

KASPAR SCHULZ Brauereimaschinenfabrik & Apparatebauanstalt GmbH,
Kaspar-Schulz-Str. 1, 96052 Bamberg



Capture and Storage of Carbon Dioxide (CaSCaDe)

Entwicklung einer Modellanlage
zur adsorptiven Rückgewinnung von CO₂
in Produktionsprozessen

Abschlussbericht über ein F&E-Projekt
gefördert von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt
Aktenzeichen 32695/01

Dr. Bernd Rosemann
Jörg Binkert
Prof. Volker Altstädt
Karl-Heinz Maderer

Bamberg, den 17.12.2018

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	32695/01-21	Referat	21/0	Fördersumme	379.159 €
----	-------------	---------	------	-------------	-----------

Antragstitel (CaSCaDe)
Entwicklung einer Modellanlage zur adsorptiven Rückgewinnung von CO₂ in Produktionsprozessen

Stichworte CO₂-Rückgewinnung, Verfahren, Modellanlage, Brauereibranche

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
	15.01.2016	30.06.2018	1

Zwischenberichte

Bewilligungs-empfänger	KASPAR SCHULZ Brauereimaschinenfabrik & Apparatebauanstalt e.K.	Tel	+49 (0951) 6099-22
		Fax	+49 (0951) 6099-60
		Projektleitung	
		Jörg Binkert	
		Bearbeiter	
		Jörg Binkert	

Kooperationspartner Neumarkter Lammsbräu Gebr. Ehrnsperger KG

Neue Materialien Bayreuth GmbH
Universität Bayreuth, Lehrstuhl Umweltgerechte Produktionstechnik

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Brauereien emittierten Kohlendioxid (CO₂) in deren Produktionsbereichen Energieerzeugung, Logistik und Produktion.

Die Produktionsprozesse des Spülens und Vorspannens tragen in der Gesamt-CO₂-Bilanz mit mehr als 20 % zu den Treibhausgasemissionen bei. Dafür ursächlich ist das Entweichen des Spül- und Vorspanngases nach der jeweiligen Produktionsstufe.

Ziel ist es, diese CO₂-Emissionen durch Reduktion der Spül- und Vorspanngasmenge um ca. 90 % zu senken, was einer Verringerung der CO₂-Emissionen einer Brauerei um ca. 18% entspricht. Dass dagegen zusätzlich während der Fermentation entstehende CO₂ ist als „short-cycle-CO₂“ in den genannten rückzugewinnenden CO₂-Emissionen nicht enthalten.

Zur CO₂-Rückgewinnung soll eine Anlagentechnik entwickelt werden, die nach Spül- und Vorspannprozessen CO₂ adsorptiv auffängt und rückgewinnt, um dadurch dessen Freisetzung in die Atmosphäre zu verhindern.

Bislang werden für eine solche CO₂-Rückgewinnung konventionelle Wäschersysteme genutzt, für die entsprechende Anlagentechnik verfügbar ist. Deren Anwendung scheidet jedoch für kleine und mittlere Brauereien - dem Großteil der Braustätten - aus Gründen der Wirtschaftlichkeit aus.

Im Ergebnis resultiert aus diesem Status-Quo die Freisetzung des derartigen CO₂ in die Erdatmosphäre mit den bekannt schwerwiegenden Folgen.

Zur Verringerung dieser Treibhausgasemissionen wurde im vorgeschlagenen Vorhaben die Entwicklung einer adsorptiven Rückgewinnungstechnologie betrieben und modellhaft in einer Braustätte umgesetzt.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Ziel des ersten Arbeitspakets war einerseits die Erstellung der Anforderungsspezifikation für die Entwicklung der angestrebten Modellanlage zur adsorptiven CO₂-Rückgewinnung und andererseits die Detaillierung des Verfahrenskonzeptes. Hierzu erfolgt die Prozessaufnahme bei der Neumarkter Lammsbräu und deren Analyse zur Nachstellung der IST-Situation zunächst zur Verfahrensentwicklung im Modellmaßstab. Fokus ist die Kenntnis relevanter Produktionssteuerungs- und technischer Betriebskennzahlen. Im Produktionsprozess wurden dazu Gasproben entnommen und deren Analyse für die weitere Nachstellung der Betriebssituation genutzt. Diese Prozessanalyse ist Grundlage für die Definition der Betriebsbedingungen der Modellanlage.

Inhalt des zweiten Arbeitspaketes ist die Verfahrensentwicklung zur adsorptiven CO₂-Rückgewinnung. Ziel war es, die verfahrenstechnische Beschreibung für die Modellanlage auszuarbeiten. Hierzu wurde ein Laborversuchsstand entwickelt, der die Produktionsbetriebsbedingungen nachstellt. Er diente der Evaluierung und Detailkonzeption des Rückgewinnungsverfahrens und der Untersuchung sowie Charakterisierung verschiedener Adsorbentien. Diese wurden analysiert, bewertet und weiterentwickelt um sie auf die Einsatzbedingungen in Brauereien zu optimieren.

Inhalt des dritten Arbeitspaketes war die Konzeption, die Entwicklung und der Aufbau der Modellanlage. Ziel war die Detaillierung und die Vorprojektierung für die spätere Modellanlagenkonzeption sowie deren Fertigung für den Piloteinsatz im Produktionsbetrieb. Hierzu wurden die Modellanlagenkomponenten gestaltet und dimensioniert. Das Upscaling vom Labormaßstab zum Modellanlagenmaßstab wurde durch thermodynamische und strömungsmechanische Berechnungen verifiziert. Die Betrachtung von Modularisierungskonzepten dient der Erweiterungsfähigkeit und der Flexibilisierung des Anlageneinsatzes unter Beachtung der Einbindungsfähigkeit in das Betriebsumfeld der Brauerei.

Inhalt des vierten Arbeitspaketes war die Implementierung und der Start des Modellbetriebes sowie die Validierung der CO₂-Rückgewinnung. Ziel war die Umsetzung des Modellbetriebes der Anlage im Produktionsprozess der Neumarkter Lammsbräu. Zur Bewertung des Modellanlagenbetriebes wurde diese mit Messtechnik ausgestattet, die Aussagen über Druck- und Temperaturverläufe, Energiebedarf sowie Gaskonzentrationen während des Modellbetriebs erlaubt. Dabei erfolgte die Beprobung des eingesetzten Adsorbens und die Charakterisierung des Anlagenbetriebes. Die technisch-wirtschaftliche Bewertung des Modellanlagenbetriebes dient der Ableitbarkeit von Verbesserungs- und Optimierungsansätzen für eine spätere Serienanlagenkonstruktion.

Ziel des fünften Arbeitspaketes war die Vorbereitung des Wissenstransfers auf weitere Unternehmen und ggf. Branchen. Die Modellanlage ist hierfür in skalierbare Module gegliedert, die standardisiert sind und die Basis für ein späteres, adaptierbares Baukastensystem bilden. Die Vorstellung der Projektergebnisse erfolgte über Fachkonferenzen, Fachmessen sowie Fachzeitschriften und einen Webauftritt. Der Nachhaltigkeitsbericht der Neumarkter Lammsbräu beschreibt im Detail den Einfluss der Modellanlage auf die CO₂-Emissionen der Neumarkter Lammsbräu.

Die Modellanlage dient über ihre technische Funktion als Forschungs- und Entwicklungsanlage sowie darüber hinaus als Vorführanlage.

Ergebnisse und Diskussion

Die erreichten Ergebnisse entsprechend der Zielspezifikation des Vorhabens sind:

- Eine funktionsfähige Modellanlage zur adsorptiven Rückgewinnung von CO₂ für den Einsatz im Brauereibetrieb. Die Modellanlage und das zugrundeliegende Rückgewinnungsverfahren wurden im Rahmen des Vorhabens spezifiziert, entwickelt, skaliert und modellhaft implementiert.
- Die Entwicklung eines hoch selektiven Adsorbens, dass in der Getränkeindustrie verwendet werden kann. Das entwickelte, auf dem nachwachsenden Rohstoff Cellulose bestehende aminobasierte Adsorbens wurde im Versuchsstand umfangreich getestet.

Darüber hinaus muss die vorbehaltlose Verwendung in der Lebensmittelanwendung noch validiert und zertifiziert werden.

- Für den Modellbetrieb wurde als gute Alternative zum entwickelten aminobasierten Adsorbens ein zeolithisches Adsorbens charakterisiert. Dieses zeigte trotz nicht selektiver Adsorptionscharakteristik beim Betrieb der Modellanlage in der Neumarkter Lammsbräu sehr gute Leistungskennwerte.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Zur Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation der Projektergebnisse wurden eine Vielzahl verschiedener Aktivitäten umgesetzt. Diese umfassen Veröffentlichungen in Fachmedien, Präsentation auf nationalen und internationalen Konferenzen und nicht zuletzt die Vorstellung des Projektes bei Bundespräsidenten der Bundesrepublik Deutschland auf der Woche der Umwelt 2016 im Schloss Bellevue.

Fazit

Die im Projekt CaSCaDe gesetzten Ziele wurden mit der beschriebenen Vorgehensweise erfüllt.

Das angestrebte CO₂-Rückgewinnungsverfahren wurde spezifiziert, modellhaft im Versuchsstand entwickelt und unter Berücksichtigung verschiedener Adsorbentien (Chemi- und Physisorption) getestet. Die Umsetzung in die sich in der praktischen Validierung bei der Neumarkter Lammsbräu befindlich Modellanlage ist erfolgt und der Modellbetrieb ist erfolgreich gestartet.

Hierbei wurden in der Modellanlage zwei verschiedene Adsorptionskammern mit differierenden Rohrbündeldurchmessern umgesetzt, um Forschungs- und Anwendungsfragen zu vertiefen und beantworten zu können. Dies betrifft den Einsatz des im Vorhaben entwickelten, auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden Adsorbens im Vergleich zu mineralisch-zeolithischen Adsorbentien, welche sich im Modellbetrieb aufgrund des höheren Reifegrades bislang als vorteilhaft erwiesen.

Für eine industrielle Umsetzung und Anwendung der entwickelten Technologie sind verschiedenen Herausforderungen sowohl als Forschungsaufgabe als auch als Aufgabe industrieller Entwicklung zu bewältigen.

Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt	2
Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen	6
1 Zusammenfassung	9
2 Einleitung.....	10
3 Hauptteil	13
3.1 Vorgehensweise	13
3.1.1 Verfahrensspezifikation und -entwicklung.....	13
3.1.1.1 Verfahrensgrundlagen.....	13
3.1.1.2 Verfahrensanforderungen	14
3.1.1.3 Verfahrensentwicklung	16
3.1.2 Entwicklung und Bewertung der Adsorbentien	25
3.1.2.1 Adsorbentien zur Chemisorption von CO ₂	25
3.1.2.2 Adsorbentien zur Physisorption von CO ₂	32
3.1.2.3 Bewertung der Adsorbentien.....	33
3.1.3 Projektierung und Fertigung der Modellanlage	34
3.1.3.1 Vorprojektierung	34
3.1.3.2 Konstruktion	36
3.1.3.3 Fertigung	40
3.1.4 Aufbau und Betrieb der Modellanlage.....	42
3.1.4.1 Anlageneinbindung.....	42
3.1.4.2 Anlageaufbau	43
3.1.4.3 Anlagenbetrieb	44
3.2 Diskussion der Ergebnisse	48
3.3 Bewertung der Vorhabensergebnisse	49
3.4 Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse	50
3.4.1 Präsentationen	50
3.4.2 Publikationen.....	51
3.4.3 Medienberichterstattungen.....	52
3.4.4 Nachhaltigkeitsberichterstattung	52
3.4.5 Webpräsenz	52
3.4.6 Weiterführende Arbeiten	53
4 Fazit.....	54
4.1 Kritische Zusammenfassung der Vorhabensergebnisse	54
4.2 Feststellungen über notwendige Arbeiten	54
5 Literatur	56

Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

Abbildungen

Abbildung 1:	Treibhausgas-Emissionen seit 1990 und Verringerungsziele (Stand 2015) verdeutlichen den dringlichen GAP zwischen IST- und SOLL-Reduktion von Klimagasen in der Erdatmosphäre [5].....	10
Abbildung 2:	Exemplarische Messergebnisse der zu berücksichtigenden Zusammensetzung des Gasgemisches für die zu entwickelnde CO ₂ -Rückgewinnung.	15
Abbildung 3:	Fließschema und Komponenten des Versuchsstands.....	18
Abbildung 4:	Links: Abtragung resultierender CO ₂ -Kapazität gegen die CO ₂ -Eintrittskonzentration des Desorptionsschritts. Rechts: Maximale CO ₂ -Austrittskonzentration bei jeweiliger CO ₂ -Eintrittskonzentration des Desorptionsschritts.....	20
Abbildung 5:	Durchbruchskure der Desorption 11 gem. Abbildung 4.	21
Abbildung 6:	Simulationsergebnisse des Wärmehaushaltes im Adsorptionsrohres während des Desorptionsprozesses mit kühlem Gas: (A) nach 41 s (B) nach 120 s.....	23
Abbildung 7:	Feste Adsorbentien für die CO ₂ -Adsorption und deren Kapazitätsbereich in Abhängigkeit von der Regenerierungstemperatur [20].....	25
Abbildung 8:	Mechanismus der chemischen CO ₂ -Speicherung mithilfe von primären oder sekundären Aminen [22].....	26
Abbildung 9:	Herstellungsmethode für CO ₂ -Adsorbentien auf Basis von Cellulose als Gerüstmaterial und PEI als chemischer Adsorber.	27
Abbildung 10:	Einfluss von Natrium-dodecylsulfat (SDS) auf die Struktur verarbeiteter Cellulosefasern, links: ohne SDS, rechts mit SDS	27
Abbildung 11:	Ablaufschema der optimierten Cellulosegerüsterstellung der CO ₂ -Adsorbentien.....	28
Abbildung 12:	Durch Heißpressen bei 140°C hergestellte PEI-Cellulose-Pellets....	29
Abbildung 13:	Gegenüberstellung der Struktur ofen- u. gefriergetrockneter PEI-funktionalisierter Pellets anhand REM-Aufnahmen (li.: ofengetrocknet, re.: gefriergetrocknet).....	29
Abbildung 14:	REM-Aufnahmen verschiedener Cellulose Typen, A: FIF-400; B: BC1000; C: BWW40	30
Abbildung 15:	Mit Stärke versetzte Cellulosefasern, A: Stärke als aufgeschmolzenes Gel, B: als Pulver eingebracht (Stärke durch Markierung mit Iod aus Lugol-Lösung sichtbar)	30

Abbildung 16:	(a): FTIR-Spektren unmodifizierter Cellulose (unten), PEI funktionalisierter Cellulose (Mitte) und PEI (oben) sowie EDX-Spektren, (b): funktionalisierte Cellulose (rot) und reinen Cellulosefasern (grün).....	31
Abbildung 17:	Spektränderung zwischen 2500 und 500 cm ⁻¹ mit steigender Temperatur aus gekoppelten TGA/FTIR-Messungen von Cellulose/Stärke/PEI-Adsorbentien (a) und Änderung der Extinktion mit steigender Temperatur bei einer Wellenzahl von 660 cm ⁻¹ (O-C-O Biegeschwingung) aus in-situ TGA-FTIR-Messungen (b).	31
Abbildung 18:	Fotos (a,c) und REM-Aufnahmen (b, d) PEI-funktionalisierter Celluloseschäume vor (a, b) und nach zehn Ad-/Desorptionszyklen (c, d).....	32
Abbildung 19:	Vergleichende Bewertung untersuchter Adsorbentien.....	34
Abbildung 20:	Muster-Doppelrohre zur Validierung der Wärmetransportvorgänge im Scale-up	35
Abbildung 21:	Stabwerkzeug mit Wechseleinsätzen zum einfachen Füllen und Entleeren der Reaktoren.....	36
Abbildung 22:	Ausgearbeiteter Rohrbündelwärmetauscher DN32.	37
Abbildung 23:	Siebplatte im Reaktor über Rohrbündel.....	37
Abbildung 24:	Anlagen- und Einbindungsschema.	39
Abbildung 25:	Vorder- und Rückansicht der Modellanlage.....	40
Abbildung 26:	Einbringung der Pilotanlage.....	43
Abbildung 27:	Aufstellung / Betrieb der Modellanlage.	43
Abbildung 28:	Aufstellung der Modellanlage im Gärungskeller 4: Seitenansicht (A), Frontansicht (B).	44
Abbildung 29:	Befüllung der Rohrbündelreaktoren mit den Adsorbentien: (A,B) Cellulosematerial; (C,D) Zeolith.	44
Abbildung 30:	Exemplarischer Prozessablauf im Pilotbetrieb.....	47
Abbildung 31:	Präsentation auf der Woche der Umwelt 2016.	51
Abbildung 32:	Projekt CaSCaDe zu Gast beim Bundespräsidenten.	52
Abbildung 33:	Struktur und Konzeption der Webpräsenz des Projektes CaSCaDe mit dem Ziel der Verbreitung der Vorhabensergebnisse im World Wide Web.	53

Tabellen

Tabelle 1:	Exemplarische Messwerten der Online-Erfassung der Abgasgemischzusammensetzung in der Braustätte.....	15
------------	--	----

Tabelle 2:	Zu prozessierender Zusammensetzungsbereich des Adsorptivgases.	16
Tabelle 3:	Gegenüberstellung der CO ₂ -Kapazitäten des eingesetzten Zeolith bei Nutzung von Glas- und Stahlkartuschen.	22
Tabelle 4:	Spezifizierter Verfahrensablauf auf Basis TSA und PSA/CSA bei 120 °C.	24
Tabelle 5:	CO ₂ -Kapazitäten (Adsorption) verschieden hergestellter PEI-Cellulose-Pellets.	31
Tabelle 6:	Charakteristika der untersuchten Adsorbentien.	33
Tabelle 7:	Komponenten der Modelanlage.	40
Tabelle 8:	Schrittfolge und Weichschaltkriterien bei der Automatisierung der Pilotanlage. (TT, UU, VV, WW, XX, YY, ZZ: Variable Weichschaltbedingungen) (vg. Weichschaltkriterium mit Tabelle 7).	45

1 Zusammenfassung

Der vorliegende Abschlussbericht beschreibt die Entwicklung einer Modellanlage zur adsorptiven Rückgewinnung von CO₂ in Produktionsprozessen, welche mit Aktenzeichen 32695/01-21 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert wurde.

Die Verringerung und Beherrschung des Klimawandels ist eine der drängenden Zukunftsherausforderungen unserer Zeit. Als Beitrag strebt das Vorhaben an, ein neuartiges Verfahren zu entwickeln das geeignet ist CO₂-Emissionen in Produktionsbetrieben kleiner und mittlerer Unternehmen wirtschaftlich zu vermindern und dieses am Modelleinsatz im Brauereibetrieb der Neumarkter Lammsbräu zu belegen.

Hierfür wurden

- Betriebsbedingungen und -erfordernisse in der Brauerei erfasst und analysiert,
- diese im Versuch nachgestellt um ein valides Vorgehen für die Verfahrensentwicklung zu schaffen,
- verschiedene Adsorbentien untersucht und als Referenz charakterisiert,
- ein zellulose-aminobasiertes Adsorbens entwickelt,
- das zugehörige Adsorptionsverfahren spezifiziert, entwickelt und skaliert, sowie
- modellhaft im Betrieb der Neumarkter Lammsbräu pilotiert getestet.

Die im Vorhaben entstandene Pilotanlage hat deren Nutzbarkeit im Modellbetrieb grundsätzlich unter Nutzung eines Zeolithen als Adsorbens nachgewiesen. Für die industrielle Adaption, Nutzung und Akzeptanz muss die Anlagentechnik weiter optimiert und das Verfahren betreffend deren Wirtschaftlichkeit verbessert werden.

Ein für die Verfahrensanwendung im Brauereigewerbe unumgängliches Augenmerk ist hierbei auf die Untersuchung der Einsatzszenarien bei verschiedener Braustättengröße, bei variierenden Produktportfolios im Mix von Bieren und nicht-alkoholischen Getränken und bei der Anlageneinbindung unter betriebsbedingt im Jahresverlauf wechselndem CO₂-Anfall und zeitlich differierendem CO₂-Bedarf zu richten. Die valide derartige Untersuchung ist nach Diskurs mit verschiedenen möglichen Anwendern Voraussetzung für die industrielle Einführung und Verfahrensakzeptanz.

2 Einleitung

Ressourcenknappheit und Klimawandel, Globalisierung und globale Verantwortung sind wesentliche Herausforderungen unserer Zeit ([1], [2]). Der anthropogene Treibhauseffekt führt zu tiefgreifenden Folgen für Mensch und Natur. Die bekannten Folgen des fortschreitenden Klimawandels sind Beleg der Dringlichkeit für dessen Bekämpfung als zentrale gesellschaftliche Herausforderung [3]. Unter Berücksichtigung der jüngsten Erkenntnisse zur Erreichung der Klimaziele – 2018 ist das Kalenderjahr mit der bislang höchsten Emission anthropogener Treibhausgase – [4] und der bislang sowohl national als auch international verfehlten konsequenten Verfolgung von Klimazielen seit Auslaufen des Kyoto-Protokolls erfährt die Thematik eine noch dringlichere Notwendigkeit als noch zum Zeitpunkt der Projektbeantragung. Gemäß dem UN-Bericht Emissions Gap Report 2018 müssten zur Erreichung des 1,5-Grad-Ziels die umgesetzten Maßnahmen gegenüber dem heutigen Stand verdreifacht werden [4].

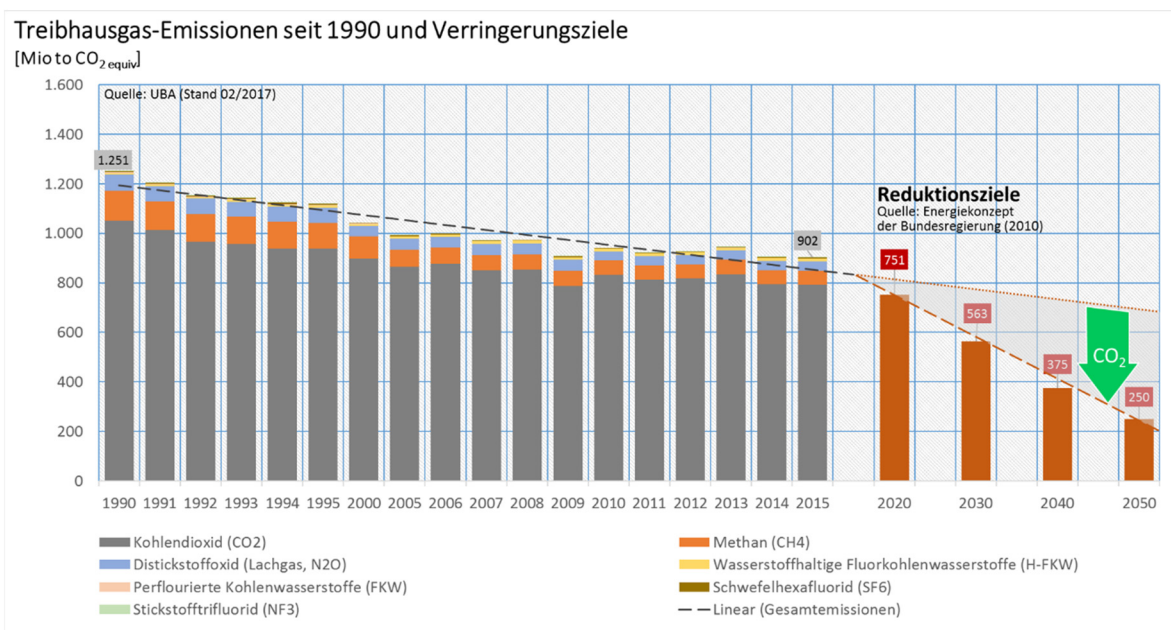


Abbildung 1: Die Entwicklung der Treibhausgas-Emissionen seit 1990 und die Verringerungsziele (Stand 2015) verdeutlichen die Dringlichkeit von Maßnahmen aufgrund des GAP zwischen IST- und SOLL-Reduktion von Klimagasen in der Erdatmosphäre [5].

Mit Umsetzung des Projektvorschlags zur Entwicklung einer Modellanlage zur adsorptiven Rückgewinnung von CO₂ in Produktionsprozessen streben die Antragsteller die Entwicklung einer Anlagentechnik an, die zu einer deutlichen Reduktion der Treibhausgasemissionen in kleinen und mittleren Brauereibetrieben mit einem Jahresausstoß von weniger als 200.000 hl führen kann, die dann in geeigneter Form zielgerichtet auf andere Applikationen übertragen werden kann und damit in Bezug auf die Anlagengröße eine wichtige Lücke im Vergleich zum Stand der Technik schließt. Denn die aktuelle Anlagentechnik zur CO₂-Rückgewinnung ist für diese sehr relevanten Betriebsgrößen als auch für die vielen vergleichbaren Anwendungen technologisch und wirtschaftlich ungeeignet und damit nicht verfügbar.

Brauereibetriebe emittierten Kohlendioxid (CO₂) in den Unternehmensbereichen Energieerzeugung, Logistik und Produktion, dabei trägt die Produktion mit mehr als 20 % zur Gesamttreibhausgasemissionen bei. Dortige **Ursachen der CO₂-Emission in Braustätten** sind:

- die Verwendung von CO₂ als Spül- und Vorspanngas, bspw. in Druck- und Lagertanks und
- die Fermentation während des Brauprozesses.

Das bearbeitete, von Beginn an sehr ambitionierte Vorhaben, ist von **hohem innovativem Charakter**. Dieses ist **im besonderen Maße gegeben durch**

- Nutzung der Festkörperadsorption. Das Verfahren gewinnt CO₂-Prozessgase mit deutlich reduziertem Energie- und Kostenaufwand zurück.
- Modularem Aufbau, Umsetzbarkeit und Skalierbarkeit sowie die fallweise mögliche Mobilität der CO₂-Adsorptionsanlage erlaubt die einfache Integration in Betriebe und ist denkbar als mobile Serviceleistung.
- Der verfolgte Ansatz zur Rückgewinnung von CO₂ in der Produktionstechnik ist im Allgemeinen sowie in der Brauereibranche im Speziellen neu. Dies gilt auf nationaler sowie internationaler Ebene. Besonders für die wichtigen Betriebsgrößen kleiner und mittlerer Braustätten ist keine geeignete CO₂-Rückgewinnung verfügbar. Eine darüber hinaus aus anderen Anwendungen übertragbare Technologie ist ebenfalls nicht verfügbar.

Gemäß dem Stand der Technik wird CO₂ in der Brauereibranche als Inertgas eingesetzt. In der Produktion werden damit Leitungen sowie Druck- und Lagertanks gespült und vorgespannt. Für Transportzwecke werden Fässer und Transportgebilde mit CO₂ vorgespannt sowie Getränke umgedrückt. Als CO₂-Quelle dient zugekauftes CO₂. Ein Rückgewinnen erfolgt heute außer bei Großbrauereien i.A. lediglich bei CO₂ aus Fermentationsprozessen, welches zur Getränkebegasung genutzt wird und wiederum nur in Falle von Brauereien mit einem Jahresausstoß von mehr als 100.000 hl. In Anlehnung an die Branchenstruktur des bundesdeutschen Brauereiwesens [6] entweicht damit ein erheblicher Anteil – eigene Abschätzung gehen von jährlich ca. 208.260 Tonnen CO₂ aus – ungehindert in die Atmosphäre. Eine Rückgewinnung erfolgt heute wegen mangelnder Wirtschaftlichkeit nicht.

Zur Rückgewinnung von Kohlendioxid aus gasförmigen Quellen werden verschiedene **Verfahrensprinzipien differenziert und angewendet**. Diese sind:

- Nicht selektive Verfahren mit mehreren Reinigungsstufen
- Selektive Verfahren mit flüssigen Reinigungsmedien
- Selektive Verfahren mit festen Reinigungsmedien
 - Temperatur-Wechsel-Adsorption (temperature-swing-adsorption, TSA)
 - Feuchtigkeits-Wechsel-Adsorption (moisture-swing-adsorption, MSA)
 - Druck-Wechsel-Adsorption (pressure-swing-adsorption, PSA)

Das bearbeitete **Vorhaben besitzt Modellcharakter für**

- das Pilot- und Modellunternehmen Neumarkter Lammsbräu Gebr. Ehrnsperger KG,

- für die im Projekt beteiligten Partner,
- für die Brauereibranche,
- für die Lebensmittelbranche und
- für die Zulieferer der Brauereibranche und der Lebensmittelbranche.

Zur Entwicklung, modellhaften Umsetzung sowie erstmaligen Pilotvalidierung des innovativen Verfahrens wurde gemäß Vorhabensantrag eine **arbeitsteilige Vorgehensweise** in vier Schritten verfolgt:

- Arbeitspaket 1:
Erstellung von Anforderungsspezifikationen und Detaillierung des Verfahrens
- Arbeitspaket 2:
Verfahrensentwicklung zur adsorptiven CO₂-Rückgewinnung
- Arbeitspaket 3:
Konzeption, Entwicklung und Aufbau der Modellanlage zur adsorptiven CO₂-Rückgewinnung
- Arbeitspaket 4:
Implementierung, Modellbetrieb sowie Auswertung und Validierung der CO₂-Rückgewinnung

Arbeitspaket 5 diente darüber hinaus als nicht fachlich-inhaltlicher Projektinhalt der Vorbereitung zum Wissenstransfer auf weitere Unternehmen und Branchen.

3 Hauptteil

3.1 Vorgehensweise

Für die Entwicklung der Verfahrenstechnologie zur adsorptiven und selektiven Rückgewinnung des Klimagases CO₂ aus Gemischgasen und Erforschung der dafür notwendigen Grundlagen wurde eine Vorgehensweise umgesetzt, welche die vier inhaltlich zu differierenden Themenschwerpunkte mit klar definierten Verantwortlichkeiten in Zuordnung zu den Expertisen der Projektpartner umfasst und von diesen im Weiteren in den entsprechenden Abschnitten des Berichtes dokumentiert wurden:

- **1. Verfahrensspezifikation und -entwicklung:**
Verantwortlich: Universität Bayreuth; Mitarbeit: Neumarkter Lammsbräu Gebr. Ehrnsperger KG, KASPAR SCHULZ Brauereimaschinenfabrik & Apparatebauanstalt e.K., Neue Materialien Bayreuth GmbH.
- **2. Entwicklung und Bewertung der Adsorbentien:**
Verantwortlich: Neue Materialien Bayreuth GmbH; Mitarbeit: Universität Bayreuth; Neumarkter Lammsbräu Gebr. Ehrnsperger KG.
- **3. Projektierung und Fertigung der Modellanlage:**
Verantwortlich: KASPAR SCHULZ Brauereimaschinenfabrik & Apparatebauanstalt e.K.; Mitarbeit: Universität Bayreuth, Neumarkter Lammsbräu Gebr. Ehrnsperger KG.
- **4. Aufbau und Betrieb der Modellanlage:**
Verantwortlich: KASPAR SCHULZ Brauereimaschinenfabrik & Apparatebauanstalt e.K./ Neumarkter Lammsbräu Gebr. Ehrnsperger KG; Mitarbeit: Universität Bayreuth, Neue Materialien Bayreuth GmbH.

Die folgende Berichterstattung folgt konsequent dieser zeitlich und inhaltlich aufeinander aufbauenden Strukturierung.

3.1.1 Verfahrensspezifikation und -entwicklung

Ziel des Projektes ist die modellhafte Verfahrensentwicklung und Pilotimplementierung des Verfahrens zur adsorptiven Rückgewinnung von CO₂ nach Scale-up mit einer Modellanlage, die mit der Abluft von Drucktanks einer Brauerei validiert wird.

Die Verfahrensspezifikation und -entwicklung ist im Weiteren ausgeführt.

3.1.1.1 Verfahrensgrundlagen

Während der Adsorption bei Raumtemperatur soll das gewünschte Adsorptiv CO₂ aus der Gasphase an der Phasengrenzfläche zum festen Adsorbens möglichst selektiv gebunden werden.

Bei der physikalischen Adsorption (Physisorption) basiert die Menge der aus der Gasphase adsorbierten Moleküle (n_a) auf dem Adsorptionsgleichgewicht bei gegebener Temperatur (T) und Druck (P):

$$n_a = f(c)_T = h(p)_T$$

c bezeichnet die Konzentration bzw. p den Partialdruck des Stoffes in der Gasphase. Das thermodynamische Adsorptionsgleichgewicht kann folglich durch die Änderung von Temperatur T und Druck P verschoben werden.

Basierend auf dem Prinzip von Le Chatelier sind Änderungen am thermodynamischen Adsorptionsgleichgewicht auf drei Wegen umsetzbar:

- Änderung des Systemdrucks PSA (Pressure Swing Adsorption)
- Änderung der Temperatur TSA (Temperature Swing Adsorption)
- Änderung des Partialdruck vom Adsorptiv in der Gasphase PSA/CSA (Pressure Swing Adsorption / Component Swing Adsorption)

Dem im vorliegenden Anwendungsfall betrachteten System liegt der Abgasstrom von Drucktanks zugrunde. Dieser enthält die Gaskomponenten CO_2 , N_2 , O_2 und H_2O , die jeweils im Adsorptionsgleichgewicht zum Adsorbens stehen.

Die vollständige Trennung mehrerer Gaskomponenten durch Physisorption ist nur bedingt möglich, da jede Gaskomponente im Adsorptionsgleichgewicht zum Adsorbens steht und abhängig vom Partialdruck p_i und der spezifischen Adsorbierbarkeit am Adsorbens adsorbiert wird. Dabei ist die Adsorbierbarkeit von den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Adsorptivs und Adsorbens abhängig ([8], [9]).

Die chemische Adsorption (Chemisorption) zeichnet sich hingegen durch eine selektive, chemische Bindung zwischen Adsorptiv CO_2 und Adsorbens aus. Deswegen ist hier die Anzahl, Verfügbarkeit und Zugänglichkeit der chemischen Adsorptionsstellen ausschlaggebend für die Menge an Adsorbat CO_2 [10].

3.1.1.2 Verfahrensanforderungen

Für die Verfahrensentwicklung notwendige Beschreibung des Adsorptivs wurden die in der Braustätte vorherrschenden Anforderungen des Abgasstromes definiert.

Die chemischen Eigenschaften des Adsorptivs wurden im betrachteten System innerhalb der messtechnisch bestimmten Grenzwerte der Gaszusammensetzung festgelegt. Beim Adsorptiv handelt sich um ein feuchtes Gasmisch mit einer relativen Luftfeucht zwischen 60-85 % r.H. bei einer Gastemperatur von 18 °C.

Die Volumenanteile an CO_2 liegen bei einem Druck von 1,25 bis 1,7 bar und eine Gastemperatur von 16-18 °C zwischen 70 und 100 %v/v, bei N_2 zwischen 0 und 20 %v/v und bei O_2 zwischen 0 und 8 %v/v. Der Massestrom beträgt 25 bis 50 kg/h.

Die Gaszusammensetzung wurde einerseits mit Hilfe einer kontinuierlichen Online-Messung des Abgasstroms mittels CO_2 -, O_2 - und Feuchtigkeitsensoren am Drucktankablass und andererseits durch die externe Laboranalyse von Abgasproben ermittelt, wobei insgesamt eine schwankende Zusammensetzung des Abgasgemisches und damit des Adsorptivs je nach jeweils abgefüllter Biersorte festgestellt wurde (s. Abbildung 2, Tabelle 1).

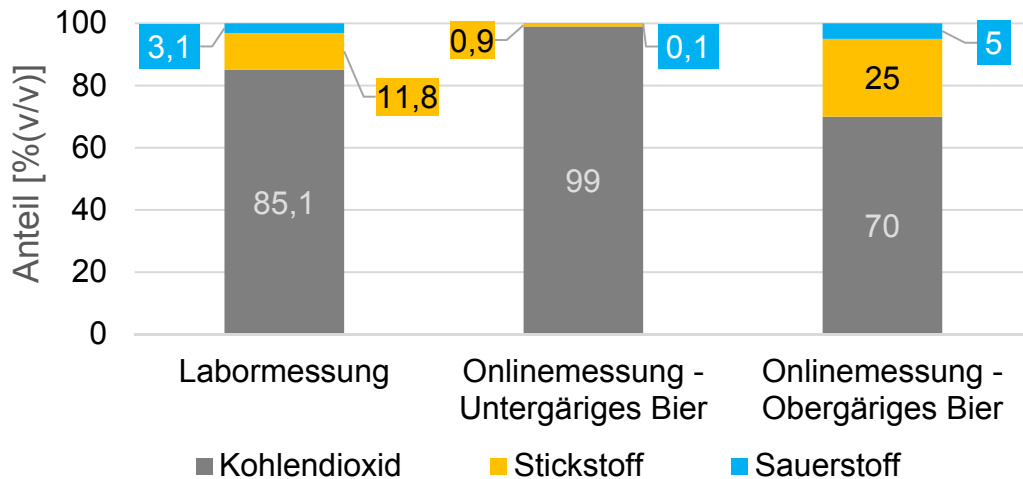


Abbildung 2: Exemplarische Messergebnisse der zu berücksichtigenden Zusammensetzung des Gasgemisches für die zu entwickelnde CO₂-Rückgewinnung.

Die nachgewiesene Schwankung ist stark abhängig von der Reinigung der Drucktanks bei Wechsel des Füllgutes. Bei obergärigen Biersorten, als auch bei Radler werden die Drucktanks nach der Abfüllung belüftet und unter Nutzung von Laugen gereinigt. Dadurch gelangt Umgebungsluft mit einer Gaszusammensetzung von ca. N₂ 78 %v/v, O₂ 21 %v/v und CO₂ 0,1 %v/v in den Drucktank. Diese verändert die Zusammensetzung des während der Neubefüllung verdrängten Gases.

Damit zeichnet sich das Abgasgemisch bei obergärigen Bieren mit einem höheren O₂-Gehalt von ca. 5 %(v/v) und N₂-Gehalt von ca. 25 %(v/v) im Vergleich zu untergärigen Bieren aus.

Tabelle 1: Exemplarische Messwerten der Online-Erfassung der Abgasgemischzusammensetzung in der Braustätte.

Befüllung	Messwerte (Mittelwerte)		
	CO ₂ [%v/v]	O ₂ [%v/v]	r.F. [%v/v]
16.01.2017			
Urstoff	100,0 ±0,1	0,40 ±0,1	59,58 ±2,8
Radler	97,32 ±0,4	0,49 ±0,1	15,57 ±2,3
Weizen	59,5 ±0,54	5,92 ±2,6	22,65 ±16,2
Pils	83,24 ±0,66	3,43 ±0,1	11,84 ±0,8

Mit Hilfe der Prozessanalyse und den Auswertungen konnten konkret folgende Einflussfaktoren auf die Zusammensetzung des Abgasgemisches (Adsorptivgases) identifiziert werden:

- Entlüftung des Tanks vor dem Befüllen
- Vorspanndruck beim Befüllen
- Vorherige Reinigung mit Lauge

Um mit der Modellanlage die verschiedenen Abgasgemische verarbeiten zu können, wurden die zu prozessierenden Gemischgrenzen gemäß Tabelle 2 festgelegt, was den Vorzeigecharakter der zu entwickelnden adsorptiven Anlagentechnik unterstreicht, da diese aufgrund der Selektivität im Gegensatz zu etablierter Großanlagentechnik auch CO₂ aus Gasgemischen mit niedrigerem CO₂-Anteil entnehmen kann.

Dass mit der Modellanlage zurückgewonnene CO₂ soll als Prozessgas in der Brauerei wiederverwendet werden, was hohe Anforderungen an die Qualität des Gases voraussetzt. Für die Nutzung als Spül- und Vorspanngas ist die angestrebte Reinheit von 99,90 Vol.-% hinreichend. Für eine spätere Verwendung des CO₂ zur Karbonisierung von Getränken wäre dagegen eine CO₂-Reinheit von 99,97 Vol.-% anzustreben [11].

Tabelle 2: Zu prozessierender Zusammensetzungsbereich des Adsorptivgases.

Komponenten	Anteile [%v/v]
CO ₂	60 - 100
O ₂	0,4 - 6
N ₂	0 – 16
r.F.	10 – 70

Die Eigenschaften des verwendeten Adsorbens beeinflusst wesentlich eine gute Ad- und Desorbierbarkeit des CO₂ und damit die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Aminobasierte Adsorbentien zeichnen sich durch ihre hohen Kapazitäten der Chemisorption von CO₂ bei niedrigen Drücken sowie niedrigen Regenerierungstemperaturen aus ([12], [13]).

Ein Fokus des Projekts war daher die Entwicklung eines nachhaltigen, biologisch abbaubaren Celluloseadsorbens, welches durch Modifizierung mit Polyethylenimin (PEI) geeignet ist CO₂ zu adsorbieren (s.a. 3.1.2).

Für die Verfahrensentwicklung wurde jedoch auf das keramische Molekularsieb Zeolith als Modelladsorbens zurückgegriffen. Zeolith ist bereits für großtechnischen Verfahren als Adsorbens für CO₂ getestet ([14], [15], [16]) und bot die Möglichkeit zeitlich unabhängig von der Entwicklung des Celluloseadsorbens die Entwicklung des Adsorptionsverfahren voran zu treiben.

Dabei war in der Verfahrensführung zu beachten, dass bei dem Celluloseadsorbens eine Gasfeuchtigkeit für die CO₂-Adsorption von min. 60 %r.F. und die maximale Sauerstoffkonzentration des Adsorptivgases von 5 %v/v gefordert ist, um mögliche Oxidationsneigungen des Celluloseadsorbens zu vermeiden [10]. Zeolith hingegen fordert einen möglichst trockenen Adsorptivgasstrom, da H₂O bevorzugt zu CO₂ konkurrierend adsorbiert wird [17]. H₂O besetzt mögliche Bindungsstellen und senkt dadurch die Adsorptionskapazität des Zeolith.

3.1.1.3 Verfahrensentwicklung

Ein Zyklus des CO₂-Rückgewinnungsverfahrens besteht aus den Phasen der Gasdesorption und der anschließenden Gasadsorption am Adsorbens. Eine anfängliche Gasdesorption entlädt das Adsorbens von jeglichem Adsorbat, um während der folgenden Adsorption

wieder beladen zu werden. Nach einer vom jeweiligen Adsorbens abhängigen und zu bestimmenden Anzahl von n Be- und Entladungszyklen muss das Adsorbens vollständig entladen bzw. regeneriert oder ausgetauscht werden, da trotz der Desorption häufig eine Restbeladung mit Adsorbat N_2 , CO_2 , H_2O und O_2 vorliegt.

Beim verwendeten Modelladsorbens Zeolith 13XBFK wird mit abnehmender Affinität H_2O , CO_2 , N_2 und O_2 adsorbiert [18]. Mit Blick auf das Zieladsorbtiv CO_2 fällt zu Beginn jeder Adsorption die CO_2 -Eingangskonzentration c_E auf eine geringe Ausgangskonzentration ($c_A \approx 0$) ab. Während der Adsorption bildet sich in der Kolonne eine Adsorptions- bzw. Massetransferzone aus, welche die Schichtlänge bildet in der c_E auf c_A abfällt. Diese Zone wandert während der Adsorption in der Kolonne vom Anfang bis zum Ende der Adsorbenschicht. Sobald das Ende der Schicht erreicht wurde, kann wieder eine Konzentration $c_A > 0$ gemessen werden. Dies bezeichnet den Durchbruchpunkt bei der Durchbruchzeit t_d . Der Sättigungspunkt der Kolonne ist erreicht sobald $c_E = c_A$.

$$X_D = \frac{\dot{m}}{m_{ad}} * t_d$$

Die Länge der geeigneten Adsorptionszone ist abhängig von der Geschwindigkeit, mit welcher sich ein Adsorptionsgleichgewicht einstellt, sowie von der Adsorptionsisotherme. Die Länge der Adsorptionszone ist von wirtschaftlicher Bedeutung, da ihr Verhältnis zur Gesamtlänge der Adsorbenschicht die Durchbruchbeladung X_D bzw. Adsorptionskapazität definiert.

Die Auslegung der Adsorptionsanlage erfolgt anhand der erreichbaren Beladung des Adsorbens mit Adsorbtiv CO_2 . Diese CO_2 -Kapazität k bzw. CO_2 -Beladung X des Adsorbens mit dem Adsorbtiv CO_2 ist definiert durch:

$$X_d = \frac{\dot{m}_{CO_2}}{m_{Ads}} \cdot (t_d - t_{tot}) \quad k_d = \frac{\dot{n}_{CO_2}}{m_{Ads}} \cdot (t_d - t_{tot})$$

mit: X_d : Durchbruchbeladung
 t_{tot} : Totzeit / Durchflusszeit durch Kolonne

Für die CO_2 -Kapazität der Adsorption und Desorption wurde k_d und X_d berechnet. Die Totzeit (t_{tot}) ist die Durchflusszeit des Gases durch die Kolonne, welche durch Leermessungen ermittelt wurden. Diese muss von der eigentlichen t_d abgerechnet werden.

In der CO_2 -Rückgewinnung zur Rückführung als Prozessgas sind hohe Konzentrationen von CO_2 im Desorptionsgasstrom gefordert. Daher wurde für die Berechnung der CO_2 -Desorptionskapazität nur das Prozesszeitfenster genutzt, in dem eine wirtschaftlich relevante CO_2 -Beladung 60 bis 100 %v/v CO_2 im abgehenden Gasstrom vorlag. Von der Adsorptivkonzentration im Gasstrom integriert über die Zeit wurde auf die abgegebene Masse m_{CO_2} bzw. Stoffmenge n_{CO_2} an CO_2 geschlossen. Dabei wurde davon ausgegangen, dass diese Adsorptivkonzentration mit der CO_2 -Beladung am Adsorbens übereinstimmt. Die CO_2 -Beladung entspricht der gebundenen Masse in g an CO_2 pro g Adsorbens. Die CO_2 -Kapazität wird in mmol CO_2 pro g Adsorbens angegeben.

3.1.1.3.1 Versuchsstand

Der entwickelte Versuchsstand kann im Labormaßstab (ca. 0,08 kg/h) das Gasmisch- und Befeuchtungssystem des Abgasstroms der Drucktanks realitätsnah nachstellen. Er besteht

aus einer Adsorberkolonne mit Temperatursensoren, einem Heiz- bzw. Kühlsystem und einer Kühlfalle zur Gastrocknung. Die Adsorptiv- und Trägergase wurden im Gleichstrom mit dem Heiz- und Kühlmedium gefahren. Für die Befeuchtung des Gasstromes sind Gaswaschflaschen (GWF) verbaut worden. In drei Messstellen (MS1, MS2, MS3) können im Gasstrom Veränderungen von Druck, Temperatur, Feuchte, Sauerstoffkonzentration am Gasein- und -ausgang und Kohlenstoffdioxidkonzentration am Gasausgang messen (Abbildung 3).

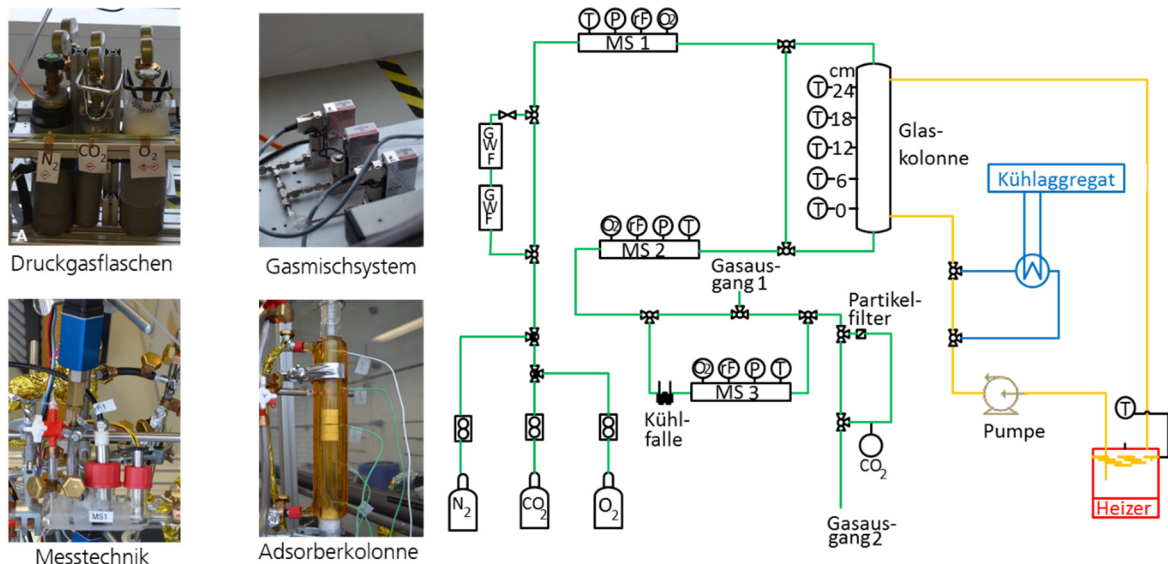


Abbildung 3: Fließschema und Komponenten des Versuchsstands.

Mit diesen Messgrößen konnten wichtige Prozessparameter wie Partialdruck der Gaskomponenten am Gasein- und -ausgang und die Wärmetönung der Ad- und Desorptionsreaktionen bzw. der Temperaturverläufe in der Kolonne in der Kolonne abgebildet werden. Eine kontinuierliche Messung des Volumenstroms während der Ad- und Desorption konnte leider nicht realisiert werden. Über die Änderung des Volumenanteils der Gaskomponenten im Gasstrom kann mit der Messung des Gesamtdrucks und Temperatur auf die Änderung des Partialdrucks von CO_2 , O_2 und N_2 geschlossen werden.

$$p_{ges} = p_{\text{O}_2} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{N}_2}$$

Die Adsorptivkonzentration CO_2 in Volumenprozent (%v/v) im aus der Adsorptionskolonne ausgehenden Desorptionsgasstrom als auch die O_2 -Konzentration konnte optisch gemessen werden (Gasanalysator, SIDOR SICK AG bzw. Hamilton Germany GmbH, VisiFerm). Den H_2O -Anteil im Gasstrom messen Feuchtigkeitssensoren. Für die Verfahrensentwicklung wurde eine Glaskolonne verwendet ($d=25 \text{ mm}$, $h=250 \text{ mm}$).

3.1.1.3.2 Gasdesorption

Für die Desorption wird das thermodynamische Adsorptionsgleichgewicht zwischen Ad- und Desorption in Richtung der Desorption verschoben. Die Realisierung durch eine PSA mit Hilfe der Senkung des Systemdrucks ist im Vorfeld des Vorhabens als unwirtschaftlich eingeschätzt worden, das notwendige Gasverdichtungs- und Gasentspannungsprozesse stark energieaufwendig sind und Rentabilität nur bei leichtflüchtigen Adsorptiven, wie Lösungsmitteln zu erwarten ist. Um den Energieaufwand trotzdem möglichst gering zu halten,

müssten für den Prozess aufwendige Druckpendeltaktungen zwischen einzelnen Adsorptionskolonnen entwickelt werden, was im Rahmen des Projektes nicht möglich ist [8]. Im Weiteren wurden alternative Betriebsweisen (TSA, PSA/CSA, TSA und PSA/CSA) gegenübergestellt und bewertet.

TSA -Kontinuierliche Desorptionsweise

Es wurde getestet ob ein kontinuierlicher, geringer Fluss von Trägergas (Abgas aus der Brauerei) mit 0,016 l/h durch die Adsorptionskolonne während des Aufheizprozesses mit CO₂ angereichert werden könnte. Es wurde eine kontinuierliche Desorption in dem Temperaturbereich von 20-130 °C durchgeführt. Jedoch konnte eher eine Adsorption von CO₂ beobachtet werden als eine Desorption und dies auch bei höheren Temperaturen. Das Adsorptionsgleichgewicht lag die gesamte Zeit auf Seiten der Adsorption. Das kontinuierlich einströmende kalte Trägergas trägt die zugeführte Wärme aus und verlängert dadurch den Aufheizprozess von ca. 60 min auf 130 min. Zusätzlich wird durch die endotherme Desorption der Aufheizprozess verlängert. Weiterhin ist der hohe Gasverbrauch ungeeignet für eine Anwendung im größeren Maßstab.

PSA/CSA – Konstante Temperatur

Die PSA/CSA basiert auf dem Wechsel von Partialdruckerniedrigung und -anhebung des Adsorptivs CO₂, um eine Verschiebung zwischen Desorption und Adsorption am Adsorbens zu erreichen. Der Trägergasstrom N₂ dient dem Absenken des CO₂-Partialdrucks in der Kolonne, um die vollständige Desorption von CO₂ einzuleiten.

Die Ad- und Desorption bei einer konstanten Temperatur durchzuführen, ist zeit- und kostengünstig, da keine Energieaufwendung zum Abkühlen oder Aufheizen der Kolonne während des Rückgewinnungsprozesses nötig ist. Dies ist jedoch nur effizient möglich, wenn das Adsorptiv entweder sehr stark oder sehr leicht an das Adsorbens bindet. Es wurden dafür zwei Temperaturbereiche getestet 25-40 °C und 100-125 °C.

Bei einer Desorptionstemperatur von 30 °C ist die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung kleiner als bei 125 °C, wodurch eine Stofftransporthemmung zu beobachten ist. Diese ist ungeeignet für den Desorptionsprozess, denn das CO₂ kann nicht sofort vollständig desorbieren. In Folge verlängert sich die Desorptionsdauer und die Qualität des Desorptionsgasstroms nimmt ab. Bei diesem Versuch wurde eine Desorptionskapazität von 2,5 mmol/g bestimmt. Über 100 °C liegt das Gleichgewicht gemäß Le Chatelier stark auf Seiten der Desorption. woraus eine geringere Adsorptionskapazität des Zeolith für CO₂ mit maximal 0,9-1,3 mmol/g resultiert. Diese Werte sind vergleichbar Literatur-Isothermendaten [19]. Die desorbierte Menge CO₂ liegt bei maximal 1,9 mmol/g.

Ein Rückgewinnungsprozess durch PSA/CSA bei konstanter Temperatur ist mit entsprechendem Trägergas in bestimmten Grenzen am besten bei Raumtemperatur möglich, aber aufgrund der Stofftransporthemmung während der Desorption nicht empfehlenswert.

TSA und PSA/CSA - Stufenweise Desorption

Bei stufenweiser Desorption wurde die Konzentration des Adsorptiv CO₂ schrittweise von 95 %v/v, über 70 %v/v, 50 %v/v, 25 %v/v und letztendlich auf 0 %v/v im Trägergasstrom aus N₂ und O₂ eingestellt. Weiterhin wurden die Stufungen 70 %v/v, 60 %v/v und 0 %v/v

sowie 60 %v/v, 40 %v/v und 0 %v/v CO₂ getestet. Neben der stufenweise Partialdrucker-niedrigung des Adsorptivs wurde die Desorptionstemperatur auf 120 °C gehalten, um die Gasesorption zusätzlich zu unterstützen.

Die stufenweise Desorption zeigt gute Desorptionskapazitäten (Abbildung 4-links). Summiert über die einzelnen Desorptionsschritte der Versuche haben alle Versuche insgesamt eine CO₂-Kapazität größer 3,8 mmol/g. Die maximalen CO₂-Austrittskonzentrationen (Abbildung 4-rechts) sind aufgrund der Kinetik des Adsorptionsgleichgewichtes nur für 10-20 s pro Desorptionsschritt haltbar. Die gewünschte Austrittskonzentration von 100 %v/v CO₂ konnte nur bei einer CO₂-Eintrittskonzentration mit 95 %v/v bei einer geringen CO₂-Kapazität von 0,1 mmol/g realisiert werden. Es konnte beobachtet werden, dass bei einer Eintrittskonzentration von 0 %v/v die höchste CO₂-Kapazität im Vergleich zu den anderen Schritten erlangt wurde. Dies ist gemäß Le Chatelier erklärbar, da hier kein Adsorptiv im Trägergasstrom enthalten ist und so das Adsorptionsgleichgewicht nahezu vollständig in Richtung CO₂-Desorption verschoben wird.

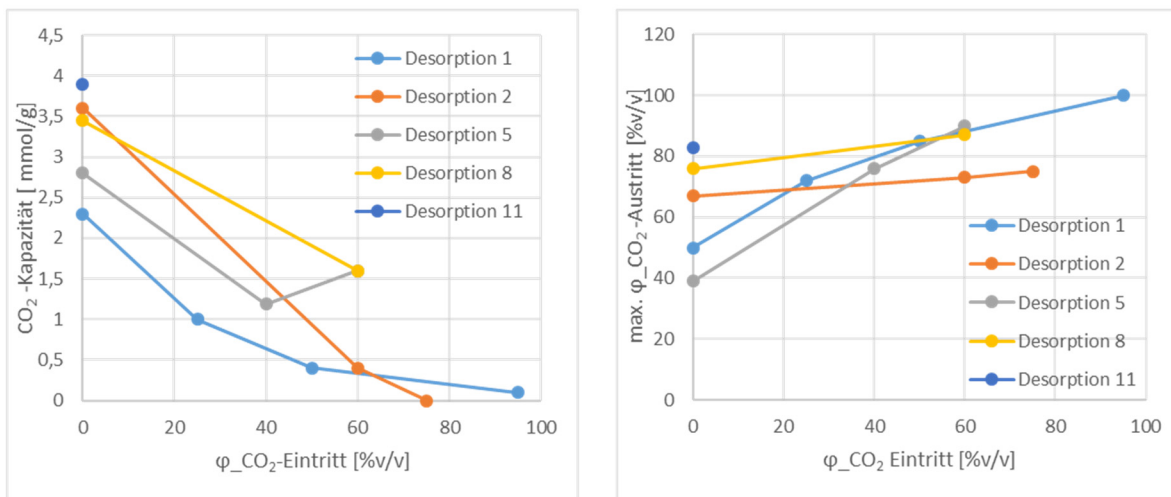


Abbildung 4: Links: Abtragung resultierender CO₂-Kapazität gegen die CO₂-Eintrittskonzentration des Desorptionsschritts. Rechts: Maximale CO₂-Austrittskonzentration bei jeweiliger CO₂-Eintrittskonzentration des Desorptionsschritts

TSA und PSA/CSA – Desorption bei 120 °C

Bei diesem Verfahrenskonzept wird während der Desorption zusätzlich zur Temperaturerhöhung auf 120 °C das Trägergas N₂ eingesetzt. Die CO₂-Kapazität betrug maximal 3,8 mmol/g (Abbildung 4-links, Desorption 11). Im kleinen Maßstab war es mit dieser Methode möglich, Mischgas aus CO₂/N₂ mit einer maximalen CO₂-Konzentration von 83 %v/v herzustellen bzw. zu desorbieren (Abbildung 4-rechts, Desorption 11). Durchschnittlich betrachtet, liefert diese Methode ein Mischgas mit durchschnittlich 62 %v/v CO₂ im Bereich von 79 bis 224 s.

In Abbildung 5 ist mit Desorption 11 eine typische Durchbruchkurve einer repräsentativen Desorption dargestellt. Der molare Anteil im Desorptionsgasstrom von O₂ (orange) schwankt im Bereich der Messungenauigkeiten um ±0,001 %. Es handelt sich um einen trockenen Gasstrom mit einem molaren Anteil von 0,05 % H₂O (gelb). Im Bereich von 24 bis 49 s wird freies CO₂ ausgetragen (blau). Bei 74 s beginnt die Desorption von CO₂ vom Zeolith. Der Anstieg der CO₂-Konzentration ist steil, was eine schnelle Gleichgewichtseinstellung mit guter Kinetik charakterisiert. Es wird vermutet, dass der erneute Anstieg der

CO₂-Konzentration bei 189 s entweder durch eine Messbereichsänderung des CO₂-Messgerätes hervorgerufen wird oder durch die diffusionsbedingte Verzögerung der Desorption von CO₂ aus inneren Mikro- und Mesoporen des Zeolith.

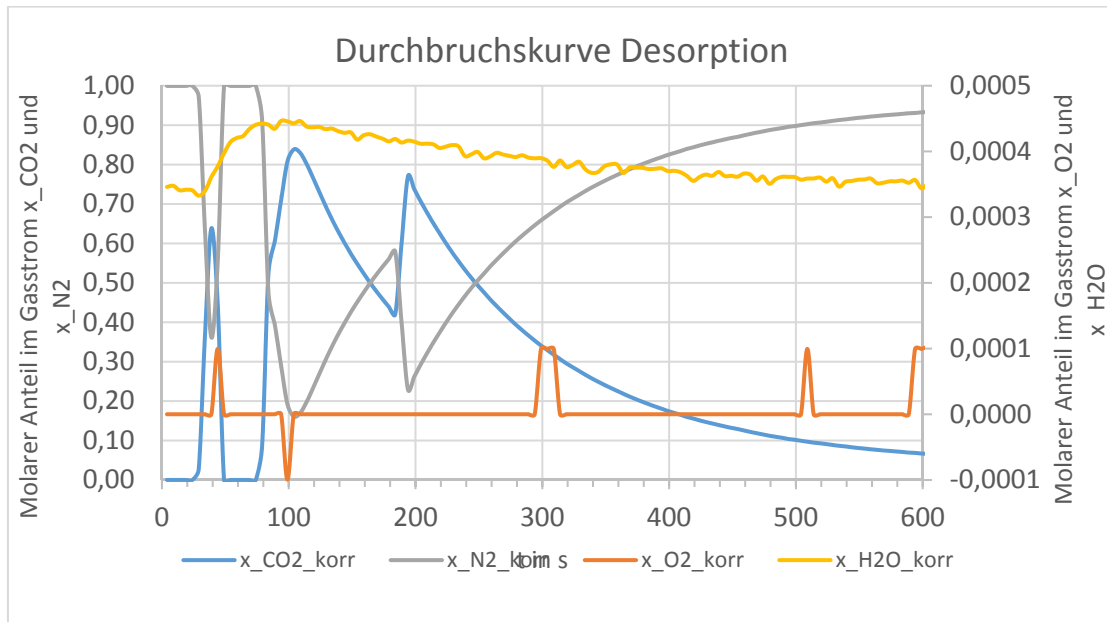


Abbildung 5: Durchbruchskure der Desorption 11 gem. Abbildung 4.

Um die Qualität des Mischgases bzgl. der O₂-Konzentration kleiner 0,01 %v/v zu gewährleisten wurden Spülprozesse etabliert, welche in 3.1.1.3.4 erklärt werden.

3.1.1.3.3 Gasadsorption

Bei der Adsorption spricht das Adsorptionsgleichgewicht für die Physisorption von Gasen, entsprechend Le Chatelier einer möglichst geringen Systemtemperatur (<25 °C), einem hohen Partialdruck des Adsorptivgases und einem hohen Systemdruck. Aufgrund des diskutierten Energieaufwands für die Verdichtung von Gasen wurde die Erhöhung des Systemdrucks nicht untersucht, jedoch unterschiedliche Temperaturbereiche und Adsorptivdrücke.

Die Adsorptionskapazität beeinflusst die Aufnahmekapazität der Anlage für den Abgasstrom der Brauerei. Die Kapazitäten sind mit durchschnittlich 2,8±0,3 mmol/g im Temperaturbereich von 27±5 °C am höchsten. Erst bei einem Temperaturanstieg auf über 100 °C sinkt die Adsorptionskapazität auf 0,9±0,4 mmol/g. Es ist festzustellen, dass der Einfluss der Adsorptivkonzentration innerhalb des festgelegten Rahmens gemäß Tabelle 2 auf die CO₂-Beladung während der Adsorption nur gering ist. Bei einer CO₂-Konzentration von 70 %v/v liegt die durchschnittliche Kapazität bei 2,9±0,4 mmol/g und bei 95 %v/v bei 2,7±0,5 mmol/g.

Ein weiterer Einflussfaktor auf die Adsorptionskapazität ist die Restbeladung nach der Desorption. Diese sollte möglichst gering sein, um eine maximale Adsorptionskapazität zu gewährleisten.

3.1.1.3.4 Spülprozess

Spülprozesse dienen der selektiven Entfernung von des Adsorptiv O₂ vom Adsorbens, um einen Desorptionsstrom aus ausschließlich CO₂ und N₂ zu realisieren. Im Temperaturbereich von 20 bis 30 °C konnten O₂ im darauffolgenden Desorptionsstrom nicht zuverlässig

entfernt werden. Spülprozesse bei Temperaturen >30 °C mit CO₂ hingegen entfernte O₂ vollständig aus dem Desorptionsstrom. Im Weiteren werden die beiden für den Anwendungsfall der Braustätte geeigneten Spülgase CO₂ und N₂ differenziert.

CO₂ als Spülgas

Der Spülprozess mit CO₂ erfolgte bei 30 °C über 10 Minuten. Die Desorption des O₂ endete im Kern nach 140 s. Für den Spülprozess wurden 1,3 mmol/g Zeolith CO₂ benötigt, was im Vergleich mit der bei der Desorption zurückgewonnene Menge von 3,2 mmol/g sehr hoher Bedarf.

N₂ als Spülgas

Beim Spülen mit N₂ wurde O₂ erfolgreich entfernt, wobei gleichzeitig CO₂ von 0,6 mmol/g desorbierte. Die darauffolgende Desorption war durch eine hohe CO₂-Kapazität mit 3,25 mmol/g gekennzeichnet. O₂ ist die schlechter adsorbierbare Komponente am Adsorbens, dadurch wird es auch schneller als die Komponente CO₂ von dem Spülgas N₂ verdrängt und ermöglicht eine nahezu selektive Entfernung des O₂ aus dem nachfolgenden Desorptionsstrom [18].

3.1.1.3.5 Scale-up

Auf Basis der vorhergehenden Untersuchungen und Analysen wurden für den Scale-up die Verfahrensweise TSA und PSA/CSA bei 120 °C spezifiziert. Die Verfahrensschritte sind Tabelle 4 zu entnehmen.

Um die Übertragung der erreichbaren CO₂-Kapazitäten der Adsorber (Tabelle 3) bzgl. in den Glaskartuschen des Versuchstandes gewonnenen Erkenntnisse auf die in der Modellanlage in den Adsorptionskolonnen in Rohrbündelreaktoren einzusetzenden Stahlkartuschen zu validieren, wurden Stahlversuchskartuschen angefertigt. Deren Länge betrug 25 cm bei Durchmessern des Innenrohrs von 23 mm (DN25) und 53 mm (DN50).

Zusätzlich konnte mit Hilfe der Stahlkartuschen die Wärmeübertragung vom Heizmedium an Stahl, von Stahl an die Umgebungsluft und von Stahl an das Adsorbens bzw. an das Adsorptiv bzw. an den Trägergasstrom geprüft und abgeschätzt werden, wieviel Energie zum Aufheizen der Rohrbündelreaktoren gebraucht wird.

Tabelle 3: Gegenüberstellung der CO₂-Kapazitäten des eingesetzten Zeolith bei Nutzung von Glas- und Stahlkartuschen.

Rohrdurchmesser	Zyklusanzahl	Stahlkartusche		Glaskartusche	
		Adsorption mmol/g	Desorption mmol/g	Adsorption mmol/g	Desorption mmol/g
d=23 mm DN25	1	1,8	0,7	2,6	3,4
	2	1,6	0,7	2,7	3,4
	3	1,7	1,7		
	Mittelwert	1,7±0,09	1,0±0,4	2,6±0,1	3,4±0,0
d= 53 mm DN50	1	1,0	1,8		
	3	0,9	0,9		
	4	0,9	0,9		
	Mittelwert	0,93±0,44	1,2±0,42		

Haupteinfluss ist der Innendurchmesser des Adsorberrohres. Mit Hilfe der Versuche konnte die Erreichbarkeit der mit Simulationsläufen ermittelten homogenen Temperaturverteilung innerhalb der Stahlkartuschen mit DN25 bestätigt werden.

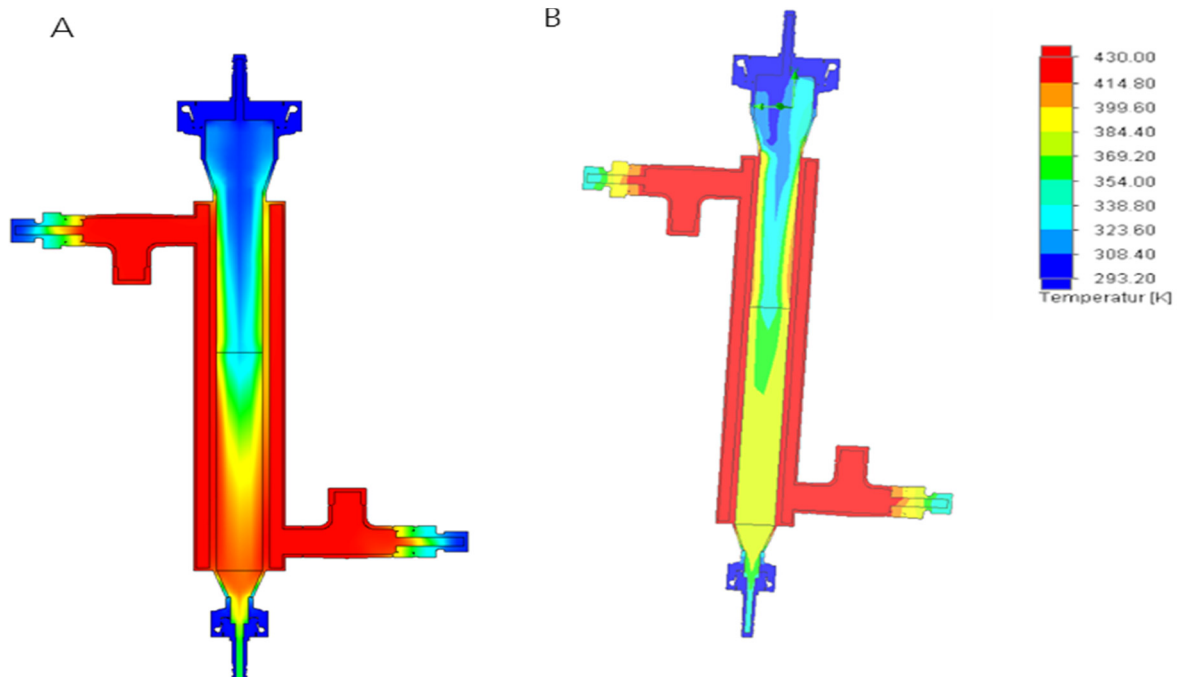


Abbildung 6: Simulationsergebnisse des Wärmehaushaltes im Adsorptionsrohres während des Desorptionsprozesses mit kühlem Gas: (A) nach 41 s (B) nach 120 s.

Tabelle 4: Spezifizierter Verfahrensablauf auf Basis TSA und PSA/CSA bei 120 °C.

Schritt	Prozess	Ziel	T [°C]	Benötigtes Gas	Dauer [min]	Messgrenze-Öffnung Kolonnenventile ¹	Messgrenze-Beginn Speicherung ¹	Messgrenze Schließen Kolonnenventile ¹	Messgrenze Ende Speicherung ¹
1	Spülen der Kolonne	Entfernen O ₂	25	N ₂	5	O ₂ >0,01 %v/v	-	O ₂ <0,01 %v/v	-
2	Adsorption Abgas	Adsorption CO ₂	25	Abgas	10	CO ₂ >30 %v/v O ₂ >0,01 %v/v	-	CO ₂ >30 %v/v O ₂ >0,01 %v/v	-
3	Aufheizen	Temperaturwechsel	25-120	-	60	-	-	-	-
4	Spülen der Kolonne	Entfernen O ₂	50	CO ₂ oder N ₂	1-2	Temperatur = 45 °C O ₂ >0,01 %v/v	-	Temperatur >55 °C O ₂ <0,01 %v/v	-
5_1	Desorption_1	Desorption CO ₂	70-110	-	10	P > 1,5 bar Temperatur = 70 °C	CO ₂ >90 %v/v O ₂ <0,01 %v/v	p< 1,5 bar Temperatur = 110 °C	CO ₂ <90 %v/v O ₂ >0,01 %v/v
5_2	Desorption_2	Desorption CO ₂ /Mischgas	120	N ₂	10	P > 1,5 bar Temperatur > 119 °C	CO ₂ >80 %v/v O ₂ <0,01 %v/v	CO ₂ <40 %v/v ¹ Temperatur < 100 °C	CO ₂ <80 %v/v O ₂ >0,01 %v/v
6	Abkühlen	Temperaturwechsel*	120-25	-	40	-	-	-	-

¹ alle n Zyklen sollte eine vollständige Regeneration gefahren werden bis 0 %v/v CO₂

Die in der Pilotanlage umzusetzenden Adsorptionskolonnen folgen im Aufbau dem Konzept von Rohrbündelreaktoren. Je größer der Innendurchmesser der Rohre des Rohrbündels, umso weniger Rohre müssen verbaut werden, um die notwendige Adsorbenskapazität bei Verringerung der Anlagenkosten zu erreichen. Deshalb wurden größere Rohrbündeldurchmesser auf Eignung für die Rohrbündelreaktoren untersucht. Die zugrunde gelegte CO₂-Adsorptionskapazität wurde auf 0,93 mmol/g festgelegt um in der Pilotanlage Kapazitätsreserven vorzusehen. Die analoge Festlegung der Desorptionskapazität ist beim Rohrdurchmesser DN 50 mit 1,2 mmol/g vergleichbar der CO₂-Desorptionskapazität vom 1,0 mmol/g beim Rohrdurchmesser DN25 im Laborversuchsstand.

3.1.2 Entwicklung und Bewertung der Adsorbentien

Ziel war es nachhaltige CO₂-spezifische Adsorbentien zu entwickeln, die CO₂ durch Chemisorption binden, um vorbehaltlos in der Getränkeindustrie verwendet werden zu können. Für die wirtschaftliche CO₂-Adsorption und -Rückgewinnung in Braustätten, durften die Trägermaterialien für das Adsorbens Kosten von ~10€/kg nicht übersteigen. Darüber hinaus sollten die zu entwickelnden Adsorbentien folgende Eigenschaften besitzen:

- Regenerierung unterhalb 130°C
- Adsorptionskapazität mindestens 2,5 mmol/g
- keine Änderung der Eigenschaften nach mehreren Zyklen
- Nachwachsende und biologisch abbaubare Rohstoffe

Für die Speicherung von CO₂ werden eine Vielzahl von Materialien und Methoden erforscht. Für die Eingrenzung geeigneter Adsorbentien lassen Werkstoffgruppen gemäß Abbildung 7 eine gute Bewertung des Stand der Technik zu.

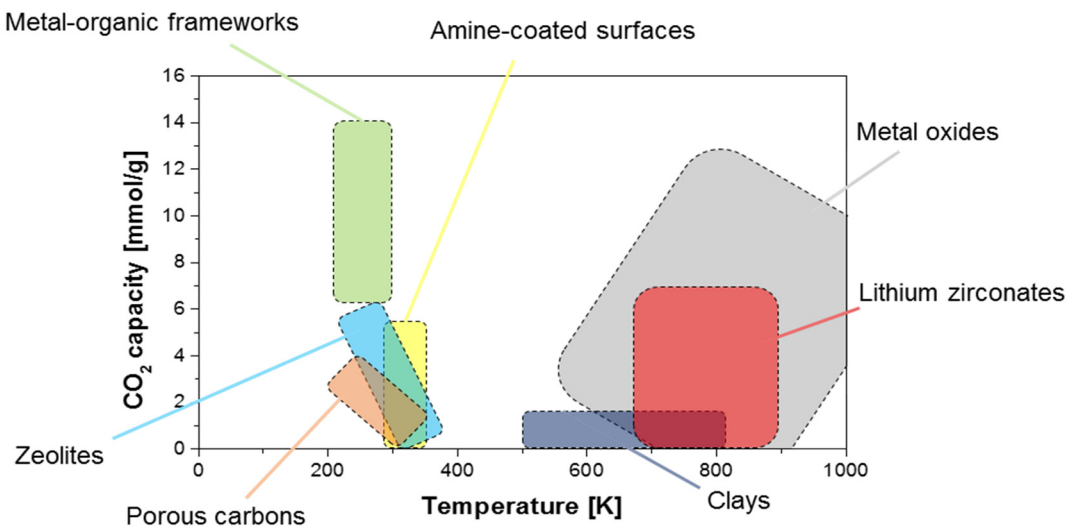


Abbildung 7: Feste Adsorbentien für die CO₂-Adsorption und deren Kapazitätsbereich in Abhängigkeit von der Regenerierungstemperatur [20].

3.1.2.1 Adsorbentien zur Chemisorption von CO₂

Adsorbentien auf Aminbasis eignen sich für die CO₂-Speicherung mittels Chemisorption bei geringer Regenerierungstemperatur. Für diese Klasse Adsorbentien wurden unterschiedliche Ansätze bei Einsatz von Monoaminen als auch Aminopolymeren zur Erhöhung der CO₂-Kapazität untersucht [21].

Die CO₂-Adsorption basiert auf der Reaktion von primären und sekundären Aminen mit CO₂. Hierbei bildet ein zweistufiger Mechanismus zunächst CO₂ mit einer Aminogruppe ein Zwitterion und deprotoniert anschließend durch eine freie Base (B) zu einem Carbamat-Ion und BH⁺ (Abbildung 8). Abhängig von den Reaktionsbedingungen kann entweder ein anderes Amin oder Wasser als freie Base (B) wirken [22].

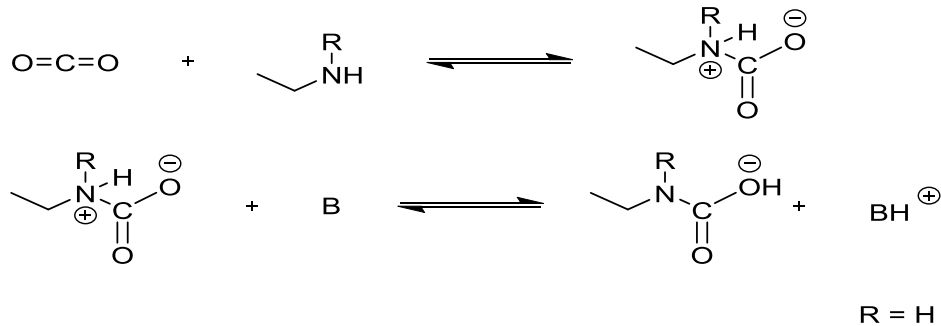


Abbildung 8: Mechanismus der chemischen CO₂-Speicherung mithilfe von primären oder sekundären Aminen [22].

Gemäß der Reaktionsgleichung bei ausreichend hoher Luftfeuchtigkeit mit der Präsenz von Wasser als freie Base B maximal 1,0 Mol CO₂ durch 1,0 Mol Stickstoff gebunden werden. Ein hoher Amingehalt bzw. Stickstoffgehalt in Kombination mit einer ausreichenden Zugänglichkeit zu den Amingruppen sowie eine hohe Porosität und eine große innere Oberfläche des Trägermaterials sind wichtige Designparameter für eine hohe Kapazität des Adsorbens.

3.1.2.1.1 Cellulose als Trägermaterial

Das Polymer Polyethylenimid (PEI) wurde aufgrund toxikologischer Unbedenklichkeit und seiner hohen Anzahl an Amingruppen als Aminbasis ausgewählt. Cellulosefasern bieten als Trägermaterial ein preislich günstiges Material, welches biologisch abbaubar ist, dessen Faserlänge leicht einstellbar sind und auf welchen PEI durch rein physikalische Wechselwirkungen auf der Faseroberfläche immobilisiert werden kann. Ähnliche Systeme wurden bereits wissenschaftlich untersucht (u.a. [23]) und führten zu sehr guten Ergebnissen. Dabei erfolgt die Immobilisierung von Amingruppen auf Cellulosefasern über eine kovalente Verbindung. Abgrenzend zu diesem patentiertem Verfahren wurde im Projekt die Methode der physikalischen Anbindung verfolgt.

Optimierung des Herstellungsverfahrens

Aufbauend wurde ein Verfahren entwickelt, die Cellulosefasern mit PEI zu imprägnieren und in eine feste, hochporöse Struktur zu bringen (Abbildung 9).

Cellulosefasern werden zusammen mit PEI in Wasser inkubiert und die Mischung anschließend durch Lufteinbringung mit dem Hochleistungsdispersiergerät ULTRA-TURRAX aufgeschäumt. Das Material wird anschließend per Trocknung gehärtet. Um das Aufschäumen der Mischung zu verbessern, wurde Natrium-dodecylsulfat (SDS) als Tensid zur Syntheseroute hinzugefügt, da es ebenfalls nicht toxisch und bereits weit im Kosmetik- und Hygienesektor etabliert ist.

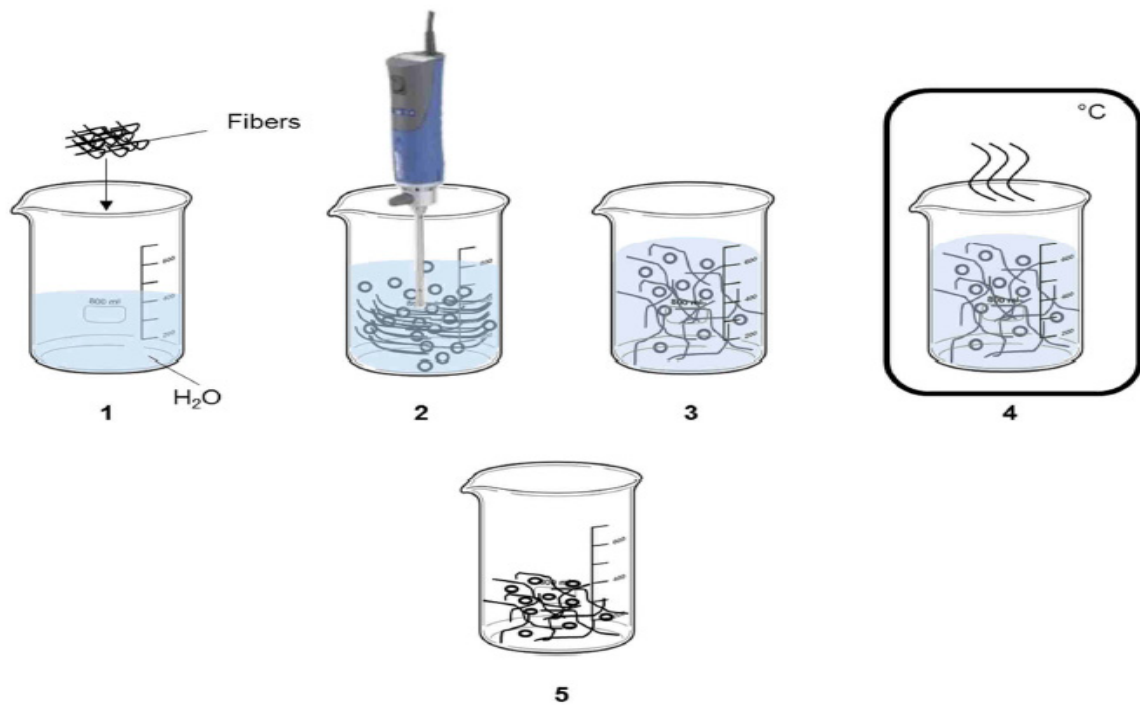


Abbildung 9: Herstellungsmethode für CO₂-Adsorbentien auf Basis von Cellulose als Gerüstmaterial und PEI als chemischer Adsorber.

Darüber hinaus wurde die verwendete Wassermenge verändert, um einen Kompromiss zwischen Verarbeitbarkeit der Mischung und benötigter Trocknungszeit zu finden. Als weiterer Schritt wurde die Entfernung überschüssigen Wassers durch Vakuumfiltration vor dem Trocknungsschritt eingefügt. Ein geeignetes Trocknungsverfahren für den Trocknungsschritt wurde ebenso evaluiert.

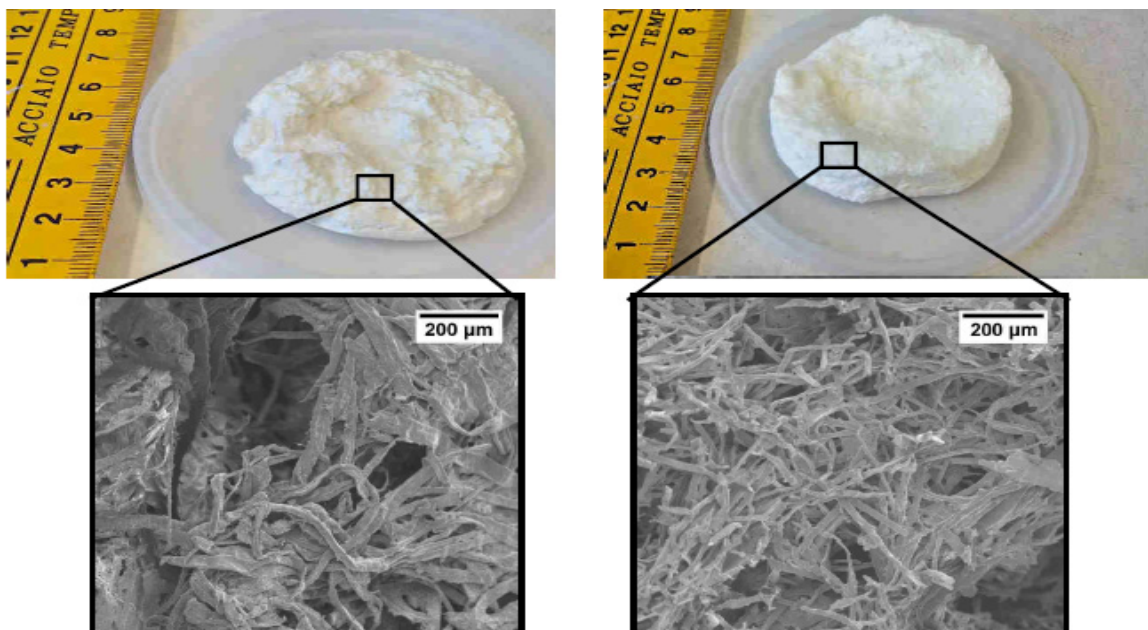


Abbildung 10: Einfluss von Natrium-dodecylsulfat (SDS) auf die Struktur verarbeiteter Cellulosefasern, links: ohne SDS, rechts: mit SDS

Für das optimale Verhältnis von Wasser und Cellulosefasern in der Adsorberherstellung ergab sich ein Wert von 1,6:1, wobei für eine ausreichende Schäumung des Cellulosebreis

der Zusatz von SDS nötig war, weswegen dieses Tensid für die weitere Herstellung verwendet wurde. Hierbei erwies sich mit 0,2 gew.-% bezogen auf Wasser eine Konzentration knapp oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration als ideal.

Es zeigte sich, dass die Zugabe von SDS zu poröseren Strukturen mit geringerer Dichte führte. Darauf und auf der Entfernung von Wasserüberschüssen durch Vakuumfiltration basierend visualisiert Abbildung 11 die optimierte Herstellung des PEI-Celluloseschaums. Die Vakuumfiltration führte bei Drücken von 600 bis 700 mbar zu einer effektiven Abtrennung des Wassers innerhalb weniger Minuten, ohne dabei die Schaumstruktur zum Kollaps zu bringen. Die Dichte des Celluloseschaums konnte durch die Dauer der Filtration im Bereich 50-200 kg/m³ eingestellt werden.

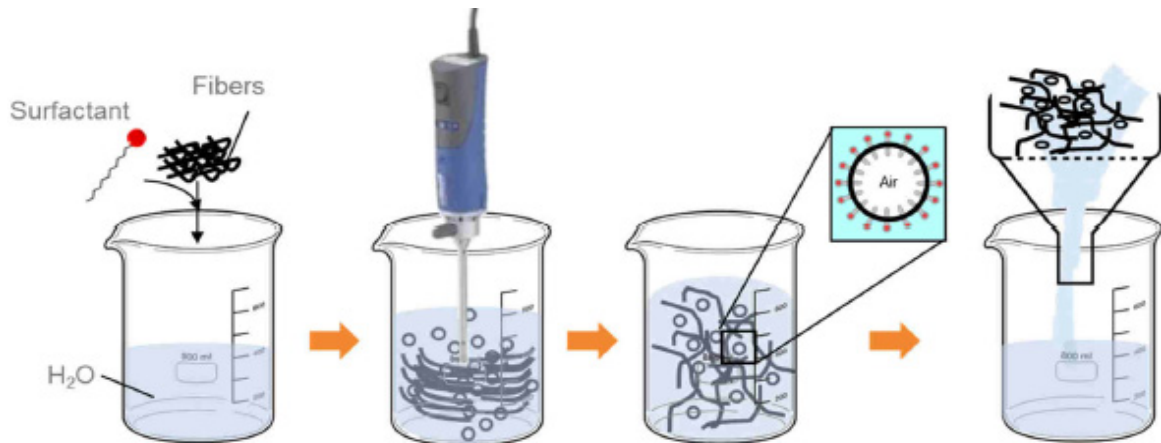


Abbildung 11: Ablaufschema der optimierten Cellulosegerüsterstellung der CO₂-Adsorbentien

Für die Trocknung des Celluloseschaums wurden verschiedene Methoden eingesetzt, nämlich die Über-Nacht-Trocknung im Ofen bei Temperaturen von 50 °C bis 70 °C, Trocknung durch Heißpressen in einer Aluminiumform bei 140 °C oder schonende Gefriertrocknung. Diese Methoden wurden bezüglich Struktur, Dichte, PEI-Gehalt und CO₂-Kapazität der hergestellten PEI-Cellulose-Pellets charakterisiert und verglichen.

Für die Strukturanalyse der hergestellten PEI-Cellulose-Pellets wurde die Rasterelektronenmikroskopie (REM) verwendet, wobei ein ZEISS EVO MA15 zum Einsatz kam. Der PEI-Gehalt und die theoretische CO₂-Kapazität wurde über den Stickstoffgehalt der Pellets in Elementaranalyse-Experimenten (EA 3000 von HEKAtech) berechnet.

Adsorptions- und Desorptionskapazitäten der hergestellten CO₂-Adsorber wurden im Labormaßstab mittels des Versuchsstandes der Universität Bayreuth bestimmt (siehe 3.1.1.3.1). Hierbei wurden die Pellets in eine Glaskolonne gefüllt, welche während der Versuche mit befeuchtetem Adsorptivgas aus CO₂, O₂ und N₂ durchströmt wurde. Das Adsorptivgas wies eine letztendliche Luftfeuchtigkeit mit 50-80 %r.H. bei 25 °C auf. Für die Adsorption wurde die Kolonne auf Temperaturen zwischen 20 und 30 °C herabgekühlt, während bei der Desorption die Temperatur in der Kolonne 100 bis 120 °C betrug.

Der Vergleich verschiedener Trocknungsverfahren zeigte, dass das Heißpressverfahren mit 25 min bei Weitem die geringste Verarbeitungszeit besaß. Jedoch reichte diese Zeit ohne eine Verringerung der Pelletdimensionen nicht aus, um das ganze Volumen der Proben zu trocknen. Eine Verringerung der Pellethöhe auf 10 mm erlaubte eine vollständige Trocknung nach 20 min. Abbildung 12 zeigt auf diese Weise hergestellte PEI-Cellulose-Pellets, die die gewünschte Formstabilität und Porösität aufwiesen.



Abbildung 12: Durch Heißpressen bei 140°C hergestellte PEI-Cellulose-Pellets.

Über Ofentrocknung hergestellte Pellets wiesen wesentlich porösere, wenn auch steifere Strukturen auf, verglichen mit den durch Heißpressen und Gefriertrocknung hergestellten Proben. Es zeigte sich, dass ofengetrocknete Proben gelbliche Verfärbungen aufwiesen gegenüber den gefriergetrockneten Pellets, was auf oberflächliche Veränderungen der Cellulosefasern bei erhöhten Temperaturen zurückgeführt wurde. Den Vergleich der Pelletstrukturen ofen- und gefriergetrockneter Proben zeigt Abbildung 13.

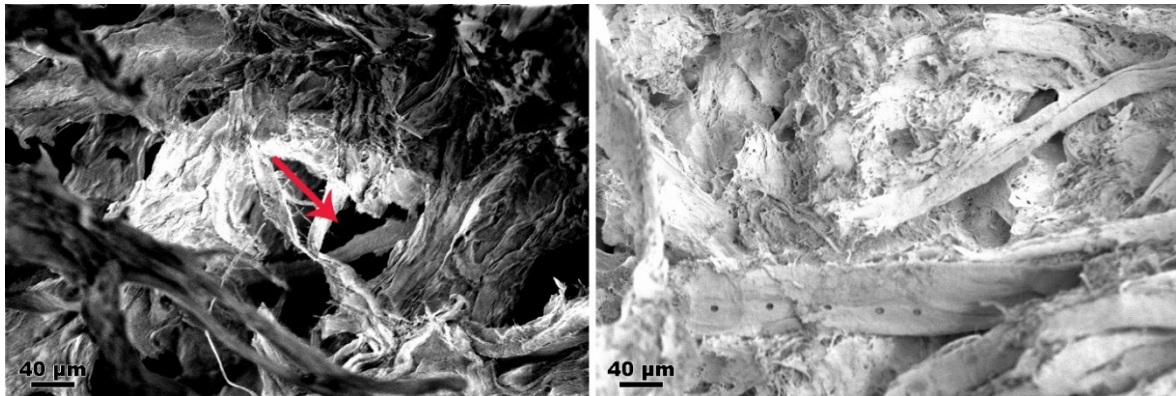


Abbildung 13: Gegenüberstellung der Struktur ofen- u. gefriergetrockneter PEI-funktionalisierter Pellets anhand REM-Aufnahmen (li.: ofengetrocknet, re.: gefriergetrocknet).

Während ofengetrocknete Proben sehr viele, ungefähr 100 µm große Hohlräume aufweisen (s. Markierung mit Pfeil), sind die Fasern in den gefriergetrockneten Proben dicht gepackt und verknäult.

Die verschiedenen Trocknungsmethoden wurden darüber hinaus bezüglich des absorbierten PEI-Gehalts verglichen. Hierbei besaßen heißgepresste Pellets mit bis zu 26 gew.-% PEI an der Oberfläche und <1% im Pelletinneren eine inhomogene PEI-Verteilung, da die rasche Dampftweichung noch im Schaum verbliebenes, ungebundenes PEI an die Pelletoberfläche spülte. Durch vorheriges Waschen des noch nassen Gemisches konnten die Pellets zwar homogenisiert werden, jedoch betrug der PEI-Gehalt dann nur noch 2 gew.-%, was weit unter dem mindestens notwendigen PEI-Gehalt liegt, um die theoretische CO₂-Kapazität von mindestens 2,5 mmol/g zu erreichen. Für die vorgesehene Anwendung sind damit ofengetrocknete und heißgepresste Adsorberpellets wegen der Porosität und Herstellungskosten gefriergetrockneten Pellets vorzuziehen.

Ofentrocknung führte dagegen zu PEI-Gehalten von 10 gew.-% und Gefriertrocknung zu PEI-Gehalten von bis zu 14 gew.-%. Hierbei wurde bei den ofen- und gefriergetrockneten Proben keine große Inhomogenität des PEI-Gehalts zwischen Oberfläche und Bulk beobachtet. Die ofen- und gefriergetrockneten Pellets führten zu theoretischen CO₂-Kapazitäten von jeweils 2,3 und 3,0 mmol/g.

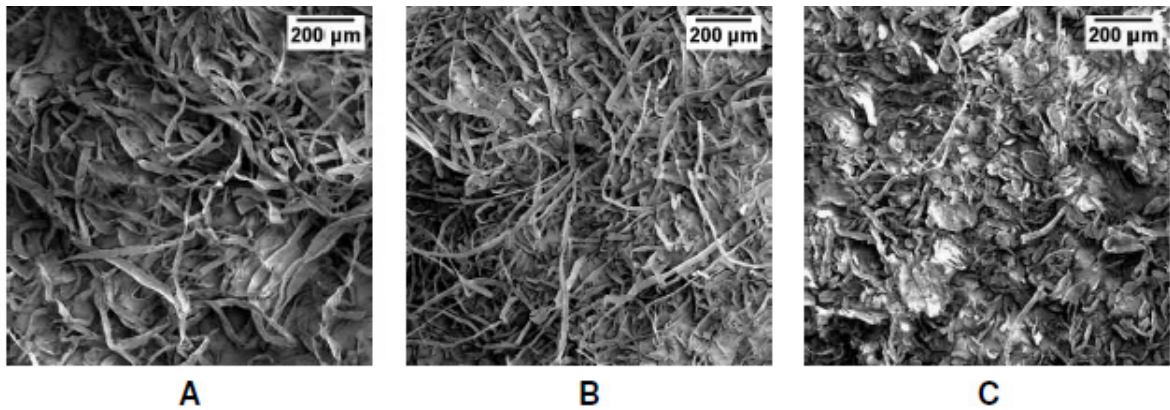


Abbildung 14: REM-Aufnahmen verschiedener Cellulose Typen, A: FIF-400; B: BC1000; C: BWW40

Um die Zuverlässigkeit als Supportmaterial zu evaluieren, wurden Fasern verschiedener Längen evaluiert (*BC1000*, *FIF 400* und *BWW40* der Firma JRS Rettenmaier & Söhne, s. Abbildung 14). Darüber hinaus wurde eigens nanokristalline Cellulose (NCC) hergestellt und evaluiert. Auch Kartoffelstärke wurde auf eine Eignung als Trägermaterial untersucht, um die mechanischen Eigenschaften des Adsorbergerüsts zu verbessern. Um die Verteilung der Stärke zu untersuchen, wurde optische Mikroskopie verwendet, wobei die Stärke zuvor durch Komplexbildung mit Iod sichtbar gemacht wurde. Das Beifügen von Stärke zur besseren Stabilität der Pellets war zunächst mit einer Gelbildung verbunden, wodurch keine homogene Verteilung der Stärke in den Pellets erzielt werden konnte (vgl. Abbildung 15).

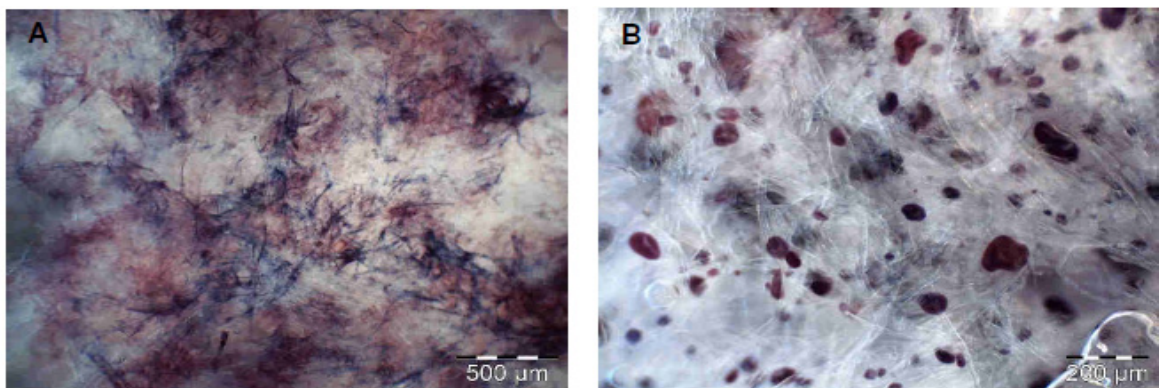


Abbildung 15: Mit Stärke versetzte Cellulosefasern, A: Stärke als aufgeschmolzenes Gel, B: als Pulver eingebracht (Stärke durch Markierung mit Iod aus Lugol-Lösung sichtbar)

Die Viskosität des Gels war zu hoch, sodass es zu stellenweiser Agglomeration kam. Mit pulverförmig eingebrachter Stärke folgte eine homogenere Verteilung, jedoch kam es auch durch Verschmelzung einzelner Körner durch Energieeinbringung beim Rühren zu Inhomogenitäten der Partikelgrößen (s.a. Abbildung 15).

Die mechanische Festigkeit der Pellets konnte so zwar leicht verbessert werden, jedoch sorgte der Zusatz von Stärke gleichzeitig für eine verminderte Wärme- und Feuchtigkeitsstabilität der Adsorbergerüste. Von dieser Methode ist daher für eine längere Anwendung abzusehen.

BC 1000 und FIF 400 zeigten die beste Verarbeitbarkeit aus wässriger Lösung zum porösen, faserigen Feststoff, BWW 40 bildete dagegen nur wenig Luftporen, wodurch nach dem Trocknen ein solider, dichter Feststoff übrigblieb. Für weitere Versuche wurde daher BC 1000 und FIF 400 als Gerüstmaterial verwendet, sowie die Kombination aus FIF

400 und mikrofibrillierter Cellulose von Weidemann, um die innere Oberfläche des Trägermaterials zu erhöhen. Die erfolgreiche Funktionalisierung der Cellulose konnte mittels FTIR-Spektroskopie und EDX-Messungen bestätigt werden (Abbildung 16).

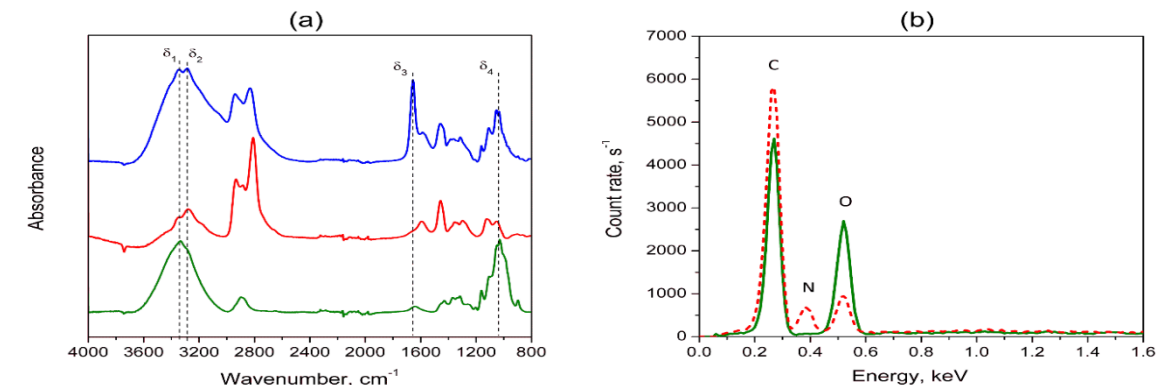


Abbildung 16: (a): FTIR-Spektren unmodifizierter Cellulose (unten), PEI funktionalisierter Cellulose (Mitte) und PEI (oben) sowie EDX-Spektren, (b): funktionalisierte Cellulose (rot) und reinen Cellulosefasern (grün).

Mittels TGA wurde für die funktionalisierten Cellulosematerialien die Temperaturstabilität im Anwendungsbereich bis 200 °C nachgewiesen und über gekoppelte FTIR-TGA-Messung ein Optimum für die CO₂-Desorption bei 120 °C ermittelt (Abbildung 17).

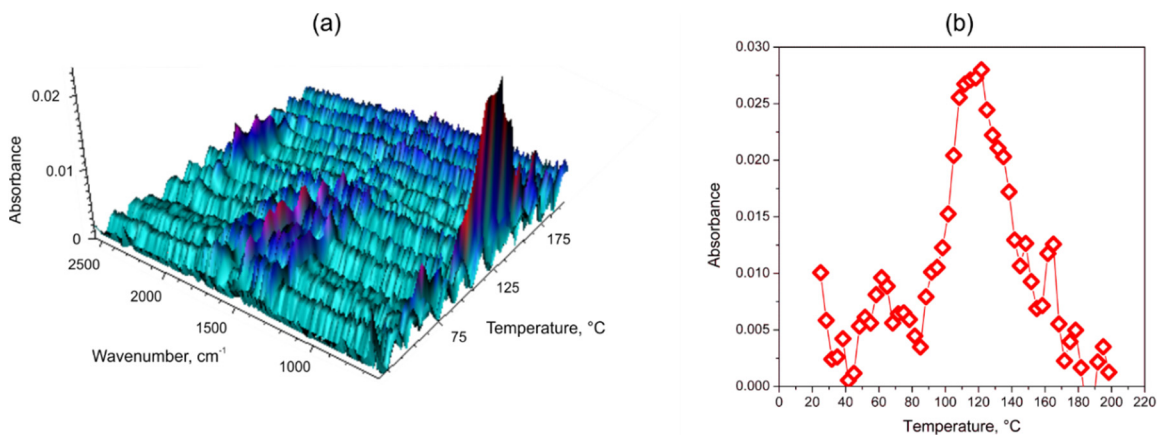


Abbildung 17: Spektrenänderung zwischen 2500 und 500 cm⁻¹ mit steigender Temperatur aus gekoppelten TGA/FTIR-Messungen von Cellulose/Stärke/PEI-Adsorbentien (a) und Änderung der Extinktion mit steigender Temperatur bei einer Wellenzahl von 660 cm⁻¹ (O-C-O Biegeschwingung) aus in-situ TGA-FTIR-Messungen (b).

Für Messungen der Adsorptions- und Desorptionskapazitäten der Adsorbent wurde daher 120 °C als Optimaltemperatur der Desorptionszyklen gewählt. Aus diesen Adsorptions- und Desorptionsexperimenten am Lehrstuhl für Umweltgerechte Produktion der Universität Bayreuth wurden die in Tabelle 5 aufgeführten Werte erhalten.

Tabelle 5: CO₂-Kapazitäten (Adsorption) verschieden hergestellter PEI-Cellulose-Pellets.

Trocknungsmethode	Heißpressen	Ofentrocknung	Gefriertrocknung
CO ₂ -Kapazität 1. Zyklus	1,0 mmol/g	1,56 mmol/g	1,97 mmol/g
CO ₂ -Kapazität 2. Zyklus	0,21 mmol/g	1,33 mmol/g	1,41 mmol/g

Es zeigte sich, dass die Gefriertrocknung und Ofentrocknung mit bis zu 1,97 mmol/g Pellets mit der höchsten CO₂-Kapazität lieferten, während über das Heißpressverfahren keine höhere Adsorptionskapazität erreicht werden konnte als 1,0 mmol/g. Weiter zeigte sich jedoch für alle Pellets eine Abnahme der Kapazität im zweiten Zyklus (geringe Zyklusstabilität), was auf eine unvollständige Desorption oder einen thermischen Abbau der Adsorber hinweist.

Für ofengetrocknete Proben war dieser Kapazitätsverlust mit 0,23 mmol/g am geringsten, während er für Proben aus dem Heißpressverfahren am höchsten ausfiel. Aufgrund der besseren anhaltenden Performance wurden die Materialien für Upscaling-Versuche schließlich nach dem Ofentrocknen-Verfahren hergestellt. Ferner wurde das optimierte PEI-Cellulose Material betr. der Zyklusstabilität untersucht (Abbildung 18). Nach zehn Ad-/Desorptionszyklen hat die Gelbfärbung des Materials zwar zugenommen, die Mikrostruktur und die mechanische Stabilität wurden aber nicht beeinflusst.

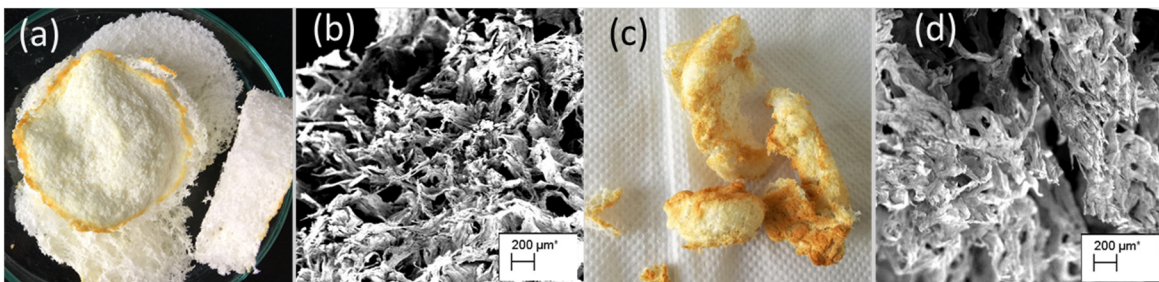


Abbildung 18: Fotos (a,c) und REM-Aufnahmen (b, d) PEI-funktionalisierter Celluloseschäume vor (a, b) und nach zehn Ad-/Desorptionszyklen (c, d).

3.1.2.1.2 Aerogel als Trägermaterial

Aerogel ist ein synthetischer, hochporöser Feststoff aus polykristallinem SiO₂. Er kann durch angepasste Synthese mit Aminen modifiziert werden und bildet ein schwammartiges Adsorbens, das CO₂ in seinen Poren binden kann. Im Gegensatz zu Cellulosematerial handelt es sich daher nicht um eine natürliche, nachwachsende Stützstruktur. Jedoch wurden aminfunktionalisierten Aerogele (AFA) bereits erfolgreich zum Auffangen von CO₂ mit mehr als 2000 Adsorptions- u. Desorptionszyklen genutzt und darum im Versuch getestet [20]. Leider konnten mit AFA von Aspen Aerogels nur 0,5±0,4 mmol/g CO₂ adsorbiert werden. Deshalb wurden keine weiteren Testreihen durchgeführt.

3.1.2.2 Adsorbentien zur Physisorption von CO₂

Zeolithe sind keramische Materialien mit geordneten mikroporösen Strukturen. Sie werden industriell bereits als Adsorbens für Gasseparationen und als Trocknungsmittel genutzt ([14], [15], [16]). Die Zeolithe sind Molekularsiebe und adsorbieren Moleküle über Physisorption, z.B. an ungesättigten Ladungsstellen der Keramik. Daher wird CO₂ unspezifisch auf der Oberfläche gebunden und konkurriert mit den weiteren Adsorptiven O₂, N₂ und H₂O. Es gibt sowohl natürlich vorkommende Zeolithe, als auch synthetisierte. Im Vorhaben wurden synthetisierte Zeolithe der Firma Chemiewerk Bad Köstritz GmbH (CWK) genutzt, welche speziell für die Adsorption von Gasen entwickelt wurden:

- Zeolith NaMSXK mit Bindemittel
- Zeolith 13XBFK ohne Bindemittel

Der Zeolith 13XBFK wird ohne Bindemittel synthetisiert, woraus eine effektiv höhere Anzahl an potentiellen Ladungsbindungsstellen für CO₂ resultieren. Es wurden beide Typen auf ihre CO₂-Kapazität über mehrere Zyklen hinweg getestet. Der Zeolith 13XBFK zeigt mit durchschnittlich 3,0±1,2 mmol/g die höchste CO₂-Kapazität bei den Desorptionen in der Glaskolonne, als auch in den Stahlkartuschen. Jedoch schwankt die Kapazität in den Stahlkartuschen von 1,5-3,2 mmol/g. Der Zeolith NaMSXK weist eine durchschnittliche CO₂-Kapazität von 2,1±0,8 mmol/g auf.

3.1.2.3 Bewertung der Adsorbentien

Der Zeolith bildet, als Standard und Maßstab für neue Adsorbentien in der Industrie, ein Adsorbens, welches im vorliegenden Anwendungsfall stabil über mehrere Zyklen CO₂ aufnehmen und in flexiblen Temperaturbereichen arbeiten kann [14]. Er kann im Gegensatz zum Cellulosematerial flexibler eingesetzt werden, da er im Bereich von 8-30 °C CO₂ adsorbiert und bereits ab 70 °C CO₂ desorbiert (Tabelle 6).

Das Cellulosematerial benötigt hingegen spezifischere Temperaturbereiche für die Adsorption von 8-25 °C und Desorption idealerweise 120°C. Unter 120 °C waren i.A. sehr geringe Desorptionskapazitäten zu beobachten.

Betrachtet man die spätere Umsetzung des Reaktors in der Pilotanlage ist die Projektierung des Heizsystems für das Cellulosematerial mit über 120 °C aufwendiger gestaltet und der Prozesse energetisch ineffizienter. Die Energieversorgung kann in diesem Fall nicht über den in der Brauerei vorhandenen Heißwasserkreislauf erfolgen.

Tabelle 6: Charakteristika der untersuchten Adsorbentien.

Materialien	Cellulosematerial	Zeolith (13XBFK)	Aerogel
Zyklusstabilität	Min. 2 Zyklen	Min. 10 Zyklen	3 Zyklen
CO₂-Kapazität (mmol _{CO₂} /g _{Adsorbens})	1,56±0,6	3,0±0,8	0,5±0,4
Adsorptionstemperatur	8-25 °C	8-30 °C	8-25 °C
Desorptionstemperatur	120-130 °C	70-120 °C	100-120 °C
Luftfeuchtigkeit	30-60 %r.H.	0-10 % r.H.	30-60 %r.H.
Reinigungskonzept	Entfernung mech. mit Stabvorrichtung	Einfaches Entfernen durch mech. Druck	Einfaches Entfernen durch mech. Druck

Zusammenfassend erfüllen die optimierten Celluloseadsorbentien die Anforderungen des Projekts hinsichtlich Kosten, Wärmekapazität, biologischer Abbaubarkeit, Toxizität und Materialstabilität nach mindestens zehn Adsorptions-/Desorptions-Zyklen (Abbildung 19). Die massenspezifische CO₂-Kapazität liegt bei max. 1,56 mmol/g und damit unter der Zielvorgabe von 2,5 mmol/g.




Anforderung	Cellulosematerial	Zeolith	Aerogel
Kosten max. 10 €/kg	 ✓	 ✓	 ✗
CO ₂ -Kapazität 2,5 mmol/g	✗	✓	✗
Zyklusstabilität	✗	✓	✗
Nachwachsend/ biologisch abbaubar	✓	✗	✗
Regeneration unterhalb 130 °C	✓	✓	✓

Abbildung 19: Vergleichende Bewertung untersuchter Adsorbentien.

Da im Vergleich zum Stand der Technik mit typischen Dichten von $\sim 10 \text{ kg/m}^3$ jedoch Cellulose/PEI-Materialien mit deutlich höheren Dichten hergestellt werden können (100 kg/m^3), sind die volumenspezifischen CO₂-Kapazitäten jedoch 2-3x höher als jene der bekannten Cellulose/Amin-Adsorbentien.

Der Zeolith 13XBFK verfügte in den Glaskolonnen über eine Kapazität von durchschnittlich $3,0 \pm 1,2 \text{ mmol/g}$, was der geforderten CO₂-Kapazität entspricht. Jedoch ist dieser nicht nachwachsend und biologisch abbaubar, aber als mineralischer Grundstoff gleichermaßen umweltfreundlich.

Das Aerogel erfüllt hinsichtlich Kosten, CO₂-Kapazität und biologischer Abbaubarkeit die Anforderungen nicht. Die Anwendung kommt daher nicht in Betracht.

3.1.3 Projektierung und Fertigung der Modellanlage

Auf Basis der Verfahrensspezifikation und -Entwicklung erfolgte die Auslegung, Planung, Fertigung sowie Inbetriebnahme der Modellanlage bei der Neumarkter Lammsbräu durch den Projektpartner Kaspar Schulz. Hierbei wurden die Ergebnisse der Versuche im Labormaßstab als Grundlage für den Scale-up herangezogen und gemeinsam mit der Universität Bayreuth sowie den Neuen Materialien Bayreuth iterativ eine praxismgerechte Lösung erarbeitet.

3.1.3.1 Vorprojektierung

Die Vorprojektierung fokussiert die Rohrbündelwärmetauscher als Adsorptionskolonnen als Herzstück der Rückgewinnungsanlage. Dieser sollte mit jeweiligen Adsorbentien praktikabel befüllt werden können, sowie diese aufheizen und abkühlen können.

3.1.3.1.1 Anforderungen

Das Scale-up muss folgenden Anforderungen erfüllen: Definierte Gasdurchflüsse, Heiz- und Kühlleistungen, die praktikable Befüll- und Entleerbarkeit der Reaktoren sowie die Integration der Überwachungssensorik. Insbesondere das Ein- und Ausbringen des Cellulosematerials zur Reinigung des Innenrohrs ist eine wichtige Herausforderung. Gesondert musste geprüft werden bei welchen Rohrdimensionierungen ein ausreichender Wärmetransfer auf die Adsorbentien erfolgt bei Verfahrensführung gewährleistet ist.

3.1.3.1.2 Validierung des Wärmehaushaltes

Zur Validierung des Wärmetransfers in der Pilotanlage wurden drei Muster-Doppelrohre mit den Innendurchmessern 23 mm und 53 mm sowie den Längen 250 mm und 700 mm dimensioniert und gefertigt (Abbildung 20) und auf dem Prüfstand der Universität Bayreuth getestet. Ausgestattet wurden die Doppelrohre mit jeweils 6 Temperatursensoren, jeweils im Ein- und Auslauf sowie viermal innerhalb der Kolonne.

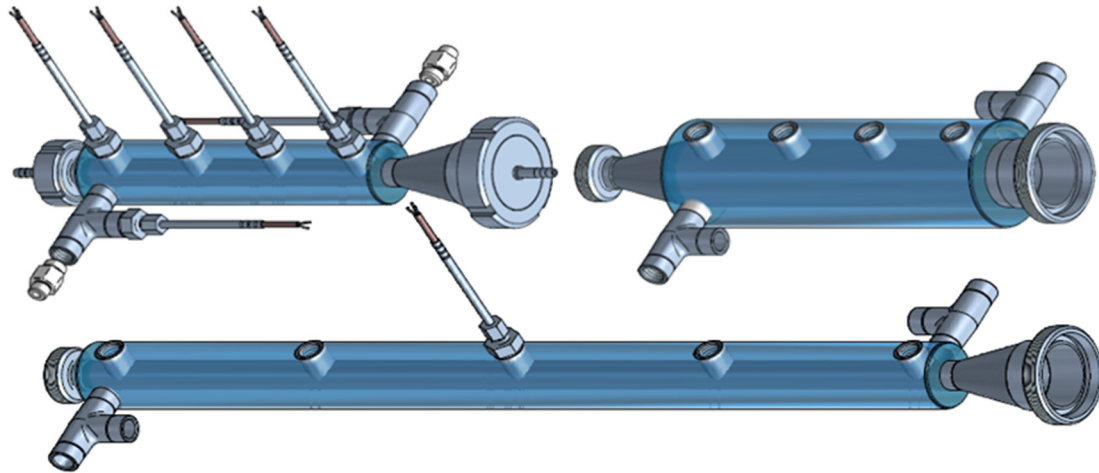


Abbildung 20: Muster-Doppelrohre zur Validierung der Wärmetransportvorgänge im Scale-up.

3.1.3.1.3 Validierung des Adsorbentienwechsels

Zur Sicherstellung der Praktikabilität des Adsorbentienwechsels wurde die Befüll- und Entleerbarkeit der Muster-Doppelrohre geprüft. Der Adsorbentienwechsel zum Wechsel bei Erreichen der Standzeit und zur Reaktorreinigung ist maßgeblich für die Projektierung des Rohrbündeldurchmessers.

Zeolith ist, in Form von Schüttgut aus harten, trockenen Kügelchen, leicht durch mechanischen Druck unabhängig vom Rohrdurchmesser entfernbar.

Das Cellulosematerial jedoch ist ein weiches, verformbares Material, welches nach Feuchtigkeitseinfluss an den Rohrwänden haften kann. Je kleiner der Rohrdurchmesser, umso schwieriger gestaltet sich der Austausch, weshalb verschiedene Reinigungsverfahren getestet wurden.

Die Entfernung der Pellets durch Ausspülen mit Wasser war erfolgreich unabhängig vom Rohrdurchmesser, jedoch aufwendig betr. Wasserverbrauch, Zeit und nachträglicher Reaktortrocknung. Zur Validierung des Austrags des Cellulosematerials aus den Adsorberrohren wurden DN25 sowie DN32 Rohre, jeweils mit 70 cm bzw. 100 cm Länge genutzt.

Der Adsorbentienwechsel mit Hilfe eines exemplarisch für den Rohrdurchmesser DN 25 entwickelten dünnen Kolonneninlays wurde im Versuchsstand bei Rohrlänge 15 cm erfolgreich getestet. Allerdings war die Übertragung auf die Kolonnen der Modellanlage mit Länge 80 cm im Scale-up nicht erfolgreich.

Mit Hilfe des in Abbildung 21 gezeigten einfachen Stabwerkzeuges konnte ein einfaches Füllen und Entleeren des Cellulosematerials bewerkstelligt werden.

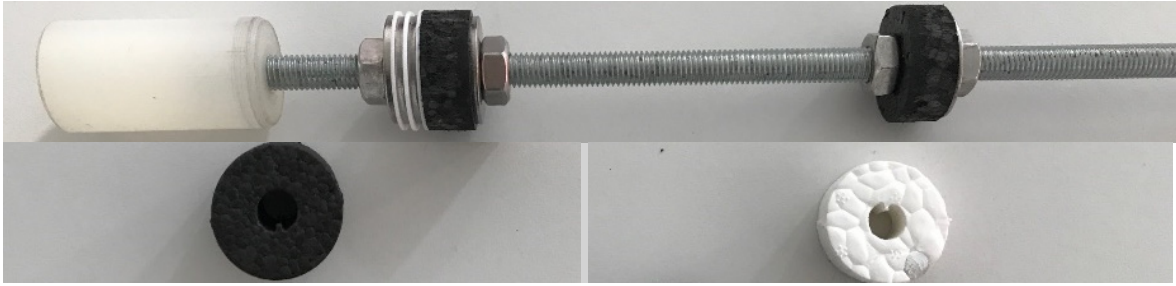


Abbildung 21: Stabwerkzeug mit Wechseleinsätzen zum einfachen Füllen und Entleeren der Reaktoren.

Im Ergebnis konnte das Cellulosematerial beim Rohrdurchmesser DN32 und einer Kolonnenlänge von 1000 mm einfach befüllt- und entleert werden. Für Zeolith wurde der optimale Rohrdurchmesser mit DN25 bestimmt.

Für die F&E-Arbeiten an der Modellanlage wurden zwei Rohrbündelreaktoren mit unterschiedlichen Rohrdurchmesser geplant um das Verhalten verschiedener Adsorbentien mit unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeiten und Wärmeübergänge in der Pilotanlage untersuchen zu können. Ein kleiner Rohrdurchmesser ermöglicht eine gute Wärmeübertragung aufgrund der großen Übertragungsfläche.

3.1.3.1.4 Gesamtanlagendimensionierung

Zu Beginn des Vorhabens war es vorgesehen das austretende CO₂ beim Vorspannen und Befüllen eines kompletten Drucktanks von 54.000 l aufzufangen.

Detaillierte Kostenanalysen während der Projektierung führten zur Notwendigkeit aufgrund der Reaktor-Sonderanfertigungen die Pilotanlagengröße auf zwei Reaktoren zu begrenzen, wobei die Nutzung einer Kolonne für Zeolith und der weiteren mit Cellulosematerial vorgesehen wurde. Für diese Nutzungsflexibilität muss die Anlage auf variablen Feuchtigkeitsniveaus betrieben werden. Obgleich bei Zeolithen eine niedrige Feuchtigkeit zur Maximierung der CO₂ Aufnahmefähigkeit hilft, benötigt das Cellulosematerial hohe Feuchtigkeiten und eine Vorbehandlung des Abgasgemisches ist bei der Konstruktion zur berücksichtigen.

Zur Vorbereitung der Anlagenkonstruktion und -fertigung wurde von der Universität Bayreuth ein dimensionsbehaftetes Anlagenfließschema erarbeitet.

3.1.3.2 Konstruktion

3.1.3.2.1 Rohrbündelreaktor

Das Herzstück der Anlage sind zwei Rohrbündelreaktoren. Ein Reaktor mit Rohrdurchmesser von DN25 und ein zweiter mit DN32 (Abbildung 22).

Besonderheit der Rohrbündelwärmetauscher sind Siebplatten, die ober- sowie unterhalb der Rohrbündel angebracht werden (Abbildung 23). Sie verhindern, dass Cellulose- sowie Zeolith-Partikel bei Befüllen und Betrieb aus den Rohrbündelwärmetauscherrohren fallen können und in die Anschlussrohre gelangen. Beim Austauschen des Adsorbens, kann durch Demontage der Siebe das Material nach unten entleert werden.

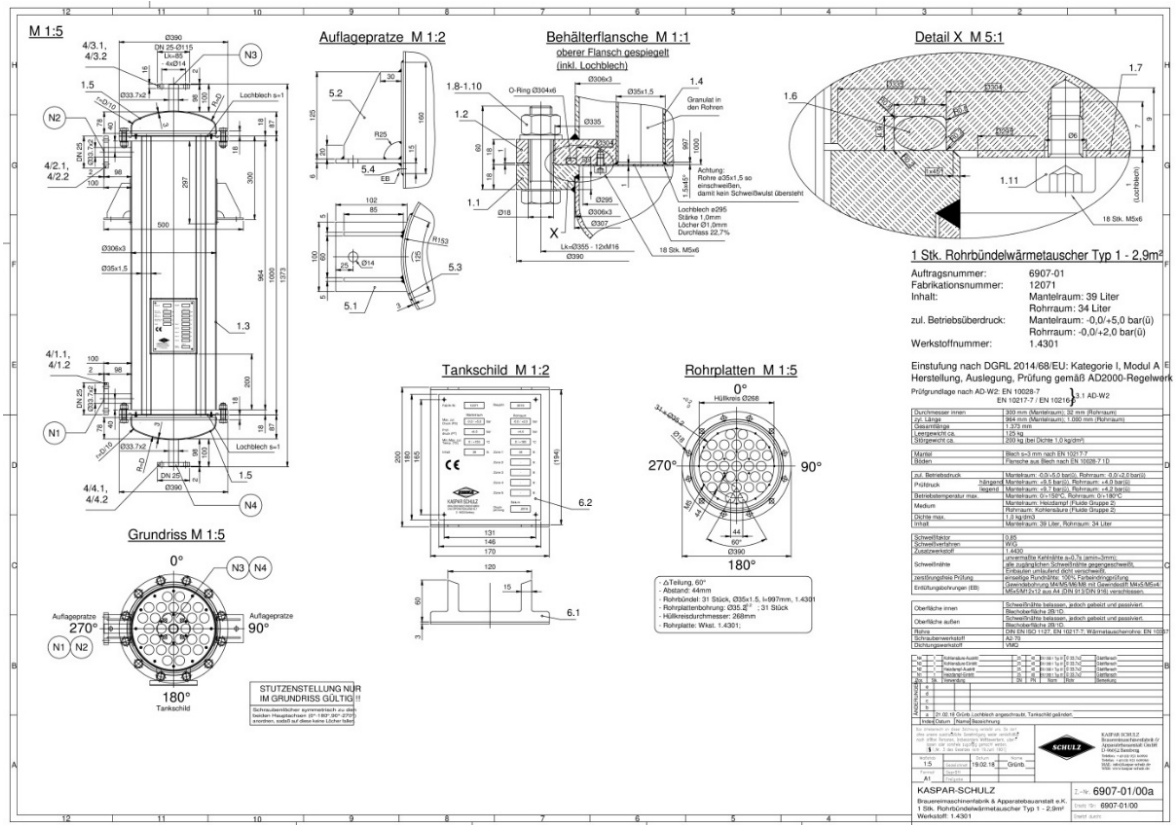


Abbildung 22: Ausgearbeiteter Rohrbündelwärmetauscher DN32.



Abbildung 23: Siebplatte im Reaktor über Rohrbündel.

3.1.3.2.2 Heiz- und Kühltechnik

Um beide Reaktoren mit Heiß- und Kaltwasser zu versorgen wurde eine Verrohrung entwickelt, die mit minimalem Bauteilaufwand ein Maximum an Prozessführungen erlaubt. Dadurch ist es möglich, beide Reaktoren unabhängig zu heizen, zu kühlen bzw. in beiden

Reaktoren Teilprozesse gleichzeitig auszuführen. Vier 3/2 Wegeventile gewährleisten die Verteilung des Wärme-/ beziehungsweise Kälteträgers zu den Reaktoren. Die Auswahl der Ventile stellt sicher, dass ein Absperren des Mantelraumes verhindert wird und beim Abkühlen des Kühlwassers ein Unterdruck erzeugt wird. Als Puffer für Temperatur- und Druckschwankungen wurde im Kaltwasser- als auch Heißwasserkreislauf ein Ausgleichsbehälter vorgesehen.

Ein ursprünglich geplanter Sonder-Kältetrockner wurde durch einen handelsüblichen Kältetrockner der Firma Käser getauscht, um die nötige niedrige Luftfeuchtigkeit für Zeolith zu einem günstigeren Preis-/Leistungsverhältnis zu gewährleisten.

3.1.3.2.3 Ventiltechnik

Wegen der verschiedenen Anforderungen der Adsorbentien Zeolith und Cellulose wurde die Ventiltechnik in der Anlage gezielt ausgelegt. Magnetventile wurden in Edelstahlausführung eingesetzt, welche hohe Konzentrationen an CO₂ bei hoher Luftfeuchtigkeit und moderaten Temperaturen zwischen 0 und 60 °C führen können. Magnetventile in Messingausführung wurden ausschließlich zur Gasdosage aus Gasflaschen genutzt, da hier niedrige Luftfeuchtigkeiten auftreten. Pneumatische Schrägsitzventile wurden in Edelstahlausführung in den Leitungen verwendet, da sie hohe an CO₂-Konzentrationen bei hoher Luftfeuchtigkeit und hohen Temperaturen bis zu 100 °C führen können. In beiden Heizkreisläufen wurden pneumatische Dreiwegeventile in Edelstahlausführung verwendet, da hier Wasser bei Temperaturen bis 100 °C geführt werden muss.

3.1.3.2.4 Pumpentechnik

Bei der Pumpentechnik wurde eine Membranpumpe zur Förderung des Gasgemischs zu den Reaktoren gewählt, da hier kontinuierlich geringe Drücke erzielt werden müssen. Der Anlage nachgeschaltete Kompressor zur Verdichtung des CO₂ hingegen wurde als Kolbenpumpe ausgeführt, die bis zu 6,2 bar Überdruck kontinuierlich fördern kann.

3.1.3.2.5 Sensortechnik

Zur Aufnahme der Prozessbedingungen wurden alle Sensoren in digitaler Ausführung gewählt. Das Gasgemisch der Zuluft wird durch einen Feuchtesensor, Sauerstoffsensor, CO₂-Sensor sowie einer Luftmengenmessung analysiert. Die aufgereinigten Gasströme werden nach den Reaktoren über die Sauerstoff- sowie CO₂-Konzentration sowie dem Volumenstrom analysiert.

3.1.3.2.6 Steuerungstechnik

Zur vollautomatischen Prozesssteuerung wurden alle Sensoren und Ventile zur Prozesseinheit einer Beckhoff-Steuerung im Schaltschrank zusammengeführt. Die Soll-Parameter zum Weiterschalten der Prozessschritte können dort manuell hinterlegt werden um die Flexibilität der Modellanlage im F&E-Betrieb zu gewährleisten.

3.1.3.2.7 Schutztechnik

Als Schutzeinrichtungen sind beide Reaktoren sowie der Puffertank gegen Überdruck gesichert. Die Vakuumabsicherung der Reaktoren erwies sich allerdings als nicht notwendig, da die Rohrseite der Reaktoren bis zum absoluten Vakuum stabil ist und ein geringer Unterdruck für die Desorption hilfreich ist..

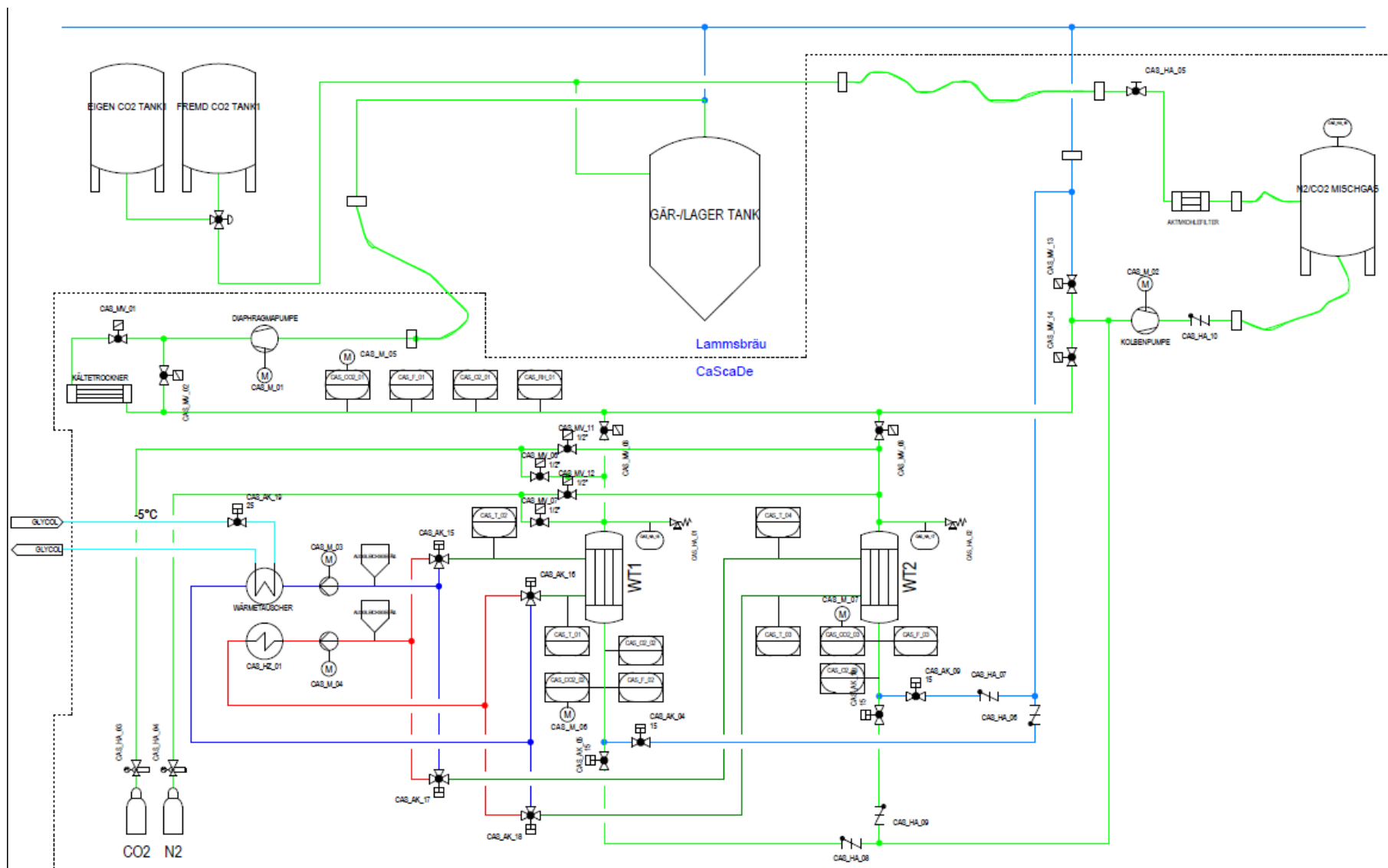


Abbildung 24: Anlagen- und Einbindungsschema.

3.1.3.3 Fertigung

Nach Fertigstellung der Fließbilder, sowie Auslegung der Komponenten wurde die Anlage per 3D-CAD Konstruktion am Rechner entworfen und die Layouts technologisch geprüft und frei gegeben sowie gefertigt.

Der Aufbau der Modellanlage wurde dabei intensiv durch die technologische Abteilung betreut um einen letzten technischen Feinschliff vornehmen zu können. Im Folgenden wird die Modellanlage im finalen Layout dargestellt (Abbildung 25) sowie die einzelnen Anlagenbauteile zugeordnet und beschrieben (Tabelle 7).

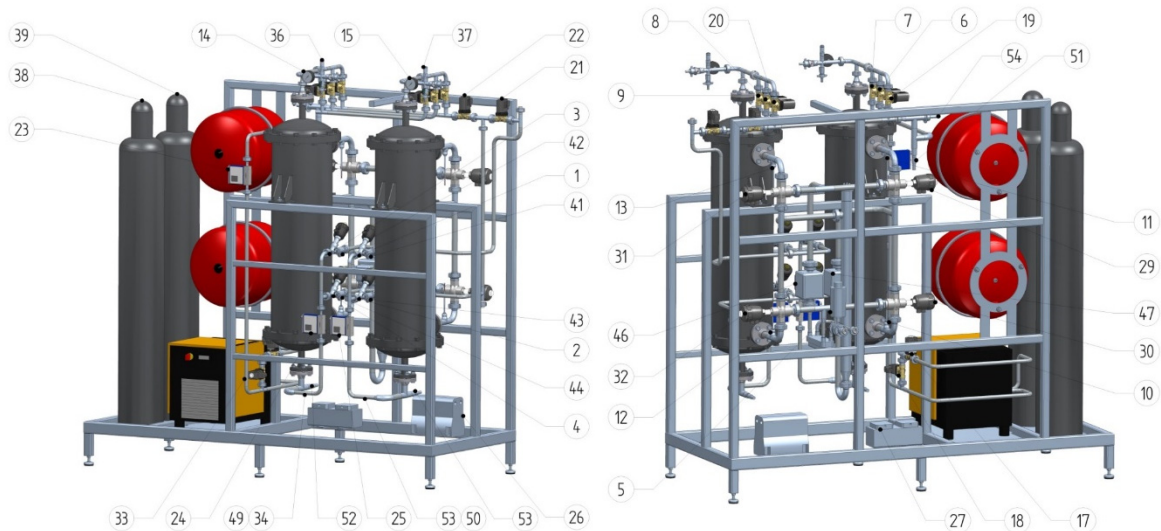


Abbildung 25: Vorder- und Rückansicht der Modellanlage.

Tabelle 7: Komponenten der Modellanlage.

Nr.	Name	Beschreibung	Bezeichnung
1	CAS_AK_04	CO2 Auslauf Reaktor 1	Schrägsitzventil Typ 2000 VA DN15
2	CAS_AK_05	CO2 Auslauf Reaktor 1	Schrägsitzventil Typ 2000 VA DN15
3	CAS_AK_09	CO2 Auslauf Reaktor 2	Schrägsitzventil Typ 2000 VA DN15
4	CAS_AK_10	CO2 Auslauf Reaktor 2	Schrägsitzventil Typ 2000 VA DN15
5	CAS_AK_19	Kühlwasser Eintritt	Zw-fl-Scheibenv. S-S DN 25 pneum.
6	CAS_MV_06	CO2 Spülen	Magnetventil
7	CAS_MV_07	N2 Spülen	Magnetventil
8	CAS_MV_11	CO2 Spülen	Magnetventil
9	CAS_MV_12	N2 Spülen	Magnetventil
10	CAS_T_01	Temperatur Einlauf Reaktor 1	Einsteck-Widerstandsthermometer
11	CAS_T_02	Temperatur Auslauf Reaktor 1	Einsteck-Widerstandsthermometer
12	CAS_T_03	Temperatur Einlauf Reaktor 2	Einsteck-Widerstandsthermometer

13	CAS_T_04	Temperatur Auslauf Reaktor 2	Einsteck-Widerstandsthermo- meter
14	CAS_HA_16	Manometer Reaktor 1	Manometer, VA, glyz.gefüllt NG 63
15	CAS_HA_17	Manometer Reaktor 2	Manometer, VA, glyz.gefüllt NG 63
16	CAS_HA_18	Manometer Puffertank	Manometer, VA, glyz.gefüllt NG 63
17	CAS_MV_01	Absperrung Kältetrockner	Magnetventil
18	CAS_MV_02	Bypass Kältetrockner	Magnetventil
19	CAS_MV_03	Zulauf Reaktor 1	Magnetventil
20	CAS_MV_08	Zulauf Reaktor 2	Magnetventil
21	CAS_MV_13	Abluft Austritt	Magnetventil
22	CAS_MV_14	Absperrventil CO2 Rücklauf	Magnetventil
23	CAS_F_01	Durchfluss Seitenkanalverdichter	Durchflussmessgerät
24	CAS_F_02	Durchfluss Auslauf Reaktor 1	Durchflussmessgerät
25	CAS_F_03	Durchfluss Auslauf Reaktor 2	Durchflussmessgerät
26	CAS_M_02	Kolbenpumpe	E160 N42XBML5XX
27	CAS_M_01	Diaphragmapumpe	EMK 4360/ 4-12 bH
28		Anschluss CO2 Zuluft Tank	Gewindestutzen
29	CAS_AK_15	Auslauf Kühl-/Heizmedium Reak- tor 1	Dreiwegeventil
30	CAS_AK_16	Einlauf Kühl-/Heizmedium Reak- tor 1	Dreiwegeventil
31	CAS_AK_17	Auslauf Kühl-/Heizmedium Reak- tor 2	Dreiwegeventil
32	CAS_AK_18	Einlauf Kühl-/Heizmedium Reak- tor 2	Dreiwegeventil
33	CAS_CO2_01	CO2 Gehalt	CO2 Messgerät
34	CAS_CO2_02	CO2 Messung Auslauf Reaktor 1	CO2 Messsonde
35	CAS_CO2_03	CO2 Messung Auslauf Reaktor 2	CO2 Messsonde
36	CAS_HA_01	Überdrucksicherung Reaktor 1	Überdrucksicherung
37	CAS_HA_02	Überdrucksicherung Reaktor 2	Überdruckventil
38	CAS_HA_03	Druckminderer CO2 Spülen	Druckminderer
39	CAS_HA_04	Druckminderer N2 Spülen	Druckminderer
40	CAS_HA_05	Absperrventil CaScaDe Auslauf	Kugelhahn
41	CAS_HA_06	Rückschlagventil Abluft Reaktor 2	Rückschlagventil
42	CAS_HA_07	Rückschlagventil Abluft Reaktor 2	Bürkert
43	CAS_HA_08	Rückschlagventil CO2 Reaktor 1	Bürkert
44	CAS_HA_09	Rückschlagventil CO2 Reaktor 2	Bürkert
45	CAS_HA_10	Rückschlagventil Kompressor	Rückschlagventil
46	CAS_M_03	Motor Pumpe Kaltwasser Kreis- lauf	Motor Pumpe Kaltwasser
47	CAS_M_04	Motor Pumpe Heisswasser Kreis- lauf	Motor Pumpe Heisswasser
48	CAS_M_05	Pumpe CO2 Messung Einlauf	Membranpumpe
49	CAS_M_06	Pumpe CO2 Messung Reaktor 1	Membranpumpe
50	CAS_M_07	Pumpe CO2 Messung Reaktor 2	Membranpumpe

51	CAS_O2_01	Sauerstoffkonzentration Zuluft	Sauerstoffmessung
52	CAS_O2_02	Sauerstoffkonz. Auslauf Reaktor 1	Sauerstoffmessung
53	CAS_O2_03	Sauerstoffkonz. Auslauf Reaktor 2	Sauerstoffmessung
54	CAS_RH_01	Feuchtegehalt Zuluft	Feuchtemessung

3.1.4 Aufbau und Betrieb der Modellanlage

3.1.4.1 Anlageneinbindung

Für die Anlageneinbindung bei der Neumarkter Lammsbräu kommen folgende Alternativen in Betracht:

3.1.4.1.1 Zentrale Einbindung im CO₂-Schutzraum

Diese Möglichkeit wurde bisher nicht getestet. Grundsätzlich sollte verfahrenstechnisch ermittelt werden, ob und in welcher Weise die Modellanlage als CO₂-Wäscher vor Einspeisung in eine CO₂-Rückgewinnungsanlage mit Verdichter und Verflüssiger eingesetzt werden könnte.

3.1.4.1.2 Dezentrale Einbindung der Modellanlage im Gär- und Lagerkeller

Die Pilotanlage wird im Vorhaben im Gär- und Lagerkeller Nr. 4 der Neumarkter Lammsbräu betrieben. Er besteht aus 10 zylindronischen Tanks mit einem Gesamtfassungsvermögen von ca. 7.000 hl.

Das Einfahren der Pilotanlage gelang nach Anschluss an die CO₂-Hauptleitung erfolgreich. Aktuell erfolgt der Anlagenbetrieb zur Gewinnung und Reinigung der Abluft-Kohlensäure. Dabei werden Tanks mittels Luftgebläse CO₂-frei ausgeblasen, um bei der anschließenden alkalischen Reinigung eine Neutralisation der eingesetzten Natronlauge zu vermeiden.

Die im Projekt entwickelte und aufgebaute Pilotanlage verringert dadurch bereits heute die CO₂-Emission der Braustätte.

3.1.4.1.3 Einsatz von Mischgas in der Brauerei

Das über die Pilotanlage zurück gewonnene CO₂ ist praktisch sauerstofffrei und wird in einem Vorratstank gepuffert. Das Gas aus diesem Vorratstank kann z.B. zur Sauerstoff-Entgasung der Kieselgurdosage bei der Bierfiltration verwendet werden.

Limitierender Faktor ist hier die Größe des Puffertanks, der hier deshalb Verwendung finden kann, weil der CO₂-Verbrauch in dieser Anwendung relativ gering ist.

Bei einer weiteren Verwendung des aus der Anlage erzeugten CO₂, z.B. zur Entgasung unseres Produktionswassers wäre eine Nachverdichtung und Verflüssigung nötig, um die benötigte Gasmenge wirtschaftlich lagern und bevorraten zu können.

3.1.4.2 Anlageaufbau

3.1.4.2.1 Aufbau der der CO₂-Rückgewinnungsanlage

Das Hauptmodul der Pilotanlage, sowie der beige stellte mobile Drucktank wurde von Mitarbeitern der Neumarkter Lammsbräu sowie Kaspar-Schulz in den neuen Lagerkeller der Brauerei passgenau eingebracht (Abbildung 26).

Nach Einbringen sowie Ausrichtung der Anlage wurden die Anschlüsse Druckluft sowie Kaltwasser angeschlossen. Die Energieversorgung erfolgt durch ein handelsübliches 32 Ampere Starkstromkabel. Da die Anlage vorverrohrt und in modularer Bauweise gefertigt wurde, konnte Sie innerhalb von nur zwei Stunden eingebracht und angeschlossen werden. Eine Festverrohrung sowie längere Montagearbeiten im Lagerkeller waren nicht notwendig. Durch die wandseitige Aufstellung neben bestehenden Paneelen wurde zudem ein nur minimaler Platzbedarf benötigt, welcher den Arbeitsraum der Mitarbeiter im Lagerkeller nicht beeinträchtigt (Abbildung 27).



Abbildung 26: Einbringung der Pilotanlage.



Abbildung 27: Aufstellung / Betrieb der Modellanlage.



Abbildung 28: Aufstellung der Modellanlage im Gärungskeller 4: Seitenansicht (A), Frontansicht (B).

3.1.4.2.2 Befüllung der CO₂-Rückgewinnungsanlage

Zur Befüllung der Modellanlage mit Cellulosematerial wurden 40L der PEI-Cellulosematerialien nach der optimierten Methode hergestellt. Dazu wurde mikrofibrillierte Cellulose im Verhältnis 1:1 in Wasser gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt und SDS und FIF-400 (Arbocel) hinzugefügt. Nach dem Schäumen wurde das überschüssige Wasser durch Vakuumfiltration bei 600-700 mbar abgetrennt und zurückbleibende Schaum bei 70 °C im Ofen getrocknet. Dies Pellets wurden anschließend mittels der Stabvorrichtung in den Rohrbündelreaktor mit DN 32 mit einem Arbeitsbedarf von ca. 5 h eingebracht (Abbildung 29 (A,B)).

Bei der Befüllung des zweiten Reaktors Rohrdurchmesser DN25 mit Zeolith wurden wurden ca. 15 kg durch Schütten mit einem Arbeitsbedarf von ca. 3 h eingebracht (Abbildung 29 (C,D)).



Abbildung 29: Befüllung der Rohrbündelreaktoren mit den Adsorbentien: (A,B) Cellulosematerial; (C,D) Zeolith.

3.1.4.3 Anlagenbetrieb

Für den Anlagenbetrieb bei der Neumarkter Lammsbräu wurde die Steuerung derart adaptiert, dass im F&E-Betrieb getaktete Prozessschritte als Schrittketten hintereinander ausführt

werden (siehe Tabelle 8). Die Weberschaltkriterien können dabei flexibel angepasst werden.

Die Schrittketten beider Reaktoren sind gekoppelt und laufen asynchron im Heiz-/ Kühlbetrieb.

Tabelle 8: Schrittkette und Weberschaltkriterien bei der Automatisierung der Pilotanlage. (TT, UU, VV, WW, XX, YY, ZZ: Variable Weberschaltbedingungen) (vg. Weberschaltkriterium mit Tabelle 7).

Schritt	Bezeichnung	Weberschaltkriterium	~Dauer
1	Vorkühlen	CAS_T_01 < TT °C	5 min
2	Adsorption CO2	CAS_CO2_02 > UU %	25 min
3	Spülen Reaktor	CAS_O2_02 < VV %	3 min
4	Heizen Reaktor	CAS_T_01 > WW °C	30 min
5	Desorption CO2	CAS_F_02 < XX l/min	10 min
6	Spülen Reaktor	Dauer > YY sec	0,5 min
7	Kühlen Reaktor	CAS_T_01 < ZZ °C	30 min

Voraussetzung für das Starten der Schrittkette ist die Zusammensetzung des Gasgemischs in der Zuluft. Folgende Prozesse sind daher unabhängig von der Schrittkette:

- Bei Übersteigen des Luftfeuchtigkeitsgrenzwertes wird der Gasstrom abgeblasen, um das Adsorbens Zeolith zu schützen. Beim Celluloseadsorbens entfällt dieser Schutzmechanismus, da höhere Luftfeuchtigkeit die CO₂-Adsorption fördert.
- Bei geringem Sauerstoffgehalt wird der Gasstrom direkt auf den Puffertank geleitet, da die Reinheit des Kohlenstoffdioxids für die Anwendung erreicht ist.
- Bei Füllung Puffertank über >7,5 bar Innendruck wird die Anlage außer Betrieb genommen.

Im Regelbetrieb liegt ein Gasgemisch mit einer Feuchtigkeit von 30 - 60 % rel. Feuchte vor. Die Feuchte wird durch den Zuluft-Sensor CAS_RH_01 (vgl. Tabelle 7) analysiert.

Beim Betrieb der Anlage mit Zeolith wird der Luftstrom über einen Lufttrockner (Kältetrockner) geführt. Hierbei wird der Feuchtegehalt auf 10-30% r.F. gesenkt.

Beim Betrieb der Anlage mit Cellulosematerial als Adsorbens wird feuchte Zuluft benötigt. Daher wird der Luftstrom am Trockner vorbeigeführt. Sollte der Luftstrom über einen variabel einzustellenden Feuchtegehalt steigen, wird die Zuluft nicht auf die Reaktoren geleitet, sondern an der Anlage vorbeigeführt, bis der Feuchtegehalt ausreichend gesunken ist.

Neben der Gasfeuchtigkeit wird, wie in Tabelle 7 vermerkt, der Kohlenstoffdioxidgehalt, Sauerstoffgehalt (CAS_O2_01) sowie der Volumenstrom (CAS_F_01) der Zuluft analysiert. Sollte der Sauerstoffgehalt unter einen vorzugebenden Wert von ca. 0,2% sinken, wird das reine Gas direkt auf den CO₂-Puffertank geleitet. Sollte der Sauerstoffgehalt über diesem Wert liegen wird das Mischgas zur Aufreinigung auf die Reaktoren geleitet und die Schrittkette abgearbeitet.

Im Regelbetrieb beginnt der Reaktorzyklus mit der Adsorption des CO₂. Die Vorkühlung kann hierbei variabel festgelegt werden und liegt in der Regel bei 15-25°C. Bei der Adsorption des Gases entsteht Adsorptionswärme, weshalb der Reaktor während dieses Schrittes gekühlt werden muss. Abbildung 30 zeigt den Temperaturanstieg des Reaktors im Adsorptionsschritt deutlich. Während der Adsorption werden sowohl der Kohlenstoffdioxid- (CAS_CO2_02/03) als auch der Sauerstoffgehalt (CAS_O2_02/03) der Abluft analysiert. Die während der Adsorption entstehende Abluft wird über das Ventil CAS_AK_04/09 abgeführt. Sobald das Adsorptionsmittel mit CO₂ gesättigt ist, zeigt sich ein Anstieg des CO₂-Gehaltes in der Abluft, wie an der CO₂-Ganglinie in Abbildung 30 sichtbar ist. Überschreitet die Konzentration den zu definierenden Grenzwert wird der Adsorptionsschritt beendet. Bei den durchgeführten Versuchen hat sich eine CO₂-Konzentration von 45 % als Weiterschaltbedingung bewährt.

Nach der Adsorption wird der Reaktor mit reinem CO₂ über das Magnetventil CAS_MV_06/11 gespült, um den Sauerstoff aus dem Reaktor zu verdrängen. Das Spülen wird durchgeführt bis der Sauerstoffgehalt der Abluft unter 1 % fällt.

Um das gebundene CO₂ zu entbinden wird der Reaktor darauffolgend über den Heizkreislauf und das Heizelement CAS_HZ_01 auf 98°C aufgeheizt. Das Aufheizen des Reaktors nimmt dabei ca. 25-30 min in Anspruch. Die Temperatur wird darauf zur vollständigen Desorption des CO₂ konstant gehalten. Wie Abbildung 30 zu entnehmen ist, nimmt der Austrittsluftstrom des CO₂ mit zunehmender Adsorptionsdauer ab. Sinkt der Volumenstrom unter den zu definierenden Grenzwert - im dargestellten Prozess 15 l/min - ist die Desorption abgeschlossen und das CO₂ weitestgehend ausgetrieben.

Im nächsten Schritt werden die Ventile am Austritt des Reaktors (CAS_AK_05/10) geschlossen und mit der Kühlung begonnen. Durch einen im Kühlkreislauf verbauten Wärmetauscher kann das Adsorbens innerhalb von ca. 20-30 min auf den festzulegenden Wert von etwa 20-25°C gekühlt werden. Die Temperatur der Reaktoren wird sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen über die Temperaturen des Energieträgers im Auslauf des Mantelraums (CAS_T_02/04) der Rohrbündelwärmetauscher gemessen.

Nach Abschluss der Kühlung startet die Schrittkette wieder direkt mit Schritt 2, der Adsorption von CO₂ aus dem Gasgemisch der Zuluft.

Im Zuge einer Optimierung der Automation wurden die beiden Reaktoren des Pilotaufbaus synchronisiert. Hierbei werden die Schrittketten der Rohrbündelwärmetauscher so getaktet, dass die Schritte „Kühlen Reaktor“ sowie „Heizen Reaktor“ parallel ablaufen. Dabei kann durch eine Kreislaufschaltung der vier Dreiwegeventile CAS_AK_15/16/17/18 der Energieträger gemischt und somit die Energie zwischen den Reaktoren getauscht werden. In der Folge können im Betrieb 50% des Kühlwassers sowie der Heiz-Energie eingespart werden.

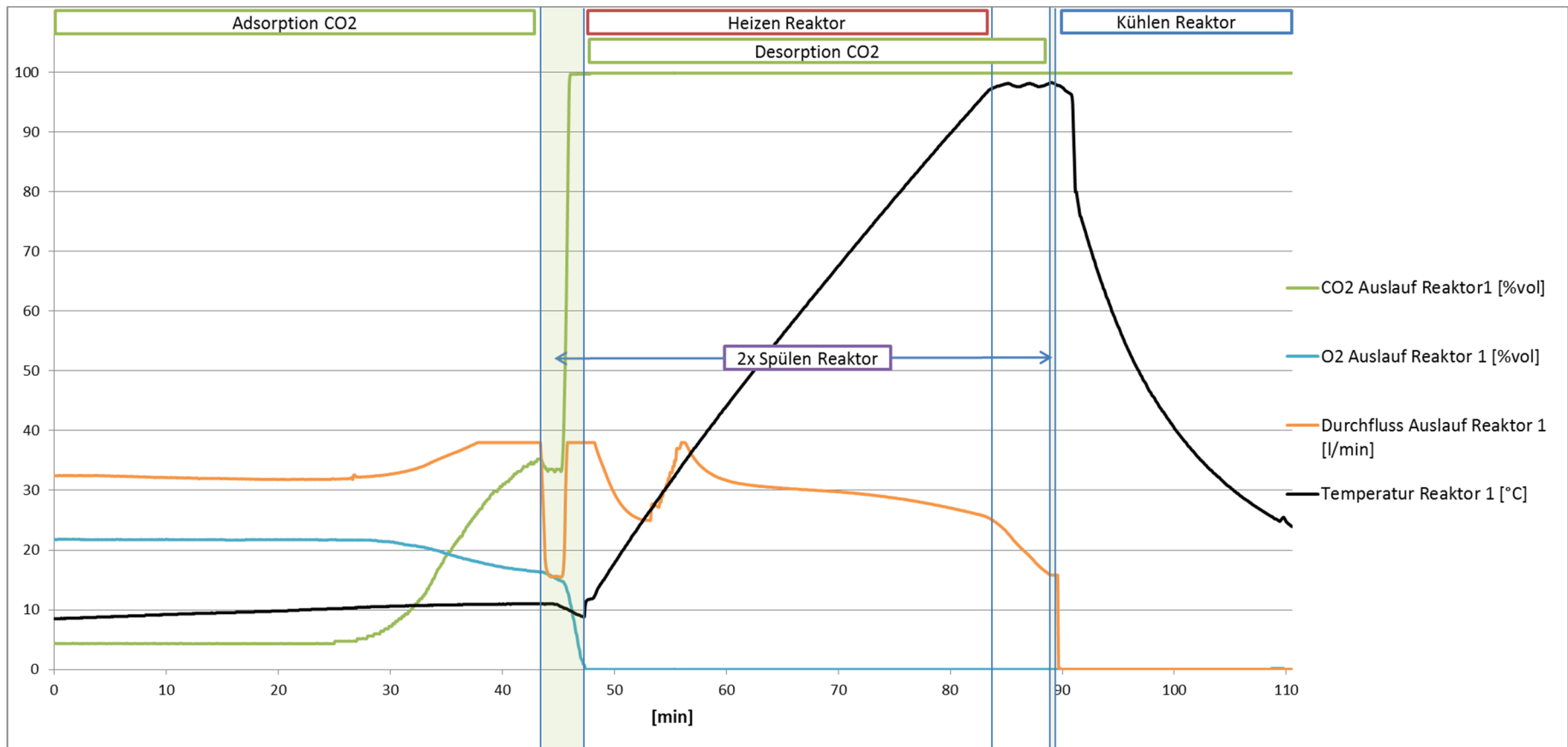


Abbildung 30: Exemplarischer Prozessablauf im Pilotbetrieb.

3.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Entwicklung eines biologisch nachhaltigen Adsorbens war mit dem Cellulosematerial fortschrittlich. Zwar liegt die massenspezifische CO₂-Kapazität nur bei max. 1,56 mmol/g und somit unter dem gesetzten Ziel von 2,5 mmol/g, aber im Vergleich zum Stand der Technik sind die volumenspezifischen CO₂-Kapazitäten jedoch 2-3x höher als die von bekannten Cellulose/Amin-Adsorbentien. Eine Optimierung gilt es hier vor allem hinsichtlich der Stabilität der CO₂-Kapazität über mehrere Zyklen und bzgl. der Materialdichte zu erreichen. Der Zeolith 13XBFK konnte als Adsorbens die Projektanforderung nahezu vollständig erreichen, jedoch fehlt hier der Aspekt der biologischen Abbaubarkeit.

Das Verfahrenskonzept aus dem Scale-up konnte für die Modellanlage nahezu übernommen werden. Während der Desorption wurde auf das Trägergas N₂ verzichtet, welches im Versuchsstand dazu diente das CO₂ vollständig vom Adsorbens zu desorbieren. Da die im Aufbau der Modellanlage befindliche Pumpe ein Unterdruck in den Reaktoren erzeugt, welches das Adsorptionsgleichgewicht auf die Seite der CO₂-Desorption verschiebt, kann schon so eine nahezu vollständige Desorption des CO₂ generiert werden. Dennoch sollte ein Spülprozess mit N₂ nach *n*-Zyklen nach der Desorption durchgeführt werden, da eine vollständige Regenerierung der Schüttung nötig ist. Generell wäre ein Test des Spülens mit N₂ unter dem F&E-Aspekt interessant, um die mögliche Restbeladung einer Desorption quantitativ zu bestimmen. Die Spülprozesse mit N₂ und CO₂, um die Reinheit des Desorptionsgasstromes zu gewährleisten, wurden in der Modellanlage etabliert. Wobei der Spülprozess mit N₂ evtl. zukünftig entfallen kann, da er im Pilotmaßstab keinen Einfluss auf die Rückgewonnene CO₂-Qualität hat. Während der ersten Versuche in der Modellanlage wurde festgestellt, dass ein Spülen der Kolonne mit CO₂ absolut ausreichend und effizient ist. Durch bereits geringe Spülzeiten und Mengen (60 Liter Spül-Gas je 1125 Liter adsorbiertes Gas) kann Sauerstoff vollständig aus dem Desorptionsgas entfernt werden, zudem besteht keine Verunreinigung des Kohlenstoffdioxids mit Stickstoff.

Der Temperaturbereich der Desorption wurde im Modellanlagenbetrieb auf 40-98 °C angepasst. Das Optimum für den Temperaturbereich des Spülprozess sollte noch im Bereich von 30-40°C gefunden werden. Laut TGA Ergebnissen eines mit CO₂ beladenen Zeolithen beginnt die Desorption des CO₂ frühestens bei 70 °C, unter dem Einsatz von Unterdruck, ist dies schon bei 40 °C möglich, so dass dies die maximal mögliche Temperatur ist um O₂ auszutragen. Es ist zu überlegen ob N₂ als Spülgas bei Raumtemperatur geeignet ist. Die O₂-Desorption ist der CO₂-Desorption vorgelagert, so dass nur ein geringer Verlust des adsorbierten CO₂ in Kauf genommen werden müsste. Damit wäre der Verlust an CO₂ bei Spülprozessen eliminiert.

Der Druck und die Temperatur war bei der Desorption im Versuchsstand maßgeblich für die Öffnung der Kolonnenventile, zurzeit werden diese in der Modellanlage über die CO₂-Qualität und den Volumenstrom gesteuert. Jedoch wäre ein Einbringen von Drucksensoren zur Bestimmung des Systemdrucks und zur Berechnung der CO₂-Kapazität hinsichtlich des F&E-Aspektes sinnvoll. Weiterhin ist zu evaluieren, ab wieviel Zyklen das Zeolithbett vollständig bei mindestens 220 °C und maximal 320 °C regeneriert werden sollte. Bis zum

Ende der Inbetriebnahme Phase der Modellanlage, welche etwa 15 Zyklen je Reaktor umfasste, konnte keine Erschöpfung des Zeolithen beobachtet werden. Allerdings sollte dieser Punkt im weiteren Verlauf des Betriebs im Auge behalten werden.

Leider wurde bei den Versuchen mit dem Cellulose Material festgestellt, dass die Funktion dieses Materials in der Modellanlage unzureichend ist. Zum einen kam es zu massivem Feuchteintrag in die Sensoren Technik, welche die Abluft der Reaktoren analysieren sollte. Dies führte insbesondere zum Ausfall des Durchflusssensors. Zum anderen konnte festgestellt werden, dass die CO₂ Adsorption und somit die Aufnahmefähigkeit von Anfang an sehr gering war. Verglichen mit Adsorptionszeiten von ca. 25 bis 30 Minuten beim Zeolithen betrug diese bei dem bereitgestellten Cellulose Material lediglich 5-10 Minuten. Mit steigender Zykluszahl sank die Adsorptionszeit sogar unter 5 Minuten. Nach mehreren Versuchsreihen und Wochen wurde der Reaktor geöffnet und es konnte bereits ein leichter Schimmelbefall an der Oberfläche der Cellulose / Rohrbündel festgestellt werden. Darauf wurde das Material aus den Rohren mit dem bereitgestellten Werkzeug entfernt und die gereinigte Kolonne ebenfalls mit Zeolith gefüllt.

Mit dem Zeolith als Adsorbens konnte je Zyklus und Reaktor der Drucktank (250 Liter Inhalt) mit ca. 4,5 bar CO₂ gefüllt werden. Dies entspricht etwa 1.125 Litern CO₂ bei atmosphärischem Druck. Je Reaktor wurden ca. 15 kg Zeolith in die Rohrbündel als Adsorbens eingebracht. Daraus ergab sich ein CO₂ Aufnahmevermögen von ca. 3,35 mmol/g. Dies stimmt mit den im Versuchsstand bestimmten Werten überein und bestätigt die Umsetzbarkeit und Effektivität von Zeolith als CO₂-Adsorbens. Hilfreich für die hohen Ausbeuten ist insbesondere die Erzeugung von Unterdruck, bei der Desorption von CO₂ in den Rohrbündeln, durch die Druckerhöhungspumpe CAS_M_02. Bei den Versuchen konnte eine hohe Reinheit des wiedergewonnenen CO₂ erzielt werden. Die Analyse des gewonnenen CO₂ zeigte eine Konzentration von 99,9 %, wie auch in Abbildung 30 deutlich wird, wodurch eine zukünftige Weiterverwendung in der Brauerei gegeben ist. Jedoch sollte zur Gewährleistung der Qualität des Gases hinsichtlich der Lebensmitteltauglichkeit noch einmal extern überprüft werden.

Der Einsatz der Modellanlage zur Rückgewinnung der abgeblasenen CO₂ aus den Drucktanks konnte aus Platzgründen im Drucktankbereich nicht realisiert werden. Beim jetzigen Aufstellort der Modellanlage muss der Vorrattank erst zum Einsatzort Kieselgurdosage verbracht und dort angekoppelt werden. Eine Einweisung des Brauereipersonals zum Betrieb der Modellanlage konnte bisher nicht umgesetzt werden.

3.3 Bewertung der Vorhabensergebnisse

Die jetzigen Rückgewinnungsergebnisse aus der Modellanlage liefern die Bestätigung des im Projekt entwickelten Verfahrens. In Bezug auf die Reinheit des gewonnenen Gases und damit der Einsatzfähigkeit, besteht keine Einschränkung in der Brauerei. Lediglich die CO₂-Menge die in der jetzigen Projektierung der Modellanlage gespeichert und wiedergewonnen werden kann, eignet sich nur bedingt für Einsätze im Betrieb der Neumarkter Lammsbräu.

Es fehlt daher eine Detailbetrachtung um die Grenzen der Modellanlage und des Verfahrens zu testen: Aufnahme unterschiedlicher Abgasströme, Test der CO₂-Qualität aus dem Puffertank hinsichtlich der Verwendung in der Lebensmittelindustrie, Verwendung als Pen-delleitung, Eingliederung der Anlage in die bestehenden Brauereirückgewinnungsverfahren

(Bspw. Ersatz bestehender Aktivkohlefilter). Diese Detailbetrachtung ist jedoch nötig, denn trotz der dargestellten hohen Effizienz der Modellanlage ist Sie dennoch, in ihrer als Modellanlage konzipierten Konstruktion, zu unwirtschaftlich für industrielle Anwendungen. Insbesondere die Kosten für die Rohrbündelwärmetauscher, sowie die Vielzahl an Sensoren in der Modellanlage, machen einen wirtschaftlichen Vertrieb unmöglich. Durch die Erkenntnisse aus dem Pilotaufbau sowie dem Modellbetrieb können jedoch wertvolle Erkenntnisse gewonnen werden, um die Kosten für die Produktion CO₂ adsorbierender Anlagen zu senken und somit die Technologie wirtschaftlich zu machen sowie schließlich in den Markt als Innovation einzuführen.

Durch den Betrieb einer auf die Verbrauchsanforderungen der Brauerei ausgelegten Anlage könnten nicht nur wie bisher die aus der Gärung entstehende Kohlensäure aufgefangen und aufbereitet werden, sondern auch das gesamte Kohlensäure/Luftgemisch aus allen Produktionsprozessen (Lager- und Drucktankkeller), bei welchen die Austreibung von Kohlensäure nötig ist. Die bereits gewonnene Reinheit des CO₂ aus der Modellanlage ist ausreichend und könnte für alle bisher gängigen Verwendungen in der Brauerei eingesetzt werden. Auch hier gilt es zu ermitteln, ob ein wirtschaftlicher Betrieb nur durch eine nachgeschaltete Verdichtung und Verflüssigung des Gases möglich ist.

3.4 Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse während und im Nachgang des Projektes sicher zu stellen wurden eine Reihe von Maßnahmen – von Fachpublikationen angefangen über die Teilnahme an Fachtagungen, Präsentationen und Webauftritt bis hin zur Pressearbeit – ergriffen. Diese Maßnahmen sind im Folgenden zusammenfassend dokumentiert.

3.4.1 Präsentationen

Vorträge und Präsentationen auf Fachkonferenzen und -tagungen:

- Internationale Fachmesse Material Experience (MatX 2018), Nürnberg, 27-28.06.2018.
- 4th International Conference on Biobased Materials and Composites (ICBMC 2017), Nantes/France, 29.-31.01.2017.
- Messestand und Posterpräsentation
Woche der Umwelt, Schloss Bellevue, Berlin, 07.-08.06.2016.



Abbildung 31: Präsentation auf der Woche der Umwelt 2016.

3.4.2 Publikationen

Aus dem Projekt entstandene Publikationen in der Fachpresse:

- Gensel, Julia; Hager, L.; Helmlinger, Lars; Weinbrenner, M.; Zhu, Yejun; Neumeyer, Thomas; Strube, Franziska; Thäter, Stefan; Rosemann, Bernd; Altstädt, Volker: CO₂ Capture / Utilization Materials. Material Experience (MatX 2018), Nürnberg, 27.-28.06.2018.
- Helmlinger, Lars; Zhu, Yejun; Gensel, Julia; Neumeyer, Thomas; Thäter, Stefan; Strube, Franziska; Bauer, Christoph; Rosemann, Bernd; Altstädt, Volker: Application of Amine-Functionalized Cellulose Foam for CO₂ Capture and Storage in the Brewing Industry. In: Journal of Renewable Materials Bd. 6 (2018) Heft 3. - S. 219-225, 2018.
- Zhu, Yejun; Gensel, Julia; Helmlinger, Lars; Neumeyer, Thomas; Thäter, Stefan; Strube, Franziska; Bauer, Christoph; Rosemann, Bernd; Altstädt, Volker: Application of Amine-functionalized Cellulose Foam for CO₂ Capture and Storage in Brewery Industry. In: INRA (Hrsg.): 4th International Conference on Biobased Materials and Composites: Book of Abstracts - Nantes, 2017. - S. 77, 2017.
- Rosemann, Bernd; Thäter, Stefan; Höfling, Felix: CO₂ Recovery: lowering costs and protecting the environment. In: Brauwelt international (2016) Heft 6. - S. 407-410, 2016.
- Rosemann, Bernd; Thäter, Stefan; Höfling, Felix: CO₂ Recovery: CO₂-Rückgewinnung: Innovatives Rückgewinnungsverfahren soll Kosten und Umweltbelastung verringern. In: Brauwelt Bd. 2016 (2016) Heft 42. - S. 1220-1223, 2016.

3.4.3 Medienberichterstattungen

In folgenden sind die Berichterstattungen von Dritter Seite, die den Antragstellern bekannt geworden sind, aufgeführt:

- Heimbeck Norbert: Umweltfreundlich Bier brauen: Bayreuther Ingenieure entwickeln billigeres Verfahren zur CO₂-Rückgewinnung. Nordbayerischer Kurier. 20.04.2016.
- N.N.: Die Universität zu Gast beim Bundespräsidenten: In: Website Universität Bayreuth, zuletzt abgerufen am 10.08.2016. Universität Bayreuth, 2016.



Abbildung 32: Projekt CaSCaDe zu Gast beim Bundespräsidenten.

- N.N.: Hohe Ehre für Bayreuther Forscher: Zum zweiten Mal zu Gast beim Bundespräsidenten. In: UBT aktuell, Universität Bayreuth, 07.10.2016.
- N.N.: Die Universität zu Gast beim Bundespräsidenten: In: Website Fakultät für Ingenieurwissenschaften der Universität Bayreuth, zuletzt abgerufen am 10.08.2016. Universität Bayreuth, 2016.
- N.N.: Bundespräsidenten würdigt Forschungsidee aus Oberfranken. In: Newsletter Neue Materialien Bayreuth, 09.09.2016.

3.4.4 Nachhaltigkeitsberichterstattung

Im Falle der Industriepartner ist aufgrund der guten Projektergebnisse eine Berichterstattung im jeweiligen Nachhaltigkeitsbericht anzuraten.

Bei der Neumarkter Lammsbräu Gebr. Ehrnsperger KG ist diese vorgesehen, wenn die Weiterentwicklung der Pilotanlage in eine serienreife Produktionsanlage zusammen mit dem Projektpartner KASPAR SCHULZ Brauereimaschinenfabrik & Apparatebauanstalt e.K angedacht werden. Der Austausch, ob und welchem Umfang sich Kaspar Schulz an diesen Arbeiten beteiligt, ist geplant.

3.4.5 Webpräsenz

Das vorliegende Vorhaben präsentiert sich im World Wide Web unter den beiden Domains

- <https://co2gewinnung.de>
- <https://co2recovery.eu>

Inhaltlichen Elemente umfassen im zeitgemäßen Responsive Design Darstellungen zur Ausgangssituation sowie CO₂-Emission und Nutzung, der Beschreibung der CaSCaDe-Technologie, sowie die Nennung möglicher Anwendungsfelder (s. Abbildung 33).

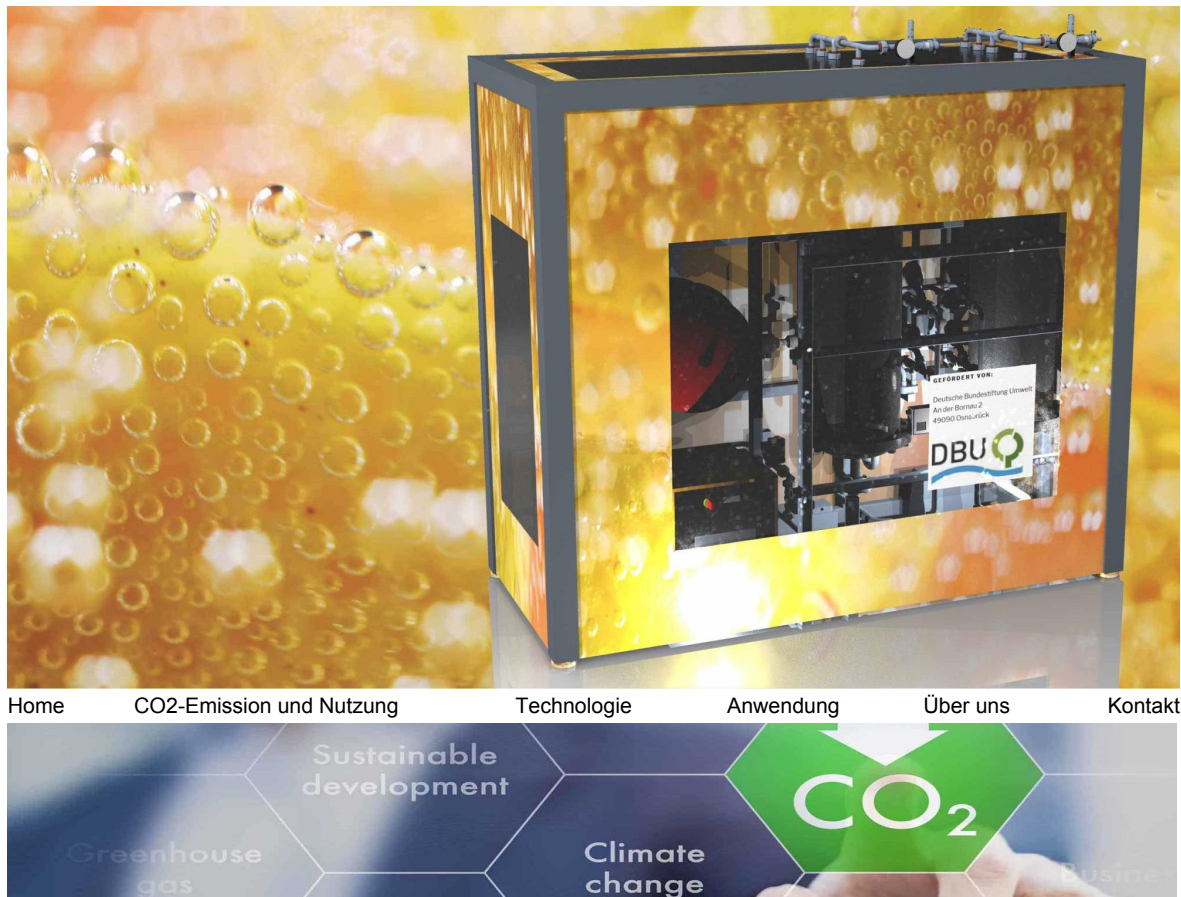


Abbildung 33: Struktur und Konzeption der Webpräsenz des Projektes CaSCaDe mit dem Ziel der Verbreitung der Vorhabensergebnisse im World Wide Web.

3.4.6 Weiterführende Arbeiten

Für die Nutzung und Verbreitung der Projektergebnisse ist die inhaltliche Fortführung der F&E-Arbeiten zur entwickelten Verfahrenstechnik von erheblicher Bedeutung, um die technologische Reife des Verfahrens zu qualifizieren (s.a. Abschnitt 4.2).

4 Fazit

4.1 Kritische Zusammenfassung der Vorhabensergebnisse

Innerhalb des vorliegenden F&E-Projektes wurde ein neues Verfahren entwickelt, welches die adsorptive Rückgewinnung des Klimagases CO₂ für die Anwendung in kleinen und mittleren Unternehmen erlaubt. Hierfür wurde die Anwendung modellhaft im Versuchsmaßstab entwickelt, validiert und für das Anwendungsfeld der Brauereitechnik pilothaft skaliert. Die Modellanlage ist im Versuchsbetrieb bei der Neumarkter Lammsbräu Gebr. Ehrnsperger KG erfolgreich implementiert. Der Aufbau der Pilotanlage mittels Rohrbündelwärmetauscher aus Edelstahl lässt einen Pilotbetrieb zu.

Die erreichten Teilergebnisse entsprechend der Zielspezifikation des Vorhabens sind:

- Eine voll funktionsfähige Modellanlage zur adsorptiven Rückgewinnung von CO₂ für den Einsatz im Brauereibetrieb.
- Die Entwicklung eines hoch selektiven Adsorbens, das in der Getränkeindustrie verwendet werden kann. Das entwickelte, auf dem nachwachsenden Rohstoff Cellulose bestehende aminobasierte Adsorbens wurde im Versuchsstand umfangreich getestet.
- Darüber hinaus muss die vorbehaltlose Verwendbarkeit in der Lebensmittelanwendung noch validiert und zertifiziert werden.
- Für den Modellbetrieb wurde als gute Alternative zum entwickelten aminobasierten Adsorbens, ein zeolithisches Adsorbens charakterisiert. Dieses zeigte trotz nicht selektiver Adsorptionscharakteristik beim Betrieb der Modellanlage in der Neumarkter Lammsbräu Gebr. Ehrnsperger KG sehr gute Leistungskennwerte.

4.2 Feststellungen über notwendige Arbeiten

Für eine industrielle Umsetzung und Anwendung der entwickelten Technologie sind mehrere aktuell noch bestehende Herausforderungen zu bewältigen, von denen zwei - jeweils eine als Forschungsaufgabe sowie eine als Aufgabe der industrieller Entwicklung - als vorrangig eingestuft werden:

Industrielle Entwicklung:

- Weiterentwicklung des funktionalen F&E-Prototypen der Pilotanlage zur Serien- und Marktreife bei marktkonformer Verringerung der Anlagenherstellkosten
- Ein Einsatz dieses Anlagenaufbaus bei größeren Durchsatzleistungen, wie Sie in der Praxis erforderlich sind, lässt sich mit dem zeolithischen Adsorbens heute nur bedingt realisieren. Bei Verwendung des Cellulose basierenden Adsorbens lässt sich dieser wegen des hohen Manipulationsaufwandes bei einem Wechsel des Trägermediums in der Brauerei jedoch nicht praktikabel umsetzen.
Im Rahmen eines Folgeprojektes sollte deshalb der Anlagenaufbau mittels Einwegpatronen oder Kunststoffbehältern untersucht werden, die einen Wechsel des Zeolithen in praxisgerechter Art und Weise erlauben.

- Des Weiteren sollte das Verfahren als Aufreinigungsschritt verstanden werden, um bislang ungenutzte CO₂-Potentiale einer Brauerei einer Wiederverwendung zuzuführen.
- Der Bedarf an Gärungskohlensäure wird in den nächsten Jahren erheblich zunehmen, da verstärkt auch kleine und- mittelständische Brauereien in die Herstellung von alkoholfreiem Bier investieren werden. Hierzu ist die Verwendung technischer Kohlensäure nicht zulässig. Es wird also sicher einen Markt für die Etablierung dieses neuen Verfahrens geben.

Universitäre Forschung:

- Erarbeitung eines systematischen und aussagekräftigen Bewertungsmaßstabes zur Effizienzbewertung des Verfahrenseinsatzes im stark differierenden Einsatzumfeld.

Im vorliegenden Vorhaben wurde die Rückgewinnungstechnologie pilothaft unter Zugrundelegung der Einsatzbedingungen einer Braustätte definiert. Eine Verbreiterung der Anwendungsbasis ist für die Akzeptanz und die breite Anwendung der zwar hochattraktiven und innovativen Technologie in der einerseits kleinteilig strukturierten und andererseits konservativ geprägten Branche unabdingbare Voraussetzung. Braustätten weisen darüber hinaus ein stark differierendes Getränkeportfolio auf, was die individuelle Analyse des Einsatzpotentials für die Nutzungsbereitschaft, selbst unter wirtschaftlich attraktiv erscheinenden Kennzahlen erfordert. Aus diesem Grund liegt der Vorschlag einer Marktstudie vor, welche die CO₂-Autarkie von Braustätten (CO₂autark) adressiert. Braustätten sind dadurch ausgezeichnet, das sie sowohl Quelle als auch potentielle Senke für ein dezentrales Schließen von CO₂-Kreisläufen sind und damit ein bestgeeignetes Umfeld für die Entwicklung, Optimierung und Adaption derartiger Technologien bieten.

- Weiterentwicklung und Optimierung des auf dem nachwachsenden Rohstoff Cellulose bestehende aminobasierte Adsorbens hinsichtlich der Zyklenstabilität und der Schimmelvermeidung.

Das im Projekt entwickelte Cellulose/PEI-Adsorbens ist hoch selektiv, wirtschaftlich attraktiv und besitzt eine hohe volumenspezifische CO₂-Kapazität. Für den Einsatz zur CO₂-Speicherung und Wiederverwendung in Brauereien oder anderen Industriebereichen muss das Material weiter optimiert werden. Zum einen ist die Stabilität der CO₂-Kapazität zu erhöhen. Dies kann durch systematische Anpassung der Aminbeschichtung und der eingesetzten Cellulosefasern erfolgen. Zum anderen sind Konzepte zur Vermeidung von Schimmelbildung entwickelt zu testen und zu entwickeln. Ein Ansatz ist die Verwendung von Schimmelschutz-Beschichtungen.

Ohne entsprechende Vertiefung und Weiterbearbeitung der Thematik ist leider von der Notwendigkeit des Einstellens weiterer Arbeiten zu der aussichtreichen Technologie der adsorptiven CO₂-Rückgewinnung auszugehen. Die weitere Entwicklung ist als äußerst wichtig einzustufen, um eine Rückgewinnung, Speicherung und Weiterverwendung von anfallendem Kohlendioxid in idealerweise effizienten Regelkreisen dezentral zu realisieren und verursachungsgerecht mit Einpreisen volkswirtschaftlicher Kosten zu reglementieren und zu steuern.

5 Literatur

- [1] Berger, Roland (Hrsg.): Trend Compendium 2030. Roland Berger Strategy Consultants, München, 2014.
- [2] Geus, Aart de; Esche, Andreas: Megatrends in Global Interaction. Gütersloh. 2012.
- [3] IPCC: Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change: Der fünfte IPCC-Sachstandsbericht. Intergovernmental Panel on Climate Change. New York, 2014.
- [4] UNEP: Emissions Gap Report 2018. United Nations Environment, Nairobi, Kenya 2018.
- [5] UBA: Klimaschutzziele Deutschlands. In: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/klima/klimaschutzziele-deutschlands>. Zuletzt abgerufen am 05.12.2018, Umweltbundesamt, Berlin, 16.07.2018.
- [6] Statistisches Bundesamt: Finanzen und Steuern: Brauwirtschaft. Wiesbaden. 2014.
- [7] Brewers of Europe: Brewers of Europe - Beer statistics. Brüssel, 2012.
- [8] Goedecke, Ralf: Fluidverfahrenstechnik: Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis. 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [9] Sattler, Klaus: Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate. 3. überarbeitete und erweiterte Auflage, Chichester, Weinheim Wiley-VCH, 2001.
- [10] Atkins, Peter W.; Paula, Julio de: Physikalische Chemie. 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [11] Manger, Hans J.; Evers, Hartmut: Kohlendioxid und CO₂-Gewinnungsanlagen. 3., überarbeitete Auflage 2012. Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei, VLB-Fachbuch, Berlin, 2012.
- [12] Samanta, Arunkumar; Zhao An; Shimizu, George K. H.; Sarkar, Partha; Gupta, Rajender: Post-Combustion CO₂ Capture Using Solid Sorbents: A Review. In: Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012), Nr. 4, S. 1438–1463, 2012.
- [13] Gebald, Christoph; Wurzbacher, Jan A.; Borgschulte, Andreas; Zimmermann, Tanja; Steinfeld, Aldo: Single-Component and Binary CO₂ and H₂O Adsorption of Amine-Functionalized Cellulose. In: Environ. Sci. Technol. 48 (2014), Nr. 4, S. 2497–2504, 2014.
- [14] Bae, Tae-Hyun; Hudson, Matthew R.; Mason, Jarad A. ; Queen, Wendy L.; Dutton, Justin J.; Sumida, Kenji ; Micklash, Ken J.; Kaye, Steven S. ; Brown, Craig M.; Long, Jeffrey R.: Evaluation of cation-exchanged zeolite adsorbents for post-combustion carbon dioxide capture. In: Energy Environ. Sci. 6 (2013), Nr. 1, S. 128–138, 2013.
- [15] Siriwardane, Ranjani V.; Shen, Ming-Shing; Fischer, Edward P.; Losch, James: Adsorption of CO₂ on Zeolites at Moderate Temperatures. In: Energy Fuels 19 (2005), Nr. 3, S. 1153–1159, 2005.
- [16] Merel, Jérôme; Clause, Marc; Meunier, Francis: Experimental Investigation on CO₂ Post-Combustion Capture by Indirect Thermal Swing Adsorption Using 13X and 5A Zeolites. In: Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008), Nr. 1, S. 209–215, 2008.

- [17] Ang, Yu; Levan, M. Douglas: Adsorption Equilibrium of Carbon Dioxide and Water Vapor on Zeolites 5A and 13X and Silica Gel: Pure Components. In: J. Chem. Eng. Data 54 (2009), Nr. 10, S. 2839–2844, 2009.
- [18] N.N.: Die Verwendung von Molekularsieb-Zeolithen in der Adsorptionstechnik. In: Periodica Polytechnica Chemical Engineering 1975, 1-2, S. 137–164. URL <https://pp.bme.hu/ch/issue/view/412> – Überprüfungsdatum 2017-02-01. G. Reiss Farbenfabriken Bayer A. G. Leverkusen, 1975.
- [19] Wang, Yu; Levan, M. Douglas: Adsorption Equilibrium of Carbon Dioxide and Water Vapor on Zeolites 5A and 13X and Silica Gel: Pure Components. In: J. Chem. Eng. Data 54 (2009), Nr. 10, S. 2839–2844, 2009.
- [20] Yuan, Zhihong; Eden, Mario R.; Gani, Rafiqul: Toward the Development and Deployment of Large-Scale Carbon Dioxide Capture and Conversion Processes. In: Industrial & Engineering Chemistry Research 55 (2016), Nr. 12, S. 3383–3419, 2016.
- [21] Choi, Sunho; Drese, Jeffrey H.; Jones, Christopher W.: Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. In: ChemSusChem 2 (2009), Nr. 9, S. 796–854, 2009.
- [22] Caplow, Michael: Kinetics of carbamate formation and breakdown. In: J. Am. Chem. Soc. 90 (1968), Nr. 24, S. 6795–6803. 1968.
- [23] Gebald, Christoph; Wurzbacher, Jan Andre: Amine containing fibrous structure for adsorption of CO₂ from atmospheric air. Europäisches Patent EP 2 266 680 A1. Europäisches Patentamt, München, 2009.