



# Abschlussbericht

## DBU-Projekt:

### „Untersuchung der Eignung natürlicher Eisenoxo- und Zeolithverbindungen für ein innovatives Verfahren zur Biogasreinigung (Siloxith)“

Aktenzeichen: 38028/01

Auftraggeber: Deutsche Bundesstiftung Umwelt  
Dirk Schötz  
An der Bornau 2  
49090 Osnabrück

Bewilligungsempfänger: DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH  
Fachgebiet: Energieversorgungssysteme  
Karl-Heine-Straße 109/111  
D-04229 Leipzig

Projektleitung: DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH  
Dipl.-Ing. (FH) Robert Manig  
Tel.: +49 3731 4195-337  
E-Mail: robert.manig@dbi-gruppe.de

Kooperationspartner: HeGo Biotec GmbH  
Dr. Andreas Otto

Projektlaufzeit: 01.09.2022 bis 31.12.2024

Leipzig, 28.02.2025

  
\_\_\_\_\_  
Robert Manig

06/02		<b>• Projektkennblatt</b> der <b>Deutschen Bundesstiftung Umwelt</b>			
Az	<b>38028/01</b>	Referat	<b>24</b>	Fördersumme	<b>110.008 €</b>
<b>Antragstitel</b>	„ <b>Untersuchung der Eignung natürlicher Eisenoxo- und Zeolithverbindungen für ein innovatives Verfahren zur Biogasreinigung</b> “ („ <b>Siloxith</b> ““)				
<b>Stichworte</b>	Entschwefelung, Siloxanentfernung, Schadstoffadsorption, Umwelttechnologie				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
<b>28 Monate</b>	<b>01.09.2022</b>	<b>31.12.2024</b>			
Zwischenberichte	31.12.2022 / 30.06.2023 / 31.12.2023 / 30.06.2024				
<b>Bewilligungsempfänger</b>	<b>DBI Gas- und Umwelttechnik/ Unternehmen der gewerblichen Wirtschaft</b> Karl-Heine-Str. 109/111 04229 Leipzig Geschäftsführer: Dr.-Ing. Jörg Nitzsche			Tel	03731/ 4195337
				Fax	03731/ 4195309
				Projektleitung	
				Dipl.-Ing. (FH) Robert Manig	
<b>Kooperationspartner</b>	<b>HeGo Biotec GmbH/ Unternehmen der gewerblichen Wirtschaft</b> Goerzallee 305b, 14167 Berlin Tel.: 030 84718550 Fax: 030 84718560 Geschäftsführer: Dr. Andreas Otto			Bearbeiter	
				Elisabeth Grube, M.Sc.	
				<b>Zielsetzung und Anlass des Vorhabens</b>	
				<p>Ziel des geplanten FuE-Projektes ist die Entwicklung eines innovativen aufeinander abgestimmten Reinigungssystems auf Basis von günstigen Eisenoxo-Spezies sowie natürlichen Zeolithen zur kombinierten Entfernung von flüchtigen Methylsiloxanen (engl. VMS, volatile methylsiloxanes) und H<sub>2</sub>S, wobei die H<sub>2</sub>S-Entfernung zur Schonung des Zeolithmaterials vorgeschaltet werden soll.</p> <p>Der innovative Ansatz besteht in der Optimierung der eingesetzten Materialien sowie die Anpassung der Auslegungsparameter zur optimalen wirtschaftlichen Auslegung von realen Adsorptionsreaktoren. Durch die Kombination beider Materialien findet eine effektive Biogas- bzw. Klärgasreinigung statt und somit erfolgreiche Minderung von Schadgasen, welche zur Minimierung der Treibhausgasemissionen in BHKWs (Blockheizkraftwerken) führt. Hinzukommend wird durch die Substitution der bisher eingesetzten fossilen Aktivkohle zur Adsorption der Schadgase eine deutliche Verringerung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes generiert. Weiterhin soll eine ökonomische und ökologische Regenerationsmöglichkeit für die Zeolithmaterialien entwickelt sowie die chemische Regeneration an die genutzten Eisenmassen angepasst werden.</p>	
<b>Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden</b>					
<p>Zur Erreichung der genannten Ziele wurden die jeweiligen Materialien auf ihre Fähigkeit zur getrennten H<sub>2</sub>S- und D5-Adsorption systematisch ausgewertet und mittels Struktur-Aktivitäts-Korrelation Zusammenhänge zu Struktureigenschaften hergestellt. Anschließend wurden die Eigenschaften zur kombinierten Entfernung von H<sub>2</sub>S und D5 untersucht sowie cyclische Versuche nach einer Regeneration durchgeführt. Aus den gewonnenen Erkenntnissen konnten konkrete Handlungsempfehlungen zur Bewertung der Eignung von ausgewählten Adsorbentien zur kombinierten Entfernung von H<sub>2</sub>S und D5 abgeleitet werden.</p>					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • <a href="http://www.dbu.de">http://www.dbu.de</a>					

### **Ergebnisse und Diskussion**

Insgesamt wurden 12 Materialien (Adsorbentien auf Eisenbasis, natürliche und synthetische Zeolithe) auf ihre Adsorptionsfähigkeit in Bezug auf H<sub>2</sub>S und D5 (Decamethylcyclopentasiloxan) getestet. Die Materialien auf Eisenbasis zeigten dabei deutlich bessere Adsorptionseigenschaften in Bezug auf beide Spurenstoffe. Dabei konnte festgestellt werden, dass die H<sub>2</sub>S-Adsorption durch D5 im Prozessgas nicht behindert wird. Die D5-Adsorption weist unter Anwesenheit von H<sub>2</sub>S im Gas geringere Kapazitäten auf. H<sub>2</sub>S scheint somit D5 bei der Adsorption von den aktiven Zentren zu verdrängen. Dies kann mit möglicherweise an der Chemisorption und der damit verbundenen chemischen Reaktion zusammenhängen, während D5 lediglich physisorbiert. Für die eisenhaltigen Materialien konnte festgestellt werden, dass sich die Siloxan- und H<sub>2</sub>S-Adsorption mit steigender spezifischer Oberfläche und dem damit verbundenen hohen Anteil an kleinen Poren verbessert.

Im Rahmen des Projekts wurde die Regeneration der Materialien untersucht, wobei der Fokus, aufgrund der deutlich schlechteren Adsorptionsfähigkeit der Zeolithe, auf den eisenhaltigen Materialien lag. Die Materialien konnten durch Bestromung von O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> regeneriert werden. Dabei sanken die Beladungskapazitäten im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien.

### **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Zum Projektstart wurden jeweils auf der DBU- bzw. HeGo-Website ein Projektsteckbrief/ Projektkennblatt veröffentlicht. Die Ergebnisse des Gesamtprojekts wurden im Januar 2025 auf einem Poster zu den Biogas-Infotagen in Ulm vorgestellt. Für die Mai 2025-Ausgabe der „gwf Gas+Energie“ ist eine weitere Veröffentlichung der Projektergebnisse angemeldet. Geplant ist ferner die Veröffentlichung der Projektergebnisse auf den Internetseiten der Projektbeteiligten.

### **Fazit**

Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass die kombinierte Entfernung von H<sub>2</sub>S und D5 mittels eisenhaltiger Adsorbentien möglich ist. Die getesteten natürlichen Zeolithe zeigen nahezu keine Adsorptionsfähigkeit in Bezug auf H<sub>2</sub>S und im Vergleich zu den eisenhaltigen Massen deutlich geringere Standzeiten bei der D5-Adsorption.

Eine Kombination der Materialien zur Entfernung der beiden betrachteten Spurenstoffe wird als nicht sinnvoll angesehen, da die eisenhaltigen Materialien für beide Schadstoffe deutlich bessere Adsorptionseigenschaften zeigen. Jedoch könnten unterschiedliche Eisenmaterialien hintereinander geschaltet werden. Eine Regeneration der Eisen-oxo-Spezies ist für beide Spurenstoffe möglich, jedoch nicht unbegrenzt durchführbar. Unklar ist der Umgang mit D5-beladenen Materialien und einer potenziell nötigen Deponierung. Dieses Hemmnis muss in Relation zu steigenden Preisen kommerziell verfügbarer fossiler Adsorbentien gesetzt werden, sodass lokal und zeitlich begrenzt die eisenhaltigen Materialien einen wirtschaftlichen Vorteil bieten können.

Aus wirtschaftlicher Sicht sind die Materialien auf Basis von Eisen-oxo-Spezies somit als interessant einzustufen. Weiterhin sind die umweltrelevanten Effekte Schließung von Stoffkreisläufen und Ressourcenschonung bei der höherwertigen Nutzung durch zusätzliche, bisher nicht bekannte Adsorptionseigenschaften uneingeschränkt positiv zu bewerten.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>V</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>VII</b>
<b>Formelzeichen-, Index- und Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>VIII</b>
<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>1</b>
<b>Einleitung</b> .....	<b>2</b>
<b>1. Literaturrecherche zu Adsorption an Eisenmassen und Zeolithen, Erstellung Pflichtenheft mit Versuchsplanung (AP1)</b> .....	<b>4</b>
1.1 Adsorption von Schwefelwasserstoff.....	4
1.2 Adsorption von Siloxanen.....	5
1.3 Pflichtenheft mit Versuchsplanung .....	6
<b>2. Herstellung und Konditionierung der Eisenmassen sowie Beschaffung unterschiedlicher Zeolithmaterialien (AP2)</b> .....	<b>7</b>
<b>3. Anpassung des bestehenden Versuchsstandes und Detektorkalibrierung (AP3)</b> .....	<b>8</b>
<b>4. Physikalisch-chemische Charakterisierung der Materialien (AP4)</b> .....	<b>10</b>
4.1 Methodiken zur Charakterisierung der Materialien .....	10
4.1.1 Bestimmung des Eisengehaltes von Eisenhydroxid basierten Adsorbentien .....	10
4.1.2 Bestimmung des Aluminium- und Siliciumgehaltes der untersuchten Zeolithe .....	11
4.1.3 Bestimmung des Feststoffgehalt.....	11
4.1.4 Bestimmung der Alkalinität der Eisenhydroxid basierten Adsorbentien .....	11
4.1.5 Spezifische Oberfläche nach BET .....	11
4.1.6 Porosität, Porengrößenverteilung, Porenvolumen mittels Hg-Porosimetrie .....	12
4.2 Ergebnisse der physikalisch-chemischen Charakterisierung.....	12
4.2.1 Ergebnisse zu den chemischen Parametern der Eisenhydroxid-basierten Adsorbentien	12
4.2.2 Ergebnisse zu den chemischen Parametern der natürlichen Zeolithe .....	12
4.2.3 Ergebnisse zu den physikalischen Parametern der eingesetzten Adsorbentien .....	13
<b>5. Screening der Adsorbentien sowie Untersuchung verfahrenstechnischer Rahmenbedingungen (AP5)</b> .....	<b>16</b>
5.1 Grundlagen Durchbruchversuche.....	16
5.2 Grundlagen Massenspektrometer .....	17
5.3 Durchführung der Durchbruchversuche am Adsorptionsteststand .....	19
5.4 Ergebnisse der Screeningversuche .....	19
5.4.1 Ergebnisse der Screeningversuche zur Adsorption von H <sub>2</sub> S .....	19
5.4.2 Ergebnisse der Screeningversuche zur Adsorption von D5 .....	25
5.4.3 Ergebnisse der Screeningversuche zur kombinierten Adsorption von H <sub>2</sub> S und D5 .....	25
<b>6. Struktur-Aktivitäts-Korrelation (AP6)</b> .....	<b>27</b>
6.1 H <sub>2</sub> S-Adsorption an Eisen-oxo-Spezies .....	27
6.2 Siloxan-Adsorption an Eisen-oxo-Spezies .....	29
6.3 Siloxan-Adsorption an natürlichen Zeolithen.....	32



<b>7. Untersuchung von Regenerationsverfahren sowie cyclische Versuche mit regenerierten Materialien (AP7 und AP8)</b> .....	<b>34</b>
7.1 Cyclische Versuche zur Entfernung von H <sub>2</sub> S und D5 mittels eisenhaltigen Adsorbentien .....	35
7.2 Cyclische Versuche zur Entfernung von H <sub>2</sub> S und D5 mittels natürlicher Zeolithe .....	37
<b>8. Optimierung des Gesamtsystems und Prozessvalidierung (AP9)</b> .....	<b>38</b>
<b>9. Konzeptionelle und wirtschaftliche Bewertung des Verfahrens (AP10)</b> .....	<b>39</b>
<b>Fazit</b> .....	<b>40</b>
<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>41</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	links) Ablagerung von $\text{SiO}_2$ in einem mit Deponiegas betriebenen Gasmotor; (rechts) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines NiO-Katalysators mit $\text{SiO}_2$ -Plättchen belegten Oberfläche [1, 2].....	2
Abbildung 2:	alter Versuchsstand vor Anpassungsmaßnahme .....	9
Abbildung 3:	neuer, angepasster Versuchsstand .....	10
Abbildung 4:	Porengrößenverteilung der FerroSorp®-Adsorbentien.....	14
Abbildung 5:	Porengrößenverteilung natürlicher Zeolithe.....	15
Abbildung 6:	Porengrößenverteilung synthetischer Zeolithe .....	16
Abbildung 7:	Verlauf einer typischen Durchbruchskurve mit Durchbruchpunkt zum Zeitpunkt $t_{DB}$ .....	17
Abbildung 8:	Prinzip eines Quadrupol-Massenspektrometers [23].....	18
Abbildung 9:	Massenspektrum für Siloxan D5 .....	19
Abbildung 10:	Durchbruchskurven der Eisen-oxo-Spezies in Bezug auf die $\text{H}_2\text{S}$ -Adsorption .....	20
Abbildung 11:	Durchbruchskurven der Eisen-oxo-Spezies in Bezug auf die $\text{H}_2\text{S}$ -Adsorption in Anwesenheit von $\text{O}_2$ .....	21
Abbildung 12:	Durchbruchskurven von $\text{H}_2\text{S}$ und $\text{O}_2$ beispielhaft an Adsorbens FerroSorp Sk.....	22
Abbildung 13:	Vergleich Eisen-oxo-Spezies FS vor (links) und nach (rechts) Adsorptionsversuch von $\text{H}_2\text{S}$ mit $\text{O}_2$ und zusätzlichem Wasser .....	23
Abbildung 14:	Durchbruchbeladungen bei Kombination von F+ und FD mit natürlichen Zeolithen ZC und ZE.....	24
Abbildung 15:	Vergleich der Durchbruchbeladungen für die eisenhaltigen Adsorbentien in Abhängigkeit vom verwendeten Volumenstrom .....	24
Abbildung 16:	Vergleich der $\text{H}_2\text{S}$ -Durchbruchzeiten der einzelnen eisenhaltigen Adsorbentien für Versuchsreihe 1 zu Versuchsreihe 3 .....	26
Abbildung 17:	Vergleich der D5-Durchbruchzeiten der einzelnen eisenhaltigen Adsorbentien für Versuchsreihe 2 zu Versuchsreihe 3 .....	26
Abbildung 18:	Durchbruchbeladung der Eisen-oxo-Spezies in Bezug auf $\text{H}_2\text{S}$ in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche des Materials .....	28
Abbildung 19:	Durchbruchbeladung der Eisen-oxo-Spezies in Bezug auf $\text{H}_2\text{S}$ in Abhängigkeit vom Eisengehalt des Materials.....	28
Abbildung 20:	Durchbruchbeladung der Eisen-oxo-Spezies in Bezug auf $\text{H}_2\text{S}$ in Abhängigkeit von der Porosität (links oben), dem Median des Porendurchmessers (rechts oben) sowie des Porenvolumens (unten) des Materials .....	29
Abbildung 21:	Durchbruchzeit der Eisen-oxo-Spezies in Bezug auf D5 in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche des Materials .....	30
Abbildung 22:	Durchbruchzeit der Eisen-oxo-Spezies in Bezug auf $\text{H}_2\text{S}$ in Abhängigkeit vom Eisengehalt des Materials.....	30
Abbildung 23:	Durchbruchzeit der Eisen-oxo-Spezies in Bezug auf D5 in Abhängigkeit von der Porosität (links oben), dem Median des Porendurchmessers (rechts oben) sowie des Porenvolumens (unten) des Materials .....	31
Abbildung 24:	Durchbruchzeit der natürlichen Zeolithen in Bezug auf D5 in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche des Materials .....	32
Abbildung 25:	Durchbruchzeit der natürlichen Zeolithe in Bezug auf D5 in Abhängigkeit vom Si/Al-Verhältnis des Materials.....	33

Abbildung 26:	Durchbruchzeit der natürlichen Zeolithe in Bezug auf D5 in Abhängigkeit von der Porosität (links oben), dem Median des Porendurchmessers (rechts oben) sowie des Porenvolumens (unten) des Materials .....	34
Abbildung 27:	Vergleich der H <sub>2</sub> S-Beladungskapazitäten zum Zeitpunkt des Durchbruchs für die eingesetzten eisenhaltigen Adsorbentien; Kombi - Beladungskapazität aus AP5, 1. DB Reg - Beladungskapazität von Material vor der Regeneration, 2. DB Reg - Beladungskapazität nach Regeneration.....	36
Abbildung 28:	Vergleich der D5-Durchbruchzeiten für die eingesetzten eisenhaltigen Adsorbentien; Kombi - Beladungskapazität aus AP5, 1. DB Reg - Beladungskapazität von Material vor der Regeneration, 2. DB Reg – Beladungskapazität nach Regeneration.....	37
Abbildung 29:	Vergleich der D5-Durchbruchzeiten für die eingesetzten natürlichen Zeolithe; Kombi - Beladungskapazität aus AP5, 1. DB Reg - Beladungskapazität von Material vor der Regeneration, 2. DB Reg – Beladungskapazität nach Regeneration.....	38

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	geplantes Versuchsprogramm Screening.....	6
Tabelle 2:	zusätzliches Versuchsprogramm Screening.....	6
Tabelle 3:	beispielhafte natürliche Zeolithgruppen und chemische Eigenschaften.....	7
Tabelle 4:	ausgewählte Adsorbentien mit zugehöriger Abkürzung .....	8
Tabelle 5:	chemische Parameter der Eisenhydroxid basierten Adsorbentien .....	12
Tabelle 6:	chemische Parameter der Zeolith-Adsorbentien .....	13
Tabelle 8:	Oberflächencharakteristika der untersuchten Adsorbentien.....	13
Tabelle 9:	Durchbruchzeiten der Adsorptionsversuche mit Schwefelwasserstoff sowie ermittelte Durchbruchbelastung auf Basis der Versuchsergebnisse mit elektrochem. Sensor.....	20
Tabelle 10:	Durchbruchzeiten und Durchbruchbelastung der Adsorptionsversuche mit Schwefelwasserstoff und zusätzlich O <sub>2</sub> .....	22
Tabelle 11:	Durchbruchzeiten und Durchbruchbelastung der Adsorptionsversuche mit Schwefelwasserstoff und zusätzlich O <sub>2</sub> und befeuchtetem Gas .....	23
Tabelle 12:	Durchbruchzeiten der Adsorptionsversuche mit D5.....	25
Tabelle 13:	Durchbruchzeiten der Adsorptionsversuche zur kombinierten Entfernung von H <sub>2</sub> S und D5.....	27
Tabelle 14:	Versuchsprogramm cyclische Versuche mit Regeneration .....	35

## Formelzeichen-, Index- und Abkürzungsverzeichnis

°C:	Grad Celsius
Al:	Aluminium
AlO <sub>2</sub> :	Aluminiumoxid
BHKW:	Blockheizkraftwerk
c:	Konzentration
c <sub>i,0</sub> :	Eintrittskonzentration des Adsorbates
c <sub>i</sub> (t):	Austrittskonzentration des Adsorbates zum Zeitpunkt t
CO <sub>2</sub> :	Kohlenstoffdioxid
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	Eisen(III)-oxid
Fe(OH) <sub>3</sub> :	Eisen(III)-hydroxid
FeOOH:	Eisen(III)-hydroxidoxid
FeS:	Eisen(II)-sulfid
Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub> :	Eisen(III)-sulfid
D5:	Decamethylcyclopentasiloxan
g:	Gramm
GHSV:	engl.: Gas hourly space velocity (Raumgeschwindigkeit)
H <sub>2</sub> O:	Wasser
H <sub>2</sub> S:	Schwefelwasserstoff
K:	Kelvin
kg:	Kilogramm
kV:	Kilovolt
m:	Masse
M <sub>i</sub> :	molare Masse der Komponente i des Adsorbates
m <sup>2</sup> :	Quadratmeter
MFC:	Mass Flow Controller
mg:	Milligramm
min:	Minute
ml:	Milliliter
µm:	Mikrometer
N <sub>2</sub> :	Stickstoff
NiO:	Nickel(II)-oxid
nm:	Nanometer
O <sub>2</sub> :	Sauerstoff
p:	Druck
ppm:	parts per million

$R_m$ :	universelle Gaskonstante
$s$ :	Sekunde
$S_8$ :	Schwefel
$Si$ :	Silicium
$SiO_2$ :	Siliciumdioxid
$T$ :	Temperatur
$T_{DB}$ :	Zeitpunkt des Durchbruchs
$\dot{V}$ :	Gesamtvolumenstrom
$VMS$ :	volatile methylsiloxanes
$X_{DB}$ :	Durchbruchbeladung

## Zusammenfassung

Ziel und Innovation des Projekts „Untersuchung der Eignung natürlicher Eisenoxo- und Zeolithverbindungen für ein innovatives Verfahren zur Biogasreinigung (Siloxith)“ ist die experimentelle Untersuchung von ausgewählten Materialien zur kombinierten Entfernung H<sub>2</sub>S und dem Siloxan D5. Es wurden zwölf Materialien – eisenhaltige Adsorbentien sowie natürliche und synthetische Zeolithe – hinsichtlich ihrer Adsorptionskapazität für H<sub>2</sub>S und das Siloxan D5 getestet. Dabei wurden sowohl Einzeladsorptionsversuche als auch kombinierte Adsorptionstests durchgeführt. Zudem untersuchte das Projekt die Möglichkeit der Regeneration der Materialien.

In Summe lässt sich feststellen, dass die eisenhaltigen Adsorbentien eine signifikant höhere Adsorptionskapazität für H<sub>2</sub>S und D5 zeigen als die natürlichen Zeolithe. Die Adsorptionsfähigkeit war dabei stark abhängig vom Eisengehalt, der spezifischen Oberfläche sowie der Porenstruktur der Materialien. Die betrachteten natürlichen und synthetischen Zeolithe waren nahezu ungeeignet für die Entfernung von H<sub>2</sub>S, wiesen jedoch eine Adsorptionsfähigkeit für D5 auf. Die Kombination beider Materialien zur simultanen Adsorption beider Schadstoffe erwies sich als ineffizient, da die Eisenmaterialien allein deutlich bessere Ergebnisse erzielten. Bei kombinierten Adsorptionstests sank die Kapazität zur Bindung von D5 bei gleichzeitiger Belastung mit H<sub>2</sub>S. Bei einer simultanen Entfernung beider Schadstoffe ist daher mit geringeren Gesamtkapazitäten zu rechnen.

In Bezug auf die wirtschaftliche und ökologische Bewertung bieten eisenhaltige Adsorbentien eine nachhaltige Alternative zu fossiler Aktivkohle. Durch ihre hohe Adsorptionskapazität und potenzielle Regenerierbarkeit könnten sie langfristig wirtschaftliche Vorteile bieten. Herausforderungen bestehen weiterhin in der begrenzten Regenerationsfähigkeit und der Entsorgung von D5-beladenen Materialien.

Die Studie zeigt, dass eisenhaltige Adsorbentien eine vielversprechende Lösung für die simultane Entfernung von H<sub>2</sub>S und Siloxanen aus Biogas darstellen. Zukünftige Forschung sollte sich auf die Optimierung der Regeneration und die Entwicklung wirtschaftlicher Nutzungskonzepte für die regenerierten Materialien konzentrieren.

Das Projekt „Untersuchung der Eignung natürlicher Eisenoxo- und Zeolithverbindungen für ein innovatives Verfahren zur Biogasreinigung (Siloxith)“ ist ein durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) gefördertes Forschungsprojekt (Az: 38028/01-24/0), welches durch die DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH und die HeGo Biotec GmbH bearbeitet wurde.

## Einleitung

In den letzten 20 Jahren hat der industrielle Einsatz von Siloxanen in synthetischen Produkten stark zugenommen. Sie werden häufig sowohl in Körperpflegeprodukten (u.a. Kosmetika, Shampoos, Desodorants) als auch in Pharmazeutika, Klebstoffen und Schmierstoffen eingesetzt, um die Konsistenz und Leistung der Produkte zu verbessern. Nach der Entsorgung werden diese Produkte Teil der Abfallströme. Unter den Bedingungen der anaeroben Faulung verflüchtigen sich viele Methylsiloxan-Gemischen (engl. VMS, volatile methylsiloxanes) und finden sich im erzeugten Gas wieder. Der Gesamtgehalt an VMS und ihr relativer volumetrischer Prozentsatz variieren je nach Biogas-Ursprung.

In Klär-, Deponie- und Biogas gehören VMS zu den problematischsten Substanzen hinsichtlich ihrer schädlichen Auswirkungen auf die Anlagentechnik. Das mikrokristalline Siliziumdioxid bzw. Silikat, welches bei der Verbrennung entsteht, bildet fest anhaftende Ablagerungen auf den Motorkomponenten (vgl. Abbildung 1, links). Diese Ablagerungen wirken abrasiv und verursachen massive Verschleißerscheinungen in den Motoren. Zusätzlich schädigen Inkrustationen (Abbildung 1, rechts) dauerhaft die Katalysatoren, die in den Reinigungsprozessen entlang der Aufbereitungskette zu Biomethan (bspw. bei der Entfernung von Sauerstoff) oder nachgeschaltet zur Abgasbehandlung (zur Reduzierung von Formaldehydemissionen von Gasmotoren) eingesetzt werden. Dies führt zu einem vorzeitigen Austausch der Katalysatoren und zu steigenden Betriebskosten. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass durch kristalline Verunreinigungen auf Thermoelementen und Sauerstoffsensoren die Abgaskontrolle von Motoren negativ beeinflusst wird, was Rückkopplungsfehler und Effizienzverluste verursacht. [1]



**Abbildung 1: links) Ablagerung von SiO<sub>2</sub> in einem mit Deponiegas betriebenen Gasmotor; (rechts) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines NiO-Katalysators mit SiO<sub>2</sub>-Plättchen belegten Oberfläche [1, 2]**

Zur Abtrennung von VMS aus Gasen sind in der Vergangenheit eine Vielzahl von Methoden und Prozessen erprobt worden, von denen jedoch nur wenige im technischen Maßstab eingesetzt werden. Die AktivkohleadSORPTION (häufig in Kombination mit einer vorgelagerten Gastrocknung) wird am häufigsten eingesetzt, da der Materialpreis vergleichsweise gering ist und ein Adsorber eine hohe Betriebssicherheit bietet, d.h. er kann von Fachpersonal ohne besonderen technischen Aufwand betrieben werden. Ein weiterer Vorteil von Aktivkohle ist die große spezifische Oberfläche des Materials (> 1000 m<sup>2</sup>/g), die vom hohen Mikroporenanteil (Durchmesser > 2 nm) herrührt. [3] Zwar erhöhen Mikroporen bei der Aktivkohle stark die spezifische Oberfläche, sind aber zu klein und daher unzugänglich für größere Moleküle, so dass sie weder als freie Adsorptionsfläche noch als Transportweg bei der Adsorption von VMS zur Verfügung stehen.

Eisenhydroxid basierte Reinigungsmassen werden seit Mitte des 19. Jahrhunderts zur Aufbereitung von Industriegasen verwendet. Für die Entschwefelung von Gasen, im speziellen für Biogas, gibt es bereits eine Vielzahl von kommerziellen Produkten, welche bereits auf ihre Aufnahmekapazität am DBI getestet wurden. Dazu gehören neben anderen Reinigungsmassen eingetragene Marken wie FerroSorp® der HeGo Biotec GmbH.

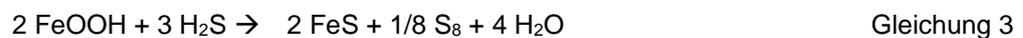
Das Ziel des geplanten FuE-Projektes ist die Entwicklung eines neuartigen Adsorptionsmittels auf Basis von günstigen Eisenoxo-Spezies sowie natürlichen Zeolithen zur kombinierten Entfernung von flüchtigen Methylsiloxanen (am Beispiel des cyclischen Siloxans D5) und  $H_2S$ , wobei die  $H_2S$ -Entfernung zur Schonung des Zeolithmaterials vorgeschaltet werden soll. Durch die Kombination beider Materialien findet eine effektive Biogasreinigung statt und somit erfolgreiche Minderung von Schadgasen, welche einerseits zur Minimierung der Treibhausgasemissionen in BHKWs (Blockheizkraftwerken) führt und andererseits zur langlebigeren Verwendung von nachgeschalteten Katalysatoren.

# 1. Literaturrecherche zu Adsorption an Eisenmassen und Zeolithen, Erstellung Pflichtenheft mit Versuchsplanung (AP1)

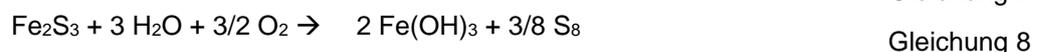
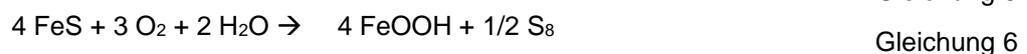
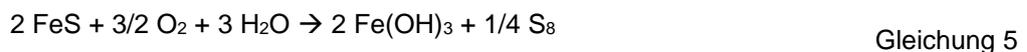
## 1.1 Adsorption von Schwefelwasserstoff

Adsorption an Aktivkohle ist das bisher häufigste verwendete Adsorptionsverfahren, um H<sub>2</sub>S aus Biogas im größeren Maßstab zu entfernen. Hierbei handelt es sich um eine Physisorption. Vorteilhaft an Aktivkohlen ist ihre hohe Beladungskapazität bei der Schwefelwasserstoffentfernung, welche im Bereich zwischen 1 mg/g und 90 mg/g liegt. Aktivkohlen können mit unterschiedlichen Materialien imprägniert werden, um Sie für ihren jeweiligen Einsatz zu verbessern. Die aufwendiger synthetisierten und kostenintensiv imprägnierten Aktivkohlen können Beladungskapazitäten über 200 mg/g erreichen. [4] Problematisch ist bei der Verwendung von Aktivkohle, dass diese bei der Herstellung aus fossiler Kohle eine schlechte Umweltverträglichkeit aufweist. Zusätzlich hat sich Aktivkohle als wenig selektiv herausgestellt, da es aus Biogas anteilig Methan mit entfernt [5]. Diese geringe Entfernung von Methan ist dabei nicht das wesentliche Problem, sondern die Besetzung der aktiven Zentren, womit diese nicht mehr zur Adsorption von beispielsweise Schwefelwasserstoff genutzt werden können. Außerdem ist es nicht möglich, die Aktivkohle wirtschaftlich wieder zu ihrer ursprünglichen Aktivität oder einem vergleichbaren Zustand zu regenerieren. Die aktiven Zentren können lediglich mittels Heißdampf-Regeneration bei Temperaturen zwischen 800-1.000 °C vollständig regeneriert werden. Die beladene Aktivkohle wird aus diesem Grund nach ihrer Verwendung deponiert. [6]

Bei der Adsorption von Schwefelwasserstoff an Eisen-oxo-Spezies handelt es sich um Chemiesorption bei der, je nach vorliegender Eisen-oxo-Spezies, H<sub>2</sub>S zu Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nach Gleichung 1 bis 4 reagiert [7–9]:



In Anwesenheit von Luft bzw. Sauerstoff können Eisenmassen bei niedrigen Temperaturen bzw. Raumtemperatur regeneriert und anschließend für die weitere H<sub>2</sub>S-Adsorption recycelt werden. Die Regeneration von Eisen(III)-Sulfid und Eisen(II)-Sulfid erfolgt nach den Gleichungen 5-8. Als Ergebnis wird elementarer Schwefel gebildet [7, 8, 10]:



Die aktiven Zentren der eisenhaltigen Adsorbentien lassen sich allerdings nicht vollständig regenerieren, da der entstehende Schwefel sie nach der Regeneration teilweise blockiert. Somit lässt die Regenerationsfähigkeit der Eisen-oxo-Spezies mit wiederholenden Durchgängen nach. Durch das Ergänzen von Wasser in der Gasmatrix wird die Adsorption von Schwefelwasserstoff begünstigt. Dieser Effekt wird von Arthur L. Kohl et. al. damit begründet, dass H<sub>2</sub>S durch das an den Eisen-oxo-Spezies kondensierte Wasser beschleunigt an die aktiven Zentren diffundieren kann. [11]

Zeolithe sind Alumosilikate, mit der allgemeinen Summenformel:  $M_x[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] * z * \text{H}_2\text{O}$ , welche in vielen Varianten und Zusammensetzungen diverse Eigenschaften besitzen können. Zeolithe lassen sich unterteilen in natürliche und synthetische Zeolithe. Synthetische Zeolithe haben meist genau spezifizierte Eigenschaften und sind dementsprechend in der Produktion teurer und aufwendiger. Natürliche Zeolithe werden in oberflächennahen Lagerstätten abgebaut und gefördert. Die zwei am häufigsten vorkommenden natürlichen Zeolithe sind Chabasit und Klinoptilolith. Der Unterschied dieser Zeolithe liegt in ihrer Molekülstruktur. Während der

Klinoptilolith ein monoklines Kristallsystem aufweist, besteht der Chabasit aus einem trigonalen Kristallsystem. Trotz ihres unterschiedlichen Aufbaus werden beide Zeolithe als Molekularsieb für Abgasaufbereitung oder in der Wasseraufbereitung verwendet. [12–14]

Zeolithe verfügen über eine einzigartige Porenstruktur, was sie als Katalysator in der Petrochemie oder als Adsorptionsmittel attraktiv werden lässt. Durch die Porenkanäle verfügen Zeolithe über eine größere innere Oberfläche, was auch mit besseren physisorptiven Bedingungen einhergeht. Klinoptilolith wurde bereits in einigen wissenschaftlichen Arbeiten auf H<sub>2</sub>S-Adsorption untersucht. So untersuchte Yasyerli et. al bereits die Adsorption in einen Festbettreaktor bei Temperaturen von 100 °C bis 600 °C und fand die größte Beladung von 87 mg/g bei 100 °C [15]. Das Erhöhen der Temperatur darüber hinaus hatte einen negativen Einfluss auf die Funktion des Klinoptilolithes. Temperaturen unter 100 °C wurden in der Arbeit nicht untersucht. Aktivierung und Imprägnierung der Naturzeolithe sind Möglichkeiten ihre Adsorptionseigenschaften zu verbessern, sofern die dafür ansteigenden Kosten in Kauf genommen werden können. Aktivierungs- und Verbesserungsmechanismen sind bei Klinoptilolith, in Kombination der H<sub>2</sub>S-Adsorption, bereits Ziel wissenschaftlicher Arbeiten gewesen. Alonso et. al verglich unterschiedliche Aktivierungsvorgänge miteinander und kam zu dem Schluss, dass eine Aktivierung durch Waschen bei ca. 40 °C, zusammen mit einem Kalzinierungsvorgang bei mindestens 220 °C dem Optimum für Klinoptilolith, bei der Schwefelwasserstoffadsorption, darstellt. Somit konnte die Standzeit, verglichen mit dem nicht aktivierten Zeolith, 14-fach gesteigert werden. Der Waschprozess bei höheren oder niedrigeren Temperaturen hatte eine, im Vergleich dazu, schlechtere Einwirkung auf die Adsorption. [16] Bei der Adsorption von Schwefelwasserstoff an Zeolithen handelt es sich um Physisorption. Im Vergleich mit den synthetischen Zeolithen weisen die natürlichen Zeolithe schlechtere Adsorptionskapazitäten auf. Allerdings sind natürliche Zeolithe in ihrer Produktion und Anschaffung deutlich kostenschonender, da synthetische Zeolithe aufwendig hergestellt werden müssen. Regeneriert werden können die Zeolithe laut Literatur bei Temperaturen von 250 °C [17]. Attraktiv sind die natürlichen Zeolithe aufgrund ihrer großen Rohstoffvorkommen und kostenschonenden Produktion gegenüber anderen möglichen Adsorptionsmitteln [18].

## 1.2 Adsorption von Siloxanen

Siloxanentfernung aus Biogas wird hauptsächlich mit Physisorption betrieben. In diesem Kontext wurden auch bereits eine Vielzahl an synthetischen Zeolithen, Aktivkohlen oder Aluminiumspezies als Adsorptionsmittel untersucht. Dabei ist unter anderem aufgefallen, dass die leichteren, kürzeren Siloxane schwerer zu adsorbieren sind als die größeren Moleküle. Daraus folgt, dass die größeren, ringförmigen Moleküle auch schwerer vom Adsorbent zu lösen sind, also limitierend für die Regeneration wirken. Weitere Untersuchungen zeigen, dass andere Gasbegleitstoffe wie Wasser, Schwefelwasserstoff oder Kohlenstoffdioxid konkurrierend zu den Siloxanen von den meisten Adsorptionsmitteln gebunden werden. [4]

Aktuell werden zur Siloxanentfernung hauptsächlich Aktivkohlefilter benutzt. Bei der Entfernung von Siloxanen mit Aktivkohle konnten Konzentrationen von unter 0,1 mg(Si)/m<sup>3</sup> erreicht werden [19]. Für die Aktivkohle muss dem Biogas, bzw. Faulgas oder Klärgas, ausreichend Wasser entzogen werden, da die zusätzliche Feuchtigkeit die Effektivität der Aktivkohle ansonsten zu stark verringern kann. Wie bei der Adsorption von Schwefelwasserstoff besitzt Aktivkohle allerdings den Nachteil zum Teil auch Methan zu adsorbieren. Außerdem ist Aktivkohle nicht wirtschaftlich regenerierbar und wird nach jedem Adsorptionszyklus deponiert, wodurch die Kosten für Aktivkohle der entscheidende Faktor bei der finanziellen Auslegung der Siloxanentfernung sind [4]. Silikagele sind eine weitere Möglichkeit Siloxane durch Physisorption zu adsorbieren. Bis jetzt gibt es diesbezüglich vielversprechende Forschungsergebnisse, bei der eine um 50 % erhöhte Beladung bezüglich Aktivkohle festgestellt werden konnte [19]. Zusätzlich sind Silikagele bei Temperaturen zwischen 100 und 150 °C gut regenerierbar. Auch Aluminiumspezies, welche Aluminiumoxide enthalten, können Alternativen für Aktivkohle bei der Siloxanentfernung darstellen, wie bei Silikagel physisorbieren Aluminiumspezies das Siloxan.

Natürliche Zeolithe, wie Modernit, Chabasit oder Clinoptilolit sind Alumosilikate, deren kristalline Struktur Kristallwasser enthält. Durch thermische Behandlung und Austragung des Kristallwassers erhalten natürliche Zeolithe ihre Aktivität und erlangen eine einheitliche Porenstruktur. Im Gegensatz zu Aktivkohle wirken sie als selektive Adsorbentien. Abhängig davon, wie das Silicium zu Aluminium-Verhältnis in der Struktur ist, sind die

Zeolithe hydrophob ( $\text{Si/Al} > 10$ ) oder hydrophil ( $\text{Si/Al} < 2$ ). Um unpolare oder schwach polare Verbindungen, wie Siloxane, zu entfernen eignen sich im Vergleich hydrophobe Zeolithe besser. [20] Bei einem sehr hohen Si/Al-Verhältnis können Zeolithe gleichzeitig für die Entfernung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  als auch VMS und  $\text{H}_2\text{S}$  eingesetzt werden. Ein großer Vorteil von Zeolithen ist die hohe mechanische und thermische Stabilität (bis zu  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ), womit sie für wiederholte thermische Regeneration geeignet sind [21]. Zwar weisen Zeolithe eine geringere spezifische Oberfläche im Vergleich zu Aktivkohle oder Silika-Gel auf, besitzen jedoch im Vergleich zu Aktivkohle auch eine deutlich geringere Affinität zur Methan-Adsorption [22].

### 1.3 Pflichtenheft mit Versuchsplanung

Ziel des Projektes ist es, die besten Parameter sowie das am besten geeignete Material / die am besten geeignete Materialkombination zur simultanen Entfernung von  $\text{H}_2\text{S}$  und D5 zu bestimmen. Bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen handelt es sich jeweils um Einfachbestimmungen.

Folgendes Versuchsprogramm (Tabelle 1) wurde dafür zunächst für das Screening in AP5 definiert ( $m(\text{Adsorbens}) = 1\text{ g}$ , Trägergas:  $\text{N}_2$ ,  $T = 35^\circ\text{C}$ ).

**Tabelle 1: geplantes Versuchsprogramm Screening**

	$c(\text{H}_2\text{S})$ [ppm]	$c(\text{D5})$	Volumenstrom [ml/min]
<b>Versuchsreihe 1</b>	1.800	0	500
<b>Versuchsreihe 2</b>	0	Max	500
<b>Versuchsreihe 3</b>	1.800	Max	500

Aufgrund von Schwierigkeiten mit der Messtechnik und daraus resultierenden langen Lieferzeiten wurden folgende Versuche (Tabelle 2) zusätzlich mit einem elektrochemischen Gassensor durchgeführt (Trägergas  $\text{N}_2$ ,  $T = 35\text{ }^\circ\text{C}$ ). Dieser ermöglicht lediglich die Detektion von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{O}_2$ . Da Siloxane zu Schädigungen der elektrochemischen Sensoren geführt hätten, wurden die Versuche ohne D5 durchgeführt.

**Tabelle 2: zusätzliches Versuchsprogramm Screening**

	Masse [g]	$c(\text{H}_2\text{S})$ [ppm]	$c(\text{O}_2)$ [ppm]	Relative Feuchte $\phi$	Volumenstrom [ml/min]
<b>Versuchsreihe A</b>	1	1.800	0	0	500
<b>Versuchsreihe B</b>	1	1.800	900	0	500
<b>Versuchsreihe C</b>	1	1.800	900	1	500
<b>Versuchsreihe D</b>	2	1.800	900	1	500
<b>Versuchsreihe E</b>	1	1.800	900	1	250
<b>Versuchsreihe F</b>	1	1.800	900	1	1.000

## 2. Herstellung und Konditionierung der Eisenmassen sowie Beschaffung unterschiedlicher Zeolithmaterialien (AP2)

In diesem Arbeitspaket erfolgte die ausreichende Herstellung und Konditionierung der Eisenmassen sowie die Beschaffung unterschiedlicher natürlicher Zeolithmaterialien. Im Vordergrund des Vorhabens stehen die Entwicklung und Herstellung geeigneter Sorbentien auf Basis von Eisen(III)-Oxohydroxiden zur adsorptiven Entfernung von Schwefelwasserstoff. Durch geeignete Variation in der Herstellung sollen die gewünschten chemisch-technischen Eigenschaften in Bezug auf Porosität, spezifische Oberfläche, Beladungskapazität sowie Stabilität der Granulate gewährleistet werden.

Die Herstellung der eisenbasierten Gasreinigungsmassen erfolgte auf der Produktionsanlage eines Partnerunternehmens der HeGo Biotec GmbH, der P.U.S. GmbH. Je nach Herkunft und Zusammensetzung des verwendeten Rohwassers sind verschiedene Aufbereitungsschritte notwendig. Das im Rohwasser gelöste Eisen (II) wird durch Anreicherung von Sauerstoff durch Luftgebläse und Erhöhung des pH-Werts zu Eisen (III) -hydroxid umgewandelt und im Absatzbecken sedimentiert. Der voreingedickte Eisenhydroxidschlamm wird nach Zugabe von polymeren Flockungsmitteln in einem Druckfiltrationsprozess entwässert. Anschließend werden durch verschiedene Aufbereitungsschritte und entsprechender Grundrezepturen aus den Eisenmassen verschiedene Granulate mit den erforderlichen Zuschlagkomponenten hergestellt. Für die Herstellung der verschiedenen eisenhaltigen Granulate mit unterschiedlicher Zusammensetzung wurde ein Pflugschar-Mischer verwendet, der nach dem Prinzip der Mischgranulation arbeitet. Über den Einfüllstutzen der Mischtrommel werden neben den Ausgangsmaterialien auch Wasser für die Granulierung dazugegeben. Anschließend werden die Granulate im Trockenofen bei einer Temperatur von 105 °C getrocknet. So können in einem Prozess bis zu 2 kg des Granulats hergestellt werden. Vor der anschließenden chemischen-physikalischen Analyse werden die Granulate in den Körnungsbereichen 200 – 500 µm gesiebt.

In den folgenden Untersuchungen wurden sowohl natürliche, als auch synthetische Zeolithe auf ihre Bindekapazität bezüglich H<sub>2</sub>S und Siloxan D5 hin untersucht. Tabelle 3 zeigt die häufigsten natürlichen Zeolithe.

Bei Zeolithen ist das Verhältnis von Silicium zu Aluminium ein Maß für ihre Polarität.

Si/Al < 2	polar
Si/Al > 10	unpolar

Da es sich bei Siloxan D5 um ein eher unpolares Molekül handelt war der Untersuchungsansatz, dass unpolare Zeolithe eine höhere Bindekapazität für D5 haben sollten. Für die Untersuchungen wurden daher Vertreter zweier unterschiedlicher Zeolithtypen (Klinophylolith und Chabasit) mit abweichenden Polaritäten ausgewählt.

Um den Bereich der Polarität zu erweitern wurden auch synthetische Zeolithe in die Auswahl einbezogen.

**Tabelle 3: beispielhafte natürliche Zeolithgruppen und chemische Eigenschaften**

Zeolith-Typ	Summenformel	Si / Al	Raumgruppe
<b>Klinoptilolith</b>	Ca <sub>3</sub> (Si <sub>30</sub> Al <sub>6</sub> )O <sub>72</sub> * 20 H <sub>2</sub> O	5	monoklin
<b>Mordenit</b>	Ca <sub>4</sub> (Si <sub>40</sub> Al <sub>8</sub> )O <sub>96</sub> * 28 H <sub>2</sub> O	5	orthorhombisch
<b>Phillipsit</b>	Ca <sub>3</sub> (Si <sub>10</sub> Al <sub>6</sub> )O <sub>32</sub> * 12 H <sub>2</sub> O	1,67	monoklin
<b>Chabasit</b>	Ca <sub>2</sub> (Si <sub>8</sub> Al <sub>4</sub> )O <sub>24</sub> * 13 H <sub>2</sub> O	2	trigonal
<b>Erionit</b>	Ca <sub>5</sub> (Si <sub>26</sub> Al <sub>10</sub> )O <sub>72</sub> * 31 H <sub>2</sub> O	2,6	hexagonal
<b>Analcim</b>	Na(Si <sub>2</sub> Al)O <sub>6</sub> * H <sub>2</sub> O	2	Verschiedene

Die Auswahl der zu untersuchenden Zeolithe sollte ein breites Spektrum der natürlichen Zeolithe umfassen und angelehnt an die in AP1 recherchierten Zeolithe sein. Ziel war es, mindestens 4 Eisenmassen sowie mindestens 4 verschiedene Zeolithe zu beproben. In Tabelle 4 sind die ausgewählten Materialien und im Bericht verwendete Abkürzungen aufgelistet.

**Tabelle 4: ausgewählte Adsorbentien mit zugehöriger Abkürzung**

Adsorbens	Kürzel
<b>FerroSorp® DG+</b>	FD
<b>FerroSorp® RW</b>	FR
<b>FerroSorp® Plus</b>	F+
<b>FerroSorp® S(k)</b>	FS
<b>Clinoptilolite Mineral</b>	ZP
<b>Clinobrit</b>	ZB
<b>Zeolith (0,2-0,5)</b>	ZE
<b>Zeolith</b>	ZZ
<b>Chabasit</b>	ZC
<b>Köstrolith®</b>	KÖS
<b>UOP Molsieb 5Å</b>	5AHP
<b>UOP HiSiv 3000</b>	HISIV

### 3. Anpassung des bestehenden Versuchsstandes und Detektorkalibrierung (AP3)

Für die durchzuführenden Durchbruchversuche im Labormaßstab (AP5) steht der Antragstellerin ein entsprechender Adsorptionsversuchsstand mit Gasanalysator zur Verfügung. Der alte Adsorptionsversuchsstand ist in Abbildung 2 dargestellt. In diesem Versuchsstand konnte lediglich ein Reaktor waagrecht durchströmt werden. Dies entspricht nicht dem realen Durchströmungsverhalten und führte zu deutlich größeren Randgängigkeiten und somit ungleichmäßig beladenen Adsorbentien. Beheizt wurde der Reaktor durch einen großen Ofen (in Abbildung rechts oben) mit einer zusätzlich sehr großen Steuereinheit (in Abbildung links unten). Der Ofen war für einen viel höheren Temperaturbereich ausgelegt, als für die Versuche benötigt wurde (Versuchstemperatur 35 °C). Somit kam es zu einem regelmäßigen Überschwingen der Temperatur, was die Vorbereitungszeit zur Einstellung der gewünschten Temperatur deutlich verlängerte. Aus diesem Grund wurde bereits eine Heizmanschette zur Beheizung des Reaktors angeschafft. Als Analytik zur Bestimmung der Zusammensetzung der Gasmatrix gab es bereits einen Analysator der Firma Emerson mit elektrochemischen Sensoren zur Detektion von H<sub>2</sub>S und O<sub>2</sub> (rechts unten in der Abbildung). Zusätzlich wurde ein Massenspektrometer der Firma MKS angeschafft, mit welchem die Detektion von Siloxanen möglich ist. Durch den nicht mehr genutzten Ofen sowie der nicht optimalen Positionierung des Reaktors bestand der Bedarf eines Umbaus.



**Abbildung 2: alter Versuchsstand vor Anpassungsmaßnahme**

Der Umbau des Adsorptionsversuchsstandes sorgte für eine deutliche Platzersparnis (Abbildung 3). In Summe besteht der Teststand aus drei Reaktoren, welche sowohl einzeln, als auch in Reihe oder parallel mit einer Gasmatrix beströmt werden können. Die Durchströmung erfolgt dabei realitätsnah von unten nach oben. Die Beheizung des Reaktors erfolgt mit einer Heizmanschette. Neben der Gasanalytik über den Emerson Gasanalytysator und das Massenspektrometer, welche aus dem alten Teststand übernommen wurden, wurden als „Backup“ zusätzlich noch zwei elektrochemische Sensoren von ExTox zur H<sub>2</sub>S-Detektion integriert.



**Abbildung 3: neuer, angepasster Versuchsstand**

## 4. Physikalisch-chemische Charakterisierung der Materialien (AP4)

In diesem Arbeitspaket erfolgte eine eingehende Charakterisierung der Eisenmassen sowie Zeolithe. Hierbei wurden Eigenschaften der Adsorbentien identifiziert, die für die Adsorption maßgeblich verantwortlich sind. Diese Eigenschaften bilden eine wichtige Grundlage für die zu erstellenden Aktivitäts-Struktur-Korrelationen (AP 6).

### 4.1 Methodiken zur Charakterisierung der Materialien

#### 4.1.1 Bestimmung des Eisengehaltes von Eisenhydroxid basierten Adsorbentien

Der Eisengehalt von Eisenhydroxid basierten Adsorbentien wurde titrimetrisch nach einer Hausmethode, angelehnt an ISO 2597-1:2006, ermittelt. Hierzu wird die Probe zunächst mit konzentrierter Salzsäure aufgeschlossen (Mikrowellenaufschluss). Das gelöste Eisen(III) wird durch Zugabe einer Zinn(II)-Chloridlösung vollständig zu Eisen(II) reduziert. Überschüssiges Reduktionsmittel wird mit einer Quecksilber(II)-Chloridlösung oxidiert, sodass im Anschluss der Gehalt an Fe(III) durch Titration mit einer Kaliumdichromatlösung bestimmt werden kann. Verwendet wurde ein Titrationsautomat mit Redoxmessung Titroline® 6000 (SI-Analytics).

#### 4.1.2 Bestimmung des Aluminium- und Siliciumgehaltes der untersuchten Zeolithe

Ein Charakterisierungsmerkmal für natürliche und synthetische Zeolithe stellt das Si/Al-Verhältnis dar. Es ist ein Maß für die Polarität der Zeolithe. Die Bestimmung erfolgte mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz-Analytik. Setzt man Materialien der Bestrahlung durch kurzwellige Röntgenstrahlung aus, werden die Komponenten durch den Ausstoß eines oder mehrerer Elektronen ionisiert. Ist die Energie der Strahlung hoch genug, werden neben den Bindungselektronen auch Elektronen aus den inneren Schalen herausgeschlagen. Dadurch wird die elektronische Struktur des Atoms instabil und Elektronen höherer Schalen fallen unter Aussendung einer für das Element charakteristischen Strahlung in die entstandene Lücke. Die Proben wurden zunächst in einer Schlagmühle auf eine Korngröße  $< 50 \mu\text{m}$  zerkleinert. Aus den Pulvern wurden unter hohem Druck (18 – 20 bar) Presslinge für die Messung erstellt. Im Bereich der Leichtelemente (Ordnungszahl  $< 20$ ) wurde die Röntgenröhre mit einer Anodenspannung von 10 – 15 kV betrieben. Zum Einsatz kam ein EDXRF-Spektrometer der Fa. ElvaX.

#### 4.1.3 Bestimmung des Feststoffgehalt

Die Bestimmung des Trockenstoffgehaltes erfolgt mit Hilfe eines thermogravimetrischen Verfahrens. Zum Einsatz kam ein Infrarot-Schnelltrockner M50.X2.A der Fa. Radwag. 3-5 g der homogenisierten Probe wurden auf einer Aluminiumschale bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

#### 4.1.4 Bestimmung der Alkalinität der Eisenhydroxid basierten Adsorbentien

Die Alkalinität der Eisenhydroxid basierten Adsorbentien wurde durch Messung des pH-Wertes mit Hilfe einer Glaselektrode in einer 10 %-igen Suspension des Adsorbens in Wasser ermittelt. Bei dem Verfahren zur Bestimmung des pH-Werts handelt es sich um eine Hausmethode auf Basis der DIN ISO 10390.

Im Messgefäß werden ca. 10 g der Probe vorgelegt. Anschließend wird die zehnfache Menge an Wasser (100 ml) hinzugefügt und das Gefäß verschlossen. Die Suspension wird mit dem Schüttel- oder Rührgerät 60 min kräftig gemischt und danach mindestens 1 h (maximal 3 h) stehen gelassen. Während des Schüttelvorgangs und danach sollte der Zutritt von Luft in die Probe bis zur pH-Messung vermieden werden. Nach der Ruhephase wird der pH-Wert der Suspension mit einem pH-Messgerät gemessen. Die Elektrode sollte dabei möglichst wenig bewegt werden. Nach Stabilisierung des pH-Wertes wird der Wert abgelesen und mit 1 Dezimalstelle dokumentiert.

#### 4.1.5 Spezifische Oberfläche nach BET

Die spezifische Oberfläche von porösen Materialien wird nach Brunauer, Emmet und Teller mit Hilfe der Stickstoff-Gasadsorption ermittelt. Die Messungen erfolgten mit einem TriStar II Plus der Fa. Micromeritics. Proben wurden vor der Messung 24 h bei 105 °C unter Vakuum getrocknet und anschließend mit Stickstoff begast. Im Verlauf der Messung wird die Probe erneut evakuiert und anschließend mit flüssigem Stickstoff auf 77 K (-196 °C) abgekühlt. Unter exakter Kontrolle des Gasruckes wird die gekühlte Probe mit gasförmigem Stickstoff begast. Dabei bildet sich auf der Probenoberfläche eine monomolekulare Schicht aus festem Stickstoff aus. Aus der erforderlichen Menge lässt sich die spezifische Oberfläche im Bereich der Micro- und Mesoporen der Probe ableiten.

#### 4.1.6 Porosität, Porengrößenverteilung, Porenvolumen mittels Hg- porosimetrie

Im Bereich der Meso- bis Makroporen wurden Porosität, Porengrößenverteilung und Porenvolumen mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie ermittelt. Eine getrocknete Probe wird in einer Messküvette, dem sog. Dilatometer, mit elementarem Quecksilber überschichtet. Mit hydraulischem Druck bis zu 4.000 bar wird das Quecksilber während des Messvorgangs in die Poren der Probe gepresst. Unter der Annahme, dass es sich um zylinderförmige Poren handelt, ist ein definierter Druck erforderlich, um flüssiges Quecksilber in eine Pore mit einem bestimmten Radius zu pressen. Es ergibt sich eine Mengenabnahme in Abhängigkeit vom angelegten Druck. Die Messungen wurden mit den Geräten BELPORE LP und HP der Fa. Microtrac durchgeführt.

## 4.2 Ergebnisse der physikalisch-chemischen Charakterisierung

### 4.2.1 Ergebnisse zu den chemischen Parametern der Eisenhydroxid-basierten Adsorbentien

Die chemischen Eigenschaften der FerroSorp®-Adsorbentien sind in Tabelle 5 dargestellt. Diese zeigen den Feststoffgehalt, der der Gleichgewichtsfeuchte mit der Umgebung entspricht. Die Adsorbentien FerroSorp® DG+, RW und Plus stammen aus Grubenwasseraufbereitungsanlagen im Braunkohlerevier in der Niederlausitz. Der unterschiedliche Eisengehalt resultiert aus dem Gehalt an Calciumhydroxid, der für die Neutralisation der schwefelsauren Grubenwässer erforderlich war. FerroSorp® S(k) enthält neben dem Calciumhydroxid noch eine weitere calciumhaltige Komponente als Bindemittel. So erklärt sich der noch geringere Eisengehalt.

**Tabelle 5: chemische Parameter der Eisenhydroxid basierten Adsorbentien**

Adsorbens	Kürzel	Feststoffgehalt [%]	Eisengehalt [%]	Alkalität (pH-Wert)
<b>FerroSorp® DG+</b>	FD	88,01	36,64	8,20
<b>FerroSorp® RW</b>	FR	88,05	21,38	8,13
<b>FerroSorp® Plus</b>	F+	90,88	44,84	8,40
<b>FerroSorp® S(k)</b>	FS	88,05	19,27	8,33

### 4.2.2 Ergebnisse zu den chemischen Parametern der natürlichen Zeolithe

In Tabelle 6 sind die chemischen Parameter der untersuchten natürlichen und synthetischen Zeolithe zusammengefasst. Die ermittelten Werte für das Si/Al-Verhältnis der natürlichen Zeolithe entsprechen im Wesentlichen den Erwartungswerten, die sich aus den Summenformeln in der Literatur ableiten lassen (siehe Tabelle 3). Bei den künstlichen Zeolithen HISIV, 5AHP und KÖS ist das Si/Al-Verhältnis von den Vorgaben bei der Synthese abhängig. HISIV sticht mit einem Verhältnis von > 50 besonders heraus: hier wurde nach der Synthese in einem speziellen Verfahren eine Entaluminierung durchgeführt, um einen besonders unpolaren Zeolithen zu erhalten, der technisch für die Entfernung von VOC eingesetzt wird.

**Tabelle 6: chemische Parameter der Zeolith-Adsorbentien**

Adsorbens	Kürzel	Feststoffgehalt [%]	Si/Al-Verhältnis	Alkalität (pH-Wert)
<b>Clinoptilolite Mineral</b>	ZP	85,04	5,14	9,11
<b>Clinobrit</b>	ZB	95,04	4,64	8,79
<b>Chabasit</b>	ZC	95,98	1,95	8,71
<b>Zeolith (0,2-0,5)</b>	ZE	93,68	4,81	8,69
<b>UOP HiSiv 3000</b>	HISIV	98,32	54,59	10,39
<b>UOP Molsieb 5Å</b>	5AHP	99,55	0,87	9,13
<b>Köstrolith</b>	KÖS	99,82	2,37	9,04
<b>Zeolith</b>	ZZ	94,62	6,14	7,15

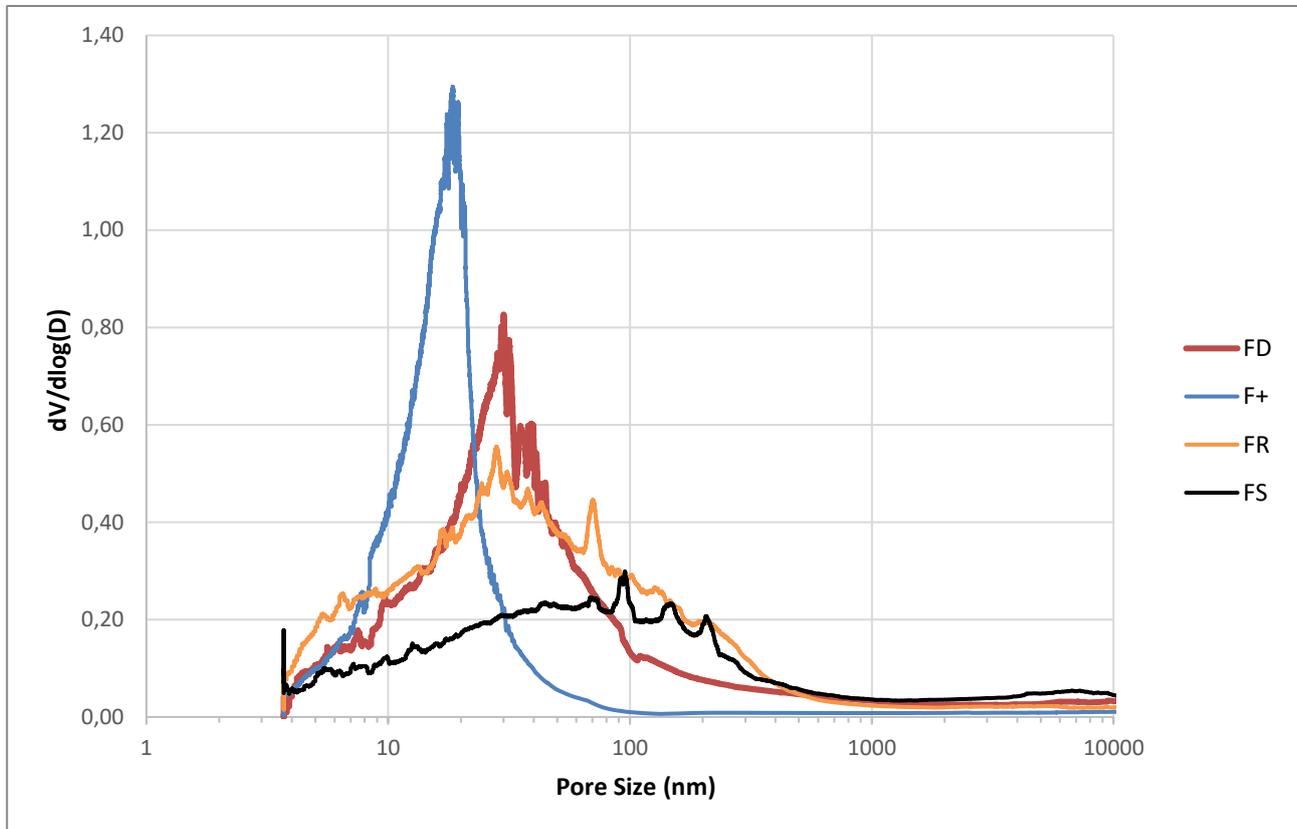
#### 4.2.3 Ergebnisse zu den physikalischen Parametern der eingesetzten Adsorbentien

In Tabelle 7 sind verschiedene physikalische Eigenschaften der einzelnen Adsorbentien zusammengefasst.

**Tabelle 7: Oberflächencharakteristika der untersuchten Adsorbentien**

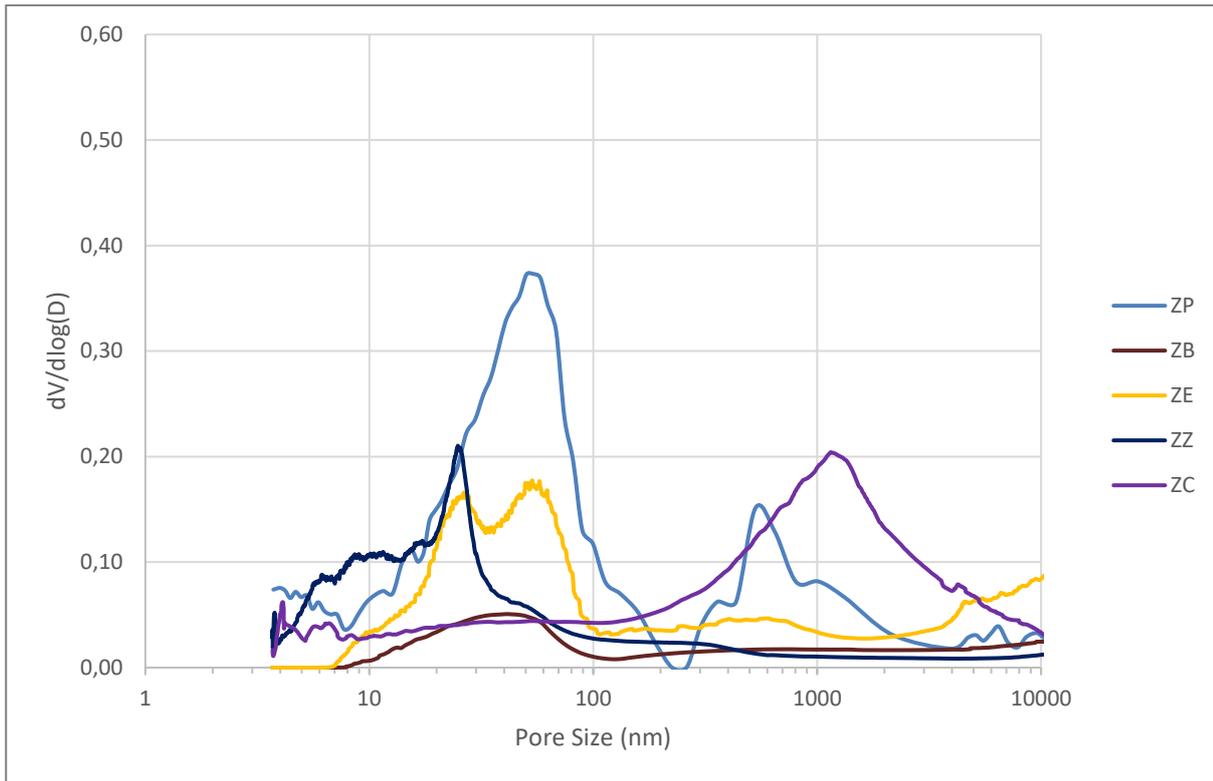
Adsorbens	Kürzel	BET [m <sup>2</sup> /g]	Porosität [%]	Modalität	Median Porengröße [nm]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]
<b>FerroSorp® DG+</b>	FD	144	66	monomodal, breit	30	0,7575
<b>FerroSorp® RW</b>	FR	216	63	monomodal, breit	28	1,2848
<b>FerroSorp® Plus</b>	F+	276	60	monomodal, eng	19	0,4984
<b>FerroSorp® S(k)</b>	FS	112	49	monomodal, breit	51	0,4404
<b>Clinoptilolite Mineral</b>	ZP	23	23	bimodal, breit	52 / 572	0,8070
<b>Clinobrit</b>	ZB	11	23	monomodal, breit	42	0,3697
<b>Zeolith (0,2-0,5)</b>	ZE	21	40	bimodal, eng	26 / 53	0,3821
<b>Zeolith</b>	ZZ	21	45	monomodal, breit	24	0,2262
<b>Chabasit</b>	ZC	9	37	monomodal, breit	1150	0,2797
<b>Köstrolith®</b>	KÖS	288	35	monomodal, breit	310	0,2999
<b>UOP Molsieb 5Å</b>	5AHP	428	34	monomodal, breit	265	0,3043
<b>UOP HiSiv 3000</b>	HISIV	256	46	bimodal, eng	22 / 360	0,2915

Die FerroSorp®-Adsorbentien zeichnen sich durch monomodale Porengrößenverteilungen mit unterschiedlicher Breite aus. Dabei zeigt FerroSorp® Plus mit dem höchsten Eisengehalt die engste Verteilung. Mit abnehmendem Eisengehalt nimmt die Breite der Porengrößenverteilung zu und der Median verschiebt sich zu höheren Durchmessern (siehe Abbildung 4).



**Abbildung 4: Porengrößenverteilung der FerroSorp®-Adsorbentien**

Die Porengrößenverteilungen natürlicher Zeolithe (Abbildung 5) sind deutlich komplexer als die der synthetischen (Abbildung 5). Zeolithe vom Klinoptilolith-Typ (ZP, ZB, ZE und ZZ) weisen im Porengrößenspektrum ein breites Maximum zwischen 20 bis 50 nm auf. Diese Maxima weisen keine einfache Modalität auf. Der getestete Zeolith vom Chabasit-Typ (ZC) zeigt eine deutlich andere Porengrößenverteilung. Es liegt ein breites Maximum mit dem Schwerpunkt bei 1150 nm vor.



**Abbildung 5: Porengrößenverteilung natürlicher Zeolithe**

Die Porengrößenverteilungen der Zeolithe unterscheiden sich deutlich nach ihrer Herkunft. Synthetische Zeolithe und Molsiebe weisen eine sehr einfache Porengrößenverteilung auf (Abbildung 6). Die beiden Molsiebe KÖS und 5AHP zeigen jeweils eine monomodale Verteilung mit einem Maximum im Bereich zwischen 265 und 310 nm. Der entaluminierter Zeolith HISIV weist neben einem großen Signal im eben angeführten Bereich ein weiteres, breites Signal bei 20 nm auf. Dies entsteht vermutlich durch den Entaluminierungsprozess.

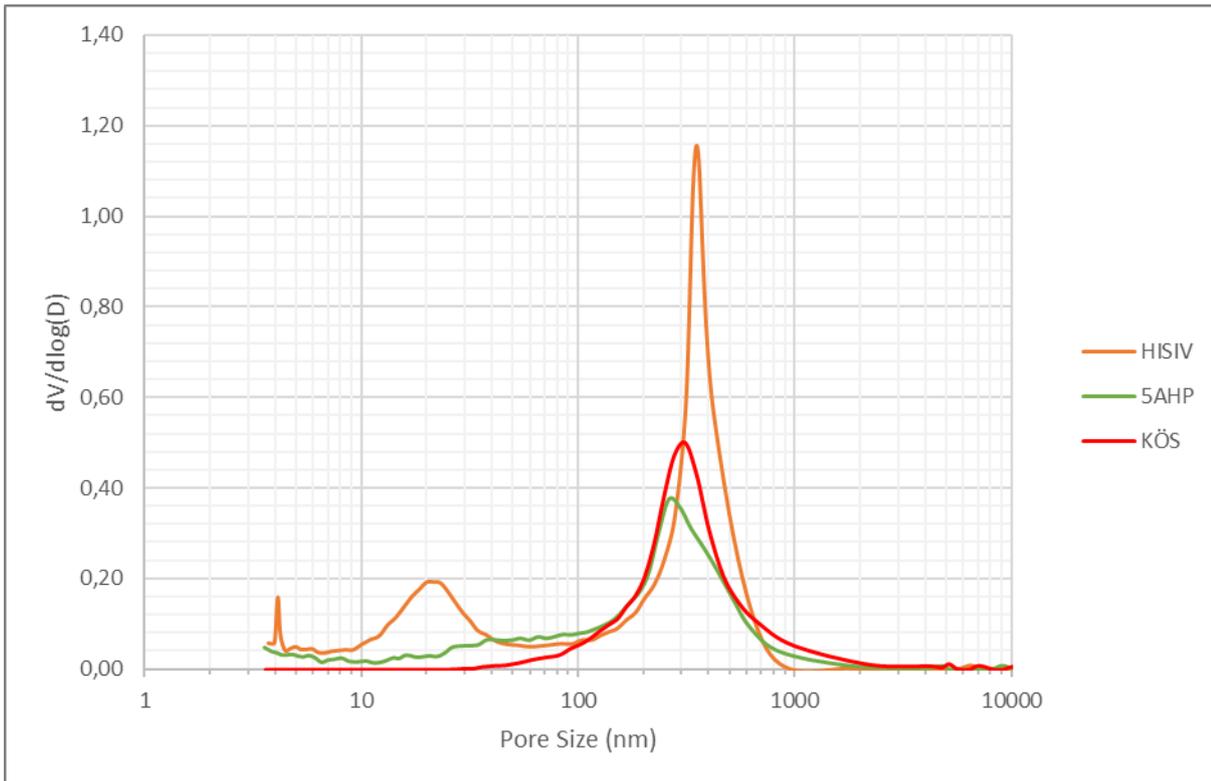


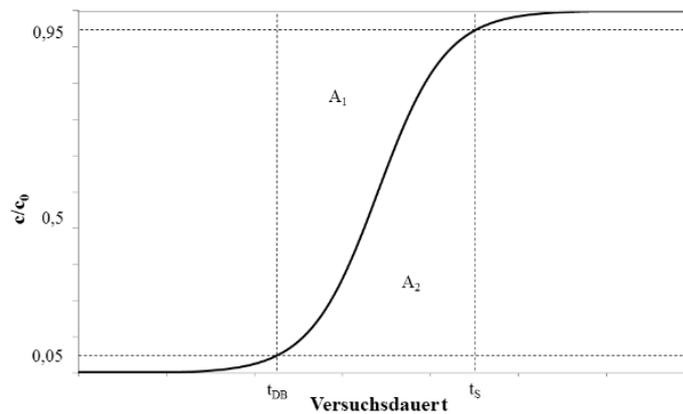
Abbildung 6: Porengrößenverteilung synthetischer Zeolithe

## 5. Screening der Adsorbentien sowie Untersuchung verfahrenstechnischer Rahmenbedingungen (AP5)

Die in AP 2 hergestellten sowie beschafften Materialien werden in diesem Arbeitspaket im Labormaßstab getestet. Für die Screeningversuche (Tests zum Vergleich der Kapazität und Aktivität der Adsorbentien gegenüber  $H_2S$  und D5 unter einheitlichen Versuchsbedingungen) wird die in AP1 definierte Modellgasmatrix eingesetzt sowie der in AP1 definierte Versuchsplan abgearbeitet. Dabei sind Beladungskapazitäten und Durchbruchverhalten festzustellen. Ziel ist es mithilfe eines Rankings der untersuchten Materialien die besten Adsorbentien zur  $H_2S$ - bzw. D5-Entfernung zu ermitteln sowie optimale verfahrenstechnische Rahmenbedingungen (z.B. GHSV) zu bestimmen.

### 5.1 Grundlagen Durchbruchversuche

Um die Effektivität und Einsatzdauer von unterschiedlichen Adsorbentien miteinander vergleichen zu können, werden im Rahmen des vorliegenden Projektes Durchbruchversuche durchgeführt. Dabei werden jeweils unterschiedliche Materialien in einem Festbettreaktor mit einem Gasgemisch durchströmt. Die Durchbruchkurve gibt dabei das dimensionslose Verhältnis aus der gemessenen Konzentration am Reaktorausgang zur Eingangskonzentration während der Versuchszeit an. Das Durchbruchkriterium, welches den Beginn des Materialdurchbruchs markiert, liegt bei 0,05. Dies bedeutet, dass am Reaktorausgang 5 % der Reaktor-Eingangskonzentration gemessen werden können. In Abbildung 7 ist der typische Verlauf einer Durchbruchkurve mit dazugehörigem Durchbruchzeitpunkt bei 0,05 zum Durchbruchs-Zeitpunkt  $t(DB)$  dargestellt. Die Durchbruchzeit entspricht dabei der Zeitspanne, welche von Versuchsbeginn bis zur Messung von 5 % der Eingangskonzentration am Reaktorausgang benötigt wird.



**Abbildung 7: Verlauf einer typischen Durchbruchkurve mit Durchbruchzeitpunkt  $t_{DB}$**

Zusätzlich zur Durchbruchzeit für die Versuche ohne D5 die Durchbruchbeladung als Vergleichsparameter ermittelt werden. Sie gibt an, welche Masse Adsorbat pro Gramm Adsorbent bis zum erfolgten Durchbruch gebunden werden konnte. Die Durchbruchbeladung berechnet sich dabei wie folgt:

$$X_i(t) = \frac{\dot{m}_{i,0}}{m_{Ads}} \cdot \int_0^{t_{DB}} \left(1 - \frac{c_i(t)}{c_{i,0}}\right) \cdot dt \quad (1)$$

Unter der Annahme, dass der Massenstrom des Adsorbats zu einem idealen Gas gehört, lässt sich die Formel umformulieren zu:

$$X_{DB} = \frac{p \cdot \dot{V} \cdot c_{i,0} \cdot M_i}{R_m \cdot T \cdot m_{Ads}} \cdot \int_0^{t_{DB}} \left(1 - \frac{c_i(t)}{c_{i,0}}\right) \cdot dt \quad (2)$$

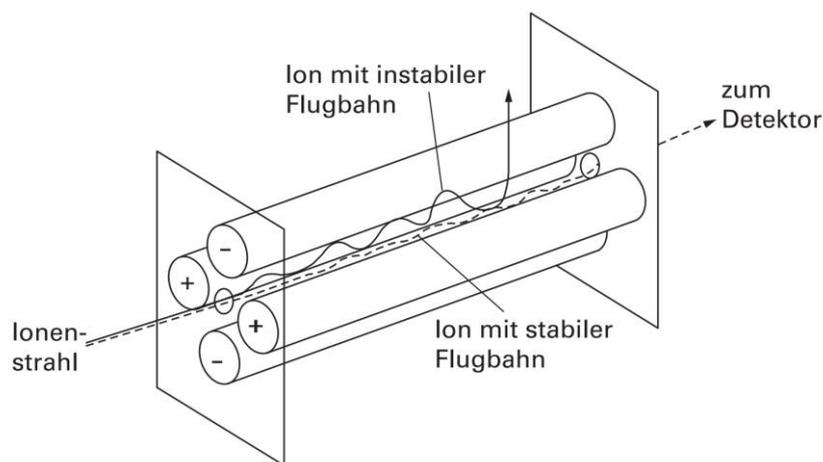
Wobei gilt:

$X_{DB}$ :	Durchbruchbeladung [mg/g]
$p$ :	Druck [Pa]
$\dot{V}$ :	Gesamtvolumenstrom [l/s]
$c_{i,0}$ :	Eintrittskonzentration des Adsorbates [ppm]
$c_i(t)$ :	Austrittskonzentration des Adsorbates zum Zeitpunkt $t$ [ppm]
$M_i$ :	molare Masse der Komponente $i$ des Adsorbates [g/mol]
$m_{ads}$ :	Masse des Adsorbents [g]
$R_m$ :	universelle Gaskonstante [J/(mol K)]
$T$ :	Temperatur des Adsorbates [K]
$t_{DB}$ :	Durchbruchzeit [s]

## 5.2 Grundlagen Massenspektrometer

Grundlegend besteht ein Massenspektrometer aus einer Ionenquelle, einer Trennvorrichtung und einem Auffänger mit Messmitteln. Im Falle des verwendeten CIRRUS 2 der Firma MKS Instruments handelt es sich um ein Quadrupol-Massenspektrometer mit Elektronenstoß-Ionisierung. Bei der Elektronenstoß-Ionisierung werden Gasmoleküle bei geringem Druck mit einem Elektronenstrahl beschossen. Dies führt zu Herauslösen von Elektronen aus den Gasmolekülen, folglich entstehen positiv geladene Ionen. Quelle des Elektronenstrahls ist ein Glühdraht. Das Probengas wird durch eine Düse in den Stoßraum eingebracht, dort treffen Elektronen-

und Gasstrahl aufeinander. Die gebildeten Gasionen werden mithilfe einer schwachen Spannung zwischen zwei Platten aus dem Elektronenstrahl gezogen. Anschließend werden sie mit einer Spannung zwischen einer weiteren Platte und dem Eintrittsspalt des Spektrometers, welche mehrere kV groß ist, beschleunigt. Nichtionisierte Atome und Moleküle müssen kontinuierlich aus dem Stoßraum abgeführt werden. Abbildung 8 verdeutlicht das Verfahrensprinzip einer Quadrupol-Trennvorrichtung. Der Ionenstrahl wird dabei zwischen vier runden, parallel angeordneten, Stabelektroden hindurch geleitet. Gegenüberliegende Stabelektroden werden jeweils mit Gleichstrom in gleicher Richtung durchflossen. Zusätzlich wird die Gleichspannung mit einer hochfrequenten Wechselfeld überlagert. Durch die Wirkung des hochfrequenten elektrischen Feldes werden in Längsrichtung geschossene Ionen in Schwingung versetzt. Mit der Länge des zurückgelegten Weges steigt die Amplitude der Schwingung. Treffen Ionen mit einer zu großen Auslenkung auf eine der Stabelektroden werden sie aus dem Strahl eliminiert. Da die Stärke der Auslenkung von der Ionenmasse abhängt, werden nur bestimmte Ionen an den Detektor weitergeleitet. Durch Variation der angelegten Spannungen ist das Abfahren eines gesamten Massenspektrums möglich. [23]



**Abbildung 8: Prinzip eines Quadrupol-Massenspektrometers [23]**

Die Massenspektrometrie wird verwendet, um die Partialdrücke von Gaskomponenten zu messen. Dadurch kann unter anderem festgestellt werden, ab welchem Zeitpunkt der Durchbruch erfolgt ist und ob sich Spurenverunreinigungen in dem Gasgemisch befinden. Bei der Massenspektroskopie werden die Teilchen des zu analysierenden Stoffes einem magnetischen oder elektrischen Feld ausgesetzt und somit in Ionen zerlegt. Die Ionen werden daraufhin nach ihren Massen-Ladungs-Verhältnissen aufgetrennt und detektiert. Bei dem Massen-Ladungs-Verhältnis handelt es sich um das Verhältnis der Masse eines geladenen Partikels zur Ladung dieses Partikels. Zudem wird ein Hochvakuum in dem Massenspektrometer erzeugt, um Zusammenstöße der Ionen zu vermeiden. Da jede chemische Verbindung spezifische Massen-Ladungs-Verhältnisse besitzt können diese voneinander unterschieden werden und es ist möglich einzelne Gaskomponenten in Gasgemischen zu untersuchen. [24] In dem Massenspektrum aus Abbildung 9 sind die typischen Maxima für das cyclische Siloxan D5, bei 73,267 und 355 zu erkennen. Um das D5 Siloxan, von den anderen verwendeten Komponenten in dem Gasgemisch unterscheiden zu können, wird in der Auswertung die Masse-Ladungszahl 73 des Massenspektrums betrachtet, wie in der Literatur empfohlen.

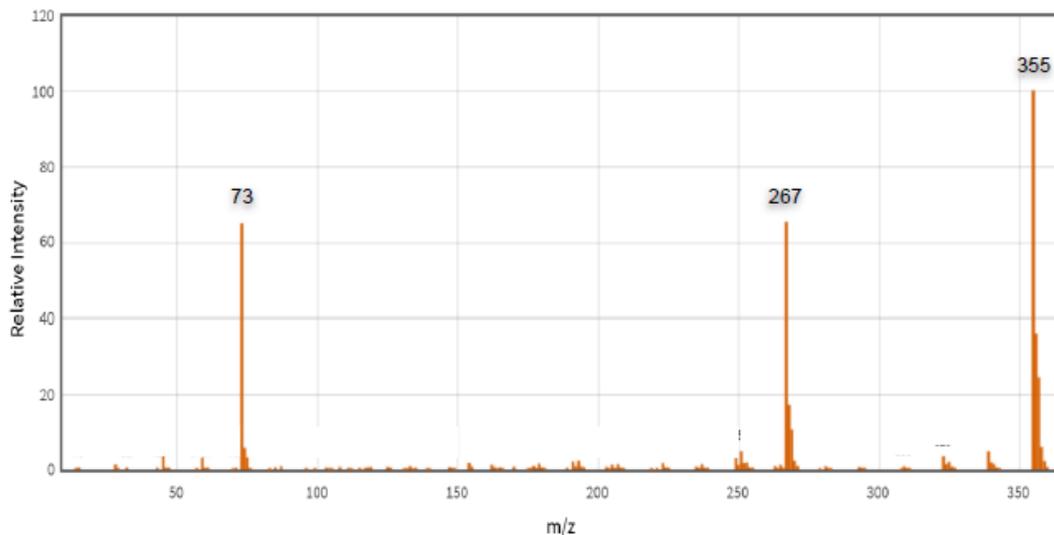


Abbildung 9: Massenspektrum für Siloxan D5

## 5.3 Durchführung der Durchbruchversuche am Adsorptionsteststand

In Abbildung 3 ist der Aufbau des Versuchsstandes dargestellt. Bei den Versuchen wurde Stickstoff als Trägergas eingesetzt. Die Prüfgase Schwefelwasserstoff sowie Sauerstoff wurden über Druckgasflaschen bereitgestellt und mittels MFC zum Gasstrom zudosiert. Das Siloxan D5 konnte über eine beheizte Sättigerflasche in der Gasmatrix angereichert werden. Die MFCs dienen zusätzlich zur Einstellung des jeweiligen Volumensstroms. Für die Versuch mit befeuchtetem Gas wurde das Gas über einen Sättiger mit Wasser geleitet. Die Adsorptionsversuche wurden in einem Quarzglasreaktor mit einem Durchmesser von 0,8 cm durchgeführt. Der Reaktor wurde mittels einer Heizmanschette der Firma HORST (20-350 °C) beheizt, um eine konstante Temperatur zu erreichen. Die Reaktortemperatur kann sowohl am Reaktoreingang als auch -ausgang mittels Thermoelementen vom Typ K aufgezeichnet werden. Nach dem Reaktor wurde das Gas entweder über eine Kühlfalle und anschließend zur Gasanalytik geleitet (Versuche ohne D5) oder direkt zum Massenspektrometer geführt.

Die verwendeten Versuchsparameter sind Kapitel 1.3 zu entnehmen. Das Durchbruchkriterium liegt aufgrund der eingesetzten  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration von 1.800 ppm bei 90 ppm am Reaktorausgang. Da keine quantitative Aussage zur D5-Konzentration in der Gasmatrix getroffen werden kann, wird nach jedem Versuch eine Maximalmessung herangezogen. Mittels des Massenspektrometers werden Drücke für einzelne Masse-Ladungsverhältnisse ermittelt (siehe Kapitel 5.2). Der Durchbruch ist hierbei an dem Punkt definiert, an welchem 5 % des Maximaldrucks des spezifischen Masse-Ladungsverhältnisses für D5 erreicht wurde.

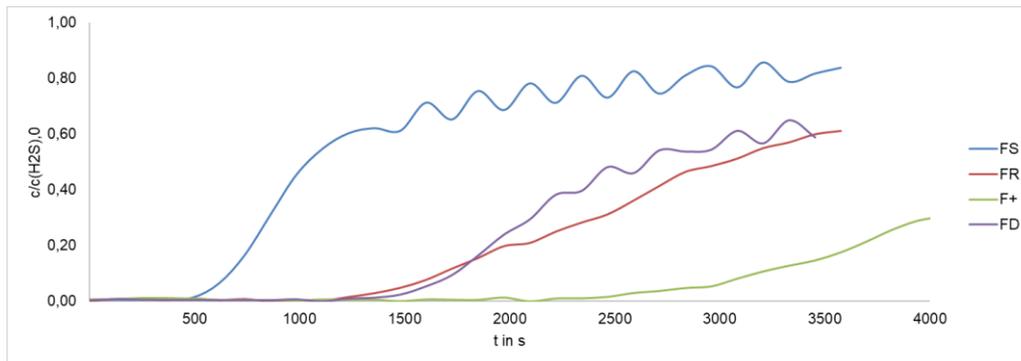
Die in Kapitel 2 beschafften und beschriebenen Adsorptionsmaterialien (Tabelle 4) wurden für die Screeningversuche einzeln bzw. teilweise in Reihe geschaltet und somit kombiniert mit der Gasmatrix beaufschlagt. Nachfolgend werden die jeweiligen Ergebnisse diskutiert.

## 5.4 Ergebnisse der Screeningversuche

### 5.4.1 Ergebnisse der Screeningversuche zur Adsorption von $\text{H}_2\text{S}$

Aufgrund der technischen Schwierigkeiten mit dem Massenspektrometer und damit verbundenen langen Lieferzeiten von Ersatzteilen, wurde zunächst mit Versuchsreihe 1 (Parameter siehe Tabelle 1) und der Gasanalytik mittels Massenspektrometer begonnen und die gleichen Versuchsbedingungen für Versuchsreihe A mit

der Gasanalyse über den elektrochemischen Sensor wiederholt. Somit konnte zunächst eine Validierung der Ergebnisse stattfinden. In Abbildung 10 sind die Durchbruchkurven der eisenhaltigen Adsorbentien dargestellt.



**Abbildung 10: Durchbruchkurven der Eisen-oxo-Spezies in Bezug auf die H<sub>2</sub>S-Adsorption**

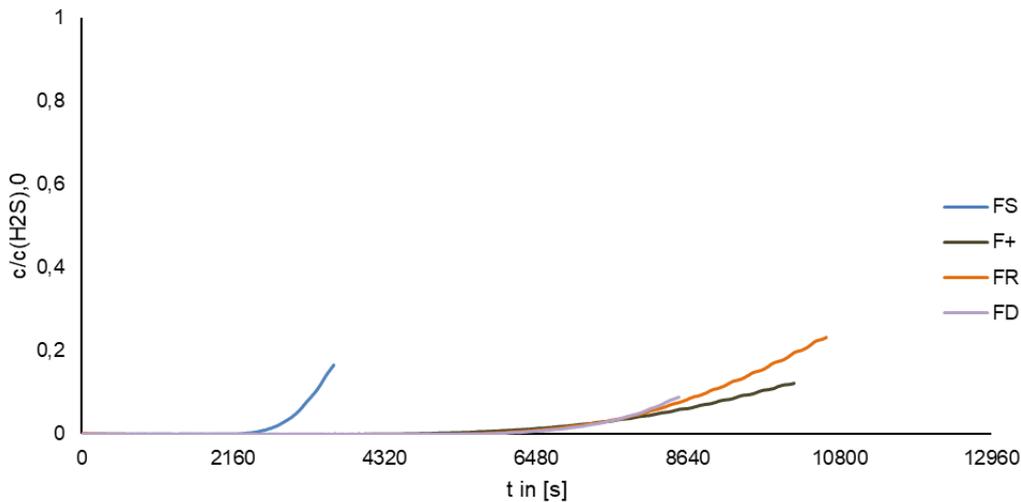
Die jeweiligen Durchbruchzeiten der Versuche sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Es wird deutlich, dass die natürlichen Zeolithe keine bzw. kaum Adsorptionseigenschaften in Bezug auf H<sub>2</sub>S zeigen. Die eisenhaltigen Materialien halten hingegen deutlich länger bis zum Erreichen des Durchbruchs. FS ist hier jedoch im Vergleich zu den weiteren Adsorbentien aus Eisen-oxo-Spezies deutlich schlechter. Die besten Adsorptionseigenschaften und somit längste Standzeit bis zum Durchbruch wird von F+ erzielt.

**Tabelle 8: Durchbruchzeiten der Adsorptionsversuche mit Schwefelwasserstoff sowie ermittelte Durchbruchbeladung auf Basis der Versuchsergebnisse mit elektrochem. Sensor**

Material	$t_{DB}$ [s]	$t_{DB}$ [s]	$X_{DB}$ [mg/g]
	Massenspektrometer	elektrochem. Sensor	
F+	2.893	3.141	70
FD	1.585	1.778	40
FR	1.483	1.989	44
FS	589	536	12
ZZ	29	0	0
ZE	13	11	0,25
ZP	13	0	0
ZC	6	1	0
ZB	4	1	0

Bei Betrachtung der Ergebnisse zur Versuchsreihe B fällt das weiterhin kaum vorhandene Adsorptionspotenzial der natürlichen Zeolithe in Bezug auf die H<sub>2</sub>S-Adsorption auf. Im Gegensatz dazu ist bei den Eisen-oxo-Spezies FerroSorb Sk weiterhin das Material, welches zuerst durchbricht, während sich die Kurvenverläufe von FerroSorb Plus, FerroSorb RW und FerroSorb DG+ aneinander angenähert haben. Im Vergleich zu den Verläufen der Durchbruchgraphen ohne zusätzlichen Sauerstoff in der Gasmatrix haben sich die Kurven ent-

lang der x-Achse verschoben und die Durchbruchzeiten damit vergrößert. Weiterhin besitzen die Kurvenverläufe aus Abbildung 11 einen verringerten Anstieg als die Durchbruchgraphen der H<sub>2</sub>S-Adsorption ohne Sauerstoff.

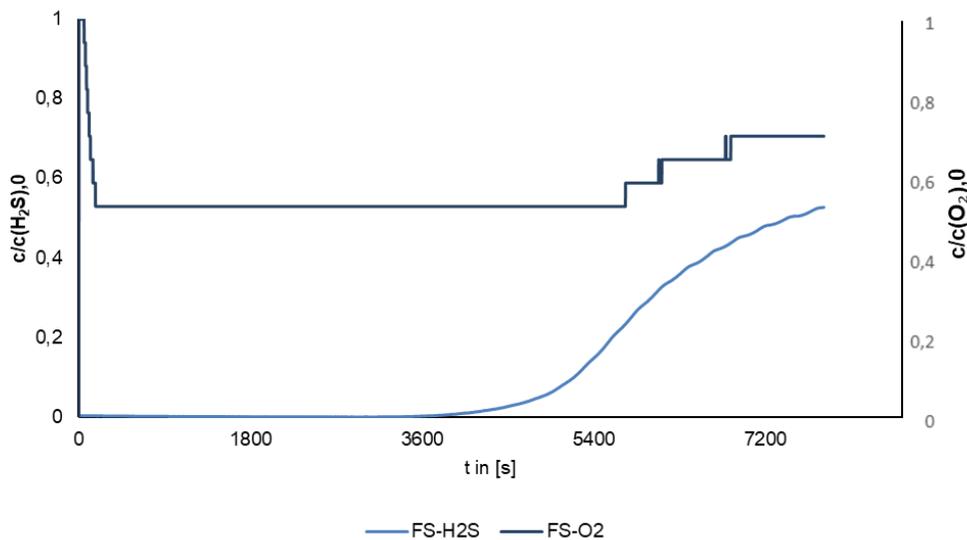


**Abbildung 11: Durchbruchkurven der Eisen-oxo-Spezies in Bezug auf die H<sub>2</sub>S-Adsorption in Anwesenheit von O<sub>2</sub>**

Die jeweiligen Durchbruchzeiten und ermittelten Beladungen sind in Tabelle 9 zusammengefasst. FerroSorb Sk verfünffacht seine Durchbruchzeit bei der Versuchsreihe B im Vergleich zur Versuchsreihe A. Damit besitzt FerroSorb Sk den größten Verbesserungsfaktor aller Eisen-oxo-Spezies, ist aber weiterhin das eisenhaltige Adsorbent mit der kleinsten Durchbruchbeladung. Die Verbesserung der eisenhaltigen Adsorptionsmittel lässt sich auf die chemische Regeneration über Gleichung (5) bis (8) aus Kapitel 1.1 erklären. Durch den zusätzlichen Sauerstoff in dem Gasgemisch wird auch die Regeneration der aktiven Zentren begünstigt. Diese Verbesserung der Standzeiten, aufgrund der Regeneration der aktiven Zentren, ist nach Gleichung (5) bis (8) limitiert. Durch jede Regenerationsreaktion entsteht elementarer Schwefel, welcher sich auf die aktiven Zentren ablagert. Die dadurch belegte Fläche kann nicht weiter regeneriert werden und ist nicht fähig weiteren Schwefelwasserstoff zu chemisorbieren. Die Regeneration der eisenhaltigen Materialien kann am Beispiel von FS in Abbildung 12 beobachtet werden. Zu Beginn des Adsorptionsversuchs sinkt der Anteil an O<sub>2</sub> im Gasgemisch am Reaktorausgang im Vergleich zur Konzentration am Reaktoreingang. Es wird somit bei der Reaktion von H<sub>2</sub>S mit dem Adsorbens verbraucht. Sobald das Material in Bezug auf H<sub>2</sub>S durchbricht, findet ebenfalls der Anstieg an O<sub>2</sub> am Reaktorausgang statt. Das Material ist somit verbraucht und lässt sich aufgrund des gebildeten elementaren Schwefels nicht weiter regenerieren.

**Tabelle 9: Durchbruchzeiten und Durchbruchbeladung der Adsorptionsversuche mit Schwefelwasserstoff und zusätzlich O<sub>2</sub>**

Material	t <sub>DB</sub> [s]	X <sub>DB</sub> [mg/g]
F+	8.184	183
FD	7.920	177
FR	7.957	175
FS	3.018	68
ZC	4	0,09
ZE	0	0
ZZ	0	0
ZB	0	0
ZP	0	0



**Abbildung 12: Durchbruchkurven von H<sub>2</sub>S und O<sub>2</sub> beispielhaft an Adsorbens FerroSorp Sk**

Nachdem die H<sub>2</sub>S-Durchbruchversuche in Kombination mit Sauerstoff durchgeführt wurden, wird in der Versuchsreihe C zusätzlich Wasser über einen Sättiger der Gasmatrix hinzugefügt. Durch die ermittelten Werten aus Tabelle 10 fällt auf, dass sich die Eisen-oxo-Spezies weiter verbessert haben und höhere Durchbruchbeladungen aufweisen. Die Erhöhung der Standzeit und Beladung der eisenhaltigen Adsorbentien entspricht der Erwartung. Der Effekt, welcher diese Verbesserung begründet, lässt sich in zwei Hauptbestandteile unterteilen. Zum einen diffundiert der Schwefelwasserstoff aufgrund seiner polaren Molekülstruktur besser durch das an den Eisenmassen kondensierte Wasser an die aktiven Zentren. Des Weiteren begünstigt die vorhandene Feuchtigkeit im Wasser nach dem Prinzip von Le Chatelier die Regenerationsreaktion nach Gleichung (5) bis (8). Wie bei den anderen Versuchsreihen bildet FerroSorb Plus mit ca. 11.000 s, bzw. 246,24 mg/g den

ersten Platz der Adsorptionsmittel. Bei den Naturzeolithen ist die Durchbruchzeit auch nach dem Einbringen von Wasserdampf in die Gasmatrix, mit maximal 42 s, sehr niedrig. Die Werte liegen weiterhin im Schwankungsbereich der Referenzmessung (Versuch mit Leerreaktor), was zu der Schlussfolgerung führt, dass die natürlichen Zeolithe für die Schwefelwasserstoffadsorption ungeeignet sind.

**Tabelle 10: Durchbruchzeiten und Durchbruchbeladung der Adsorptionsversuche mit Schwefelwasserstoff und zusätzlich O<sub>2</sub> und befeuchtetem Gas**

Material	Durchbruchzeit [s]	X <sub>DB</sub> [mg/g]
F+	10.975	246
FD	10.832	235
FR	10.031	223
FS	4.797	107
ZE	5	0,11
ZZ, ZC, ZB, ZP	0	0
KÖS	42	0,94
HISIV	5	0,11
5AHP	9	0,2

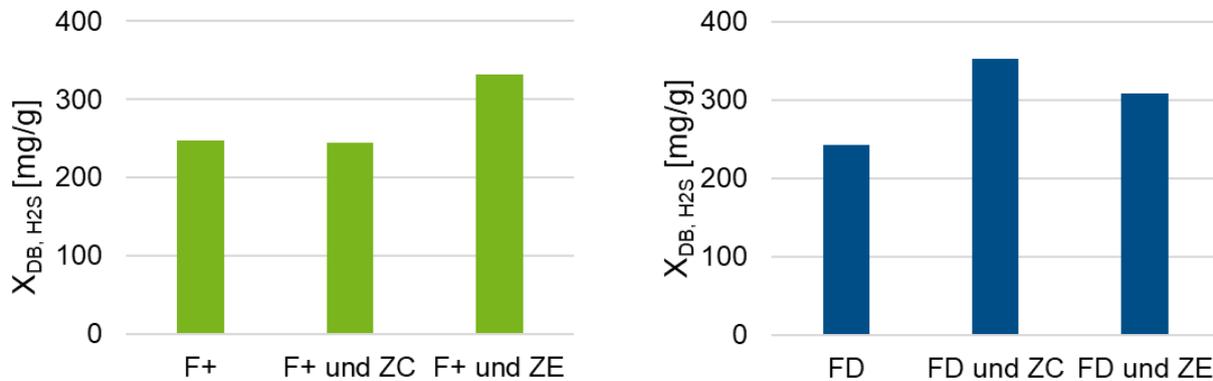
Im Verlauf der Versuchsdurchführung kam es zu einer Verfärbung der eisenhaltigen Adsorptionsmaterialien. Diese Verfärbung (siehe Abbildung 13) lässt sich auf die Adsorption von Schwefelwasserstoff und die Deaktivierung der aktivierten Zentren infolge der Anlagerung von elementarem Schwefel zurückführen.



**Abbildung 13: Vergleich Eisen-oxo-Spezies FS vor (links) und nach (rechts) Adsorptionsversuch von H<sub>2</sub>S mit O<sub>2</sub> und zusätzlichem Wasser**

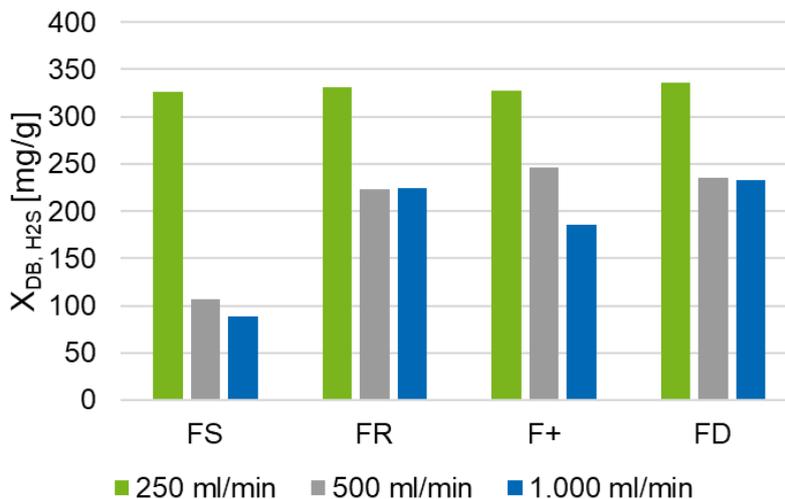
In Abbildung 14 sind die Ergebnisse der Versuchsreihe D dargestellt. Die Kombination mit dem Naturzeolith ZE führt jeweils zu einer Verbesserung der Durchbruchbeladung. Bei fast allen Kombinationen ist die Gesamtdurchbruchzeit (bzw. Durchbruchbeladung) größer als die Summe der einzelnen Durchbruchzeiten (Durchbruchbeladungen). Dies könnte bedeuten, dass die natürlichen Zeolithe besser geeignet sind, um niedrigere Schwefelwasserstoffkonzentrationen zu adsorbieren. Um diese Möglichkeiten zu untersuchen, wurde der Naturzeolith ZC bei anschließenden Untersuchungen mit verringerter H<sub>2</sub>S-Konzentration unter denselben Bedingungen untersucht. Hier konnte mit Abzug der zugehörigen Totzeit eine Durchbruchzeit von 5 s ermittelt werden. Es ist also darauf zu schließen, dass die Verbesserung nicht aufgrund der reduzierten Konzentration, durch die vorgeschaltete Eisen-oxo-Spezies, erfolgt ist. Eine andere Erklärung für die erhöhten Standzeiten liegt bei der erhöhten Verweilzeit, aufgrund der kombinierten Schüttlängen der Adsorbentien. Die Verweilzeit einer Festbettschüttung gibt an, wie lange ein Teilchen benötigt, um sich durch den Reaktor und

die Festbetschüttung zu bewegen. Durch eine erhöhte Verweilzeit wird die Diffusion des Schwefelwasserstoffes zu den aktiven Zentren weniger behindert, als bei einer kürzeren Festbetschüttung und der damit verringerten Verweilzeit. Die Verweilzeit kann auch durch Variation des Volumenstromes beeinflusst werden. In der nächsten Versuchsreihe wird dieser Einflussfaktor durch Veränderung des Volumenstromes genauer untersucht.



**Abbildung 14: Durchbruchbeladungen bei Kombination von F+ und FD mit natürlichen Zeolithen ZC und ZE**

In Abbildung 15 wurden die Durchbruchbeladungen für die eisenhaltigen Materialien für die Versuchsreihe E (250 ml/min) und F (1.000 ml/min) mit Versuchsreihe C (500ml/min) verglichen. Hierbei wird deutlich, dass für den niedrigsten Volumenstrom für alle Materialien die höchsten Durchbruchbeladungen erzielt wurden. Die Durchbruchbeladungen liegen für Versuchsreihe E bei allen Materialien in einem ähnlichen Bereich. Wird Versuchsreihe F mit Versuchsreihe C verglichen, fallen Unterschiede in Bezug auf die Durchbruchbeladung auf. Während sich die Beladung für FS und F+ mit höherem Volumenstrom verringerte, blieb diese für FR und FD ähnlich zu den Versuchen mit 500 ml/min. Bei den natürlichen Zeolithen konnten auch bei verringertem Volumenstrom und damit möglicher längerer Reaktionszeit für H<sub>2</sub>S an der Oberfläche keine Verbesserung der Adsorptionseigenschaften festgestellt werden.



**Abbildung 15: Vergleich der Durchbruchbeladungen für die eisenhaltigen Adsorbentien in Abhängigkeit vom verwendeten Volumenstrom**

## 5.4.2 Ergebnisse der Screeningversuche zur Adsorption von D5

Die Ergebnisse aus Versuchsreihe 2 (Parameter siehe Tabelle 1) sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Die natürlichen Zeolithe zeigen hier deutlich längere Standzeiten bis zum Durchbruch als bei der Adsorption von  $H_2S$ , wobei die synthetischen Zeolithe deutlich weniger D5 zurückhalten als die natürlichen Zeolithe. Die höchsten Standzeiten wurden erneut von den eisenhaltigen Materialien erzielt, wobei F+, wie bereits bei der Adsorption von  $H_2S$ , das Material mit der höchsten Standzeit ist. Im Vergleich zu den Versuchen mit  $H_2S$  werden jedoch von allen Materialien höhere Standzeiten bis zum Durchbruch realisiert. FerroSorb Plus besitzt mit 8.077 s die höchste Durchbruchzeit. FerroSorb Sk dagegen verfügt mit 2.811 s über die niedrigste Durchbruchzeit der Eisen-oxo-Spezies. Der Anstieg der Eisen-oxo-Spezies FerroSorb Rw ist geringer als der von FerroSorb DG+, was für besser erreichbare aktive Zentren aufgrund der Porenverteilung der eisenhaltigen Adsorptionsmittel FerroSorb DG+ stehen könnte. Durch die schlecht erreichbaren Poren von FerroSorb Rw wird das Siloxan D5 nur teilweise adsorbiert, wodurch der geringere Anstieg entsteht. Da es sich bei der Adsorption von D5 um eine Physisorption und somit um eine physikalische Bindung handelt, kann diese gute Adsorptionseigenschaft für die Eisenmaterialien vermutlich aufgrund der Porenstruktur erzielt werden. Genauere Zusammenhänge zwischen Adsorptionseigenschaften und Charakterisierung der Materialien folgt in Kapitel 6.

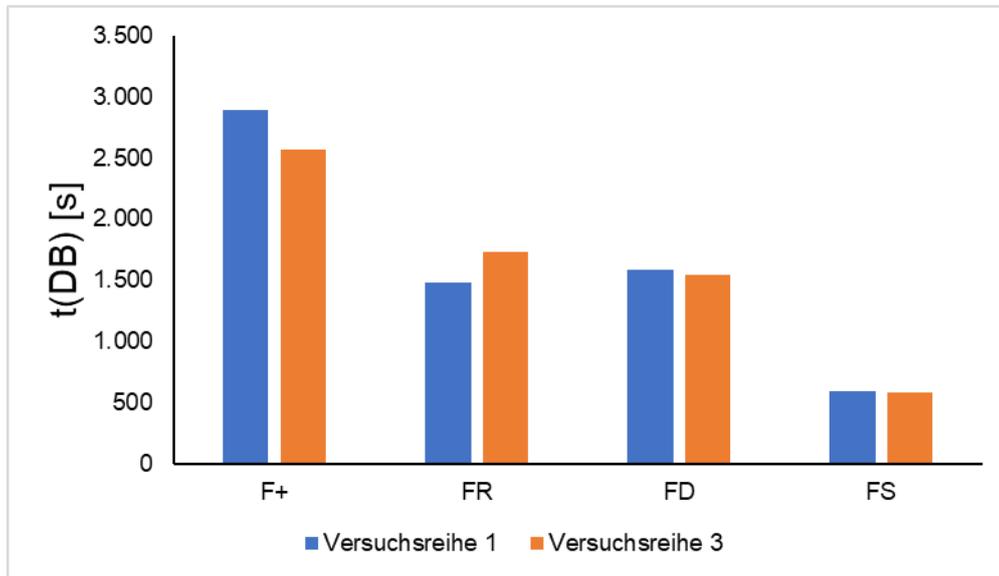
**Tabelle 11: Durchbruchzeiten der Adsorptionsversuche mit D5**

Material	Durchbruchzeit [s]
F+	8.077
FD	7.041
FR	5.988
FS	2.811
ZZ	1.111
ZP	881
ZB	371
ZE	263
ZC	206
HISIV	75
5AHP	42
KÖS	16

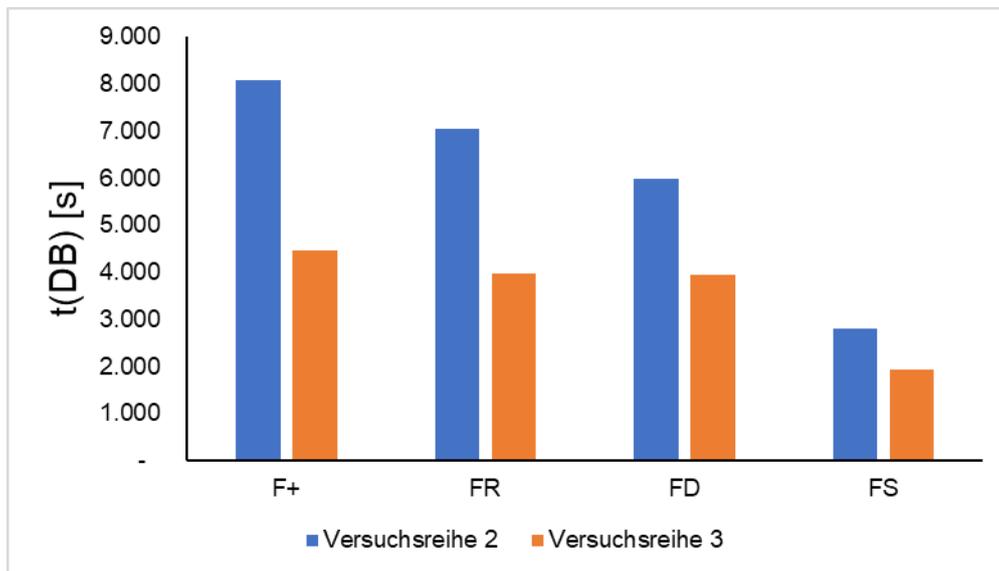
## 5.4.3 Ergebnisse der Screeningversuche zur kombinierten Adsorption von $H_2S$ und D5

Nachdem für die Adsorbentien die Adsorptionseigenschaften in Bezug auf  $H_2S$  bzw. D5 analysiert wurden, soll es nachfolgend um die kombinierte Entfernung beider Spurstoffe gehen. In Abbildung 16 und Abbildung 17 sind die Vergleiche der Durchbruchbeladungen für die einzelne Adsorption (Versuchsreihe 1 bzw. 2) bzw. kombinierte Adsorption (Versuchsreihe 3) an den jeweiligen eisenhaltigen Materialien dargestellt. Dabei wird deutlich, dass D5 in der Gasmatrix keinen bis kaum Einfluss auf die  $H_2S$ -Adsorption besitzt, jedoch  $H_2S$  bei

der D5-Adsorption bei allen eisenhaltigen Adsorbentien zu einer Verringerung der Durchbruchzeit führt. Somit existiert hier eine Konkurrenz um die aktiven Zentren, wobei D5 von H<sub>2</sub>S verdrängt wird.



**Abbildung 16: Vergleich der H<sub>2</sub>S-Durchbruchzeiten der einzelnen eisenhaltigen Adsorbentien für Versuchssreihe 1 zu Versuchssreihe 3**



**Abbildung 17: Vergleich der D5-Durchbruchzeiten der einzelnen eisenhaltigen Adsorbentien für Versuchssreihe 2 zu Versuchssreihe 3**

Die natürlichen Zeolithe zeigen in beiden Versuchsreihen kein Adsorptionsverhalten für Schwefelwasserstoff, weshalb bei der D5- Adsorption in Anwesenheit von H<sub>2</sub>S auch keine bis kaum Veränderungen bei der Durchbruchzeit erkennbar waren. In Tabelle 12 befindet sich ein Ranking der Adsorbentien in Bezug auf ihre kombinierte H<sub>2</sub>S- und D5-Adsorption. F+ ist das Material mit der höchsten Durchbruchzeit für H<sub>2</sub>S sowie D5. Die betrachteten synthetischen Zeolithe adsorbieren ebenfalls kein bis kaum H<sub>2</sub>S und zusätzlich auch kein bis kaum D5.

**Tabelle 12: Durchbruchzeiten der Adsorptionsversuche zur kombinierten Entfernung von H<sub>2</sub>S und D5**

Material	Durchbruchzeit H <sub>2</sub> S	Durchbruchzeit D5
	[s]	[s]
F+	2.568	3.975
FD	1.547	4.469
FR	1.728	3.942
FS	584	1.942
ZZ	0	864
ZP	0	716
ZB	0	189
ZE	0	444
ZC	0	123
HISIV	1	140
5AHP	1	42
KÖS	33	33

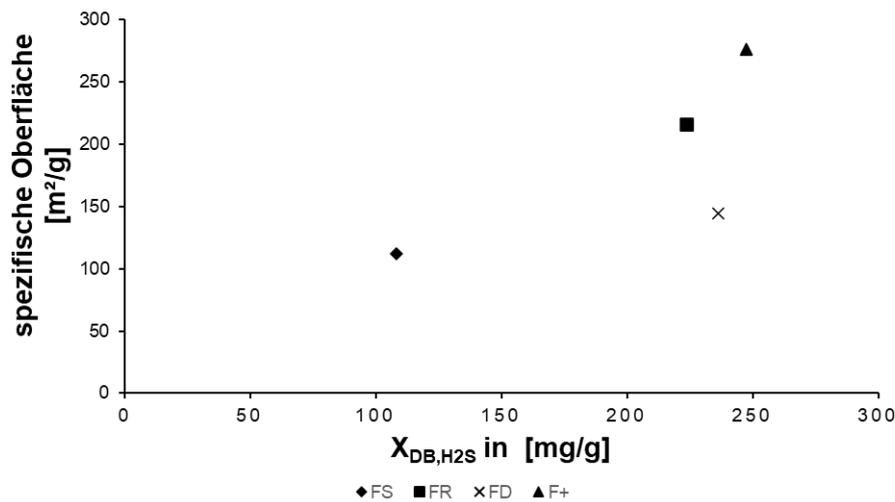
## 6. Struktur-Aktivitäts-Korrelation (AP6)

In diesem Arbeitspaket erfolgte der Abgleich von charakterisierten Materialeigenschaften und ermittelten Aktivitäten, Selektivitäten und Kapazitäten in Form von Struktur-Aktivitäts-Korrelationen. Dabei wurden die Ergebnisse des Screenings (AP5) mit denen der physikalisch-chemischen Charakterisierung (AP4) zusammengeführt. Ziel war es, wichtige Materialparameter für die H<sub>2</sub>S- bzw. D5-Adsorption abzuleiten.

Aufgrund der nicht bzw. kaum vorhandenen Adsorptionseigenschaft der Zeolithe in Bezug auf H<sub>2</sub>S wird hierfür keine Struktur-Aktivitäts-Korrelation durchgeführt.

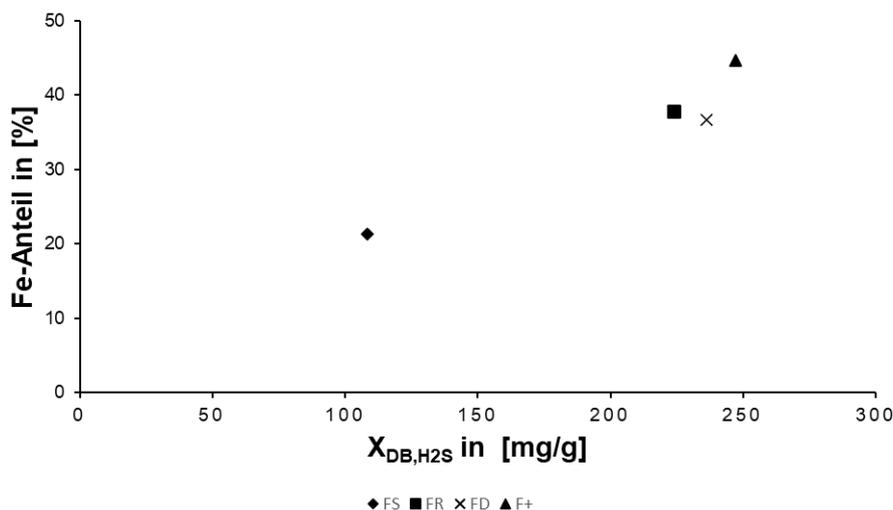
### 6.1 H<sub>2</sub>S-Adsorption an Eisen-oxo-Spezies

Abbildung 18 zeigt den Zusammenhang zwischen der spezifischen Oberfläche und der Beladungskapazität zum Zeitpunkt des Durchbruchs. Aus dem Diagramm lässt sich erkennen, dass mit zunehmender spezifischer Oberfläche auch die H<sub>2</sub>S-Aufnahmekapazität ansteigt. Die niedrigste Beladung wurde von FS erreicht, welches die geringste spezifische Oberfläche aufweist. F+ konnte die höchste Beladungskapazität erzielen und weist zudem die höchste spezifische Oberfläche auf. Dies deutet in Summe darauf hin, dass Materialien mit einer größeren spezifischen Oberfläche tendenziell eine höhere Adsorptionsfähigkeit für Schwefelwasserstoff besitzen.



**Abbildung 18: Durchbruchbeladung der Eisen-oxo-Spezies in Bezug auf H<sub>2</sub>S in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche des Materials**

In Abbildung 19 ist der Zusammenhang zwischen der H<sub>2</sub>S-Beladungskapazität bis zum Durchbruch und dem Eisengehalt der einzelnen Materialien dargestellt. Es ist ersichtlich, dass mit steigendem Eisenanteil die H<sub>2</sub>S-Aufnahmekapazität zunimmt. Während FS den geringsten Eisenanteil mit ca. 21 % aufweist und gleichzeitig die geringste Beladungskapazität für H<sub>2</sub>S erreichte, konnte F+ mit einem Eisenanteil von 44 % die höchste H<sub>2</sub>S-Beladungskapazität erzielen. Die allgemeine Tendenz legt nahe, dass Eisen eine zentrale Rolle in der H<sub>2</sub>S-Adsorption spielt, was bereits in Kapitel 1.1 näher beleuchtet wurde.



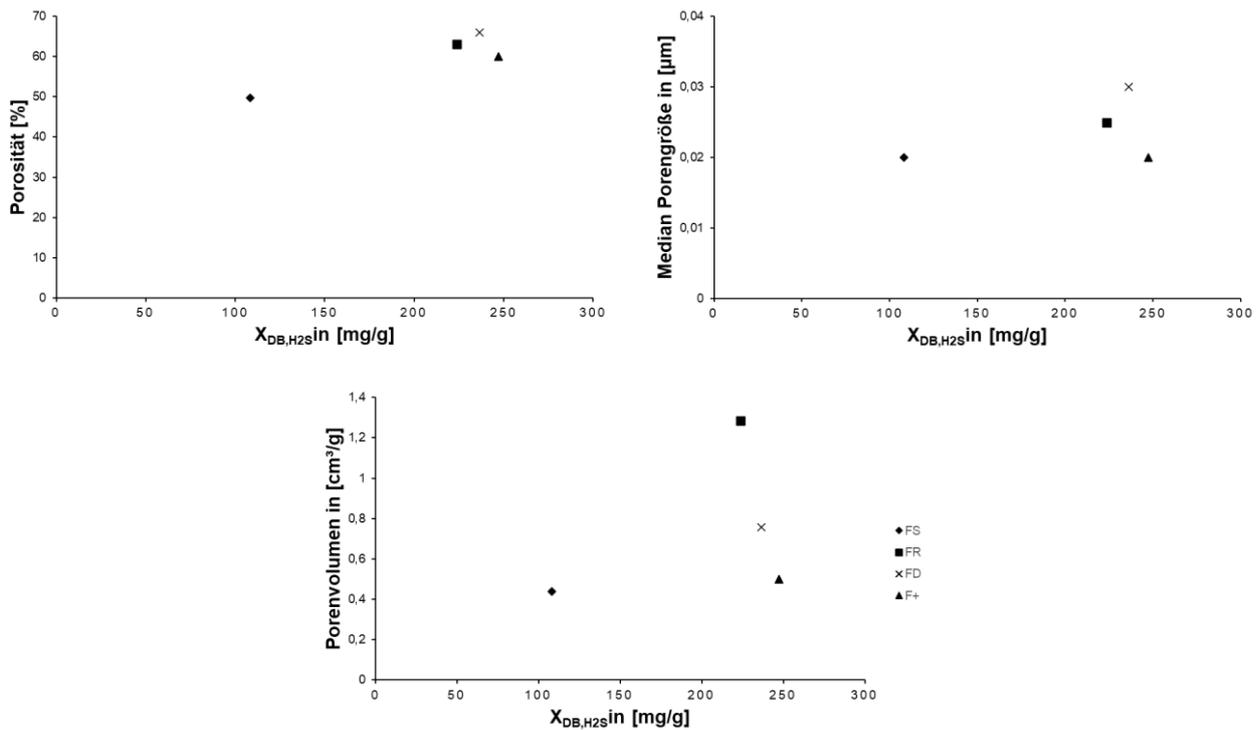
**Abbildung 19: Durchbruchbeladung der Eisen-oxo-Spezies in Bezug auf H<sub>2</sub>S in Abhängigkeit vom Eisengehalt des Materials**

In Abbildung 20 sind verschiedene Struktureigenschaften in Bezug auf die Porenstruktur der Materialien dargestellt. In der Abbildung oben links ist der Zusammenhang zwischen der H<sub>2</sub>S-Beladungskapazität bis zum Durchbruch in Abhängigkeit von der Porosität aufgetragen. Die Datenpunkte zeigen, dass mit steigender Porosität auch die H<sub>2</sub>S-Aufnahmekapazität zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass eine höhere Porosität die Adsorption von H<sub>2</sub>S begünstigt, da mehr Oberflächen- und Porenräume zur Verfügung stehen. Allerdings gibt es

eine gewisse Variation zwischen den Proben, was darauf hinweist, dass neben der Porosität noch weitere Faktoren die  $H_2S$ -Adsorptionsfähigkeit beeinflussen.

In der Abbildung oben rechts ist die Abhängigkeit der Durchbruchbeladung von dem Median der Porengröße dargestellt. Es wird dabei deutlich, dass die Median-Porengröße zwischen den Materialien sehr ähnlich sind und wenig Einfluss auf die  $H_2S$ -Beladungskapazität besitzen. Dies könnte darauf hindeuten, dass andere Materialeigenschaften, wie beispielsweise die spezifische Oberfläche oder der Porositätsgrad, einen stärkeren Einfluss auf die  $H_2S$ -Aufnahme haben als die Median-Porengröße allein.

In Abbildung 20 unten ist der Zusammenhang zwischen dem Porenvolumen und der  $H_2S$ -Durchbruchbeladung zusammengefasst. Die Datenpunkte zeigen, dass die  $H_2S$ -Aufnahmekapazität tendenziell mit steigendem Porenvolumen zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass Materialien mit einem größeren Porenvolumen eine höhere Adsorptionskapazität für  $H_2S$  besitzen. Allerdings ist die Streuung der Datenpunkte zwischen den einzelnen Proben erkennbar, was darauf hinweist, dass neben dem Porenvolumen weitere Faktoren die Adsorptionsleistung beeinflussen könnten. Die allgemeine Tendenz legt nahe, dass ein größeres Porenvolumen förderlich für die  $H_2S$ -Adsorption ist, möglicherweise durch eine höhere Anzahl oder größere verfügbare Porenräume.

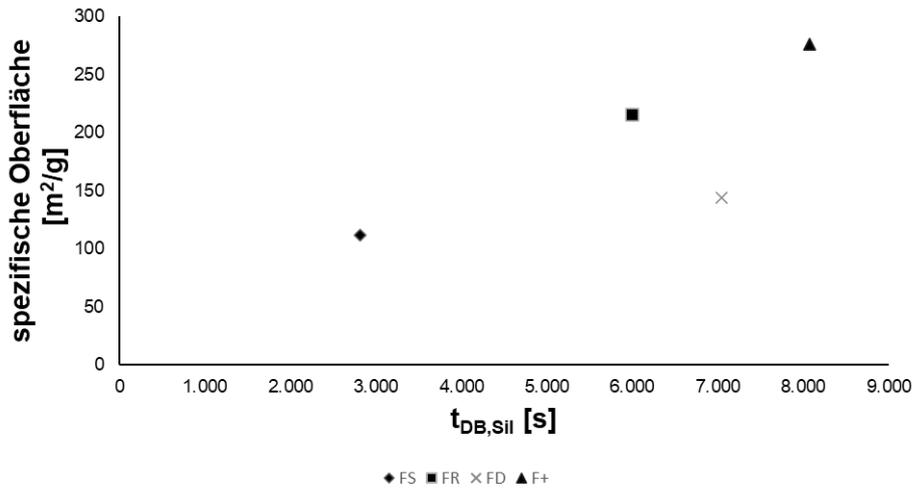


**Abbildung 20: Durchbruchbeladung der Eisen-oxo-Spezies in Bezug auf  $H_2S$  in Abhängigkeit von der Porosität (links oben), dem Median des Porendurchmessers (rechts oben) sowie des Porenvolumens (unten) des Materials**

## 6.2 Siloxan-Adsorption an Eisen-oxo-Spezies

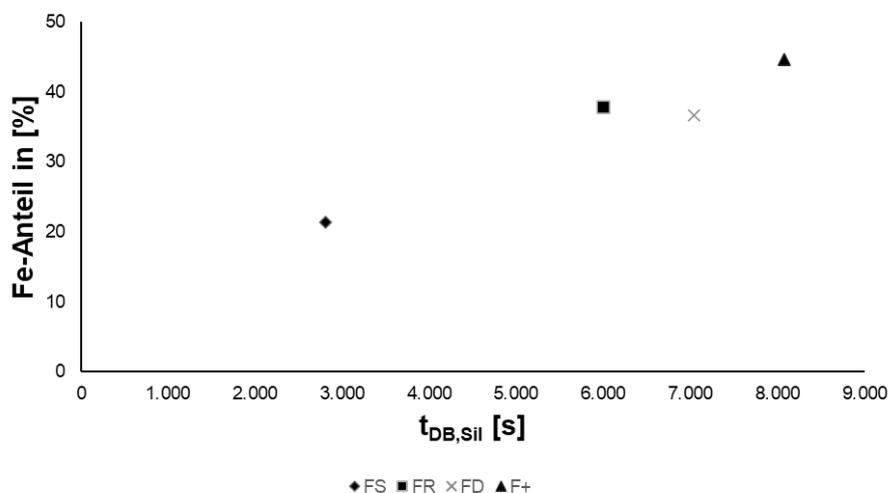
Der Zusammenhang zwischen der Zeit bis zum Durchbruch des Materials in Bezug auf D5 in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche ist in Abbildung 21 dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass die Zeit bis zum Durchbruch von D5 mit zunehmender spezifischer Oberfläche ansteigt. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass eine größere Oberfläche mehr aktive Adsorptionsstellen für das Siloxan D5 bietet, wodurch die

Adsorptionseffizienz gesteigert und der Durchbruch des Gases verzögert wird. Insgesamt deutet die positive Korrelation darauf hin, dass Materialien mit einer höheren spezifischen Oberfläche vorteilhafter für die Adsorption von Siloxanen wie D5 sein könnten.



**Abbildung 21: Durchbruchzeit der Eisen-oxo-Spezies in Bezug auf D5 in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche des Materials**

In Abbildung 22 ist der Zusammenhang zwischen der Durchbruchzeit für D5 und dem Eisengehalt des Materials dargestellt. Die Datenpunkte verdeutlichen, dass mit steigendem Eisenanteil auch die Durchbruchzeit für das Siloxan D5 zunimmt. Dies legt nahe, dass Materialien mit einem höheren Fe-Gehalt das Siloxan D5 länger zurückhalten können, bevor es durch das Material hindurchtritt. Da es sich bei der Adsorption von D5 jedoch um eine Physisorption handelt und somit unabhängig von chemischen Verbindungen ist, wird neben dem Eisenanteil noch eine weitere Eigenschaft der Materialien (wie z.B. die gleichzeitig mit ansteigender spezifischer Oberfläche) zu diesem Zusammenhang führen.



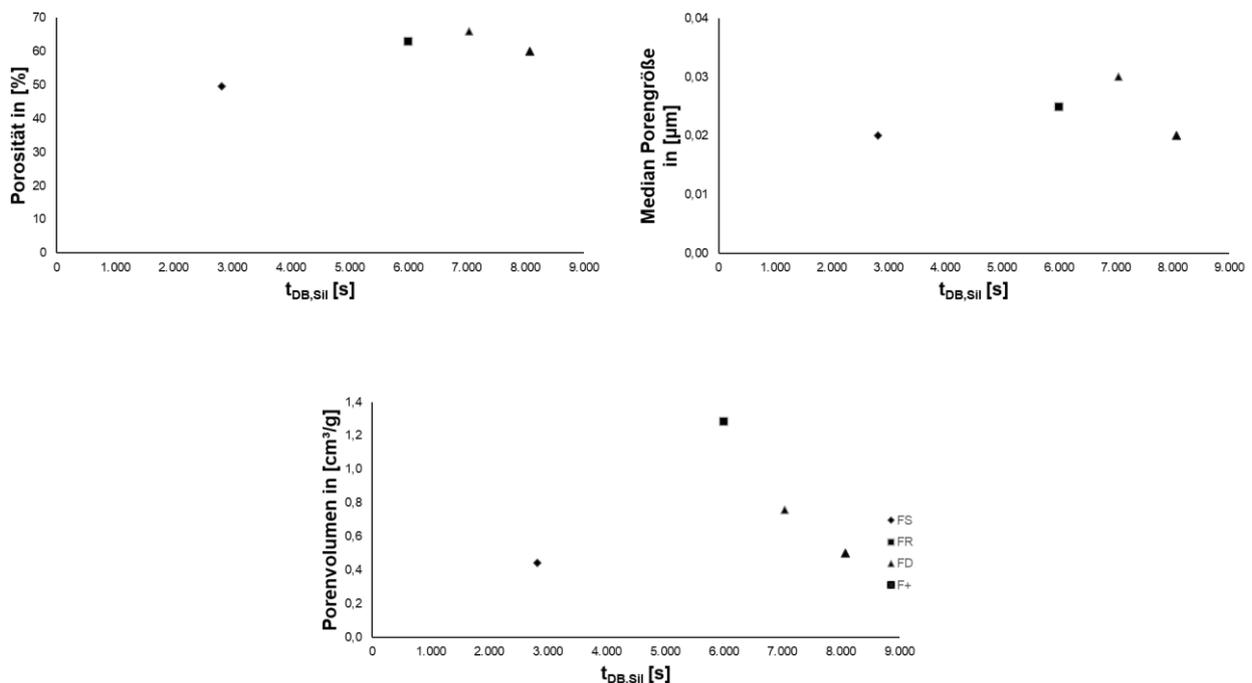
**Abbildung 22: Durchbruchzeit der Eisen-oxo-Spezies in Bezug auf H<sub>2</sub>S in Abhängigkeit vom Eisenanteil des Materials**

In Abbildung 23 sind unterschiedliche Struktureigenschaften in Bezug auf die Porenstruktur der Materialien dargestellt. In der Abbildung oben links ist der Zusammenhang zwischen der D5-Durchbruchzeit in Abhängigkeit von der Porosität aufgetragen. Die dargestellten Datenpunkte zeigen, dass mit zunehmender Porosität auch die Durchbruchzeit für das Siloxan D5 steigt. Dies deutet darauf hin, dass Materialien mit einer höheren Porosität eine längere Adsorptionswirkung auf das Siloxan haben und dessen Durchbruch verzögern. Eine höhere Porosität könnte dazu führen, dass mehr Hohlräume für die Adsorption zur Verfügung stehen, wodurch sich die Verweildauer des Siloxans im Material verlängert. Die Verteilung der Datenpunkte zeigt allerdings, dass ab einem gewissen Porositätswert die Durchbruchzeit nicht mehr signifikant ansteigt.

In der Abbildung oben rechts ist die Abhängigkeit der Durchbruchzeit von dem Median der Porengröße zusammengefasst. Die dargestellten Datenpunkte zeigen, dass die Median-Porengröße mit zunehmender Durchbruchzeit für das Siloxan D5 leicht variiert, aber keinen eindeutigen linearen Trend aufweist. Während einige Proben mit längerer Durchbruchzeit eine leicht größere Median-Porengröße zeigen, bleibt dieser Wert insgesamt relativ konstant über den Bereich der Durchbruchzeiten hinweg. Dies deutet darauf hin, dass die Median-Porengröße alleine keinen entscheidenden Einfluss auf die Adsorptionsleistung und die Durchbruchzeit für das Siloxan D5 hat.

In der Abbildung 23 unten ist der Zusammenhang zwischen dem Porenvolumen und der D5-Durchbruchzeit dargestellt. Die dargestellten Datenpunkte zeigen eine leichte Tendenz, dass mit zunehmendem Porenvolumen auch die Durchbruchzeit für das Siloxan D5 steigt. Dies deutet darauf hin, dass Materialien mit einem größeren Porenvolumen eine größere Adsorptionswirkung auf das Siloxan besitzen und den Durchbruch hinauszögern können. Ein größeres Porenvolumen bedeutet, dass mehr Porenräume für die Aufnahme von Siloxan D5 zur Verfügung stehen, was die Verzögerung des Durchbruchs begünstigt.

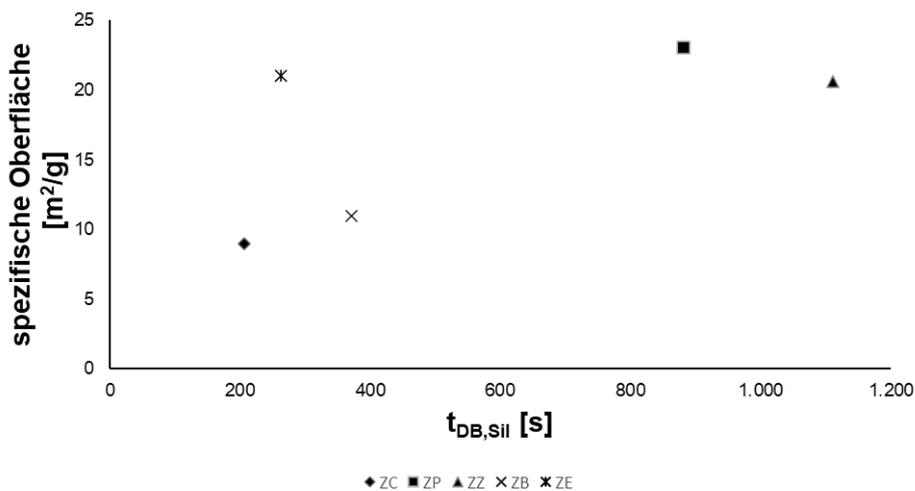
Da es jedoch für alle drei Materialeigenschaften in Zusammenhang mit der Porosität keinen allgemeinen Trend aufweisen, werden andere Eigenschaften, wie z.B. die spezifische Oberfläche, einen entscheidenderen Einfluss besitzen.



**Abbildung 23: Durchbruchzeit der Eisen-oxo-Spezies in Bezug auf D5 in Abhängigkeit von der Porosität (links oben), dem Median des Porendurchmessers (rechts oben) sowie des Porenvolumens (unten) des Materials**

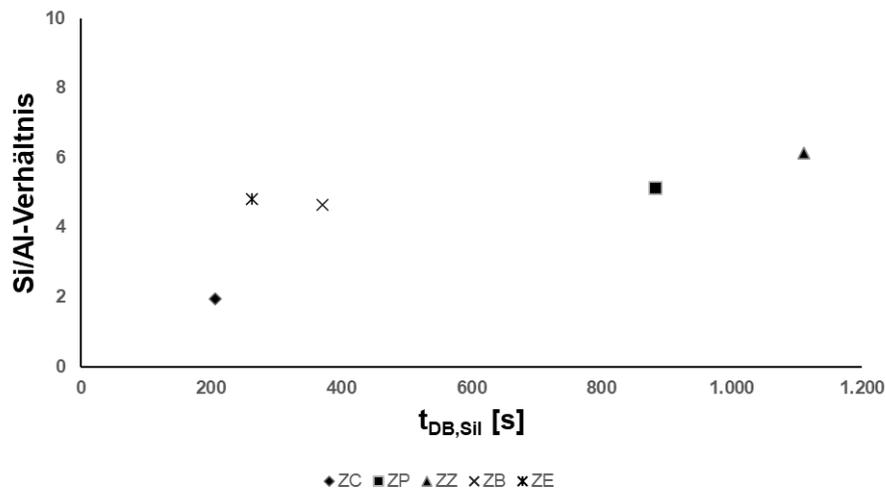
### 6.3 Siloxan-Adsorption an natürlichen Zeolithen

Der Zusammenhang zwischen der D5-Durchbruchzeit der Zeolithe in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche ist in Abbildung 24 dargestellt. Die dargestellten Datenpunkte zeigen eine allgemeine Tendenz, dass mit zunehmender spezifischer Oberfläche auch die Durchbruchzeit für das Siloxan D5 steigt. Dies deutet darauf hin, dass Materialien mit einer größeren spezifischen Oberfläche das Siloxan länger zurückhalten können, bevor es durch das Material hindurchtritt. Eine größere spezifische Oberfläche bietet mehr aktive Adsorptionsstellen, wodurch sich die Verweildauer des Siloxans verlängert und der Durchbruch verzögert wird. Allerdings gibt es einige Abweichungen zwischen den Proben, was darauf hinweist, dass neben der spezifischen Oberfläche auch andere Faktoren die Durchbruchzeit beeinflussen könnten. Beispielsweise könnten die Porengröße, die chemische Zusammensetzung oder die Porosität eine Rolle spielen. Insgesamt zeigt das Diagramm jedoch eine positive Korrelation zwischen spezifischer Oberfläche und Durchbruchzeit, was darauf schließen lässt, dass Materialien mit einer höheren spezifischen Oberfläche tendenziell eine bessere Adsorptionseigenschaft für Siloxan D5 aufweisen.



**Abbildung 24: Durchbruchzeit der natürlichen Zeolithe in Bezug auf D5 in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche des Materials**

In Abbildung 25 ist der Zusammenhang zwischen der Durchbruchzeit für D5 und dem Si/Al-Verhältnis der natürlichen Zeolithe dargestellt. Die dargestellten Datenpunkte zeigen eine positive Tendenz, wonach mit steigendem Si/Al-Verhältnis auch die Durchbruchzeit für das Siloxan D5 zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass Materialien mit einem höheren Silicium-zu-Aluminium-Verhältnis das Siloxan länger zurückhalten können, bevor es durch das Material hindurchtritt. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass eine höhere Siliciumkonzentration die hydrophoben Eigenschaften des Materials verstärkt, was die Adsorption und Bindung von Siloxan begünstigt. Obwohl der Trend erkennbar ist, gibt es Unterschiede zwischen den einzelnen Proben, was darauf hindeutet, dass neben dem Si/Al-Verhältnis noch weitere Materialeigenschaften, wie die Porosität oder die spezifische Oberfläche, die Durchbruchzeit beeinflussen könnten. Insgesamt legt das Diagramm jedoch nahe, dass ein höheres Si/Al-Verhältnis vorteilhaft für eine längere Verweildauer des Siloxans in der Materialstruktur ist.



**Abbildung 25: Durchbruchzeit der natürlichen Zeolithe in Bezug auf D5 in Abhängigkeit vom Si/Al-Verhältnis des Materials**

In Abbildung 26 sind unterschiedliche Struktureigenschaften zur Porenstruktur der natürlichen Zeolithe dargestellt. In der Abbildung oben links ist der Zusammenhang zwischen der D5-Durchbruchzeit in Abhängigkeit von der Porosität aufgetragen. Die dargestellten Datenpunkte zeigen eine negative Tendenz, wonach mit sinkender Porosität die Durchbruchzeit steigt. Dies deutet darauf hin, dass Materialien mit einer geringeren Porosität das Siloxan D5 länger zurückhalten, bevor es durch das Material hindurchtritt. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass Materialien mit niedrigerer Porosität möglicherweise eine dichtere Struktur aufweisen, die das Durchdringen des Siloxans verlangsamt.

In der Abbildung oben rechts ist die Abhängigkeit der Durchbruchzeit von dem Median der Porengröße dargestellt. Die dargestellten Datenpunkte zeigen, dass die Durchbruchzeiten über den Bereich der Median-Porengröße hinweg relativ konstant bleiben. Es gibt zwar geringe Unterschiede zwischen den Proben, jedoch ist kein eindeutiger Trend erkennbar, der eine direkte Abhängigkeit zwischen der Median-Porengröße und der Durchbruchzeit für das Siloxan D5 nahelegt. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die Median-Porengröße allein keinen entscheidenden Einfluss auf die Adsorptionsleistung und die Durchbruchzeit für das Siloxan D5 hat. Andere Materialeigenschaften, wie die spezifische Oberfläche, die chemische Zusammensetzung oder das Porenvolumen, könnten eine größere Rolle dabei spielen, wie lange das Siloxan in der Materialstruktur zurückgehalten wird.

In der Abbildung 26 unten ist der Zusammenhang zwischen dem Porenvolumen und der D5-Durchbruchzeit für die natürlichen Zeolithe dargestellt. Die dargestellten Datenpunkte zeigen eine positive Tendenz, wonach mit steigendem Porenvolumen auch die Durchbruchzeit für das Siloxan D5 zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass Materialien mit einem größeren Porenvolumen das Siloxan länger zurückhalten können, bevor es den Durchbruch durch das Material erreicht. Ein größeres Porenvolumen könnte eine erhöhte Speicherkapazität für das Siloxan bieten, was zu einer verzögerten Freisetzung führt. Allerdings fällt hier das Material ZZ heraus, da es mit geringer Porendichte die höchste Durchbruchzeit erreichte. Dies deutet darauf hin, dass neben dem Porenvolumen auch andere Faktoren die Durchbruchzeit beeinflussen könnten. Dazu könnten beispielsweise die spezifische Oberfläche,

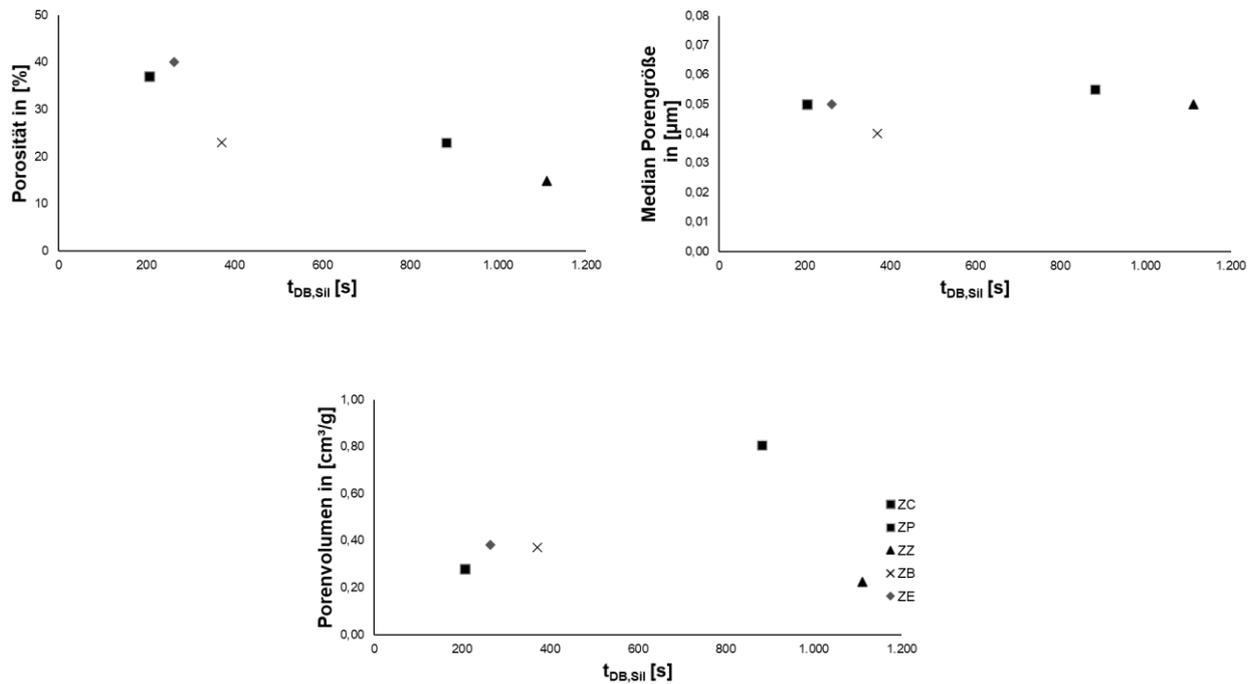


Abbildung 26: Durchbruchzeit der natürlichen Zeolithe in Bezug auf D5 in Abhängigkeit von der Porosität (links oben), dem Median des Porendurchmessers (rechts oben) sowie des Porenvolumens (unten) des Materials

## 7. Untersuchung von Regenerationsverfahren sowie cyclische Versuche mit regenerierten Materialien (AP7 und AP8)

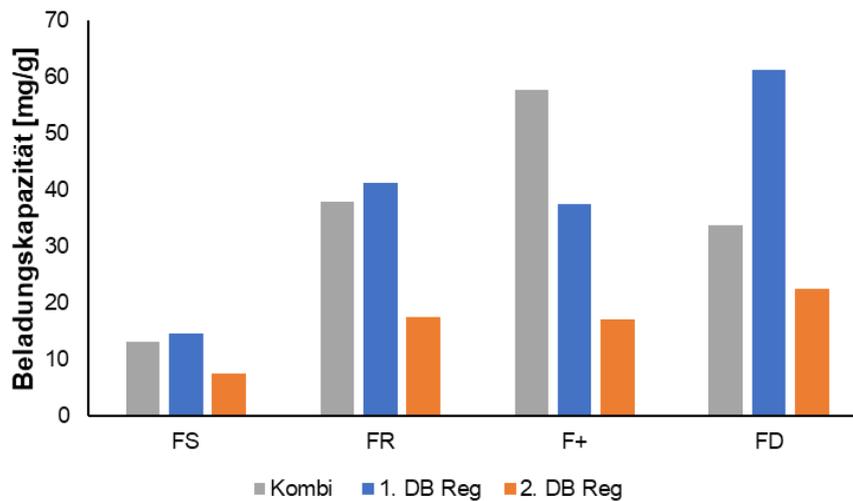
In diesem Arbeitspaket wurden Regenerationsverfahren für die Eisenmassen als auch die Zeolithe untersucht. Die Regeneration von mit  $\text{H}_2\text{S}$ -beladenen Eisenhydroxid-Verbindungen ist mittels Sauerstoffs möglich (chemisch). Da es sich bei der D5-Adsorption um eine Physisorption handelt, wurde hierfür getestet, inwieweit die Bestromung mit spurstoffreiem Gas zur Regeneration ausreicht. Die Regeneration wurde jeweils mit cyclischen Versuchen (AP8) kombiniert. Hierfür wurden die gleichen Versuchsparameter wie in AP5 gewählt. Anschließend erfolgte ein Vergleich der erhaltenen Beladungskapazitäten bzw. Durchbruchzeiten mit denen der „frischen“ Materialien. Ziel war es, ein Adsorptionssystem zu erhalten, welches für den technischen Einsatz geeignet ist. Die Parameter sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Hierbei wurde Schritt 2 (die Regeneration) in ihren Parametern variiert.

**Tabelle 13: Versuchsprogramm cyclische Versuche mit Regeneration**

	Dauer [h]	c(H <sub>2</sub> S) [ppm]	c(D5)	c(O <sub>2</sub> ) [ppm]	Volumen- strom [ml/min]
<b>Schritt 1</b>	1h	1.800	Max	0	500
<b>Schritt 2a (Regeneration)</b>	1h	0	0	900	500
<b>Schritt 2b (Regeneration)</b>	1h	0	0	900	1.000
<b>Schritt 2c (Regeneration)</b>	2h	0	0	900	500
<b>Schritt 3</b>	1h	1.800	Max	0	500

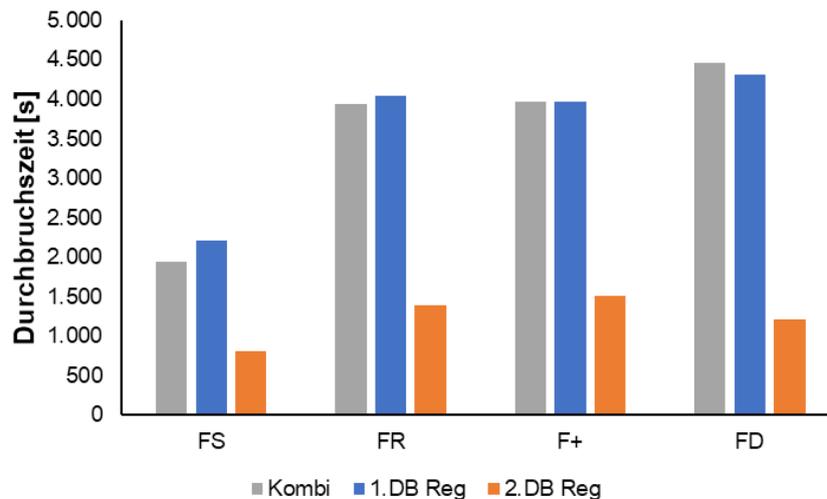
## 7.1 Cyclische Versuche zur Entfernung von H<sub>2</sub>S und D5 mittels eisenhaltigen Adsorbentien

In Abbildung 27 werden die Ergebnisse der cyclischen Versuche (Regeneration: Schritt 2a) mit der H<sub>2</sub>S-Beladungskapazität zum Durchbruch aus der Versuchsreihe 3 (Kapitel 5.4.3) verglichen. Da bei dem Versuch „Kombi“ (Versuchsreihe 3 aus AP5) und dem Versuch „1. DB Reg“ die gleichen Versuchsparameter eingestellt waren, sollten diese vergleichbare Ergebnisse erzielen. Dies trifft jedoch nur für die Materialien FS und FR zu. Für F+ wurde in AP5 eine höhere Durchbruchbeladung erzielt, während für FD der erste Versuch vor der Regeneration die höhere Durchbruchbeladung erreichte. Da es sich jeweils um Einfachbestimmungen handelt und die Materialien aus einem Naturstoff stammen, kann es hier zu Inhomogenitäten innerhalb einer Charge kommen, welche zu diesen Ergebnissen führen. Für alle eisenhaltigen Adsorbentien kann jedoch festgestellt werden, dass die Materialien nach der Regeneration zwar weiterhin Schwefelwasserstoff adsorbieren, jedoch die Beladungskapazität sich im Vergleich etwa halbiert. Der Grund für die schlechtere Adsorption nach der Regeneration kann mit der Bildung von elementarem Schwefel begründet werden. Dieser blockiert die aktiven Adsorptionszentren, wodurch die erneute H<sub>2</sub>S-Adsorption erschwert wird. Zusätzlich können bei der Regeneration andere Eisen-oxo-Spezies gebildet werden, welche schlechtere Adsorptionseigenschaften aufweisen als das frische Material.



**Abbildung 27: Vergleich der H<sub>2</sub>S-Beladungskapazitäten zum Zeitpunkt des Durchbruchs für die eingesetzten eisenhaltigen Adsorbentien; Kombi - Beladungskapazität aus AP5, 1. DB Reg - Beladungskapazität von Material vor der Regeneration, 2. DB Reg - Beladungskapazität nach Regeneration**

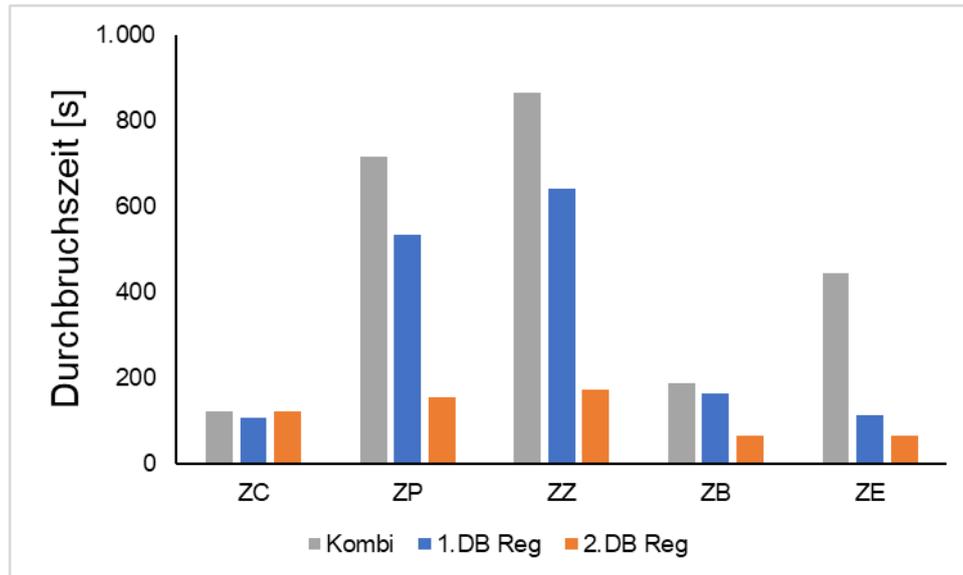
In Abbildung 28 werden die Ergebnisse der cyclischen Versuche (Regeneration: Schritt 2a) mit den D5-Durchbruchzeiten aus der Versuchsreihe 3 (Kapitel 5.4.3) verglichen. Da bei dem Versuch „Kombi“ (Versuchsreihe 3 aus AP5) und dem Versuch „1. DB Reg“ die gleichen Versuchsparameter eingestellt waren, sollten diese vergleichbare Ergebnisse erzielen. Dies ist anders als bei H<sub>2</sub>S im vorangegangenen Kapitel auch der Fall. Dies lässt darauf schließen, dass vermutlich die Eisen-oxo-Spezies in dem Naturprodukt unterschiedlich und in dem inhomogenen Material je nach genommener Probe verschiedenen sind. Für die D5-Adsorption macht dies jedoch keinen Unterschied, da es sich hierbei um eine Physisorption und keine Chemisorption handelt. Nach der Regeneration reduziert sich die Durchbruchzeit für alle Adsorbentien signifikant. Dies lässt darauf schließen, dass die chemischen und strukturellen Eigenschaften der Materialien nach der Regeneration nachlassen, möglicherweise durch bestehende Porenblockierung. Obwohl FD die längste Zeit bis zum Durchbruch bei einem frischen Material aufweist, ist das Material nach der Regeneration schlechter als FR und F+. FS ist sowohl als frisches Material, als auch nach der Regeneration das Adsorbens, mit der geringsten D5-Durchbruchzeit.



**Abbildung 28: Vergleich der D5-Durchbruchzeiten für die eingesetzten eisenhaltigen Adsorbentien; Kombi - Beladungskapazität aus AP5, 1. DB Reg - Beladungskapazität von Material vor der Regeneration, 2. DB Reg – Beladungskapazität nach Regeneration**

## 7.2 Cyclische Versuche zur Entfernung von H<sub>2</sub>S und D5 mittels natürlicher Zeolithe

Wie bereits in Kapitel 5.4.1 beschrieben, können die verwendeten natürlichen Zeolithe kein bzw. kaum H<sub>2</sub>S adsorbieren. Somit findet die Auswertung nur in Bezug auf D5 statt. Trotzdem war für die Vergleichbarkeit H<sub>2</sub>S in der Gasmatrix enthalten. Da bei dem Versuch „Kombi“ (Versuchsreihe 3 aus AP5) und dem Versuch „1. DB Reg“ die gleichen Versuchsparameter eingestellt waren, sollten diese vergleichbare Ergebnisse erzielen. Es handelt sich bei den Versuchen jeweils um Einfachbestimmungen und die Materialien stammen aus einem Naturstoff. Somit kann es hier zu Inhomogenitäten innerhalb einer Charge kommen, welche zu diesen Ergebnissen führen. In Abbildung 29 werden die Ergebnisse der cyclischen Versuche (Regeneration: Schritt 2a) mit den D5-Durchbruchzeiten aus der Versuchsreihe 3 (Kapitel 5.4.3) für die natürlichen Zeolithe verglichen. Nach der Regeneration verringern sich die Durchbruchzeiten bei allen Zeolithen signifikant. Für ZC werden zwar ähnliche Durchbruchzeiten vor und nach der Regeneration erreicht, jedoch sind diese in Summe sehr niedrig. Es kann somit zusammengefasst werden, dass die physikalische Regeneration mittels Sauerstoff in einem Stickstoffstrom nicht ausreicht.



**Abbildung 29: Vergleich der D5-Durchbruchzeiten für die eingesetzten natürlichen Zeolithe; Kombi - Beladungskapazität aus AP5, 1. DB Reg - Beladungskapazität von Material vor der Regeneration, 2. DB Reg – Beladungskapazität nach Regeneration**

Es wurden zur Optimierung der Regeneration einerseits die Zeit verlängert und andererseits der Volumenstrom verdoppelt. Dies brachte jedoch kaum Verbesserungen.

## 8. Optimierung des Gesamtsystems und Prozessvalidierung (AP9)

Nachfolgend sollen die gewonnenen Erkenntnisse der vorangegangenen Arbeiten analysiert werden und die ermittelten optimalen Parameter zusammenzutragen und ausgewertet werden. Zusätzlich sollen mögliche Anpassungen des Systems zur Übertragung der Laborexperimente unter Idealbedingungen auf Realbedingungen zusammengetragen werden.

Es wurden verschiedene Prozessparameter zur simultanen Entfernung von Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) und Siloxan D5 untersucht. Die optimalen Betriebsbedingungen basieren auf den Adsorptionseigenschaften der getesteten eisenhaltigen Adsorbentien und Zeolithe. Die folgenden Parameter haben sich als besonders vorteilhaft für eine effiziente Entfernung beider Schadstoffe erwiesen. Als Adsorbentien sollten eisenhaltige Materialien eingesetzt werden, da diese die besten Eigenschaften in Bezug auf die  $H_2S$ - sowie D5-Entfernung zeigten. Natürliche Zeolithe sind hingegen für die  $H_2S$ -Entfernung ungeeignet, weisen aber eine gewisse Affinität für die D5-Adsorption auf. Eine Kombination von eisenhaltigen Verbindungen mit den natürlichen Zeolithen erwies sich nicht effizienter als die alleinige Nutzung von eisenhaltigen Materialien. Je niedriger die Verweilzeit war, desto höher waren die erzielten Durchbruchzeiten sowie -beladungen für  $H_2S$ . Da jedoch vor allem die Vergleichbarkeit Ziel der Versuche war, wurde der Volumenstrom bei 500 ml/min für die Versuche belassen.

Für eine optimale Prozessführung müsste nach weiteren, potenziell geeigneteren und gleichzeitig wirtschaftlichen Regenerationsverfahren recherchiert und diese evaluiert werden. Für die Übertragung in die Praxis sollte mit parallel geschalteten Reinigungssystemen gearbeitet werden, welche jeweils zum Austausch der Massen gewechselt werden können.

Zusätzlich können auch verschiedene eisenhaltige Materialien in Reihe geschaltet werden, um nacheinander H<sub>2</sub>S und D5 aus dem Gas zu entfernen. Beispielsweise könnte F+ vor FD geschaltet werden, um zunächst H<sub>2</sub>S zu entfernen. Hierbei wurde in AP5 festgestellt, dass D5 keinen Einfluss auf die Adsorption von H<sub>2</sub>S hat. Nachfolgend könnte das zur Adsorption von D5 besser geeignete FD genutzt werden, um D5 aus dem Gas zu entfernen.

## 9. Konzeptionelle und wirtschaftliche Bewertung des Verfahrens (AP10)

In einem abschließenden Arbeitspaket erfolgt eine konzeptionelle und wirtschaftliche Bewertung des Verfahrens zur kombinierten H<sub>2</sub>S- und Siloxan-Entfernung. Dafür werden die Erkenntnisse aus den vorangegangenen APs mit Bezug auf die technische Anwendung ausgewertet. Im vorliegenden Projekt konnten keine positiven Ergebnisse hinsichtlich der Entwicklung eines Kombinationsadsorbens für die simultane Entfernung von H<sub>2</sub>S und D5 unter Verwendung natürlicher Zeolithe erzielt werden.

Natürliche Zeolithe haben, unabhängig von ihrer Polarität, keinerlei Bindekapazität für H<sub>2</sub>S und nur sehr geringe Kapazitäten für D5. Die getesteten Eisenhydroxid-basierten Adsorbentien binden allerdings sowohl H<sub>2</sub>S als auch anteilig D5. Eine simultane Entfernung beider Komponenten mit einem eisenhaltigen Adsorbens erscheint begrenzt möglich.

Die Mechanismen der H<sub>2</sub>S- und D5-Entfernung unterscheiden sich prinzipiell. Bei der H<sub>2</sub>S-Entfernung handelt es sich um eine Chemisorption, während D5 in einer Physisorption abgetrennt. Dies hat verschiedene Auswirkung auf das Konzept einer zukünftigen Anwendung. Das in einer Chemisorption gebundene H<sub>2</sub>S wird zu Elementarschwefel umgewandelt und kann durch physikalische Vorgänge nicht remobilisiert werden. Eine Regeneration ist nicht möglich. Dagegen kann physisorbiertes Siloxan durch Spülen mit Inertgas remobilisiert werden. Eine Regeneration ist möglich. Bei der gleichzeitigen Beschickung eines mit Eisenhydroxid gefüllten Filters mit H<sub>2</sub>S- und D5-haltigem Gas wird primär H<sub>2</sub>S entfernt.

Für den technischen Einsatz von eisenbasierten Adsorbentien bietet sich daher der Einsatz von unterschiedlichen, auf die Abscheidung von H<sub>2</sub>S bzw. D5 optimierten Produkten an. Die dafür erforderlichen Filter müssten in einer Reihenschaltung betrieben werden. Primär wird in diesem Aufbau irreversibel H<sub>2</sub>S gebunden und in Elementarschwefel umgewandelt. Physisorbierte Substanzen werden durch die Chemisorption von H<sub>2</sub>S verdrängt, sodass die erschöpfte Gasreinigungsmasse ausschließlich Schwefel enthält. Dies erleichtert eine stoffliche Verwertung oder Deponierung. Sekundär können VOC's (u. a. Siloxane) in einem nachgeschalteten Adsorber gebunden werden. Hier ist, wie die Untersuchungsergebnisse nahelegen, eine Regeneration möglich.

Bei der reinen Entfernung von H<sub>2</sub>S aus Anaerobgasen sind Gasreinigungsmassen aus Eisenhydroxid und granulierten Aktivkohlen gleichermaßen am Markt vertreten. Da es sich bei den Eisenhydroxiden um Nebenprodukte aus der Trinkwasseraufbereitung bzw. Grundwasserbehandlung handelt, haben diese Adsorbentien nicht nur einen Vorteil im Sinne des Kreislaufwirtschaftsgesetzes, sondern auch einen deutlich geringeren CO<sub>2</sub>-Fußabdruck als Aktivkohlen. Durch geringere Beschaffungskosten bietet der Einsatz von Eisenhydroxid-Produkten auch ökonomische Vorteile für den Nutzer gegenüber der Verwendung von Aktivkohle.

Bei optimaler Betriebsführung kann auch bei der Behandlung von Deponiegasen, die neben H<sub>2</sub>S auch verschiedenste VOC's enthalten, von einer ausschließlichen Belastung mit Elementarschwefel ausgegangen werden. Dies stellt für eine Nachnutzung der beladenen Adsorbentien einen erheblichen Vorteil gegenüber der Aktivkohle dar, die Schwefelwasserstoff und VOC's an ihrer Oberfläche gleichermaßen sorbiert.

## Fazit

Die Arbeiten innerhalb des F&E-Projektes „Siloxith“ wurden erfolgreich abgeschlossen. Anders als zur Antragsphase angedacht, eignen sich die verwendeten natürlichen Zeolithe eher nicht zur Entfernung von D5. Deutlich höhere Adsorptionskapazitäten wurden von allen eingesetzten eisenhaltigen Adsorbentien erreicht. Dabei konnte festgestellt werden, dass die H<sub>2</sub>S-Adsorption durch D5 im Prozessgas nicht behindert wird, jedoch die D5-Adsorption unter Anwesenheit von H<sub>2</sub>S im Gas geringere Kapazitäten aufweist. H<sub>2</sub>S scheint somit D5 bei der Adsorption von den aktiven Zentren zu verdrängen. Dies kann möglicherweise mit der Chemisorption und der damit verbundenen chemischen Reaktion zusammenhängen, während D5 lediglich physisorbiert.

Aufgrund der technischen Schwierigkeiten und langen Lieferzeiten von Ersatzteilen für das Massenspektrometer wurden ausführliche Versuche zum Adsorptionsverhalten von H<sub>2</sub>S mittels eines elektrochemischen Sensors durchgeführt. Bei den Versuchen zur reinen H<sub>2</sub>S-Adsorption wurde festgestellt, dass die höchsten Standzeiten bei befeuchtetem Gas und Zusatz von Sauerstoff erzielt wurden. Mittels Sauerstoffs konnte das Material bereits während des Versuches kontinuierlich regeneriert werden. Wasser diente als Transportmedium der Gaskomponenten zu den aktiven Zentren der Adsorbentien.

Eine Regeneration der Materialien war unter den getesteten Versuchsbedingungen möglich. Jedoch war für beide betrachteten Spurstoffe die Durchbruchzeit nach der Regeneration deutlich geringer ausgefallen. Für H<sub>2</sub>S lässt sich dies aufgrund der chemischen Reaktion und dem dabei gebildeten elementaren Schwefel erklären, welcher das Material inaktiviert. Hier ist somit keine unendliche Regeneration der beladenen Massen möglich. Für die Physisorption von D5 an den eisenhaltigen Materialien sollten in Zukunft weitere Möglichkeiten zur Regeneration erprobt werden. Möglicherweise kann eine Anhebung der Temperatur dabei helfen. Jedoch ist auch dies nur begrenzt umsetzbar, da einerseits die eisenhaltigen Verbindungen sich bei höheren Temperaturen (> 100 °C) zu anderen Verbindungen umwandeln und sich damit auch die Aktivität verändert/verringert. Zusätzlich bedeutet der Einsatz höherer Temperaturen zur Regeneration auch einen erhöhten Kostenfaktor, welcher aus wirtschaftlicher Sicht vermieden werden sollte.

## Literaturverzeichnis

- [1] CHOTTIER, Claire ; CHATAIN, Vincent ; JULIEN, Jennifer ; DUMONT, Nathalie ; LEBOUIL, David ; GERMAIN, Patrick: *Volatile organic silicon compounds in biogases: development of sampling and analytical methods for total silicon quantification by ICP-OES*. In: *TheScientificWorldJournal* 2014 (2014), S. 537080
- [2] K. BÖCKER, R. HILLER UND R. WIDMANN: *Demonstration der energetischen Nutzung in Brennstoffzellen (Kennziffer 5215)*. 2004
- [3] YANG, Ralph T.: *Gas Separation by Adsorption Processes* : PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO, 1997 (1)
- [4] GOLMAKANI, Ayub ; ALI NABAVI, Seyed ; WADI, Basil ; MANOVIC, Vasilije: *Advances, challenges, and perspectives of biogas cleaning, upgrading, and utilisation*. In: *Fuel* 317 (2022), S. 123085
- [5] WANG, Jia ; LIU, Li ; WANG, Li'ao ; LU, Jianhua ; LI, Yujie: *Volatile methyl siloxane separation from biogas using hollow fiber membrane contactor with polyethylene glycol dimethyl ether: A numerical and experimental study*. In: *Process Safety and Environmental Protection* 171 (2023), S. 250–259
- [6] FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. ; ADLER, Philipp ; BILLIG, Eric ; BROSOWSKI, André ; DANIEL-GROMKE, Jaqueline ; FALKE, Iris ; FISCHER, Erik ; ADLER, Philipp (Mitarb.) ; BILLIG, Eric (Mitarb.) ; BROSOWSKI, André (Mitarb.) ; DANIEL-GROMKE, Jaqueline (Mitarb.) ; FALKE, Iris (Mitarb.) ; FISCHER, Erik (Mitarb.) ; GROPE, Johan (Mitarb.) ; HOLZHAMMER, Uwe (Mitarb.) ; POSTEL, Jan (Mitarb.) ; SCHNUTENHAUS, Jörn (Mitarb.) ; STECHER, Kitty (Mitarb.) ; SZOMSZED, Gabor (Mitarb.) ; TROMMLER, Marcus (Mitarb.) ; URBAN, Wolfgang (Mitarb.) : *Leitfaden Biogasaufbereitung und -einspeisung*. 5., vollständig überarbeitete Auflage. Gülzow : Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), 2014
- [7] WIĘCKOWSKA, Jadwiga: *Catalytic and adsorptive desulphurization of gases*. In: *Catalysis Today* 24 (1995), Nr. 4, S. 405–465
- [8] DAVYDOV, Anatolii ; CHUANG, Karl T. ; SANGER, Alan R.: *Mechanism of H<sub>2</sub>S Oxidation by Ferric Oxide and Hydroxide Surfaces* : *The Journal of Physical Chemistry B*. In: *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), Nr. 24, S. 4745–4752
- [9] GAJ, Kazimierz ; CYBULSKA-SZULC, Hanna: *Time changeability model of the bog ore sorption ability*. In: *Ecological Chemistry and Engineering S* 21 (2014), Nr. 1, S. 113–123
- [10] MEHNE, Marcel: *Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffentfernung aus Biogas mittels Eisenoxid-Adsorbentien*. Freiberg, TU Bergakademie Freiberg, Fakultät Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik. Diplomarbeit. 2017
- [11] KOHL, Arthur L. ; NIELSEN, Richard B.: *Gas Purification // Gas purification*. 5th Edition // 5. ed. Houston, Tex. : Elsevier; Gulf Publ. Co, 1997
- [12] DR. BIOL. HUM. DIPL. CHEM. CLAUDIA ARNOLD: *Was sind Zeolithe? Die Grundlagen*. URL <https://www.arnold-chemie.de/zeolithe/was-sind-zeolithe-die-grundlagen/> – Überprüfungsdatum 2024-12-03
- [13] SEILNACHT, Thomas: *Chabasit-Serie*. URL <https://www.seilnacht.com/Minerale/2chabas.html> – Überprüfungsdatum 2024-12-03
- [14] IZA-ONLINE: *Chabazite Series*. URL <https://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Chabazite/Chabazite.html> – Überprüfungsdatum 2024-12-03
- [15] YAŞYERLİ, Sena ; AR, İrfan ; DOĞU, Gülşen ; DOĞU, Timur: *Removal of hydrogen sulfide by clinoptilolite in a fixed bed adsorber*. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 41 (2002), Nr. 9, S. 785–792
- [16] ALONSO-VICARIO, A. ; OCHOA-GÓMEZ, José R. ; GIL-RÍO, S. ; GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O. ; RAMÍREZ-LÓPEZ, C. A. ; TORRECILLA-SORIA, J. ; DOMÍNGUEZ, A.: *Purification and upgrading of biogas by pressure*

*swing adsorption on synthetic and natural zeolites*. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 134 (2010), 1-3, S. 100–107

- [17] SARIMSAKOVA, Nilufar ; FAYZULLAEV, Normurot ; BAKIEVA, Khayotkhon: Investigation of adsorption processes of sulfur compounds with natural gas in modified forms of clinoptilolite. In: *PROBLEMS IN THE TEXTILE AND LIGHT INDUSTRY IN THE CONTEXT OF INTEGRATION OF SCIENCE AND INDUSTRY AND WAYS TO SOLVE THEM: (PTLICISIWS-2022)* : AIP Publishing, 2023 (AIP Conference Proceedings), S. 40074
- [18] OZEKMEKCI, Mehtap ; SALKIC, Gozde ; FELLAH, Mehmet Ferdi: *Use of zeolites for the removal of H<sub>2</sub>S: A mini-review*. In: *Fuel Processing Technology* 139 (2015), S. 49–60
- [19] AJHAR, M. ; TRAVESSET, M. ; YÜCE, S. ; MELIN, T.: *Siloxane removal from landfill and digester gas - a technology overview*. In: *Bioresource Technology* 101 (2010), Nr. 9, S. 2913–2923
- [20] GAJ, Kazimierz: *Adsorptive Biogas Purification from Siloxanes—A Critical Review*. 2020 (13 2605)
- [21] RICAURTE ORTEGA, D. ; SUBRENAT, A.: *Siloxane treatment by adsorption into porous materials*. In: *Environmental technology* 30 (2009), Nr. 10, S. 1073–1083
- [22] YANG, Ralph T.: *Adsorbents: Fundamentals and Applications* : Wiley, 2003
- [23] *Trennungsmethoden der analytischen Chemie*. Berlin : De Gruyter, 2014 (De Gruyter Studium)
- [24] APRENTAS: *Laborpraxis Band 4*. 6th ed. Cham : Springer International Publishing, 2016

## Anlage 1: Liste der erfolgten und geplanten Veröffentlichungen

Titel	Art der Veröffentlichung	Veranstaltung/Medium	Termin
Projektsteckbrief Untersuchungen der Eignung natürlicher Eisenoxo- und Zeolithverbindungen für ein innovatives Verfahren zur Biogasreinigung („Siloxith“)	Projektsteckbrief	DBI-Homepage	02.09.2022
Projektdatenblatt Siloxith Untersuchung der Eignung natürlicher Eisenoxo- und Zeolithverbindungen für ein innovatives Verfahren zur Biogasreinigung	Projektdatenblatt	HeGo-Homepage	Dezember 2022
<u>Siloxith</u> : Untersuchungen der Eignung natürlicher Eisenoxo- und Zeolithverbindungen für ein innovatives Verfahren zur Biogasreinigung	Poster	Biogas Infotage	29.-30.01.2025
<u>Siloxith</u> : Untersuchungen der Eignung natürlicher Eisenoxo- und Zeolithverbindungen für ein innovatives Verfahren zur Biogasreinigung	Poster	DVGW-Veranstaltung: Perspektive Forschung	09.-10.04.2025
Eignung natürlicher Eisen-oxo-Spezies zur kombinierten Entfernung von H <sub>2</sub> S und Siloxan D5	Zeitungsartikel	gwf	Mai 2025