

Untersuchungen zur Adsorption und Desorption mit Supported Liquid Phase - Sorbentien

Vom Fachbereich Chemie
der
Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
— *Dr. rer. nat.* —

genehmigte Dissertation
von
Dipl.-Chem. ALEXANDER MEHLHOSE
geboren am 09.01.1968 in Seesen

Hannover, 2002

Referent: Prof. Dr. Diethard Hesse

Korreferent: Priv. Doz. Dr. Bernd Hitzmann

Tag der Promotion: 14. Mai 2001

Datum der Veröffentlichung: März 2002

Man darf nicht sagen: Was ist das?
Was soll das sein? Denn ER hat ein jegliches
geschaffen, daß es zu etwas dienen soll.

JESUS SIRACH 39, 17 [3]

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1997 bis 2001 am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. DIETHARD HESSE angefertigt. Ich danke ihm für die mir gebotenen Arbeitsmöglichkeiten und die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit sowie seinem Arbeitskreis für die freundschaftliche Zusammenarbeit.

Herrn Priv. Doz. BERND HITZMANN danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Besonderer Dank gebührt der „Cappuccino-Runde“, namentlich den Herren MICHAEL ARNDT, STEFAN DE BUHR, Dr. FRANK MAHLER und HANS-F. PLACKE. Viele gute Ideen wurden hier geboren.

Mein Dank gilt dem ehemaligen Leiter „Forschung und Entwicklung“ der Firma ENGELHARD PROCESS CHEMICALS GmbH, Herrn Dr. HOFFMEISTER, für Beratung und Bereitstellung des Probenmaterials für die vorliegende Arbeit.

Außerdem danke ich der Mechanik-Werkstatt des Instituts, ihrem Leiter Herrn BEHNSEN und allen Mitarbeitern für die ausgeführten Arbeiten; die schnelle Ausführung war eine große Hilfe. Ebenso gilt mein Dank den Herren PROBST und HENTRUP von der Elektrowerkstatt. Ohne sie hätte so manche Messung nicht in dieser Form stattfinden können.

Meinen Eltern GERTRAUD und ROBERT MEHLHOSE danke ich für langjährige Unterstützung und Hilfe, ohne die mir mein Studium nicht möglich gewesen wäre. Sie trugen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Ich danke herzlich meiner Verlobten MANUELA für unendliche Geduld und Aufmunterung auch in schweren Stunden. Sie gab mir immer den privaten Rückhalt.

Zusammenfassung

Untersuchungen zur Adsorption und Desorption mit Supported Liquid Phase-Sorbentien

(Alexander Kurt Eduard Mehlhose)

Die Eignung von Supported Liquid Phase- (Flüssigfilm-Träger-) Sorbentien für Zwecke der selektiven Gasreinigung und -speicherung wird anhand eines exemplarischen Systems untersucht. Dieses besteht aus dem technischen offenporigen Träger (Adsorbens) AF 125, dem flüssigen Adsorbens 2-Aminoethanol und Kohlendioxid als Adsorbat.

Zur Sorption (z. B. Gasreinigung) wird im großtechnischen Maßstab sowohl die Adsorption als auch die Absorption genutzt. Als Adsorbentien werden offenporige Feststoffe mit großer innerer Oberfläche eingesetzt, die an ihrer Grenzfläche bestimmte gasförmige oder flüssige Stoffe anreichern können. Adsorbentien vermögen dagegen Substanzen physikalisch oder chemisch in ihr Volumen aufzunehmen. Mit der SLP-Technik werden die Vorteile beider Sorbentien kombiniert; ein flüssiges Adsorbens wird in einen offenporigen Träger eingebracht. Durch die Ablagerung als dünner Film im Porensystem entsteht eine große Gas- / Flüssigkeitsaustauschfläche, in deren Volumen hinein ein Adsorbat gespeichert werden kann. Dieses SLP-Sorbens vermag gasförmige Substanzen (im Beispielsystem Kohlendioxid) zu speichern und abzugeben. Es werden Aspekte dieser bisher wenig erforschten Technik untersucht:

Beim Einsatz als Adsorbens für CO₂ im Festbettreaktor werden der optimale Porenbeladungsgrad und die günstigste 2-Aminoethanol Konzentration bestimmt.

Im Wirbelschichtreaktor wird CO₂ thermisch aus dem SLP-Sorbens desorbiert. Es werden Parameter für eine optimale Desorption gesucht.

In einem kontinuierlichen Kreislaufbetrieb verlaufen Adsorption und Desorption in zwei gekoppelten Wirbelschichtreaktoren. Das System soll die Rückführung von verdunstetem Fluid aus dem Porensystem in das Sorbens gewährleisten.

Für das Verständnis des Desorptionsvorgangs wird ein Modell entwickelt, das den Verlauf der Desorption qualitativ bei Variation von Beladungsgrad, Desorptionstemperatur, Volumenstrom und Teilchengröße erklärt.

Stichworte: Adsorption, Absorption, Desorption, Supported Liquid Phase - Sorption



Abstract

Research on Adsorption and Desorption with Supported Liquid Phase Sorbents

(Alexander Kurt Eduard Mehlhose)

The applicability of supported liquid phase sorbents for use in selective gas purification and storage has been studied on the basis of an exemplary system. This system consists of the technical support with open pores AF 125, the liquid absorbent 2-aminoethanol and carbon dioxide as adsorbed gas.

For sorption on a large scale (e.g. gas purification) both adsorption and absorption are in use. For adsorption solids with open pores and a large inner surface which are able to enrich definite gas or liquid substances on this surface are used. Absorption substances in contrast to adsorption substances, are capable of storing gases or liquids by means of chemical or physical reaction in their inner volume and not only at their surface. With the SLP-technique the benefits of both types of sorption are combined; a liquid absorbent is brought to the inner volume of an adsorbent. By depositing of the absorbent as a thin liquid film, an enormous gas liquid exchange surface is formed and a gas can be stored in the volume of this liquid film. This SLP-sorbent can store and emit gases such as carbon dioxide. Aspects of this rarely researched technique are studied:

For use in a fixed bed reactor for adsorption of carbon dioxide the load rate and the optimal concentration of 2-aminoethanol are determined.

In a fluidized-bed reactor carbon dioxide is thermally desorbed. Parameters for optimum desorption are researched.

Adsorption and desorption are operated in an continuous circulation in two coupled fluidized bed reactors. This system is to guarantee the return of evaporated fluid from the porous system into the SLP-sorbent.

A model is developed for the understanding of the desorption mechanism. This model explains the trend of desorption qualitatively in variations of load rate, desorption temperature, volume flow and particle size.

Keywords: Adsorption, absorption, desorption, supported liquid phase - sorption



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Supported Liquid Phase – Grundlagen, Theorie und Praxis	5
2.1	SLP-Sorption, Erkenntnisse, Erwartungen und Probleme.....	5
2.2	Übertragbare Erkenntnisse aus der SLP-Katalyse.....	14
2.2.1	SLP-Katalysatoren: Allgemein und Herstellung.....	14
2.2.2	SLP: Reaktionsgeschwindigkeit, Beladungsgrad, Porentextur.....	16
2.2.3	SLP-Reaktoreinsatz, Trockenverhalten und Haftkräfte.....	31
2.3	Klassische Charakterisierung poröser Feststoffe.....	36
2.3.1	Poren, Porenvolumen und Porosität.....	36
2.3.2	Porenradienverteilung.....	38
2.3.3	Spezifische Oberfläche.....	39
2.3.4	Porendiffusionskoeffizient und Permeabilität.....	40
2.4	Visualisierung poröser Feststoffe durch Lichtmikroskopie.....	42
2.4.1	Probenpräparation: Einbettung und Imprägnierung.....	43
2.4.2	Visualisierung: VIS- und UV-Lichtmikroskopie.....	51
2.5	Charakterisierung durch digitale Bildverarbeitung.....	57
2.6	Wirbelschichttechnologie.....	60
2.6.1	Allgemein.....	60
2.6.2	Geldart - Klassifizierung.....	64
3	Kohlendioxid-Abtrennungsverfahren	67
3.1	Absorptive Kohlendioxid - Waschverfahren.....	67
3.2	Chemische Absorptionsverfahren.....	71
3.3	Physikalische Absorptionsverfahren.....	75
3.4	Chemisch / physikalische Absorptionsverfahren.....	80
3.5	Auswahl des Waschverfahrens.....	81
4	Experimente, Verfahren und Auswertungen	85

4.1	SLP-Sorption: Verwendete Materialien.....	86
4.1.1	AF 125: Charakteristische Eigenschaften.....	86
4.1.2	2-Aminoethanol.....	96
4.2	SLP-Sorption (Adsorption) im Festbettreaktor.....	101
4.2.1	Ziele und Fragestellungen.....	101
4.2.2	Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung.....	103
4.2.3	Probenpräparation.....	105
4.2.4	Messungen und Auswertungsverfahren.....	107
4.2.5	Auswertung und Interpretation.....	121
4.3	SLP-Sorption (Desorption) in der Wirbelschicht.....	130
4.3.1	Ziele und Fragestellungen.....	130
4.3.2	Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung.....	132
4.3.3	Probenpräparation.....	135
4.3.4	Messungen, Auswertung und Interpretation.....	138
4.4	SLP-Sorption im Kreislaufbetrieb.....	156
4.4.1	Ziele und Fragestellungen.....	156
4.4.2	Verfahrensansätze.....	157
4.4.3	Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	162
4.4.4	Messungen, Auswertung und Interpretation.....	169
5	Zusammenfassung	183

1 Einleitung und Problemstellung

Eine häufige Aufgabenstellung in der chemischen Anlagentechnik ist die Entwicklung und Auslegung eines unter vorgegebenen Betriebsbedingungen optimal abgestimmten Reinigungsverfahrens für Gase. Diese Aufgabenstellung kann sehr komplex sein, da für unterschiedlichste Gase in den vielfältigsten Zusammensetzungen und Konzentrationen jeweils neue Probleme bewältigt werden müssen. Ständig besteht der Bedarf, Reinigungsverfahren weiter zu entwickeln, um den steigenden Anforderungen an Produktqualität, Produktionstechnik, Sicherheitstechnik, Ökonomie und schließlich auch Ökologie und Politik gerecht zu werden.

Die meisten Gasreinigungsverfahren gründen sich auf einige wenige physikalische / chemische Grundprinzipien:

Absorption in eine flüssige Phase

Physikalische Absorption (vgl. Kapitel 2.1)

Chemische Absorption (vgl. Kapitel 2.1)

Adsorption an eine Feststoffoberfläche

Einsatz von z. B. Silikaten, Zeolithen, Aktivkohle, etc.

Kryo-Trennung

z. B. Luftzerlegung im *Linde-Fränkler*-Verfahren

Chemische Umwandlung in eine andere Verbindung

Gasphasenreaktionen

Chemische Oxidation

Gas-Feststoffreaktionen in einer Suspension

Gas-Feststoffreaktionen

Membranverfahren

Aufbereitung von Deponiegasen [62]

Allen Techniken (die Kryptrennung ausgenommen) ist gemeinsam, daß in irgendeiner Form ein Gas mit einer möglichst großen Reaktions- oder Austauschfläche in Kontakt gebracht werden muß. Dieses ist eines der zentralen Probleme bei Gasreinigungsverfahren, wobei zu bedenken ist, daß oftmals riesige Gasvolumina pro Zeiteinheit (z. B. bei der Rauchgasreinigung) umgesetzt werden müssen. In vielen Fällen ist Gasreinigung keine

zeitlich begrenzte Aufgabe. Der Trennprozeß soll als kontinuierliches Verfahren ausgelegt werden, was wiederum zur Folge hat, daß das sich ständig verbrauchende Reinigungsmedium in einem Reaktions-Regenerations-Kreislauf zirkulieren muß.

Industrielle Abgasreinigung steht im Blickfeld der Öffentlichkeit, aber sie ist nur eine von vielen Anwendungsfällen. So gibt es großtechnische Anwendungen, die in riesigem Maßstab betrieben werden, wie für die Reinigung von Erdgas, und sehr kleine, aber spezielle Anwendungen, wie z.B. für die Entfernung von ^{85}Kr oder ^{129}J aus der Abluft von Atomanlagen [36]. Der vorliegende Text soll innerhalb des vielfältigen Arbeitsfeldes der Gasreinigungsverfahren eine weitere, neue Alternativen aufzeigen und kann damit eventuell einen Beitrag für spezielle Anwendungssituationen liefern. Die Technik der *SLP-Sorption* soll die Vorteile klassischer fester Adsorbentien mit denen der in flüssiger Phase vorliegenden Adsorbentien kombinieren. Ein Adsorbens wird dazu in das Porensystem eines offenporigen Trägermaterials eingebracht (nähere Erklärungen siehe Kapitel 2).

Folgende Erwartungen sind mit der SLP-Sorptionstechnologie verbunden:

- hohe Selektivität für einzelne gasförmige Verbindungen; vgl. im Gegensatz dazu die Eigenschaften von z.B. Aktivkohle
- sehr hohe Aufnahmekapazität in Relation zu einem klassischen Adsorbens
- gute Handhabbarkeit (vergleichbar einem Feststoff)
- Bereitstellung einer ungewöhnlich großen Gas-Flüssigkeits-Austauschfläche pro Reaktorvolumen
- Möglichkeit der „maßgeschneiderten“ Adsorbens-Entwicklung für ganz spezielle Anwendungen durch Nutzung vieler Gas-Flüssigreaktionen
- preisgünstigere Anlagentechnik durch ein quasi gekapseltes Adsorbens, um bei Einsatz aggressiver Reagenzien Korrosion zu reduzieren

Für Anwendungen der Gasreinigung bieten sich drei Reaktorsysteme mit ihren jeweiligen Vor- und Nachteilen an:

Festbettreaktor:

Die Auslegung, Dimensionierung und der Betrieb sind verhältnismäßig unkompliziert, da sehr viele Erfahrungswerte vorliegen. Ein Festbettreaktor bietet sich aber eher für einen diskontinuierlichen als für einen kontinuierlichen Prozeß an, da immer mehrere Reakto-

ren vorgehalten werden müssen. Dieser Reaktortyp stellt zudem pro Volumen eine relativ geringe Oberfläche bereit, so daß er eigentlich eher ungeeignet ist. Er wird aber dennoch in einigen etablierten Verfahren, wie z. B. bei der *Pressure Swing*-Methode, eingesetzt.

Wäscher:

Gaswäsche-Reaktoren sind im großtechnischen Einsatz sehr verbreitet (vgl. Kapitel 3). Ihr Vorteil ist die kontinuierliche Betriebsweise, weil nur Flüssigkeiten in einem Adsorptions-Desorptions-Kreislauf zirkulieren müssen. Die Anlagen sind praktisch beliebig skalier- und je nach Anwendungssituation variierbar. Ein zentrales Problem dieser Anlagen ist jedoch die Bereitstellung einer großen Austauschfläche zwischen Gas und flüssiger Reaktionsphase.

Wirbelschichtreaktoren:

Wirbelschichtreaktoren (vgl. Kapitel 2.6) werden bisher selten zur Reinigung von Gasen eingesetzt. Sie besitzen zwei wichtige Vorteile: Ein Wirbelschichtsystem stellt pro Volumeneinheit eine sehr große Oberfläche zur Verfügung; gleichzeitig erlaubt das System einen kontinuierlichen Feststofftransport innerhalb eines Adsorptions-Desorptionskreislaufes. Ein großes Problem bei der Konstruktion und Planung von Wirbelschichten ist die nicht vorhandene Skalierbarkeit beim Bau von Anlagen.

Von diesen drei Reaktorsystemen wurde sowohl der Festbett- als auch der Wirbelschichtreaktor für Experimente verwendet. Der Festbettreaktor erlaubte erste grundsätzliche Tests zum gewählten System, während mit der Wirbelschicht Aussagen zu einem späteren kontinuierlichen Verfahrenseinsatz gewonnen werden sollten. Darüber hinaus wurde aufgrund ihrer Eigenschaften erwartet, daß sich eine Wirbelschicht für ein SLP-System besonders eignen könnte.

Die SLP-Sorption ist bisher nicht Gegenstand näherer Untersuchungen gewesen. Einzig der Adsorptionsvorgang wurde (aber mit anderer Zielsetzung als hier) beschrieben (HOOGENDOORN ET AL. [32], [31], [33]). Die Regenerierung bzw. Desorption wurde noch nicht getestet, so daß keinerlei Erfahrungswerte vorliegen. In der vorliegenden Arbeit wird exemplarisch die Entfernung von 10 bzw. 2% Kohlendioxid mittels SLP-Sorption

aus einem Luftstrom untersucht. Exemplarisch deshalb, weil auch ein anderes Gas für die Forschungen hätte herangezogen werden können. Kohlendioxid ist jedoch aus vier Gründen dazu prädestiniert:

- Kohlendioxid ist im Laboratoriumsversuch sehr gut und weitgehend ungefährlich handhabbar.
- Die für die Experimente zusätzlich verwendete Substanz 2-Aminoethanol (Colamin) ist ebenfalls einfach handhabbar und unter Gesundheitsaspekten nicht weiter auffällig geworden [20].
- Die Entfernung von Kohlendioxid spielt sowohl in der Großindustrie im Millionen-Tonnen-Maßstab wie in kleinen Spezialanwendungen eine sehr wichtige Rolle. Es sind sofort praktische Anwendungen denkbar. Dabei sei z. B. an die Atemluftreinigung erinnert; in der Raumfahrt, U-Boot- und Tauchtechnik werden kleine, sehr robuste, effektiv und störsicher arbeitende Systeme benötigt, die möglichst auch „Notlaufeigenschaften“ aufweisen sollten.
- Kohlendioxid spielt in der politischen Klimadiskussion als sog. Treibhausgas eine sehr wichtige Rolle. Daran soll der folgende Abschnitt erinnern. Auch wenn der CO₂-Einfluß nicht wissenschaftlich abgesichert ist, so sollte doch aufgrund der möglichen Wirkung alles dazu getan werden, diese Emission zu senken.

In der Literatur liegen bisher praktische keine Erfahrungswerte vor; deshalb sollte der grundsätzliche Einfluß verschiedener Parameter wie Teilchengröße, Beladungsgrad, Desorptionstemperatur und Gasvolumenstrom auf das Modellsystem getestet werden. Diese Größen sind auch für ein anderes als das exemplarisch gewählte System entscheidend. Verwendet wurde der Träger AF 125 und die Chemikalie 2-Aminoethanol (Kapitel 4.1). Bei diesen Komponenten war zusätzlich die Konzentration des Reagenzes in wäßriger Lösung von Interesse, da die Reaktion üblicherweise großtechnisch in Wäschern durchgeführt wird (Kapitel 3). Dabei kommen aus verschiedenen Gründen nur stark verdünnte Lösungen zum Einsatz.

Die Fragestellung lautet daher:

Wie wird ein SLP-Adsorptions- Desorptionssystem optimal eingestellt?

2 Supported Liquid Phase – Grundlagen, Theorie und Praxis

2.1 SLP-Sorption, Erkenntnisse, Erwartungen und Probleme

Supported Liquid Phase Systeme (kurz SLP) steht für Flüssig-Feststoffsysteme, bei denen eine flüssige reaktive Phase durch ein poröses Trägermaterial eine „gerüstgebende“ Struktur erhält. Das Trägermaterial selbst nimmt nicht an Reaktionen teil. Es gibt der flüssigen Phase Struktur, Oberfläche, Reaktionsraum und beeinflusst über diese Werte die Systemeigenschaften. Anschaulich beschrieben heißt das, daß Flüssigkeit in einem Porensystem gespeichert/eingelagert ist analog einem Schwamm. Die Flüssigkeit ist über das Porensystem des offenporigen Trägers (mehr oder weniger) gut einem Gasaustausch zugänglich.

SLP-Systeme sind seit ca. 1935 bekannt [50]. Gegenstand genauerer Untersuchungen sind sie erst seit den 60er Jahren. Diese Untersuchungen beschränken sich fast ausschließlich auf den Einsatz als Katalysatoren. Daher werden im folgenden Ergebnisse und Vergleiche von und zu SLP-C Systemen (*Supported Liquid Phase-Catalysts*) gezogen, von denen sich die *Supported Liquid Phase-Sorption* (kurz: SLP-S) ableitet.

Betrachtet man Katalysatoren, so unterscheidet man zwischen heterogenen und homogenen Systemen. Bei einem heterogenen Katalysator werden auf einer stabilen Matrix (einem Trägermaterial aus z. B. SiO_2 oder Al_2O_3) künstlich aktive Zentren geschaffen, die immobil auf der Oberfläche verankert sind. Bei der homogenen Katalyse liegen Katalysator und Substrat dagegen in derselben Phase gelöst vor. Diese Klassifizierung läßt sich auch auf einen Sorptionsvorgang anwenden, der genaugenommen ein Teilschritt bei katalytischen Prozessen ist. Bei einem Adsorbens, wie z. B. den bekannten „Blauperlen“, liegt ein heterogener Prozeß der Adsorption vor. Ein Gas wird an einen Feststoff adsorbiert. Man kann den Prozeß auch in eine Phase „verlegen“, spricht in diesem homogenen Fall dann aber nicht von homogener Adsorption, sondern von Absorption. Kohlendioxid geht z. B. in wäßrigen Alkanolaminen in Lösung und liegt damit homogen verteilt zusammen mit der reaktiven Komponente Amin in einer Phase vor. Nun erst reagieren beide Komponenten miteinander.



Abb. 2.1: Typische poröse Materialien, die als Katalysatorträger, Adsorbentien oder wie in dieser Arbeit, als SLP-Sorbens z. B. in Schüttungen oder als Wabenkörper Verwendung finden.

Photo: Süd-Chemie AG, München, [16]

Begriffserklärung: Sorption, Adsorption und Absorption

- Sorption: Der vom lateinischen *sorbere* (=saugen) abgeleitete Begriff ist eine Sammelbezeichnung. Er beinhaltet alle Vorgänge, bei denen eine Substanz eine andere mit ihr in Kontakt stehende selektiv aufnimmt. Darunter fallen z.B. Absorption, Adsorption, Physisorption, Chemisorption, Resorption und Desorption.
- Adsorption: Die Adsorption leitet sich vom lateinischen *adsorbere* (=ansaugen) ab, einem Begriff, der die Situation recht gut beschreibt. Bei der Adsorption ändert sich die Konzentration eines Stoffes an der Phasengrenze zu einem anderen Medium, in dem er nicht löslich ist, gegenüber

der Konzentration in seiner eigenen Phase. Wichtig ist, daß bei der Adsorption von z.B. Gas an einer Feststoffoberfläche strenggenommen allein Adhäsionskräfte (Oberflächenkräfte) auftreten. Es liegt ausschließlich Physisorption vor. Es wird keine chemische Bindung ausgebildet! Die Bindungsenergien E_B sind kleiner 10 kcal/mol [17].

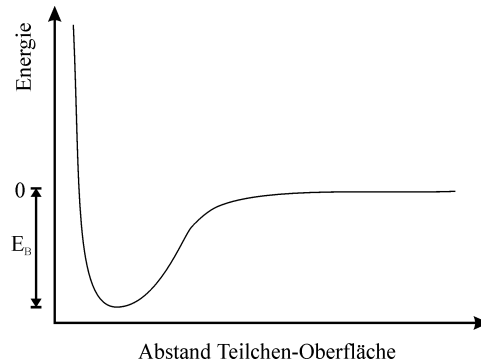


Abb. 2.2: Adhäsionspotential zwischen freiem Teilchen und Oberfläche

- Absorption: Der Begriff der Absorption leitet sich vom lateinischen *absorbere* (=verschlucken) ab. Man versteht darunter das gleichmäßige Eindringen eines Absorbates (ein Gas oder eine Flüssigkeit) in ein Absorbens (eine Flüssigkeit oder einen Feststoff). Bei der Absorption spielt die Oberfläche im Gegensatz zur Adsorption nur eine untergeordnete Rolle. Es wird hier nicht auf eine Oberfläche, sondern in ein Volumen hinein gespeichert. Daraus ergeben sich viel größere Speicherkapazitäten als bei reinen Adsorptionsvorgängen. Bei der Absorption kommt es daher auch zu einer (unterschiedlich stark ausgeprägten) Volumenzunahme des Absorbens. Liegt keine chemische Reaktion, Hydratation, Dissoziation, Assoziation etc. vor, so gilt näherungsweise das HENRY'sche Gesetz.

$$c = k_{ab} p \quad (2.1)$$

k_{ab} = Absorptionskonstante, p = Druck über dem Absorbens, c = Konzentration des gelösten Gases

Hybrid-Systeme

Um die Vorteile der homogenen und der heterogenen Systeme zu kombinieren, wurden Hybridkatalysatoren geschaffen. Zum einen die bereits erwähnten SLP-Katalysatoren, aber auch SSP-Katalysatoren (*Supported Solid Phase-Catalysts*). In beiden Fällen wird

durch Einbringung in ein Porensystem ein ursprünglich homogener Katalysator quasi heterogenisiert. Beim SLP-C bildet sich ein Flüssigkeitsfilm in den Poren des Trägers aus, beim SSP-C wird dagegen ein eigentlich flüssig vorliegender Übergangsmetallkomplex über seine Ligandensphäre an der Gerüstmatrix immobilisiert.

SLP- und SSP-Technik lassen sich auch auf die Sorption übertragen. In einer ganzen Reihe von Arbeiten (beispielsweise [42]) wird versucht, an Trägermaterialien funktionelle organische Gruppen „anzuheften“. Dadurch soll erreicht werden, Adsorbentien mit sehr selektiver Wirksamkeit zu schaffen. Ein großes Problem ist dabei die dauerhafte Verankerung einer organischen reaktiven Komponente auf z. B. einem SiO₂-Trägermaterial. Die Verankerung soll den typischen Standzeiten eines Adsorbens von 10 Jahren gewachsen sein und darf nicht die reaktiven Eigenschaften verändern. Schließlich ist noch die recht begrenzte Adsorptionskapazität zu betrachten. Da in einem solchen Adsorbens vorwiegend Chemisorption stattfindet, wird nur in einer Monoschicht adsorbiert. Weitere Schichten werden kaum durch Physisorption/Kondensation im Adsorbens ausgebildet werden, da ein solches Adsorbens sinnvoll nur bei geringen Drücken eingesetzt wird. Andernfalls ginge der Vorteil der hohen Selektivität für einzelne chemische Verbindungen verloren.

Viele klassische (Ad-)Sorbentien adsorbieren ein breites Spektrum an Verbindungen. Verwendet man dagegen chemisch selektiv reagierende Verbindungen, die in der Lage sind, reversibel zurückzureagieren, so erreicht man die gewünschte selektive Adsorption mit einem nun heterogenen Adsorbens, das sich in der praktischen Anwendung gut handhaben läßt. Das ist dann die zur SSP-Katalyse analoge Technik, die aber in der Literatur bisher noch nicht als SSP-A (für *Supported Solid Phase-Adsorption*) bezeichnet wird. Ebenfalls hat sich die in dieser Arbeit verwendete Abkürzung SLP-S für *Supported Liquid Phase-Sorption* noch nicht eingebürgert.

Nach den Definitionen liegt streng genommen innerhalb eines sog. SLP-Sorbens ein Absorptionsvorgang vor. Es wird nicht an eine Oberfläche adsorbiert, sondern in das feinst verteilte Flüssigkeitsvolumen hinein absorbiert. Außerdem liegt in vielen Fällen (z. B. Alkanolamineinsatz) eine chemische Bindung des Adsorbats vor. Es könnte daher auch *SLP-Absorption* heißen. Allerdings macht man sich die riesige Oberfläche des Trägers wie bei einem klassischen Adsorbens zunutze. Da das entstandene Adsorbens zudem wie ein klassisches festes Adsorbens vorliegt und gehandhabt werden kann, liegt auch die Verwendung des Begriffes *SLP-Adsorption* nahe. Um diese Problematik zu entschärfen, wird im folgenden nur noch der allgemeinere Begriff der *SLP-Sorption* verwendet.

- Kinetisches Gebiet: Adsorption (4), Reaktion (5) und Desorption (6) sind relativ langsam im Vergleich zu den Diffusionsvorgängen und damit dem Transport von Edukt und Produkt in das bzw. aus dem Porensystem.

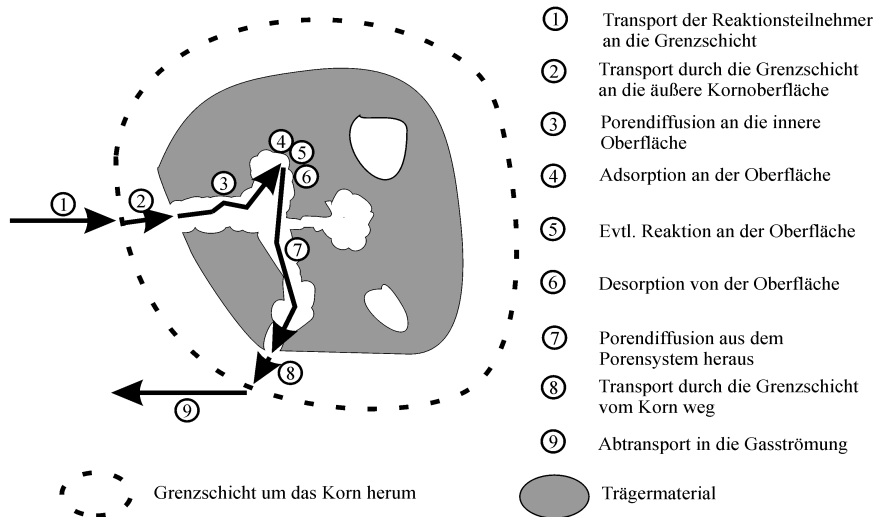


Abb. 2.4: Teilschritte des Teilchentransports vom umgebenden Gasstrom in das Korninnere hinein und heraus.

Im Falle eines SLP-Sorbens oder eines SLP-Katalysators ist die Situation noch komplexer als in Abb. 2.4 dargestellt. An die Stelle der Punkte (4), (5) und (6) treten weitere Vorgänge. So muß nun zusätzlich eine Gas/Flüssig-Phasengrenze (A) (vgl. Abb. 2.5) überwunden werden. Es schließt sich die Diffusion im Flüssigkeitsfilm (B) an. Darauf erst folgt die eigentlich gewünschte chemische Reaktion oder Katalyse (C). Das Produkt (bzw. die absorbierte Substanz im Fall einer Adsorption/Desorption) verläßt den Flüssigkeitsfilm wiederum über Diffusion (D) und muß erneut die Phasengrenze (E) überwinden. Die Teilschritte vor und hinter der Abfolge A bis D sind die gleichen wie bei einem normalen Adsorbens.

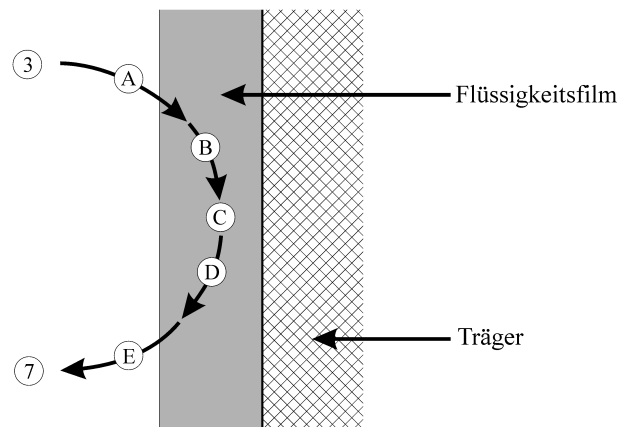


Abb. 2.5: In einem SLP-System zusätzlich ablaufende Teilschritte

Durch geeignete Versuche läßt sich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ermitteln, da die Teilschritte unterschiedlich temperaturabhängig sind. Trägt man die gemessene effektive Reaktionsgeschwindigkeit gegen den Kehrwert der zugehörigen Temperatur auf, so ergibt sich das in Abb. 2.6 wiedergegebene Bild.

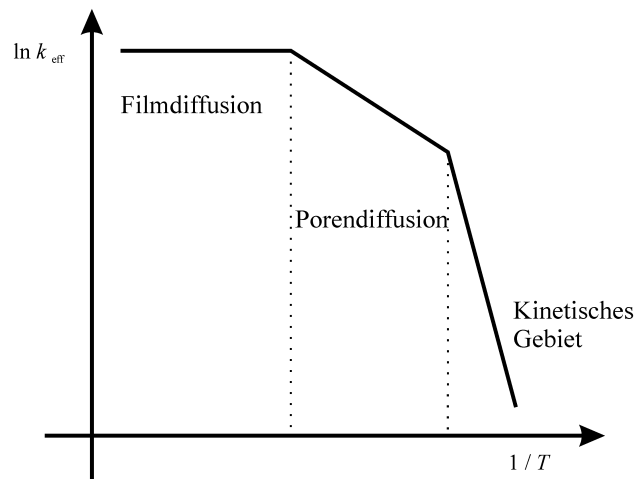


Abb. 2.6: Logarithmus der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit k_{eff} in Abhängigkeit vom Kehrwert der Temperatur bei gegebenen Konzentrationsverhältnissen

Erwartete Vorteile der SLP-Sorption:

- Erwartet wird eine hohe Selektivität für einzelne Komponenten eines Gasstroms. Diese sollte sich über das flüssige Adsorbens im Porensystem gut steuern lassen. Es handelt sich um eine klassische Aufgabe der Chemie, die gewöhnlich beherrschbar ist.
- Da nicht auf eine Oberfläche, sondern in ein Volumen hinein gespeichert wird, ist mit einer hohen Speicherkapazität zu rechnen, die die eines normalen Adsorbens deutlich übertreffen sollte. Einer eventuellen Volumenausdehnung des Adsorbens ist dabei natürlich Rechnung zu tragen.
- Ein weiterer Vorteil sollte die Möglichkeit sein, bei niedrigen Drücken arbeiten zu können. Auf diese Weise könnte Kompressionsarbeit eingespart und die Anlagenkosten möglicherweise verringert werden.
- Die Anlagengröße ist kleiner als bei klassischen Adsorbentien, da (abhängig vom flüssigen Adsorbens) die Reaktivität eines SLP-Adsorbens höher ist. Man sollte mit kleineren Schüttungen auskommen.
- Die Eigenschaften des flüssigen Adsorbens bestimmen weitgehend die Adsorptions- und Desorptionstemperatur. Dadurch bedingt kann die Adsorptionstemperatur durchaus höher und die Desorptionstemperatur niedriger liegen als dies bei einem klassischen Adsorptionsmittel der Fall ist.
- Das Verfahren sollte sich sehr gut an unterschiedliche Anwendungssituationen anpassen lassen. Es sind viele maßgeschneiderte Lösungen denkbar.
- Es ist eine leichtere Handhabung gegeben, vergleichbar der bei einem klassischen Adsorbens.
- Aufgrund der hohen Reaktivität und Speicherkapazität sollte ein Kreislaufprozeß zu realisieren sein, bei dem nur relativ geringere Mengen Adsorbens pro Einheit Gas „bewegt“ werden.

Erwartete Nachteile der SLP-Sorption:

- Es gibt keinerlei Erfahrungen mit dem Regenerierungs- bzw. Desorptionsprozeß. Es ist daher mit unerwarteten Effekten zu rechnen.
- Klassische Adsorbentien haben Standzeiten um ca. 10 Jahre. Ob sich dies mit einem SLP-System erreichen läßt, ist derzeit fraglich.
- Es besteht das Problem einer möglichen Vergiftung des SLP-Sorbens. Diese ist praktisch nicht reversibel. Ist eine Vergiftung aufgetreten, müßte die Reaktionslösung aufgearbeitet werden. Ob dies innerhalb eines Trägerkorns möglich ist, ist bisher nicht geklärt.
- Auch wenn reaktive Komponenten mit einem sehr hohen Siedepunkt gewählt werden, ist doch mit einem merklichen Abdampfprozeß zu rechnen. In der SLP-Katalyse gibt es bereits Ansätze zur Lösung dieses Problems [10], [60]; ob diese auf die SLP-Adsorption übertragbar sind, ist noch offen.
- Ein Problem stellen hohe Gastemperaturen dar. Es muß bei möglichst niedrigen Temperaturen gearbeitet werden, um den Abdampfprozeß zu minimieren.
- Nach Ablauf der Nutzung eines SLP-Adsorbens muß dieses relativ aufwendig entsorgt werden. Träger und flüssige Phase sollten getrennt aufgearbeitet werden.

Die Untersuchungen zur SLP-Sorption in Kapitel 4.1 sollen eine Bestätigung der zu erwartenden Vorteile gegenüber denen klassischer Adsorptionsmittel erbringen. Ebenso besteht die Erwartung, einige der auftretenden Probleme auszuräumen zu können.

2.2 Übertragbare Erkenntnisse aus der SLP-Katalyse

2.2.1 SLP-Katalysatoren: Allgemein und Herstellung

80% der Erzeugnisse der Chemischen Industrie werden in irgendeiner Form in Verbindung mit katalytischen Prozessen hergestellt. In manchen Chemiesparten, wie der Petrochemie, ist der Anteil sogar deutlich höher. Es liegt auf der Hand, daß der Entwicklung leistungsfähiger Katalysatoren ein hoher Stellenwert beigemessen wird. Größtenteils werden heterogene Katalysatoren verwendet, bei denen auf einem porösen Träger (z. B. SiO_2 oder $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) insbesondere Übergangsmetalloxide aufgebracht werden. Durch das *Aufziehen* auf einen porösen Träger werden zwei Vorteile erreicht: Einmal erhält man eine sehr große Oberfläche, zum anderen ist der Katalysator heterogenisiert und muß nicht umständlich und teuer von Edukten und Produkten getrennt werden. Problematisch ist bei solchen Katalysatoren allerdings, daß auf der Oberfläche der aktiven Kristallite verschiedene Gitterebenen anliegen. Es werden daher Edukte in unterschiedlichen Bindungszuständen chemisorbiert und aktiviert. Ein solcher Katalysator weist im Regelfall Selektivitätswerte deutlich unter 100% auf. Das ist der Grund dafür, daß manche chemisch katalysierten Prozesse in homogener Phase durchgeführt werden. Hier liegen genau definierte Bedingungen und damit eine höhere Selektivität vor, als es in einem heterogenen Prozeß möglich ist.

Vor diesem Hintergrund wurde versucht, mit Hilfe von SLP-Systemen bereits funktionierende homogen ablaufende Reaktionen zu heterogenisieren. Das Problem der Abtrennung der Produkte vom Katalysator sollte so umgangen werden. Wird der SLP- oder SSP-Katalysator in einer Schüttung eingesetzt und mit Edukt von unten angeströmt, so kann das Produkt oberhalb der Schüttung abgezogen werden, und der Katalysator verbleibt im Reaktorbett. Es liegt ein echter Hybridkatalysator vor, der einen kontinuierlichen katalytisch arbeitenden Prozeß ermöglicht. Als fluide Edukte kommen sowohl Gase wie Flüssigkeiten in Betracht – zumindest in der Theorie. In der praktischen Anwendung stellen sich eine Reihe von Problemen ein, die in einer Vielzahl verschiedener Arbeiten untersucht wurden [10], [21], [25], [30], [54], [61], [69], [70]. Probleme (aber natürlich auch die Vorteile!) sollten auf die SLP-Sorption weitgehend übertragbar sein, so daß die früheren Ergebnisse für die neuen Untersuchungen sehr aufschlußreich sind und herangezogen werden können bzw. müssen.

Das Problem der Stofftrennung sollte sich am besten mit einem SSP-System lösen lassen. Untersuchungen zeigten allerdings, daß die katalytische Aktivität aufgrund der Immobilisierung im Vergleich zur homogenen Phase drastisch zurückgeht. Es war bisher ein Problem, einheitliche Katalysatorchargen zu erstellen, da sich in der Vergangenheit die Trägermaterialien in der Produktion nicht mit hinreichend einheitlichen Eigenschaften herstellen ließen. Dies sollte sich bald ändern, da Forschung, Entwicklung und Produktion deutliche Fortschritte machen. In den letzten Jahren sind zahlreiche Forschungsarbeiten zur SSP-Adsorption erschienen. Diese Technologie wird meistens als Ansatz zur Entwicklung neuer Membrantrennverfahren genutzt.

Anstelle der SSP-C's wurden besonders die SLP-C's untersucht. In einer besonderen Form, dem SAP-C (*Supported Aqueous Phase-Catalyst*), wird ein Katalysator in wäßriger Lösung im Träger eingesetzt. Umspült wird der Katalysator vom nichtwäßrigen Edukt. Der „klassische“ SLP-Katalysator, der hier Gegenstand der Abhandlung sein soll, setzt allerdings Gase um. In den vergangenen Jahren wurde besonders an Hydrierungsreaktionen geforscht.

Herstellung von SLP-Systemen (Katalysatoren und Adsorbentien)

- Grundlage ist ein sauberer und trockener poröser Träger. Eine saubere Trägeroberfläche ist keine Selbstverständlichkeit, da herstellungsbedingt poröse Materialien durchaus Ölreste enthalten [45] und aufgrund ihrer chemisch/physikalischen Eigenschaften Wasser etc. adsorbiert haben können. Das Material muß daher evtl. in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel gewaschen werden. Alternativ, aber technisch anspruchsvoller, kann der Träger im Sauerstoffstrom ausgeheizt werden. So geht man sicher, daß adsorbierte Substanzen und Herstellungsrückstände restlos entfernt werden. Entweder desorbieren diese, oder sie werden verbrannt und stören später nicht den chemischen Prozeß.
- Wichtig für die Herstellung der Katalysatorlösung, wie sie später im Porenraum vorliegen soll, ist die Verwendung ausschließlich schwerflüchtiger Substanzen. Als Lösungsmittel hat sich in einer Reihe von Untersuchungen Diethylphthalat oder Palatinol bewährt [10]. Je nach Katalysator muß die Lösung unter Schutzgas hergestellt werden [54]. Bei Absorptionslösungen für die SLP-Sorption ist vergleichbar zu verfahren.

- Beim Mischen der Reaktionslösung mit einem leichtflüchtigen und gut abtrennbaren Lösungsmittel/Imprägniermittel muß das Volumenverhältnis dem später gewünschten Beladungsgrad angepaßt werden, wobei eine eventuelle Volumenänderung beim Mischprozeß beachtet werden muß. Aceton hat sich als Imprägniermittel bewährt. Das Imprägniermittel ist auf den verwendeten Katalysator abzustimmen; so darf eine vorhandene Ligandensphäre nicht verändert werden.

$$\text{SLP-Beladungsgrad: } q = V_L / V_P \quad (2.2)$$

q = Beladungsgrad, V_L = Volumen der Lösung, V_P = Porenvolumen

- Das poröse Trägermaterial wird unter Ausnutzung von Kapillarkräften getränkt: Um das Porensystem möglichst vollständig zu füllen, kann der Träger vorher evakuiert und im Vakuum mit der vorbereiteten Lösung überschichtet werden. Dadurch werden kleinere Gaseinschlüsse in Hohlräumen, wie in Abb. 2.23 S.36 dargestellt, vermieden. Durch die anschließende Druckerhöhung wird dann zusätzlich Flüssigkeit in das Porensystem gedrückt.
- Die Entfernung des Imprägniermittels erfolgt durch Evakuieren oder Abdampfen im Inertgasstrom: Beim Evakuierungsprozeß muß beachtet werden, daß ein zu starker Druckwechsel die plötzliche Bildung von Gasblasen im Porensystem fördert, die dann Absorbens- oder Katalysatorlösung aus diesem herausschleudern/drücken kann.

Weitere Beschreibungen zur Herstellung von SLP-Katalysatoren finden sich z. B. in [10], [25], [30], [54], [61].

2.2.2 SLP: Reaktionsgeschwindigkeit, Beladungsgrad, Porentextur

Die ersten SLP-Systeme sind seit Ende der 30er Jahre bekannt. Um 1940 [52], [51], [76] wurden frühe Polymerisations- und Isomerisierungskatalysatoren auf Basis von Flüssig-Film-Kontakten eingesetzt. Obwohl bereits erste immobilisierte, aktive, katalytisch wirksame Übergangsmetall-Komplexe bekannt waren, wurde die Forschung nicht mit großer Aufmerksamkeit weiter verfolgt. Zur damaligen Zeit lag das Interesse mehr auf der Seite der Aufklärung der chemisch-mechanistischen Abläufe. Der Einfluß von Trägermaterial, Porensystemen etc. versprach nicht die großen Entwicklungsfortschritte zu erbringen.

Ende der 60er, Anfang der 70er Jahre werden von RONY [63] und ABED und RINKER [1] erste Versuche unternommen, Modellvorstellungen zu SLP-Katalysatoren zu entwickeln, die den Einfluß des Beladungsgrades auf die Reaktionsgeschwindigkeit erklären sollten (vgl. dazu auch VILLADSEN und LIVBJERG [78]).

Entscheidend für die Eigenschaften eines SLP-Katalysators (und damit auch für ein SLP-Sorbens) sollte die Einstellung des optimalen Beladungsgrades sein. Unter dem Beladungsgrad versteht man den Anteil des gesamten Porenraumes, der mit Flüssigkeit gefüllt ist. Untersuchungen dazu hat HEINRICH [25] am Beispiel der Oxidation von Ethylen zu Acetaldehyd mittels eines *Wacker*-Systems durchgeführt. Ein Ergebnis der damaligen Untersuchungen zeigt Abb. 2.7. Ungefähr in einem Beladungsgradintervall von $q=0,5$ bis $q=0,6$ stellte sich die maximale Reaktionsgeschwindigkeit ein. Gemessen wurde mit Bruchstücken von Glasfritten der Typen D2, D3, D4 und D5 (mittlerer Porenradius 35, 15, 4,5 und 1 μm) sowie dem Träger ED19/2, einem technischen Aluminiumsilikat. Das Reaktionsverhalten blieb im Grundsatz auch bei Einsatz anderer Trägermaterialien konstant. Interessant ist, daß in der Reihe der Glasfritten mit abnehmendem mittleren Porenradius (Zunahme der inneren Oberfläche) die Steilheit der Kurven zunimmt und das Maximum größer wird. HEINRICH [25] berechnet bereits bei kleinen Beladungsgraden für die grobe D2-Fritte relativ dicke Flüssigkeitsfilme bei gleichzeitig geringer innerer Oberfläche. Das Verhältnis kehrt sich mit kleineren Porenradien immer weiter um. Es stehen nun größere Kontaktflächen zur Verfügung.

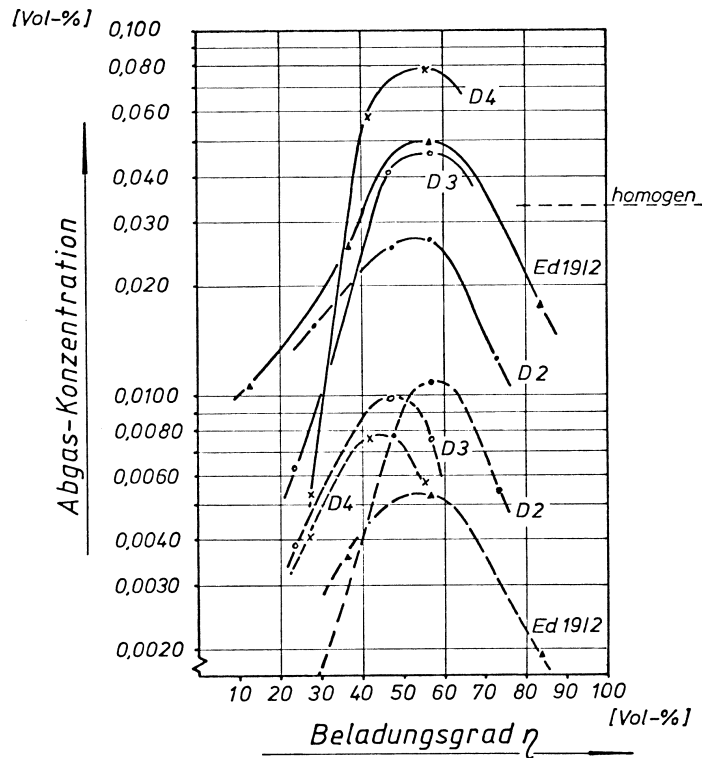


Abb. 2.7: Abgaskonzentration an Acetaldehyd und Ester in Abhängigkeit vom Beladungsgrad bei der Oxidation von Ethylen zu Acetaldehyd (HEINRICH [25], S.88).

In weiteren Arbeiten wurde der Kurvenverlauf näher untersucht. Die Vermutung lag nahe, daß zwei gegenläufige Effekte den jeweiligen Kurvenverlauf bedingen. Mit steigendem Angebot an Katalysator steigt die Reaktionsgeschwindigkeit pro Volumeneinheit an. Ab einem bestimmten Beladungsgrad aber, offensichtlich um $q=0,5$ herum, könnte durch Verstopfungen der Porenkanäle der Stofftransport behindert werden. Die Verstopfungen sollten an den engsten Stellen zuerst auftreten und dann stetig wachsen. Sowohl Edukt- wie Produkttransport werden dadurch zunehmend behindert, da - so die Vermutung - die Katalysatorlösung nicht mehr nur als Film an den Porenwandungen, sondern auch unter Ausbildung von „Pfropfen“ im verzweigten Porensystem abgelagert wird. Die ersten Pfropfen können noch durch Umwege im dreidimensionalen Porensystem weitgehend kompensiert werden, aber bei höheren Beladungsgraden nimmt die Anzahl der möglichen Alternativwege stark ab, und ein Transport in das Korninnere findet kaum noch statt. Ein möglicher Transport in der Lösung ist dagegen drastisch langsamer als im freien Gasraum.

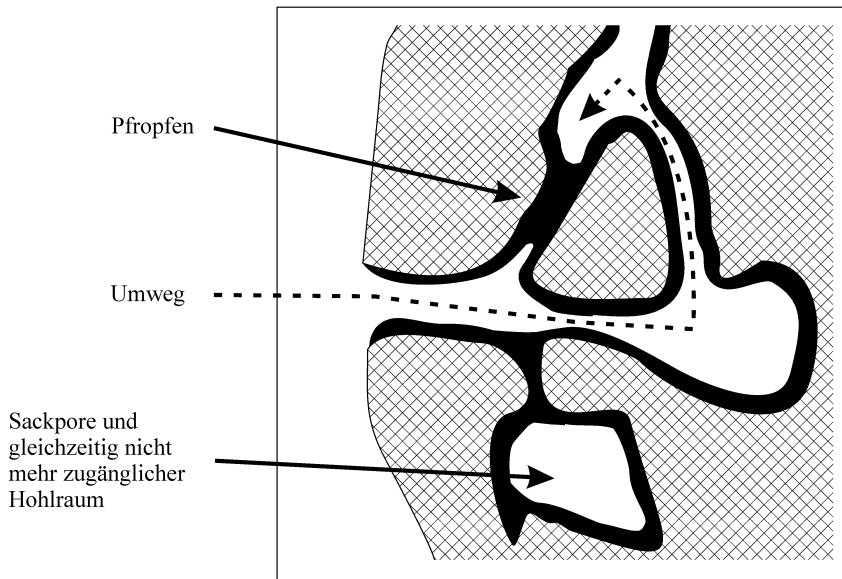


Abb. 2.8: Bildung von Pfropfen und Verkleinerung des effektiven Porensystems mit zunehmender Flüssigkeitsbeladung in einem SLP-System.

Ziel war nun, die Vermutungen in ein mathematisches Modell zu kleiden und dieses durch weitere Versuche zu verfeinern. Ein einfacher mathematischer Ansatz für die auf das Kornvolumen bezogene Reaktionsgeschwindigkeit ist durch die Funktion $q(1-q)$ mit dem Beladungsgrad gegeben. Unter Einbezug des Zeitgesetzes für die Reaktion kann folgendes Gesetz entwickelt werden:

$$r_{v_k}(q) = \varepsilon_0 r_{v_L} q(1-q) \quad (2.3)$$

Dabei ist r_{v_L} die auf die Volumeneinheit der Katalysatorlösung bezogene Reaktionsgeschwindigkeit und ε_0 die Porosität. Die auf das Kornvolumen bezogene Reaktionsgeschwindigkeit ist $r_{v_k}(q)$. Getragen wird dieser Ansatz von der physikalisch und chemisch sinnvollen Annahme, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Wahrscheinlichkeit ist, in einem beliebigen Volumenelement des Trägers eine Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche anzutreffen.

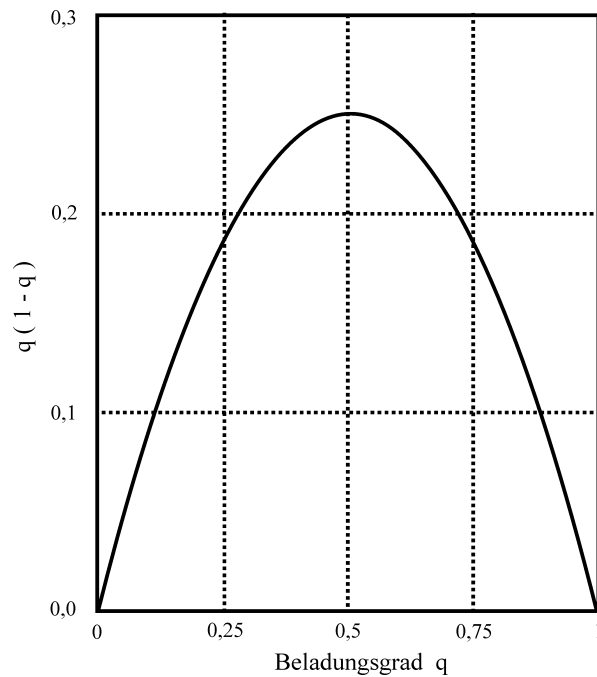


Abb. 2.9: Umsatzverhalten eines Modell-SLP-Systems bei Variation des Beladungsgrades

Der Kurvenverlauf nach Gleichung 2.3 ist symmetrisch um $q=0,5$ (Abb. 2.9). Ob dies dem realen Verhalten von SLP-Systemen nahekommt, wurde durch Vergleich mit weiteren Messungen untersucht. Herangezogen wurden dazu Messungen von SULISTYO [69], [70]. Als poröses Trägermaterial wurden hier ebenfalls Bruchstücke von Glasfilterfritten verwendet.

In Abb. 2.10 ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Ethen-Hydroformylierung mit einem Rhodium-Katalysator in Abhängigkeit vom Beladungsgrad wiedergegeben. Bis ungefähr $q=0,35$ lassen sich die Meßwerte annähernd durch eine Gerade beschreiben. Der weitere Kurvenverlauf wurde versucht darzustellen. Zusätzlich ist die Funktion nach Gleichung 2.3 wiedergegeben. Ein Vergleich zeigt, daß die Meßergebnisse nur unterhalb $q=0,5$ annähernd richtig durch die Modellgleichung wiedergegeben werden. Die Annahme, allein eine möglichst große Gas-Flüssigkeits-Austauschfläche würde die Reaktionsgeschwindigkeit maximieren, ist offensichtlich zu einfach.

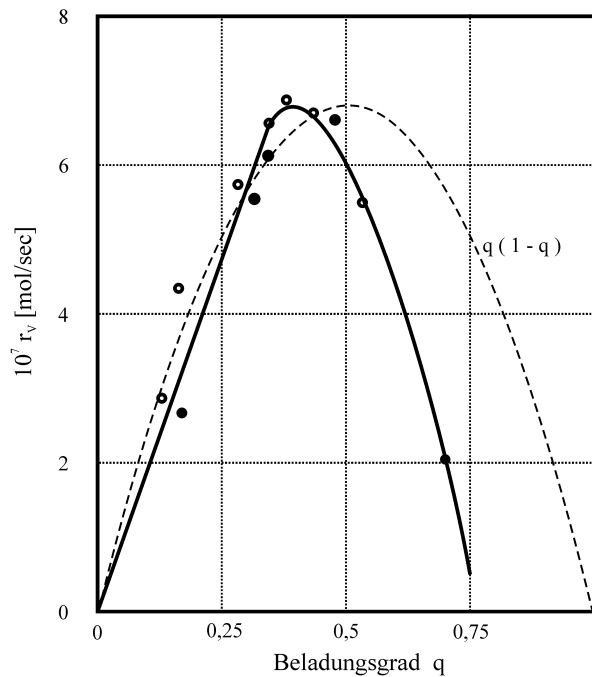


Abb. 2.10: Meßwerte nach SULISTYO [69] im Vergleich zur Funktion " $q(1-q)$ "

Eine möglichst große Gas-Flüssigkeits-Austauschfläche ist immer nur eine Voraussetzung für eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit pro Kornvolumen. Die Austauschfläche muß zugleich erreichbar sein (vgl. Abb. 2.8). Dabei spielt offensichtlich die Art des Porensystems, die Porenradienverteilung, Porentextur und die Vernetzung im 3-dimensionalen Korn eine sehr wichtige Rolle. Es ist leicht vorstellbar, Porensysteme mit gleicher innerer Oberfläche/Austauschfläche vorliegen zu haben, in denen aber die Transportwege sehr unterschiedlich schnell beim Beladen mit Flüssigkeiten zulaufen.

Es ist daher nicht so sehr die gesamte Austauschfläche von Interesse, sondern nur der Anteil, der von außen mit frischem Edukt versorgt werden kann und in der Lage ist, das Produkt auch wieder abzugeben. Der Ausdruck $(1-q)$ in Gleichung 2.3 muß daher durch einen für den Anteil der erreichbaren Austauschfläche $R(q)$ beim jeweiligen Beladungsgrad ersetzt werden.

$$r_{v_K}(q) = \varepsilon_0 r_{v_L} R(q) \quad (2.4)$$

Nach der sog. *Percolationstheorie* [9], [71] wird der Anteil $R(q)$ als Percolationswahrscheinlichkeit oder Erreichbarkeitsfunktion [54] bezeichnet. Die Berechnung dieses Wertes hängt stark von der Porenstruktur ab. Eine analytische Lösung für die Percolationswahrscheinlichkeit ist nur für ein einfaches Porenmodell, das sog. *Bethe-Gitter*, möglich. Auf Bethe-Gitter greift man bei mathematischen Beschreibungen von Porenstrukturen gerne zurück, da sie sich recht einfach beschreiben lassen. Abbildung 2.11 zeigt ein solches Gitter mit der Koordinationszahl $Z=3$. Die Koordinationszahl beschreibt dabei die Zahl der Verbindungen, die von einem Knoten abgehen.

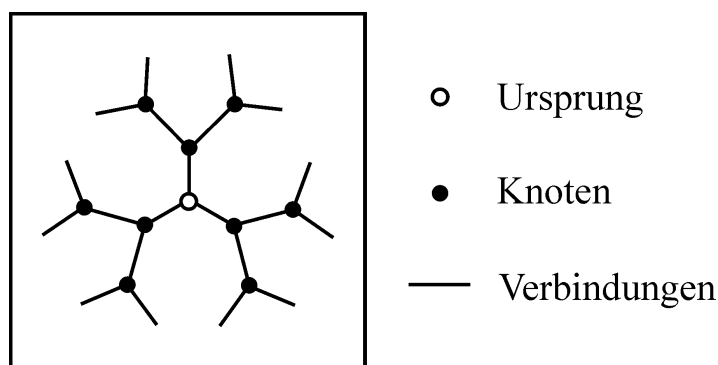


Abb. 2.11: Bethegitter mit Koordinationszahl $Z = 3$

Ein *Bethe-Gitter* ist ein 2-dimensionales Netzwerk, das keine Ringverbindungen zulässt, vergleichbar den Verzweigungen von Baumwurzeln. Es ist eine modellhafte Annahme, ein Bethe-Gitter gäbe realistisch die Porenstruktur eines porösen Trägers wieder. Zwischen den Verknüpfungspunkten, mit ihrer bestimmten Anzahl an Verzweigungen, befinden sich im Modell die Porenkanäle. Diese allein bilden das gesamte Porenvolumen. Die Porenradien sind dabei stochastisch über das gesamte Netzwerk verteilt. Nach der Percolationstheorie lässt sich $R(q)$ bzw. $R(q - 1)$ ermitteln [18], wenn die Zahl der Verzweigungen an einem Knoten bekannt ist. Wird das Bethe-Gitter als Netzwerk von Kapillaren aufgefasst, so wird für die Berechnung der kritische Beladungsgrad q_c benötigt. Bei diesem Beladungsgrad ist gerade der letzte Transportweg von einer zur anderen Seite des Porensystems blockiert worden.

$$q_c = 1 - 1/(Z - 1) \quad (2.5)$$

Für Glasfilterfritten wurde ein kritischer Beladungsgrad um $q_c=0,5$ durch Messung des diffusiven Stofftransportes ermittelt. Das ergibt nach Gleichung 2.5 einen Vernetzungswert (Koordinationszahl) von $Z=5$. Trägt man nun die Reaktionsgeschwindigkeit r_{v_k}

und die über die Percolationstheorie berechneten Werte gegen den Beladungsgrad q auf, so erhält man eine durchaus gute Übereinstimmung. Das Ergebnis darf aber nicht über die gravierenden Vereinfachungen hinwegtäuschen. Für die Berechnung wurden ein 2-dimensionales Porennetzwerk herangezogen. Dieses ist zudem nicht so vernetzt, wie man es in der Realität erwarten kann. Die Berechnungen am Bethe-Gitter wurden nur mit Flüssigkeitssegmenten durchgeführt. Das gesamte Flüssigkeitsvolumen liegt nur in Pfropfen im Modellnetzwerk vor. Filmbildung enthält das Modell noch überhaupt nicht. Diese liegt aber in der Realität vor, wie weitere Untersuchungen zeigten. Die Verteilung der Pfropfen/Blockaden wurde in den Berechnungen von GOTTSLIBEN [21] als vollkommen wahllos angenommen. Es gibt keine ausgezeichneten Stellen. Im Fall eines isotropen bzw. regelmäßigen, monodispersen Netzwerkes, wie man es in Glasfilterfritten näherungsweise erwarten kann, ist diese Annahme sicherlich vernünftig. Bei realen Trägermaterialien, egal ob sie nach dem Sol-Gel-, Tablettierungs- oder Extrusionsverfahren hergestellt sind, ist die Annahme dagegen falsch, wie Photos von mikroskopierten Adsorbentien z. B. in [45] und [65] oder auf S. 26 (Abb. 2.14, 2.15) zeigen. Eine reale Verteilung der Flüssigkeit im Porensystem ist daher in dem Modell überhaupt noch nicht erfaßt.

Um sie zu ermitteln, muß das Porensystem mit einem möglichst schwerflüchtigen Lösungsmittel beladen werden. Mit der N_2 -Kapillarkondensationsmethode ist es möglich, die Porenradienverteilung bei unterschiedlichen Beladungsgraden zu ermitteln. Diese Untersuchungen wurden an verschiedenen Trägermaterialien durchgeführt [60]. Ein Beispiel ist in der folgenden Graphik dargestellt. Da die N_2 -Kapillarkondensationsmethode nur bei Porenradien unterhalb 500\AA funktioniert, konnten die verwendeten Glasfilterfritten nicht vermessen werden.

Abbildung 2.12 (JANUS [35]) zeigt die differentielle Porenradienverteilung im Bereich der Mesoporen für den Träger AL0104 bei unterschiedlichen Beladungsgraden mit Diethylphthalat. Um den häufigsten Porenradius r_h bei 35\AA zeigt sich beim unbeladenen Träger eine verhältnismäßig symmetrische Radienverteilung mit einem Mesoporenvolumen V_p um $0,27\text{ cm}^3/\text{g}$. Mit steigender Beladung wird das Porensystem sukzessive abgebaut. Die ersten 10% verändern die Lage des Maximums nicht. Zwischen ca. 16% bis 35% verschiebt es sich zu kleineren Radien, um danach wieder anzusteigen. Mit 75% Auffüllung ($q=0,75$) ist das Mesoporensystem nicht mehr meßbar. Interessant ist auch die Veränderung der Kurvenform. Liegt bis $\approx 25\%$ nahezu Symmetrie vor, so steilt nun die linke Flanke stark auf. Kleine Radien unter 25\AA verschwinden überproportional.

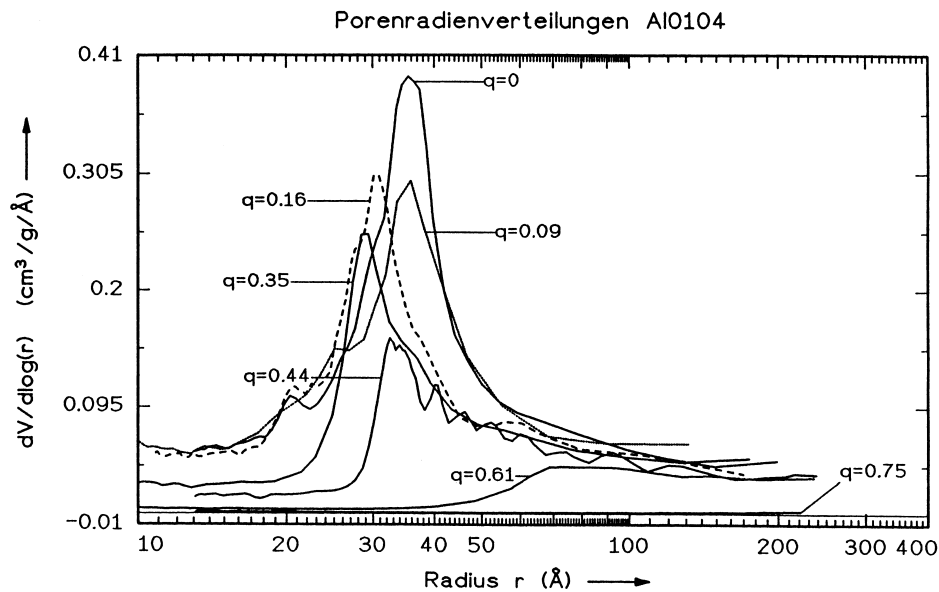


Abb. 2.12: Porenradienverteilung des Trägermaterials AL0104 bei unterschiedlichen Beladungsgrades nach JANUS [35]

Um exemplarisch das Beladungsverhalten von AL0104 zu interpretieren, ist es sinnvoll, drei Stufen zu unterscheiden, die sich bei anderen Trägern auch finden.

Beladungsgrad: $q=0$ bis $q=0,16$

Das Porensystem wird gleichmäßig abgebaut. Die Porenradienverteilung nimmt im gesamten Radienintervall ab, wobei der häufigste Porenradius konstant bleibt. Aus der symmetrischen Porenradienabnahme läßt sich der Schluß ziehen, daß die innere Porenoberfläche überall mit einem feinen Film an Flüssigkeitsmolekülen überzogen wird. Allerdings ist die Filmdicke offenbar abhängig vom jeweiligen Porenradius. Je größer die Poren sind, ein desto dickerer Film bildet sich aus. Die Flüssigkeitsfilme bestehen teilweise nur aus einer monomolekularen Bedeckung oder wenigen Moleküllagen. Der Begriff „Flüssig-Film“ wird bei niedrigen Beladungsgraden der Situation daher eigentlich nicht gerecht.

Beladungsgrad: $q=0,16$ bis $q=0,44$

Die linke Flanke der Kurve wird abgebaut, während der Teil rechts von der häufigsten Verteilung fast deckungsgleich bleibt. Daraus läßt sich schließen, daß das Porensystem nun von den kleinen Radien zu den großen hin sukzes-

sive aufgefüllt wird. Poren mit Radien unter 25 \AA verschwinden fast vollständig. Filme gegenüberliegender Flächen wachsen zusammen und bilden z. B. Pfropfen aus. Möglicherweise ermöglicht eine nun größere Schichtdicke auch das Zusammenfließen von einzelnen Filminseln. Es muß von einer deutlichen Änderung der Fließeigenschaften ausgegangen werden.

Beladungsgrad: $q=0,44$ bis $q=0,75$

Der Auffüllungsprozeß setzt sich konstant bis $q=0,75$ fort. Aus der Kurve für $q=0,44$ zieht JANUS unter anderem Rückschlüsse auf die Form der häufigsten Poren. Diese haben offensichtlich einen Radius $> 30 \text{ \AA}$. Es handelt sich bei ihnen um „allseitig offene keilförmige Poren mit schiefen Begrenzungsflächen“ ([35], S. 55), die von den engsten Partien her zulaufen.

Zu vergleichbaren Messungen und Interpretationen wie JANUS kommt auch HOFFMEISTER [29] am gleichen Trägermaterial. Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Träger AF 125, der ebenfalls wie AL0104 von der Firma ENGELHARD PROCESS CHEMICALS GMBH/Nienburg produziert wird, wurde ebenfalls vermessen [60] und dazu mit Diethylphthalat beladen. Die Messungen sind in Kapitel 4.1 wiedergegeben.

Die Messungen scheinen zu erhärten, daß die Erreichbarkeit der Austauschfläche stark von Eigenschaften des Porennetzwerkes wie Verteilung der Engstellen (bzw. von deren Zulaufen) abhängig ist. Es ist keineswegs selbstverständlich, daß ein Porennetzwerk vollständig homogen aufgebaut ist und seine Engstellen gleichmäßig verteilt sind. Je nach Herstellungsprozeß können sich in porösen Perlen oder Pellets Schalen unterschiedlicher Struktur aufbauen. Dies kann sowohl im Form- als auch im Trockenprozeß geschehen (z. B. beim Pressen von Pulvern [Tablettieren] oder Extrudieren durch Ausbildung von Spannungslinien). Diese Bereiche unterschiedlicher Spannungen sind wahrscheinlich die Ursache für die Muster, die sich in Abb. 2.14 und 2.15 abzeichnen. Beim gezeigten Material handelt es sich um AL0104 Pellets, die in einem Tablettierungsprozeß aus Pulver gewonnen werden. Die Proben wurden eingefärbt, um Bereiche unterschiedlicher Dichten herauszuarbeiten. Die Einbettung / Präparation erfolgte wie in Abschnitt 2.4 beschrieben in Kunstharz. Die Photographien wurden im Auflicht bei 50facher Vergrößerung erstellt. Deutlich sind Bereiche unterschiedlicher Harzdurchdringung zu erkennen. Dies waren keine Ergebnisse einer einzelnen fehlgeschlagenen Einbettung, sondern sie zeigten sich bei allen Proben dieses Materials.

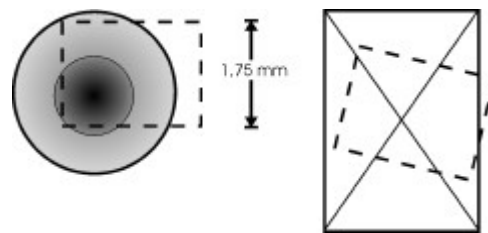


Abb. 2.13: Lage der Bildausschnitte bei zylindrischen Proben der Abbildungen 2.14 und 2.15

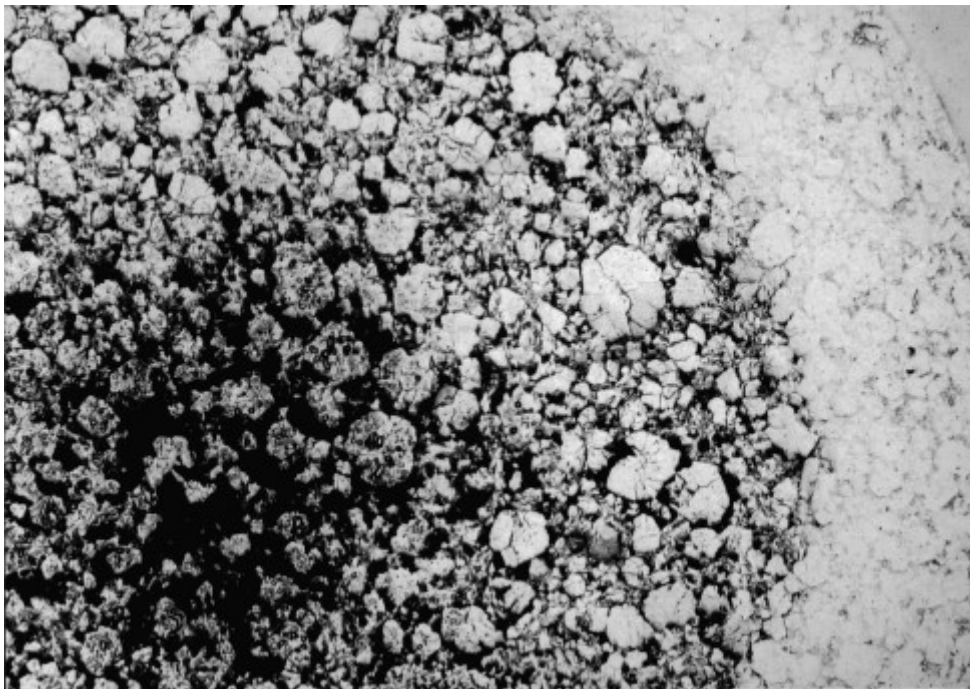


Abb. 2.14: Radialschnitt durch ein zylinderförmiges AL 0104 Pellet

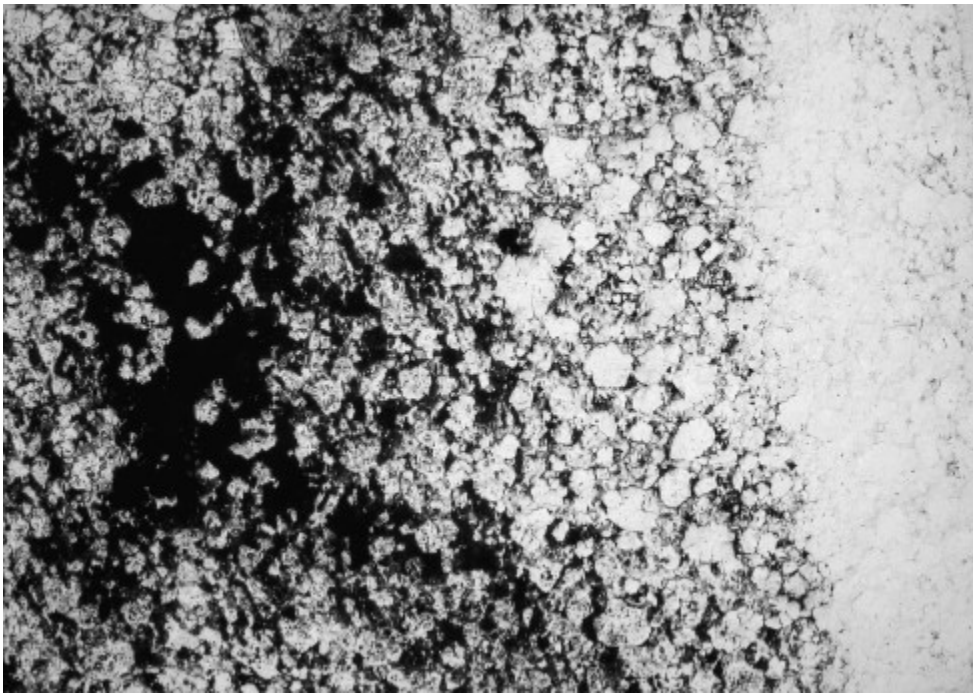


Abb. 2.15: Längsschnitt durch ein AL0104 Pellet

Um die innere erreichbare Austauschfläche in Modellrechnungen zu berücksichtigen, muß eine effektiv erreichbare Beladung q_{eff} eingeführt werden. Daraus wurde Gleichung 2.6 entwickelt.

$$r_{\text{v}_L}(q) = \varepsilon_0 r_{\text{v}_L} q_{\text{eff}} \quad (2.6)$$

Zur Bestimmung von q_{eff} wurden von GOTTSLIBEN Porensystem-Simulationen im Computer ausgeführt. Für verschiedene Porenradienverteilungen und eine Dreiecks-Verteilung wurden Berechnungen angestellt. Ein Ergebnis ist in Abb. 2.16 wiedergegeben [21].

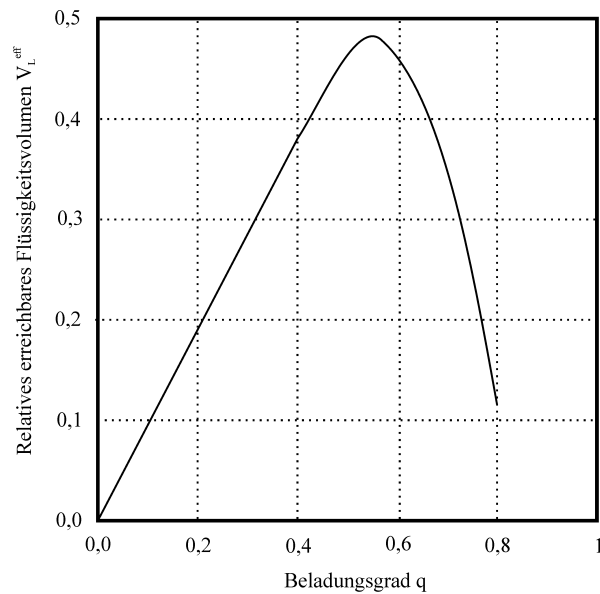


Abb. 2.16: Abhängigkeit des erreichbaren Flüssigkeitsvolumen vom Beladungsgrad nach GOTTSLIEBEN

Es zeigt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit r_{V_L} zunächst linear ansteigt, weil die in das Porensystem zunehmend eingelagerte Flüssigkeit erreichbar bleibt. Wie erwartet stellte sich ein Maximum ein, von dem an die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund zunehmender Blockaden abnimmt. Solche Modellrechnungen ermöglichen es, das erreichbare Porenvolumen in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad zu bestimmen. Umgekehrt ist das Porenvolumen auch experimentell zugänglich, so daß auf einen Vernetzungsgrad bei bekannter Porenradienverteilung zurückgeschlossen werden kann. Resultat dieser Messungen war, daß technische Träger durchaus höher vernetzt sind als die anfangs verwendeten Glasfilterfritten. In Folge davon sind für den optimalen Beladungsgrad bei technischen Trägermaterialien Werte $> q=0,5$ zu erwarten.

Mit den bis dahin abgeschlossenen Untersuchungen können viele Kurvenverläufe qualitativ erklärt werden. Ungeklärt ist aber noch, warum bei geringen Beladungsgraden ($q < 0,1$) Reaktionsgeschwindigkeiten teilweise nahe bei Null gemessen werden. Dies muß auf weitere Effekte zurückzuführen sein [57].

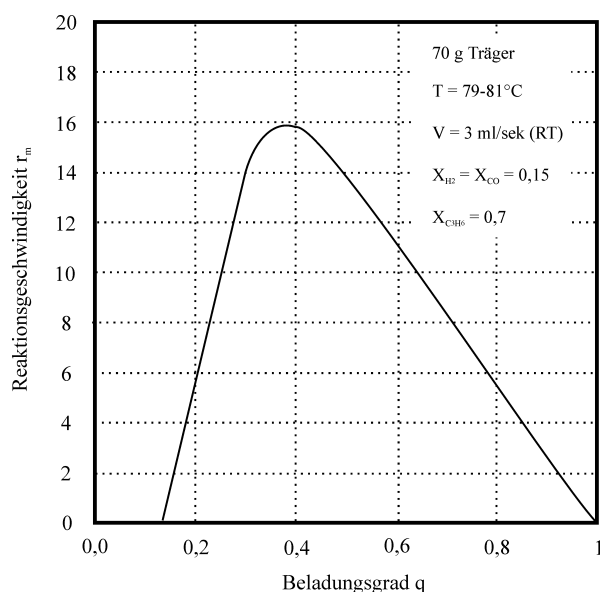


Abb. 2.17: Qualitativer Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit nach OHLROGGE [54] bezogen auf die Masse des Rhodiums als Funktion der Trägerbeladung in dem System Triphenylphosphin/Dimethylglykolphthalat

Bei Messungen von OHLROGGE [54] Abb. 2.17 zeigte sich das Phänomen besonders deutlich. Flüssigkeiten lagerten sich bei Beladungsgraden bis ca. $q=0,25$ als Film auf den Porenwänden ab. Es lag die Vermutung nahe, daß der gelöste Katalysatorkomplex auf der Oberfläche immobilisiert und/oder inaktiv wurde. Der Grund dafür können die aus der SiO₂-Oberfläche „hervorragenden“ OH-Gruppen sein, an denen sich die Katalysatorkomplexe möglicherweise binden. Vergleichende Messungen mit verschiedenen Lösungsmitteln /Komplexen wurden durchgeführt und stützten den Verdacht. Weiterhin ergaben die Messungen, daß ein Trägermaterial offensichtlich nicht zu engporig sein darf, um den Ablauf komplexer Reaktionsmechanismen zu erlauben. Grund dafür scheint der Bedarf einer gewissen Mobilität der Katalysatormoleküle und -Komplexe bzw. der Liganden zu sein. Dafür sprachen Messungen, die von REDONDO [57] an zwei Al₂O₃-Trägern (mono- bzw. bidispers) durchgeführt wurden (siehe Abb. 2.18). Wie an den beiden Graphen zu sehen, stieg die Reaktionsgeschwindigkeit beim weitporigen bidispersen Material (AL3980T) bei geringen Beladungsgraden nur leicht an, aber ein Umsatz wurde jederzeit zugelassen im Gegensatz zum engporigen Material (AL0104). Interessant daran war, daß bei einem Beladungsgrad, bei dem das Makroporensystem von AL0104 aufgefüllt wurde, die Reaktionsgeschwindigkeit fast doppelt so stark anstieg wie beim engporigen monodispersen AL3980T beim Befüllen der Mesoporen – und dies obwohl sich die

Porenvolumina kaum unterscheiden. Daraus ließ sich der Schluß ziehen, daß innerhalb des Porensystems ein Filterprozeß beim Beladen stattfand. Das Lösungsmittel drang zwar in die feinen Poren ein, die gelösten Katalysatormoleküle wurden dagegen inaktiv im weiteren Porenraum „abgelegt“. Sobald dieser sich mit Lösungsmittel bei höheren Beladungsgraden füllte, stieg der Umsatz drastisch an.

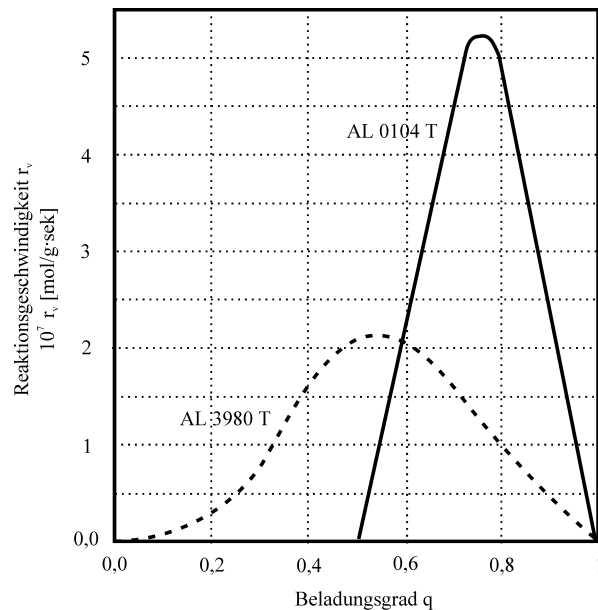


Abb. 2.18: Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung von Propen als Funktion des Beladungsgrades der Träger AL3980T und AL104T nach REDONDO [57]

Zusammenfassung

Aus diesen Forschungen lassen sich folgende Schlüsse sowohl für SLP-Katalysatoren wie für SLP-Sorbentien ableiten: Wichtig ist die Verteilung und Erreichbarkeit der Flüssigkeit im Porensystem. Bei der Auswahl eines geeigneten porösen Trägers muß der Porenradienverteilung große Aufmerksamkeit geschenkt werden. Je nach Verteilung ist der Träger möglicherweise mechanisch instabil, oder es werden z.B. aufgrund einer zu geringen Oberfläche keine hohen Umsätze erreicht. Sind die Poren zu klein, werden sie sehr schnell zulaufen und der dahinter liegenden Porenraum blockiert. Die Erreichbarkeit für Edukte ist dann nicht mehr gegeben. Im Umkehrschluß werden Produkte das System auch nur sehr langsam verlassen. Außerdem werden bei zu kleinen Porenradien einige Reaktionen offensichtlich behindert, und es tritt zudem ein Filtereffekt ein. In einer Lösung verteilen sich die einzelnen Komponenten dann nicht gleichmäßig im Trägermaterial. Schließlich müssen noch Reaktionen zwischen Trägeroberfläche und Reaktionslö-

sung mit in die Betrachtungen aufgenommen werden. Ist bekannt, wieviel der reaktiven Komponente auf der Oberfläche inaktiv gebunden wird, kann die Konzentration in der Imprägnierlösung bei der Herstellung entsprechend höher eingestellt werden. Nach Abschätzungen von HESSE [26] sollten die Poren ungefähr eine 10- bis 20fache Porenweite gegenüber dem Katalysator-Komplexdurchmesser aufweisen, also Porenradien um 200 Å. Die Trägeroberfläche kann möglicherweise auch durch Veresterung der OH-Gruppen inaktiviert werden. Zum Vergleich: Der für die Experimente in Kapitel 4.1 verwendete Träger AF 125 weist einen mittleren Porendurchmesser von 125 Å (12,5 nm) auf und kommt den Erfordernissen typischer SLP-Anwendungen damit recht nahe.

2.2.3 SLP-Reaktoreinsatz, Trockenverhalten und Haftkräfte

Auch wenn man einen theoretisch optimalen Beladungsgrad für ein System gefunden hat, so muß das System keineswegs für einen durchströmten Reaktor ideal eingestellt sein. BRÜSEWITZ [10] führte Stabilitätsmessungen anhand der Hydroformylierung von Propen durch. Dabei wurde von ihm ein Abfall der Katalysatoraktivität proportional dem Lösungsmittelverlust durch Konvektionstrocknung ermittelt. Für den Lösungsmittelverlust wurde angenommen, daß sich die großen Lösungsmittelmoleküle im Porensystem relativ zum Eduktgasstrom nur sehr langsam bewegen können. Das Eduktgas aber transportiert die Verdampfungswärme und bewirkt die Verdunstung. Im Porensystem sollte sich ein Dampfdruckgleichgewicht einstellen, das nicht vom langsamen Abtransport der Lösungsmittelmoleküle gestört wird. Demzufolge sollte die Trocknung vom äußeren Stofftransport abhängig sein. In Untersuchungen von RICHERS [60] ist diese Vermutung bestätigt worden, allerdings zeigte sich, daß auch der Kelvin-Effekt eine Rolle spielt.

Aus den aufgenommenen Trocknungskurven können Rückschlüsse auf das Porensystem gezogen werden, weil sich aufgrund der wirkenden Kapillarkräfte die Trocknungsgeschwindigkeit je nach freigewordenen Poren verändert. Da sich im monodispersen AF 125, das auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wird, der Porenradius über einen weiten Teil des Trocknungsprozesses kaum verändert, kann der Dampfdruck als konstant angesehen werden. Mit dieser Annahme läßt sich der Trocknungsprozeß theoretisch berechnen. Der Dampfdruck kann also als Funktion der Temperatur ermittelt werden, wenn ein Beladungsgrad vorgegeben wird und die Porenradienverteilung bekannt ist.

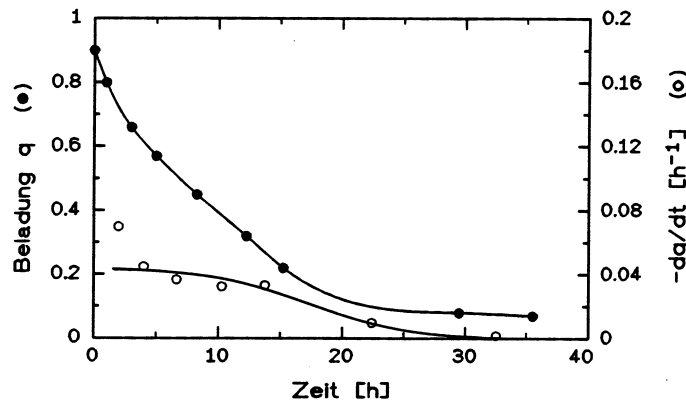


Abb. 2.19: Trocknungsverhalten des monodispersen Trägers AF 125 bei 100°C und einer Gasströmungsgeschwindigkeit in der Schüttung von 2,7cm/sek. Beladungsmittel ist Diethylphthalat. Es wurden ganze runde Pellets verwendet. RICHERS [60], S. 108

Abbildung 2.19 zeigt, daß der Trocknungsverlauf bei AF 125 in zwei Bereiche unterteilt ist. Unter den gewählten Bedingungen verläuft die Trocknung in den ersten 15 Stunden nahezu linear. AF 125 unterscheidet sich damit von anderen porösen Trägermaterialien! Der lineare Bereich erstreckt sich gerade über den für einen SLP-Einsatz besonders interessanten Beladungsbereich von $q=0,25$ bis $q=0,70$. Daran schließt sich ein Bereich an, in dem offensichtlich adsorbiertes Beladungsmittel von der inneren Porenoberfläche sehr langsam desorbiert wird.

Ein Einsatz in einem von Gas durchströmten Reaktor wird möglich, wenn dafür gesorgt wird, daß der anströmende Eduktgasstrom entsprechend mit Lösungsmittel gesättigt wird. Dadurch sollte eine Trocknung unterbunden werden und die Stabilität des Katalysators gewährleistet sein. Dies wurde in einer Arbeit von BRÜSEWITZ [10] überprüft und bestätigt. Mit der gleichen Methode sollten auch Absorbtionsmittelverluste bei einem SLP-Sorbens vermeidbar sein. Eine interessante neue Variante zu diesem Verfahren wird in Kapitel 4.4 vorgestellt.

Aufgrund der homogenen Temperaturverteilung ist insbesondere die Wirbelschichttechnik für ein derartiges Sättigungsverfahren geeignet. Deshalb mußte in folgenden Untersuchungen die Eignung der Wirbelschichttechnik für SLP-Systeme überprüft werden. Es war keineswegs sicher, daß sich ein mit Flüssigkeit beladenes System fluidisieren läßt. Von BRÜSEWITZ wurde daher die Wirbelschichtcharakteristik von SLP-Katalysatoren bei

unterschiedlichen Beladungsgraden und Teilchengrößen bestimmt. Gefunden wurde, daß höhere Gasgeschwindigkeiten gegenüber berechneten Werten nach der *Ergun*-Gleichung (vgl. S. 60, Gl. 2.20) benötigt werden.

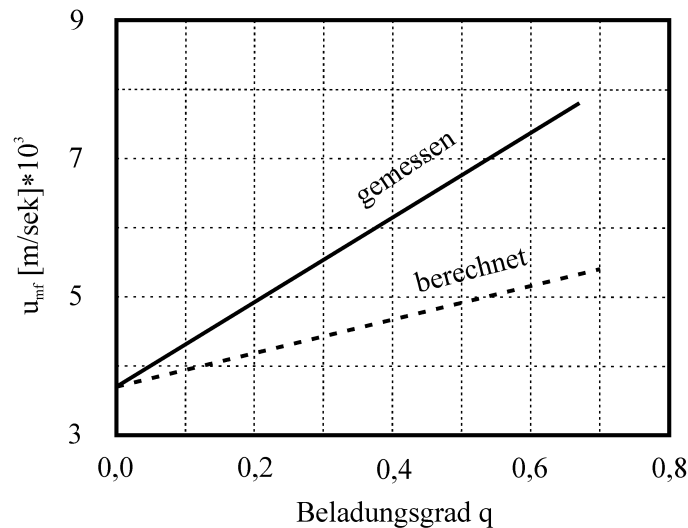


Abb. 2.20: Lockerungsgeschwindigkeit u_{mf} gemessen und berechnet nach BRÜSEWITZ [10] für den Träger MP-340 bei einer Kornfraktion von 0,1 bis 0,125 mm mit unterschiedlichem Beladungsgrad.

Es ist bereits länger bekannt, daß zwischen feinen Partikeln Kohäsionskräfte existieren. Je nach Art der Bindung lassen sich diese unterscheiden. Für ein SLP-System sind insbesondere Haftkräfte durch Brückenbildungen ausschlaggebend. Treten diese Materialbrücken auf, so schließen sich Teilchen zu Clustern und Agglomeraten zusammen. Zwei Arten von Materialbrücken sind hier zu unterscheiden. So kann durch Trocknungsprozesse eine Kristallisation von Flüssigkeitsbestandteilen ausgelöst werden, wenn insbesondere eine Komponente zur Verdampfung neigt. Die sich bildenden Kristallite der zweiten Komponente wirken dann wie „Mörtel“ zwischen den Partikeln. Ein solcher Effekt sollte besonders bei binären Mischungen und längerem Einsatz in Erscheinung treten. Eine weitere Möglichkeit einer Materialbrücke ist durch die Ausbildung eines Flüssigkeitsmeniskus zwischen den Teilchen gegeben. Derartige Flüssigkeitsbrücken, mit denen bei einem SLP-System immer gerechnet werden muß, werden ausführlich von SCHUBERT [68] diskutiert. Es handelt sich dabei um eine ausgesprochen komplexe Materie, von der Abbildung 2.21 nur einen besonders einfachen Fall zweier gleich großer, glatter, regelmäßig geformter und unporöser Kugeln darstellt.

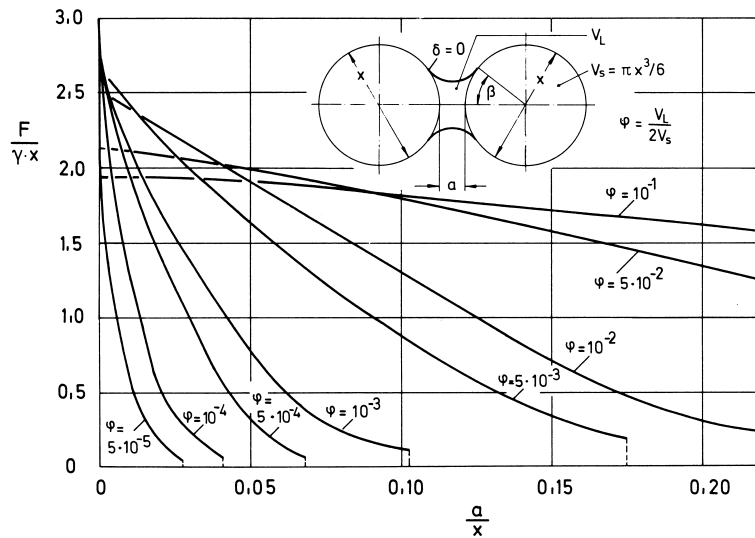


Abb. 2.21: Haftkraft einer Flüssigkeitsbrücke zwischen zwei gleich großen Kugeln in Abhängigkeit vom Abstandsverhältnis a/x für vollständige Benetzung nach Schubert [68], S. 139.

Weitere Ansätze und umfangreiche Berechnungen finden sich bei ORR [56], RUMPF [64] und SCHUBERT [67]. Als Ursache der erhöhten Lockerungsgeschwindigkeiten (vgl. Abb. 2.20) sind die verstärkten Haftkräfte zwischen den Teilchen aufgrund von Flüssigkeitsbrücken anzunehmen. Die Teilchen verkleben regelrecht miteinander. Erst nach Aufbrechen dieser Verbindungen gelingt eine Fluidisierung.

Bei sehr feuchten Schüttungen gelingt eine Fluidisierung nicht. Das Bett steigt dann beim Anströmen wie ein Kolben in einem Zylinder auf, ohne zu zerfallen oder sich zu lockern. BRÜSEWITZ maß Defluidisierungspunkte um $q=0,7$, also oberhalb der optimalen Beladung eines SLP-Systems. Allerdings ist dieser Wert sehr stark von der Teilchengröße abhängig. Je kleiner die Partikel sind, desto größer werden die Haftkräfte zwischen ihnen. Folglich sollten die Teilchengrößen bei einem SLP-Einsatz in der Wirbelschicht nicht zu klein gewählt werden.

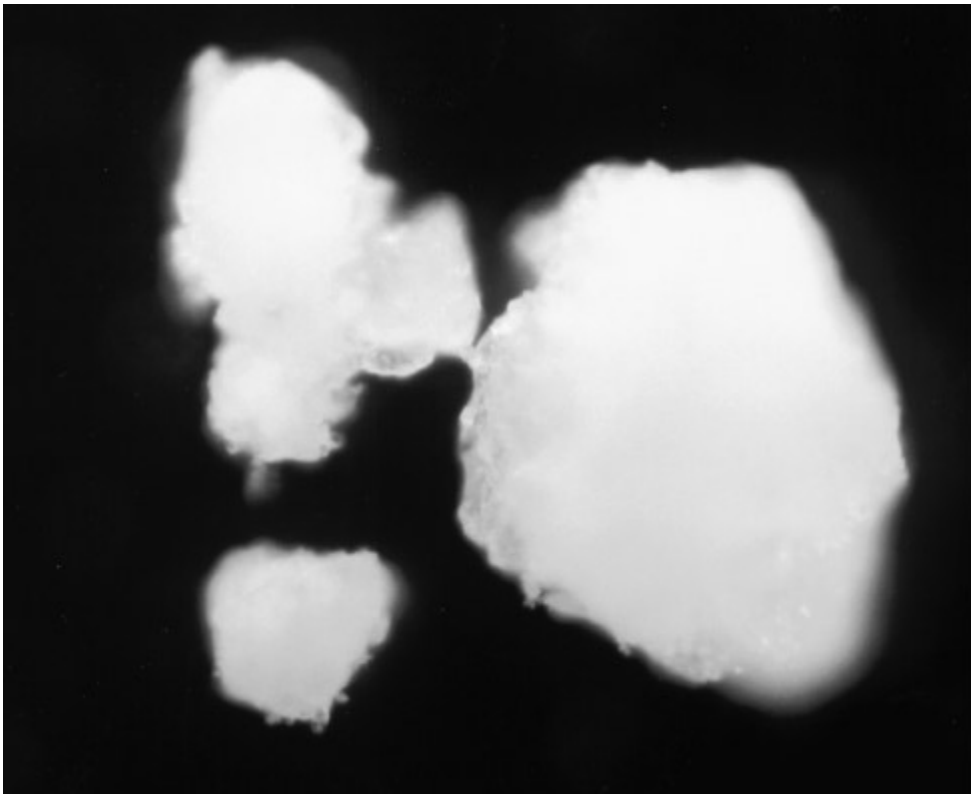


Abb. 2.22: AF 125 Partikel: Dunkelfeldmikroskopie, 200fache Vergrößerung, Beladungsgrad 80%, 2-Aminoethanol ohne Wasserzusatz

Die Abbildung 2.22 zeigt einen Versuch, die Ursache für die Haftkräfte mit dem Lichtmikroskop sichtbar zu machen. Bei dem Pulver handelt es sich um aufgemahlenes AF 125, das mit 2-Aminoethanol beladen wurde. Der Beladungsgrad beträgt 80%. Trotz dieses hohen Wertes, bei dem sich Haftkräfte unbedingt bemerkbar machen sollten, sind keine Flüssigkeitsbrücken zwischen den Teilchen erkennbar. Wohl aber sind Teilchen miteinander verklebt, verzahnt oder zumindest verbunden. Auch große Partikel scheinen an kleinen Kontaktflächen verklebt zu sein, die Ursache dafür ist aber momentan nicht zu erkennen. Eventuell ist die Lichtmikroskopie ungeeignet für die Darstellung derartiger Phänomene. Aufgrund der intensiven Probenbestrahlung könnten sich die Materialeigenschaften, Filmdicken, etc. drastisch geändert haben.

2.3 Klassische Charakterisierung poröser Feststoffe

2.3.1 Poren, Porenvolumen und Porosität

Der Begriff *Pore* leitet sich vom griechischen Wort πόρος ab, das soviel wie Durchgang, Loch oder Hohlraum bedeutet. Nach DIN 4761 vom Dezember 1978 sind Poren Tiefenausbildungen in einem Material, die im Verhältnis zu ihrem Querschnitt eine große Längenausdehnung besitzen. Poren werden nach ihrer Größe klassifiziert. Sind sie soeben noch mit dem Auge zu erkennen, werden sie als *Grobporen* eingestuft. Ihr Durchmesser beträgt dann mindestens $20\mu\text{m}$. Feinere Poren werden als *Feinporen* klassifiziert und nach IUPAC weiter unterteilt.

Grob-Poren	Fein-Poren		
	Makro-Poren	Meso-Poren	Mikro-Poren
$\geq 50\mu\text{m}$	$> 50\text{ nm}$	$2 - 50\text{ nm}$	$< 2\text{ nm}$

Tabelle 2.1: Einteilung von Poren nach ihrer Größe

Eine weitere gebräuchliche Einteilung geht auf DUBININ [13] zurück. Die Einteilung in Klassen wird aber oft willkürlich vorgenommen.

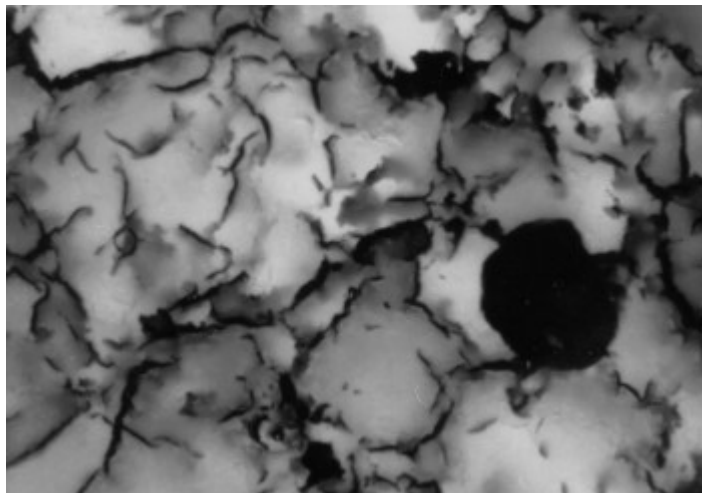


Abb. 2.23: Adsorbens, Versuchsmaterial in Metall eingebettet (vgl. Kapitel 2.4), bei 1000facher Vergrößerung im Lichtmikroskop.

Poren in porösen Medien haben die unterschiedlichsten Formgebungen und Abmessungen. Die IUPAC-Definition, nach der die Längenausdehnung den Querschnitt übertrifft, gilt in der Praxis nicht immer. In porösen Medien wie Trägermaterialien für Katalysatoren oder Trockenmitteln gibt es blasenartige Hohlräume. Sie sind auf Luft- oder Flüssigkeitseinschlüsse beim Herstellungsprozeß zurückzuführen [45]. Diese „Blasen-Hohlräume“ sind Teil des Porensystems und nehmen an den Reaktions- und Transportvorgängen ebenso Teil wie der Rest des Systems. Reaktionen und Transportvorgänge in Porennetzwerken kann es nur geben, wenn es sich um ein offenporiges System handelt. Edukte und Produkte müssen in den Poren an- und abtransportiert werden können.

Das *Gesamtporenvolumen* (auch *wahres P.*) eines Mediums setzt sich aus dem eingenommenen Hohlraum von offenen (also zugänglichen Poren) und geschlossenen Poren zusammen. Es wird daher auch zwischen *scheinbarem* und *geschlossenem* Porenvolumen unterschieden.

poröses Medium	scheinbares Porenvolumen cm ³ /100 g
AF 125	82,9*
AL 0104	36
AL 3980	27

Tabelle 2.2: Scheinbares Porenvolumen einiger Trägermaterialien und Adsorbentien im Vergleich

* in eigenen Versuchen für die vorliegende Charge ermittelt (vgl. Kapitel 4.1.1, S. 86)

Eine charakteristische Größe eines porösen Mediums ist seine *Porosität* ϵ_0 . Sie gibt den Anteil des Gesamtporenvolumens am Gesamtvolumen des Materials an. Die *Porosität* berechnet sich aus dem Quotienten von *wahrer Dichte* ρ_w , also des Materials ohne Poren, und *scheinbarer Dichte* ρ_s nach Gleichung 2.9.

$$\rho_s = m_{\text{Feststoff}} / V_{\text{Feststoff}} \quad (2.7)$$

$$\rho_s = m_{\text{Pellet}} / V_{\text{Pellet}} \quad (2.8)$$

$$\epsilon_0 = 1 - (\rho_s / \rho_w) \quad (2.9)$$

Neben der *Porosität* ist noch die Maßeinheit *Darcy* weit verbreitet, die in der Petrographie und Lagerstättenkunde gebräuchlich ist. Für praktische chemisch-physikalische Anwendungen wie in der SLP-Technik ist die *erreichbare Porosität* von Interesse. Bei

dieser wird nur das *scheinbare Porensystem* für die Porositätsbestimmung herangezogen. Zur Bestimmung der *erreichbaren Porosität* vgl. auch Kapitel 4.1.1. Soll auch das geschlossene Porensystem mit herangezogen werden, bieten sich zu dessen Ermittlung Methoden der digitalen Bildverarbeitung an [45], [65].

2.3.2 Porenradienverteilung

Die Porosität ist eine relativ einfach ermittelbare Größe, die allerdings über die wahre Struktur des Porensystems keine Aussagen zuläßt. Ein genaueres Bild eines porösen Systems vermittelt dagegen die Porenradienverteilung. Wie bereits in Abb. 2.12 S. 24 für AL0104 und auf S. 90 für AF 125 gezeigt, wird der Porenradius gegen die anzutreffende Radienhäufigkeit aufgetragen. Es läßt sich damit das Verhältnis der Makro-, Meso- und Mikroporen zueinander bestimmen. Es hat für viele Prozesse in porösen Materialien eine große Bedeutung. Über die Makroporen erfolgt der schnelle Stoffaustausch zwischen der inneren Kornoberfläche und der Umgebung. Die Meso- und Mikroporen stellen den überwiegenden Anteil der inneren Oberfläche, an der Reaktionen ablaufen. Es stellt noch immer eine Herausforderung dar, das richtige Verhältnis im Herstellungsprozeß und bei Auslegung des Materials zu treffen.

Neuerdings gibt es eine Reihe von Konzepten, ein optimales Verhältnis für den gewünschten Anwendungsfall mit Computerunterstützung zu berechnen. Durch ihre Anwendung könnte die Zahl empirischer Versuche bei der Entwicklung von neuen Katalysatoren mit Hilfe des sog. *Catalyst Designs* [44] stark gesenkt werden.

Bestimmen läßt sich die Porenradienverteilung eines porösen Materials z. B. mit den Verfahren der Quecksilber-Porosimetrie und der Stickstoff-Kapillarkondensation.

Quecksilber-Porosimetrie

Die Quecksilber-Porosimetrie liefert Aussagen im Bereich von 1 bis ca. 25 nm. Zur Radienbestimmung wird Quecksilber mit hohem Druck (bis 4000 bar) in das Porensystem gedrückt. Aus dem Volumen des beim jeweiligen Druck eingedrungenen Quecksilbers wird nach der WASHBURN-Beziehung auf die Porenradien zurückgeschlossen [35], [43].

$$p_{\text{atm}} = 2 \pi \sigma \cos \gamma / r_p \quad (2.10)$$

r_p = Porenradius in Ångström, p_{atm} = Druck in atm [kg/cm²], γ = Benetzungswinkel in Grad, σ = Oberflächenspannung [N/m]

Problematisch ist allerdings die Interpretation der Ergebnisse. Es gilt die Annahme, daß nur zylindrische Kapillaren vorliegen. Jede Engstelle im Porensystem führt zu einem Fehlergebnis, da der dahinter liegende Porenraum ebenfalls als „Engstelle“ interpretiert wird. Über die Vernetzung der Poren untereinander werden keine Erkenntnisse gewonnen. Wegen der hohen Drücke ist zudem mit Veränderungen des Porensystems durch extreme mechanische Belastungen zu rechnen, die womöglich mit aufgezeichnet werden.

Stickstoff-Kapillarkondensation

Neben der Quecksilber-Pososimetrie ermöglicht die Stickstoff-Kapillarkondensation Aussagen über die Porenradienverteilung. Über die Beziehungen der KELVIN-Gleichung läßt sich über den Stickstoffdruck im Adsorptionsgleichgewicht auf den Porenradius zurückschließen. Die Stickstoff-Kapillarkondensation ist aber nur bei Porenradien unterhalb 50 nm anwendbar.

$$\ln(p / p_0) = (V_m / RT) (2 \sigma \cos \gamma / r_p) \quad (2.11)$$

p_0 =Stickstoffsättigungsdruck, V_m =molares Stickstoffvolumen, σ =Oberflächenspannung, γ =Kontaktwinkel

2.3.3 Spezifische Oberfläche

Die *spezifische Oberfläche* eines porösen Materials ist ein Maß für das Verhältnis von Oberfläche zur Masse. Die Oberfläche hat großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit in einem SLP-System oder Katalysator. Je größer die *spezifische Oberfläche* ist, desto größer kann die Austauschoberfläche in einem SLP-System beschaffen sein, bzw. desto mehr aktive Zentren können in einem Katalysator aufgebracht werden.

Gemessen werden *spezifische Oberflächen* mit Gasadsorptionsmessungen über Aufnahme von Adsorptionsisothermen. Oftmals wird hierzu Stickstoff verwendet. Bewährt und standardisiert sind die Auswertungen nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER (BET-Messung) und LANGMUIR. Bei der LANGMUIR-Isotherme wird eine monomolekulare Bedeckung der Oberfläche vorausgesetzt. Die BET-Methode berücksichtigt dagegen auch die im allgemeinen physikalisch ablaufende Ausbildung weiterer Schichten für höhere Drücke ($p / p_0 > P_0$).

Langmuir-Isotherme

$$V_{\text{Ad}} / V_{\text{M}} = K(p/p_0) / (1 + K(p/p_0)) \quad (2.12)$$

V_{ad} = Adsorbatvolumen, V_{M} = Monoschichtvolumen, K = Adsorptionskonstante

BET-Isotherme

$$V_{\text{Ad}} / V_{\text{M}} = c p / ((p-p_0) (1 + (c-1) p/p_0)) \quad (2.13)$$

c = Konstante (Adsorptions- und Kondensationswärme)

Adsorbens	innere Spezifische Oberfläche m ² /kg
Aktivkohlen	1 bis 15 · 10 ⁵
Kieselgele	3 bis 8 · 10 ⁵
Tonerdgele	1 bis 4 · 10 ⁵
Molekularsiebe	5 bis 16 · 10 ⁵
AF 125	3 · 10 ⁵

Tabelle 2.3: Größenordnung spezifischer Oberflächen [77]

2.3.4 Porendiffusionskoeffizient und Permeabilität

Der Fluß \vec{j}_i von Teilchen i aufgrund eines Konzentrationsgradienten grad c_i läßt sich nach dem Fickschen Gesetz berechnen. Es gilt:

$$\vec{j}_i = - D \text{ grad } c_i \quad (2.14)$$

Dabei ist der Diffusionskoeffizient D die Proportionalitätskonstante zwischen dem Gradienten und dem Teilchenfluß. Betrachtet man den Teilchenfluß in einem offenporigen porösen Material, so geht in den Diffusionskoeffizienten eine Größe mit ein, die das Feststoffgefüge / Porensystem berücksichtigt. Diese Größe ist die Permeabilität Ψ (von lat. *permeare* = durchwandern), die die „Durchlässigkeit“ des Materials angibt. Man unterscheidet zwischen einem effektiven Diffusionskoeffizienten im Porensystem D_{eff} und einem Diffusionskoeffizienten im freien Gasraum D_{G} .

$$D_{\text{eff}} = \Psi D_{\text{G}} \quad (2.15)$$

Die Permeabilität erfaßt die Abweichung zwischen freiem Gasraum und Poren. Zum einen geht das verminderte Volumen über die Porosität mit ein, zum anderen muß die Struktur und Anordnung der Poren zueinander einen Einfluß haben. Diesen Einfluß stellt man sich als Wegverlängerung vor und bezeichnet ihn daher als Labyrinthfaktor X . Anschaulich kann man das damit erklären, daß nicht jeder Ort im Porensystem für Gasteilchen auf direktem Weg erreichbar ist, sondern daß aufgrund von Blockaden (vgl. Abb. 2.8, S. 19, Pfropfen etc.) Umwege beim Teilchentransport genommen werden müssen.

$$\Psi = \varepsilon X \quad (2.16)$$

2.4 Visualisierung poröser Feststoffe durch Lichtmikroskopie

Im Abschnitt 2.3 wurden einige charakteristische Eigenschaften poröser Medien sowie deren Ermittlung mittels Quecksilberporosimetrie und Stickstoffkapillarkondensation vorgestellt. Im Zuge der Untersuchungen zur Aufklärung von Porenstrukturen und Transportprozessen gab es das Bestreben, eine neue Untersuchungsmethode zu entwickeln, um poröse Strukturen besser untersuchen, charakterisieren und Strukturmerkmale besser ermitteln zu können [44], [45], [49], [65].

Problemstellung:

Bei den klassischen Untersuchungsverfahren erhält man zumeist Aussagen, die einen Mittelwert über das gesamte Probenut bilden. Eine Untersuchung bestimmter räumlicher Bereiche eines porösen Systems ist damit nicht möglich. Man erhält Meßwerte, die eine Summe unterschiedlicher Einzelwerte darstellen und damit Informationen verdecken. Für heutzutage wichtige Forschungs- und Berechnungsmethoden an Trägermaterialien mit computergestützten Verfahren lassen sich daraus kaum verwertbare Informationen gewinnen. Benötigt werden dreidimensionale oder zumindest zweidimensionale Abbildungen des Porenverlaufs, der Kapillaren, Sackporen und geschlossenporigen Areale (vgl. Abb. 2.8, S. 19 und 2.23, S. 36). Liegt derartiges Datenmaterial vor, kann daraus mit geeigneten mathematischen Methoden ein räumliches Modell erzeugt werden. Dadurch werden z. B. Teilchenflugsimulationen und darüber die Nachbildung von Transportprozessen im Porennetzwerks innerhalb gewisser Grenzen [44] möglich. Die Daten ermöglichen es auch, die Einlagerung von Flüssigkeiten in ein Porennetzwerk, wie es in SLP-Systemen vorliegt, nachzubilden (siehe Abschnitt 2.5, S. 57) [65]. Aus Eigenschaften der einzulagernden Flüssigkeit, wie Volumen, Oberflächenspannung und den räumlich und damit lokal bekannten Porensystemdaten kann somit der jeweilige Beladungsgrad mit seinen strukturellen Besonderheiten am Rechner untersucht und mit experimentellen Daten abgeglichen werden. Dies sollte es ermöglichen, experimentelle Befunde besser zu verstehen und das physikalisch-chemische Verhalten in porösen Systemen beim Einsatz als Katalysator, Adsorbens etc. vorauszusagen.

Gewinnung zweidimensionaler Bilder von Porensystemen

Die Gewinnung von Daten aus zweidimensionalen Bildern setzt voraus, daß mit einer geeigneten Methode eine Probenebene vermessen wird. Diese Fläche läßt sich noch nicht mit zerstörungsfreien Methoden untersuchen. Einen Ansatz dazu könnte für die Zukunft

die Mikrotomographie liefern, die die Auflösung von Strukturen im Mikrometerbereich erlaubt. Damit lassen sich aber noch keine mesoporösen oder gar mikroporösen Systeme vermessen, mit denen in der SLP- oder Katalyse-Technologie gearbeitet wird. Zudem wird harte, monochromatische Synchrotronstrahlung benötigt, um die Strukturen eines Trägers wie AF 125 aufzuklären [5]. Damit bleibt dieser Ansatz, der sogar alle drei Raumrichtungen erfassen würde, vorerst ein technisch äußerst anspruchsvolles Zukunftsprojekt.

Es bleibt allein die Methodik, eine Probe unter Entfernung (und damit Zerstörung) von Materiallagen zu untersuchen. Das Ziel ist die Schaffung einer repräsentativen Schnittebene durch das Trägermaterial. Dabei darf die feine Struktur des Porennetzwerkes nicht verändert werden. Die Ebene kann z. B. mit Verfahren der Licht- oder Elektronenmikroskopie untersucht werden (vgl. folgende Abschnitte).

Betrachtet man eine Bruchfläche eines porösen Trägermaterials, so erhält man sowohl mit dem Elektronen- wie dem Lichtmikroskop eine Ebenendarstellung mit zusätzlichen Tiefeninformationen. Diese Tiefeninformationen stören stark bei der Aufbereitung der Bilddaten mit computerbasierenden Methoden. Die Elektronenmikroskopie liefert sehr scharfe hochauflösende Bilder, die z. B. Schatteninformationen beinhalten. Wie die für das menschliche Auge sehr aussagekräftigen Bilder in ein wirklichkeitsnahes Computermodell umgewandelt werden könnten, ist bisher nicht zufriedenstellend gelöst. Lichtmikroskopisch erzeugte Abbildungen sind aufgrund der im mikroskopischen Bereich minimalen Tiefenschärfe leichter auszuwerten. Alles was außerhalb der Schärfenebene liegt, wird in Abhängigkeit der Entfernung zunehmend unscharf abgebildet. Diese Bereiche lassen sich rechnerisch einfacher ermitteln, da sie kaum Strukturinformationen wie scharfe Kontrast- oder Farbwechsel enthalten. Damit sollte sich die Lichtmikroskopie innerhalb der Auflösungsgrenze des verwendeten Wellenlängenbereiches nutzen lassen [6], um Strukturen des Makroporennetzwerkes aufzuklären.

2.4.1 Probenpräparation: Einbettung und Imprägnierung

Um Probenflächen mit den Methoden der Lichtmikroskopie zu untersuchen, wurden je nach Probenbeschaffenheit die unterschiedlichsten Präparationstechniken entwickelt. Einfache Bruchflächen von porösen Trägermaterialien erweisen sich als ungeeignet, um definierte Bereiche zu untersuchen. Die Bruchflächen sind nicht regelmäßig wie bei der Spaltung eines Kristalls, sondern es bildet sich ein Höhenrelief aus. Dieses Relief ist derart ausgeprägt, daß bereits dicht nebeneinander liegende Strukturen nicht mehr gemein-

sam scharf abgebildet werden. Zudem sollen alle Strukturen innerhalb einer festgelegten Schicht liegen und nicht zufällig höher oder tiefer. Es ist daher nötig, die Proben geeignet vorzubehandeln.

Weil mit materialabhebenden Verfahren (Schleifen, Polieren etc.) die definierte Probenfläche aus dem Probenkörper herauspräpariert werden muß, ist es unumgänglich, das Porensystem bzw. die Trägerstruktur zu stabilisieren. Andernfalls erhält man wiederum ein Höhenrelief. Die Stabilisierung wird bisher („klassisch“) durch Tränken mit dünnflüssigem Harz und anschließender Aushärtung erreicht. Dieses im folgenden beschriebene Verfahren wird seit vielen Jahren zum Beispiel in der Geologie zur Aufklärung von Strukturen in Bohrkernproben angewandt. So werden speziell in der Petrographie auf diesem Wege die kohlenstoffhaltigen Einlagerungen, sog. *Mazerale*, in porösen Schichten ermittelt und deren Gehalt bestimmt [65]. Ein von mir entwickeltes [45] neuartiges Verfahren mit Metall als Imprägniermittel wird mit seinen Vorteilen anschließend beschrieben.

Klassische Harzeinbettung und Bearbeitung

Zuerst müssen die Proben zwecks Stabilisierung in einem Harz eingebettet werden. Einzelne Pellets lassen sich andernfalls nicht mechanisch sicher fassen und in einer Schleif- und Poliermaschine bearbeiten. Zugleich werden die Proben bei diesem Arbeitsgang mit dem Harz imprägniert, wobei diesem Vorgang große Bedeutung zukommt. Vom Gelingen der Imprägnierung hängt ab, ob beim anschließenden Schleifen und Polieren die unbedingt erforderliche und optischen Ansprüchen genügende Oberflächengüte erreicht werden kann. Es können nur dünnflüssige Harze wie Epoxide verwendet werden, die im Aushärtungsprozeß keiner wesentlichen Volumenveränderung unterworfen sind. Andernfalls treten stark verfälschende Präparationsartefakte auf. Das Harz muß eine hohe Endhärte aufweisen, um gut schleif- und polierbar zu sein. Ist das Harz nach dem Härteprozeß zu weich, so wird Poliergut (kleine Diamanten etc.) in die Probe gedrückt. Derartige Artefakte lassen sich später zwar oft noch als solche identifizieren und „herausrechnen“. Problematischer ist, daß bei einem großen Härteunterschied zwischen Trägermaterial und Harz beim Schleifen ein Relief an den Materialübergängen erzeugt wird (vgl. Abb. 2.26, S. 52 und 2.29, S. 55). Dieses erschwert wiederum durch Schattenbildung und unklare Kontrast- und Farbverläufe die Übertragung der Bilddaten in ein zweidimensionales Ebenenmodell im Computer.

Für die Einbettung und Imprägnierung hat sich folgendes Verfahren bewährt: Das Probengut wird in das angemischte Zweikomponentenharz eingerührt. Das Gemenge wird im Anschluß in kleine Formen vergossen, die vorher mit einem Trennmittel behandelt wurden. Würde das Probenmaterial direkt in die Formen gegeben, würden Poren vom Trennmittel verklebt. Das Harz kann leicht vorgewärmt werden, um die Viskosität herabzusetzen. Das führt allerdings zu einem schnelleren Aushärtungsprozeß. Da die Proben infolge von Lufteinschlüssen eine geringere Dichte als das Harz aufweisen, müssen sie mit einem Drahtnetz unter die Oberfläche gedrückt werden. Kleine Luftblasen sollten vorsichtig herausgerührt werden. Um den von Kapillarkräften in Gang gebrachten Imprägnierprozeß zu unterstützen, wird die Probe vorsichtig in ein Vakuum eingebracht. Durch die Druckerniedrigung dehnen sich die Lufteinschlüsse im Porensystem aus und werden teilweise aus dem Porensystem verdrängt. Problematisch ist bei diesem Prozeß allerdings das Ausgasen von Harzbestandteilen. Bei der Auswahl des Harzes ist daher auf einen möglichst niedrigen Dampfdruck der Komponenten zu achten. Wird die Probe nun wieder dem Atmosphärendruck ausgesetzt, wird flüssiges Harz in die freigewordenen Räume des Porensystems gedrückt werden. Dieser Vorgang läßt sich effektiver gestalten, wenn die Probe mit dem noch flüssigen Harz in einen Autoklaven verbracht wird. In ihm kann nun mittels Druckluft, Stickstoff, etc. bei hohem Druck der gesamte mit den Methoden der Lichtmikroskopie erfaßbare Porenraum mit Harz aufgefüllt werden. Bewährt hat sich ein Druck um 200 bar. Der Druck muß langsam und kontinuierlich aufgebaut werden, um das Porensystem nicht zu zerdrücken. Eine mißlungene Imprägnierung läßt sich meist bereits nach erfolgtem Aushärten erkennen. Waren noch wesentliche Lufteinschlüsse in der Probe enthalten, so wird diese bei der Druckabsenkung im Autoklaven wie ein feiner Schaumstoff aufquellen. Das Trägermaterial zerreißt und ist nicht weiter zu verarbeiten. Für weiterführende Beschreibungen und Methoden der Harzeinbettungstechniken kann auf [4], [41], [45], [49], [65] und [79] verwiesen werden.

Im Anschluß an Einbettung, Imprägnierung und Aushärtung wird die zu untersuchende Ebene freipräpariert. Die Oberflächenpräparation sollte möglichst mit einer Schleif- und Poliermaschine durchgeführt werden, um eine hohe Planarität zu erreichen. Man kann die Proben auch „von Hand“ auf den Schleif- und Poliertellern halten, aber es bedarf vieler Übung, um keine konvexen Profile zu erzeugen. Allerdings hat sich gezeigt, daß die Oberflächengüte dann oftmals höher ausfällt als beim maschinellen Polieren. Es bietet sich daher die Kombinierung beider Verfahren an; bis zum vorletzten Bearbeitungsvorgang wird maschinell gearbeitet und nur die allerletzte Politur von Hand durchgeführt.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß die gesamte Probeneinbettung und Präparation sehr erfahrungsabhängig ist. Zwei Personen können unabhängig voneinander dieselbe Arbeitsvorschrift abarbeiten und dennoch unterschiedliche Ergebnisse erhalten. Grundsätzlich stellt die Methode jedoch kein unüberwindliches technisches Problem dar. Man muß aber sehr auf Konstanz im Verarbeitungsprozeß achten. Die Anforderungen steigen überproportional mit einer Steigerung des zu erzielenden Auflösungsvermögens/Informationsgehalts der zu präparierenden Proben an. Einen weiterführenden Einstieg in die Materie bieten die Arbeiten von BJERREGAARD ET AL. [4], BURKART/SCHMOTZ [11], CLINTON [12], MEHLHOSE [45] und SCHARFENBERG [65].

Für die durchgeführten Präparationen haben sich Materialien der Firma *Struers GmbH* (Albert-Einstein-Straße 5 in 40699 Erkrath) bewährt. Als Gießharz kam insbesondere das XW 396 mit dem Härter XW 397 von *Ciba Geigy* zum Einsatz.

Metallimprägnierung und Bearbeitung

Alternativ zu der Harzeinbettung/Harzimprägnierung wurde ein deutlich abweichendes Präparationsverfahren von MEHLHOSE [45] entwickelt. Ein Ziel war es, den enormen Zeitaufwand zu reduzieren, der die Anwendung der Harzeinbettung mit anschließender Auswertung (z. B. innerhalb einer Produktionskontrolle) unmöglich machte. Die Aushärtung des Harzes nimmt inklusive Nachtempern bis zu 48 Stunden in Anspruch. Ein zweiter wesentlicher Grund für die Entwicklung eines alternativen Verfahrens ist der Objektkontrast bzw. das Visualisierungsproblem der polierten Proben. Manche der in Harz eingebetteten Trägermaterialien wirken in der Lichtmikroskopie durchscheinend und sind damit für eine verwertbare Bildgewinnung ungeeignet (siehe z. B. Abb. 2.26, S. 52 und Abb. 2.29, S. 55). Es besteht dann kein Kontrast zwischen Trägermaterial und ausgehärtetem Harz.

Die grundlegende Neuerung ist die Verwendung von Metall als Ersatz für das bis dahin eingesetzte Harz als Imprägniermittel. Verwendet werden können niedrig schmelzende Legierungen, die vergleichbar einem Warmeinbettungsharz [4] eingesetzt werden. Benötigt werden Metalle oder Legierungen, deren Schmelzpunkt unterhalb einer das Proben-gut beeinflussenden Temperatur liegt. Damit scheiden praktisch alle Reinelemente aus. Entweder sind sie nur aufwendig zu handhaben oder ihr Schmelzpunkt liegt zu hoch. Interessant ist der Einsatz von eutektischen Mischungen der Elemente Wismut, Blei, Zinn und Cadmium.

Lipowitzsches Metall	Smp. $\sim 60^{\circ}\text{C}$
Woodsches Metall	Smp. $\sim 70^{\circ}\text{C}$
Rosesches Metall	Smp. $\sim 94^{\circ}\text{C}$

Zusammensetzung nach [66] in Massenanteilen:

Lipowitzsches Metall	15 Bi + 8 Pb + 4 Sn + 3 Cd
Woodsches Metall	7..8 Bi + 4 Pb + 2 Sn + 1..2 Cd
Rosesches Metall	2 Bi + 1 Sn + 1 Pb

Alle drei Legierungen haben sich im Experiment bewährt. Das am höchsten schmelzende ROSESCHES METALL ist unter Umweltgesichtspunkten vorzuziehen, da es kein Cadmium enthält. Die folgende Arbeitsweise ist über viele Experimente erprobt:

Als Gußform werden kleine Gläser, z. B. Schnappdeckelgläschen, gewählt. Der Boden des Glases sollte mehrere Proben aufnehmen können, so daß zumindest eine mittig zu liegen kommt. Das erhöht die spätere Ausbeute an gelungenen Imprägnierungen. Da die porösen Proben immer eine geringere Dichte aufweisen werden als die flüssigen Legierungen ($\approx 9\text{ g/cm}^3$), ist es unumgänglich, sie mit einem Drahtnetz am Boden zu fixieren. Das Netz wird anschließend mit Granalien der niedrig schmelzenden Legierung überschichtet. Die Menge ist so zu bemessen, daß das geschmolzene Metall die zu untersuchenden Proben sicher bedeckt. Flüssige Metalle dringen nicht von selbst durch Kapillarkräfte in die feinen Porensysteme von technischen Trägern oder Adsorbentien, wie AF 125, ein. Es ist daher notwendig, das Metall (vergleichbar Quecksilber in der Quecksilberporosimetrie) in das Porensystem zu drücken.

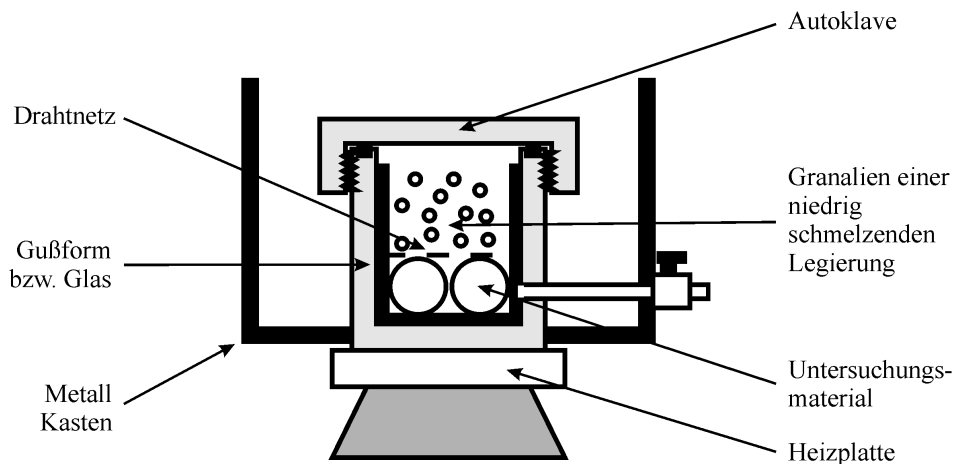


Abb. 2.24: Autoklav für die Metalleinbettungstechnik

Im nächsten Arbeitsschritt werden die Granalien über der Probe geschmolzen. Es hat sich bewährt, dazu einen Trockenschrank zu verwenden. Die Temperatur wird etwa 50°C über dem Schmelzpunkt der Legierung gewählt. Sollten die Proben noch nicht vollständig bedeckt sein, kann noch Metall nachgegeben werden. In diesem Stadium erstaunt es, wie hartnäckig Luftblasen unter dem Drahtnetz, besonders in Kontakt zur Glaswandung, verbleiben. Diese Luftblasen müssen unbedingt, z. B. mit Hilfe einer Spritze, abgesaugt/entfernt werden; andernfalls würde Luft in das Porensystem der Proben gedrückt.

Als nächstes wird das Glas mit der Probe in einen Autoklaven verbracht. In einer Variation des bisherigen Präparationsganges kann vor dem Einpressen des flüssigen Metalls die Probe im heißen Autoklaven zusätzlich evakuiert werden. Dieser Schritt war bei den bisher untersuchten Materialien nicht nötig. Werden an die Probe aber besondere Anforderungen bezüglich des Informationsgehaltes bei der Mikroskopie gestellt, könnte sich dieser Zwischenschritt als nötig erweisen.

Für den Autoklaven sind verschiedene Konstruktionen möglich. Nach dem bisherigen Erfahrungsstand eignet sich ein beheizbarer Autoklav, wie in Abb. 2.24 gezeichnet, besonders gut. Er ist so bemessen, daß er gerade das Probenglas aufnehmen kann. Ein unnötig großes Raumvolumen hat einen unerwünschten Abkühlungseffekt beim Befüllen mit z. B. Stickstoff zur Folge. Der in Abbildung 2.24 gezeichnete Autoklav wird über einen Schraubdeckel mit Viton O-Ring abgedichtet. Er wird über eine Elektroheizplatte von außen beheizt und steht in einem Metallkasten. Kasten und Autoklav sind fest verbunden. Zur Temperaturstabilisierung des Autoklaven kann der Freiraum im Kasten mit Sand gefüllt werden. Vom Autoklaven führt die Befüllungs- bzw. Entlüftungsleitung nach außen. Das an der Leitung angeflanschte Hochdruckventil ist thermisch hinreichend ent-

koppelt. Ist die bereits heiße Probe in den vorgeheizten Autoklaven verbracht worden, kann der Druck kontinuierlich erhöht werden. Drücke um 160 bar sind bei Materialien wie TP-WS mit einem mittleren Porendurchmesser von 2,5 nm bereits hinreichend, um den im Lichtmikroskop sichtbaren Bereich auszufüllen. Der gezeigte Autoklav erlaubt es, die Temperatur lange zu halten und Druckprofile zu fahren. Es hat sich in der Praxis bewährt, den Druck ca. 30 Minuten aufrecht zu erhalten. Gegen Ende dieser Zeit wird die Temperatur unter den Erstarrungspunkt herabgesenkt. Danach wird die Probe langsam belüftet.

Um das erstarrte Metall herum kann das Probenglas leicht abgeschlagen werden. Es bietet sich an, den recht kleinen etwas unregelmäßig geformten Metallzylinder zusätzlich in Gießharz einzubetten, so daß er leicht in die Aufnahme einer Schleif- und Poliermaschine paßt. Wird dieser Schritt ausgelassen, so kann von diesem Zeitpunkt an innerhalb von ca. 15 Minuten eine fertig präparierte Probe erzeugt werden.

Der Einbettungs- und Imprägniervorgang ist bei der Metalleinbettung wesentlich zeitsparender als bei der Harzeinbettung. Auf den Schleifprozeß trifft dieses ebenfalls zu. Man arbeitet sich soweit in das Probengefüge hinein, bis man nahe der angestrebten Ebene ist. Das ehemals poröse metalleingebettete Trägermaterial sollte dabei eine gleichmäßig graue Farbe aufweisen. Sind helle Stellen zu sehen, so ist an diesen das Metall nicht eingedrungen.

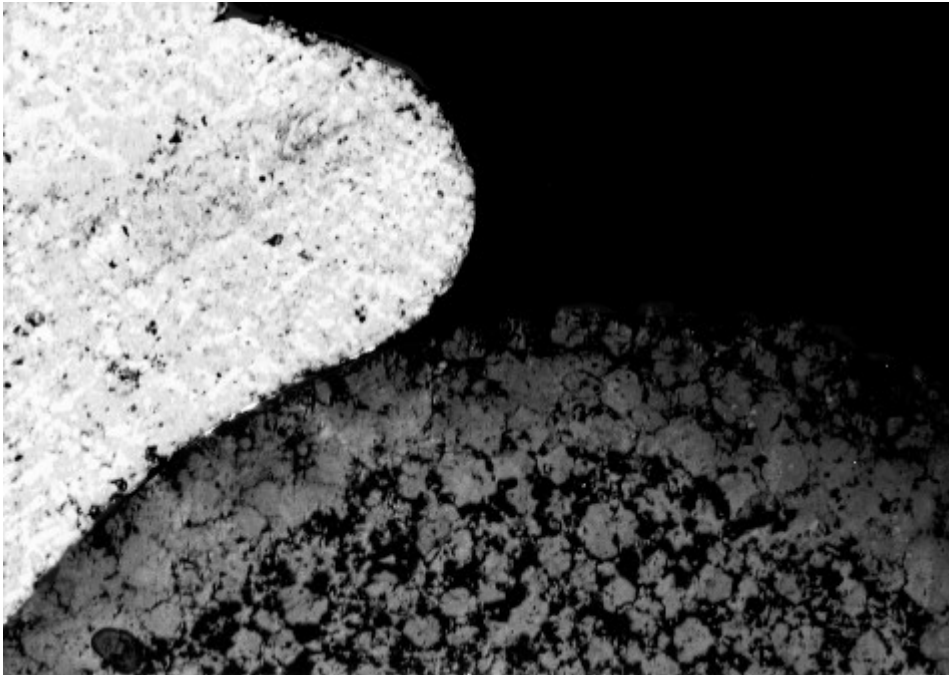


Abb. 2.25: Fehleinbettung: Metall / AL0104, Auflicht (VIS), Vergrößerung 100fach

Abbildung 2.25 zeigt eine Fehleinbettung. Das Probengut AL0104 lag am Glasrand an. Dort bildete sich ein Kanal oder eine Luftblase bis zum Flüssigkeitsspiegel aus, und es wurde nur Luft in die Probe gedrückt. Gut zu erkennen ist die schlechte Benetzung des Materials durch das flüssige (nun erstarrte) Metall.

Ist das Metall gleichmäßig eingedrungen, so kann mit Naßschleifpapier bis zu einer 4000er Körnung geschliffen werden. Die damit erzielten Oberflächen fallen meist besser aus als vergleichbare Ergebnisse mit der Harzeinbettungstechnik. Soll Zeit eingespart werden, so kann bereits nach einem Schleifgang mit 1000er oder 1400er Naßschleifpapier auf eine alkalische Suspension von MgO in Wasser übergegangen werden. Neben der Polierwirkung wird die Metalloberfläche zusätzlich fein angeätzt. Feinste Strukturen werden dabei herausgearbeitet. Allerdings besteht bei zu langer Anwendung der MgO-Suspension wiederum die Gefahr einer Reliefausbildung. In diesem Fall sollte bis zum 4000er Schleifpapier gearbeitet werden und nur kurz als letzter Feinschliff die Suspension eingesetzt werden.

In der praktischen Anwendbarkeit stellt die Metalleinbettung bzw. Imprägnierung einen wesentlichen Fortschritt in der Probenpräparation dar. Ist die Zeit z. B. in einer Produktionskontrolle ein limitierender Faktor, so ist eine angepaßte Präparationstechnik mit einer Gesamtpräparationszeit von ca. einer 3/4 Stunde realisierbar. Die Anzahl der Fehlschläge

ist bei der Metallpräparation deutlich geringer - Harz neigt dazu, nicht immer sauber auszuhärten. Zudem ist dieser Verarbeitungsprozeß robuster in der Anwendung, so daß auch ungeübte Personen nach einer kurzen Anlernphase optimale Ergebnisse erzielen werden.

Zu diesen bereits überzeugenden Vorteilen reihen sich noch die einer wesentlich verbesserten Visualisierung bei vielen Proben (vgl. nächstes Kapitel).

Es sei hier auch noch auf die Vergleichbarkeit von Metalleinbettung und Quecksilberporosimetrie hingewiesen. Anstelle von Quecksilber bei Raumtemperatur wird die geschmolzene Metall-Legierung bei 100 bis 140°C in das Porensystem gedrückt. Auch bei diesem Verfahren ist davon auszugehen, daß das Metall in Abhängigkeit vom Porenradius in das System eindringt. Eine Beziehung zwischen Druck und ausgefüllten Poren ist über die WASHBURN-Gleichung [35] (vgl. Gleichung 2.10, S. 38) gegeben.

Das verwendete MgO ist ein Produkt der Firma WIRTZ-BÜHLER und unter dem Handelsnamen MAGOMET erhältlich. Es ist hervorragend für die Metalleinbettung geeignet.

Weitere Beschreibungen und Anwendungen findet man bei MEHLHOSE [45]. Die entwickelte Metalleinbettungstechnik ist auch bei MAHLER [44] und SCHARFENBERG [65] beschrieben.

2.4.2 Visualisierung: VIS- und UV-Lichtmikroskopie

Wie eingangs beschrieben war das Ziel ([44], [45], [49], [65]), über präparierte Proben (kurz Schlitze genannt) und bildgebende Verfahren die Erzeugung von Porensystemmodellen zu ermöglichen, um charakteristische Eigenschaften, Strukturmerkmale etc. zu untersuchen. Die größte Hürde war die Entwicklung der Imprägnier- und Stabilisierungstechnik zur Erzeugung visualisierbarer Ebenen. Diese Ebenen, die eine Querschnittsfläche durch die Probe bilden, repräsentieren das ganze Material. Alle Fehler bis zum Moment der Bildentstehung beeinflussen die eigentliche Auswertung. Wurde die Entstehung von Präparationsartefakten bisher soweit möglich vermieden, so gilt es nun ein Maximum an Bildinformation aus der sorgfältig präparierten Probe zu gewinnen.

Für die Bildgewinnung stand ein leistungsfähiges Lichtmikroskop Typ Leica DMRX zur Verfügung. Dieses erlaubt die Auflichtmikroskopie bis zu einem Vergrößerungsfaktor von 1000. Es kann sowohl im sichtbaren Spektralbereich (VIS), wie auch im UV-Bereich unter Einsatz verschiedener Filter mikroskopiert werden. Angeschlossen werden können

über Strahlenteiler eine Schwarz/Weiß- und eine Farb-CCD Kamera; zudem kann eine Kleinbildkamera über T2-Adapter installiert werden. Mit einer solchen wurden auch die präsentierten Bilder dieser Arbeit angefertigt. Für Computersimulationen werden statt dessen die CCD-Kameras verwendet, um ein aus Pixeln bestehendes Bild zu generieren [44], [49], [65].

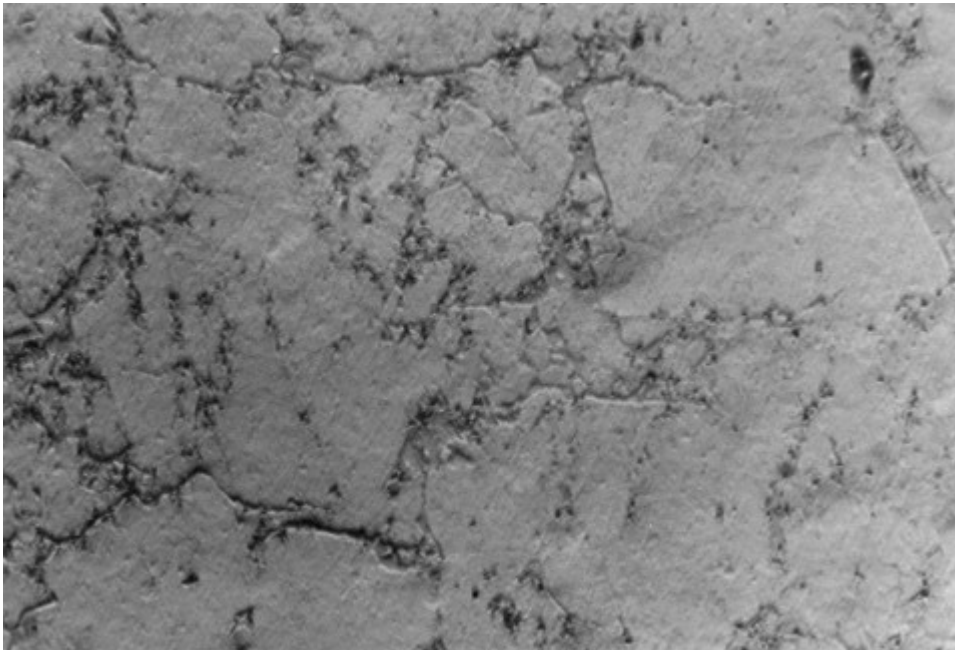


Abb. 2.26: AL0104 Harzeinbettung, Auflicht (VIS), 1000fach, Kontrast verstärkend mit dem Computer nachbehandelt

Abbildung 2.26 zeigt ein typisches Abbild einer in Kunstharz eingebetteten Probe eines technischen Trägermaterials. In diesem Fall handelt es sich um TP-WS, ebenfalls ein Produkt der Firma *Engelhard Process Chemicals GmbH/Nienburg*. Das Material besteht zu 97% aus SiO_2 und ist damit AF 125 bei der Visualisierung vergleichbar. Die Aufnahme zeigt sehr deutlich, daß die Einbettung in ein Harz bei diesem Material kaum zur Visualisierung von Strukturen geeignet ist. Gerüstmatrix und Harz besitzen nahezu den gleichen Objekt- bzw. Materialkontrast und sind zudem beide transparent. Da die Abbildung unter Schräglichteinsatz erfolgte, ist ein leichtes Relief erkennbar. Die für das menschliche Auge erhabenen Strukturen werden von Teilen der SiO_2 Matrix gebildet. Sie sind aber nur ein unerwünschtes Präparationsartefakt. Nicht alle Strukturen sind sichtbar, wie viele Untersuchungen belegt haben. Ein Teil des Reliefs ist vom Harz beim Polieren „verschmiert“ oder aus der Oberfläche herausgebrochen. Abbildung 2.26 ist ein gezielt ausgewähltes Negativbeispiel für die Harzeinbettungsmethode, um die Vorteile der in [45] ent-

wickelten Metalleinbettung zur Geltung zu bringen. Es soll nicht darüber hinwegtäuschen, daß auch mit Harz bei einigen Materialien sehr gute Ergebnisse erzielt werden können. Über Einfärbungstechniken lassen sich in manchen Fällen zudem Strukturen deutlicher herausarbeiten. Bei Materialien wie TP-WS und AF 125 versagt die Einfärbung aber sowohl beim Träger wie beim einhüllenden Harz. Bei transparenten Materialien entsteht noch ein weiteres Visualisierungsproblem: Aufgrund der Tiefenschärfe, und damit der Addition von Probeninformationen verschiedener Tiefen, lassen sich diese im Bild selten zweifelsfrei einer Ebene zuordnen. Das ist aber für das Studium eines Porenverlaufs entscheidend.

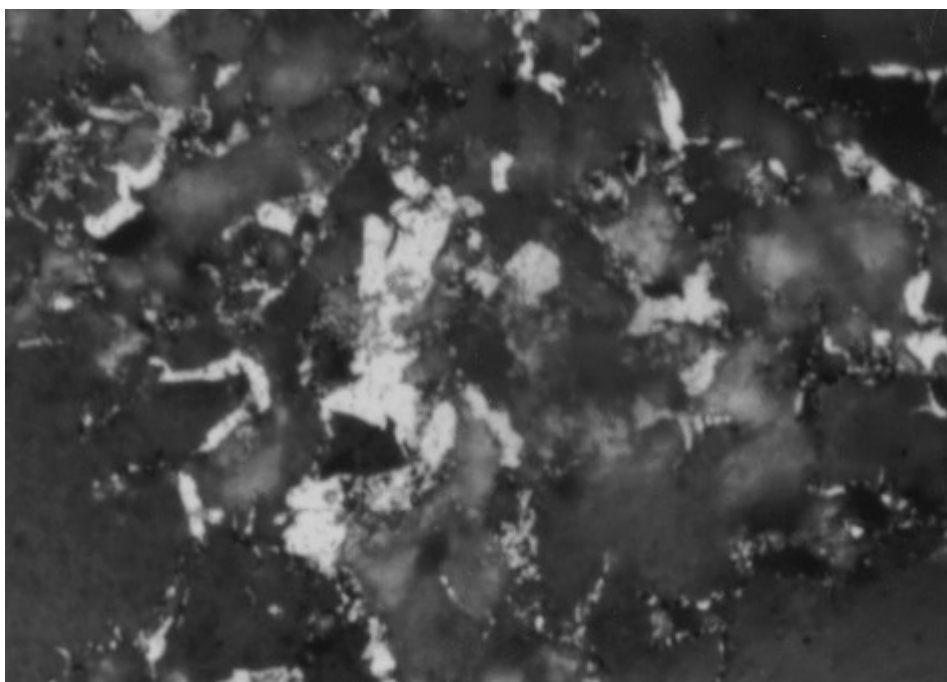


Abb. 2.27: AF 125, Metalleinbettung, Auflicht (VIS), 1000fache Vergrößerung

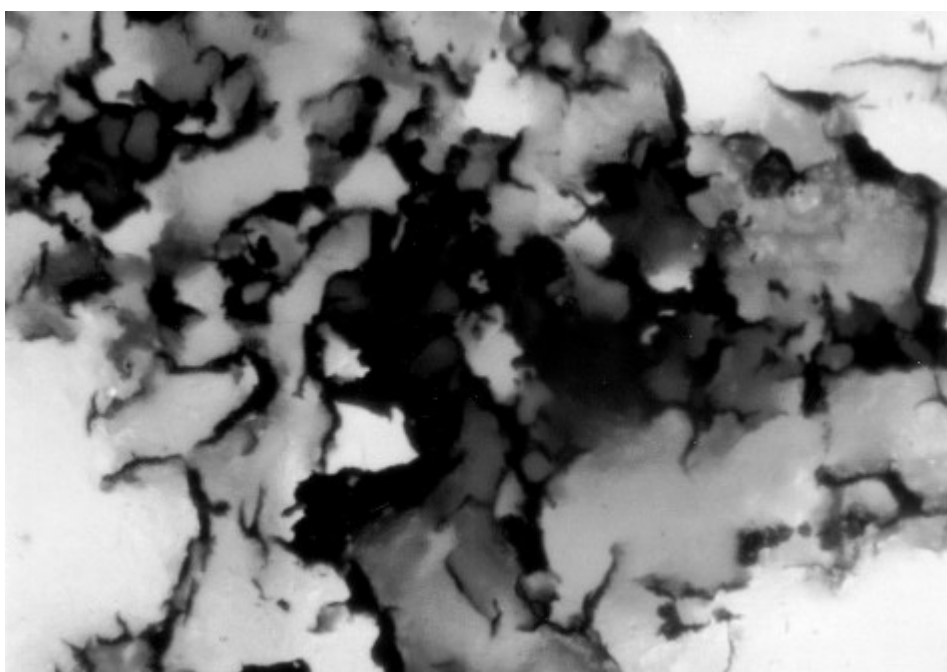


Abb. 2.28: AF 125, Metalleinbettung, Auflicht (UV), 1000fache Vergrößerung

Die Abbildungen 2.27 und 2.28 zeigen denselben Ausschnitt einer nach der Metalleinbettungsmethode erstellten Probe. Abbildung 2.27 zeigt eine 1000fache Vergrößerung im normalen Auflicht (VIS). Das in die Poren eingedrungene Metall reflektiert hell bis weißglänzend. Metall ist nicht transparent, weshalb gesicherte Informationen über die Ebene der angeschnittenen Poren vorliegen. Das an sich transparente SiO_2 -Gerüst zeigt dagegen noch unregelmäßige Farbverläufe. Diese beruhen auf diffus reflektierendem Metall in tieferen Schichten. Die Abbildung 2.27 eignet sich bereits für ein Bildaufnahmeverfahren wie es für Computeranwendungen durchgeführt werden muß. Über die Vorgabe von Schwellenwerten und zusätzlichen Algorithmen [44], [65] ließe sich bereits ein ziemlich gutes, binärisiertes Schwarz/Weiß-Abbild erzeugen, welches dann das Makroporensystem repräsentiert.



Abb. 2.29: AF 125, Harzeinbettung, Schräglicht (VIS), 1000fache Vergrößerung

Das eingebettete Material wurde zuvor noch einer weiteren Präparation unterzogen. Es wurde mit einem durch UV-Licht zum Leuchten anregbaren Farbstoff vorbehandelt. Bestrahlt man die Probe mit UV-Licht, so leuchtet das SiO_2 -Gerüst aus der Tiefe der Probe heraus (Abb. 2.28). Das Metall reflektiert dagegen nur das für das menschliche Auge (und den Film) unsichtbare UV-Licht. Es erscheint daher schwarz. Überlagert man die Informationen aus beiden Aufnahmen, so läßt sich zusätzliche Bildinformation errechnen. Poren an der Oberfläche können präzise bestimmt und Schleif- und Imprägnierartefakte rechnerisch ausgeschlossen werden.

Eine weitere Visualisierungsmöglichkeit ergibt sich im Auflicht (VIS) bei Einsatz von polarisiertem Licht. Metall polarisiert Licht nicht, wohl aber manche Probenbestandteile (Beimischungen) oder aber Schleifmaterialien, die als Artefakt in der Oberfläche vorhanden sind. So lassen sich weitere Erkenntnisse gewinnen.

Zum Vergleich ist noch die Abbildung 2.29 wiedergegeben. Sie zeigt eine in Harz eingebettete AF 125-Probe. Strukturen des Porensystems sind kaum auszumachen. Allerdings zeigen sich erhabene kleine Inseln. Diese befinden sich oft am Anfang bzw. Ende von Poren. Die Inseln entstehen vermutlich durch härtere beigemischte Bestandteile in den Perlen. Manche Hersteller von porösen Materialien setzen den Lösungen beim Herstellungsprozeß Pulver zu. Möglicherweise ist das hier ebenfalls der Fall. Durch die Beimischung von feinen Pulvern läßt sich die mechanische Stabilität von Trägern steigern, da entstehende Risse oft an den Einschlüssen enden. Sind die Pulver der härteste Bestandteil, werden sie am langsamsten abgetragen, wenn das Imprägniermittel (Harz) weicher ist.

Bei Materialien wie AF 125 kommen die Vorteile der Metalleinbettung bei der Visualisierung voll zum Tragen. Zwar erbringen Aufnahmen von in Harz eingebetteten Proben wie 2.29 auch interessante Informationen (s.o.), aber mit der Metalleinbettungsmethode läßt sich verhältnismäßig einfach ein zweidimensionales Abbild des Makroporensystems erstellen. Damit ist das Porensystem bereits charakterisierenden, mathematischen bzw. computergestützten Algorithmen zugänglich. Zu derartigen Untersuchungen sei hier auf die Arbeiten [44], [46] und [65] verwiesen. In diesen Arbeiten wird aber auch der Schritt in die dritte Raumrichtung untersucht. Wird eine Abfolge von Schlißbildern bekannten Abstandes überlagert, so läßt sich daraus mit geeigneten mathematischen Algorithmen ein dreidimensionales Abbild des Porensystems generieren.

2.5 Charakterisierung durch digitale Bildverarbeitung

In einer Reihe von Arbeiten wurden Methoden bzw. Computeralgorithmen entwickelt, um aus digitalen Bildern poröser Systeme ebenfalls die bereits „klassisch“ ermittelbaren Parameter zu gewinnen. Zu nennen sind insbesondere die Arbeiten von MAHLER [44], MENZEL [46] und SCHARFENBERG [65], in denen anhand von realen Porensystemabbildungen, hergestellt wie vorhergehend beschrieben, Berechnungen durchgeführt wurden. Von GOTTSLEBEN [21] wurden zusätzlich an Modellsystemen Berechnungen vorgenommen.

Als in weiten Teilen bestimmbar erwiesen sich bisher die folgenden Größen:

2-D Rekonstruktion

- Erreichbare Porosität
- Mittlerer Porendurchmesser
- Mittlere Porenkoordinationszahl bzw. Vernetzungsgrad
- Hohlraumweiten- bzw. Porenradienverteilung

3-D Rekonstruktion

- Fraktale Dimension
- Permeabilität
- Lokale und effektive Diffusionskoeffizienten
- Auswirkungen des Porensystems auf den Diffusionskoeffizienten
- Erreichbarkeitsfunktion bei unterschiedlichen Ablagerungen

In Bezug auf SLP-Systeme ist insbesondere der letzte Punkt von Bedeutung. SCHARFENBERG beschreibt in seinen Untersuchungen [65] zur Strukturermittlung poröser Systeme einen Algorithmus, mit dessen Hilfe er die Einlagerung von Substanzen und deren Auswirkungen auf die Erreichbarkeitsfunktion $R(q)$ berechnet hat (vgl. auch Gleichung 2.4, S. 21).

Lagern sich Substanzen in einem Porensystem ab, so ist von einer Verengung der Porenräume auszugehen. Zusätzlich werden einige Transportwege vollständig blockiert. Ein Teilchentransport kann dann nur über Umwege des noch freien Gasraums ablaufen (Abb. 2.8, S. 19). Es ist aber möglich, daß trotz freien Gasraums keine durchgängigen Wege für einen Teilchentransport existieren. Es ist ein quasi geschlossenporiges System entstanden und der kritische Beladungsgrad q_c (Gleichung 2.5, S. 22) überschritten worden. Diesem

kommt gerade in SLP-Systemen eine große Bedeutung zu, wie bereits die Untersuchungen zur SLP-Katalyse belegt haben.

SCHARFENBERG beschreibt zwei unterschiedliche Ablagerungsmechanismen, für die er Berechnungen durchgeführt hat.

- Es erfolgt eine Ablagerung vergleichbar der Coke-Bildung in einem Crack-Katalysator. Die Ablagerung erfolgt an verschiedenen Stellen der inneren Phasengrenzfläche (vgl. Abb. 2.30).
- Die Ablagerung erfolgt gleichmäßig als Film auf der inneren Oberfläche. Der Algorithmus ist angelehnt an das Quellverhalten von Tonen. Bei diesen bilden sich stabile Filme aus (vgl. Abb. 2.31).

Leider ist keiner der beiden Algorithmen vollständig auf die Ausbildung von Flüssigkeitsfilmen in SLP-Systemen übertragbar. Schon SCHARFENBERG bemerkt dazu, daß bei SLP-Systemen ab einem kritischen Beladungsgrad die Filme instabil werden ([65], S. 76). In diesem Fall bilden sich Flüssigkeitsbrücken durch Kapillarkräfte aus (vgl. Pfropfenbildung in Abb. 2.8, S. 19). Eine Simulation derartiger Mechanismen ist deutlich komplexer als die vorgestellten Fälle, da Eigenschaften wie Viskosität, Dampfdruck und Benetzungswinkel einen erheblichen Einfluß ausüben. Die Ergebnisse von SCHARFENBERG geben aber trotzdem einen guten Eindruck der Situation ab.

Auf der Abszisse der Abbildungen 2.30 und 2.31 ist die relative Restporosität p_{Rest} aufgetragen. Eine Restporosität von Eins entspricht gerade einem Flüssigkeitsbeladungsgrad von Null, so wie umgekehrt 100% Beladung gleich einer Restporosität von Null ist.

$$p_{\text{Rest}} = \varepsilon(q) / \varepsilon(0) = 1 - q \quad (2.17)$$

$\varepsilon(q)$ Porosität beim Beladungsgrad q ; $\varepsilon(0)$ erreichbare (zugängliche) Porosität

Auf der Ordinate ist die Erreichbarkeitsfunktion $R(q)$ aufgetragen. Sie ist definiert als das Verhältnis des von außen zugänglichen Porenvolumens bei einem Beladungsgrad q zum zugänglichen Porenvolumen bei $q=0$. Es gilt:

$$R(q) = \varepsilon_{\text{err}}(q) / \varepsilon(0) \quad (2.18)$$

$\varepsilon_{\text{err}}(q)$ erreichbare Porosität beim Beladungsgrad q

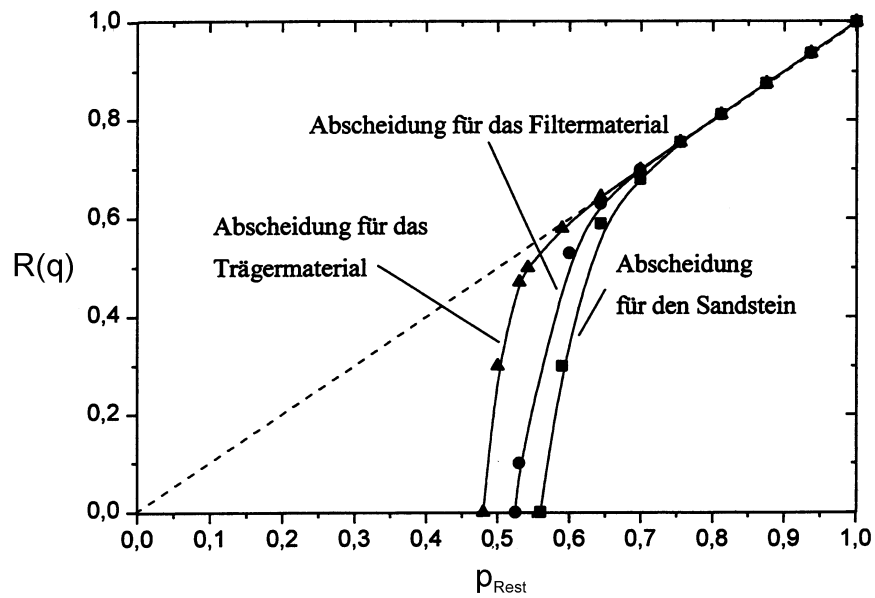


Abb. 2.30: Erreichbarkeit $R(q)$ des Porensystems für unterschiedliche Materialien und Beladungsgrade bei Ablagerung nach dem Coke-Mechanismus. [65] S. 83

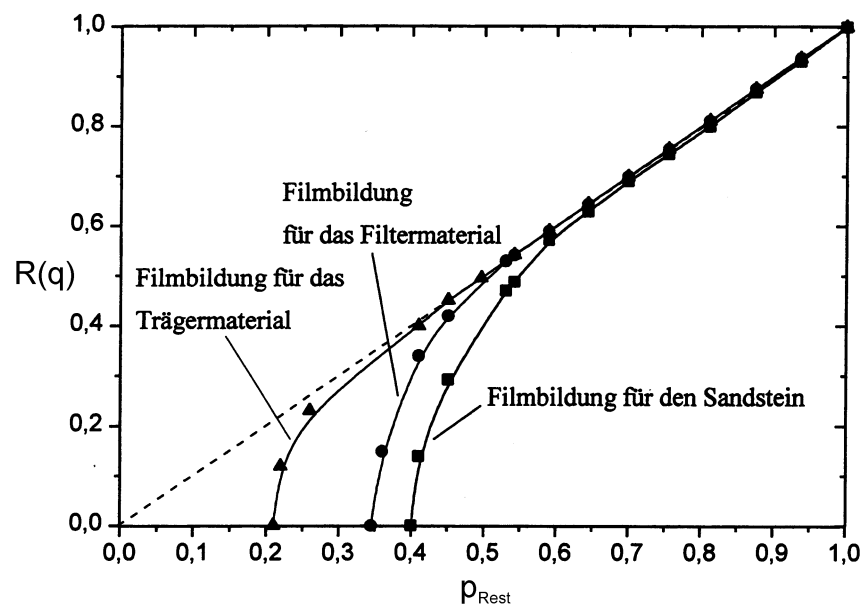


Abb. 2.31: Erreichbarkeit $R(q)$ des Porensystems für unterschiedliche Materialien und Beladung mit Flüssigkeiten unter Ausbildung von stabilen (!) Filmen. [65] S. 82

2.6 Wirbelschichttechnologie

2.6.1 Allgemein

Wirbelschichten, auch Fließbetten genannt, werden seit den 20er Jahren eingesetzt; zuerst zur Brennstoffvergasung (Winkler-Generator 1921), später (40er Jahre) in der Petrochemie für Crack-Prozesse. In einem Wirbelschichtreaktor wird ein feinkörniges Schüttgut (Durchmesser meistens 0,02 bis 6 mm) von unten angeströmt bis es aus einem ruhenden (Festbett-) in einen schwebenden (Wirbelbett-) Zustand übergeht. Der Punkt, an dem das Fest- in ein Wirbelbett übergeht, wird Lockerungspunkt genannt und ist erreicht, wenn die Widerstandskraft der Gasströmung auf die Teilchen des Bettes der Gewichtskraft aller Teilchen entspricht. Er ist relativ einfach zu bestimmen durch Messen des Druckabfalls über das Bett bei gegebener Gasgeschwindigkeit. Typisch ist die Ausbildung einer durch Teilchenverhakelung verursachten Hysterese am Lockerungspunkt (vgl. Kapitel 4.1.1, S. 86).

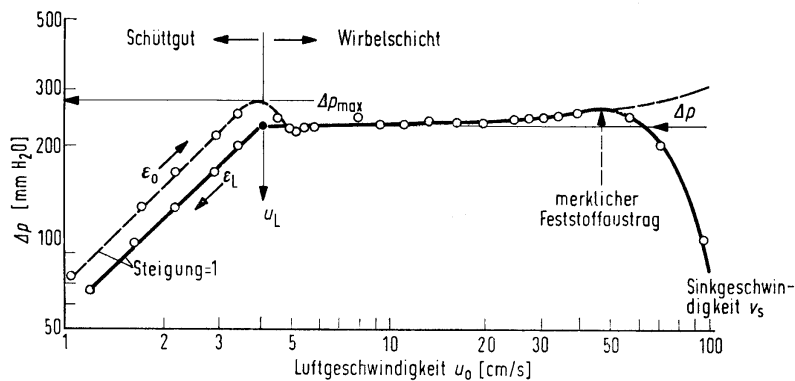


Abb. 2.32: Auftragung des Druckabfalls Δp gegen die Strömungsgeschwindigkeit u_0 ; Ausbildung eines Hystereseverlauf am Lockerungspunkt u_L ; ULLMANN [74], Band III, S. 439

Quantitative Aussagen über Wirbelschichten erhält man nach der erweiterten Ergun-Gleichung ([19], S. 22; [34], S. 278 und [74], Bd. III, S. 438). Diese erlaubt Aussagen über die Lockerungsgeschwindigkeit und den Druckverlust einer Wirbelschicht. Am Lockerungspunkt gilt:

$$\Delta p = (1 - \epsilon) H_L g (\rho_K - \rho_F) \quad (2.19)$$

$$\Delta p = \left(\frac{150 (1 - \epsilon)}{Re_K} + 1,75 \right) \frac{H_L}{d_K} \frac{1 - \epsilon}{\epsilon^3} \rho_F u_0^2 \quad (2.20)$$

$$Re_K = d_K u_0 / \nu \quad (2.21)$$

Δp : Druckdifferenz; ε : Porosität der Schüttung; H_L : Betthöhe; g : Gravitationskonstante; ρ_K : Dichte der Körner; ρ_F : Dichte des Fluids; d_K : Korndurchmesser; u_0 : Leerrohrgeschwindigkeit; Re_K : Reynolds-Zahl

Gleichung 2.19 gilt vorwiegend für stark expandierte Wirbelschichten mit großen Teilchenabständen. Für gering expandierende Wirbelschichten haben sich empirische Gleichungen bewährt.

Einen Überblick zu Wirbelschichten liefert das auf einer Entwicklung von REH [58] basierende Diagramm in Abb. 2.33. Es erlaubt ungefähre Aussagen über die Betriebszustände und basiert auf der Annahme, daß alle Teilchen kugelförmig sind. Eingearbeitet ist die Teilchen-Klassifizierung nach GELDART (siehe unten).

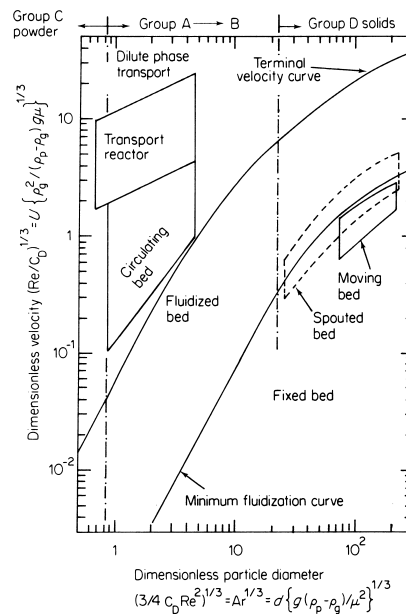


Abb. 2.33: Zustandsdiagramm für Gas-Feststoffwirbelschichten mit Einteilung ihrer mittleren Betriebspunkte und Berücksichtigung der Geldart-Klassen nach GRACE aus GELDART [19].

Wirbelbetten bilden Blasen und Kanäle, sie stoßen oder bilden in sich abgeschlossene lokale Bereiche aus (vgl. auch Kapitel 4.3.4). Damit ist das bis heute ungelöste Problem der Skalierung von Labor- über die Technikums- bis zur Großanlage verbunden: Wirbelschichten sind nicht berechenbar.

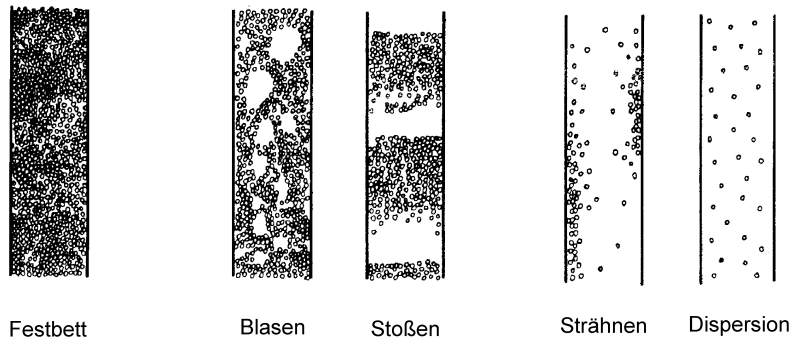


Abb. 2.34: Unterschiedlich ausgeprägtes Verhalten von Wirbelbetten; ULLMANN [74], Band IV, S. 573

Dennoch ist der Einsatz einer Wirbelschicht für manche Anwendungen vorteilhaft. So kann Wirbelgut mit einem weiten Korngrößenspektrum eingesetzt werden, dem auch ein hoher Feinanteil zugesetzt sein darf. Wirbelschichten sind in erster Näherung als gradientenfrei anzunehmen und bieten damit besonders für thermische Prozesse Vorteile; so ist bei ihnen ein sehr guter Wärmeaustausch gegeben. Die Einschätzung des Stoffaustausches in der Literatur als ebenfalls sehr gut muß dagegen kritisch betrachtet werden: Der Stoffübergang ist keineswegs so intensiv untersucht worden wie der Wärmeübergang. Wenn genauere Untersuchungen gemacht wurden, so betreffen sie oft Spezialfälle, wie z. B. homogene Wirbelschichten. In einer homogenen Wirbelschicht liegt eine quasi konstante Feststoffkonzentration innerhalb des Wirbelbettes vor; es existieren keine Gasblasen. Derartige Wirbelschichten versucht man über Diffusionsmodelle zu beschreiben. Heterogene Wirbelschichten sind dagegen weit häufiger anzutreffen. Dabei wird von einer Aufteilung des Gasstroms in zwei Phasen, in die Suspensions- und die Blasenphase, ausgegangen. In der Suspensionsphase liegt der Feststoff fein verteilt vor, während die Blasenphase ihrem Namen entsprechend aus Gasblasen besteht, die im wesentlichen keinen Feststoffanteil enthalten.

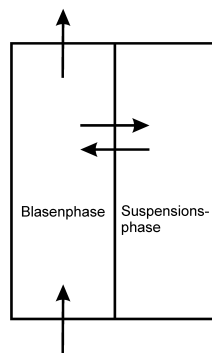


Abb. 2.35: Zweiphasenmodell; Stoffaustausch zwischen Suspensionsphase und Blasenphase

Der Stoffübergang erfolgt zuerst vom Feststoff auf die Suspensionsphase (auch Emulsionsphase genannt) und von dieser schließlich auf die Blasenphase (Abb. 2.35). Diese als Zweiphasen- oder Blasenmodell bezeichnete Theorie über die im Inneren eines Wirbelbettes ablaufenden Vorgänge wurde noch um eine dritte Phase erweitert [39]. Diese dritte Phase bildet sich um die Blasen herum. Sie zeigt einen geringeren Feststoffanteil als die Suspensionsphase und wird als *Wake* bezeichnet. Die Austauschvorgänge zwischen den Phasen sind kompliziert, wobei der Austauschfläche eine besondere Bedeutung zukommt. Die Größe der Austauschkoefizienten läßt sich bisher nicht berechnen, sondern nur über empirisch ermittelte Zusammenhänge abschätzen (vgl. Kapitel 4.3.4).

Von RICHARDSON und SZEKELY [59] wurden die Gleichungen 2.22 und 2.23 für eine schnelle Abschätzungen des Stoffübergangs mittels Sherwood-Zahl publiziert - vergleiche dazu auch die Abb. 4.35 auf Seite 147, die die Änderung der Sherwood-Zahl Sh_K bei unterschiedlicher Reynolds-Zahl Re_K graphisch wiedergibt.

$$Sh_K = 0,374 Re_K^{1,18} \quad \text{für } 0,1 < Re_K < 15 \quad (2.22)$$

$$Sh_K = 2,01 Re_K^{0,5} \quad \text{für } 15 < Re_K < 250 \quad (2.23)$$

Zum Einstieg in die Materie sei z.B. auf ULLMANN [75], [74], [73] GUPTA und SATHIYAMOORTHY [22] und GELDART [19] verwiesen.

2.6.2 Geldart - Klassifizierung

Um zumindest Erfahrungswerte für das Scale-Up und die Modellierung von Wirbelschichten nutzen zu können, wurde von GELDART [19] eine Klassifizierung auf Basis empirischer Daten zum Fluidisationsverhalten von Pulvern aufgestellt. Das Schema ist in Abbildung 2.36 auf S. 65 wiedergegeben. Pulver werden bei Geldart in die vier Klassen A bis D eingeteilt. Der Übergang zwischen diesen Klassen ist allerdings nicht so scharf abgegrenzt, wie es die Grafik vermuten lassen könnte.

- Klasse A:**
- geringe Korngröße bei möglichst niedriger Dichte
 - oberhalb des Lockerungspunktes tritt eine merkliche Expansion des Bettes auf
 - Gasblasengeschwindigkeit ist höher als Zwischenraumgasgeschwindigkeit
 - es wirken starke Kohäsionskräfte
 - steigende Betthöhe oberhalb des Wirbelpunktes; abnehmend bei einsetzen der Blasenbildung
 - eine auftretende mittlere Blasengröße ist über die Korngrößenverteilung bzw. über die mittlere Korngröße beeinflussbar

- Klasse B:** - charakteristische Daten:

$$60 \mu\text{m} < d_p < 500 \mu\text{m} \quad \text{bei } r_p = 4 \text{ g/cm}^3$$

$$250 \mu\text{m} < d_p < 100 \mu\text{m} \quad \text{bei } r_p = 1 \text{ g/cm}^3$$

- Blasenbildung mit einsetzender Fluidisierung
- vernachlässigbare Teilchenwechselwirkungen
- geringe Bettexpansion; Bett kollabiert sehr plötzlich bei Gasschwankungen
- Blasengeschwindigkeit höher als Zwischenraumgeschwindigkeit
- Blasengröße ist nicht über die Partikel-Radienverteilung zu beeinflussen

- Klasse C:**
- hohe Zwischenpartikelkräfte; schwer zu fluidisieren
 - Bett wird wie ein Kolben in einem Zylinder als ein Block gehoben
 - Verwirbelung/Fluidisierung nur unter Einsatz eines Rührers etc.
 - starke Neigung zu Kanalbildung

- Klasse D:**
- große Teilchen; hohe Dichte
 - mit Ausnahme der größten Gasblasen ist die Blasengeschwindigkeit geringer als die Zwischenraumgasgeschwindigkeit; Bypassbildung: Gas tritt unten in Blasen ein und tritt oben wieder aus.
 - schlechtes Durchmischungsverhalten; evtl. Segregation von Teilchen

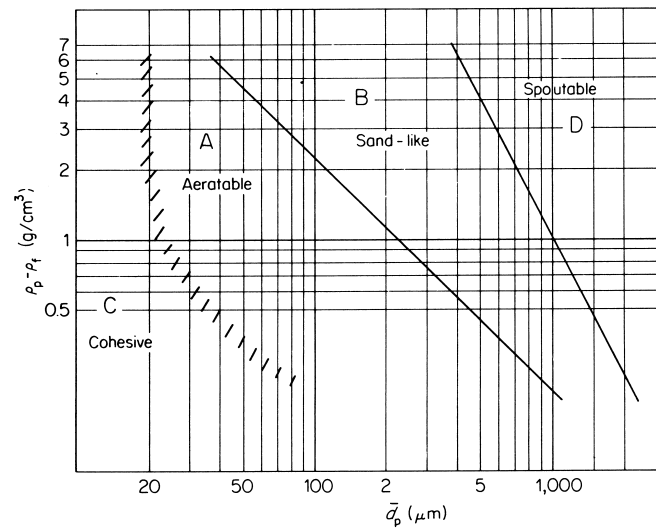


Abb. 2.36: Geldart-Diagramm: Klassifizierung von Pulvern nach ihren Wirbelschicht-Eigenschaften unter Berücksichtigung von Teilchenradius und Teilchendichte; [19], S. 3

SLP-Partikel sind von GELDART nicht klassifiziert worden. Bei diesen werden Parameter wie Kohäsionskraft und Dichte stark mit dem Beladungsgrad verknüpft sein. Haftkräfte zwischen den Teilchen werden das Fluidisierungsverhalten wesentlich beeinflussen und damit auch die Einordnung in die Geldart-Klassen. Möglicherweise wird man das Geldart-Schema für SLP-Systeme neu entwickeln müssen.

3 Kohlendioxid-Abtrennungsverfahren

Die SLP-Sorption ist eine Variante der vielfältigen und großtechnisch eingesetzten Absorptionsverfahren. Deren Grundprinzipien sollen in diesem Abschnitt näher erläutert werden, da sie im wesentlichen auch auf die SLP-Sorption anwendbar sind. Bei den in Kapitel 4 ab Seite 85 beschriebenen Laborexperimenten wird für die SLP-Sorption ein rein chemisch wirkendes Absorbens verwendet, wie es im folgenden Abschnitt ebenfalls beschrieben wird. Es gibt allerdings im Bereich der absorptiv arbeitenden Waschverfahren eine große Zahl weiterer Verfahrensansätze. Je nach vorgegebenen Betriebsparametern muß auch ein SLP-System an die gleichen Gegebenheiten angepaßt werden. Dazu ist das Wissen über bekannte Verfahren sehr hilfreich.

3.1 Absorptive Kohlendioxid - Waschverfahren

Wie bereits in Kapitel 2.1 näher beschrieben, wird bei der Absorption von einem Absorbens (Flüssigkeit oder Feststoff) ein Absorbat (Gas oder Flüssigkeit) aufgenommen. Die Absorption ist eine spezielle Form der Sorption [17]. Alternative Techniken bzw. Verfahren zur Absorption sind z. B. die Adsorption, Kryotrennung, chemische Umwandlung in eine andere Verbindung oder Membranverfahren.

Absorptive Gasreinigungsverfahren gewinnen aufgrund der steigenden Anforderungen im Umweltschutz ständig an Bedeutung [48]. In den allermeisten Fällen wird bei großen zu reinigenden Gasmengen nur ein regeneratives absorptives Gas-Waschverfahren zur Anwendung kommen können. Häufig wird die Abreicherung von Kohlendioxid oder anderen sauren Gasen bis auf einen geringen Anteil angestrebt. Umgekehrt soll bei der anschließenden Regenerierung das entfernte CO₂ in möglichst reiner Form zurückgewonnen werden, um es für technische Zwecke weiter zu verwenden. Bei absorptiven Reinigungsverfahren kann dies einen großen Arbeits- und Kostenaufwand verursachen.

Den klassischen Absorptionswäschen ist der folgende, in Abbildung 3.2 dargestellte Grundaufbau gemein. Das Rohgas muß immer mit dem Absorbens in direkten Kontakt gebracht werden. Dazu läßt man es von unten in einen Reaktor hinein und strömt es entgegen dem Absorptionsmittelstrom nach oben zum Reaktorkopf. Bei der Konstruktion ist man bestrebt, durch verschiedene technische Vorkehrungen, wie das Einbringen von Schüttungen oder durch Sprühverfahren, eine möglichst große Austauschfläche zu erzie-

len. In diesem Zusammenhang ist der Vergleich zur inneren Oberfläche von SLP-Sorbentien pro Reaktorvolumen interessant. Der Reaktor eines Waschverfahrens nimmt für die gleiche Austauschfläche wie bei einem SLP-System ein viel größeres Raumvolumen ein. Das Rohgas gibt sein CO_2 an die Waschlösung ab und verläßt den Reaktor. Dieser Vorgang findet bei möglichst niedrigen Temperaturen statt, um eine hohe Absorptionsrate zu erzielen. Das beladene Absorbens wird darauf durch einen Wärmetauscher vorgewärmt und dem *Strippgas* entgegengeströmt – wie auf der Absorptionsseite. Die Desorption findet zur Gleichgewichtsverschiebung bei erhöhter Temperatur statt. Dabei wird oft zusätzlich *geflasht*, wobei durch die Druckabsenkung die Gleichgewichtslage noch weiter verschoben wird. Es wird zwischen chemisch und physikalisch wirkenden absorptiven Waschverfahren unterschieden:

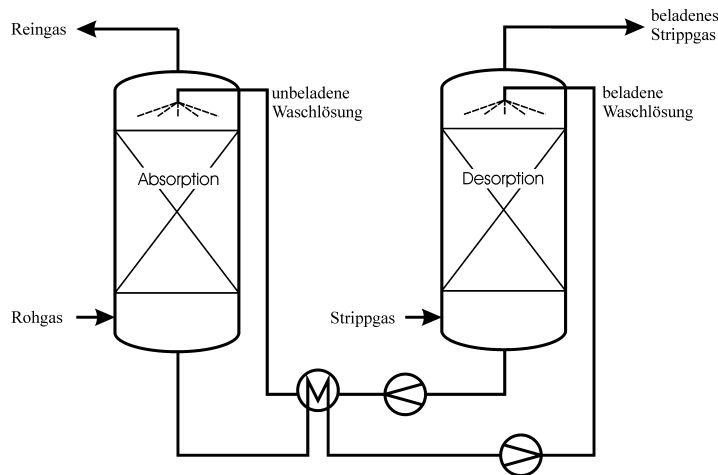


Abb. 3.1: Grundschemata absorptiver Waschverfahren.

Chemische Waschverfahren

Bei den chemischen Wäschen geht die zu entfernende Komponente mit dem Waschmittel oder einem seiner Bestandteile eine chemische Bindung ein. In der Konsequenz vermögen chemische Absorptionsverfahren selektiv zu arbeiten. Auf Basis des zugrunde liegenden stöchiometrischen Verhältnisses liegt ein direkt proportionales Verhältnis zwischen Absorbensmenge und Absorbat- (Schadgas-)Menge vor [27]. Ein Vorteil der chemischen Wäsche ist die hohe Reaktivität der eingesetzten Chemikalien. So kann sogar bei CO_2 -Partialdrücken deutlich unter 1 bar eine hohe Reinheit der Gase erzielt werden [53]. Die Waschlösung muß zumeist über Erwärmung regeneriert werden. Eine Entspannungsstufe ist wegen der Gleichgewichtslage bei rein chemisch wirkenden Wäschen nutzlos, wird aber in Kombinationsverfahren (vgl. Kapitel 3.4, S. 80) genutzt.

Physikalisch wirkende Waschverfahren

Bei physikalischen Waschverfahren ist der Entspannungsschritt (*flashen*) der hauptsächlich genutzte Desorptionsprozeß [28], [24]. Das absorbierte Gas geht ohne Ausbildung einer chemischen Bindung bei der Absorption in Lösung. Dieser Prozeß ist im Fall hoher CO₂-Partialdrücke und niedriger Absorptionstemperaturen vorteilhaft anzuwenden. Es liegt ein direkt proportionales Verhältnis zwischen Gasdurchsatz und Waschmittelmenge und ein umgekehrt proportionales Verhältnis bezüglich des Gasdrucks vor [27].

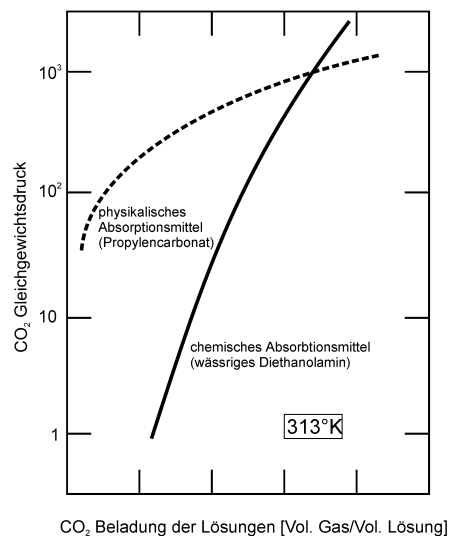


Abb. 3.2: Dampf-Flüssiggleichgewichte (qualitativ), nach ASTARITA ET AL. [2], S. 28

Abbildung 3.2 verdeutlicht das unterschiedliche Gasabsorptionsverhalten der Lösungen. Der Beladungsgrad eines Absorptionsmittels ist limitiert durch das Dampf/Gas-Flüssiggleichgewicht. Für ein gegebenes System aus Absorbens und Absorbat gibt es zu jeder Temperatur eine definierte Gleichgewichtseinstellung des Gaspartialdrucks über der Lösung bzw. des Beladungsgrades des Waschmittels. Mathematisch kann dieses Gas-Flüssiggleichgewicht wie folgt ausgedrückt werden:

$$p^* = f(T, y) \quad (3.1)$$

Des Weiteren zeigt die Abbildung 3.2 zwei typische Gas-Flüssiggleichgewichte. Da der Druck in einem Absorptions-Desorptions-Kreislauf über mehrere Dekaden variieren kann, ist der CO₂-Partialdruck logarithmisch aufgetragen. Die Aufnahme von Kohlendioxid ist dagegen linear wiedergegeben. Im Bereich niedriger Drücke wird von der chemisch wirkenden wässrigen Diethanolaminlösung (DEA) deutlich mehr CO₂ aufgenommen als vom Propylencarbonat – vgl. dazu die in Kapitel 4 beschriebenen Experimente

mit dem zu DEA chemisch verwandten Monoethanolamin. Mit zunehmendem Druck nimmt die Aufnahmekapazität aber nur relativ mäßig zu. Dies ist damit zu erklären, daß gemäß der Stöchiometrie das Absorbens verbraucht wird. Mit steigendem Druck addiert sich zum chemisch wirkenden DEA die physikalische Absorptionskapazität des Wasser in der Lösung. Das Wasser hat allerdings bei höheren Drücken ein gegenüber Propylencarbonat vergleichsweise geringes Löslichkeitsvermögen für CO₂. Bei Propylencarbonat steigt im Bereich hoher Drücke (um 14 bar) die Aufnahmekapazität mit einer geringen Druckzunahme weit stärker an als dies bei der wäßrigen DEA Lösung der Fall ist. Schließlich schneiden sich beide Gleichgewichtskurven sogar.

Aus diesem Verhalten läßt sich der Schluß ziehen, daß je nach Anwendungssituation das Absorbens bedarfsgerecht ausgewählt werden kann. Liegt ein Rohgas bei hohem Druck vor, wird man ein physikalisch absorbierendes Lösungsmittel wählen. Es muß dann wenig Kompressionsarbeit in der Anlage aufgewandt werden. Auch die Desorption kann über Entspannung des Absorbens ohne erhöhten Energieaufwand kostengünstiger betrieben werden. Mit physikalisch wirkenden Absorptionsmitteln allein läßt sich allerdings der benötigte Abreicherungsgrad oft nicht erreichen, so daß man zu Kombinationsverfahren ausweicht.

Chemisch wirkende Absorbentien werden verwendet, wenn Kosten für Kompressionsarbeit und Hochdrucktechnik im Betrieb ausschlaggebend sind. Wenn extrem geringe CO₂ Gehalte im ppm Bereich gefordert sind, ist ein chemisches Absorbens den rein physikalisch lösenden Verfahren überlegen. Es bietet sich daher an, beide Verfahren zu kombinieren, z. B. durch eine Reihenschaltung eines physikalischen und eines chemischen Waschprozesses. Teilweise werden auch Lösungen physikalisch und chemisch wirkender Substanzen verwendet.

Über die Auslegung eines Verfahrens entscheiden noch weitere Parameter. So spielt bei der Absorption sogenannter saurer Gase das Korrosionsverhalten der Absorbentien eine große Rolle. Je nach Ausgangssituation ergeben sich hohe Investitionskosten für die Unterhaltung der Anlagen, da Korrosionsschäden beträchtliche Ausmaße annehmen. Um diese zu minimieren, müssen bei Einsatz einiger Absorptionslösungen teure Sonderstähle, Wandauskleidungen etc. eingesetzt werden. Selbst bei günstiger Wahl der Parameter Temperatur, Stahlorte, Wassergehalt, CO₂ und H₂S Konzentration in der Waschlösung liegen die Abtragraten im Bereich eines ¼ mm pro Jahr. Eine Auflistung von Untersuchungen dazu wurde von KOHL und RIESENFELD [38] aufgestellt. Wie wichtig Vorexperimente sind, mag ein Beispiel verdeutlichen: Bei dem normalerweise gut geeigneten

Monel-Metall ergab sich in Experimenten von LANG und MASON [40] bei 115,5°C und Sättigung mit einem 1:1 Gemisch aus CO₂ und H₂S bei 20%iger Alkanolaminlösung eine Abtrage rate von 3,5 mm im Jahr! Dies ist ein Extremwert, der aber die Bedeutung von sorgfältigen Vorexperimenten verdeutlicht. Nach Informationen aus der Literatur sind wohl Synergieeffekte für diese Extremwerte verantwortlich. Diese treten besonders bei Gemischen aus mehreren Gasen auf, die alle von der Waschlösung aufgenommen werden. Zur Korrosionsvermeidung werden den Lösungen daher Inhibitoren zugesetzt, die allerdings unter Umweltgesichtspunkten oft als problematisch einzustufen sind.

3.2 Chemische Absorptionsverfahren

Aminwäschen

Zahlenmäßig am häufigsten werden Aminwäschen zur Abtrennung saurer Gase wie CO₂ und H₂S verwendet ([2] S. 8). Es werden überwiegend die wässrigen Lösungen der folgenden Alkanolamine angewandt. Es gibt alternative Varianten, in denen das Wasser z. B. durch Glycol ersetzt wird.

Chemische Absorptionsmittel

Amin	MEA	DEA	TEA	MDEA	DGA
CAS-Nr.	141-43-5	111-42-2	102-71-6	105-59-9	929-06-6
Summenformel	C ₂ H ₇ NO	C ₄ H ₁₁ NO ₂	C ₆ H ₁₅ NO ₃	C ₅ H ₁₃ NO ₂	C ₄ H ₁₁ NO ₂
Molmasse [g/mol]	61,08	105,14	149,19	119,16	105,14
Dichte [g/ml]	1,02	1,09	1,12	1,04	1,06
Siedepunkt (1013 hPa) [K]	443	542-544	Zersetzung ab 608; 633*	520	125-131 bei 40 hPa
Dampfdruck (293 K) [Pa]	700 479,9*	133*	2		
Schmelzpunkt [K]	283	301	294	252	
Löslichkeit in H ₂ O	unbegrenzt	unbegrenzt	unbegrenzt	unbegrenzt	
Verdampfungswärme [kJ/kg]	963 826,8*	670,8*	535,7*	519,4*	510,3*
MAK [ml/m ³] [mg/m ³]	3 8				

Tabelle 3.1: Mit * gekennzeichnete Daten sind von KOHL und RIESENFELD [38], nicht gekennzeichnete aus MERCK [47] entnommen. Für MEA siehe auch Tabelle 4.4, S. 97.

Strukturformeln

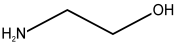
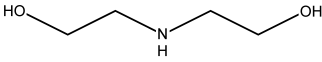
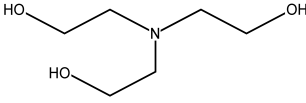
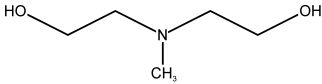
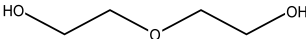
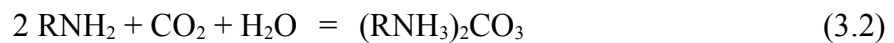
MEA Monoethanolamin (2-Aminoethanol)	
DEA Diethanolamin Bis(β-hydroxyethyl)-amin	
TEA Triethanolamin Tris(2-hydroxyethyl)-amin	
MDEA N-Methyldiethanolamin N-Methyl-2,2'-iminodiethanol	
DGA 2-(2-Aminoethoxy)-ethanol	

Tabelle 3.2: Strukturformeln einiger chemisch wirkender Absorbentien

Die genannten Alkanolamine reagieren mit den sauren Gasen Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff reversibel nach dem folgendem Schema. Die Substanzen werden dabei meistens in wäßriger Lösung eingesetzt:

Kohlendioxid



Schwefelwasserstoff



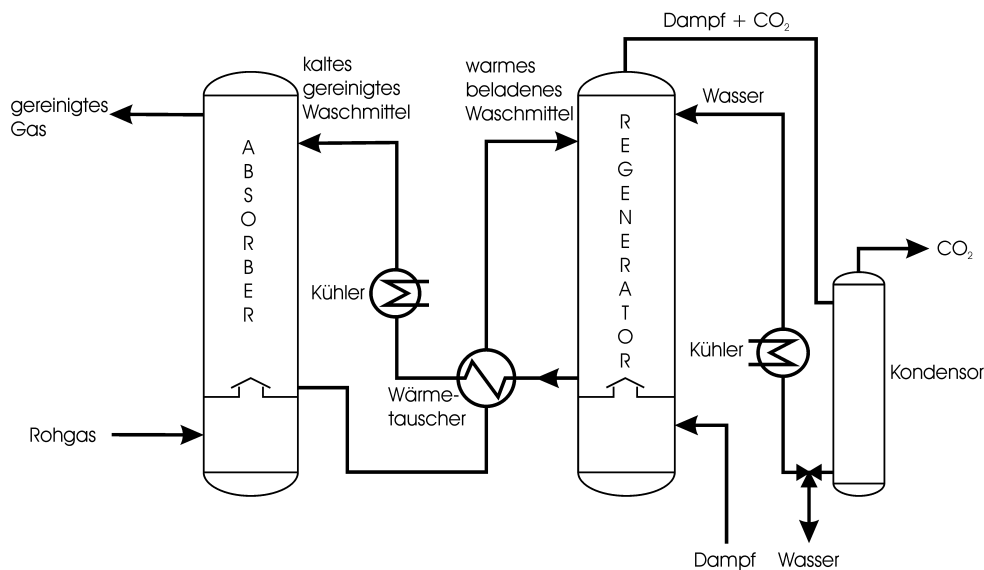


Abb. 3.3: Grundschemata einer Aminwäscheranlage

Das Anlagenschema eines Aminwäschers ist dem in Abbildung 3.2, S. 69 ähnlich. Die gekühlte Waschlösung tritt von oben in den Absorber ein und durchläuft die Packung bzw. die Böden des Reaktors im ständigem Kontakt zum zu reinigenden Rohgas. Das Absorbieren wird am Reaktorboden abgepumpt und gelangt nach Durchlaufen eines Wärmetauschers vorgewärmt in den Regenerator. In diesem wird der mit CO_2 beladene Waschlösung heißer Wasserdampf entgegengeströmt. Aufgrund der neuen Gleichgewichtslage geht CO_2 in die Gasphase über und verläßt das System am Regeneratorkopf. Die Gasphase enthält neben CO_2 und Wasserdampf auch einen Anteil an Absorbens. Insbesondere bei Anlagen, die mit Monoethanolamin (MEA) betrieben werden, ist dieser Anteil nicht zu vernachlässigen (vgl. auch Kapitel 4.4 ab S. 156). Die Gasphase wird in einem Kondensator aufgetrennt. CO_2 wird als Gas abgeführt, Wasser und Alkanolamin scheiden sich flüssig ab und werden in den Regenerator zurückgeleitet. Das System ist so ausgelegt, daß die Alkanolaminkonzentration konstant bleibt. Bei MEA-Anlagen wird eine zusätzliche Waschstufe für die Gasphase eingebaut, um MEA- und Wassergehalt besser steuern zu können. Die regenerierte heiße Waschlösung wird am Boden abgepumpt und über den Wärmetauscher und Kühler dem Absorber erneut zugeführt.

Es sei hier bereits auf eine gewisse Ähnlichkeit zu dem im Kapitel 4.4 ab S. 156 besprochenen SLP-Sorptions-Kreislaufprozeß hingewiesen. Dort übernimmt ein Wirbelschichtreaktor die Funktion des hier eingesetzten Kondensators.

Heipottasche-Wäschen

Eine Alternative zu den Aminwaschverfahren ist die Heipottasche-Wäsche. Bei dieser wird eine wäßrige Lösung von Kaliumkarbonat eingesetzt:



Da der CO₂-Partialdruck bei diesem Verfahren aufgrund der Gleichgewichtslage im typischen Absorptionsbereich um 313 K noch erheblich ist, lassen sich CO₂-Restgehalte um 0,5 % mit einer einstufigen Anlage kaum verringern. Das Verfahren bietet sich an, wenn auf kostengünstigem Weg große Mengen an CO₂ entfernt werden sollen, aber eine Restkonzentration im ppm-Bereich nicht erforderlich ist, wie dies bei Synthesegas zumeist der Fall ist. Es können mehrere Stufen hintereinandergeschaltet werden oder man setzt zusätzlich eine Aminwäsche zur Feinreinigung ein, deren Kapazität dann allerdings deutlich geringer ausfallen darf. Die Rückreaktion wird im Bereich um 378 K gefahren, die Absorption bei ca. 313 K.

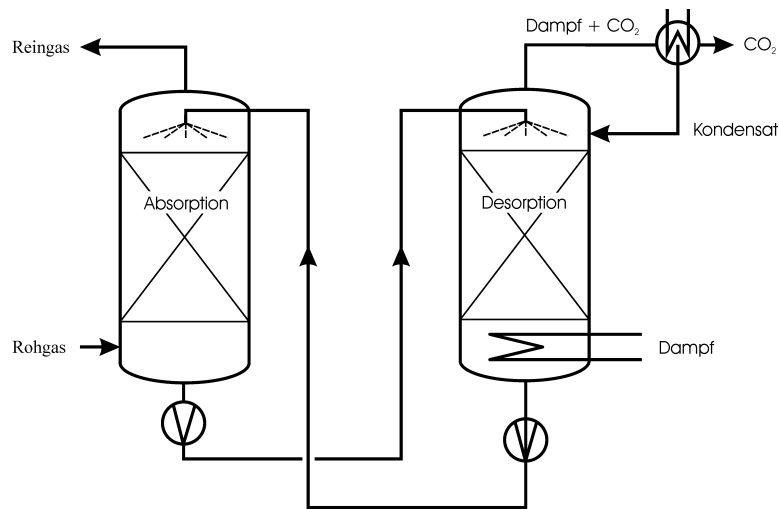


Abb. 3.4: Grundschemata einer Heipottasche-Wäsche

Von der Heipottasche-Wäsche gibt es viele Variationen. Zumeist werden der wäßrigen Kaliumkarbonatlsung Additive zugegeben, die die Aufnahmekapazität für CO₂ deutlich erhöhen sollen (Faktor 20 bis 30) und die Reaktion zusätzlich beschleunigen. Typische Zusätze sind Arsentrioxid, Vanadat, Aminborat, Aminoessigsäure und schließlich auch verschiedene Alkanolamine. Bedeutende Verfahrensvarianten sind das Vetrocoke-, Benfield- und Catacarb-Verfahren.

3.3 Physikalische Absorptionsverfahren

Die physikalischen Waschverfahren kommen in „reiner“ Form besonders für die Prozesse in Betracht, bei denen das Rohgas bereits unter hohem Druck vorliegt (etwa 7 bar und mehr). Die folgenden Verfahren besitzen technisch größere Bedeutung, wobei nur das Rectisol-Verfahren aufgrund seiner Bedeutung näher vorgestellt wird. Neben diesem wird in der Literatur noch eine Vielzahl weiterer Verfahren beschrieben. Je nach Umgebungsbedingungen (Rohgas, Reinigungsgrad, vorliegende Energie aus anderen Prozessen, etc.) werden die unterschiedlichsten Parameter geändert. Die Grundprinzipien sind aber immer gleich.

Physikalische Absorptionsmittel

Substanz	Methanol	NMP	DMPEG	Propylen-carbonat	Sulfolan
CAS-Nr.	67-56-1	872-50-4	24991-55-7	108-32-7	126-33-0
Summenformel	CH ₃ OH	C ₅ H ₉ NO	CH ₃ O(CH ₂ CH ₂ O) _n CH ₃	C ₄ H ₆ O ₃	C ₄ H ₈ O ₂ S
Molmasse [g/mol]	32,04	99,13	250	102,09	120,17
Dichte [g/ml]	0,79	1,03	1,03	1,20	126
Siedepunkt (1013 hPa) [°C]	64,5	202	>250	242	285
Dampfdruck [Pa]	532 (50°C)	1,33 (40°C)	0,01 (20°C)	0,03 (20°C)	0,035 (30°C)
Schmelzpunkt [K]	-98	-24	-23	-49	26
Löslichkeit in H ₂ O	unbegrenzt	1000 g/l	unbegrenzt	240 g/l	
Verdampfungswärme [kJ/kg]	1100				1520 (20°C)
MAK [ml/m ³] [mg/m ³]	200 270	19 80			

Tabelle 3.3: Physikalisch wirkende Lösungsmittel; Daten aus MERCK [47]

Strukturformeln

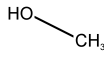
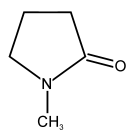
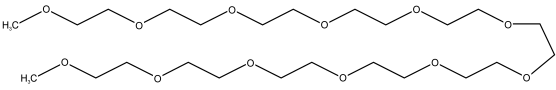
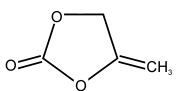

Methanol Methylalkohol	
NMP N-Methyl-2pyrrolidinon N-Methylpyrrolidin-2-on	
DMPEG Polyethylenglycoldimethylether	
Propylencarbonat 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on	
Sulfolan Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid Tetramethylsulfon	

Tabelle 3.4: Strukturformeln einiger physikalisch wirkender Absorbentien

Rectisol-Verfahren

Das Rectisol-Verfahren ist zur gleichzeitigen oder stufenweisen Entfernung typischer Verunreinigungen wie CO₂, H₂S, HCN, COS, Benzol, organische Schwefelverbindungen, Harzbildner und dergl. aus Synthesegasen entwickelt worden. Es eignet sich besonders bei hohen Schadstoffkonzentrationen. Inzwischen existieren mehrere Varianten, von denen die einfachste, bei der alle Schadstoffe gemeinsam abgetrennt werden, in Abbildung 3.7 auf S. 78 gezeigt wird. Das Rectisol-Verfahren ist relativ sparsam in bezug auf die Energiekosten. Es bietet weiterhin den Vorteil, daß das gereinigte Gas einen geringen Wassergehalt aufweist. Nachteilig ist der teure Anlagenbau, weil bei den Einsatztemperaturen und Drücken nur Sonderstähle eingesetzt werden können.

Grundlage des Rectisol-Prozesses ist das Lösungsvermögen von Methanol bei tiefen Temperaturen unter hohem Druck. Verschiedene Gase lassen sich über ihr Löslichkeitsverhalten trennen, wobei die Selektivität bei unterschiedlichen Temperaturen variiert:

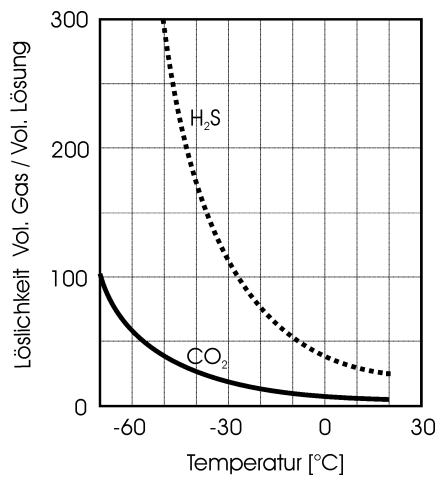


Abb. 3.5: Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit in Methanol ([38] S. 820)

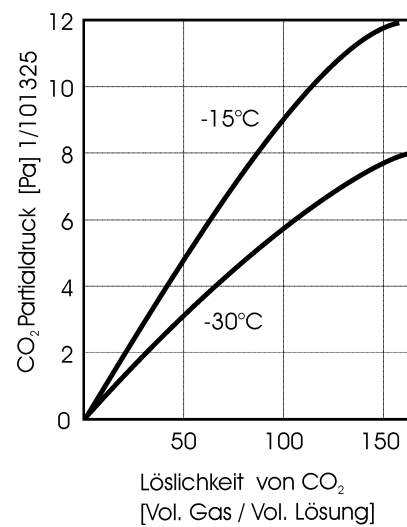


Abb. 3.6: Partialdruckabhängigkeit der Löslichkeit in Methanol ([7] S. 34)

Löslichkeit von CO ₂ und H ₂ S in Methanol			
Temperatur	Löslichkeit H ₂ S	Löslichkeit CO ₂	Selektivität H ₂ S/CO ₂
K	Vol/Vol	Vol/Vol	
263	41	8	5,1
243	92	15	6,1

Tabelle 3.5: Löslichkeiten im Vergleich; Quelle: KOHL und RIESENFELD [38], S. 822

Prozeßablauf

Das Rohgas tritt am Boden eines zweistufigen Absorbers mit einem Druck um 21 bar in das System ein. In der ersten Stufe wird das Gas mit Methanol bei einer Eintrittstemperatur von $\approx -73^\circ\text{C}$ im Gegenstrom gewaschen. Dabei gibt es den größten Teil an CO₂ und H₂S ab. Am Reaktorboden ist die Waschlösung immer noch $\approx -20^\circ\text{C}$ kalt. Das teilbeladene Methanol wird in einem ebenfalls zweistufigen Regenerator geflasht. In der ersten Stufe wird der Druck auf ca. 1 bar abgesenkt. Die Waschlösung kühlt sich dabei auf $\approx -34^\circ\text{C}$ ab. In der nächsten Stufe wird der Druck sogar auf ca. $\approx 0,2\text{bar}$ verringert. Dadurch sinkt die Temperatur auf $\approx -73^\circ\text{C}$ ab. Bei dieser Temperatur wird das Methanol wieder in die erste Stufe des Absorbers geleitet. Im zweistufigen Regenerator fallen dabei zwei unterschiedlich zusammengesetzte Gasfraktionen an. Der Prozeß kommt bis hierher ohne Heiz- oder Kühlarbeit aus. Die Desorption erfolgt allein über die Entspannung,

durch die auch die tiefen Temperaturen erreicht werden. Die zweite Stufe des Absorbers wird allerdings mit Methanol gespeist, das vorher auf $\approx -62^\circ\text{C}$ gekühlt werden muß. Dieses Methanol wäscht nun die restlichen Bestandteile aus dem Rohgas aus. Das beladene Methanol gelangt über einen Wärmetauscher in den zweiten Regenerator und wird mit Dampf über Heizschlangen im Boden des Reaktors auf $\approx 65^\circ\text{C}$ erhitzt. Dadurch werden die gelösten Bestandteile aus der Waschlösung ausgetrieben. Als Folge davon wird der „Abgasstrom“ stark mit Methanol beladen, das in einer folgenden Reinigungsstufe zurückgewonnen werden muß.

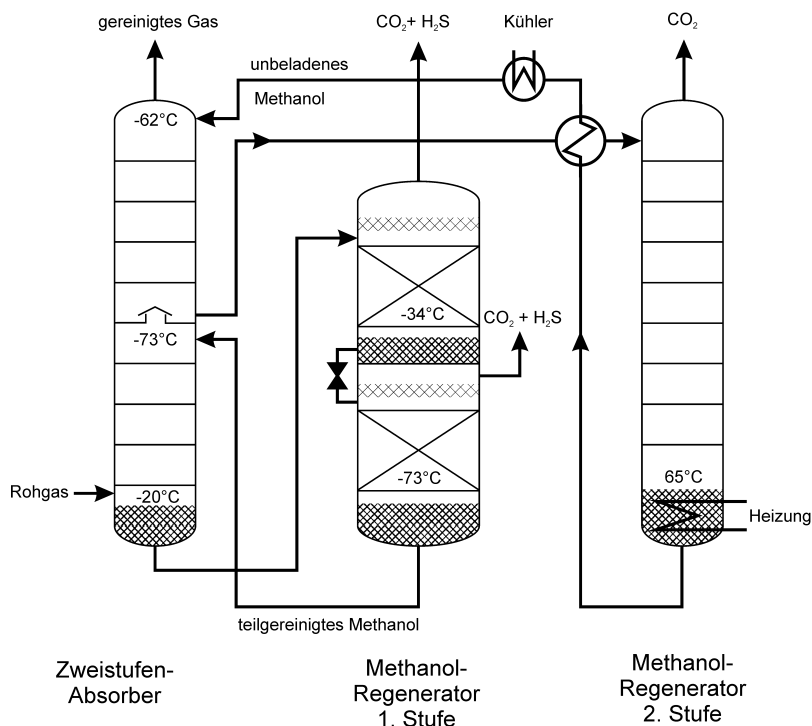


Abb. 3.7: Standard-Rectisol Prozeß (nach Lit. [38], S. 823)

Purisol-Verfahren

Das Purisol-Verfahren nutzt als Lösungsmittel N-Methyl-pyrrolidon (NMP). Eine Abtrennung insbesondere von H_2S und CO_2 erfolgt auch hier bei hohen Drücken durch das deutlich unterschiedliche Lösungsverhalten (Tabelle 3.6). Eingesetzt wird das Verfahren bei sehr hohen H_2S -gehalten im Rohgas. Konzentrationen von ca. 30 Vol% werden bis auf wenige ppm absorbiert [38].

Gas	Absorptionskoeffizient [Vol Gas/Vol NMP]
H ₂ S	24,7
CO ₂	3,06
CO	0,45
H ₂	0,03

Tabelle 3.6: Quelle: BRAND [7], S. 32

Selexol-Verfahren

Als Lösungsmittel wird Polyethylenglycoldimethylether (DMPEG) verwendet. Das Verfahren wurde um 1980 von der ALLIED CHEMICAL CORPORATION entwickelt. Auch hier wird der große Lösungsunterschied zwischen H₂S und CO₂ (Faktor 9) genutzt.

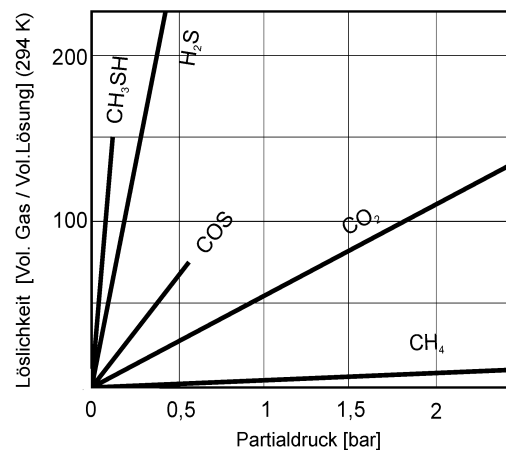


Abb. 3.8: Löslichkeit im Selexol-Lösungsmittel (nach [38], S. 858)

Fluor Solvent-Verfahren

Dieses Verfahren, das um 1960 von der FLUOR CORPORATION in Los Angeles entwickelt wurde, nutzt Propylencarbonat als Lösungsmittel. Ursprünglich zur Erdgasreinigung entwickelt, wird es insbesondere für die Reinigung von Wasserstoff und Ammoniak-Synthesegas benutzt. Ungewöhnlich ist, daß bei diesem Verfahren die Löslichkeit für Wasserstoff mit steigender Temperatur zunimmt.

3.4 Chemisch / physikalische Absorptionsverfahren

Amisol-Verfahren

Beim Amisol-Verfahren wird die bereits vorgestellte Anlagentechnik verwendet. Interessant ist dieses Verfahren, weil als Waschlösung neben Methanol als physikalisch wirkendem Absorbens MEA oder DEA verwendet. Mit dieser Lösungsmittelkombination lassen sich Restgehalte an CO_2 von 5 ppm und H_2S von 0,1 ppm erreichen. Absorption und Desorption erfolgen bei moderaten Temperaturen um 35°C und 80°C . Erstmals wurde es von BRATZLER und DOEGES [8] veröffentlicht. Weitere Erklärungen finden sich z. B. bei KOHL und RIESENFELD [38].

Sulfinol-Verfahren

Das Sulfinol-Verfahren ist im Bereich Erdgas-, Synthesegas- und Raffineriegasreinigung weit verbreitet. Es wird ein Gemisch aus einem Amin (MEA, DIPA, etc.), Sulfolan (Tetrahydrothiophendioxid) und Wasser in einem Mischungsverhältnis um 40:45:15 (KLEIN [37]) angewandt. Die Absorption saurer Gase ist bei diesem Prozeß stark vom Partialdruck abhängig. Bei niedrigem Partialdruck vermag das Amin die Absorption zu übernehmen; bei hohem wird das physikalische Absorbens Sulfolan für CO_2 und H_2S wirksam.

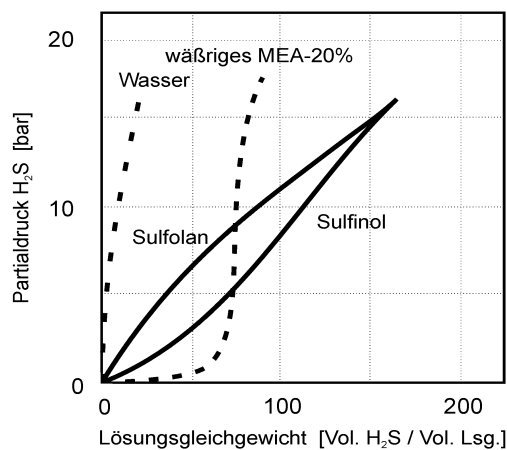
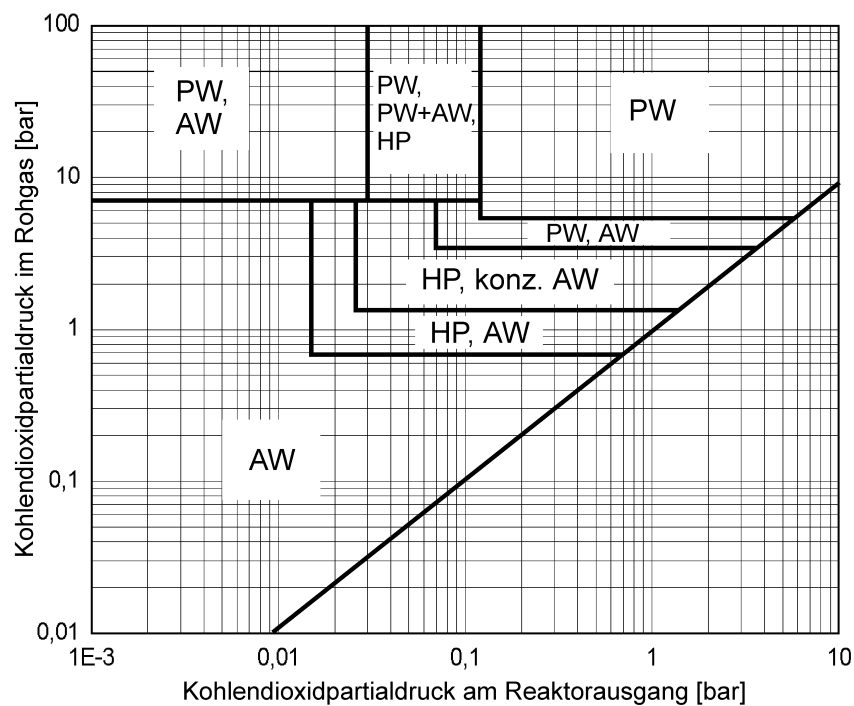


Abb. 3.9: Löslichkeit von H_2S im Sulfinol-Prozeß; [38], S. 868)

Nach DUNN ET AL. [14] wird für die Regeneration der Waschlösung nur 0,8 kg Dampf/kg CO_2 benötigt, im Gegensatz zu 2,5 bis 3,5 kg Dampf/kg CO_2 bei einer MEA-Wäsche.

3.5 Auswahl des Waschverfahrens

Bei der Auswahl eines geeigneten Waschverfahrens wird man sich zuerst nach dem Druck des Rohgases, dem Partialdruck der abzutrennenden Komponente und sonstigen Verunreinigungen richten. Bei niedrigen Partialdrücken kann bei Wahl eines chemischen Waschverfahrens Kompressionsarbeit eingespart werden - bei hohen Drücken wird man eher ein physikalisches Absorptionsmittel verwenden. Abbildung 3.10, die aus Graphiken von BRAND [7] S. 39, TENNYSON und SCHAAF [72] und ASTARITA ET AL. [2] S. 207 neu erstellt und umgerechnet wurde, gibt Anhaltspunkte, unter welchen Voraussetzungen die einzelnen Verfahren gewählt werden sollten.



PW - physikalische Waschverfahren, AW -(chemische) Aminwäsche, HP – Heißpottasche-Wäsche

Abb. 3.10: Günstige Einsatzbereiche der verbreitetsten Waschverfahren

Besonders wichtig für die Auswahl des Verfahrens sind die Beimengungen anderer Gase (auch in geringer Konzentration), da gerade bei den chemisch wirkenden Verfahren irreversible Reaktionen das Absorbens unbrauchbar machen können. Auch das Vorhandensein unterschiedlicher Energiequellen ist in die Überlegungen einzubeziehen. Man denke dabei z. B. an Prozeßdampf für die Regenerationsstufe.

Schlußfolgerungen für die SLP-Sorption

Für die in Kapitel 4 geschilderten Experimente kam vorerst nur ein chemisch wirkendes Absorbens als Reagenz für die SLP-Sorption in Betracht. Ein physikalisch lösendes Absorbens erfordert (u. a. aus Sicherheitsgründen) eine aufwendige Anlagentechnik, weil optimale Betriebsparameter nur bei hohen Drücken einstellbar sind. Mit irreversiblen Reaktionen durch Verunreinigungen im Gas (Vergiftungsgefahr des Absorbens) muß im Laborexperiment nicht gerechnet werden, da die Gaszusammensetzung individuell gewählt werden kann.

Die SLP-Technik verspricht gerade dann Anwendungsvorteile, wenn selektiv einzelne Gaskomponenten in kleineren Anlagen entfernt werden sollen – eine solche Forderung läßt sich aber nicht erfüllen, wenn die Reinigung nur über die physikalische Löslichkeit des Gases erreicht wird. In einem solchen Fall muß die Schadkomponente über eine definierte Reaktion dem Gesamtgasstrom entzogen werden. Weil chemische Absorbentien teilweise eine sehr hohe Reaktivität aufweisen, sollten in Kombination mit der SLP-Technik hohe und selektiv ausgeprägte Reinheiten mit kleinen Reaktoren realisiert werden können.

In Abbildung 3.10 sind verschiedene Betriebsbedingungen für Absorbentien, beruhend auf praktischen Erfahrungen, systematisch dargestellt. Wenn eine hohe Reinheit gefordert ist, kann nach dieser Darstellung bei einem niedrigen Arbeitsdruck nur ein Absorbens auf Basis der Alkanolamine verwendet werden. Der Einsatz eines physikalisch wirkenden Lösungsmittels als Absorbens erfordert danach wenigstens einen CO₂-Partialdruck um 5 bar. Mit dem sich zwangsläufig daraus ergebenden Gesamtdruck kann eine kleine Laboranlage nur unter großem Aufwand betrieben werden. Erst recht wird dies beim Einsatz einer Wirbelschicht zu einem technischen Problem, da Absorption und Desorption als gekoppeltes System gestaltet werden sollten. Es muß die Möglichkeit bestehen, das SLP-Sorbens zwischen beiden Reaktoren zirkulieren zu lassen, andererseits aber müssen die Reaktoren drucktechnisch entkoppelt sein.

Bei Einsatz eines chemischen Absorbens wird zusätzlich ein (möglicherweise) großes Problem umgangen. Die physikalische Desorption erfolgt am günstigsten unter einer starken Druckabsenkung, dem sog. *Flashen*. Dies hätte zur Folge, daß sich bei einem starken Druckwechsel Gasblasen im Porensystem ausbilden, die evtl. das flüssige Sorbens aus den Poren verdrängen könnten. Dadurch entstünde ein erheblicher Flüssigkeitsverlust - nachgewiesen ist dieser Effekt allerdings noch nicht.

Stellvertretend für die typischen Wirkstoffe wurde ein Alkanolamin, das 2-Aminoethanol (auch Colamin oder Monoethanolamin genannt) für die Experimente ausgewählt. Dies ist ein in der technischen Praxis weit verbreitetes Absorbens (Stoffeigenschaften siehe Tabelle 3.1, S. 71 und Kapitel 4.1.2, S. 96).

4 Experimente, Verfahren und Auswertungen

Zu Beginn stand die Fragestellung, ob es überhaupt gelingen kann, ein Adsorbens auf Basis der bis dahin nur für katalytische Reaktionen genutzten SLP-Technik zu entwickeln. Dies erwies sich aber in einfach gehaltenen Vorversuchen bald als realisierbar.

Für die frühen Versuche, die anfangs nur den Adsorptionsvorgang betrafen, wurde als Aufgabe die Reinigung eines Gasstroms (Luft) mit einem Volumengehalt von 10% Kohlendioxid formuliert. Ein Volumenanteil von 10% stellt ungefähr den oberen Grenzbereich der bei praktischen Anwendungen auftretenden CO₂-Gehalte dar. Aus den im vorigen Kapitel genannten Gründen wurde ein chemisches Absorptionsmittel (2-Aminoethanol) in Verbindung mit einem offenporigen Träger (AF 125) gewählt. Da zum damaligen Zeitpunkt keinerlei Daten vorlagen, mußte am Anfang getestet werden, wie sich das Material mit Flüssigkeit beladen läßt, wie groß der Beladungsgrad gewählt werden sollte und ob es sinnvoll ist, von den industriell in Wäschern verwendeten Reagenzkonzentrationen abzuweichen.

Die Erfahrungen aus diesen Versuchen sollten im Anschluß zur Ausarbeitung eines möglichst optimalen Desorptionssystems genutzt werden. Dabei wurde von Anfang an damit gerechnet, daß Probleme auftauchen könnten, die im Extremfall sogar die Desorption bei einem SLP-System unmöglich machen. Aufgabenstellung war es, den Einfluß des Beladungsgrades, der Desorptionstemperatur, Adsorbenskonzentration und des Gasvolumenstroms auf den Desorptionsvorgang zu untersuchen, weil in einem zirkulierenden Kreislauf Adsorption und Desorption aufeinander abgestimmt werden müssen. Der Abgleich kann über diese Parameter erfolgen.

Schließlich sollte auch ein Kreislaufbetrieb getestet werden. Eine voll funktionsfähige Anlage im Labormaßstab zu bauen, in der das SLP-Sorbens zwischen Adsorber und Desorber zirkuliert, überstieg zwar von Anfang an die Möglichkeiten des Projektes. Wohl aber sollten Lösungsansätze für einen späteren Kreislaufbetrieb geschaffen und erste Erfahrungen dafür gesammelt werden.

4.1 SLP-Sorption: Verwendete Materialien

4.1.1 AF125: Charakteristische Eigenschaften

Als Trägermaterial wurde AF 125 verwendet. Produziert und vertrieben wird AF 125, das auch unter dem Handelsnamen „KC-Trockenperlen AF 125“ erhältlich ist, von der Firma *Engelhard Process Chemicals GmbH* in Nienburg.

AF 125 ist ein Trockenmittel, das laut Hersteller besonders zur Trocknung von Acetylen und Olefinen [15] konzipiert ist. Im Gegensatz zu vielen anderen Trockenmitteln ist AF 125 dauerhaft wasserfest und darf daher in Bereichen eingesetzt werden, in denen Wassertropfen auftreten können. Dies ließ es als besonders geeignet erscheinen. Tabelle 4.1 gibt die typischen Eigenschaften des Adsorbens nach Herstellerangaben wieder:

spezifische Oberfläche	300	[m ² /g]
mittlerer Porendurchmesser	12,5	[nm]
Porenvolumen	0,95	[ml/g]
Rüttelgewicht	0,45	[kg/l]
spezifische Wärme	1	[kJ/kg K]
Wärmeleitfähigkeit	0,2	[w/m K]
Korngröße	2 – 5	[mm]
chemische Zusammensetzung:	AL ₂ O ₃	0,3 %
	SiO ₂	> 99 %
Abfallschlüssel	314.42	
Entsorgung	Regional abhängig: Zumeist als Hausmüll	
Gefahrgut	Kein Gefahrgut im Sinne des Chemikaliengesetzes; frei von kristallinen Bestandteilen (z. B. Quarz)	

Tabelle 4.1: Eigenschaften von AF 125 laut Hersteller, [15]

Hergestellt wird das nahezu ausschließlich aus Kieselsäure bestehende AF 125 durch Gelieren von Na₂SiO₃-Lösung (Wasserglas). Man nutzt die Reaktion zwischen alkalischer Wasserglaslösung und schwefelsaurer Lösung bzw. Mineralsäuren. Es entsteht zuerst *Monokieselsäure* / H₄SiO₄, die unter Kondensation zu *Polykieselsäure* weiterreagiert. Die *Polykieselsäure* besitzt die Fähigkeit, kolloidale Lösungen zu bilden, in denen die *Kieselsäure*-Partikel Teilchengrößen zwischen 5 und 150 nm annehmen. Dieses sog. *Sol* kondensiert leicht weiter und bildet Agglomerate, die als *Kieselgel* (Kieselsäuregel,

Silicagel) bezeichnet werden. Über die Einstellung des Mischungsverhältnisses wird der pH-Wert und darüber die Bildung des *Kieselsäure-Hydrosols* (Kieselol, Silicasol) gesteuert. Dieses *Sol* geht nach wenigen Sekunden in ein *Hydro-Gel* über, das eine gummiartige Konsistenz besitzt. Die Produkteigenschaften lassen sich über die Zugabe von Zuschlagstoffen und die Wahl der Mineral-Lösungen in einem weiten Bereich variieren. Die Kugelform des Adsorbens wird während des *Sol-Gel*-Übergangs mittels eines Tropfkörpers und Formturms erreicht. Die gebildeten sehr wasserreichen *Hydrogelperlen* werden einem Ionenaustauschprozeß unterworfen und anschließend zu einem *Xerogel* (Feststoffanteil 95 %) getrocknet. Über den Ionenaustauschprozeß, bei dem insbesondere das gebildete Na_2SO_4 entfernt wird, läßt sich der spätere Porendurchmesser einstellen.

Das entstandene Produkt ist von *amorpher* Struktur und frei von kristallinen Bestandteilen, so daß es im Gegensatz zu den natürlich vorkommenden Modifikationen des SiO_2 keine Silikose hervorruft. Es gilt daher als ungiftig. Beachtet werden muß aber ein MAK von 4 mg/m^3 , der allgemein als Staubgrenzwert gilt. Dies war für die durchgeführten Versuche teilweise von Bedeutung, da mit aufgemahlenem AF 125 gearbeitet wurde.

Zur definierten Beladung der Pellets bzw. des Pulvers wurden Daten über Porenvolumen V_{Pellet} , wahre Dichte ρ_w , scheinbare Dichte ρ_s und Porosität ϵ_0 benötigt. Weil die Eigenschaften von Adsorbentien und porösen Trägermaterialien produktionsbedingt erheblichen Schwankungen unterliegen, wurden die benötigten Daten für die vorliegende Charge AF 125 neu ermittelt und mit bereits bekannten Werten verglichen.

Porenvolumen

Für die Bestimmung des Porenvolumens bieten sich drei Verfahren an:

- Die N_2 -Sorptionmessung liefert das spezifische Porenvolumen, wobei beachtet werden muß, daß nur Porenbereiche zur Volumenbestimmung herangezogen werden, in denen das Meßgas einer Kapillarkondensation unterliegt.
- Die Hg-Porosimetrie (vgl. S. 38) liefert Daten über die mit Quecksilber auffüllbaren Porenbereiche. Da die Messung unter hohem Druck erfolgt, werden hierbei unter Zerstörung von Strukturen evtl. auch geschlossenporige Bereiche mit vermessen.

- Bestimmung des spezifischen Porenvolumens über Auffüllung des Porensystems mit einer Flüssigkeit, wie z. B. Wasser, Methanol, Aceton oder Toluol bei normalem Umgebungsdruck. Dieses unkomplizierte Verfahren hat für die SLP-Technologie den Vorteil, daß man einen Meßwert erhält, der das unter den Reaktionsbedingungen für Flüssigkeiten erreichbare Porenvolumen angibt.

Die letztgenannte Methode wurde für diese Arbeit genutzt. Eine definierte Menge AF 125 wurde über 24 Std. bei 140 °C getrocknet und ausgewogen. In einem Rundkolben wurde das Material mittels einer Ölrotationspumpe evakuiert und mit verschiedenen Flüssigkeiten überschichtet. Die Perlen saugten sich sofort aufgrund der Kapillarkräfte voll. Anschließend wurde der Kolben belüftet, so daß durch den Luftdruck verstärkt zusätzlich Flüssigkeit in das Porensystem gedrückt wurde. Ein abschließendes Sieden unter Rückfluß sollte letzte Gaseinschlüsse beseitigen, war bei diesem Material aber nicht erforderlich, wie Vergleichsmessungen zeigten. Zur Auffüllung des Porensystems wurden Methanol, destilliertes Wasser und 2-Aminoethanol (MEA) eingesetzt.

	Wasser	Methanol	2-Aminoethanol (MEA)
gemittelttes spezifisches Porenvolumen [ml/100g]	82,8	82,7	83,2

Tabelle 4.2: Aus mehreren Messungen gemittelttes scheinbares Porenvolumen von AF 125.

Das vollgesogene Material wurde anschließend abfiltriert und vorsichtig mit saugfähigem Papier von überschüssiger, auf der Pelletoberfläche haftender Flüssigkeit befreit, da diese nicht das Porensystem füllt. Dieser Versuchsteil barg damit eine potentielle Fehlerquelle: Überschüssige Flüssigkeit vergrößerte das spezifische Porenvolumen; wurde dagegen Flüssigkeit vom Papier herausgesogen, fiel das Ergebnis zu gering aus. Das erklärt auch die Abweichung bei 2-Aminoethanol in der Tabelle 4.2. Dieses ist relativ zähflüssig und ließ sich nur schlecht von der Pelletoberfläche entfernen. Bei Methanol war dagegen die umgekehrte Abweichung zu erwarten. Durch Auswiegen wurde die jeweilige Flüssigkeitsmenge im Porenraum bestimmt und über die Flüssigkeitsdichte das Porenvolumen ermittelt. Aus allen Messungen wurde ein Mittelwert von 82,9 cm³/100g für das *scheinbare spezifische Porenvolumen* errechnet. Der Wert weicht damit erheblich von der Her-

stellerangabe ab. Da er aber unter praxisgerechten Bedingungen ermittelt wurde, liegt er allen weiteren Messungen und Berechnungen zugrunde. Er bezeichnet das erreichbare Volumen.

Porosität sowie scheinbare und wahre Dichte

Dichte: Die Dichte ist definiert als der Quotient aus Feststoffmasse und Feststoffvolumen. Unterschieden wird nun zwischen *scheinbarer* und *wahrer* Dichte. Das *scheinbare Feststoffvolumen* ist leicht über Ausmessen der geometrischen Pelletgröße ermittelbar. Zur Ermittlung des wahren Feststoffvolumens wird zusätzlich der Wert für das *wahre Porenvolumen* benötigt.

Porosität: Die *erreichbare Porosität* ist die einfachste charakteristische Größe eines porösen Mediums. Sie wird gebildet aus dem Quotienten des *scheinbaren spezifischem Porenvolumens* und dem geometrischen oder *scheinbaren Pelletvolumen* (vgl. Kapitel 2.3.1 ab S. 36).

Für die verwendete Charge AF 125 wurden folgende Werte ermittelt:

wahre Dichte	r_w	[g cm ⁻³]	2,2 [Lit. [10]]
scheinbare Dichte	r_s	[g cm ⁻³]	0,853
Porenvolumen	V_p	[cm ³ g ⁻¹]	0,829
Porosität	e_o	[-]	0,707
BET-Oberfläche	S_g	[m ² g ⁻¹]	300
häufigster Porenradius		[nm]	4,5
Porensystem			monodispers

Tabelle 4.3: Eigenschaften von AF 125

Porensystem

Die Porenradienverteilung wurde mit einer ASAP 2000 (Micromeritics) vermessen. Sehr deutlich ist das Maximum zwischen 100 und 125 Å (10-12,5 nm) ausgeprägt, dem das Material den Namen verdankt. Für Abbildungen 4.1 wurde unbeladenes Material der verwendeten Charge neu vermessen.

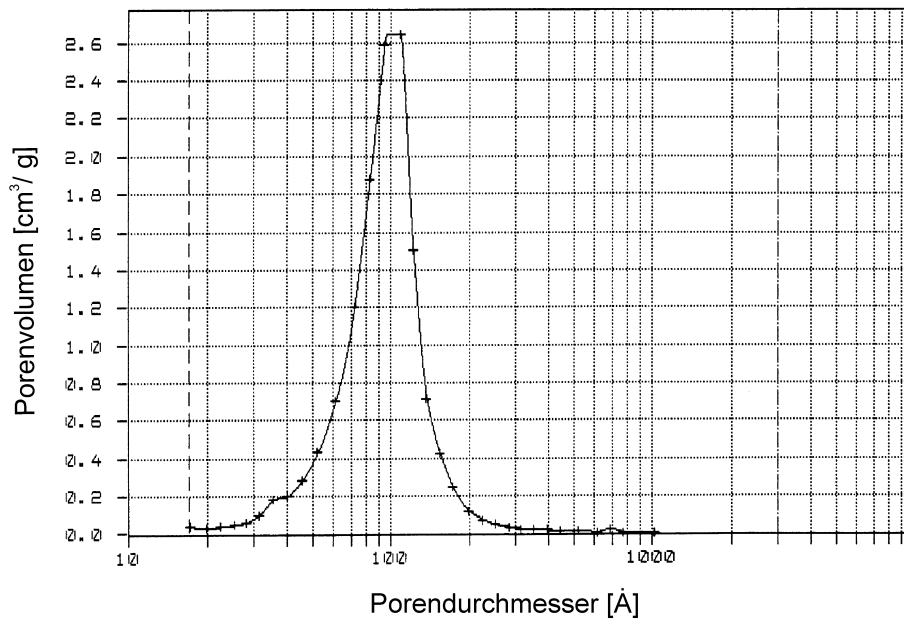


Abb. 4.1: Porenradien(-durchmesser)verteilung der verwendeten Charge AF 125

Abbildung 4.2 und 4.3 zeigen eine Zusammenfassung der Messungen von *Richers* [60]. Eine Charge AF125 wurde mit Diethylphthalat beladen und bei verschiedenen Beladungsgraden vermessen:

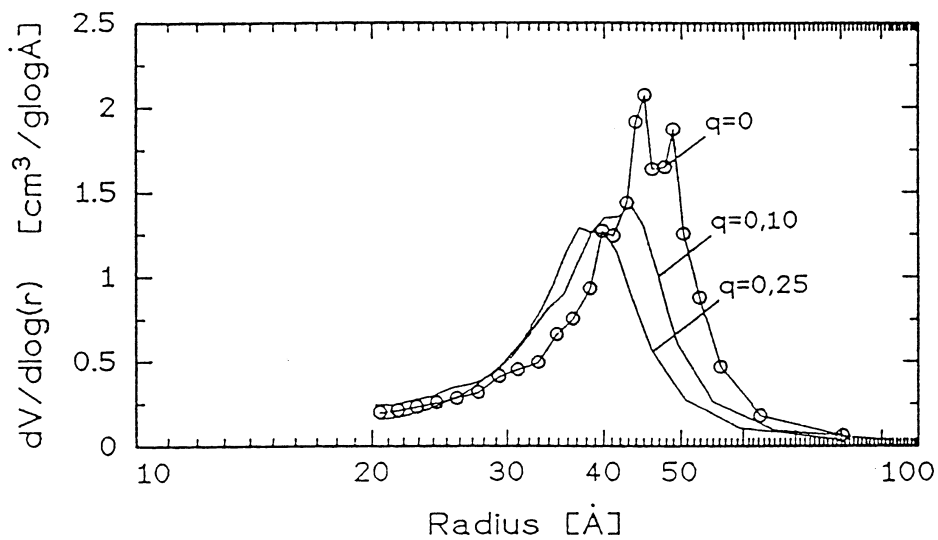


Abb. 4.2: Porenradienverteilung von AF 125 bei Beladungsgraden von $q = 0$ bis $q = 0,25$ nach *Richers* [60]

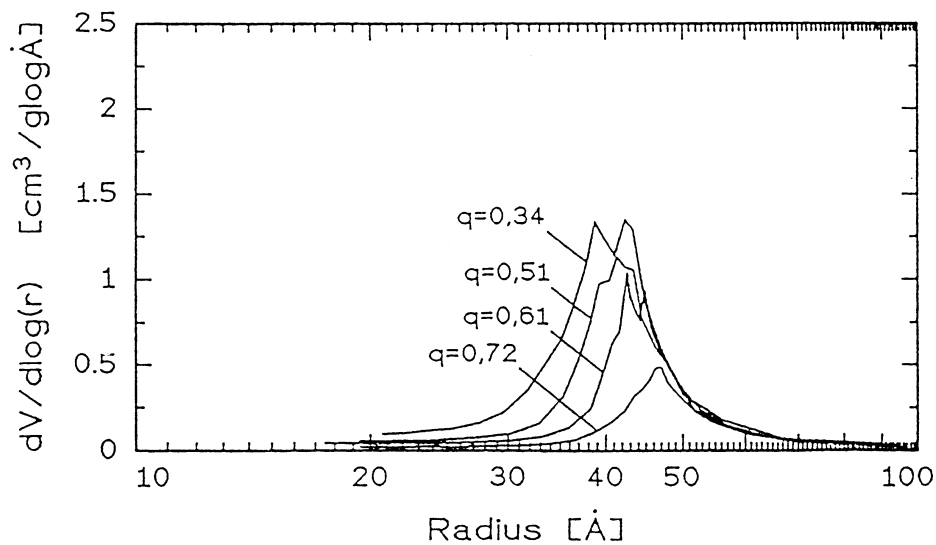


Abb. 4.3: Porenradienverteilung von AF 125 bei Beladungsgraden von $q = 0,34$ bis $q = 0,72$ nach *Richers* [60]

Die erneute Vermessung (wiedergegeben in Abb.4.1) zeigt eine gute Übereinstimmung für das unbeladene Material mit früheren Ergebnissen. Das Material ist monodispers und weist eine BET-Oberfläche von $304,7 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Wird das Porensystem von AF 125 mit einer Flüssigkeit aufgefüllt, so lagert sich diese zuerst als Film an den Porenwandungen ab. Dies läßt sich an Abb. 4.2 nachvollziehen: Durch die Filmbildung nehmen die Porenradien kontinuierlich ab, was zu einer Verschiebung der Radienverteilung in Richtung kleinerer Werte führt. Die Kurvenbreite ändert sich praktisch nicht, wohl aber vermindert sich das Porenvolumen erheblich. Dieses Verhalten ließ sich bereits in Abbildung 2.12 auf Seite 24 bei AL 104 nachweisen - es ist nicht ungewöhnlich für die Beladung eines Porensystems. Bis zu einem Beladungsgrad um $q = 0,34$ kann man davon ausgehen, daß bei AF 125 noch keine das Porensystem blockierenden Pfropfen gebildet werden. Der Gastransport auch zu den inneren Gas-Flüssigkeitsaustauschflächen bleibt gewährleistet.

Um einen Beladungsgrad von $q = 0,34$ ändert sich das Verhalten des Fluids in den Poren. Die Filmdicken sind bei niedrigen Beladungsgraden teilweise nur einige Moleküllagen stark. Bei einem Beladungsgrad von $q = 0,4$ verteilt sich beispielsweise in einem Gramm AF 125 ein Flüssigkeitsvolumen von $0,33 \text{ cm}^3$ – das entspricht einem Würfel mit $0,69 \text{ cm}$ Kantenlänge. Dieses Volumen ist auf 300 m^2 verteilt, wobei sich eine Filmdicke von $2,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ errechnet. Das Fließverhalten des Fluids ist daher stark eingeschränkt. Von der Überschreitung einer bestimmten Filmdicke an wirken aber Kapillarkräfte, die ein

Zusammenfließen und damit Auffüllen der feinen Poren auslösen. Das Kurvenmaximum verschiebt sich nun zu größeren Radien (Abb. 4.3); dies geschieht aber immer nur unter Verlust kleinerer Poren. Bei Beladungsgraden unterhalb $q = 0,34$ (Abb. 4.2) ist es anders – es werden keine Poren verschlossen, sondern sie werden nur enger. Die weitere Erreichbarkeit der inneren Austauschflächen hängt nun in verstärktem Maße von der Porenradienverteilung und der Vernetzung ab. Die kleineren Poren werden als erste aufgefüllt. Damit hängt die Erreichbarkeit der Austauschflächen stark von der Blockade dieser Engstellen und ihrer Verteilung im Netzwerk ab.

In Abbildung 4.4 ist das spezifische Porenvolumen gegen den Beladungsgrad aufgetragen. Die Graphik beruht auf Messungen von RICHERS [60], bei denen die damalige Charge ein geringfügig höheres Porenvolumen aufwies. Die Abweichung beruht auf zwei Faktoren: Für die Messungen wurden unterschiedliche Flüssigkeiten verwendet, und die Chargen wichen etwas von einander ab (vgl. auch S. 15). In der Abb. 4.4 ist eine Gerade eingezeichnet. Diese markiert die ideale Abnahme des Porenvolumens mit zunehmender Beladung, wie sie bei Abwesenheit von Porenblockaden durch Pfropfen verlaufen sollte. Interessant ist, daß bei Beladungsgraden bis $q=0,25$ die gemessenen den theoretischen Werten entsprechen. Erst bei größerer Beladung nimmt das Porenvolumen relativ zu stark ab. Dies stützt die früheren Erklärungen, nach denen zuerst Fluide als Film an den Porenwänden abgeschieden werden. Ab einem bestimmten Wert von q wachsen die Filme zusammen und füllen die feinsten Poren auf – dies geschieht dann unter Ausbildung von nicht mehr zugänglichen Hohlräumen/Sackporen. (Abb. 2.8, S. 19).

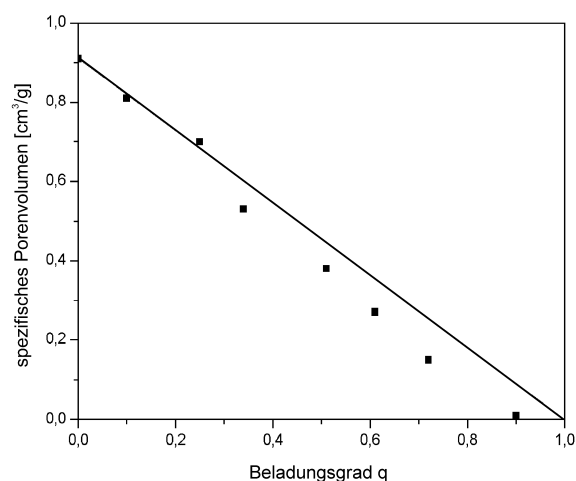


Abb. 4.4: Änderung des spezifischen Porenvolumens von AF 125 bei unterschiedlichen Beladungsgraden mit Diethylphthalat [60]

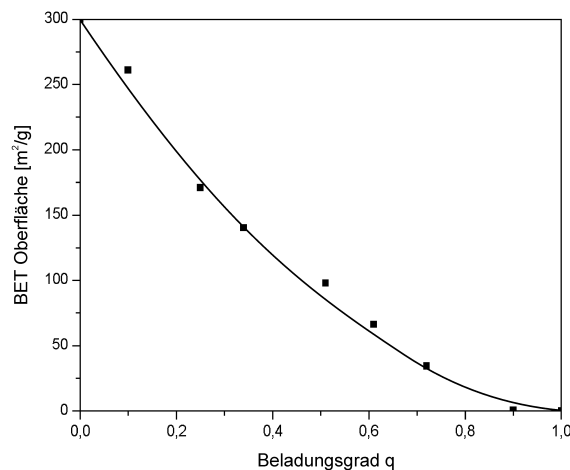


Abb. 4.5: Änderung der BET-Oberfläche mit dem Beladungsgrad nach RICHERS [60]

Abbildung 4.5 soll die bisherigen Erkenntnisse vervollständigen. Dargestellt ist die Abnahme der BET-Oberfläche mit zunehmendem Beladungsgrad nach RICHERS [60].

Zusammenfassend ist festzustellen, daß das Porensystem von AF 125 aus einem dreidimensionalen Netzwerk gleichartiger Poren zusammengesetzt ist, bei dem von einem Knoten viele Porenkanäle abgehen. Das System ist nicht von Makroporen durchzogen, über die ein besonders schneller Stoffaustausch erfolgen könnte.

Einsatz von AF 125 im Wirbelschichtreaktor

Für die Versuche mit aufgemahlenem AF 125 (siehe Kapitel 4.3 und 4.4) mußte das Verhalten des aufgemahlten Trägers in einer Wirbelschicht einer Voruntersuchung unterzogen werden. In einer einfachen Wirbelschicht (Abb. 4.28, S. 133) wurde der Druckabfall über das Wirbelbett bei verschiedenen Volumenströmen und Beladungsgraden gemessen. Der Grund für diese Messungen lag in der Notwendigkeit, die Versuche oberhalb des Lockerungspunktes der Wirbelschicht durchzuführen. Ist der Lockerungspunkt noch nicht erreicht, so ist mit einem unzureichenden Stoffübergang zu rechnen, da Partikel miteinander verhakt oder verklebt sind (vgl. auch Abb. 2.22, S. 35). Die Teilchen bilden Agglomerate, die das Verhalten des Bettes und darüber hinaus das Adsorptions- und Desorptionsverhalten beeinflussen.

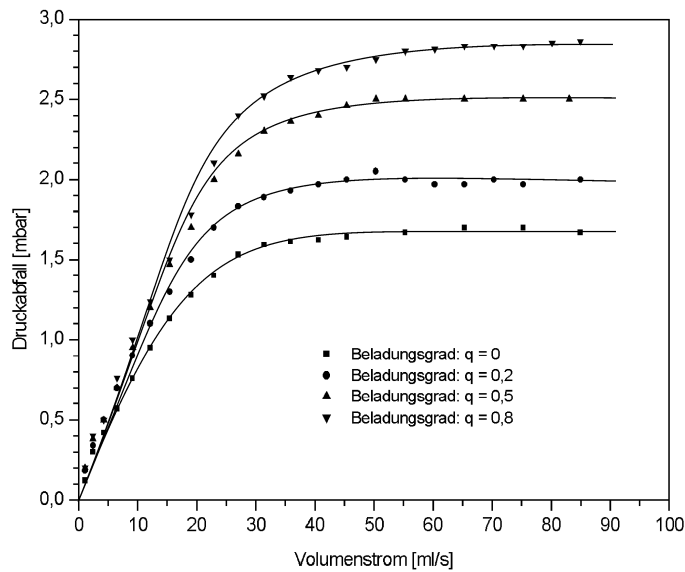


Abb. 4.6: Darstellung des Druckabfalls in der Wirbelschicht zur Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit u_{mf} , bei abnehmendem Volumenstrom für verschiedene Beladungsgrade; Träger AF 125, Kornfraktion 160-250 μm , Beladung mit reinem MEA

In Abbildung 4.6 wurde der Druckabfall über das Bett gegen den jeweils anliegenden Gasvolumenstrom durch den Reaktor aufgetragen. Alle vier Messungen wurden bei abnehmendem Volumenstrom gemessen. Dies ist im Hysterese-Verhalten von Wirbelschichten begründet. Messungen mit zunehmendem und abnehmendem Gasstrom unterscheiden sich je nach Material mehr oder wenig stark voneinander. Wird ein ruhendes Bett von unten angeströmt, so sind die Teilchen eventuell miteinander verhakt oder verklebt. Es bedarf dann stärkerer Kräfte, um sie zu trennen und in einen Schwebestand zu versetzen, als wenn umgekehrt der Gasstrom erniedrigt wird. „Abwärts“ gemessen treten diese Effekte nicht auf, was zum typischen Hysterese-Verhalten (siehe Abbildung 4.7) führt.

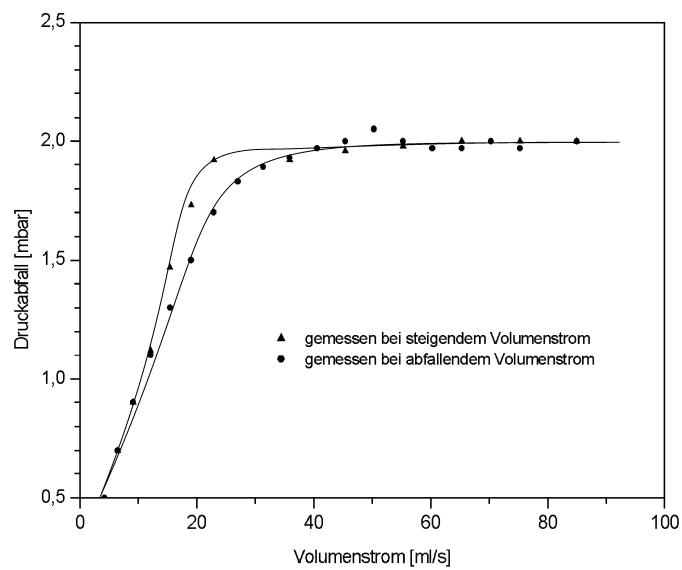


Abb. 4.7: Darstellung der Hysterese-Ausprägung bezüglich des Druckabfalls in der Wirbelschicht; Träger AF 125, Kornfraktion 160-250 μm , Beladung mit reinem MEA, Beladungsgrad $q = 0,2$

Für die folgenden Experimente in Wirbelschichtreaktoren wurde die Lockerungsgeschwindigkeit ermittelt. Sie ergibt sich aus dem Schnittpunkt einer Geraden durch den linear ansteigenden Kurvenast (Druckanstieg im Festbettbereich) und einer Geraden durch den nahezu waagrecht verlaufenden eigentlichen Wirbelschichtteil der Graphik 4.6. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.8 inklusive einer linearen Regressionsgeraden wiedergegeben.

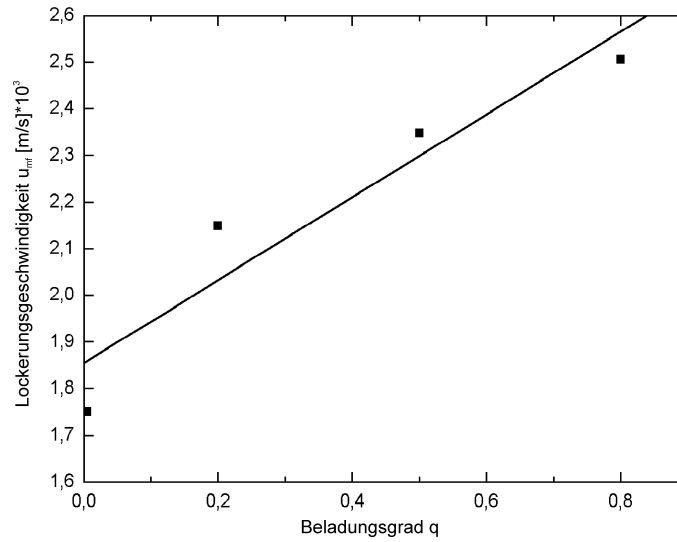


Abb. 4.8: Abhängigkeit der Lockerungsgeschwindigkeit u_{mf} vom Beladungsgrad bei einer Kornfraktion von 160 bis 250 μm ; Träger AF 125 mit MEA beladen.

4.1.2 2-Aminoethanol

Nomenklatur (gebräuchlichste Bezeichnungen)

2-Aminoethanol (IUPAC-Name)

Monoethanolamin (Kurzform: MEA)

1-Amino-2-hydroxyethan

(2-) Ethanolamin

Colamin

Physikalische Daten

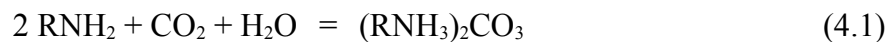
CAS-Nr.	141-43-5	
Summenformel	C ₂ H ₇ NO	
Strukturformel	HO-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	
Molmasse	61,08	[g/mol]
Dichte (293 K)	1,0157	[g/cm ³]
Schmelzpunkt	283,73	[K]
Siedepunkt (101,3 kPa)	443,45	[K]
30 %ige wäßrige Lösung	376-377	[K]
Dampfdruck (273 K)	19,99	[Pa]
(293 K)	640	
(443,5 K)	1013,2	
Verdampfungswärme (101,3 kPa)	848,1	[kJ/kg]
Spezifische Wärmekapazität	2,72	[kJ/kg K]
Viskosität (293 K)	23,2	[mPa s]
n _D ²⁰	1,4544	
Oberflächenspannung (20°C)	0,049	[N/m]
Flammpunkt	367,65	[K]
Zündtemperatur	683	[K]
Zersetzungstemperatur	ab 543	[K]
Explosionsgrenzen	2,5-13,1	Vol. %
Wasserlöslichkeit	uneingeschränkt	
MAK	3	[ml/m ³]
	8	[mg/m ³]

Tabelle 4.4: Physikalische Daten von 2-Aminoethanol nach [20], [23] und [47].**Chemische Daten**

Technisches 2-Aminoethanol fällt mit einem Reinheitsgrad von $\approx 99\%$ an. Neben einem Wassergehalt von maximal 1 % enthält es als Nebenprodukt bis zu 0,5 % 2,2'-Iminobisethanol. Des weiteren treten als Verunreinigungen insbesondere Diethanolamin und Triethanolamin auf.

2-Aminoethanol ist eine leicht ammoniakalisch riechende, farblose, hygroskopische und viskose Flüssigkeit. Unter dem Einfluß von Licht, Luftsauerstoff und Temperaturen oberhalb 50°C verfärbt es sich gelblich. In den Molekülen können beide funktionelle Gruppen (Hydroxyl- bzw. Amino-Gruppe) die typischen Reaktionen eines Alkohols bzw. eines Amins eingehen. Technisch bedeutend ist die Bildung thermisch instabiler wasserlöslicher Salze bei der Reaktion zwischen Aminogruppe und Kohlendioxid oder anorganischen und organischen Säuren. MEA wird daher zur Entfernung schwach saurer Gasbestandteile wie CO₂ und H₂S genutzt. Gegenüber den sekundären und tertiären Aminen DEA und TEA (vgl. Tabelle 3.1, S. 71) besitzt es eine erhöhte Reaktivität bei der Absorption, weist zugleich aber einen größeren Anteil von thermisch stabilen Nebenprodukten auf, die nur aufwendig/gar nicht regenerierbar sind (ASTARITA ET AL. [2], S. 441-444). Die typischen Reaktionen eines Alkanolamins wie 2-Aminoethanol mit CO₂ und H₂S sind:

Kohlendioxid



Schwefelwasserstoff



R = CH₂-CH₂-OH für 2-Aminoethanol

Die durch Gleichung 4.3 repräsentierte Reaktion kann nur von primären (z. B. MEA) oder sekundären (z. B. DEA) Aminen eingegangen werden. Gebildet wird in einer relativ schnellen Reaktion das Salz einer substituierten Carbamidsäure. Dieses Salz ist wasserlöslich. Selbst in Gegenwart von Wasser wird bei relativ hohen Kohlendioxidpartialdrücken überwiegend diese Reaktion ablaufen. Pro Mol MEA können nach dieser Reaktion daher nur 0,5 Mol CO₂ chemisch gebunden werden. Dies schließt allerdings nicht aus, daß bei höheren Drücken Kohlendioxid zusätzlich physikalisch gelöst werden kann. Das Produkt der Reaktion von CO₂ mit MEA ist von derart zäher Konsistenz, daß es kaum sinnvoll in Abwesenheit eines Lösungsmittels wie Wasser gehandhabt werden kann.

In wässriger Lösung reagiert MEA nur bei sehr hohen Drücken nach den Gleichungen 4.1 und 4.2. Begründet ist dieses Verhalten in der vorgelagerten Reaktion von Kohlendioxid und Wasser zu Kohlensäure – einem langsamen Vorgang, der druckabhängig ist. Erst im Anschluß daran kann die gebildete Kohlensäure mit dem Amin reagieren. Die Gleichungen 4.1 bis 4.3 geben nur ein vereinfachtes Bild der ablaufenden Vorgänge wieder. Die Chemie der Reaktionen von Kohlendioxid mit Aminen ist laut verschiedener Literaturstellen bemerkenswert komplex und bisher keineswegs verstanden.

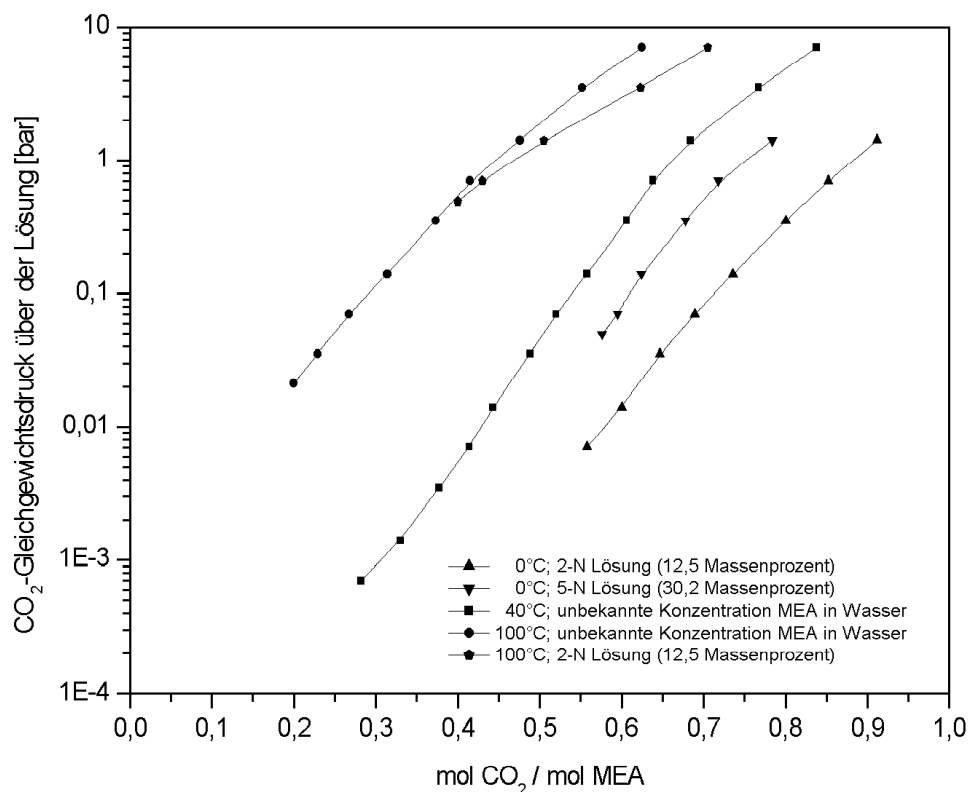


Abb. 4.9: CO₂-Gleichgewichtsdruck über wässrigen 2-Aminoethanol-Lösungen bei verschiedenen Temperaturen; umgerechnet und neu zusammengestellt nach ASTARITA ET AL. [2] und KOHL und RIESENFELD [38].

Abbildung 4.9 zeigt den jeweiligen CO₂-Gleichgewichtsdruck über wässrigen MEA-Lösungen bei verschiedenen versuchsrelevanten Temperaturen und CO₂/MEA Verhältnissen. Bemerkenswert ist die starke Abnahme des Kohlendioxidpartialdrucks um zwei (und mehr) Dekaden bei z. B. gerade 0,2 Mol CO₂-Abgabe (bezogen auf 1 Mol MEA). Die Gleichgewichtswerte sind wichtig, da von ihnen der maximal erreichbare Desorptionsgrad bzw. die Aufnahmekapazität des SLP-Materials abhängen. Werte oberhalb 0,5 mol CO₂/mol MEA ergeben sich aus Reaktionen nach Gleichung 4.1 und 4.2, sowie

zusätzlich aus der Löslichkeit von Kohlendioxid in Wasser. Im Druckbereich unterhalb 100 mbar CO_2 -Partialdruck sowie unterhalb eines Verhältnisses von 0,5 mol CO_2 /mol MEA kann man in erster Näherung von einer ausschließlichen Reaktion nach Gleichung 4.3 ausgehen. Die Kurven für 40°C und 100°C mit unbekanntem Wassergehalt werden annähernd die Verhältnisse für reines MEA repräsentieren.

4.2 SLP-Sorption (Adsorption) im Festbettreaktor

4.2.1 Ziele und Fragestellungen

Ein SLP-Sorbens unterscheidet sich in drei wesentlichen Punkten von einem klassischen Adsorbens bzw. von einem (Amin-)Wäscher:

- Durch die Wahl eines geeigneten Reagenz ist ein selektives, anwendungsspezifisch wirkendes Adsorbens „konstruierbar“.
- Aufgrund des Porensystems steht für die flüssige Phase eine enorm große Austauschfläche pro Systemvolumen zur Verfügung.
- Die Speicherung erfolgt in das Volumen der Flüssigkeit hinein, was zur Folge hat, daß größere Adsorptionskapazitäten zu erwarten sind als sie ein „klassisches“ Adsorbens liefern kann.

Entsprechend diesen drei kennzeichnenden Eigenschaften sind zwei wesentliche Einsatzarten und Zielrichtungen vorstellbar:

1. Einsatz zur Fein- und Feinstreinigung von Gasen:

Bei der pro Volumeneinheit enorm hohen Austauschfläche sollten sich Spuren von Gasen in einer einzigen, zudem verhältnismäßig kleinen Reaktorstufe entfernen lassen, die andernfalls aufwendige und komplexe mehrstufige Anlagen erfordern würden. Voraussetzung ist eine günstige Gleichgewichtslage bei der Betriebstemperatur (vgl. dazu Abb. 4.9, S. 99). Ist ein Reagenz ausgewählt, so ist für die Anwendung von Interesse, welche Adsorptionskapazitäten das System liefern kann, bis sich ein vorher definierter Schwellenwert der Schadgaskomponente im Abgas einstellt. Die Frage lautet daher: Wie läßt sich eine möglichst große „Durchbruchkapazität“ $U_{\text{Durchbruch}}$ erreichen, bzw. wie schiebt man den Durchbruchpunkt, an dem der Schwellenwert überschritten wird, zeitlich hinaus?

2. Einsatz zur Speicherung und Entfernung großer Gasmengen bei einem zugleich möglichst kleinen Systemvolumen:

Spuren von „Schadgas“ sind möglicherweise tolerierbar; im Vordergrund steht das Maß der Adsorption. Die Gesamtadsorptionskapazität ist also entscheidend. Die Fragestellung lautet daher: Wie läßt sich die Gesamtkapazität maximieren, und mit welchen Einflußgrößen muß gerechnet werden?

Folgendes soll daher mit den Versuchen im Festbett zumindest ansatzweise geklärt werden:

- Welchen Einfluß hat der Beladungsgrad auf die Adsorption eines Gases mittels SLP-Sorbens?
- Welchen Einfluß hat die MEA-Konzentration bzw. der Wasseranteil?
- Sind Hinweise auf den Reaktionsmechanismus des gewählten Systems erkennbar? Gibt es Abweichungen zum Aminwäscheverfahren?
- Tritt Immobilisierung und Inaktivierung ein?
- Beeinflußt möglicherweise das gebildete Produkt den weiteren Sorptionsvorgang?
- Technisch eingesetzte Aminwäscher arbeiten immer mit stark verdünnten, insbesondere wäßrigen Lösungen. Ist dies hier nötig?
- Läßt sich die Aufnahmekapazität insbesondere die bis zum Durchbruchpunkt nutzbare Kapazität evtl. durch den Einsatz hoch konzentrierter MEA-Lösungen steigern?
- Ist der Einsatz von porösen Perlen als Trägermaterial aus chemischer/physikalischer Sicht zweckmäßig oder sollte mit Pulvern gearbeitet werden? Trägerperlen könnten möglicherweise den Bau einfacher Filter erlauben, während bei Pulvern sowohl deren Austragung wie einem auftretenden größeren Druckverlust Rechnung getragen werden muß.

All diese Punkte lassen sich in der Frage zusammenfassen:

Wie konstruiert man ein wirkungsvolles SLP-Sorbens?

4.2.2 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Versuchsaufbau

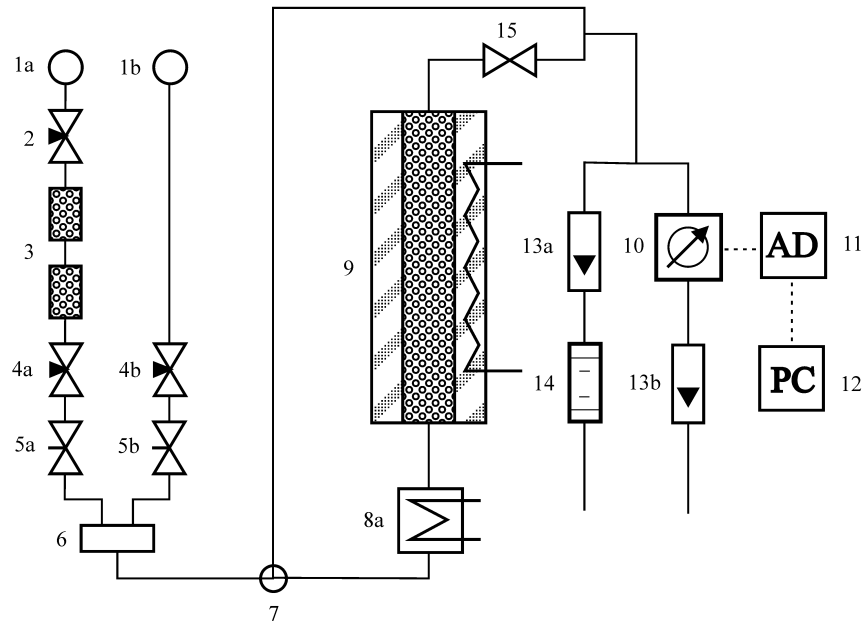


Abb. 4.10: Schaltschema des SLP-Festbettadsorbers (-reaktors) (1. Versuchsphase)

Kern des Versuchsaufbaus ist der Festbettadsorber (9). Dieser besteht aus einem Glaszylinder von 4 cm Innendurchmesser mit einer Höhe von 40 cm. Als Anströmboden ist eine Glasfritte der Porosität 2 eingelassen.

Alle Versuche sollten bei definierten Temperaturen ablaufen, weshalb der Adsorber mit einem Kühl- und Isoliermantel umgeben wurde, der über die Glasfritte hinausreichte. Dies sollte eine isotherme Temperaturverteilung im Probengut gewährleisten. Das Probengas wurde zusätzlich vortemperierte. Dazu wurde in einem Kryostaten (8a) ein ca. 8 m langes Rohr verlegt, das kontinuierlich von Kühlflüssigkeit umspült wurde. Im Adsorber befand sich ein Thermoelement, über das die Temperatur direkt im Probengut kontrolliert werden konnte. Es zeigt die für die Messungen ausschlaggebende Temperatur an.

Das Probengas wurde aus Druckluft und Kohlendioxid (Druckgasflaschen) gemischt. Die Druckluft wurde dabei dem Hausnetz (1a) mit 5 bis 11 bar entnommen, der Druck auf 2 bar verringert (2) und das Gas in zwei Adsorbern (3) von 20 l Volumen mittels Trockenperlen hinreichend von Feuchtigkeitsresten gereinigt. Am folgenden Druckminderer (4a) wurde der Druck weiter auf 1 bar reduziert. Das Kohlendioxid wurde entspre-

chend im Druck mittels Flaschendruckminderer und Feindruckminderer (4b) vorbereitet. Das Gasgemisch aus Druckluft und Kohlendioxid wurde über zwei Feinstnadelventile (5a, 5b) eingestellt und in der Mischkammer (6) verwirbelt. Es wurde über den Dreiweghahn (7) entweder über den Kryostaten dem Adsorber (9) zugeleitet, oder es gelangte in Bypassstellung direkt zur Analyseneinheit.

Kernstück der Analyseneinheit war ein IR-Absorptionsmeßgerät (10) (Binos 1, Typ 1.263), mit dem die Kohlendioxidkonzentration kontinuierlich erfaßt werden konnte. Die gemessenen Werte wurden über einen AD-Wandler (11) an einen PC (12) weitergeleitet und aufgezeichnet. Am Ausgang des Binos war ein kleiner SDM (13b) installiert, so daß immer überprüft werden konnte, ob das Meßgerät von einem konstanten Volumenstrom durchflossen wurde, da Schwankungen durchaus Einfluß auf das Meßverhalten haben konnten. Auf diesen Volumenstrom war der Binos kalibriert. Das Gerät wurde vor und nach jedem Meßzyklus mittels Prüfgas getestet. Parallel zur Meßeinheit waren zwei Volumenstrommesser, ein Schwebekörperdurchflußmesser (SDM) (13a) und ein Blasen-zähler (14) installiert. Der Blasen-zähler ermöglichte die präzise Einstellung der Gasvolumenströme und insbesondere die Dosierung der doch recht geringen Kohlendioxidmenge. Die der Analyseneinheit vorgeschalteten Ventile erlaubten es, während der laufenden Messung den Gesamtvolumenstrom durch den Adsorber zu bestimmen, die Gasmischung aus der Mischkammer kurzfristig zu überprüfen und einen konstanten Volumenstrom durch den Binos zu leiten, selbst wenn der Gesamtvolumenstrom variiert wurde.

Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung gestaltete sich relativ einfach. Vor der Befüllung des Adsorbers wurden Volumenstrom und Kohlendioxidkonzentration eingestellt und die Einhaltung der Werte über einen längeren Zeitraum überprüft. Der Gasstrom wurde wechselseitig sowohl über den Bypass als auch durch den noch unbefüllten Adsorber geleitet. Eventuelle Leckagen in der Anlage waren auf diese Weise fast immer aufzuspüren. Der Volumenstrom wurde mittels Blasen-zähler sehr genau eingeregelt. Der Ausgang des Blasen-zählers mündete wegen ständiger starker Druckschwankungen im Labor nicht in einen Laborabzug, sondern ging zum Fenster hinaus. Bei einem Volumenstrom um 200 ml/min waren Druckschwankungen am Ausgang die Ursache größerer Volumenstromabweichungen. Zu Beginn und Ende einer jeden Meßreihe wurde der CO₂-Analysator mittels Prüfgas neu kalibriert.

Im Anschluß wurde der Reaktor mit dem Probengut befüllt und die Schüttung von Hand eingerüttelt bis keine merkliche Volumenabnahme der Schüttung zu verzeichnen war. Vorher wurden jedoch alle Zu- und Ableitungen des Reaktors mit Probengas gespült und die Reaktorabsperrventile geschlossen. Der befüllte Reaktor wurde bei geschlossenen Ventilen in das Versuchssystem eingebaut und eingekühlt. Als Versuchstemperatur wurden 10 °C bei allen Messungen eingestellt. Bis zu diesem Zeitpunkt strömte das Gas über den Bypass unter Umgehung des Reaktors zur Analyseneinheit. Dort wurde unabhängig vom gewählten Gesamtvolumenstrom ein konstanter Volumenanteil durch den Analysator geleitet. Dies wurde über den SDM (13b) eingestellt. Zum Start der Messung mußten nur das Reaktorabsperrventil (15) und der Dreiwegehahn (7) geöffnet sowie die Aufzeichnung der Meßwerte mittels Computer gestartet werden.

Wichtig war es, zu Beginn einer jeder Datenaufzeichnung die Anströmkonzentration über den Bypass vorweg aufzuzeichnen, da dieser Wert der späteren Auswertung zugrunde gelegt werden mußte. Die Anströmkonzentration sollte zwar grundsätzlich 10% Kohlendioxid in Luft betragen, aber geringe Abweichungen ließen sich bei diesem Meßaufbau nicht ganz vermeiden. Zusätzlich war es nötig, die Basislinie des IR-Analysators mit Stickstoff zu bestimmen.

Die Meßdauer war variabel. Die Messungen wurden solange durchgeführt, bis innerhalb der Meßauflösung keine Differenz mehr zwischen Reaktoreingangs- und Ausgangskonzentration festgestellt werden konnte. Die Meßzeiten lagen zwischen 2 und 36 Stunden. Eine typische Meßkurve ist in Abbildung 4.11, S. 109 wiedergegeben.

4.2.3 Probenpräparation

Die Probenpräparation war bei der Vielzahl der durchgeführten Messungen ein sehr zeitaufwendiger Vorgang. Folgendes Verfahren hat sich bewährt und erbrachte hinreichend reproduzierbare Ergebnisse:

Für jede Messung wurden 134 g trockene AF 125 Perlen eingesetzt. Das war gerade die Menge, die den Reaktor gut ausfüllte. Die Perlen wurden, obwohl direkt dem luftdichten Originalgebinde entnommen, wenigstens 18 Stunden bei 140 °C im Trockenschrank ausgeheizt. Die abgekühlten Perlen wurden nun 24 Stunden mit der Reaktionslösung getränkt. Diese bedeckte dabei die Perlen vollständig. Anfangs wurde das Gebinde häufiger geschwenkt.

Die Reaktionslösung setzte sich aus 2-Aminoethanol, auch Colamin oder Monoethanolamin (MEA) genannt, und entmineralisiertem Wasser im geplanten Mischungsverhältnis zusammen. Der entscheidende Verfahrensschritt war nun, die dem gewünschten Beladungsgrad entsprechende Lösungsmenge in das Porensystem der Perlen einzulagern. Das wurde dadurch erreicht, daß die Lösung mit einem leicht flüchtigen Lösungsmittel versetzt wurde, welches ein dem Beladungsgrad angepaßtes Verdrängungsvolumen besaß. Sollte z.B. ein Beladungsgrad von 50% eingestellt werden und zum Bedecken der Perlen waren 250 ml Flüssigkeit nötig, so wurden nun 125 ml Reaktionslösung angemischt und diese auf 250 ml mit Methanol aufgefüllt. Wichtig war dabei, über alle Substanzmassen genau Buch zu führen, da über diese später der Beladungsgrad überprüft und eingestellt werden konnte. Nach 24 Stunden in der Lösung war das Porensystem hinreichend „geflutet“. Eventuell verbleibende Gaseinschlüsse schienen sich innerhalb der Experiment-Genauigkeit nicht mehr auszuwirken. Dafür sprachen bei diesem Material auch die Erfahrungen aus der Porenvolumenbestimmung (s. Kapitel 2.3.1). AF 125 saugte Wasser, Ethanolamin und Methanol sowohl als Gemisch wie als Einzelkomponenten sehr gut auf.

Als nächstes wurden die Perlen abgenutscht. Dabei war besonders auf anhaftende Oberflächenflüssigkeit zu achten. Bei niedrigen MEA-Konzentrationen war dies ein geringes Problem. Je stärker aber der MEA-Anteil in der Lösung anstieg, ein desto zäherer Film bildete sich auf der Perlenoberfläche aus. Dieser mußte vorsichtig abgetupft werden, ohne daß nun wiederum Flüssigkeit unter Verringerung des Beladungsgrades aus den Perlen gesogen wurde. Auch bei geringen Beladungsgraden war Vorsicht geboten. Durch den hohen Methanolanteil war der Oberflächenfilm zwar gering, aber beim Abtupfen der Perlen konnte leicht über die Kapillarkräfte Flüssigkeit aus den Poren gesogen werden und den Beladungsgrad verfälschen. In den späteren Versuchsabschnitten mit Pulvern (Kapitel 4.3 und 4.4) wurde dieser Schritt daher umgangen und die Präparation variiert!

Die abgenutschten Perlen wurden im Anschluß in einem Rotationsverdampfer unter Vakuum (ca. 20 mbar) bei etwa 45 °C erwärmt. Unter diesen Bedingungen konnte das Methanol über ca. 2 Stunden langsam den Perlen entzogen werden. Es war wichtig, das Vakuum allmählich aufzubauen und die Temperatur nur langsam zu erhöhen. Andernfalls hätte die Gefahr bestanden, daß plötzlich verdampfendes Methanol wie in einem Siedeverzug aus den Poren schießt und die eigentliche Reaktionslösung mitreißt.

Der Abdampffortgang ließ sich am besten über die Gesamtmassenabnahme verfolgen und kontrollieren. Dazu mußte allerdings der Rotationsvorgang mehrfach unterbrochen werden. Bei diesem Verfahren war natürlich immer mit einer geringen Verschleppung von Wasser und Methanol zu rechnen oder aber mit dem Verbleib geringer Mengen an Methanol im Porensystem. Dies hat sich aber in allen Versuchsreihen innerhalb der Fehlertoleranzen bei diesem System als nicht problematisch erwiesen.

Ein wenig kritisch war die Präparation von Perlen mit Beladungsgraden um die 90% oder höher. Hier war der Punkt, an dem statt Methanol auch Reaktionslösung das System verläßt, schwierig abzuspannen. Im Gegensatz zu den geringeren Beladungsgraden zeigten die beladenen Perlen auch keine rein weiße Farbgebung mehr, sondern waren fleckig grau/braun gefärbt. Bei Perlen mit 100% Beladung trat zudem das Problem auf, daß diese sofort untereinander über Flüssigkeitsbrücken verklebten und kaum handhabbar waren.

Um Inhomogenitäten in der Flüssigkeitsverteilung innerhalb des Porensystems zu vermeiden, wurden die Perlen 48 Stunden bis zum Meßeinsatz ruhen gelassen. Dies mußte unter Luftabschluß erfolgen, weil normale Umgebungsluft um 300 ppm CO₂ enthält und in geschlossenen Räumen dieser Wert noch deutlich höher liegen kann. Das präparierte Material sollte bei der Lagerung zudem nicht intensiver Sonnenbestrahlung ausgesetzt werden, da sich MEA unter Tageslicht langsam zersetzt. Die Proben rochen schwach nach Ammoniak.

Der endgültige Beladungsgrad konnte über eine abschließende Massenbestimmung bei bekanntem Porenvolumen und eingesetzter Masse AF 125 bestimmt werden.

4.2.4 Messungen und Auswertungsverfahren

In den früheren SLP-Arbeiten zur Katalyse haben sich Porenraumbeladungsgrade um 40 bis 60% als besonders geeignet erwiesen (vgl. Kapitel 2), um katalytische Reaktionen ablaufen zu lassen. In einer ersten Versuchsreihe zur CO₂-(Ad-)Sorption wurde nun der Beladungsgrad von 10% bis zur völligen Auffüllung des Porensystems (100%) variiert, um zu überprüfen, ob dies auf das gewählte System von AF 125-Perlen und 2-Aminoethanol/Wasser ebenfalls zutrifft. Ein optimaler Beladungsbereich oder signifikante Unterschiede zwischen Katalyse und Sorption sollten bestimmt werden.

Ein günstiger Beladungsbereich bei der Sorption ist allerdings nicht direkt mit dem einer SLP-Katalyse vergleichbar. Bei der Katalyse wird ein optimaler Beladungsbereich über die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt. Bei der Adsorption dagegen interes-

sieren die maximal realisierbare Gesamtkapazität U_{max} und die Durchbruchkapazität $U_{Durchbruch}$, die sich bei Aufnahme von Durchbruchkurven bis zu einem zu definierenden Durchbruchspunkt erreichen lassen. Schließlich ist es wichtig z. B. bei der Feinreinigung eines Gases nicht nur zu wissen, wieviel Schadkomponente das Adsorbens insgesamt aufnehmen kann, sondern wieviel Schadkomponente kann aufgenommen werden, ohne daß ein (vorbestimmter) Grenzwert im Abgas überschritten wird.

Als Reaktionsmedium wurde für die erste Versuchsreihe eine Lösung aus 50 Gew. % MEA in Wasser gewählt. Da die Dichten von MEA und Wasser nahe beieinanderliegen, kann man vereinfacht von einem 1:1 Volumenverhältnis der beiden Substanzen ausgehen. Gewählt wurde dieses Verhältnis mit großem Wasserüberschuß, da es möglicherweise einen Hinweis auf den Reaktionsverlauf zuläßt:



Die Reaktionen 1 und 2 laufen nacheinander und relativ langsam ab. Ein Grund dafür ist, daß sich zuerst CO_2 im Wasser lösen und mit diesem zu Kohlensäure reagieren muß – ein langsamer Vorgang. Nachfolgend erst reagiert die Kohlensäure mit Amin zu Ammoniumcarbonat. Dieses kann schließlich erneut in einer weiteren langsamen Reaktion mit Kohlensäure zu Ammoniumhydrogencarbonat reagieren. Das ist zumindest der Erklärungsgang der Standardwerke zu Aminwäsche-Verfahren (vgl. z. B. KOHL und RIESENFELD [38]). Sollten die Reaktionen 4.6 und 4.7 tatsächlich so stattfinden, so muß das SLP-Sorbens pro Mol Amin zumindest mehr als 0,5 Mol CO_2 zu binden vermögen. Findet dagegen Reaktion 3 statt, so kann maximal 0,5 Mol CO_2 pro Mol MEA gebunden werden. Sollten im Experiment derartige Umsätze gemessen werden, so ist dies kein Beweis dafür, daß allein dieser zweite Reaktionsweg eingeschlagen wird. Allerdings spricht viel dafür, da die direkte Reaktion zwischen Amin (MEA) und CO_2 als extrem schnell beschrieben wird [38]. Die Reaktionen 4.6 und 4.7 finden auch in technischen Aminwäschern nur bei erhöhten Betriebsdrücken statt, meist gekoppelt mit physikalischen Lösungsvorgängen nach Zugabe weiterer Lösungsmittel.

In den industriellen Aminwäschen werden fast ausschließlich wäßrige Lösungen der Amine verwendet, bei denen das Amin weit unterstöchiometrisch vorliegt. Die Anlagen werden aber bei hohen Drücken gefahren, weshalb die Reaktionen 1 und 2 zumindest

zusätzlich ablaufen. So erhält man Umsätze über $0,5 \text{ mol CO}_2 / \text{mol MEA}$. Die Laborversuche sollten aber nur bei geringen CO_2 -Partialdrücken durchgeführt werden. Es war daher durchaus von Interesse, ob bei den veränderten Reaktionsbedingungen eines SLP-Systems (Einfluß der Trägeroberfläche; extrem große Oberfläche pro Flüssigkeitsvolumen; dünne Filme) eine Änderung im Reaktionsverhalten registriert werden konnte.

Auswertungsverfahren

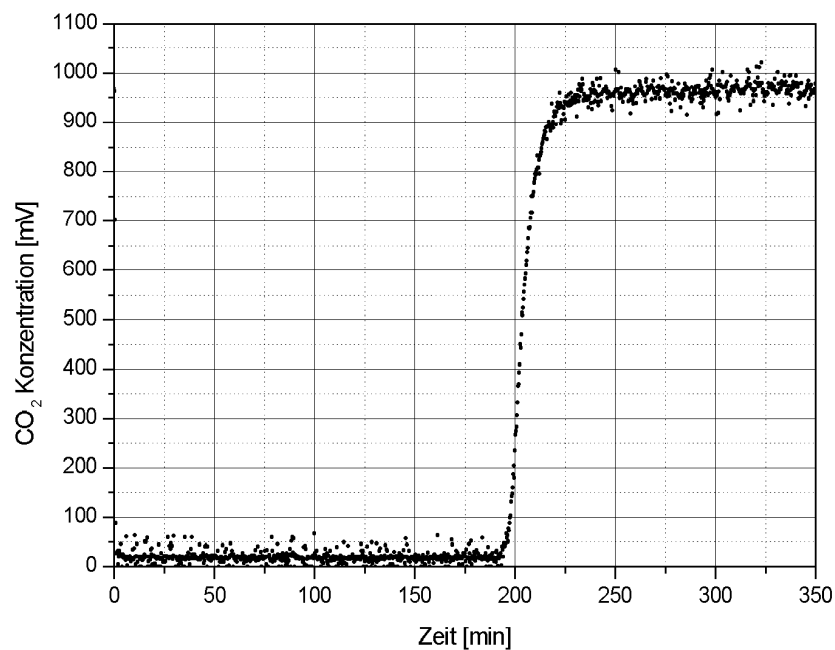


Abb. 4.11: Rohdaten einer Messung bei 40 % Beladung und 50 Gew. % MEA in Wasser.

Abbildung 4.11 zeigt graphisch aufbereitet einen typischen Datensatz wie er bei Durchbruchmessungen anfiel. Exemplarisch ist eine Messung bei einem Beladungsgrad von 40% dargestellt. Das Absorbens war eine Lösung aus 50 Gew. % MEA in Wasser. Auf der Ordinate ist der CO_2 -Anteil im Gas am Reaktorausgang angegeben. Die vom CO_2 -Detektor ausgegebenen Meßwerte sind noch in der Einheit mV aufgetragen. Für die Auswertung wurden die mV-Werte anhand von Kalibrationsmessungen in CO_2 -Prozent-Werte umgerechnet. Dabei war zu berücksichtigen, daß die Nulllinie nicht bei Null mV liegt. Zudem mußte für die Kalibration die Versuchstemperatur in Rechnung gestellt werden, weil sich mit der Temperatur die Dichte des Gases änderte und darüber auch der Meßwert des Detektors. Bereits geringe Temperaturschwankungen, verursacht durch die Schaltzyklen des Kryostaten, ließen sich nachweisen.

Zur Bestimmung der „Durchbruchkapazität“ $U_{\text{Durchbruch}}$ wurde, wie in Abbildung 4.12 zu sehen, die adsorbierte CO_2 -Menge über die hellgraue gekennzeichnete Fläche bestimmt. Die Fläche war seitlich gegeben durch die Ordinate und eine Senkrechte am Kurvenfuß (Durchbruchspunkt). Obere Grenze war die bekannte Anströmkonzentration, die sich am Ende des Versuchsablaufs wieder einstellen mußte. Die untere Grenzlinie war durch die Meßwerte bzw. wegen des vorhandenen Rauschens durch einen aus ihnen ermittelten Mittelwert gegeben. Da aber alle (auch späteren) Experimente eine CO_2 -Konzentration in diesem Bereich unter der Nachweisgrenze des verwendeten Detektors zeigten, konnte der Meßwert für reinen Stickstoff angesetzt werden.

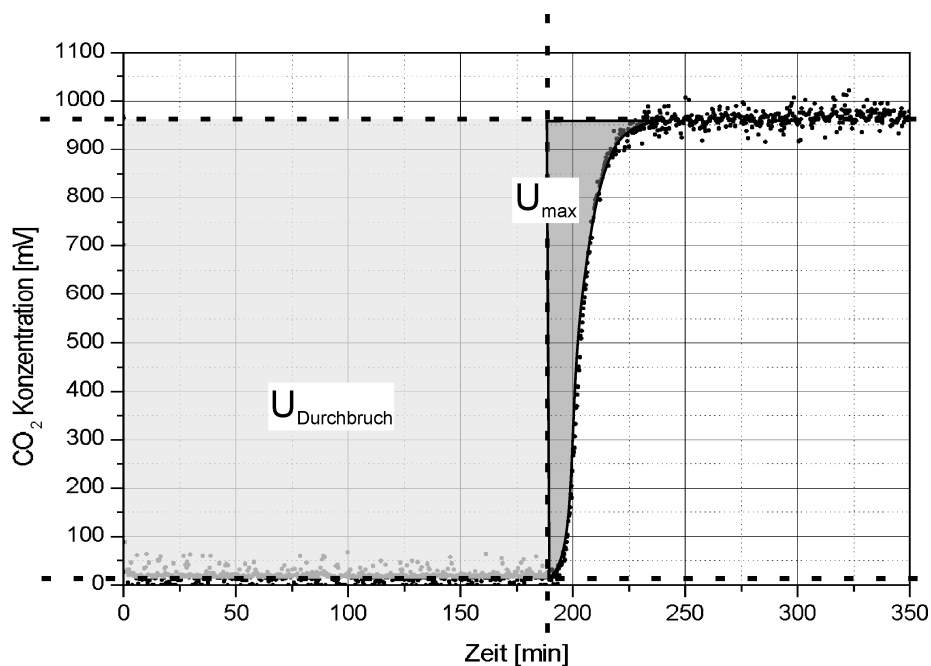


Abb. 4.12: Rohdatenauswertung

Die *Gesamtkapazität* U_{max} ist etwas höher als $U_{\text{Durchbruch}}$. Hier addiert sich noch die durch die dunkelgraue Fläche repräsentierte Kohlendioxidmenge zu $U_{\text{Durchbruch}}$ hinzu. Im gezeigten Beispiel ist die Differenz zwischen $U_{\text{Durchbruch}}$ und U_{max} nicht besonders groß, aber es gibt Situationen, in denen die Durchbruchkurven deutlich flacher verlaufen, wie es die weiteren Messungen zeigen werden (siehe Abbildung 4.22).

Erste Meßreihe: Variation des Beladungsgrades bei 50 Gew. % MEA

Die erste Meßreihe wurde mit einer 2-Aminoethanol-Lösung von 50 Gew. % in Wasser angesetzt. Das Probengut war nach der Präparation zwei Tage hermetisch verschlossen ruhen gelassen worden, bevor der Reaktor befüllt wurde. Die Reaktorfüllung betrug jeweils 134 g AF 125 bezogen auf die Trockenmasse des Trägers. Der Volumenstrom wurde auf 200 ml/min eingeregelt. Dieser Wert wurde bei allen Festbettversuchen beibehalten, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die Arbeitstemperatur betrug 10 °C. Auch dieser Wert wurde immer konstant gehalten.

Volumenstrom	200	[ml / min]
Kohlendioxidkonzentration	10	[%]
Trägergas	trockene Druckluft	
Arbeitstemperatur	10	[°C]
Poröser Träger	AF 125	SiO ₂
Füllmenge*	134	[g]
Mittlerer Perlendurchmesser	3,5	[mm]
Durchbruchsgrenzwert	0,1	[%]

* bezogen auf die eingesetzte Trockenmasse (Beladung 0%) an AF 125

Tabelle 4.5: Betriebsbedingungen

Abbildung 4.13 zeigt die ersten Ergebnisse. Gestrichelt wurde die maximal mögliche Aufnahmekapazität an Kohlendioxid eingezeichnet bezogen auf die Reaktion nach Gleichung 4.8 auf S. 108. Es wurde dabei ein 100%iger Umsatz des MEA angenommen ungeachtet der Gleichgewichtslage (siehe unten). Auf zwei Moleküle MEA ist ein CO₂-Molekül berechnet worden. Angegeben wurde die Aufnahmekapazität (wie auch in den folgenden Abbildungen) in adsorbierten Molen Kohlendioxid pro 1 kg AF 125 Trockenmasse. So blieb bei unterschiedlicher Flüssigkeitsmenge im Porensystem das Festbettvolumen konstant, und die Kapazitätswerte ließen sich besser vergleichen. Für die Meßwerte in der Auswertung von Abbildung 4.13 wurde der Durchbruchspunkt mit Überschreitung eines Schwellenwertes von 0,1 % Kohlendioxid im Abgas angesetzt.

Die Meßwerte blieben alle unter der theoretischen Maximalaufnahmekapazität. Diese theoretische Absorptionskapazität wurde nur zum Vergleich herangezogen, da die Lage des CO₂-Gleichgewichtsdrucks über der Lösung der Abbildung 4.9 auf S. 99 nicht zu ent-

nehmen war. Nach den Gleichgewichtskurven zu schließen, könnte vermutlich um 0,55 Mol CO₂ pro Mol MEA unter den Versuchsbedingungen gebunden werden. Es können demnach auch die Reaktionen 4.1 und 4.2 (S. 98) auftreten.

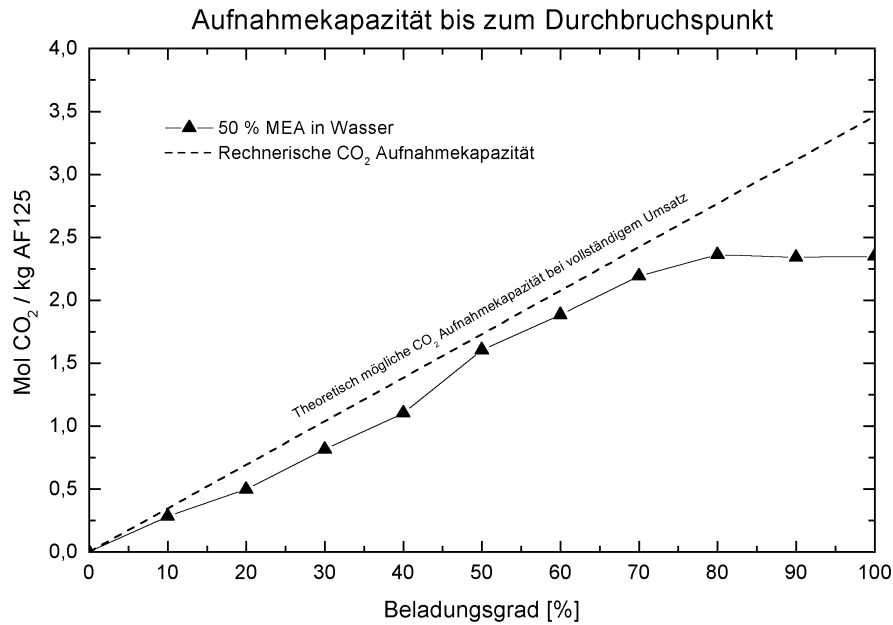


Abb. 4.13: Einfluß des Beladungsgrades auf die Durchbruchkapazität $U_{Durchbruch}$ (vgl. Abb. 4.12) bei 50 Gew. % MEA

Bis 70% Beladung ist ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Adsorptionskapazität und Beladungsgrad zu vermuten. Danach verflacht die $U_{Durchbruch}$ -Kurve etwas, um anschließend in einer Sättigung ab 80% auszulaufen. Ein mehr an reaktiver Flüssigkeit im System kann demnach die Kapazität nicht erhöhen, wenn man den Durchbruchpunkt als ausschlaggebend betrachtet. Das Ergebnis erstaunt etwas, da durchaus mit einem früheren Kapazitätseinbruch zu rechnen war. Bei SLP-Katalysatoren nahm die Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich um 50 % Beladung einen Maximalwert ein. Die SLP-Sorbentien zeigten dagegen eine maximale Aufnahmekapazität $U_{Durchbruch}$ bei einem höheren Beladungswert um 80%. Es ist zu vermuten, daß sich hier gerade zwei Einflüsse gegenseitig kompensieren. Das „mehr“ an Flüssigkeit erweitert die Aufnahmekapazität und das „weniger“ an Erreichbarkeit (vgl. R(q) auf S.58) aufgrund zunehmender Porenblockaden durch Pfropfenbildung verringert sie. Der lineare Meßwertverlauf kann als erstes Indiz für eine Erreichbarkeit im Porensystem dienen.

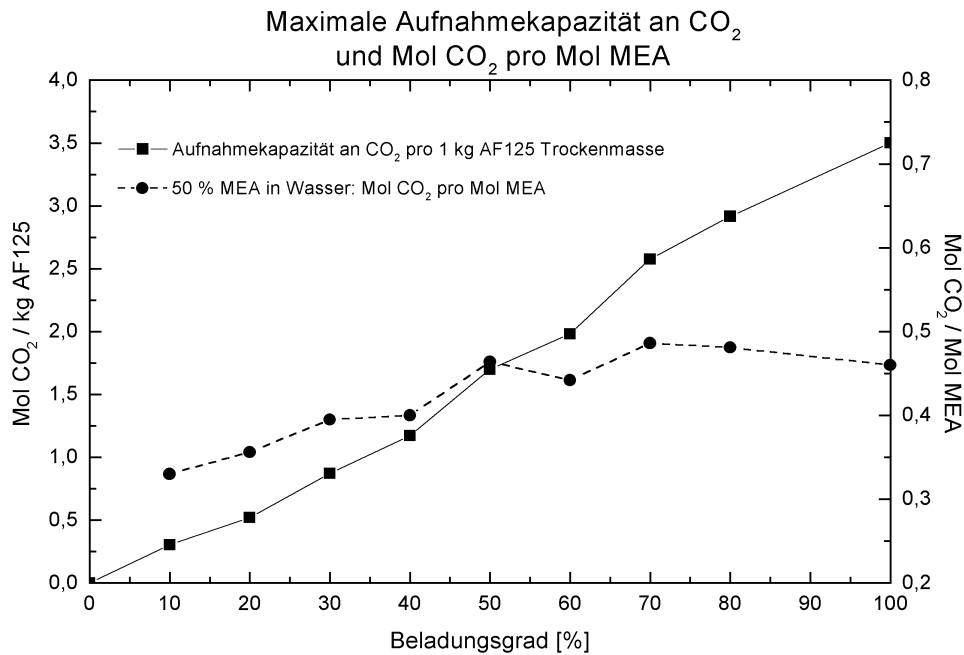


Abb. 4.14: Einfluß des Beladungsgrades auf die im Experiment nachweisbare Gesamtkapazität und daraus abgeleitetes Verhältnis von Kohlendioxid zu MEA

Wertet man die Adsorption über die gesamte Meßdauer über den Durchbruchspunkt hinaus aus, erhält man das in Abbildung 4.14 wiedergegebene Ergebnis. Über die Gesamtmeßdauer hinweg kann offensichtlich ein überwiegender Anteil MEA von Kohlendioxid umgesetzt werden. Zeichnete man die rechnerisch mögliche Absorptionskapazität (wie in Abb. 4.13 geschehen) auch in diese Graphik ein, so sähe man die Meßpunkt nahe an der Geraden angeordnet. Berechnet man das CO₂/MEA Verhältnis, so zeichnet sich bis ca. 50% Beladung eine leichte Steigerung ab. Bei niedrigen Beladungsgraden reagiert offensichtlich nur ein etwas geringerer Anteil des eingelagerten MEA mit Kohlendioxid. Dies könnte auf eine Immobilisierung mit einhergehender Inaktivierung von MEA-Molekülen auf der Trägeroberfläche zurückzuführen sein. Diese Moleküle sind dann nicht mehr in der Lage, Kohlendioxid zu binden und verringern das CO₂/MEA Verhältnis.

Da sich der größte Anteil MEA umsetzen läßt, kann man zwar aufgrund der Sättigungerscheinung bei steigendem Beladungsgrad (Abb. 4.13) mit der Ausbildung von Porenblockaden rechnen, andererseits ist weiterhin eine Erreichbarkeit des MEA's für CO₂ nach Überschreiten des Durchbruchspunktes gegeben. Der Kohlendioxid-Transport verlangsamt sich bei hohen Beladungsgraden deutlich; die Porenblockaden stellen allerdings kein unüberwindliches Hindernis dar. Dieses Verhalten deutet auf die Diffusion von Kohlendioxid in der MEA-Wasser-Lösung hin, so daß auch Reagenz im Korninneren umgesetzt werden kann.

Weiterreichende Schlüsse und Vermutungen lassen sich aus dieser einen Meßreihe noch nicht ableiten. Es erwies sich daher als unumgänglich, das System unter weiteren veränderten Bedingungen zu testen. In der Folge wurden vergleichbare Messungen mit variiertem MEA-Anteil durchgeführt. Die aussagekräftigsten Messungen sind in der Abbildung 4.15 dargestellt.

Diese Meßergebnisse haben eine praktische Bedeutung, da sie eine nutzbare Aufnahmekapazität wiedergeben. Aufgetragen ist die Kohlendioxidaufnahmekapazität $U_{Durchbruch}$ bis zum Erreichen des Durchbruchpunktes. Der Durchbruchpunkt wurde definiert als Überschreitung eines CO_2 -Schwellenwertes von 0,1 % im Abgas. Darüber hinaus nimmt das SLP-Sorbens weiter CO_2 auf, aber der Transport von Kohlendioxid zu noch nicht abreagiertem MEA ist zu langsam, um den Schwellenwert zu unterschreiten. Zusätzlich steigt aber auch der CO_2 -Partialdruck über der Lösung stark an. Das System nähert sich daher der Gleichgewichtslage, die der Graphik auf Seite 99 näherungsweise zu entnehmen ist.

CO₂-Aufnahmekapazität bis zum Durchbruchpunkt bei Variation von Beladungsgrad und MEA-Gewichtsanteil:

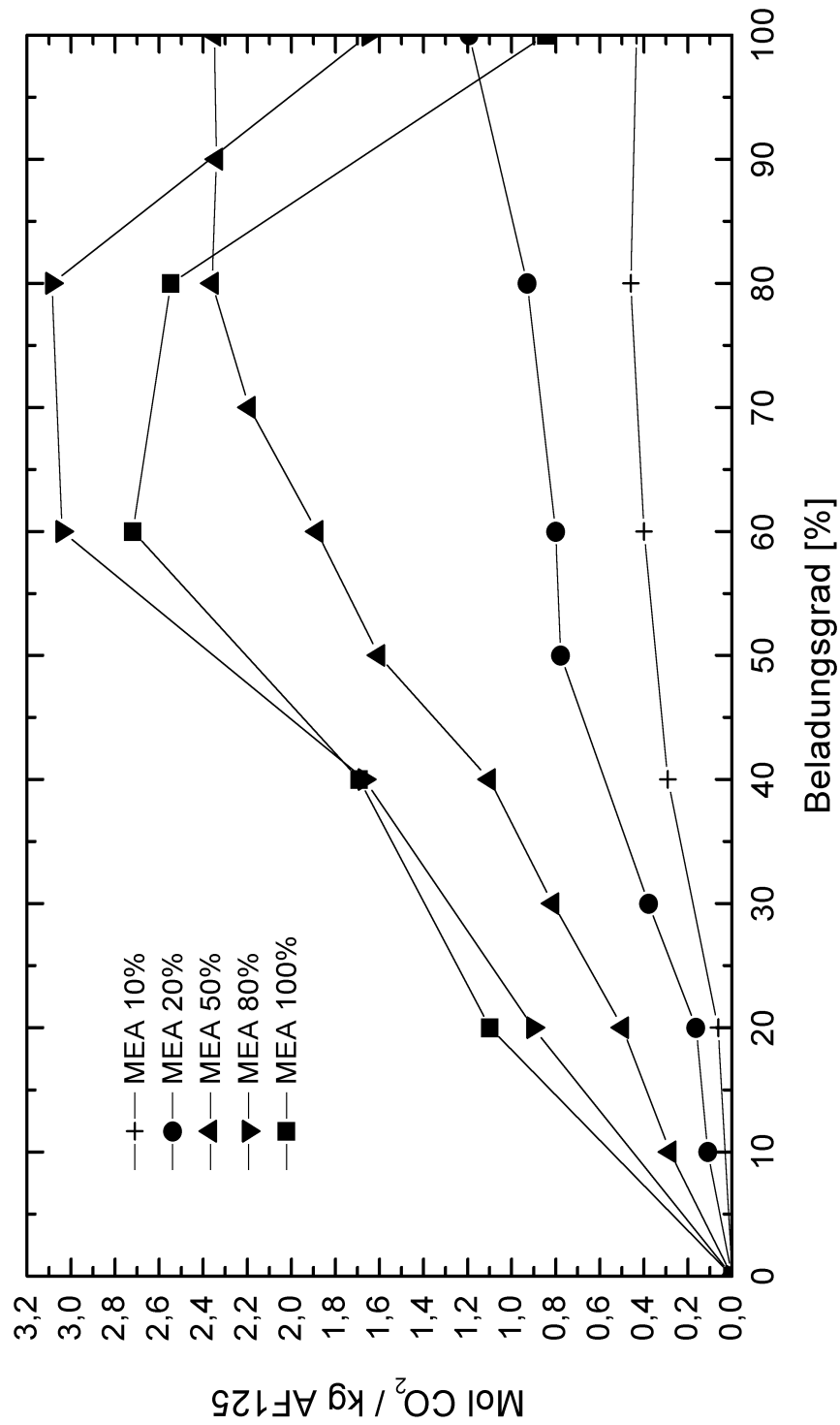


Abb. 4.15: Kohlendioxidaufnahmekapazität $U_{\text{Durchbruch}}$ bei Variation des Beladungsgrades für unterschiedliche MEA-Konzentrationen

Abbildung 4.15 stellt die Auswertung von 5 Meßreihen dar. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht alle durchgeführten Messungen eingezeichnet. Einige weitere Meßwerte sind in folgenden Abbildungen dargestellt.

Als erster Unterschied zu Abbildung 4.13 fällt bei den Meßreihen geringen MEA-Anteils (10% und 20%) die bis 100% Beladung annähernd lineare Zunahme der Durchbruchkapazität auf. Auffällig ist ein leichter Durchhang im Bereich geringer Beladungsgrade bis 30%. Dieser kann evtl. als ein Hinweis auf Immobilisierung mit Inaktivierung eines Teils des MEA gedeutet werden, der besonders bei geringen Konzentrationen einem prozentual stärkeren Einfluß unterliegt. Allerdings kann sich auf diesen Bereich auch die Probenpräparation auswirken. Es bildet sich bei geringeren MEA-Massenanteilen während der Präparation auf der Perlenoberfläche nahezu kein Flüssigkeitsfilm aus, der eine zu hohe Beladung verursachen könnte. Eine Kapazitätseinschränkung durch Porenblockaden kann hier noch ausgeschlossen werden.

Bis 60% Beladung verlaufen alle Kurven annähernd linear. Eine Auffälligkeit betrifft die 100% MEA-Kurve. Diese weist als einzige Kurve gegenüber der nächst niedrigeren Konzentration eine verringerte Steigung auf. Die 80% und 100% MEA-Kurven schneiden sich zudem bei 40% Beladung.

Aus dem Vergleich der Anordnung von Maxima und Sättigungserscheinungen im Verlauf der Graphen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- **10 und 20 Gew. % MEA:** Annähernd linearer Anstieg der Durchbruchkapazität mit dem Beladungsgrad. Es treten weder Sättigung noch ein Maximum auf.
- **50 Gew. % MEA:** Linear bis 70% Beladung. Sättigung ab 80% mit einem Kapazitätswert $U_{Durchbruch}$ um knapp 2,4 Mol CO₂ pro kg AF 125.
- **80 Gew. % MEA:** Linearer Verlauf der Durchbruchkapazität nur noch bis 60% Beladung. Bis 80% ist noch ein minimaler Anstieg zu verzeichnen. Darauf folgt erstmals eine Abnahme der Kapazität. Die Abnahme verläuft drastisch auf die halbe Kapazität des Maximums von über 3 auf 1,8 mol CO₂/kg AF 125.
- **100 Gew. % MEA:** Geringere Steigung als 80% MEA mit niedrigerem maximalem Beladungsgrad. Dieser fällt zusätzlich um 0,4 mol CO₂/kg AF 125 geringer aus. Bei 100% Beladung fällt die Aufnahmekapazität gegenüber 80% Beladung auf 1/3 ab! Die Kapazität

beträgt mit gut 0,8 Mol CO₂/kg AF 125 genauso viel wie bei 50% Beladung mit 50% MEA. Dabei variiert die MEA-Menge im Porensystem um den Faktor 10 zwischen beiden Messungen.

Ein Vergleich der Meßreihen ergibt, daß nicht nur der Beladungsgrad, sondern auch die MEA-Konzentration in der Lösung den Verlauf der Meßkurven wesentlich beeinflußt. Je größer der Wasseranteil ist, desto geringer fallen Sättigung und Kapazitätsabnahme bei hohen Beladungsgraden aus. Porenblockaden werden offensichtlich durch einen erhöhten Wasseranteil teilweise kompensiert. Das deutet darauf hin, daß entweder weniger Blockaden auftreten, wenn der Wasseranteil hoch ist, oder daß das Wasser maßgeblich an einem Teilchentransport beteiligt ist. Dieser Teilchentransport kann eigentlich nur Kohlendioxid betreffen. Durch die Löslichkeit, ist die unterstützende Wirkung eines hohen Wasseranteils naheliegend. Auch ein weiterer Einfluß ist vorstellbar: Das Produkt aus CO₂ und MEA ist viskos und wasserlöslich. Möglicherweise wird bei einer größeren Verdünnung des Produktes durch Änderung der Oberflächenspannung und der Viskosität die Ausbildung der Porenblockaden beeinflußt. Zudem könnte die Ausbildung von „Verkrustungen“ auf der Filmoberfläche einen weiteren Einfluß ausüben, der den CO₂-Teilchentransport zu unreaktiertem MEA behindert.

Zur leichteren Analyse sind die Meßwerte der Reihen (um einige Werte erweitert) in Abbildung 4.16 mit der MEA-Konzentration auf der Abszisse aufgetragen. Bei niedrigen Beladungsgraden (10% und 20%) ist ein Einfluß der MEA-Konzentration nicht gegeben. Dies ist leicht verständlich, denn das kohlendioxidreiche Gasgemisch wird in keiner Weise durch Porenblockaden behindert (siehe hierzu die Erreichbarkeitsfunktion $R(q)$; Kapitel 2.5, S. 57). 40% Beladung erlaubten einen noch angenähert linearen Kurvenverlauf. Es ist davon auszugehen, daß bereits eine erhebliche Anzahl an Porenkanälen im Inneren der Perlen verschlossen sind. Trotzdem ist bis 80 Gew. % MEA nichts Auffälliges zu entdecken. Erst bei noch geringeren Wasseranteilen ist eine leichte Verflachung im Kurvenverlauf zu erkennen. Die 60% und 80% Beladungsreihen zeigen bis 80 Gew. % MEA einen ähnlichen Verlauf. Sie verhalten sich bis dahin so, als ob keine Blockaden vorliegen würden. Das ist bemerkenswert. Spätestens die 80% Beladungskurve sollte sich durch „verstopfte“ Poren signifikant verändern, wenn man die Beladungsgrad- / Porenradius-Abbildung 4.3 von S. 91 zu Vergleichen heranzieht. Oberhalb von 80% MEA nimmt die Aufnahmekapazität erstmals ab. Extrem wird die Veränderung im Adsorptionsverhalten bei 100% Beladung. War es bis dahin schon interessant, daß überhaupt noch Kohlendioxid aufgenommen wurde (2,4 Mol/kg AF 125), so bricht die

Kapazität nun bereits oberhalb 50% MEA-Gehalt auf 1/3 ein. Ursache kann nur die Unterschreitung einer „kritischen“ Grenze im Wassergehalt sein, denn freie Porenkanäle existieren bei diesem Beladungsgrad nicht. Spätestens hier wird deutlich, daß Diffusion in der Lösung bei SLP-Systemen eine nicht unerhebliche Rolle spielt. Anders kann die Existenz eines kritischen Grenzwertes für den Wassergehalt kaum interpretiert werden.

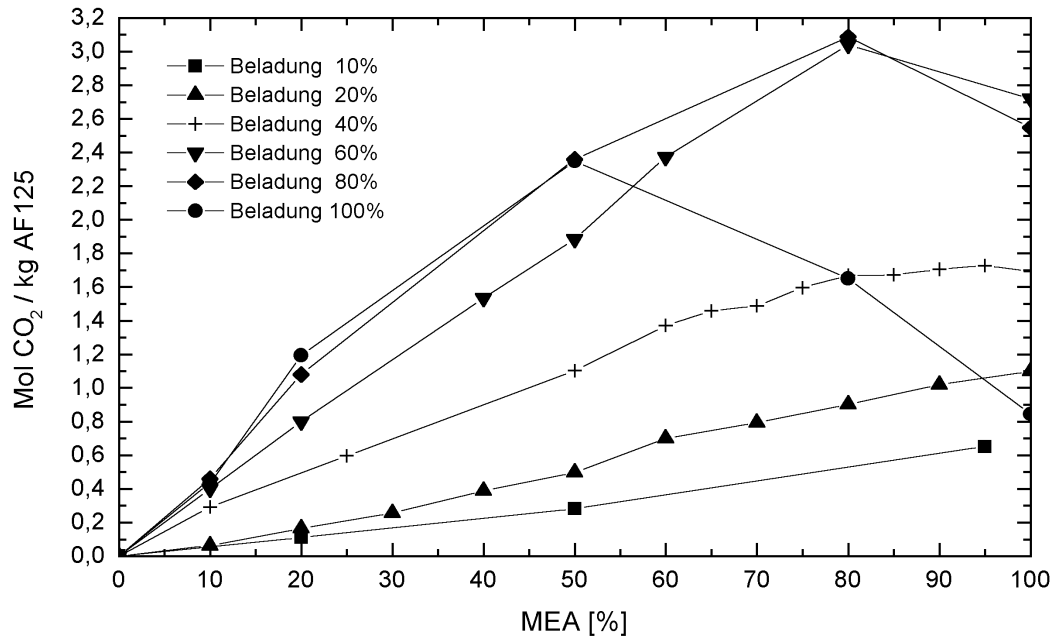


Abb. 4.16: Kohlendioxidaufnahmekapazität $U_{Durchbruch}$ bei Variation der MEA-Konzentration und des Beladungsgrades bis zum Durchbruchpunkt

CO₂-Maximalaufnahmekapazität bei Variation von Beladungsgrad und MEA-Massenanteil:

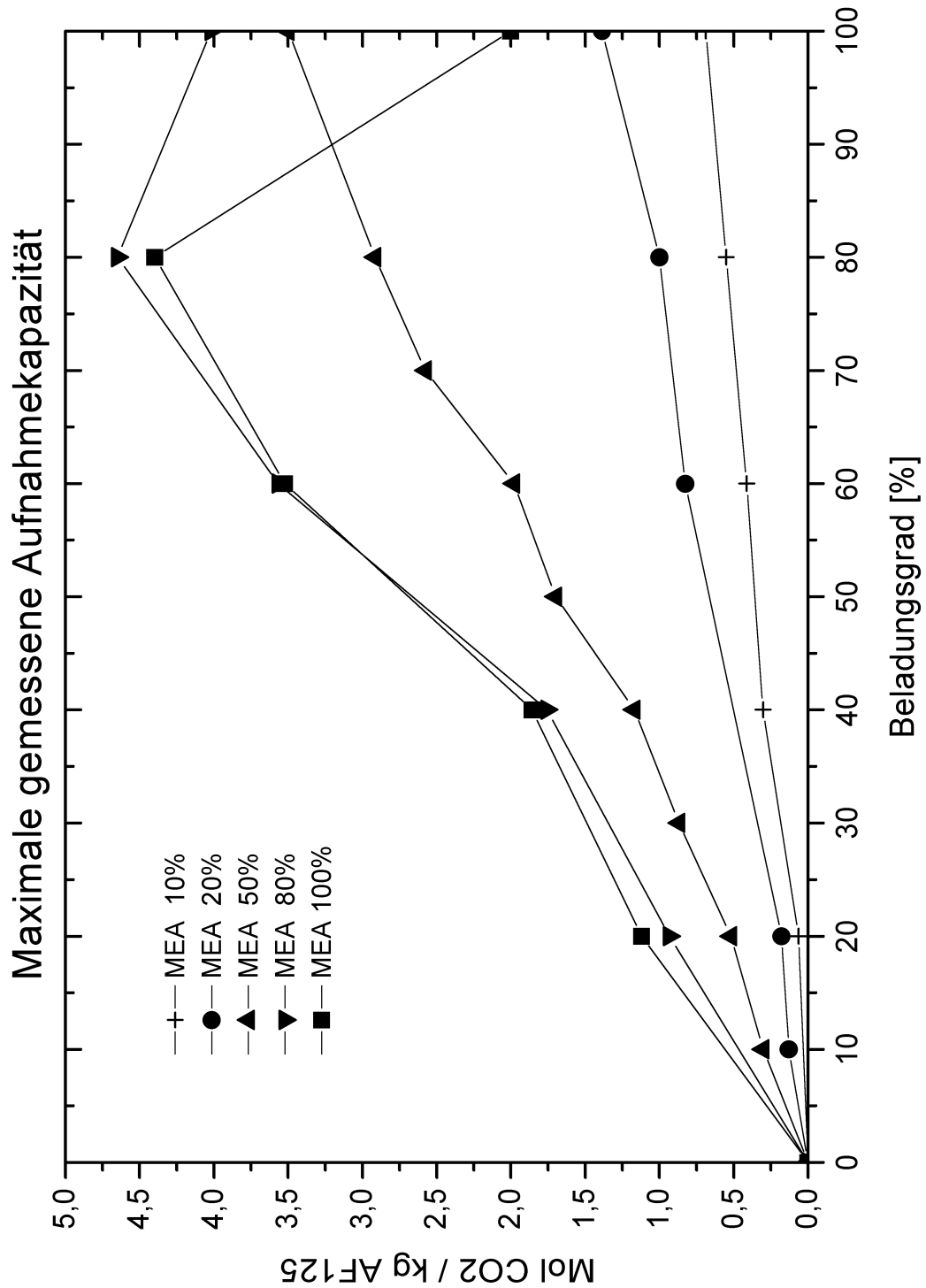


Abb. 4.17: Maximale Kohlendioxidaufnahmekapazität U_{maximal} bei Variation des Beladungsgrades und der MEA-Konzentration

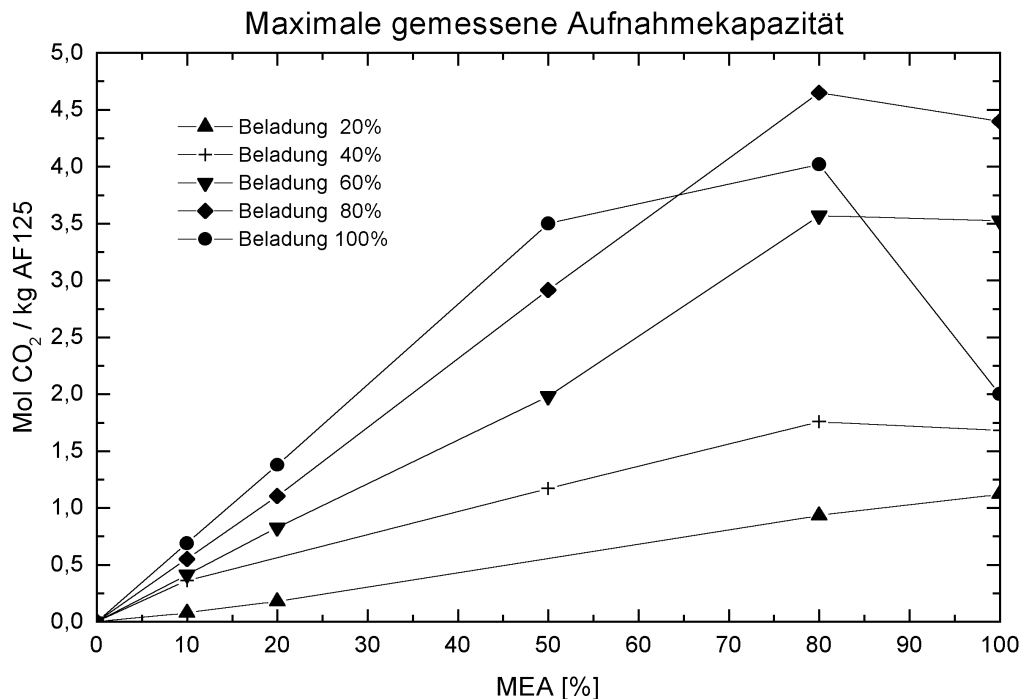


Abb. 4.18: Maximale Kohlendioxidaufnahmekapazität U_{maximal} bei Variation des MEA-Massenanteils in Prozent und des Beladungsgrades

Die Graphiken 4.17 und 4.18 zeigen denselben Sachverhalt. Diesmal ist die Aufnahmekapazität für Kohlendioxid U_{maximal} gegen den Beladungsgrad bzw. gegen die MEA-Konzentration aufgetragen. Es wurde also die Gesamtmenge CO_2 bestimmt, die in den jeweiligen Experimenten umgesetzt wurde. Bis auf die jeweils letzten Meßwerte in den Reihen kann der Verlauf als linear angesehen werden. Das von der Linearität abweichende Verhalten erklärt sich aus der verwendeten Meßtechnik. Bei diesen Messungen ließ sich die CO_2 -Aufnahme nicht vollständig ermitteln. Es wird über lange Zeiten (Tage) noch CO_2 unterhalb einer sicheren Nachweisgrenze des Detektors aufgenommen. Diese Kohlendioxid-Menge fehlt in der Auswertung. Man darf davon ausgehen, daß eine genauere Analytik die Umsetzung dieser fehlenden Menge nachweisen würde, vermindert um einen in diesem Fall auf der Trägeroberfläche immobilisierten und dadurch inaktiven MEA-Anteil.

Als Ergebnis ist festzuhalten, daß bis auf inaktiviertes MEA alles an Reagenz über lange Zeit umgesetzt werden kann, soweit es die Gleichgewichtslage zuläßt. Die Gesamtkapazität bei hohen MEA-Konzentrationen über so lange Zeiträume zu nutzen, erscheint allerdings nicht sinnvoll.

4.2.5 Auswertung und Interpretation

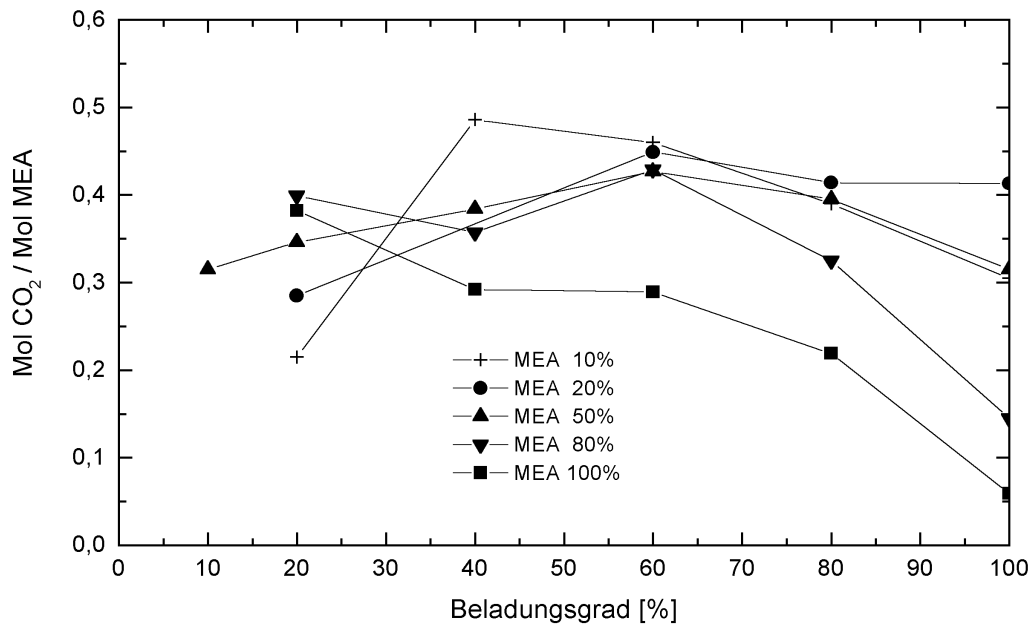


Abb. 4.19: Verhältnis von (bis Durchbruchpunkt) gespeichertem CO₂ zur vorhandenen Menge 2-Aminoethanol

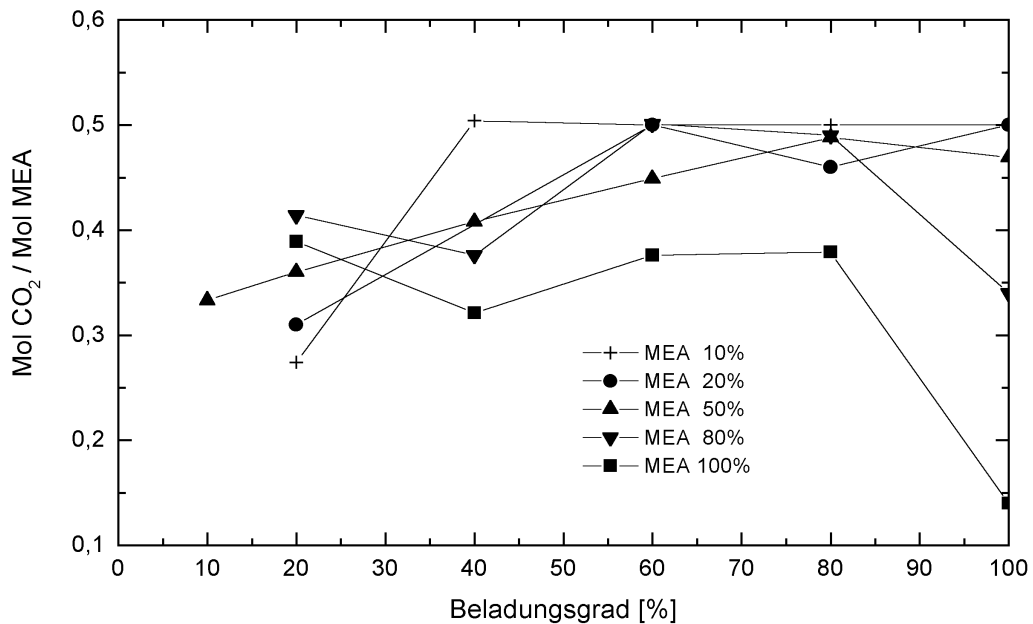


Abb. 4.20: Verhältnis der maximal gespeicherten Menge CO₂ zu vorhandenem 2-Aminoethanol

Berechnet man das Verhältnis aus gespeichertem CO₂ und angebotenen MEA im System, so ergeben sich die Abbildungen 4.19 und 4.20. Interpretationsversuche führen zur Feststellung, daß in keinem Fall ein Zahlenverhältnis größer 0,5 Mol CO₂/Mol MEA erreicht wird. Es gibt keinen Hinweis auf einen Reaktionsverlauf nach den Gleichungen 4.6 und 4.7 auf S. 108. Die Reaktionsverhältnisse sind in diesem Punkt offensichtlich vergleichbar denen eines klassischen Aminwäschers bei niedrigem Betriebsdruck. Unter den gegebenen Betriebsbedingungen kann daher von der Reaktionsgleichung 4.8 auch in den folgenden Versuchsreihen ausgegangen werden:



Aufschlußreich ist ein Vergleich des erreichten CO₂ / MEA-Verhältnisses am jeweiligen Durchbruchpunkt mit dem CO₂-Gleichgewichtspartialdruck unter diesen Bedingungen. Es stellt sich nämlich (auch bei Fehlen der 10°C Gleichgewichtskurve in Abb. 4.9, S. 99) heraus, daß der Durchbruchpunkt bereits bei einem Verhältnis erreicht wird, an dem das System noch sehr deutlich von der Gleichgewichtslage entfernt ist. Der Durchbruch tritt meist deutlich unterhalb von 0,45 mol CO₂ / mol MEA auf.

Auch die Abfolge der Meßwerte bei 20% Beladung ist interessant. Je höher die MEA-Konzentration ist, desto höher ist auch der registrierte Umsatz von MEA. Die strenge Einhaltung der Reihenfolge scheint keine zufällige Abweichung zu sein, sondern ist als Indiz für eine MEA-Inaktivierung zu werten. Je weniger MEA im System eingelagert ist, desto relativ stärker kann sich eine Inaktivierung durch die Trägeroberfläche bemerkbar machen.

Bis zu einer Beladung von 60% ist eine leichte Tendenz zu einem höheren Umsatz sichtbar. Ungefähr bei diesem Beladungsgrad scheint ein optimal abgestimmtes System vorzuliegen, wenn das SLP-Material bis zum Durchbruchpunkt möglichst effektiv genutzt werden soll. Es lassen sich zwar höhere Aufnahmekapazitäten erreichen, wie die vorhergehenden Auswertungen gezeigt haben, aber um 60% Beladung wird das eingelagerte Fluid am besten genutzt. Das ist unabhängig von der MEA-Konzentration der Fall. Es spricht dafür, daß die Ergebnisse auf andere in AF 125 eingelagerte Reagenzien übertragbar sind.

Festzuhalten bleibt, daß bei 60% Beladung die beste Materialausnutzung realisiert wird. Eine Vergleichbarkeit zu den Auswertungen bei SLP-Katalysereaktionen scheint gegeben zu sein. Wieder ist ein Maximum im Bereich zwischen 40% und 60% Beladung zu verzeichnen, obwohl sich die Auswertungsmethode unterscheidet.

Neben der besten Materialausnutzung bei 60% ist jedoch eine maximale Durchbruchskapazität bei 80% Beladung zu registrieren. Welcher Wert wichtiger ist, entscheidet die praktische Anwendung. Möglicherweise werden aber nicht diese Werte für die Auslegung eines SLP-Sorbens herangezogen werden müssen, sondern es wird ein Wert ausschlaggebend sein, bei dem das System am besten regeneriert werden kann.

Einfluß des Beladungsgrades bei konstant gehaltenem MEA-Anteil auf den Verlauf der Durchbruchskurven

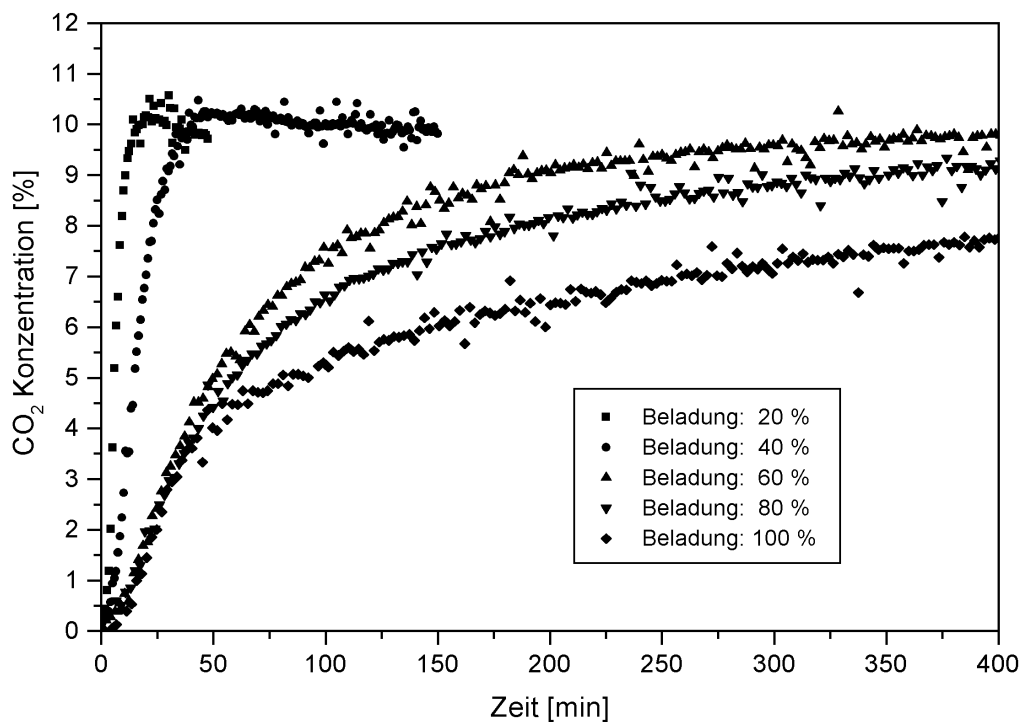


Abb. 4.21: Einfluß des Beladungsgrades auf die Durchbruchskurvengestalt

Es scheint eine vernünftige Annahme zu sein, daß der Beladungsgrad entscheidend die Aufnahmekapazität über die eingelagerte Menge Reagenz beeinflusst. Zudem ist auch der Einfluß von Porenblockaden durch Pfropfenbildung bei zunehmender Beladung für die SLP-Katalyse nachgewiesen. Bei der SLP-Sorption sollte sich die Porenblockade aber nicht nur über die Durchbruchkapazität nachweisen lassen. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt bei der SLP-Katalyse mit zunehmender Zahl Pfropfen ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber bei der Sorption nicht direkt zugänglich, befinden sich doch Edukt und Produkt im Porensystem. Bei der Sorption ist am ehesten der Verlauf des CO₂-Umsatzes nach Erreichen des Durchbruchpunktes als dazu äquivalent anzusehen. Zu

diesem Zeitpunkt steht zwar noch MEA für die Reaktion zur Verfügung, aber nicht mehr genug in der äußeren Schicht der Perlen. Die Adsorption wird nun limitiert von der bereitstehenden MEA-Menge, vom Gastransport zu dieser und der Gleichgewichtslage. Da im Moment des CO_2 -Durchbruchs aber erst maximal 0,45 Mol CO_2 pro Mol MEA aufgenommen sind, sollte der letzte Punkt noch nicht sogleich zum Tragen kommen. Der Verlauf der Durchbruchskurve vom Durchbruchspunkt an sollte daher den Beladungsgrad charakterisieren. Zur Überprüfung dieses Sachverhalts wurden Meßkurven identischer MEA-Konzentration mit ihrem Durchbruchspunkt auf einen gemeinsamen Nullpunkt verschoben (Abbildung 4.22). Deutlich kann man den verzögerten Anstieg der Kohlendioxidkonzentration bei 100% Beladung gegenüber z.B. der 20% Beladung erkennen. Es läßt sich argumentieren, daß unter ansonsten identischen Betriebsbedingungen die größere eingelagerte Menge MEA bei 100% Beladung langsamer verbraucht wird. Ein Anstieg auf die gleiche Konzentration muß daher relativ länger dauern.

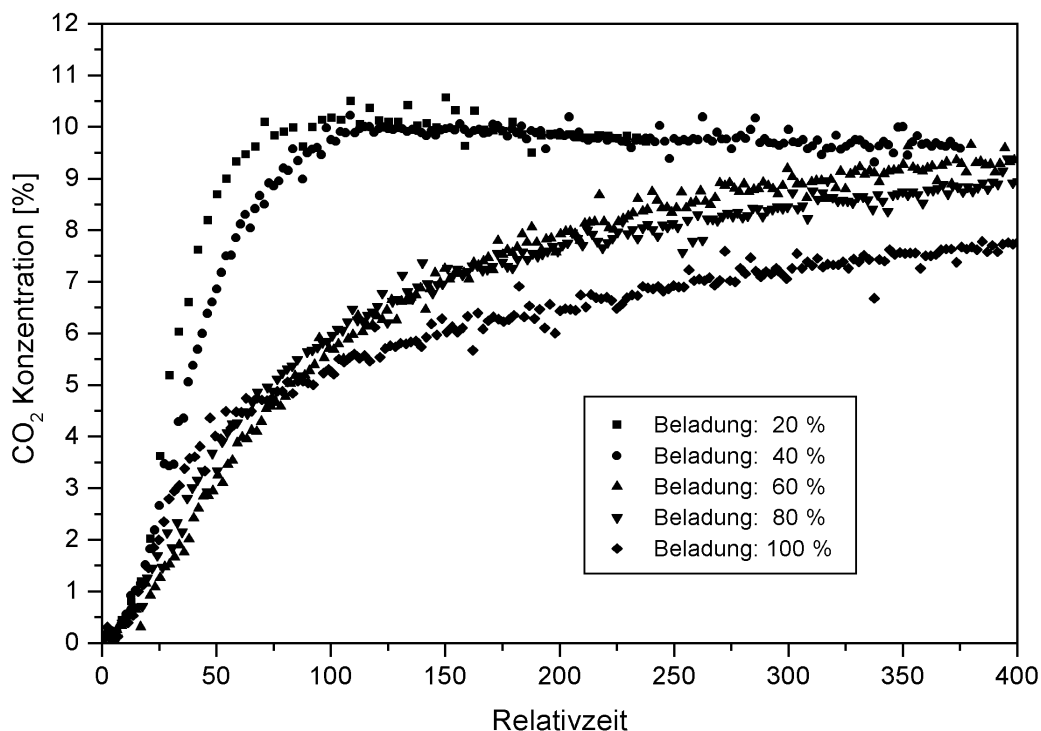


Abb. 4.22: Durchbruchskurvencharakteristik bei Variation der Beladung unter Einführung einer Relativzeit

Bei Einführung einer *Relativzeit* für die Durchbruchkurven wird diese Argumentation schnell entkräftet. Bei dieser wird das Angebot an bereitgestelltem Kohlendioxid pro Zeit mit in die Auftragung einbezogen. Bei 100% Beladung liegt gegenüber der 20%igen die fünffache Menge MEA im System vor. Daher werden in Abbildung 4.38 die Meßwerte bei z. B. 20% Beladung um den Faktor 5 auf der Zeitachse gestreckt. Damit wird für die graphische Auswertung pro Mol MEA immer in einer Zeiteinheit die gleiche Menge CO₂ dem System zur Verfügung gestellt. Deutlich sind die weiterhin stark unterschiedlich verlaufenden Durchbruchkurven voneinander zu unterscheiden. Eine drastische Veränderung erfährt das System zwischen 40% und 60% Beladung. Dies sollte sich auf die zwischenzeitlich einsetzenden Porenblockaden zurückführen lassen. Bis zu einem nicht näher bekannten Beladungsgrad zwischen diesen Werten wird die MEA/H₂O-Lösung nur als Film auf den Porenwandungen abgeschieden. Sie ist sehr gut über das verzweigte Porensystem von außen zu erreichen. Mit steigendem Beladungsgrad und zunehmender Filmdicke bilden sich die das System verschließenden Pfropfen aus. Die Tortuosität steigt an und der Stoffumsatz wird nun durch Transportprozesse limitiert.

Einfluß des MEA-Anteils bei konstant gehaltenem Beladungsgrad auf den Verlauf der Durchbruchkurven

Etwas anders gelagert erwies sich der Einfluß der MEA-Konzentration bei konstant gehaltenem Beladungsgrad. Bei einer zu Abbildung 4.22 vergleichbaren Auftragung ergeben sich die in Abbildung 4.23 wiedergegebenen Kurvenverläufe.

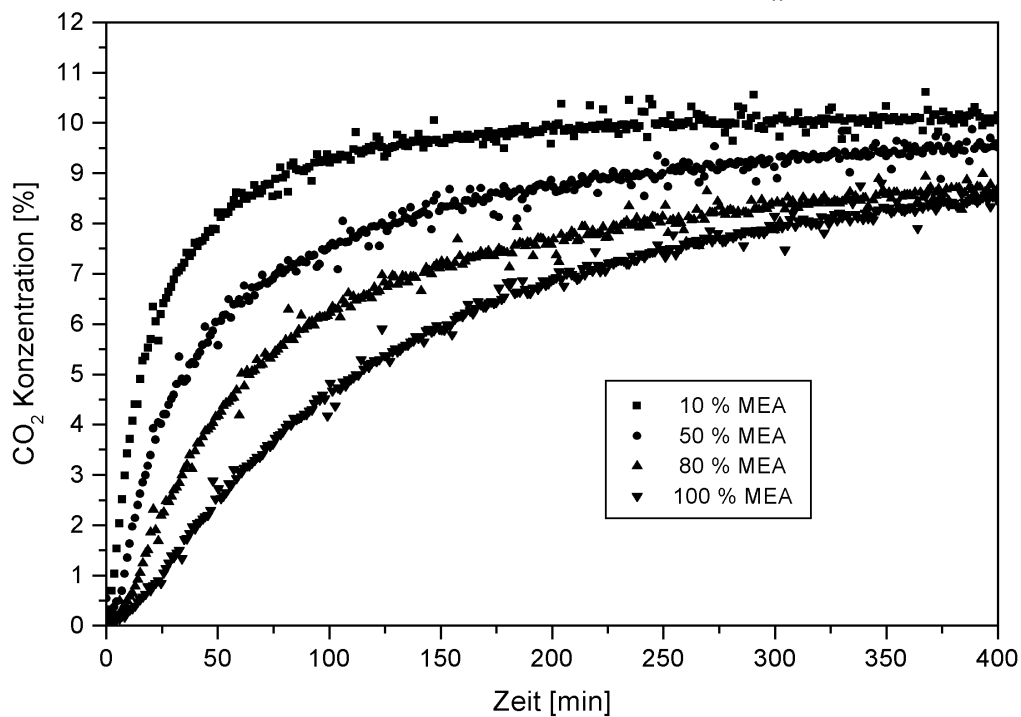


Abb. 4.23: Einfluß der MEA-Massenanteils bei konstantem Beladungsgrad; $q = 0,8$

Auch in diesem Fall muß dem unterschiedlichen Verhältnis aus angebotenen CO₂ und vorhandenem MEA Rechnung getragen werden. In Abbildung 4.24 wurde deshalb wiederum eine *Relativzeit* für die Auftragung verwendet. Es stellte sich nun heraus, daß die MEA-Konzentration offensichtlich deutlich weniger Einfluß auf den Durchbruchkurvenverlauf ab dem Durchbruchpunkt hat als dies eine Variation des Beladungsgrades bewirken kann. Allein bei reinem MEA ist eine leichte Abweichung im Verhalten erkennbar. Solange aber etwas Wasser zur Verfügung steht, ist der Kurvenverlauf nahezu deckungsgleich. Es wird sehr wohl die CO₂-Aufnahmekapazität über die Konzentration bestimmt; das geschieht im wesentlichen über die dargebotene Menge MEA.

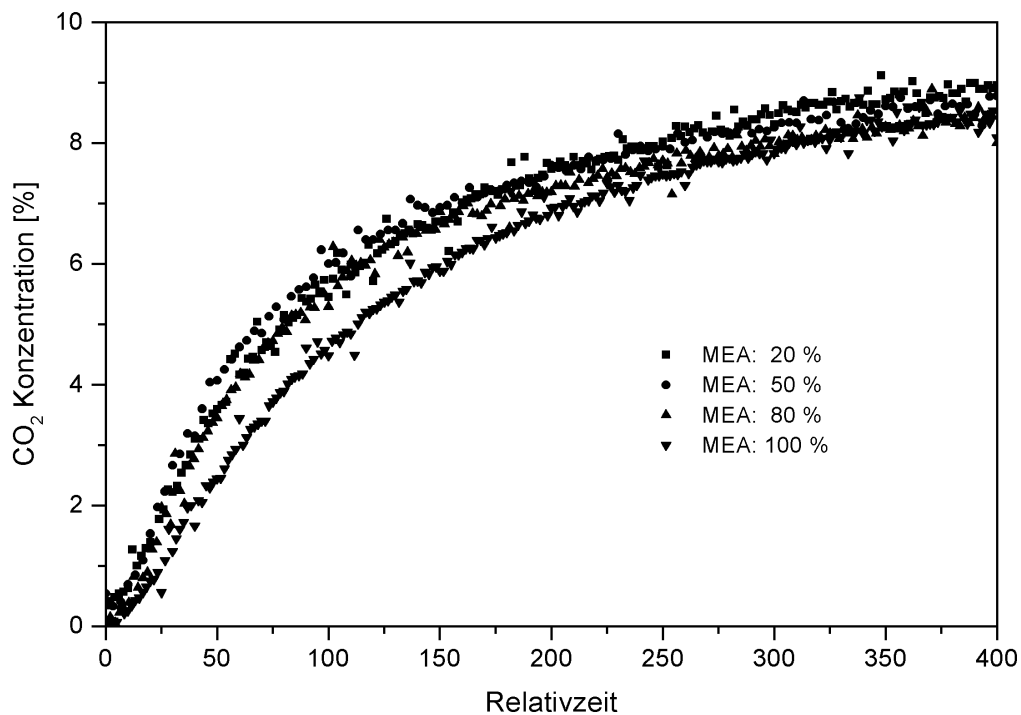


Abb. 4.24: Einfluß der MEA-Massenanteils unter Berücksichtigung einer Relativzeit; $q = 0,8$

Zusammenfassung:

Es ergibt sich folgendes Bild:

- Der Beladungsgrad beeinflusst stark Form und Steigung der Durchbruchskurve ab dem Durchbruchpunkt.
- Der Beladungsgrad trägt erheblich bei zur nutzbaren Kapazität $U_{Durchbruch}$. Es existiert ein kritischer Beladungsgrad.
- Die MEA-Konzentration trägt wesentlich zur Kapazität $U_{Durchbruch}$ bei. Es existiert aber keine kritische Konzentration, von der ab bei jedem Beladungsgrad mit einer Kapazitätsabnahme zu rechnen ist.
- Solange Wasser zugegen ist, wird die Kurvenform nur unwesentlich (innerhalb der Meßgenauigkeit) von der MEA-Konzentration beeinflusst (vgl. Abb. 4.24).

Nach diesen Erkenntnissen sollte der Durchbruchzeitpunkt in erster Linie vom Beladungsgrad abhängen. Dies ist aber nicht der Fall, wie Abbildung 4.15 deutlich zeigt. Ab einer Beladung von 50% tritt der Durchbruch früher ein als eigentlich zu erwarten ist. Je weniger Wasser zugegen ist, desto früher tritt er dabei ein. Der Wasseranteil beeinflusst

also doch das Durchbruchverhalten, aber nur bei Beladungsgraden, bei denen Porenblockaden auftreten. Solange dünne, dem Gasaustausch zugängliche Flüssigkeitsfilme auf den Porenwandungen vorhanden sind, ist der Wasseranteil nicht der die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmende Parameter. Sind aber die Flüssigkeitspfropfen vorhanden, kommt der Wasseranteil zum Tragen und ist zumindest ein limitierender Faktor des SLP-Systems. Es ist naheliegend, die Löslichkeit von CO_2 in Wasser als Argument anzuführen. Dies sollte durch weitere Untersuchungen geklärt werden. Möglicherweise kann Kohlendioxid durch Diffusion in gelöster Form die Pfropfen langsam passieren und so zu unreaktiertem MEA in den inneren Bereichen des Trägersystems gelangen. In diesem Zusammenhang könnte auch eine veränderte Viskosität der eingelagerten Flüssigkeit aufgrund des Wasseranteils eine Rolle spielen. Das Reaktionsprodukt ist schließlich deutlich höher viskos als die Edukte (vgl. S. 96).

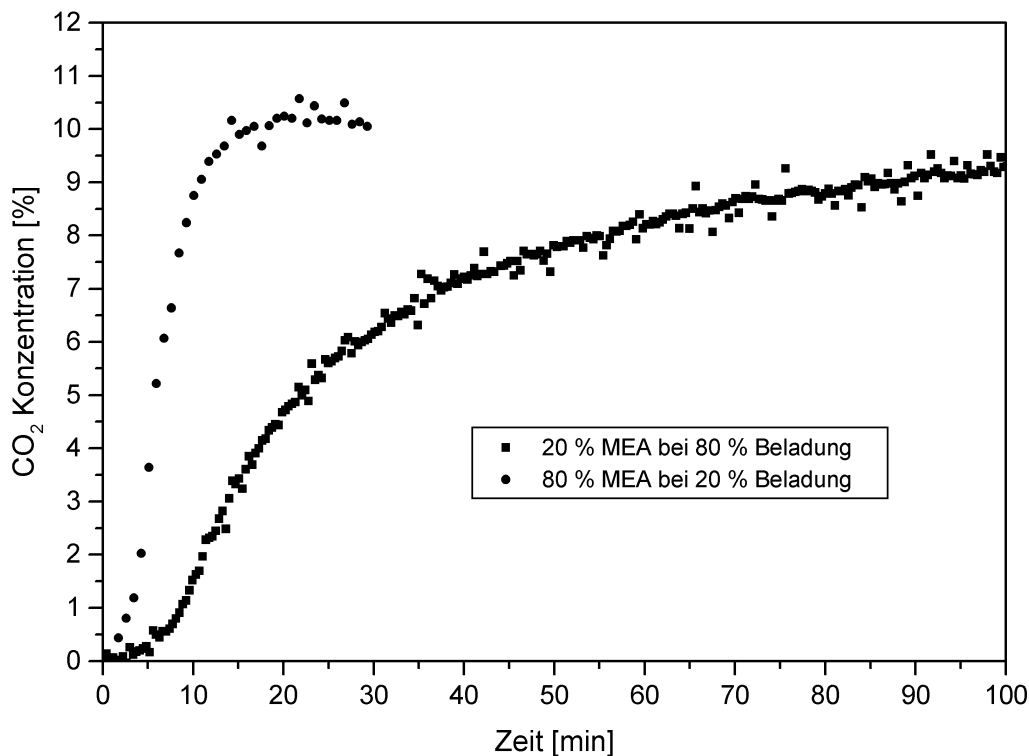


Abb. 4.25: Verlauf der Durchbruchkurven bei einer konstanten Menge 2-Aminoethanol in unterschiedlich präpariertem AF 125

Um die Vergleiche abzuschließen, ist in Abbildung 4.25 das Durchbruchverhalten zweier AF125-Proben dargestellt, die die gleiche Menge MEA enthalten, sich aber in Beladungsgrad und Konzentration unterscheiden. Eine schon fast einem Rechtecksignal entsprechende Kurve wird bei 20% Beladung und 80 Gew. % MEA gemessen. Das reak-

tive Material ist einem Gas- bzw. Stoffaustausch hervorragend zugänglich. Erst wenn MEA fast aufgebraucht ist, steigt die CO_2 -Konzentration im Abgas an. Bei der mit 20%iger MEA-Lösung präparierten Probe ist über den hohen Beladungsgrad die gleiche Menge MEA im Porenraum eingelagert. Die Gesamtaufnahmekapazität ist bei beiden Proben über die Gesamtmeßdauer nahezu identisch. Es liegt daher kein Meßfehler vor. Die Durchbruchskurve verläuft deutlich flacher. Es dauert relativ lange, bis das Reaktoreingangssignal am Ausgang gemessen wird. Das ist die bereits erwähnte Folge eines verlangsamten und geschwindigkeitsbestimmenden Transportprozesses, ausgelöst durch die das Porensystem blockierenden Pfropfen. Durch den hohen Wasseranteil ist der Kurvenverlauf aber trotzdem immer noch relativ steil, wenn man weitere Meßkurven mit hoher Beladung und höherem MEA-Anteil zu Vergleichszwecken heranzieht.

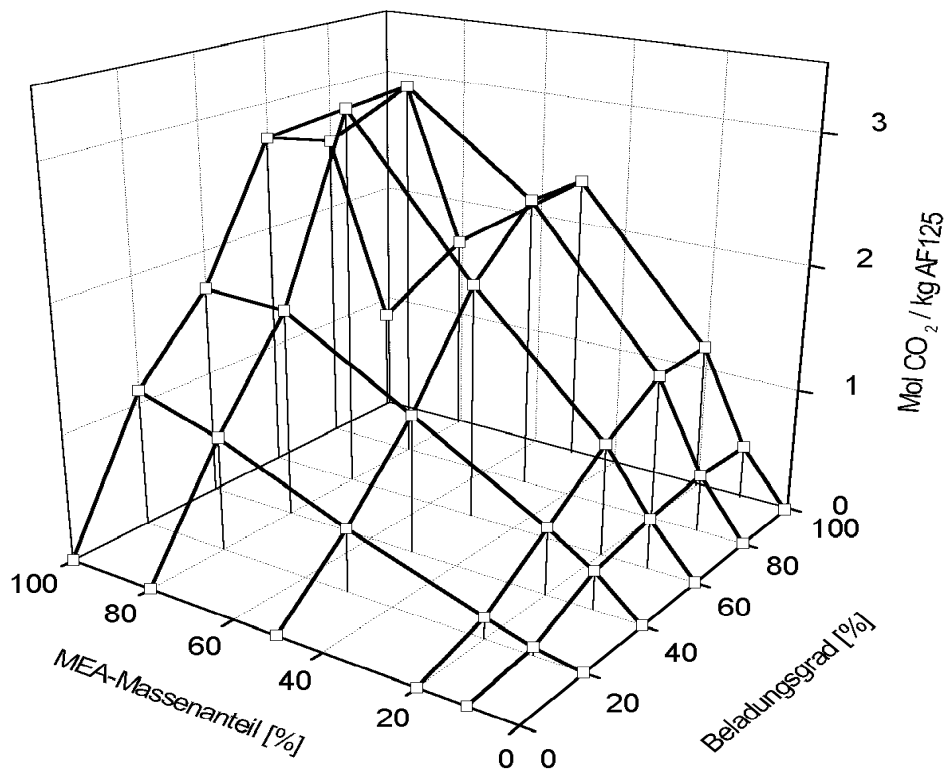


Abb. 4.26: 3-dimensionale Darstellung der Abhängigkeiten zwischen Beladungsgrad, MEA-Anteil und Durchbruchskapazität

In Abbildung 4.26 sind die Meßwerte der vorhergehenden Abbildungen dreidimensional dargestellt, um die Abhängigkeiten visuell besser herauszuarbeiten. Mit steigendem Beladungsgrad, bzw. mit höherem MEA-Anteil, lassen sich die CO_2 -Aufnahmekapazitäten bis zu einem Maximalwert steigern. Wird dieser überschritten, tritt sofort ein Einbruch der nutzbaren Aufnahmekapazität $U_{\text{Durchbruch}}$ ein.

4.3 SLP-Sorption (Desorption) in der Wirbelschicht

4.3.1 Ziele und Fragestellungen

Die Fragestellung des vorhergehenden Kapitel 4.2 lautete:

Wie konstruiert man ein wirkungsvolles SLP-Sorbens?

Es wurde der Nachweis erbracht, daß ein wirkungsvolles Adsorbens auf Basis der SLP-Technologie konstruierbar ist. Wirkungsvoll insoweit, als es selektiv eine Gaskomponente abzutrennen vermag und zusätzlich eine hohe Aufnahmekapazität aufweist. Damit kann ein SLP-Sorbens eine nützliche Alternative zu einem klassischen Adsorbens sein. Zudem läßt sich der Reinheitsgrad der abzutrennenden Komponente gut abschätzen, da dieser mit dem Gleichgewichtspartialdruck über der Adsorbenslösung korrespondiert. Ein SLP-Sorbens eignet sich somit sowohl für den Einsatz der Fein-/Feinstreinigung wie zur Speicherung größerer Gasmengen.

Unzweifelhaft wird ein SLP-Adsorbens aber ein teures Adsorbens sein, wenn es nur einmal eingesetzt werden kann. Ziel war daher von Anfang an, die Regenerierung zu ermöglichen. Wurden in Kapitel 4.2 Parameter für den Adsorptionsvorgang des SLP-Systems aus AF 125 und 2-Aminoethanol (MEA) ermittelt, so wird in diesem Kapitel der Desorptionsvorgang untersucht. Die zentrale Fragestellung lautet diesmal:

Wie regeneriert man ein SLP-Sorbens?

Adsorptions- und Desorptionsvorgang müssen für eine kontinuierliche praktische Anwendung aufeinander abgestimmt werden. Daher wurde von Anfang an damit gerechnet, daß einige Parameter – die sich für die Adsorption als eher günstig erwiesen haben – bei der Desorption sich nachteilig auswirken können.

Der Adsorptionsvorgang wurde in einem Festbettreaktor untersucht, da bei diesem Vorgang das Wärmeübergangsverhalten kein zentrales Problem darstellt und der verwendete Reaktor den Anforderungen hinreichend genügt. Bei einem chemischen Adsorbens wie MEA kann aber ein hoher Desorptionsgrad nur durch Wärmezufuhr erreicht werden (vgl. Kapitel 3), so daß nun der Wärmeübertragung Rechnung getragen werden muß. In großtechnischen Aminwäschern erfolgt der Wärmeeintrag durch Einspeisung von überhitztem Wasserdampf (vgl. Kapitel 3.2, S. 71). Dieses Verfahren ist bei einem SLP-Sorbens nicht realisierbar. Es bietet sich daher an, eine beheizte Wirbelschicht mit ihrem guten Wärme-

übergangsverhalten einzusetzen. Dies bedingt ein wirbelbares SLP-Sorbens. Die im vorhergehenden Abschnitt 4.2 verwendeten AF125-Perlen mit ihrem Durchmesser um 3,5 mm scheiden aus. Sie würden zu hohe Gas-Volumenströme für eine kleine Laboranlage erfordern. In einer Großanlage wird eine Größe von mehreren Millimetern dagegen kein Problem darstellen. Für die Speicherung von Kohlendioxid ist ein verringerter Pellet- bzw. Korndurchmesser sogar ein Vorteil. Das Speicherverhalten sollte besser werden, da das Verhältnis von Gas- zu Feststoffaustauschfläche günstiger wird (siehe S. 146). Auch der Einfluß der Teilchengröße wurde daher im folgenden untersucht.

Mit den bisher durchgeführten Experimenten konnte nachgewiesen werden, daß es wie bei der SLP-Katalyse (vgl. Kapitel 2.2.2 ab S. 16) für die SLP-Adsorption einen günstigen Beladungsbereich gibt. Dieser liegt ungefähr im Bereich von $q = 0,4$ bis $0,6$. Wenn man in Abbildung 4.19 auf S. 121 den Verlauf der Kurven für die jeweiligen MEA-Konzentrationen verfolgt, ergibt sich innerhalb dieses Bereiches ein leicht ausgeprägtes Leistungsmaximum. Die Auswirkungen des Beladungsgrades auf das Desorptionsverhalten sind unbekannt. Es mußte daher geklärt werden, ob ein optimaler Beladungsgrad für die Desorption existiert, und ob dieser mit dem des Adsorptionsvorgangs oder den früheren SLP-Katalyseuntersuchungen korreliert.

Großen Einfluß auf das Verhalten eines Wirbelschichtsystems hat die Gasgeschwindigkeit bzw. der Volumenstrom (vgl. Kapitel 2.6); möglicherweise ändert sich der Stoffübergang des Kohlendioxids aus dem Porensystem an das vorbei strömende Gas. Es ist damit zu rechnen, daß die Eigenschaften hinderlicher Grenzschichten variieren, wenn sich die Strömungsgeschwindigkeit ändert.

Die Temperatur ist der wahrscheinlich wichtigste Parameter für den Desorptionsvorgang bei einem chemischen Absorbens. Mit der Temperatur ändert sich der Gleichgewichtspartialdruck über einer Absorbenslösung erheblich (vgl. Abb.4.9, S.99). Dies sollte den Desorptionsgrad beeinflussen. Der Temperatureinfluß ist damit stark systemspezifisch und wird sich bei anderen Reagenzien mehr oder weniger deutlich unterscheiden. Da die Ergebnisse zu wenig Aussagekraft für andere SLP-Systeme haben, standen Temperatureinflüsse nicht im Vordergrund der Experimente. Wohl aber ist generell von Interesse, wie sich mit der Temperatur das Verdunstungsverhalten von flüssigem Reagenz im Porensystem auswirkt. Weiterführende Experimente werden dazu in Kapitel 4.4 vorgestellt.

In den Desorptionsexperimenten wurden die folgenden Versuchsparameter systematisch variiert:

- Beladungsgrad
- Desorptionstemperatur
- Teilchengröße
- Volumenstrom bzw. Gasgeschwindigkeit

4.3.2 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Versuchsaufbau

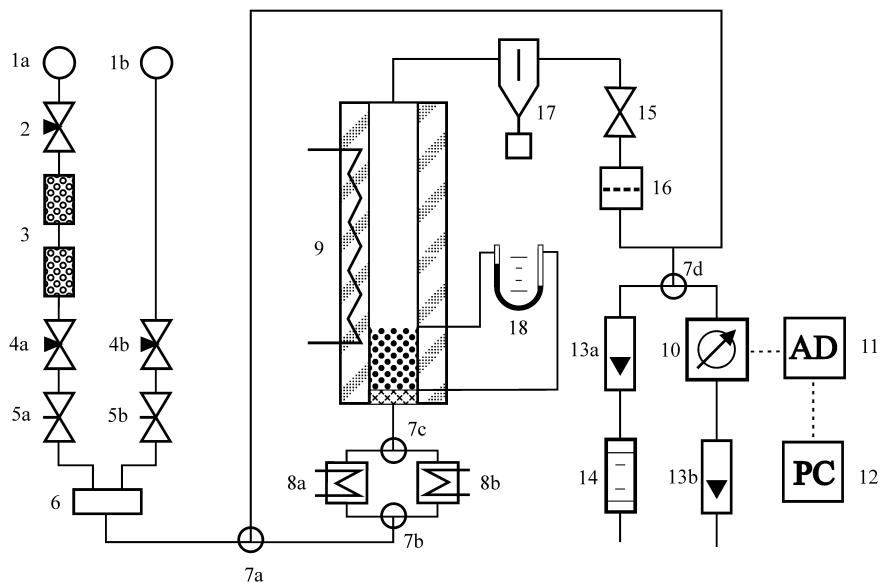


Abbildung 4.27: Schaltschema der SLP-Wirbelschicht und der Meßeinheit

Mittelpunkt des Versuchsaufbaus war der Wirbelschichtreaktor (9), der ähnlich dem Festbettreaktor gebaut war. Neben den veränderten Abmessungen war er zusätzlich für die Aufnahme von Drucksonden vorbereitet (Abb. 4.28, S. 133), mit denen mittels U-Rohrmanometer (18) der Druckabfall über das Wirbelbett gemessen werden konnte. Der Reaktor aus Duranglas hatte eine Innenhöhe von 20 cm und einen Durchmesser von 4 cm. Der Innenraum war vollständig von einem Kühl- bzw. Heizmantel umgeben. Als Anströmboden war eine Glasfritte der Porosität 2 eingeschmolzen.

Die vorgeschaltete Gasmischapparatur entsprach der aus dem ersten Versuchsteil (Kapitel 4.2). Hinzu kam allerdings ein Thermostat (8b), der parallel zum Kryostaten (8a) geschaltet war und bei der Desorption das Stripppgas vorwärmte.

An den Reaktor schloß sich der Analysenteil an, der ebenfalls modifiziert wurde. Zum Schutz der Meßgeräte mußte der unvermeidliche Pulveraustrag zurückgehalten werden. Die größeren Partikel wurden durch einen Zyklon (17) abgefangen. Ursprünglich war geplant, diese Partikel kontinuierlich in den Reaktor zurückzuführen. Da sich der Anteil während eines Versuchsdurchlaufs als relativ gering erwies, wurde davon aus Gründen der Vereinfachung und der Volumenreduktion der Anlage Abstand genommen. An den Zyklon schloß sich noch ein Filter für den Feinststaubanteil an.

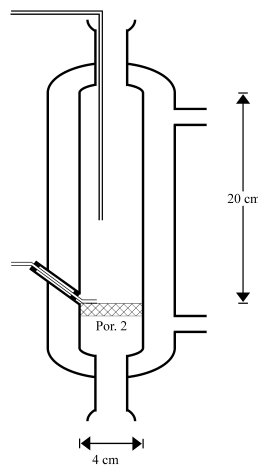


Abb. 4.28: Wirbelschichtreaktor für Adsorption und Desorption mit eingeführten Drucksonden. Das obere Sondenrohr wird durch einen Schliff geführt.

Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung war zweiteilig angelegt. Zuerst wurde das SLP-Sorbens mit Kohlendioxid beladen; im Anschluß erfolgte die Desorption. Es wurde bei allen Messungen auf einen identischen Versuchsablauf geachtet – bis auf den variierten Parameter – um auf jeden Fall eine Vergleichbarkeit zwischen den Ergebnissen gewährleisten zu können. Das hatte allerdings auch zur Folge, daß in Versuchsablauf und Geräteaufbau über den Experimentalzeitraum keine Verbesserungen einfließen konnten.

Die Adsorption verlief vergleichbar den Festbettversuchen. Ergänzend wurde zusätzlich vor jeder Messung der CO₂-Analysator mit Prüfgas kalibriert, da immer die Möglichkeit bestand, daß trotz Filter Feinstaub in der Meßzelle die optisch ermittelte Konzentration

verfälschen konnte. Der Gasstrom durch den CO₂-Analysator wurde über einen separaten SDM für alle Versuche gleich eingestellt, da auch eine Abweichung im Volumenstrom die Meßergebnisse verfälschen konnte. Reaktor und Gas wurden über einen Kryostaten eingekühlt. Alle Adsorptionen fanden bei 10°C statt. Es wurde vor jedem Desorptionsexperiment eine vollständige Durchbruchkurve gefahren, wie sie in Kapitel 4.21 beschrieben ist. Gravierende Unterschiede zu den Festbettversuchen waren der Betrieb als Wirbelschicht und die Einstellung eines auf 2% verringerten Kohlendioxidanteils bei der Adsorption. Die Durchbruchkurven wurden zeitgleich visuell beurteilt, um die Sättigung des SLP-Sorbens mit Kohlendioxid sicher zu gewährleisten. Jede Probe wurde bei der Adsorption maximal mit CO₂ beladen. Zur Auswertung der Messungen konnte die jeweilige Durchbruchkurve aus der Adsorption herangezogen werden, um eventuelle Abweichungen bei der Beladung oder sonstige Fehler auszuschließen. Innerhalb einer Desorptions-Meßreihe mußten alle Proben zuvor die gleiche Aufnahmekapazität aufweisen.

Parallel zum Adsorptionsbetrieb wurde der Thermostat (8b, Abb.4.27) auf die später benötigte Temperatur für die Desorption vorgeheizt, um einen schnellen Umbau im Versuchsbetrieb zu gewährleisten. Sobald das SLP-Sorbens vollständig mit Kohlendioxid beladen war, wurde der Reaktor abgesperrt und die Anlage auf Bypassbetrieb umgestellt. Die Beimischung von Kohlendioxid zur Druckluft wurde beendet und die Leitungen bis zum Nullsignal am CO₂-Analysator gespült. Die Ventile (7a/b) wurden im Anschluß so eingestellt, daß bei der folgenden Desorption das Anströmgas über den Thermostaten vorgeheizt wurde. Kurz vor Start der Desorption wurde das kalte Kühlmittel aus der Reaktorummantelung abgelassen und der Reaktor an den Thermostaten angeschlossen, aber noch nicht mit Heizflüssigkeit durchströmt. Gestartet wurde die Messung durch Öffnen der Reaktorabsperrventile, Anschalten der Heizmittelpumpe und nach vollständiger Flutung des Heizmantels mit der Umstellung des Bypassventils (7a) auf Wirbelschichtbetrieb. Die Datenaufzeichnung wurde kontinuierlich vorgenommen, um anhand der Meßwerte eventuelle Vorgehensfehler etc. nachträglich ermitteln zu können. Nach jeder Messung wurde mit Prüfgas die Kalibration des CO₂-Analysators erneut überprüft, um den Einfluß eventueller Ablagerungen während der Versuchsdurchführung ausschließen zu können.

Neben den Adsorptions-Desorptionsmessungen wurden mit diesem Versuchsaufbau auch Messungen zum Druckabfall über das Wirbelbett bei unterschiedlichen Teilchengrößen, Beladungsgraden und Volumenströmen vorgenommen. Ein Teil dieser Messungen ist in Kapitel 4.1.1 wiedergegeben. Über und unter dem Wirbelbett waren zwei feine Röhren installiert, die an ein U-Rohrmanometer angeschlossen wurden. Mit diesem Aufbau

konnten die geringen Druckdifferenzen, die sich über das Wirbelbett aufbauten, sehr einfach gemessen werden. Diese Messungen waren es, die den Ausschlag gaben, die Experimente bei vier verschiedenen Volumenströmen durchzuführen: 0,2, 2, 3, und 4 l Gas pro Minute. Bei 0,2 l/min befindet sich das Bett noch in Ruhe, bei 2 l/min ist die Lockerungsgeschwindigkeit gerade knapp aber sicher überschritten.

Der prinzipielle Versuchsaufbau hat sich in den Experimenten bewährt; allerdings traten bei der Umstellung von Adsorption auf Desorption des öfteren Probleme mit der gleichmäßigen Versorgung mit Heizflüssigkeit auf, was eine Auswertung der Meßsignale zu Beginn der Messungen erschwerte.

Bei Verwendung von Druckluft verfärbte sich das SLP-Sorbens ab 80°C gelblich. Zersetzungsreaktionen von MEA in Gegenwart von Luftsauerstoff werden in der Literatur beschrieben. Es wurden daher Vergleichsmessungen mit Stickstoff (technische Qualität) vorgenommen. Die Verfärbung trat dann nicht mehr auf. Bei den einmalig vorgenommenen Messungen pro Probe konnten keine Abweichungen im Meßverhalten nachgewiesen werden. Bei kontinuierlichen Messungen über längere Zeiträume (wie im folgenden Kapitel) sollte aber unter Sauerstoffausschluß gearbeitet werden.

4.3.3 Probenpräparation

Wie bei den Adsorptionsversuchen war die Probenpräparation ein sehr zeitaufwendiger Vorgang. Ausgangsmaterial waren Perlen derselben Charge AF 125 wie bei der Adsorption. Diese wurden dem luftdichten Originalgebinde entnommen und waren daher weitgehend trocken. In einem ersten Arbeitsschritt wurden die Perlen mit einer Mühle aufgemahlen. Das erhaltene Pulver wies zu 90% einen Teilchendurchmesser zwischen 20 und 800 µm auf. Die Korngrößenverteilung ließ sich beim Mahlvorgang nur unzureichend steuern. Es war daher unumgänglich, in einem Folgeschritt die jeweils benötigten Kornfraktionen auszusieben. Dazu stand eine Siebmaschine mit Edelstahlsieben verschiedener Maschenweiten zur Verfügung. Ausgesiebt wurden drei Fraktionen von 40 bis 80 µm, 160 bis 250 µm und 400 bis 800 µm. Alle drei Kornfraktionen enthielten aber nach dem Aussieben immer noch einen geringen, aber sehr feinen Staubanteil. Möglicherweise heften sich feinste Partikel an die rauhe Oberfläche größerer Teilchen an (vgl. Abb. 4.29). Der Feinststaub stört bereits in geringer Menge die Messungen, da er aus der Wirbelschicht ausgetragen wird und sich in Apparaturen wie Strömungsmesser (SDM) und CO₂-Analysator (Binos) abgelagert. Insbesondere die Meßzelle des CO₂-Sensors ist sehr empfindlich. Um den Feinststaubanteil zu reduzieren, wurden die Pulverfraktionen „vor-

gewirbelt“. In einer externen, zusätzlichen Wirbelschicht wurde das ausgesiebte Pulver über einen Zeitraum von ca. 1 Stunde mit getrockneter Druckluft angeströmt und heftig verwirbelt. Die Feinstanteile wurden dabei wirksam ausgetragen und mit diesem Verfahren deutlich reduziert; zusätzlich werden scharfe Kanten an den größeren Körnern gebrochen und verrundet. Dies geschieht andernfalls beim regulären Einsatz und führt zu einer zusätzlichen Feinststaubbildung.

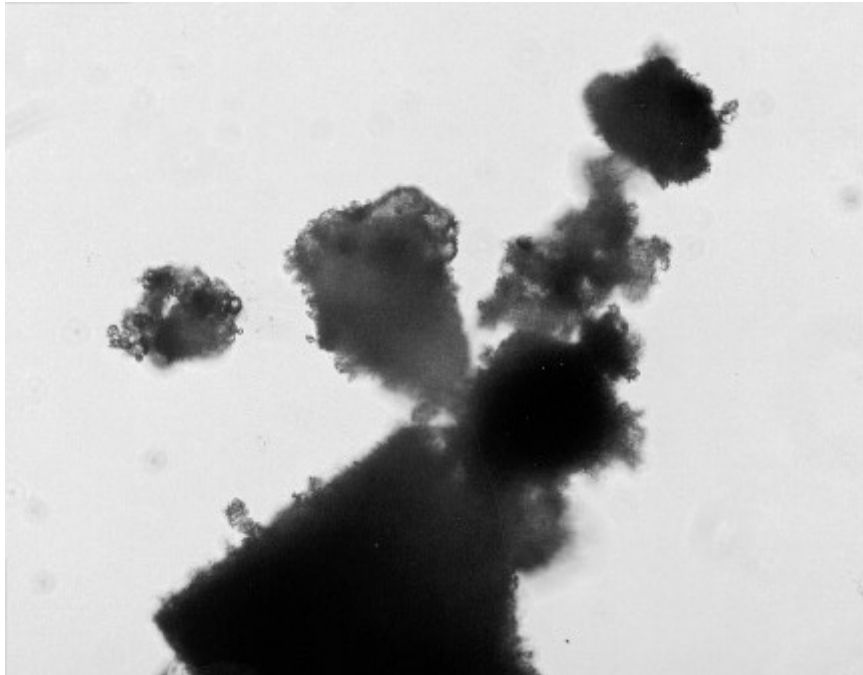


Abb. 4.29: AF 125 Pulver, unbeladen und ungesiebt bei 200facher Vergrößerung im Durchlicht photographiert. Gut sichtbar sind feinste Partikelanhaftungen.

Das soweit vorbereitete Pulver mußte vor der Beladung mit MEA getrocknet werden. Die Trocknung erfolgte über einen Zeitraum von ca. 18 Stunden bei 140°C in einem Trockenschrank.

Die Beladung und Einstellung des gewünschten Beladungsgrades wurde gegenüber dem Verfahren aus Kapitel 4.2.3 (S. 105) abgewandelt. Da das Porenvolumen bezogen auf die AF 125-Trockenmasse ermittelt worden war (Kapitel 4.1.1, S 87), kann die benötigte Menge Fluid sehr leicht für die vorbereitete Präparationscharge errechnet werden. Die benötigte Menge 2-Aminoethanol wurde mit Methanol verdünnt. Die Methanolvolumenmenge wurde so bemessen, daß das AF 125 Pulver homogen darin aufgeschlämmt werden

konnte. Die Vermischung muß in dem Kolben vorgenommen werden, der im Anschluß das Probengut am Rotationsverdampfer aufnehmen soll – ein quantitatives Umfüllen der Aufschlämmung ist nicht hinreichend genau möglich.

Wie bei der Probenpräparation für die Adsorptionsversuche aus Kapitel 4.2.3 wurde nun das Methanol abrotiert. Dieser Vorgang muß ständig kontrolliert werden, da es sehr leicht zu Siede(Pulver-)verzügen kommen kann. Da nur MEA und AF 125 zurückbleiben, und die Flüssigkeitsmenge vorher genau auf die Pulvermenge abgestimmt wurde, läßt sich mit dieser Methode der Beladungsgrad zuverlässig einstellen. Wasser wurde nicht zugesetzt. Alle Versuche wurden mit reinem 2-Aminoethanol durchgeführt. Sobald der „Schlamm“ äußerlich getrocknet ist und entstandene Verklumpungen zerfallen sind, verhält sich das Pulver im Kolben des Rotationsverdampfers wie eine siedende Flüssigkeit. Es bildet sich eine Art Wirbelschicht aus, da die Partikel auf einem Gaspolster von ständig verdampfendem und in Blasen aufsteigendem Methanol schweben. Dieser Zustand ändert sich innerhalb von ca. 30 bis 60 Sekunden abrupt, wenn das Methanol aus dem Porensystem der Körner verdampft ist. Dieser Zeitpunkt muß genau abgepaßt werden, um nicht MEA zu verlieren. Von diesem Zeitpunkt an wurde nur noch 2 Minuten weiter abrotiert, um Rest-Methanol zu entfernen.

Das gewonnene Pulver wurde bis zum Einsatz wenigstens zwei Tage unter Luftabschluß bei Raumtemperatur gelagert. Dadurch sollte eine homogene oder zumindest bei allen Versuchen vergleichbare Flüssigkeitsverteilung innerhalb des Porensystems gewährleistet werden.

Zur Sicherheit wurde der Beladungsgrad mit einer Thermowaage überprüft. Es wurden Proben gezogen und genau ausgewogen. Diese wurden bei 1000°C im sauerstoffhaltigen Luftstrom ausgeheizt. MEA verdampfte restlos, und eventuelle Rückstände verbrannten, wie das erhaltene rein weiße Pulver zeigte. Aus der aufgezeichneten Massendifferenz konnte auf den wahren Beladungsgrad zurückgeschlossen werden. Dabei wurde eine gute Übereinstimmung mit den geplanten Soll-Werten erzielt.

Die Probenpräparation erfolgte nach Möglichkeit chargenweise. Alle Messungen einer Meßreihe wurden mit Pulver derselben Präparationscharge durchgeführt. Die Ansätze wurden reichlich für 22,19 g Trockenmasse AF 125 pro Einzelmessung berechnet.

4.3.4 Messungen, Auswertung und Interpretation

Bei den Adsorptionsmessungen wurde ein positiver Einfluß von Wasser auf den Adsorptionsvorgang, insbesondere bei hohen Beladungsgraden, ermittelt (vgl. Abb. 4.19, S. 121 bei z. B. 80% Beladung). Bei der Desorption sollte dagegen die Gegenwart von Wasser bei Experiment und praktischem Einsatz stören, da der Siedepunkt der Absorptionslösung dadurch drastisch sinkt. Eine Lösung mit 30 Gew. % MEA in Wasser hat einen Siedepunkt um 104°C (MEA: Sdp. ~170°C). Es ist daher bei einer thermisch realisierten Desorption mit teilweiser Verdunstung des Fluids aus dem Porensystem zu rechnen. Dies muß unbedingt verhindert werden, da andernfalls kein dauerhafter Adsorptions-Desorptionskreislauf aufgebaut werden kann. Aus diesen Gründen wurde für die Adsorption und Desorption bei den folgenden Versuchen nur reines MEA mit seiner geringeren Verdunstungsneigung verwendet. Als Wirbelgut wurde eine AF 125-Kornfraktion zwischen 160 und 250 µm für die Versuche ausgewählt. Das ist eine bewährte Größenordnung für eine kleine Laborwirbelschicht.

Gemessen wurde bei den Desorptionsexperimenten die CO₂-Konzentration am Reaktorausgang. Der Ablauf der Versuche gestaltete sich allerdings in den ersten Minuten nach jeweiligem Start als problematisch. Abbildung 4.30 zeigt drei für viele Experimente typische Kurvenverläufe. Aufgetragen ist der Anteil an CO₂ im Abgas gegen die Zeit. Die Kurve Nr. 1 gibt einen Experimentalverlauf wieder, der wie geplant verlief. Kurve Nr. 2 zeigt eine leichte Unregelmäßigkeit im Verlauf und bei Nr. 3 bricht die CO₂-Konzentration zwischenzeitlich massiv ein.

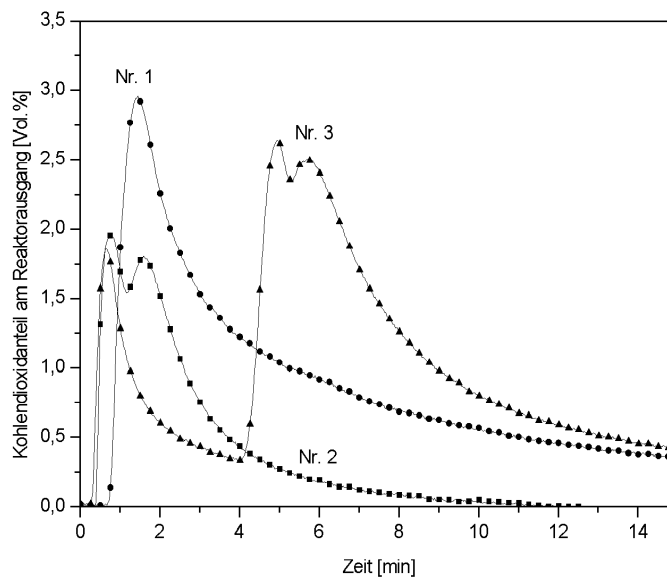


Abb. 4.30: Auswirkung von Defluidisierung auf die Desorption

Die Ursache für den unregelmäßigen Konzentrationsverlauf ist in erster Linie im Verhalten der Wirbelschicht, in zweiter (geringerer) in einem problematischen Heizkreislauf zu suchen. Je nach eingestellten Versuchsbedingungen neigte das Wirbelbett z. B. zu spontanen Verklumpungen. Diese konnten sehr unterschiedlich ausfallen. Mal bildeten sich kleine Teilchenagglomerate aus, die sich sichtbar an der Glaswandung ablagerten und in Ruhe zu sein schienen, mal verklebte das ganze Bett zu einem Block und stieg geschlossen im Reaktorrohr auf, oder es bildeten sich Kanäle aus. Diese Kanäle konnten sowohl aus einer Aneinanderreihung von Blasen wie bei einer „Perlschnur“ bestehen, oder es entstanden nach unten konisch zulaufende Röhren, die an der Bettoberfläche einen Auswurfkrater bildeten ähnlich der Gestalt eines Vulkankraters. Diese Beobachtungen wurden mit unterschiedlich starker Ausprägung bei allen Versuchen gemacht. Sie spiegeln das generelle Problem wider, das bei Auslegung einer Wirbelschicht besteht – ein Parameter ändert sich und beeinflusst damit maßgeblich das Wirbelbett. Die von GELDART [19] entwickelte empirische Klassifizierung von Teilchen soll bei der Bewältigung derartiger Probleme helfen; SLP-Partikel werden aber nicht erfaßt. Die Problematik ist bei ihnen auch verwickelter, da nun Haftkräfte über Flüssigkeitsbrücken aufgebaut werden können (vgl. Abb. 2.21, S. 34 und Abb. 2.22). Zudem ändern sich die Eigenschaften der Partikel während des Adsorptions- und Desorptionsverlaufs. Durch die Aufnahme bzw. Abgabe von Kohlendioxid ändert sich die Teilchenmasse; zusätzlich verdampft bei erhöhter Temperatur Reagenz. Ein Teil wird sich möglicherweise auf der Kornoberfläche weiterer Wir-

belbettpartikel niederschlagen und dort mit desorbiertem Kohlendioxid rekombinieren. Auch ändert sich dadurch möglicherweise die Flüssigkeitsverteilung innerhalb der Körner.

Die Beobachtungen spiegeln sich in der Kohlendioxidkonzentration am Reaktorausgang wider. Bilden sich große Kanäle aus, so schießt das Gas an den Körnern vorbei und nimmt kein CO₂ auf. Kurvenverlauf Nr. 3 ist ein extremes Beispiel für einen solchen Vorgang. In solchen Situationen mußte durch „Anrütteln“ das Bett erneut in den Schwebestand versetzt werden. Eine oft gemachte Beobachtung war, daß die geschilderten Probleme besonders in den ersten 10 Minuten auftraten und dann nachließen. Dieses Verhalten erschwerte die Auswertung der Kurven insbesondere für die ersten Minuten der Desorption sehr. Die Auswertung erfolgte daher über die zeitliche Bestimmung der desorbierten Kohlendioxidmenge, die sich für unterschiedlichste Betriebsbedingungen gut vergleichen läßt.

Einfluß des Beladungsgrades auf die Desorption

Am Anfang war der Einfluß des Beladungsgrades auf den Desorptionsvorgang von besonderem Interesse, da sich hier ein Vergleich zu den Meßergebnissen der SLP-Adsorption bzw. zur früher bearbeiteten SLP-Katalyse anbot. Danach könnte ein günstiger Beladungsgrad im Bereich um $q = 0,4$ bis $q = 0,6$ vorliegen. Ein vollkommen anderes Bild lieferten nun die Meßwerte für die Desorption bei 40°C in der Wirbelschicht. Je höher der Beladungsgrad eingestellt wurde, desto langsamer verlief der Desorptionsvorgang.

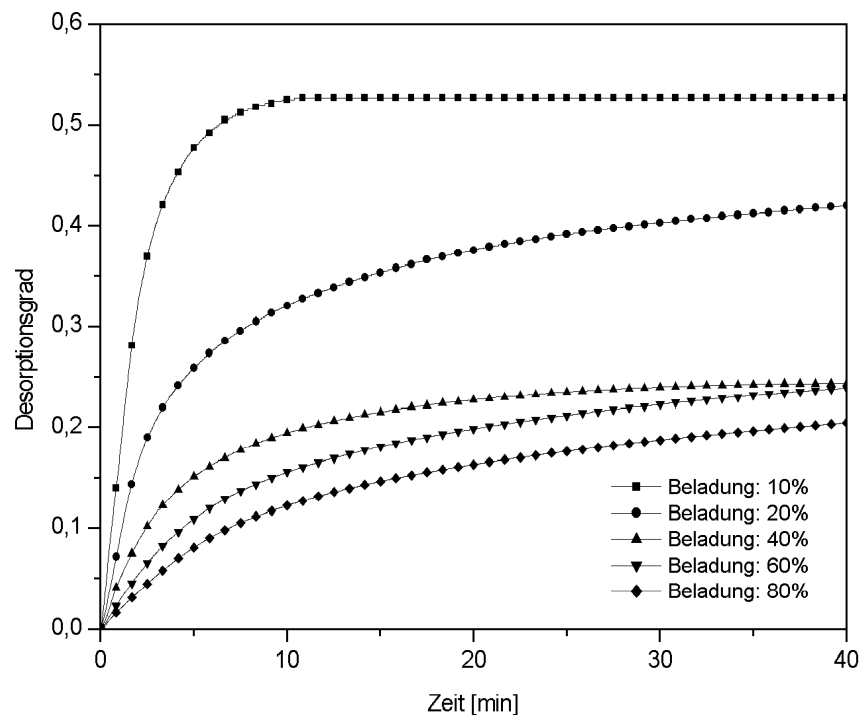


Abb. 4.31: Einfluß der Beladung auf den Desorptionsgrad; Temperatur: 40°C; Volumenstrom: 3 l/min; Teilchengröße: 160 bis 250 µm; reines 2-Aminoethanol

Nach 10 Minuten hatte die Probe mit 10% Beladung bereits 52% des gespeicherten Kohlendioxids abgegeben und befand sich dem Anschein nach in einem Gleichgewichtszustand. Die CO_2 -Abgabe erfolgte dabei anfangs extrem schnell: Nach 2½ Minuten lag bereits ein Desorptionsgrad um 0,37 vor. Der Desorptionsgrad gibt dabei den Anteil an wiederabgegebenem CO_2 gegenüber ursprünglich bei der Adsorption gespeichertem CO_2 an. Ein Vergleich dieses Ergebnisses mit den Isothermen aus Abbildung 4.9 auf S. 99 liefert eine Erklärung für das Verhalten. Danach lag beim Start der Messung entsprechend einem erreichten CO_2/MEA -Molverhältnis von ca. 0,47 (bei der Adsorption in der Wirbelschicht zuvor bestimmt) ein CO_2 -Gleichgewichtspartialdruck um die 50 mbar (!) vor. Wenn man bedenkt, daß bei 10% Beladung 1 g Pulver eine Oberfläche um 250 m² (Abb. 4.5, S. 93) aufweist, und zudem keine Porenblockaden vorhanden sind, die den Transport an die Kornoberfläche behindern, so wird die schnelle Kohlendioxidabgabe plausibel. Nach 10 Minuten hört die meßbare CO_2 -Abgabe auf. Extrapoliert man die 40°C-Isotherme weiter auf das zwischenzeitlich erreichte CO_2/MEA -Molverhältnis bei 0,24, so kann man einen CO_2 -Gleichgewichtspartialdruck um 0,5 mbar aus der Graphik (Abb. 4.9) ablesen. Der Partialdruck fiel also um ungefähr den Faktor 100 in der Zeit ab. Ein CO_2 -Partialdruck von 0,5 mbar reicht nun offensichtlich nicht mehr aus, um eine weitere Desorption mit dem Meßaufbau zu realisieren. Da sich das System offensichtlich

in einem Gleichgewichtszustand befindet, kann man als Ursache den geringen Kohlendioxidanteil im Anströmgas (Luft) annehmen. Die Anströmluft wurde zwar in zwei Adsorbentien getrocknet, aber das Adsorptionsvermögen für CO_2 war sehr begrenzt. Demnach sollten die Desorptionskurven bei höheren Temperaturen ebenfalls um diesen Partialdruck herum in einer Sättigung auslaufen (siehe folgenden Abschnitt).

Wird der Beladungsgrad erhöht, so verläuft die Desorption drastisch langsamer. Porenblockaden können nicht die Ursache dieses Verhaltens sein, da sogar eine Beladung von 20% eine deutliche Abnahme der Desorptionsgeschwindigkeit verursacht. Nach den Untersuchungen von RICHERS liegt bei diesem Beladungsgrad fast ausschließlich Filmbildung vor (vgl. Kapitel 4.1.1, S. 93). Da der CO_2 -Gleichgewichtspartialdruck bei allen Proben gleich groß ist, muß ein bisher nicht beobachteter Mechanismus den Unterschied verursachen. Betrachtet man daraufhin auf Seite 121 Abbildung 4.19 näher, so stellt man fest, daß bereits bei der SLP-Adsorption reines 2-Aminoethanol ein von wäßriger Lösung abweichendes Verhalten zeigte, das sehr gut mit dem Desorptionsergebnis übereinstimmt. Mit zunehmender Beladung verschob sich der Durchbruchpunkt zu kleineren Zeiten, während die maximale Aufnahmekapazität annähernd konstant blieb. Je dicker die Flüssigkeitsfilme sind, desto schlechter bzw. langsamer erfolgt offensichtlich der Transport zu unreaktiertem MEA. Bei der Desorption liegt nun der umgekehrte Vorgang mit den gleichen hemmenden Mechanismen vor. Eine naheliegende Erklärung könnte eine „Verkrustung“ der Korn- und Filmoberflächen liefern. Das Produkt aus der Reaktion von Kohlendioxid und 2-Aminoethanol ist sehr viskos. Es könnte sich nun bei der Adsorption eine Schichtlage oder Kruste ausbilden, wobei das Produkt die Diffusion von Kohlendioxid in das Schichtinnere stark hemmt. Je größer der Beladungsgrad ist, desto dicker werden diese Schichten, und daraus resultierend verringert sich die Durchbruchkapazität. Bei der Desorption wird umgekehrt die Freisetzung von CO_2 an die Kornoberfläche verlangsamt, was wiederum den Kurvenverlauf in Abbildung 4.31, S. 141 erklären könnte. Wenn Wasser zugegen gewesen wäre, würde die Desorptionsgeschwindigkeit wahrscheinlich nicht so stark bei Beladungszunahme abfallen, da sowohl das gebildete Produkt als auch CO_2 wasserlöslich sind. Es könnten sich dann keine Schichten ausbilden. Die Abnahme der Desorptionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Beladungsgrad muß auf jeden Fall noch näher experimentell untersucht werden. So sollten insbesondere andere Adsorbentien (möglichst eine chemisch andere Stoffklasse) für Vergleiche herangezogen werden, um nicht vorläufig unerkannte Mechanismen zu übersehen.

Einfluß der Temperatur auf die Desorption

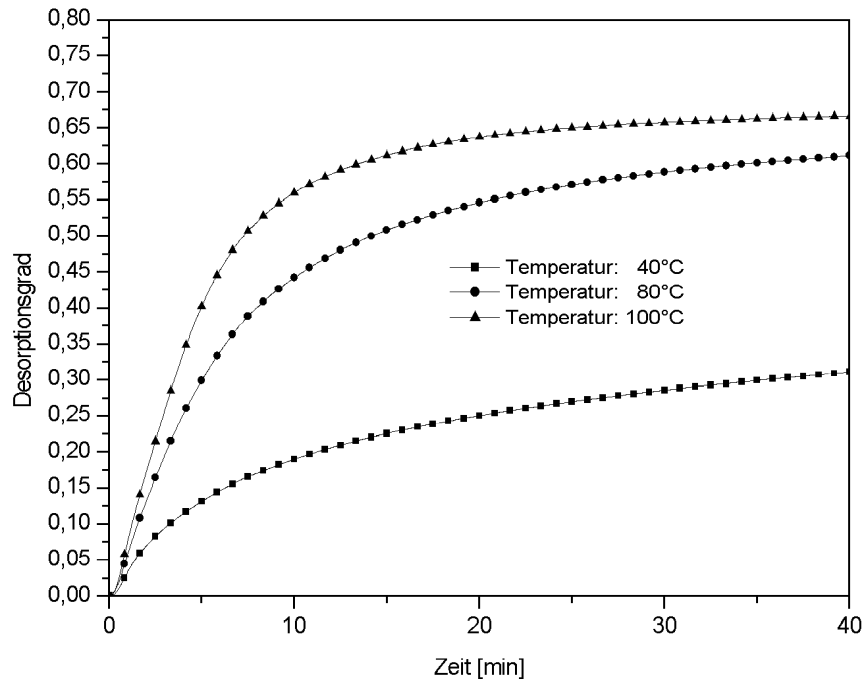


Abb. 4.32: Einfluß der Temperatur auf den Desorptionsgrad; Volumenstrom: 4 l/min; Beladungsgrad: 40 %; Teilchengröße: 160-250 μm

Für das gewählte System aus AF 125 und reinem 2-Aminoethanol fand sich eine starke Temperaturabhängigkeit zwischen 40° und 100°C bei der Desorption. Für diese Messungen ist das Material zu 40% mit Absorbens beladen worden. Daraus resultierte die besprochene langsame Desorption bei 40°C. Die Desorptionskurve für 100°C zeigte einen deutlich beschleunigten Desorptionsvorgang, der nach 15 Minuten in einer Sättigung bei einem Desorptionsgrad um 0,725 auslief. Dieser Desorptionsgrad entsprach einem Gehalt von 0,13 Mol Kohlendioxid pro Mol MEA. Extrapoliert man die Isotherme für 100°C in Abbildung 4.9 (S. 99) auf diese Verhältnisse, so liest man einen CO_2 -Gleichgewichtspartialdruck von ca. 3 mbar ab. Damit nimmt der Partialdruck in 15 Minuten bereits um den Faktor 330 ab. Noch deutlicher wird das Ergebnis, wenn man ein experimentelles Problem in die Betrachtung einbezieht. Von der bereits beschriebenen Desorption bei 40°C mit einem Beladungsgrad von 10% ist bekannt, daß Kohlendioxid bis zu einem CO_2 -Partialdruck um 0,5 mbar vom SLP-Sorbens abgegeben wird. Auch bei 100°C hätte dies gemessen werden müssen und entspräche damit einem Verhältnis von ca. 0,13 Mol Kohlendioxid pro Mol MEA bzw. einer Abnahme des Partialdrucks um den Faktor 2000! Daß dies nicht gemessen wurde, liegt wahrscheinlich in der Verdunstung von MEA begründet. Der Kohlendioxidgehalt im SLP-Sorbens wurde experimentell immer über die aufgenommene bzw. abgegebene Menge CO_2 im Gas am Reaktorausgang

bestimmt. Bei 100°C verdunstet aber sehr viel MEA während der Messung aus dem SLP-Sorbens und schlägt sich in den kühlen Abgasleitungen als deutlich sichtbarer Film und Tropfen nieder. Dort rekombiniert MEA sofort mit desorbiertem Kohlendioxid und mindert darüber die erfaßte Kohlendioxidmenge durch den Analysator. Überschlagsrechnungen und nach den Versuchen durchgeführte Bestimmungen des Beladungsgrades stützten diese Vermutung. Damit ist der Desorptionsgrad in Abbildung 4.32 mit 0,725 zu niedrig und müßte in der Größenordnung um $\approx 0,84$ liegen. Weitere Temperaturerhöhungen würden das Ergebnis noch verbessern, allerdings auch die Flüssigkeitsverluste steigern. Ein weiterer Einfluß ist durch die Kohlendioxidkonzentration im Anströmgas begründet; allerdings kann ein dermaßen hoher CO₂-Gehalt in der Druckluft für diese Experimente ausgeschlossen werden.

Die Ergebnisse zeigen einen wichtigen Faktor auf, der immer berücksichtigt werden muß: Ein SLP-Sorbens muß so ausgelegt sein, daß es bei einem Regenerierungsschritt nicht oder zumindest kaum zu Flüssigkeitsverlusten aus dem Porensystem kommt, oder es müssen apparatetechnische Maßnahmen dagegen entwickelt werden (vgl. Kapitel 4.4).

Zwei Einflußgrößen sind bei der bisherigen Betrachtung außer acht gelassen worden. Sowohl die Oberflächenspannung als auch die Viskosität der beteiligten flüssigen Komponenten werden sich mit einer Temperaturerhöhung zugunsten einer geringeren Porenblockade verändern. Dadurch könnte die Desorption zusätzlich beschleunigt werden; dieser Einfluß ist aber in erster Näherung zu vernachlässigen.

Einfluß der Teilchengröße auf die Desorption

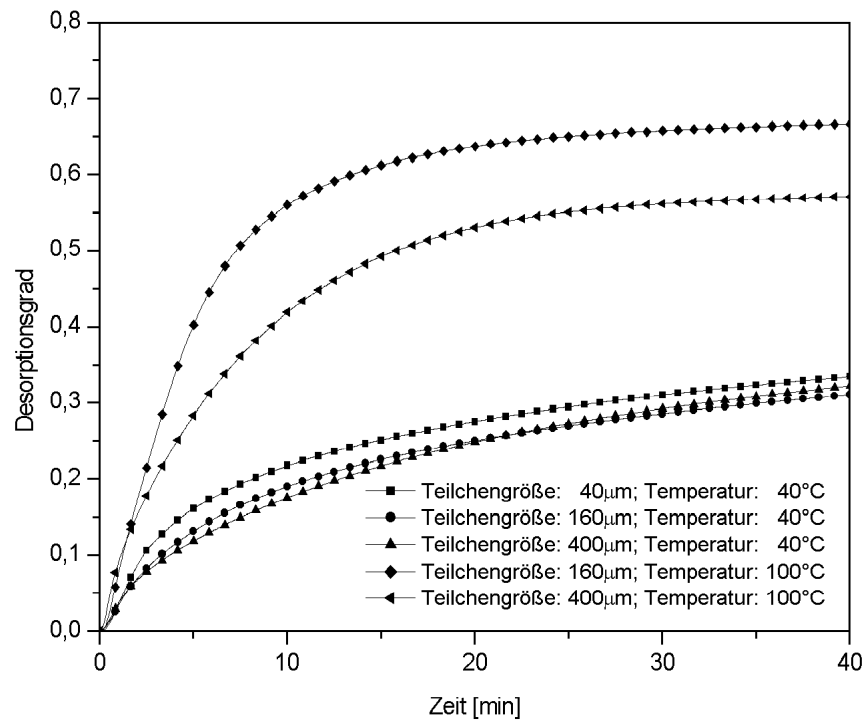


Abb. 4.33: Einfluß der Teilchengröße auf den Desorptionsgrad bei 40 und 100°C; Beladungsgrad: 40%; Volumenstrom: 2 l/min

In Abbildung 4.33 wird der Desorptionverlauf bei unterschiedlicher Teilchengröße und 40 sowie 100°C wiedergegeben. An drei Kornfraktionen (40-80 µm, 160-250 µm und 400-900 µm Durchmesser) wurden Versuche unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt. Für 100°C und 40 µm konnte diese Messung nicht durchgeführt werden, da das SLP-Sorbens bei dieser Temperatur zu stark verklumpte. Neben der bereits bekannten Differenz, resultierend aus unterschiedlichen Temperaturen, weisen die Kurvenverläufe eine einheitliche Charakteristik auf. Insbesondere in den ersten Minuten der Messungen erkennt man für kleinere Teilchenfraktionen eine etwas höhere Desorptionsrate. Das Ergebnis ist dennoch erstaunlich, da man bei einem Unterschied im Teilchendurchmesser um den Faktor 10 einen deutlicheren Unterschied im Ergebnis hätte erwarten können, wenn man die in Abb. 4.34 verdeutlichten Verhältnisse heranzieht. Eine nähere Betrachtung der ablaufenden Vorgänge zeigt dann aber, daß der Teilchendurchmesser doch nicht die herausragende Bedeutung für den Stoffaustausch hat, da sich zwei Gesetzmäßigkeiten teilweise kompensieren: Mit steigendem Durchmesser nimmt bei einem als kugelförmig angenommenen Korn die spezifische Oberfläche stetig ab. Eine Abnahme der Oberfläche ist aber gleichbedeutend mit einem Verlust an Gas-/Feststoffaustauschfläche. Abbildung 4.34 verdeutlicht dies. Dargestellt ist das Verhältnis von spezifischer Oberfläche zu Teilchendurchmesser für 1 dm³ Feststoff, der in Kugeln vorliegt (Dichte = 1 kg/dm³).

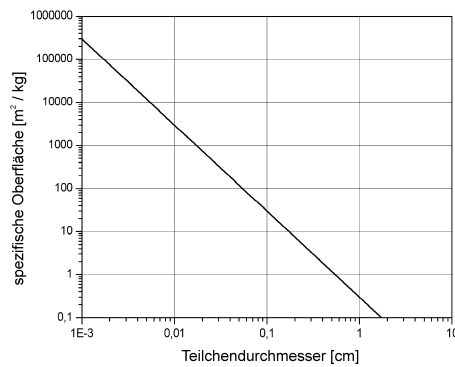


Abb. 4.34: Verhältnis von Teilchendurchmesser zur spezifischen Kugeloberfläche

Dieser Sachverhalt kann den Einsatz großer Teilchen in Wirbelschichten begrenzen und sollte sich in einer geringeren Desorptionsrate bei den größeren SLP-Kornfraktionen niederschlagen. Dies wurde auch gemessen, allerdings nahm die Desorptionsrate nicht so stark ab, wie es die Änderung des Verhältnis von Oberfläche zu Teilchendurchmesser erwarten ließ. Es gibt Grund zu der Annahme, daß dafür eine mit dem Teilchendurchmesser einhergehende Veränderung des Stoffübergangswertes verantwortlich ist. Nach RICHARDSON und SZEKELY [59] nimmt die den Stoffübergang beschreibende Sherwood-Zahl mit dem Teilchendurchmesser zu (Gleichung 4.14).

Abbildung 4.35 verdeutlicht diesen Zusammenhang: Mit steigendem Teilchendurchmesser steigt die Reynolds-Zahl Re_K und darüber die Sherwood-Zahl Sh_K an.

$$Re_K = 2 r_K u_0 / \nu \qquad Sh_K = \beta 2 r_K / D \qquad (4.9)$$

r_K : Teilchenradius; u_0 : Leerrohrgeschwindigkeit; ν : kinematische Zähigkeit; β : Stoffübergangszahl; D : Diffusionskoeffizient

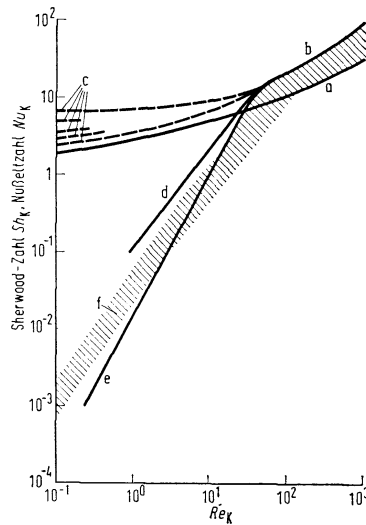


Abb. 4.35: „Abweichung von Stoff- und Wärmeübergang zwischen Feststoffteilchen und Fluid im Fließbett und in Schüttung im Vergleich zu entsprechenden Werten der Einzelkugel“, ULLMANN [74]; Band III, S. 445

Erklärungen zur Numerierung der Graphik 4.35 nach [39]:

a: Verlauf von Sh_K und Nu_K für die Einzelkugel; b: Verlauf von Sh_K und Nu_K für Schüttgut; c: Theoretische Kurven für Schüttgut; d, e: tatsächlicher Verlauf von Sh_K und Nu_K für Schüttgut; f: Verlauf von Sh_K und Nu_K für Fließbetten

Mathematisch läßt sich die teilweise Kompensation der beiden Gesetzmäßigkeiten wie folgt darstellen:

Die Masse m des Wirbelbettes ist gegeben durch die Zahl der Teilchen N_T , deren Volumen und Dichte ρ_K (Gl. 4.10). Damit läßt sich die Abhängigkeit der Teilchenoberfläche A_T eines Teilchens, bzw. der Bettoberfläche O vom Teilchendurchmesser r_K formulieren (Gl. 4.12), wenn die Partikel als Kugeln angenommen werden:

$$m = N_T \frac{4}{3} \pi r_K^3 \rho_K \quad (4.10)$$

$$O = N_T 4 \pi r_K^2 \quad (4.11)$$

$$\frac{O}{m} = \frac{1}{\rho_K} \frac{4 \pi r_K^2}{\frac{4}{3} \pi r_K^3} = \frac{3}{\rho_K} \frac{1}{r_K} \quad (4.12)$$

Der Teilchenfluß \dot{n} ist mit der Triebkraft Δc gegeben durch:

$$\dot{n} = O \beta \Delta c \quad (4.13)$$

Nach RICHARDSON und SZEKELY [59] gilt für die Sherwood-Zahl in Wirbelschichten mit $0,1 < Re_K < 15$ für die Laborwirbelschicht die folgende Abschätzung:

$$Sh_K = 0,374 Re_K^{1,18} \quad (4.14)$$

Danach ist der Teilchenfluß gegeben durch:

$$\dot{n} = N_T A_T \frac{Sh_K D}{2 r_K} \Delta c \quad (4.15)$$

$$\dot{n} = \frac{m}{\rho_K \frac{4\pi}{3} r_K^3} 4\pi r_K^2 \frac{Sh_K D}{2 r_K} \Delta c \quad (4.16)$$

$$\dot{n} \sim \frac{1}{r_K} \quad (4.17)$$

Nach Gleichung 4.16 muß der Teilchenfluß damit umgekehrt proportional dem Teilchenradius sein. Dies ist in erster Näherung für die Desorptionsraten in Abbildung 4.33 wiederzufinden.

Einfluß des Volumenstroms auf den Desorptionsgrad

Wie schon in Gleichung 4.14 dargelegt, steigt mit zunehmender Reynolds-Zahl Re_K die Sherwood-Zahl Sh_K an. In den Experimenten zu den vorliegenden Abbildungen ist nun systematisch der Volumenstrom bzw. die Leerrohrgeschwindigkeit u_0 bei 40, 80 und 100°C erhöht worden. Wie zu erwarten, stieg mit Erhöhung des Volumenstroms die Desorptionsrate an. Die Meßkurven zeigen die von der CO_2 -Anströmkonzentration (Druckluft) vorgegebene Annäherung an die Gleichgewichtskonzentration an.

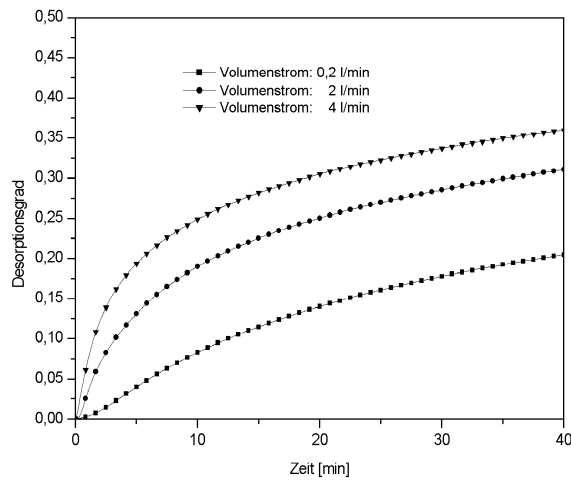


Abb. 4.36: Desorptionsgrad bei 40°C; 40 % Beladung; Kornfraktion: 160-250 μm

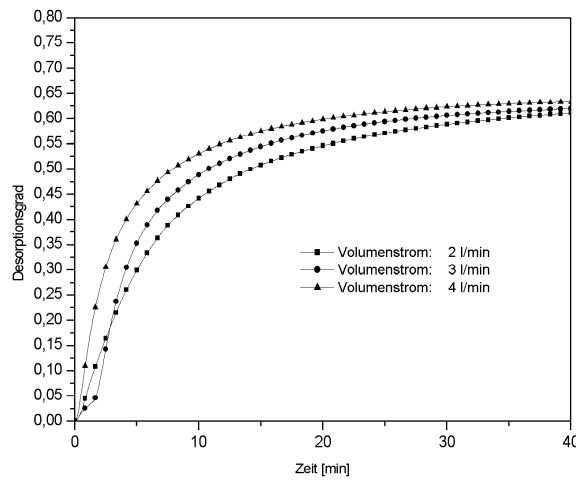


Abb. 4.37: Desorptionsgrad bei 80°C; 40 % Beladung; Kornfraktion: 160-250 μm

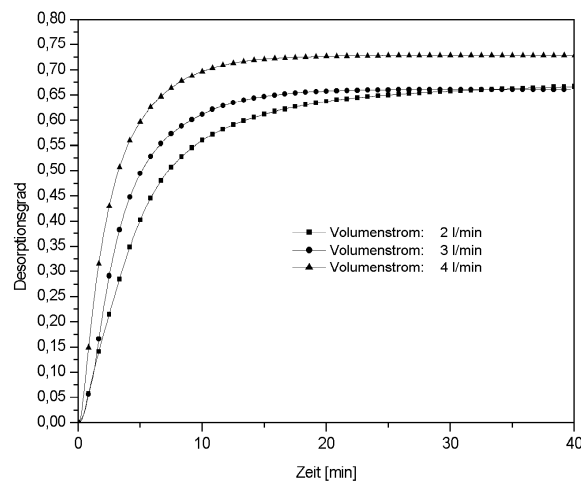


Abb. 4.38: Desorptionsgrad bei 100°C; 40 % Beladung; Kornfraktion: 160-250 μm

Diskussion der Meßergebnisse

Die verschiedenen Einflußnahmen von Beladungsgrad, Temperatur, Teilchengröße und Volumenstrom warf eine Reihe von Fragen auf, da sie bei erster Betrachtung teilweise widersprüchlich zu sein scheinen:

Der Beladungsgrad wirkte sich in unerwarteter Weise aus. Nach den bisher vorliegenden Forschungsergebnissen aus dem Bereich der SLP-Katalyse (vgl. Kapitel 2.2) konnte man erwarten, daß es einen optimalen oder zumindest günstigen Beladungsbereich gibt. Mit steigendem Beladungsgrad sollten die Poren kontinuierlich aufgefüllt werden: Die Flüssigkeit sollte sich entsprechend der Porenradienverteilung als Film ablagern, und von einem bestimmten Beladungsgrad an sollten Poren zulaufen oder sich Porenblockaden als Pfropfen (Abb. 2.8, S. 19) ausbilden. Diese Vorgänge müßten sich im Adsorptions- und Desorptionsverhalten charakteristisch wiederfinden. Im gewählten System aus AF 125 und 2-Aminoethanol scheinen aber andere Mechanismen bestimmend zu sein, wie die Meßergebnisse aufzeigen:

In Abb. 4.31, S. 141 zeigt sich bereits ein starker Einfluß auf den Desorptionsgrad bei nur 20% Beladung des Porensystems. Das kann nach den bisherigen Annahmen nicht der Fall sein, da bei 20% Beladung praktisch nur Filmbildung bei AF 125 gemessen wurde. Das Porensystem sollte keinerlei wesentliche Porenblockaden erfahren haben (vgl. Abb. 4.2, S. 90 und Abb. 4.4). Die Meßkurve für 20% Beladung weist noch eine geringe Steigung auf, bei deren Verlauf man das Erreichen der bei 10% Beladung ausgebildeten Sättigung erwarten kann. Bei Beladungsgraden ab 40% scheint sich aber eine Sättigung viel früher einzustellen. Dies steht nicht im Einklang mit den Isothermen aus Abb. 4.9, S. 99. Danach muß bei einer eingestellten Temperatur immer der gleiche CO_2 -Gleichgewichtspartialdruck im Korn ausgebildet werden unabhängig davon, ob die Filmoberfläche im Inneren des Korn abnimmt oder Porenblockaden ausgebildet werden. Die Desorption sollte also immer bis zum Erreichen des im Anströmgas vorhandenen CO_2 -Partialdrucks ablaufen. Dies ist aber bei Beladungsgraden oberhalb 20% nicht der Fall. Es kommt praktisch kein CO_2 aus dem System heraus! Das SLP-Sorbens wirkt wie „verschlossen“. Hier muß folglich ein die Desorption hemmender Mechanismus vorliegen.

Von Interesse in diesem Zusammenhang ist der Einfluß der Korngröße auf die Desorptionsgeschwindigkeit. Bei oberflächlicher Betrachtung scheint dieser zwangsläufig gegeben zu sein, da mit einem steigendem Korndurchmesser das Verhältnis von Gas-/Feststoffaustauschfläche schlechter wird. Wie Abbildung 4.34 und Gleichung 4.12 auf Seite 146 zu entnehmen ist, hätte das Meßergebnis aber weit stärker beeinflußt werden müssen, als die Meßreihen erkennen lassen.

Untersuchungen von RICHARDSON und SZEKELY [59] haben dagegen ergeben, daß sich der äußere Stoffübergang bei Wirbelschichtpartikeln mit dem Teilchenradius ändert. Dies wirkt der Abnahmen der Austauschfläche entgegen. Die daraus resultierende umgekehrte Proportionalität zwischen Teilchengröße und Stoffaustausch läßt sich in den Ergebnissen nachvollziehen. Damit ist der Stoffübergang vom Korn zum umgebenden Fluid geschwindigkeitsbestimmend und *nicht* Diffusionsprozesse im Inneren des Korns, die durch Pfropfen/Porenblockaden behindert werden.

Dies wird ebenfalls durch Meßergebnisse bei steigendem Volumenstrom bestätigt. Mit dem Volumenstrom steigt der Stoffübergang an. Hier gibt es eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen von RICHARDSON und SZEKELY [59], nach denen die Sherwood-Zahl für den Stoffübergang mit steigender Reynolds-Zahl größer wird (vgl. Abb. 4.35, S. 147 und Gl. 4.14, S. 148), so daß mehr CO₂ abtransportiert werden kann. Die Ursache dafür ist, daß nicht Porendiffusion sondern vielmehr der äußere Stoffübergang geschwindigkeitsbestimmend ist. Auf diesen wirkt sich offensichtlich der Beladungsgrad aus – ein Vorgang der bei früheren Untersuchungen an SLP-Katalysatoren in dieser Form nicht beobachtet wurde!

Es muß daher ein Mechanismus vorliegen, der den äußeren Stoffübergang bei Zunahme des Beladungsgrades hemmt und zudem mit den übrigen Meßergebnissen korreliert. Eine schlüssige Erklärung liefert die Ausbildung eines Schmierfilms, der das gesamte Korn einhüllt, und den man je nach Ausprägung evtl. auch als Kruste bezeichnen kann. Es ist einsichtig, daß die Ausbildung eines derartigen Films oder das Verschmieren und damit Verschließen von Porenöffnungen an der Kornoberfläche vom Beladungsgrad abhängig ist. Weitere Einflußgrößen kommen in Betracht (siehe unten). Von früheren Untersuchungen waren bereits Flüssigkeitsbrücken zwischen SLP-Teilchen bekannt (vgl. S. 34), die ein Verkleben der Teilchen verursachten und darüber die Charakteristik des Wirbelbetts beeinflußten. Diesmal handelt es sich aber nicht um die Ausbildung lokal begrenzter Flüssigkeitsbrücken, sondern um ein Verschmieren der Porenöffnungen auf der gesamten Kornoberfläche der Wirbelbettpartikel.

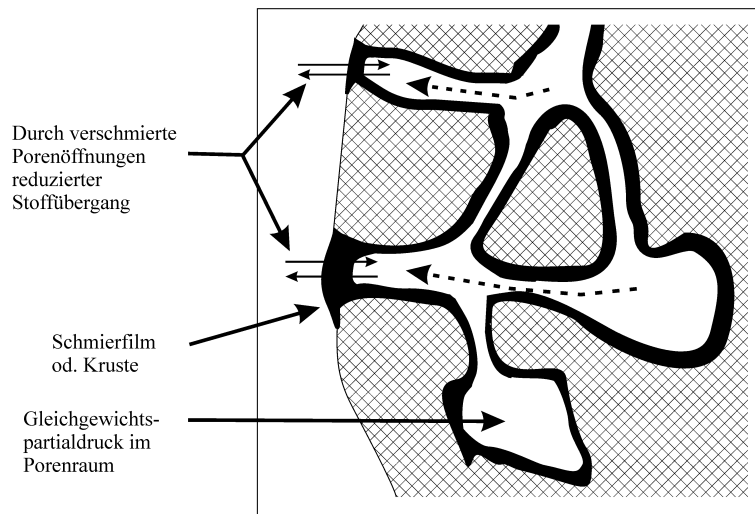


Abb. 4.39: Reduzierter Stoffübergang aus dem Porenraum an das umgebende Fluid durch Ausbildung eines Schmierfilms in den Porenöffnungen (vgl. dazu im Gegensatz Abb. 2.8, S. 19).

Im vorliegenden Fall wird der Schmierfilm aus MEA und dem mit CO_2 gebildeten zähflüssigen Produkt bestehen. Bei den Adsorptionsversuchen ließ sich eine Beziehung zwischen CO_2 -Umsatz und Wassergehalt in der Lösung herstellen: Je höher der Wassergehalt, desto geringer die Hemmung der Adsorption bis zum Durchbruchpunkt – vgl. dazu insbesondere Abb. 4.19 auf S. 121 im Bereich von 80% Beladung. War überhaupt kein Wasser zugegen, war die Adsorptionshemmung am stärksten. Der Wassereinfluß bei der Adsorption stützt das Modell der Film- bzw. Krustenausbildung, da sowohl das gebildete Produkt als auch CO_2 wasserlöslich sind. Dadurch wird der Schmierfilm dünnflüssiger, die Ausbildung einer Kruste unterbunden und das Produkt liegt gelöst vor. Ein solcher wasserhaltiger Film kann viel leichter von CO_2 durchdrungen werden.

Die Schmierfilm-Ausbildung läßt sich auch mit dem ständigen Verdunstungsprozeß plausibel erklären. MEA verdunstet, geht in die Gasphase über und schlägt sich teilweise auf der Oberfläche von Wirbelbettpartikeln erneut nieder. Dort kann es mit desorbiertem CO_2 rekombinieren und verschmiert die Poren. Sobald die Porengänge auf der Kornoberfläche ausgefüllt werden, wird der Stoffübergang bzw. die Kohlendioxidabgabe an das umgebende Fluid massiv gestört. In zwei Situationen kann dennoch relativ gut Kohlendioxid abgegeben werden: Zum einen bei niedrigen Beladungsgraden. Es steht nur wenig MEA zur Verfügung, das die Kruste bzw. den Schmierfilm bilden könnte. Dieses ist zudem als extrem dünner Film (vgl. S. 91) im Porensystem verteilt. Schon BRÜSEWITZ wies

nach [10], daß bei geringeren Beladungsgraden die Verdunstung aufgrund von Adsorptionerscheinungen bzw. Immobilisierungen geringer ist. Damit ist die Neigung zur Ausbildung derartiger Filmschichten mit geringem Beladungsgrad stark vermindert.

Auch der zweite die Desorption begünstigende Parameter, eine Temperaturzunahme, korreliert mit dem Modell der Ausbildung eines das Porensystem nach außen verschließenden Schmierfilms. Jetzt spielt der Einfluß der Isothermen eine entscheidende Rolle. Zu jeder eingestellten Temperatur und jedem vorgegebenen CO_2/MEA -Verhältnis versucht das System den zugehörigen Gleichgewichtspartialdruck einzustellen. Das CO_2/MEA -Verhältnis ist beim Start aller Desorptionmessungen identisch, da bei allen Proben eine Adsorption bis zur maximalen CO_2 -Aufnahme vorgenommen wurde. Das entspricht einem CO_2/MEA -Verhältnis von $\sim 0,4$ bis $0,47$ (je nach Beladung) bei der Adsorption im Wirbelschichtreaktor. Wird nun desorbiert, so baut sich im Korn ein CO_2 -Partialdruck auf, der mit der kontinuierlichen Kohlendioxidabgabe sinkt, da mit dieser das CO_2/MEA -Verhältnis abnimmt. Mit Beginn der Messungen ist der Gleichgewichtsdruck im Korninneren relativ hoch. Bei 100°C werden im vorliegenden Fall nach Abbildung 4.9, S.99 Drücke um 1,5 bar erreicht. Diese Drücke reichen offensichtlich aus, um die das Korn umgebende Kruste / den Schmierfilm zu überwinden. Das heißt, daß die Porenöffnungen von innen freigedrückt werden können.

Ist der äußere Film aufgrund eines geringen Beladungsgrades schwach ausgeprägt, kann die Desorption sehr schnell ablaufen. Nun sinkt mit fortlaufender Desorption der CO_2 -Gleichgewichtspartialdruck ab. Die Isothermen von 2-Aminoethanol verlaufen sehr steil, so daß aus einer geringen Abnahme des CO_2/MEA -Verhältnis bereits eine große Abnahme des Partialdrucks resultiert. Eine Abnahme des CO_2 -Partialdrucks bewirkt aber eine Verlangsamung des Stofftransportes durch den die Porenöffnung verschließenden Schmierfilm. Das führt zu einer Verschlechterung des Stoffübergangs vom Korn an das umspülende Fluid. Dieses hat nun zur Folge, daß innerhalb des Kornes der CO_2 -Gleichgewichtspartialdruck zwar eingestellt wird, und damit eigentlich CO_2 für die Desorption bereit steht, aber nicht abtransportiert werden kann. Meßtechnisch macht sich dieser Vorgang als Ausbildung einer Sättigung bei einem viel zu niedrigen Desorptionsgrad bemerkbar. Der Desorptionsgrad für die eingestellte Temperatur und bei dem CO_2 -Partialdruck des umspülenden Gases (hier Druckluft mit 300 bis 400 ppm CO_2) müßte deutlich höher liegen. Wird nun auch noch bei niedriger Temperatur desorbiert, so ist bereits der Anfangspartialdruck kaum ausreichend, den hemmenden Schmierfilm zu überwinden.

Abbildung 4.30, S. 139 stützt diese Annahmen ebenfalls. Die Ausbildung des äußeren Schmierfilms geht einher mit der Bildung von in sich abgeschlossenen Bereichen in der Wirbelschicht. Sobald der Druck aufgrund des abnehmenden CO_2/MEA -Verhältnisses zu niedrig wird, treten Kornzusammenballungen auf, da kaum noch Gas nach außen strömt. Das Problem dabei ist, daß sich diese lokal abgeschlossenen Gebiete nicht in der Wirbelschichtcharakteristik erkennen lassen. Innerhalb dieser Bereiche, die sich in der Suspensionsphase befinden, bilden sich lokale Zersetzungsgleichgewichte aus. Da die Phasengrenzfläche zwischen Blasenphase und Suspensionsphase relativ klein ist, kommt es nur zu einem geringen Stoffaustausch. Sobald die Verklumpungen mit ihrem lokalen CO_2 -Gleichgewicht mechanisch aufgebrochen werden, wie bei Meßkurve Nr. 3 in Abbildung 4.30 gut zu sehen ist, ist ein Stoffaustausch gegeben. Wahrscheinlich wird dabei auch die Barriere des Schmierfilms kurzzeitig aufgebrochen. Das CO_2 -Meßsignal stieg rapide an, um aber erneut schnell wieder abzufallen. Es werden neue lokale Gleichgewichte mit ihrem begrenzten Stoffaustausch geschaffen, und der sich ausbildende Film wird durch die Teilchenbewegung zusätzlich in die Poren gedrückt.

Folgerungen für den praktischen Einsatz

Diese Ergebnisse haben für die SLP-Sorption zur Folge, daß die Desorption zumindest bei dem gewählten System aus unverdünntem MEA und AF 125 nur sinnvoll bei geringem Beladungsgrad und erhöhter Temperatur betrieben werden kann. Das bedeutet auch, daß in einem gekoppelten System aus Adsorption und Desorption der SLP-Sorbens-Transport von einem in den anderen Reaktor relativ schnell zu erfolgen hat, da nun die Aufnahmekapazität bis zum Durchbruchpunkt verringert ist. Allerdings hat bezogen auf Trockenmasse AF 125 das SLP-Adsorbens bei 10% Beladung immerhin noch eine Aufnahmekapazität von $0,5 \text{ mol CO}_2/\text{kg AF 125}$ (vgl. Abb. 4.15, S. 115).

Aus den Beobachtungen läßt sich folgern, daß ein Wirbelschichtreaktor für den Einsatz eines SLP-Sorbens mit einem Rührer o. ä. ausgestattet werden sollte, um die Bildung in sich abgeschlossener Bereiche wirkungsvoll zu verhindern. Aufgrund der besonderen Teilchenbeschaffenheit eines SLP-Sorbens scheinen diese besonders leicht aufzutreten.

Auch über den Einsatz eines besser geeigneten Trägermaterials als AF 125 läßt sich eine Abschätzung abgeben. Das Porensystem von AF 125 scheint gut für den eigentlichen Adsorptions- und Desorptionsvorgang geeignet zu sein. Das Adsorbens wird offensichtlich stabil durch Kapillarkräfte eingelagert und damit im Träger fixiert. Da der äußere Stoffübergang aber durch den Schmierfilm behindert wird, sollte ein bimodaler Träger für

diese Prozesse besser geeignet sein. Der Träger sollte zum Teil ein Porensystem mit einem Porenradius um 12,5 nm (vgl. Abb. 4.1, S. 90) aufweisen. Zusätzlich sollte auch ein gleichmäßig verteiltes Makroporensystem vorhanden sein. Dieses kann dann den Gastransport übernehmen und sollte eine geringere Neigung zum Verschließen der Porenöffnungen an der Kornoberfläche aufweisen.

Wenn ein neues System aus offenporigem Trägermaterial und flüssigem Absorbens entwickelt werden soll, muß dem Kurvenverlauf der Gleichgewichtsisothermen große Aufmerksamkeit geschenkt werden. Im Idealfall sollte die Isotherme einen flachen Kurvenverlauf aufweisen, damit möglichst lange ein gleichmäßig hoher Gleichgewichtspartialdruck im Korn aufrechterhalten wird. Außerdem sollte der Druck möglichst groß sein, damit hemmende Filme, Verkrustungen etc. möglichst wenig Auswirkungen zeigen.

4.4 SLP-Sorption im Kreislaufbetrieb

4.4.1 Ziele und Fragestellungen

Alle Versuche mit SLP-Materialien wurden bisher nur in einem einzelnen Reaktor durchgeführt – sowohl in den früheren Arbeiten (siehe Kapitel 2.2) wie in dieser Arbeit. Bei den getesteten SLP-Katalysatoren bestand kein unmittelbarer Bedarf für eine Regenerierung im laufenden Betrieb. Verallgemeinern läßt sich diese Aussage allerdings nicht, da z. B. die Wirbelschicht-Katalysatoren beim sog. *Fluidized-Catalyst-Cracking* (FCC) in der Petrochemie kontinuierlich regeneriert werden müssen. Abbildung 4.40 zeigt einen Ausschnitt aus dem Schaltschema einer FCC-Anlage mit angeschlossener Katalysatorregenerierung.

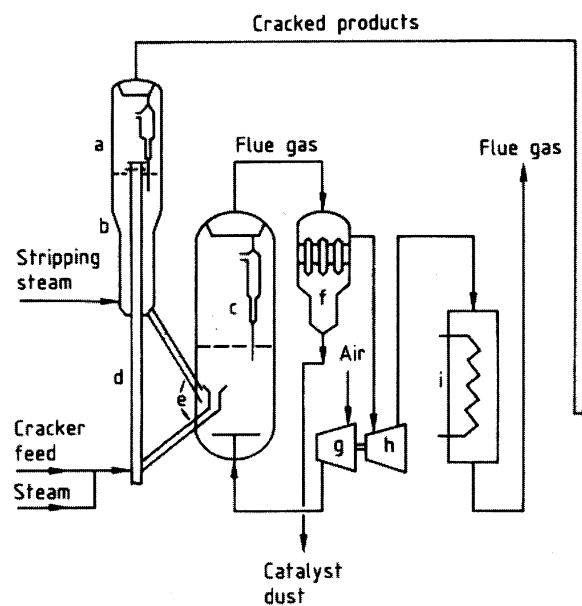


Abb. 4.40: Zwei Wirbelschichten im Kreislaufbetrieb einer *Fluidized-Catalyst-Cracking* Anlage: Ausschnitt aus ULLMANN [73]

Bei SLP-Sorptionssystemen besteht der unmittelbare Bedarf für einen kontinuierlichen Kreislaufbetrieb, bestehend aus einem Adsorptions- und Desorptionsabschnitt. Theoretisch könnte ein diskontinuierlicher Betrieb mit mehreren Reaktoren gefahren werden; aber gerade bei den Einsatzfeldern, bei denen ein Wirbelschichteinsatz z. B. wegen der großen Gasvolumenströme besonders sinnvoll ist, verbietet sich eine derartige Betriebsweise.

Ziel ist deshalb die Entwicklung eines Lösungsansatzes für eine kontinuierliche Betriebsführung. Eine große Herausforderung ist dabei die Beherrschung der Abdampfproblematik. Solange nicht die Abnahme des Fluids im Porensystem gestoppt werden kann, ist ein kontinuierlicher Betrieb unmöglich. Bei allen entwickelten Ansätzen wird auf die Übertragbarkeit auf andere Reaktionssysteme Wert gelegt, auch wenn dies nicht immer explizit erwähnt wird.

4.4.2 Verfahrensansätze

Abbildung 4.41 veranschaulicht das bisherige experimentelle Geschehen. Bei der Adsorption (Kapitel 4.2) wurde CO_2 -angereicherte Luft in einer kalten Wirbelschicht (10°C) gereinigt. Ein signifikanter Lösungsmittelverlust ist unter den Versuchsbedingungen dieser Experimente nicht aufgetreten. Bei der Desorption (Kapitel 4.3) dagegen erfolgte die Regenerierung unter erhöhten Temperaturen (40 bis 100°C). Bei diesen Versuchsbedingungen kondensierte im Experiment deutlich sichtbar 2-Aminoethanol in den kalten Abgasleitungen aus. Das für die Versuche ausgewählte 2-Aminoethanol ist mit seinem Siedepunkt von 171°C noch verhältnismäßig stark flüchtig. Die weiteren in Tabelle 3.1, S. 71 aufgeführten Alternativsubstanzen sind dagegen in diesem Punkt deutlich praktischer in der SLP-Technik zu handhaben. Gelingt es daher, den Flüssigkeitsverlust bei diesem System in den Griff zu bekommen, dann sollte es auch in anderen Fällen möglich sein.

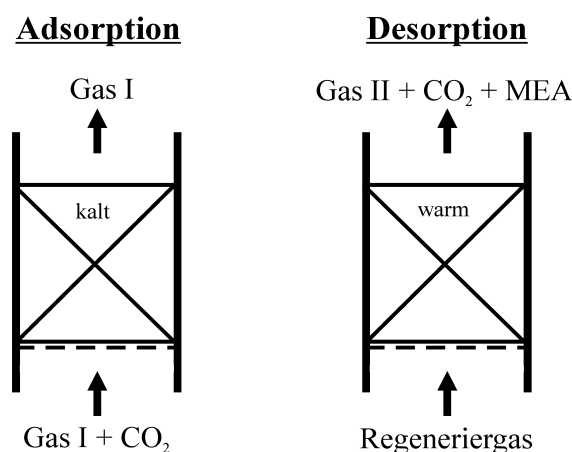


Abb. 4.41: Grundschemata von Adsorption und Desorption

Die eigentliche Verdunstung läßt sich, solange ein Gradient des chemischen Potentials besteht, bei den vorgestellten SLP-Materialien nicht verhindern. Sie muß hingenommen werden und kann nur durch den Einsatz schwerflüchtiger Substanzen reduziert werden.

Eine Lösung könnte die Entwicklung eines gekapselten SLP-Systems sein. Es müßten möglichst kugelförmige poröse Trägermaterialien zum Einsatz kommen, die sich mit einer Membran umhüllen lassen. Diese Membran müßte für das zu reinigende/katalytisch umzusetzende Gas möglichst gut durchlässig sein. Dämpfe des eingelagerten reaktiven Fluids dürfen dagegen die Barriere nicht passieren können. Es wird quasi immobilisiert (Abb. 4.41).

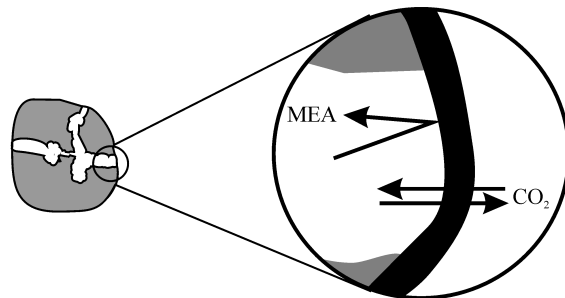


Abb. 4.42: SLP-Sorbens mit semipermeabler Membran

Die Entwicklung eines derartigen SLP-Materials ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt mit sehr vielen Unwägbarkeiten verbunden. Ein Einsatz ist aufgrund der Abriebgefahr nur in Festbettreaktoren möglich. Eine universelle Anwendbarkeit ist aber nicht gegeben, da für jeden Einsatzzweck eine neue Membran entwickelt werden müßte. Zudem wird durch eine Membran der Stoffaustausch mit der großen inneren Flüssigkeitsoberfläche limitiert. Damit wäre einer der großen Vorteile eines SLP-Systems in Frage gestellt.

Eine andere erfolgversprechende Alternative besteht darin, das verdunstende Fluid in das System nachzuführen. Dazu existieren zwei Ansätze. Bereits 1990 beschreibt BRÜSEWITZ einen Versuch [10], den Lösungsmittelverlust auszugleichen:

Eine Möglichkeit, den Beladungsgrad konstant zu halten, ist das Einsprühen einer den Verlust kompensierenden Menge der Flüssigkeit. Das könnte direkt in das Wirbelbett hinein erfolgen. Allerdings ist damit zu rechnen, daß der Flüssigkeitsnebel vom strömenden Gas wieder ausgetragen wird. Der Einsprühort sollte daher möglichst tief im Wirbelschichtreaktor gewählt werden. Flüssigkeitstropfen dürfen aber umgekehrt auch nicht den Anströmboden (Düsen oder Glasfritte im Labormaßstab) verkleben. Gerade dies wird bei Einsatz feiner Pulver ein Ausschlußgrund sein. Im Fall niedrig expandierender Wirbel-

schichten - wie sie in den Experimenten eingesetzt werden - ist beim Eindüsen die lokale Fluidkonzentration so hoch, daß mit einem Verklumpen der Partikel zu rechnen ist. Die Partikel sind kaum in der Lage, genügend schnell einen auf ihrer Oberfläche ausgebildeten Flüssigkeitsfilm in das innere Porensystem zu verteilen. Das Verfahren wird sich aber in einer hochexpandierten Wirbelschicht, wie sie in einem *Jet Spouted Bed Reactor* [55] vorliegt, realisieren lassen.

Eine zweite von BRÜSEWITZ erfolgreicher eingesetzte Technik besteht darin, das Anströmgas mit der abdampfenden Komponente anzureichern oder gar zu sättigen. Werden die Rohrleitungen zwischen einem Sättiger (z.B. *Trickle-Film-Reaktor*, Gaswaschflaschen etc.) und Wirbelschichtanströmboden auf einer konstanten Temperatur gehalten, so ist nicht mit Kondensationserscheinungen vor oder im Anströmboden zu rechnen. Da keine Flüssigkeitstropfen vorliegen, ist die Entstehung von Partikelverklebungen deutlich reduziert. Durch die Anreicherung im Anströmgas kann der Verdunstungsprozeß gestoppt werden. Die Konzentration im Anströmgas ist aber genau einzustellen, da andernfalls der Beladungsgrad ansteigen könnte und im Extremfall doch Kondensationserscheinungen auftreten. Dieses Problem tauchte auch bei den eingesetzten unregelmäßig Sättigern bei BRÜSEWITZ [10] auf.

Auf SLP-Sorptionssysteme angewandt ergeben sich einige Folgerungen:

- Bei der SLP-Adsorption verbietet sich der Einsatz sowohl der Einsprüh- wie der Sättigungstechnik, wie von BRÜSEWITZ vorgeschlagen. Da bei niedrigen Temperaturen im Bereich des Schmelzpunktes der reaktiven Komponente gearbeitet wird, ist unbedingt mit Kondensation der eingesetzten Fluide und Partikelverklebungen zu rechnen.
- Wird das Anströmgas mit der reaktiven Komponente angereichert, so wird eine vorzeitige Reaktion mit dem abzutrennenden Gasbestandteil initiiert. Das Reaktionsprodukt wird sich in den Zuleitungen, im Anströmboden und auf der Partikeloberfläche ablagern.

- Bei Adsorption und Desorption besteht insbesondere bei Einsatz eines binären Reagenzes (MEA + Wasser) ein Steuerungsproblem des Beladungsgrades bzw. der Konzentration der einzelnen Komponenten. Eine kontinuierliche Analyse der Fluidzusammensetzung im porösen System schafft neue Probleme. Es sollten daher möglichst Reinsubstanzen zur Anwendung kommen.
- Eine Substanzanreicherung (Verlustausgleich) hat entweder extern in einem weiteren Reaktor zu erfolgen oder muß über einen sekundären Gasstrom oberhalb des Anströmbodens realisiert werden.
- Die Substanznachlieferung sollte innerhalb eines kontinuierlichen Adsorptions-Desorptionskreislaufs im Desorptionsreaktor erfolgen. Hier ist unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht (oder vermindert) mit Kondensationserscheinungen oder Reaktionen zwischen reaktiver Komponente und abzutrennendem Gas zu rechnen.
- Um eine aufwendige Steuerung der Substanznachlieferungen zu vermeiden, ist einem System der Vorzug zu geben, das seine eigenen Flüssigkeitsverluste weitgehend selbstständig in das System zurückzuspeisen vermag.

Dualer Wirbelschichtreaktor

Die in den folgenden Experimenten umgesetzte Idee basiert darauf, daß den zwei „Basis-Reaktoren“ (Abb. 4.41, S. 157) noch ein dritter hinzugefügt wird. Dieser soll in einem Abscheidungsschritt das abgedampfte Fluid in einen SLP-Wirbelschichtkreislauf zurückspeisen. Da der weit überwiegende Flüssigkeitsverlust im Desorptionsreaktor erfolgt, wird der „Kondensationsreaktor“ hinter diesen geschaltet. Dies wird (zumindest im Laborexperiment) dadurch realisiert, daß beide Reaktoren als eine zweistufige (duale) Einheit gebaut werden (Abb. 4.46, S. 166), die im folgenden als *Dualer Wirbelschichtreaktor* bezeichnet wird.

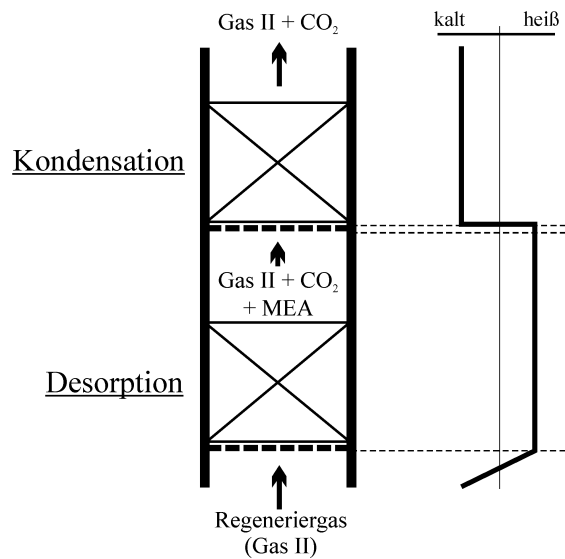


Abb. 4.43: Grundschemata: *Dualer Wirbelschichtreaktor*

Abbildung 4.43 zeigt die Grundelemente der *Dualen Wirbelschicht*. Zur Desorption wird mit einem vorgeheizten, mit CO_2 unbeladenen Regeneriergas - im folgenden als Gas II bezeichnet - die untere Wirbelschicht angeströmt. Das SLP-Sorbens gibt CO_2 an das Anströmgas ab. Zusätzlich nimmt das Gas II verdampfendes Reagenz aus dem Porensystem auf. Der Gasstrom (Gas II, CO_2 und verdampftes Reagenz) wird nach Verlassen des Wirbelbetts nicht abgekühlt. Er passiert den geheizten Anströmboden der folgenden Wirbelschicht und fluidisiert deren gekühltes Bett. Innerhalb dieses kalten Wirbelschichtbettes soll sich nun das verdampfte Reagenz an den kalten SLP-Partikeln abscheiden.

Für die Funktion des „Kondensationsreaktors“ sind einige Voraussetzungen zu erfüllen. Reaktor und Betriebsbedingungen sind so zu bemessen, daß sich einerseits das gasförmige Reagenz vollständig abscheiden kann, sich andererseits aber keine Flüssigkeitsfilme auf den Partikeln ausbilden, die ein Verklumpen hervorrufen würden. Die entscheidende Idee aber ist, das Füllmaterial dieser Wirbelschicht dem Adsorptionsreaktor zu entnehmen. Da das SLP-Material dann bereits mit CO_2 beladen ist, kann der Gasstrom aus dem Desorptionsreaktor inklusive des freigesetzten CO_2 den Kondensationsreaktor durchströmen. Aufgrund der niedrigen Temperatur scheidet sich MEA allerdings ab und verbleibt damit im System. Das SLP-Material muß in einem Kreislauf zwischen Adsorption, Kondensation und Desorption zirkulieren. Die Gesamtmenge MEA bleibt sowohl im System wie in den einzelnen Reaktoren nach Einstellung eines Verteilungsgleichgewichts konstant.

4.4.3 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

In den Experimenten soll der in Abbildung 4.44 schematisch aufgezeichnete Betriebsablauf durchgeführt werden. Es wird beabsichtigt, einen kontinuierlichen Betrieb zu ermöglichen.

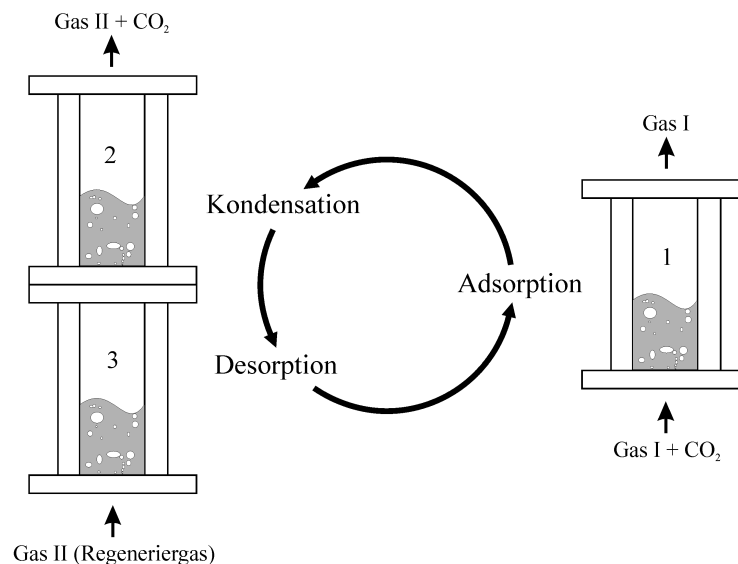


Abb. 4.44: SLP-Sorption im kontinuierlichen Kreislauf

Die Verfahrensidee sieht folgenden Ablauf vor:

- Gas I und CO_2 strömen die Wirbelschicht 1, den Adsorptionsreaktor, an und Kohlendioxid wird vom SLP-Sorbens fixiert. Gas I verläßt damit gereinigt das Gesamtsystem.
- Kontinuierlich wird mit CO_2 beladenes (und damit verbrauchtes) SLP-Material in die Regeneriereinheit, die *Duale Wirbelschicht* (2+3), überführt. Hier soll das Material abgedampftes Reagenz aus der Desorptionsstufe (3) an sich binden. Da das SLP-Material den Adsorptionsreaktor (1) kalt verlassen hat, ist eine weitere Temperierung möglicherweise unnötig. Es scheidet sich nur Reagenz, nicht aber CO_2 ab (vgl. aber Stoffströme, Abb. 4.51, S. 178), da es bereits mit CO_2 beladen ist. Das aus der Desorptionsstufe (3) der *Dualen Wirbelschicht* stammende Gas II verläßt zusammen mit dem desorbierten CO_2 das Gesamtsystem.

- Aus der Kondensationsstufe (2) wird kontinuierlich mit CO₂ und zuvor abgedampftem Reagenz beladenes SLP-Material in die Desorptionsstufe (3) überführt. Die Wirbelschicht wird bei der Desorptionstemperatur betrieben und von Gas II, einem Regeneriergas angeströmt. Kohlendioxid wird an den Gasstrom abgegeben sowie ein kleiner Anteil des im Porensystem eingelagerten reaktiven Reagenzes. Das Gasgemisch gelangt in die Kondensationsstufen (2), während das regenerierte SLP-Material kontinuierlich in den Adsorptionsreaktor (1) überführt wird. Hier schließt sich der Kreislauf.

In einem kontinuierlichen Prozeß sind drei Wirbelschichtreaktoren zugleich in Betrieb, wobei Desorptions- und Kondensationsreaktor eine Einheit bilden. Letzteres ist auch im Experiment der Fall. Allerdings kann ein Adsorptionsreaktor nicht zeitgleich betrieben werden; es müßte kontinuierlich Material aus einer Wirbelschicht in die jeweils nachfolgende z. B. mit einer Flugstaubförderung überführt werden. Der experimentelle Zeit- und Materialaufwand schien nicht in einem realistischen Verhältnis zum erreichbaren Ergebnis zu stehen: Das Material von einer Wirbelschicht in eine andere zu transportieren, ist in der angewandten Technik Standard (vgl. z. B. FCC-Verfahren). Das Verfahren kann aber in einem diskontinuierlichen Experiment hinreichend nachgestellt werden, um seine Realisierbarkeit zu klären. Ist dieser Erweis erbracht, ist auch ein echter Kreislaufbetrieb möglich, bei dem die gewonnenen Vorerfahrungen eingebracht werden können. Der Versuch wurde daher in Teilschritte zerlegt, deren Einzelergebnisse den Kreislaufbetrieb simulieren.

Diskontinuierlicher Kreislaufbetrieb

- **Startsequenz I:** Befüllen aller drei Reaktoren mit frischem, CO₂-unbelastetem Material. Beide Reaktoreinheiten (Adsorptionsreaktor und Duale Wirbelschicht) werden als Adsorptionsreaktor betrieben. Es wird eine Durchbruchskurve gefahren bis davon auszugehen ist, daß sämtliches Material mit CO₂ beladen ist.
- **Startsequenz II, Desorption und Kondensation:** Der duale Wirbelschichtreaktor wird erstmals betrieben. Stufe 3 arbeitet bei der Desorptionstemperatur und Stufe 2 mit der in der Adsorptionsstufe verwendeten. Es wird die Kohlendioxidkonzentration am Ausgang von Reaktor 2 aufgezeichnet. Jetzt liegt das SLP-Sorbens - erstmals mit einem kontinuierlichen Kreislauf vergleichbar - in den drei Reaktorstufen vor.
- **Teilschritt 1:** Das SLP-Sorbens wird jeweils in die folgende Reaktorstufe überführt. Der Adsorptionsreaktor 1 wird betrieben und eine CO₂-Durchbruchskurve aufgezeichnet. Eine Materialprobe wird gezogen.
- **Teilschritt 2:** Die *Duale Wirbelschicht* wird betrieben. Am Ausgang des Kondensationsreaktors wird die Kohlendioxidkonzentration gemessen und aufgezeichnet. Am Ende der Messung wird beiden Reaktorstufen eine Probe des SLP-Sorbens entnommen.
- **Teilschritt 3:** Weitergabe des Reaktormaterials an die jeweils nächste Reaktorstufe.
- **Teilschritt 1:** siehe oben

Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau entspricht weitgehend dem der Desorptionsmessungen aus Kapitel 4.3. An Stelle des Reaktors aus Abbildung 4.28, S.133 tritt nun die *Duale Wirbelschicht* (Abbildung 4.46) für den zeitgleichen Desorptions- und Kondensationsprozeß oder eine einzelne Wirbelschicht als Adsorber.

Folgende Erweiterungen der Versuchsanlage wurden vorgenommen: Parallel zum Kryostat (8a) ist ein Thermostat (8b) installiert, weil die Desorption bei erhöhter Temperatur durchgeführt wird. Über die Ventile (7b/c) kann je nach Versuchsabschnitt das anströmende Gas vorgeheizt oder vorgekühlt werden. Thermostat und Kryostat arbeiten in Teilschritt 2 (s.o.) gleichzeitig, da über sie auch die Desorptions- und Kondensationsstufe der Dualen Wirbelschicht temperiert wird. Dies ist in der Abbildung 4.45 nicht eingezeichnet.

net. Zum Schutz der Analyseneinheit vor ausgetragenen Pulverpartikeln ist der bereits im Kapitel 4.3 verwendete Zyklon (17) in Kombination mit einem Partikelfeinfilter (16) installiert. Über zusätzlich eingebaute Ventile können alle Teile der Versuchsanlage mit Gas gewünschter Zusammensetzung und Konzentration gespült werden, um die Ergebnisse nicht beim Anfahren der Versuche durch Verdünnungseffekte oder Gasreste des vorhergehenden Versuchsabschnitts zu verfälschen.

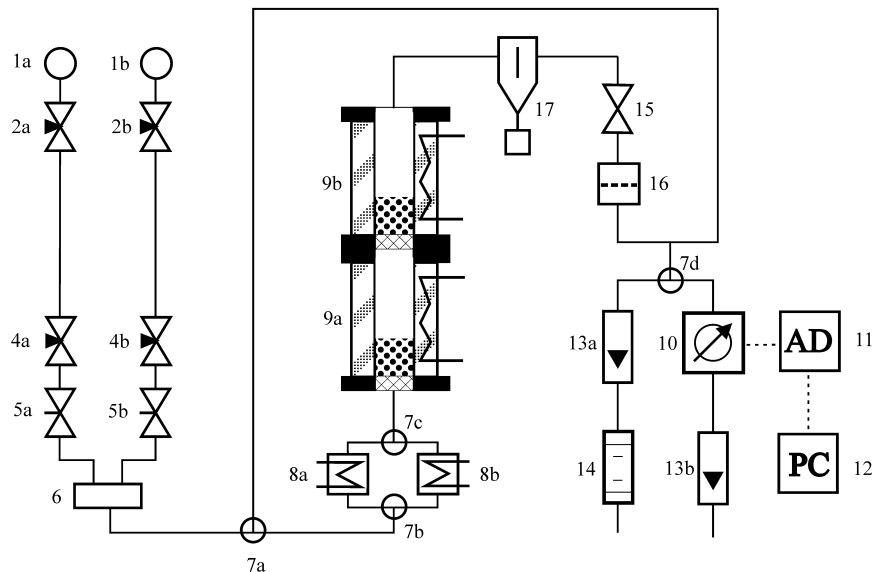


Abb. 4.45: Schaltschema der *Dualen Wirbelschicht* zur Simulation eines Kreislaufprozesses

Da die Desorption bei Temperaturen um 80°C durchgeführt wird, kann als Regeneriergas über längere Zeiträume (mehrere Versuchszyklen) nicht mehr getrocknete Druckluft eingesetzt werden. In diesem Temperaturbereich reagiert der Luftsauerstoff bereits zu schnell mit 2-Aminoethanol und hätte dann möglicherweise die Ergebnisse durch Zersetzungsreaktionen verfälscht. Statt dessen wurde die Trockenanlage entfernt und ein Anschluß für Stickstoff aus Druckgasflaschen geschaffen.

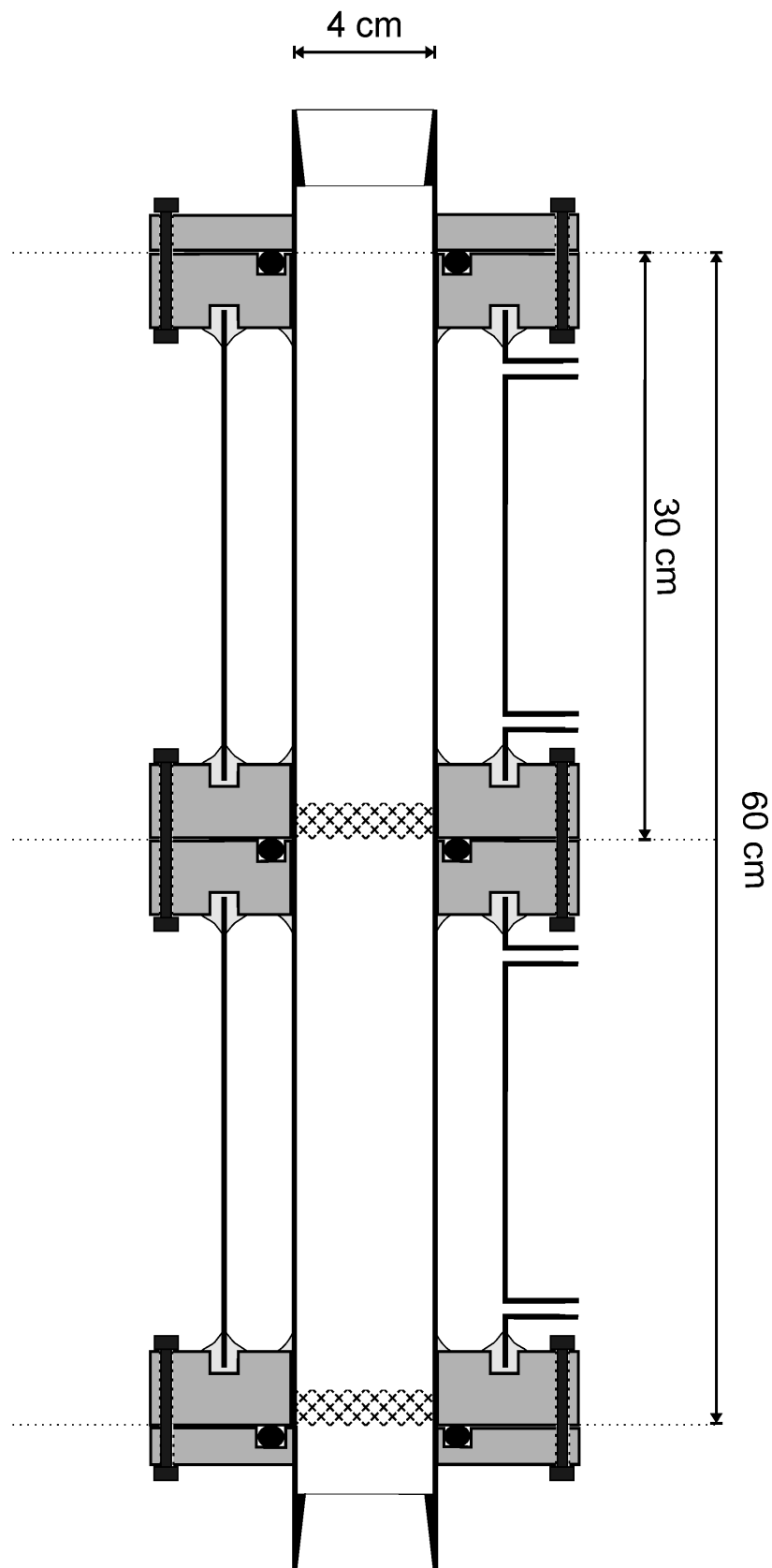


Abb. 4.46: Dualer Wirbelschichtreaktor

Alle drei Reaktorstufen sind baugleich. Die *Duale Wirbelschicht* ist aus zwei identischen Reaktoren zusammengeschraubt (Abb. 4.46). Dies hat den Vorteil, daß bei der diskontinuierlichen Versuchsdurchführung nicht SLP-Sorbens von einer in die nächste Reaktorstufe umgeschüttet werden muß. Ein solcher Vorgang ist immer mit einem Pulververlust verbunden und dauert zudem relativ lange. Bei diesen Experimenten müssen statt dessen nur die Reaktoren gegeneinander getauscht und verschraubt werden. Die Reaktoren bestehen jeweils aus zwei Glaszylindern. Der innere bildet die eigentliche Wirbelschicht, während der äußere als Kühl- und Heizmantel wirkt. Der Zwischenraum wird von Kühl- bzw. Heizflüssigkeit durchströmt. Abgeschlossen werden die Reaktoren von zwei Stahlsegmenten. Diese haben identische Bohrungen, um sie gegeneinander verschrauben zu können. Der obere Abschlußring enthält eine Nut, in der ein O-Ring liegt. Beim Verschrauben der Reaktoren dichtet der O-Ring beide Reaktoren gegeneinander ab. Die Nut ist aber so beschaffen, daß der O-Ring ganz in sie eingepreßt wird, so daß kein Spalt zwischen beiden Reaktorabschlußflanschen entsteht. Dies ist aus zwei Gründen sehr wichtig: In dem Spalt würde zum einen SLP-Sorbens abgelagert und so dem Kreislauf entnommen. Zum anderen ist im Experiment in der *Dualen Wirbelschicht* entscheidend, daß der Desorptionsreaktor den Anströmboden des Kondensationsreaktors mitheizt, um Flüssigkeitsniederschlag in diesem Bereich zu verhindern. Ein Wärmeübergang ist aber nur bei plan anliegenden Abschlußringen gewährleistet.

Der innere Glaszylinder hat einen Innendurchmesser von 4 cm und ist 30 cm lang. Er schließt bündig mit den Reaktorabschlußringen/Flanschen ab. Der äußere Zylinder ist etwas kürzer und jeweils in eine Nut der Flansche eingelassen. Aufgrund der deutlich unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Duranglas und Stahl wurden die Materialien mit dehnungsfähigem sowie temperatur- und chemikalienbeständigem Silikonkleber verbunden.

Versuchsdurchführung

Der diskontinuierliche Versuchsbetrieb ließ sich weiter vereinfachen als in der Sequenzfolge auf S. 164 beschrieben. Es werden für das Experiment nur zwei identische Reaktoren benötigt. Da die Versuchsanlage nicht den simultanen Betrieb der *Dualen Wirbelschicht* und des Adsorbers zugleich erlaubt, kann die Desorptionsstufe im Anschluß an die Desorption auch als Adsorber verwendet werden. Dazu muß nur die Kondensationsstufe abgeschraubt werden. Dadurch bedingt wird das Experiment nicht mit drei Wirbelbetten, sondern nur noch mit zweien ausgeführt. Es ergibt sich damit in den Messungen die folgende Reihenfolge:

- (1) Beide einzelnen Reaktoren werden mit der gleichen Menge Pulver einer Fertigungscharge befüllt. Die Reaktoren werden jeweils als Adsorber betrieben, und das SLP-Sorbens wird mit CO₂ beladen. Die Durchbruchskurve wird, wie bereits beschrieben, aufgezeichnet. Eine Materialprobe wird gezogen.
- (2) Die Reaktoren werden zur *Dualen Wirbelschicht* zusammengeschraubt und gemeinsam betrieben. Die unten befindliche Desorptionsstufe wird geheizt während gleichzeitig die obere Kondensationsstufe eingekühlt wird. Am Ausgang der Kondensationsstufe wird die CO₂-Konzentration aufgezeichnet. Nach einer festgelegten Zeit wird der Betrieb gestoppt. Aus beiden Reaktorstufen wird jeweils eine kleine Materialprobe gezogen.
- (3) Die Reaktoren werden auseinander geschraubt. Die obere Kondensationsstufe wird hermetisch verschlossen und weiter eingekühlt. Die Desorptionsstufe dagegen wird nun als Adsorber geschaltet und ebenfalls gekühlt. Das Material wird erneut mit Kohlendioxid beladen und eine Durchbruchskurve aufgezeichnet.
- (4) Der Adsorptionsreaktor mit dem frisch mit CO₂ beladenen SLP-Material wird nun über den bis dahin verschlossenen ehemaligen Kondensationsreaktor geschraubt und damit selber zur Kondensationsstufe. Der andere Reaktor wird dagegen nun als Desorptionsreaktor betrieben, womit sich der Kreislauf schließt. Es werden wieder Materialproben entnommen.

Die Gasanalyse wurde wie in Kapitel 4.2 beschrieben vorgenommen. Als Trägergas wurde in diesem Versuchsabschnitt Stickstoff (technische Qualität) verwendet, weil der Sauerstoff aus der Druckluft bei den wiederholten und langen Desorptionsmessungen zu irreversiblen Nebenreaktionen mit MEA führt. Das SLP-Pulver verfärbt sich in diesem Fall gelblich-braun. Wird dagegen Stickstoff eingesetzt, tritt die Braunfärbung nicht ein. Durch den Reaktortausch und Umbau gelangen dennoch geringe Anteile Sauerstoff in die Anlage, welche jedoch für die Messungen unerheblich sind.

Der Beladungsgrad wird für jeden Versuchsschritt erneut bestimmt. Die entnommenen Materialproben werden in einer Thermowaage bei 1000°C im Luftstrom ausgeheizt. Unter diesen Bedingungen wird 2-Aminoethanol sicher aus dem Porensystem entfernt. Eventuelle Zersetzungsprodukte verbrennen praktisch restlos - es verbleibt ein rein weißes Pulver. Aus der Massendifferenz wird der Beladungsgrad bestimmt (siehe auch Erklärung zu Abb. 4.47, S. 171). Auf diese Weise kann das Abdampfverhalten und die Gesamtmenge Fluid im System kontrolliert werden.

Probenpräparation

Die Probenpräparation erfolgte im wesentlichen genauso wie in Kapitel 4.3 beschrieben. Der Beladungsgrad wurde weiterhin über Tränken und anschließendes Abrotieren eingestellt. Präpariert wurden Kornfraktionen von 160 bis 250 μm Teilchendurchmesser. Der Korngrößenverteilung des Pulvers wurde besondere Sorgfalt beigemessen. Da feine Pulveranteile den Anströmboden (Glasfritte) der Kondensationsstufe der *Dualen Wirbelschicht* hätten verstopfen können, mußte der Staubanteil möglichst gering gehalten werden. Erreicht wurde dies dadurch, daß das gemahlene und ausgesiebte Pulver zusätzlich in einer gesonderten Wirbelschicht verwirbelt wurde. Dabei wurden die Feinstanteile als Flugstaub ausgetragen. Die Kornfraktionen wurden dazu ca. 5 Stunden auf 2/3 der ursprünglichen Trockenmasse „eingewirbelt“. Das verbliebene Pulver wurde anschließend vor der Weiterverarbeitung im Trockenschrank bei 140°C nachgetrocknet. Für jede Reaktorfüllung wurden wie im vorhergehenden Abschnitt jeweils 22,19 g Pulvertrockenmasse präpariert. Dadurch blieb auch weiterhin eine Vergleichbarkeit mit früheren Wirbelschichtmessungen gegeben.

4.4.4 Messungen, Auswertung und Interpretation

Im folgenden werden zwei Messungen wiedergegeben und erläutert. Beide wurden mit AF 125-Pulver durchgeführt, das mit reinem 2-Aminoethanol (MEA) beladen war. Auf wäßrige Lösungen wurde vorerst verzichtet, weil damit die Auswertung des Abdampfverhaltens unnötig kompliziert geworden wäre. Es ist nicht zu erwarten, daß Wasser und MEA in konstantem Verhältnis zueinander aus dem Porensystem verdampfen. Zur Aufklärung der Verhältnisse hätte deshalb eine zusätzliche Analytik eingesetzt werden müssen, die bei wenigen Einzelmessungen keine wesentlichen Ergebnisse erbracht hätte. Jedes System aus Wasser, MEA und AF 125 wird bei variierten Betriebsbedingungen (Mischungsverhältnis, Temperaturen, Länge der Verweilzyklen, etc.) eine etwas abweichende Abdampfcharakteristik aufweisen. Es ging bei diesen Experimenten in erster Linie aber um einen Tauglichkeitsnachweis der Methode und das Erkennen eventueller Phänomene, denen in einem größer angelegten Projekt Rechnung getragen werden muß. Eingesetzt wurde Pulver mit einem Beladungsgrad von 40%. 40% Beladung schien ein guter Kompromiß zu sein. Schlägt sich verdampftes MEA an den kalten Partikeln in der Kondensationsstufe nieder, so sollte das Kondensat möglichst gut vom Porensystem aufgenommen werden können. Ist der Beladungsgrad aber zu hoch, so lagert sich das MEA möglicherweise nur auf der Pulveroberfläche ab und wird nicht schnell genug gleichmäßig im Porensystem über Kapillarkräfte verteilt.

Experiment I: Kreislaufsimulation mit der *Dualen Wirbelschicht*

Volumenstrom (alle Stufen)	3000	[ml/min]
Kohlendioxidkonzentration (Adsorption), Soll/Ist	2,00 1,96	[Vol. %]
Trägergas (Adsorption)	Stickstoff	Technische Qualität
Desorptionsgas	Stickstoff	Technische Qualität
Adsorptionstemperatur	10	[°C]
Desorptionstemperatur	80	[°C]
Kondensationstemperatur	10	[°C]
Schüttung (Trockenmasse)	22,2	[g]
Schüttung	29,7	[g]
Poröser Träger	AF 125	SiO ₂
Kornfraktion	160 - 250	µm
Beladungsgrad: Soll Ist	40,0 42,1	[%]
Beladungsmittel	2-Aminoethanol	C ₂ H ₇ NO
Wechselzyklus	60	[min]

Tabelle 4.6: Betriebsparameter der *Dualen Wirbelschicht* im ersten Experiment

Die Versuchsdurchführung erfolgte wie in Abschnitt 4.4.3 geschildert. Es wurde Wert darauf gelegt, daß beim Start jeder Messung die Heizung der Desorptionsstufe erst im Augenblick der Gaszufuhr zugeschaltet wurde. Dadurch sollte gesichert werden, daß das SLP-Sorbens nicht vorzeitig thermisch belastet wurde. Die Heizrate war so bemessen, daß die Temperatur im Reaktor beim Wirbelschichtbetrieb 80°C betrug. Umgekehrt wurde die Kühlung so ausgelegt, daß in der Kondensationsstufe auch die gewünschten 10°C erreicht wurden, obwohl das Gas II die Partikel warm erreichte.

Graphik 4.47 zeigt eine vorläufige, in Abbildung 4.48 noch einmal korrigierte Auswertung bezüglich der Veränderung der Fluid-Beladungsgrade in den beiden Reaktoren. Diese werden im folgenden als R1 und R2 bezeichnet. Die eingezeichneten Beladungsgrade wurden über den Massenverlust beim Ausheizen der entnommenen Materialproben berechnet. Die Massendifferenz wurde mit der im Porensystem eingelagerten Flüssigkeitsmasse gleichgesetzt.

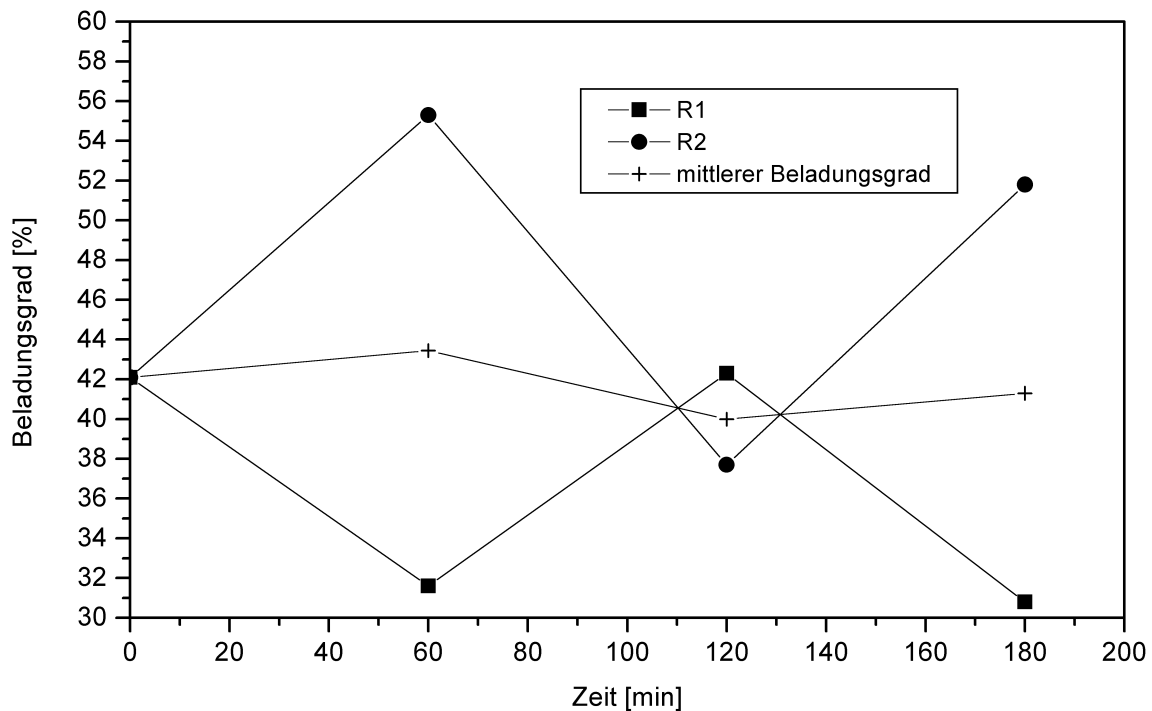


Abb. 4.47: Unkorrigierte Beladungsgrade beim diskontinuierlichen Kreislaufbetrieb

Beide Reaktorstufen (R1 und R2) enthielten beim Start SLP-Sorbens mit einem Beladungsgrad von 42,1 % (Ist-Wert). Vom Start bis Minute 60 wird in R1 desorbiert und in R2 kondensiert. Die Beladungsgrade sinken bzw. fallen dabei deutlich. Von Minute 61 bis 120 kehren sich die Verhältnisse um. Zuvor wurde allerdings R1 noch als Adsorber für Kohlendioxid geschaltet und vollständig mit diesem beladen. Damit ist der Kreislauf einmal durchlaufen worden.

Die in der Abbildung 4.47 eingezeichneten Meßwerte von R1 und R2 scheinen nun im ersten Moment plausibel zu sein. Der Beladungsgrad nimmt in der Kondensationsstufe ungefähr um den gleichen Anteil zu, den die Desorptionsstufe verliert. Damit ergibt sich ein mittlerer Beladungsgrad, der nahezu keinen Flüssigkeitsverlust im SLP-Sorbens vermuten läßt. Wenn man aber aus dem realen Experimentverlauf weiß, daß nicht alles verdampfte MEA aus dem Desorptions- in den Kondensationsreaktor gelangt ist, sondern ein kleiner Teil bereits in dessen Anströmboden kondensierte und von da teilweise in den Desorptionsreaktor an den Glaswandungen zurücktropfte, so kann die Fluidbilanz nicht stimmen. Ein mittlerer Beladungsgrad, der knapp unter dem Anfangsbeladungsgrad liegt (vgl. Abb. 4.47), ist dann nicht möglich. Die Gesamtmenge MEA verbleibt zwar im Reaktorsystem, nicht aber im SLP-Sorbens. Die Probenauswertung müßte eine Abnahme der mittleren Fluidmenge im SLP-Sorbens aufweisen. Die Auswertung ist daher so nicht

korrekt. Dieser Sachverhalt klärt sich auf wenn man beachtet, daß je nach Probenentnahme das SLP-Sorbens gespeichertes Kohlendioxid enthält oder auch nicht. Der Beladungsgrad muß bei den CO₂ enthaltenden Proben um genau diesen Massenanteil korrigiert werden. Die CO₂-Masse läßt sich sowohl aus den aufgezeichneten Abgaskonzentrationen ermitteln, als auch nach Abbildung 4.20 auf Seite 121 hinreichend abschätzen. Mit den neuen Werten ergibt sich die Abbildung 4.48. Die in den Abbildungen eingezeichneten Verbindungslinien dürfen aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß der eigentliche Verlauf des Beladungsgrades zwischen den Meßwerten kaum linear mit der Zeitachse verläuft (vgl. aber Text S. 32 und Abb. 2.19).

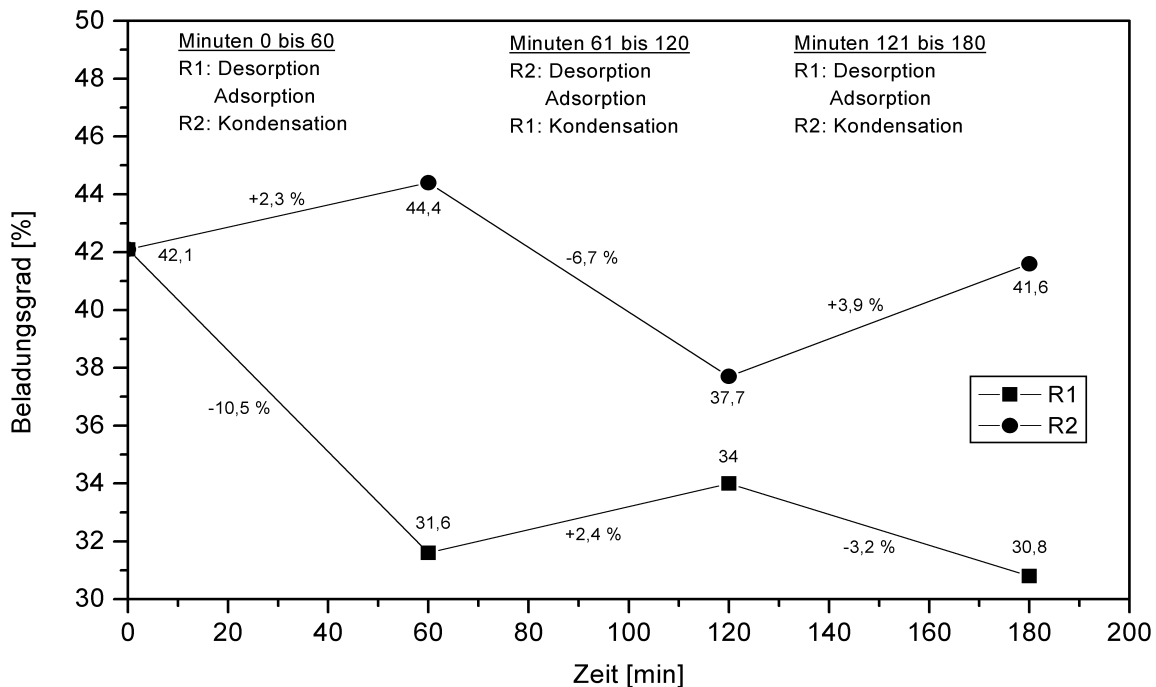


Abb. 4.48: Wahrer Beladungsgrad beim diskontinuierlichen Kreislaufbetrieb in Experiment I

Abbildung 4.48 zeigt nun die wahren Beladungsgrade des SLP-Sorbens in den Reaktoren R1 und R2 während der verschiedenen Betriebszustände. Die sicherlich wichtigste Feststellung ist zunächst, daß der Kondensationsreaktor tatsächlich in der Lage ist, abgedampftes reaktives Reagenz aus dem Gasstrom abzuscheiden. Innerhalb der 3 durchgeführten Betriebswechsel nahm die Abscheiderate sogar zu – von 2,3 über 2,4 auf schließlich 3,9 Prozent. Umgekehrt nahm der Desorptionsverlust kontinuierlich ab – von -10,5 über -6,7 auf schließlich moderate -3,2 Prozent. Der letzte Abdampfverlust liegt damit bereits in der Größenordnung der gleichzeitig dabei einhergehenden MEA-Abscheidung

in der Kondensationsstufe von R1. Zieht man auch noch den mittleren Flüssigkeitsbeladungsgrad für die Auswertung hinzu (vgl. Abb.4.50, auf S.177), so kommt man zu folgenden vorläufigen Feststellungen.

- Die Kondensationsstufe des *Dualen Wirbelschichtreaktors* vermag wie geplant verdampftes Reagenz abzuscheiden und im Reaktorsystem zurückzuhalten.
- Die Flüssigkeitsmenge im SLP-Sorbens nimmt zuerst ab, scheint sich aber auf einem konstanten Niveau zu halten.
- Im Reaktorsystem wird kondensiertes MEA gleichmäßig an Flanschen und in den Anströmböden verteilt.
- Im Inneren des SLP-Sorbens bildet sich über mehrere Schaltwechsel ein Gleichgewichtszustand bezüglich der Flüssigkeitsverteilung aus. Das Fluid ist wahrscheinlich nicht mehr quasi homogen im Porensystem verteilt, da sich MEA bei der Kondensation an der Kornoberfläche abscheidet.
- Da im Anströmboden der Kondensationsstufe 2-Aminoethanol abgeschieden wurde, ist die Reaktorauslegung noch nicht optimal. Die Glasfritte blieb zu kalt.
- Das in den Anströmböden auskondensierende MEA verringert die Flüssigkeitsbeladung im SLP-Sorbens. Das Reagenz wird allerdings wirkungsvoll im Reaktorsystem zurückgehalten. In den Abgasleitungen scheidet sich kein MEA als dünner Film oder gar Tropfen ab, wie dies bei den vorhergehenden Versuchen der Fall gewesen ist.

Experiment II: Kreislaufsimulation mit der Dualen Wirbelschicht

Volumenstrom (alle Stufen)	3000	[ml/min]
Kohlendioxidkonzentration (Adsorption)	2,00	[%]
Trärgas (Adsorption)	Stickstoff	Technische Qualität
Desorptionsgas	Stickstoff	Technische Qualität
Adsorptionstemperatur	10	[°C]
Desorptionstemperatur	80	[°C]
Kondensationstemperatur	10	[°C]
Schüttung (Trockenmasse)	22,2	[g]
Schüttung	29,7	[g]
Poröser Träger	AF 125	SiO ₂
Kornfraktion	160 - 250	µm
Beladungsgrad: Soll	40,0	[%]
Ist	43,1	
Beladungsmittel	2-Aminoethanol	C ₂ H ₇ NO
Wechselzyklus	1. 60; Rest 90	[min]

Tabelle 4.7: Betriebsdaten der Dualen Wirbelschicht im Langzeitexperiment – 3 Kreisläufe

Das zweite Experiment ist dem ersten sehr ähnlich. Der Versuchsaufbau hat sich nicht wesentlich geändert. Wichtigste Änderung ist die Verlängerung der Schaltwechsel. Der erste blieb weiterhin bei 60 Minuten, um eine gewisse Vergleichbarkeit zum ersten Experiment zu gewährleisten. Alle weiteren Schaltzyklen wurden auf 90 Minuten ausgedehnt. Dadurch sollte die Verdunstungsrate bei der Desorption noch einmal deutlich angehoben werden. Es sollte die Leistungsfähigkeit des Abscheidungsprinzips unter Beweis gestellt werden. Zudem sollten mehrere komplette Zyklen vollständig durchlaufen werden, um eventuelle Gleichgewichtseinstellungen besser registrieren zu können. Auch neue Probleme des „Langzeitbetriebs“ konnten so sichtbar gemacht werden.

Die gesamte Versuchsmeßdauer betrug 14,5 Stunden. 8,5 Stunden entfielen bei drei Kreisläufen auf die Regenerierung – dargestellt in Abbildung 4.49. 6 weitere Stunden wurde das Material im Adsorberbetrieb mit Kohlendioxid beladen. Dazu addieren sich noch die Umrüstzeiten. Alle Versuchsabschnitte wurden kontinuierlich (ohne Nachtunterbrechung etc.) nacheinander durchgeführt.

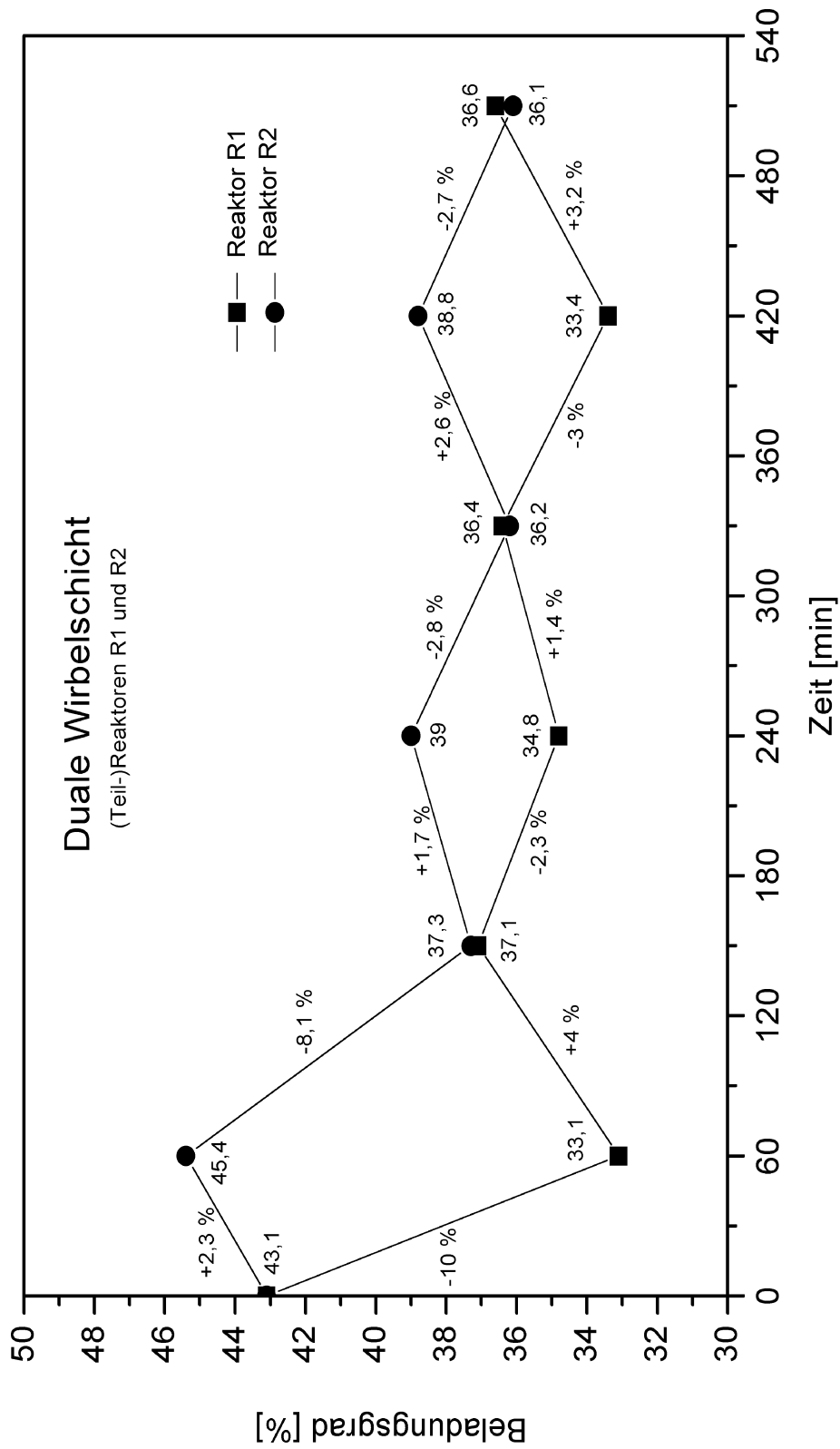


Abb. 4.49: Wahre Beladungsgrade aus Experiment II der Dualen Wirbelschicht

Abbildung 2.28 gibt die wahren Beladungsgrade des SLP-Sorbens über einen Zeitraum von insgesamt ca. 17 Stunden Versuchsdauer wieder. Wie zu erwarten war, sind die Meßwerte nach 60 Minuten denen aus der ersten Messung sehr ähnlich. Es wird nun mit 90 Minuten die Desorptionszeit um 50 % verlängert. Danach sind die Beladungsgrade der SLP-Sorbentienchargen annähernd gleich groß. Der Massenverlust nahm betragsmäßig von -6,7 auf -8,1 Prozent zu, und die Beladungszunahme im Reaktor R1 verdoppelte sich fast. Dieses Verhalten läßt sich gut erklären. Durch die verlängerte Zeitspanne verdunstet mehr MEA. Die gegenüber dem ersten Experiment größere Menge MEA wird nun in der Kondensationsstufe abgeschieden. Die Differenz zwischen Beladungsgradzunahme und -abnahme ist aber bei beiden Messungen identisch. Das ist der Anteil, der in den Anströmböden (Glasfritten) dauerhaft auskondensiert. Es gibt zweifellos einen ständigen Flüssigkeitsaustausch innerhalb der makroporösen Glasfritten (vergleichbar einem Boden in einer Destillationskolonne), aber die Menge, die dem SLP-Sorbens entzogen wurde, bleibt konstant. Ein Kreislauf ist hier geschlossen.

Innerhalb der folgenden 90 Minuten verringerte sich erstaunlicherweise die Beladungsgradabnahme gegenüber der 60minütigen Zeitdauer aus Experiment I. Die Zunahme in der Kondensationsstufe erreichte allerdings ein zu erwartendes Niveau. Vermutlich liegt ein Meßfehler für den Meßwert (R1/240 Minuten) vor. Es wurde extrem sorgfältig bei diesen Auswertungen vorgegangen. Da aber nur sehr kleine Probenmengen dem System entnommen werden durften, um die Messung nicht zu verfälschen, schlugen sich bereits geringste Wägefehler stark im Ergebnis nieder.

Nach weiteren 90 Minuten lagen die Beladungsgrade noch einmal um 1 Prozent niedriger als nach Durchlauf des ersten Kreislaufs. Dies erklärt sich daraus, daß inzwischen nicht nur Kondensat in den Glasfritten vorlag, sondern der jeweils obere Randbereich der Desorptionsstufe leicht mit Flüssigkeit benetzt war. Diese tropfte leicht aus den Glasfritten am Rand entlang in das Wirbelbett zurück.

Von Minute 330 an sind keine weiteren Flüssigkeitsverluste des SLP-Sorbens mehr zu erkennen. Wahrscheinlich hat sich ein Gleichgewicht bezüglich der Flüssigkeitsverteilung ausgebildet. Diese Gleichgewicht betrifft sowohl die Fluidverteilung innerhalb des Porensystems als auch die an den Reaktorwandungen und Anströmböden kondensierte Phase. Dies zeigt sich deutlich in dem Verlauf der gemittelten Beladungsgrade aus beiden Reaktoren; siehe Abbildung 4.50. Die einzelnen Meßwerte bilden ein stabiles Mittel bei einem Beladungsgrad um 36,5 Prozent aus. Die Differenz zu den ursprünglichen 43,1 Prozent verteilt sich in der Dualen Wirbelschicht. Auch wenn diese Flüssigkeits-

menge kaum noch am Gasreinigungsprozeß beteiligt sein wird (die Oberfläche ist relativ gering), so hat sie doch wenigstens das System nicht verlassen. Genau dies sollte erreicht und nachgewiesen werden. Das Funktions- bzw. Verfahrensprinzip funktioniert in der von der theoretischen Überlegung her erwarteten Weise!

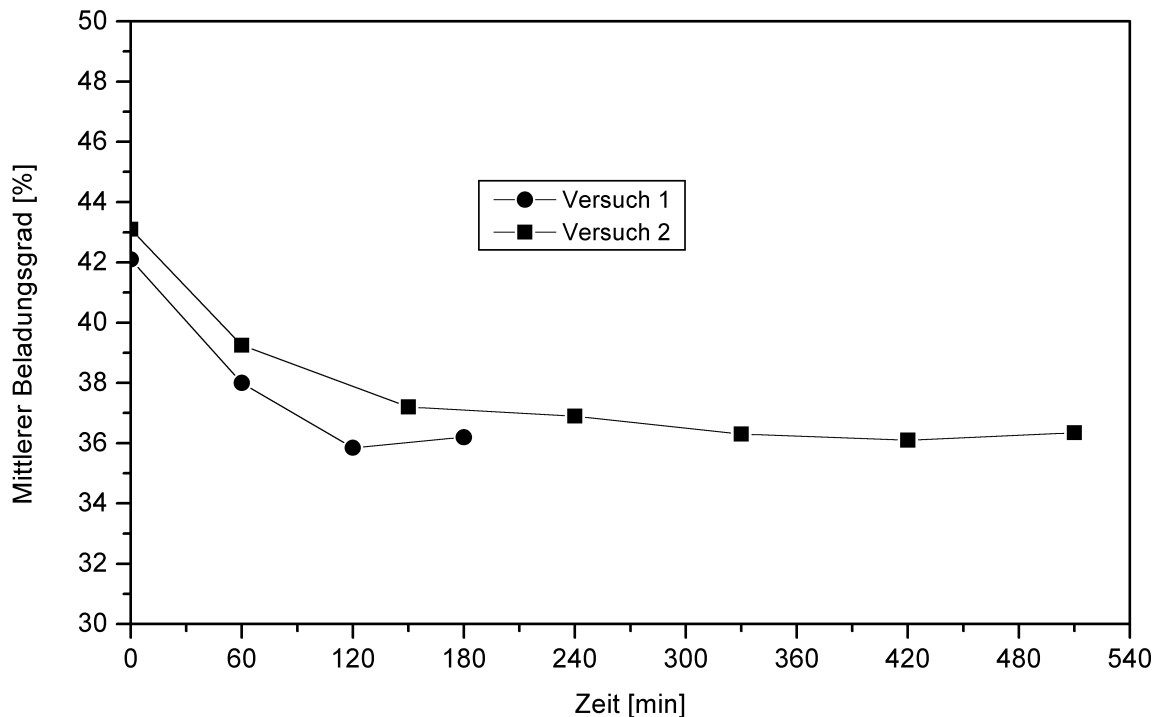


Abb. 4.50: Mittlerer Beladungsgrad der Reaktoren R1 und R2 in beiden Versuchen

Stoffströme

Abbildung 4.51 verdeutlicht die Stoffströme innerhalb des Kreislaufes noch einmal. Der Hauptkohlendioxidstrom ist dick eingezeichnet und verläuft durch alle drei Reaktorstufen. In der Kondensationsstufe zweigt ein kleiner Nebenstrom vom Hauptstrom ab. Dies erklärt sich damit, daß beim Desorptionsvorgang MEA verdampft und in die darüber befindliche Stufe gelangt. Unter den dort herrschenden Betriebsbedingungen kann dieses MEA nun mit Kohlendioxid (das ebenfalls der Desorption entstammt) rekombinieren. Es gelangt dann mit dem SLP-Sorbens wieder in die Desorptionsstufe zurück. In der Zeichnung ist dieser Vorgang als eigenständiger Kreislauf eingezeichnet. Es wird noch eine weitere sehr geringe Menge Kohlendioxid dem Hauptstrom entzogen, die nicht in der Abbildung eingezeichnet ist. Wie bereits erwähnt, verringerte sich der mittlere Flüssigkeitsbeladungsgrad des SLP-Sorbents dadurch, daß ein Teil des Reagenzes in den

Anstömböden und Glaswandungen anhaftet. Dieses Reagenz kann nun je nach Betriebsbedingungen ebenfalls CO₂ aufnehmen, wird es aber nicht (bzw. kaum) in den Stoffkreislauf zurückspeisen.

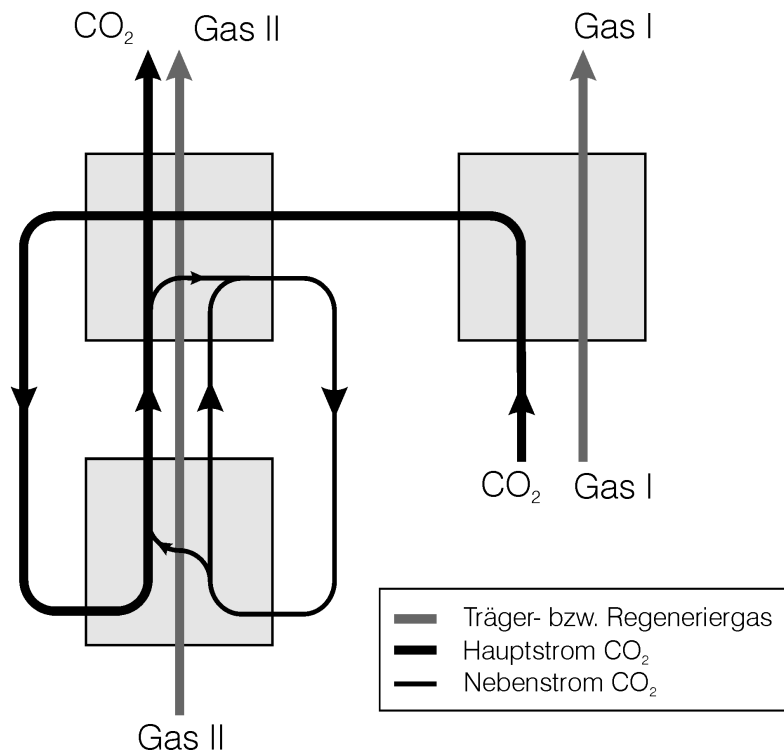


Abb. 4.51: Stoffströme in Kreislaufbetrieb (Adsorber, Duale Wirbelschicht)

In Abbildung 4.52 ist die Kohlendioxidaufnahme und Abgabe der Stufen R1 und R2 mengenmäßig ausgewertet. Auf den Ordinatenachsen ist die im System gespeicherte Kohlendioxidmenge aufgetragen; prozentual bezogen auf die allererste adsorbierte Menge zur Zeit der Minute Null (= 100 %). Auf der Abszisse ist jeweils die Zeit aufgetragen. Damit der Ablauf deutlicher wird, sind beide Auswertungen graphisch zeitgleich ausgerichtet.

Betrachtet man die Reaktorstufe R1, so fällt der CO₂-Gehalt von den ursprünglichen 100% auf ca. 35% bei der ersten Desorption ab (Minute 60). Danach nimmt R1 als Adsorber wieder Kohlendioxid auf. Die Menge ist aber geringer als die bei der ersten CO₂-Adsorption. Gemessen an dieser steigt der Gehalt nur noch auf ca. 85 % an. Die Differenz ist in der Graphik als ΔA_1 eingezeichnet. Danach wird die Reaktorstufe als Kondensationsreaktor bis Minute 90 geschaltet. Eine damit einhergehende Kapazitätszu-

nahme aufgrund von MEA-Dampfkondensation konnte durch die Abgasanalyse nicht sicher nachgewiesen werden – ist aber auch nicht ausgeschlossen. Nach Minute 90 wiederholt sich für R1 der Kreislauf im 90-Minutentakt.

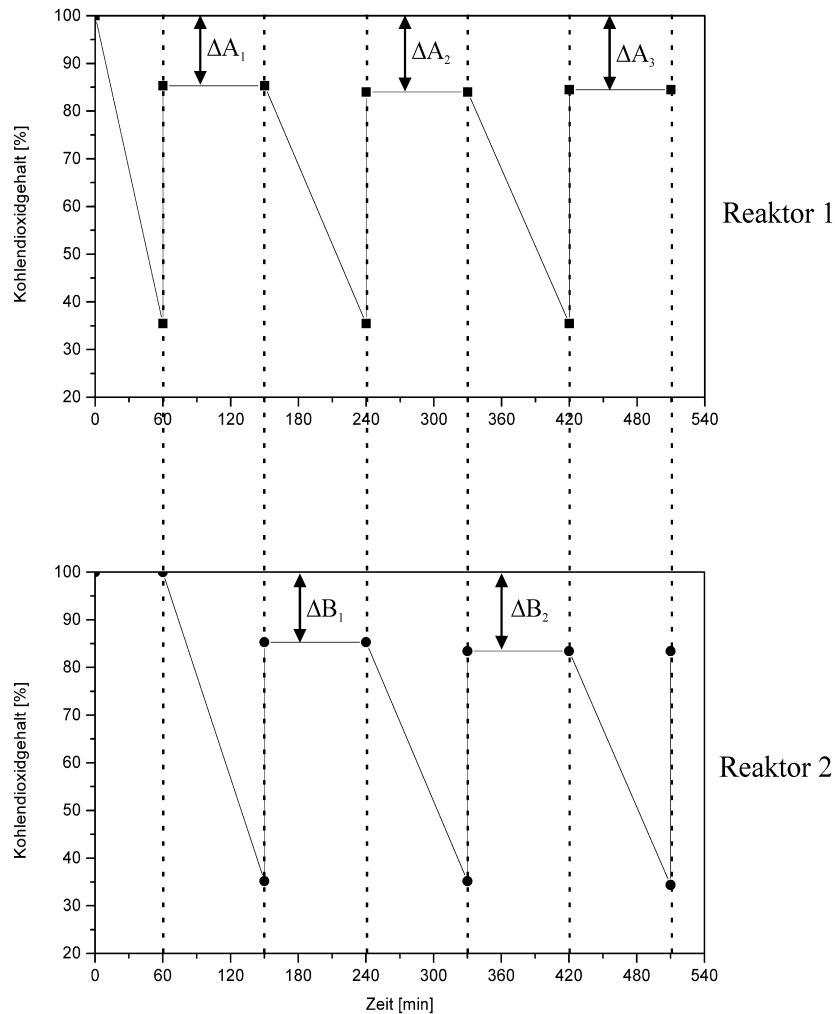


Abb. 4.52: Kohlendioxidaufnahme und Abgabe der Reaktorstufen R1 und R2 im diskontinuierlichen Kreislaufbetrieb mit der *Dualen Wirbelschicht* im Experiment II

Für Reaktorstufe R2 ergibt sich ein fast genau gleiches Bild wie für R1. Das zeitliche Geschehen ist letztlich um 60 Minuten versetzt. Die Kohlendioxidaufnahme und -abgabe erreicht nahezu identische Werte, was auch nicht weiter verwundert.

Interessant ist beim Vergleich der Kreislaufzyklen, daß zwischen der 60minütigen und 90minütigen Desorption kein Unterschied zu bestehen scheint. Da praktisch die gleiche CO_2 -Menge abgegeben wurde, läßt sich daraus schließen, daß von der 90minütigen Desorption wenigstens 30 Minuten unnötig waren. Möglicherweise sogar noch mehr. Diese Tatsache ist sehr wichtig, da ein SLP-Sorbens nicht unnötig thermisch belastet werden sollte. Durch eine Zeitverkürzung bei der Desorption kann daher die Verdunstung von Reagenz weiter vermindert werden, ohne die Ausbeute zu verringern.

Nahm bei den Auswertungen der Experimente I und II noch der mittlere Flüssigkeitsbeladungsgrad von einem zum nächsten Kreislaufbetrieb bis zu einem Gleichgewichtswert ab, so stellt sich bezüglich der Kohlendioxidkapazität das System sofort ein. Die Differenzen ΔA_1 bis ΔA_3 und ΔB_1 bzw. ΔB_2 sind nahezu konstant. Die Abweichungen liegen noch im Bereich der möglichen Auswertungsfehler. Berechnet man die den Differenzen ΔA und ΔB äquivalenten MEA-Mengen, so findet sich eine Parallele zu der Abnahme des mittleren Flüssigkeitsbeladungsgrades im System. Die Differenzen entsprechen sehr gut der dem SLP-Sorbens verloren gegangenen Menge Reagenz. Damit ist nachgewiesen, daß die CO_2 -Aufnahme und -Abgabe nur (nahezu) von MEA (2-Aminoethanol) im Pulver, nicht aber in den Glasfritten bzw. an den Glaswandungen hervorgerufen wird.

Versuchsprobleme und Verbesserungsmöglichkeiten

Für einen ersten experimentellen Versuch hat das Verfahren mit dem dualen Reaktor erwartet gut funktioniert. Das Hauptproblem ist sicherlich das Auskondensieren von Reagenz im Anströmboden der Kondensationsstufe. Der Reaktorflansch wurde zwar gut erwärmt, wie es geplant war, aber die Wärmeleitfähigkeit der verwendeten Glasfritten ist nicht hinreichend. In künftigen Experimenten sollten Metallfritten verwendet werden. Es sollte zusätzlich darüber nachgedacht werden, wie diese geheizt werden könnten. Evtl. läßt sich eine dünne Heizspirale direkt an der Fritte anbringen. Die Temperatur in der Fritte muß vielleicht etwas höher als die Desorptionstemperatur gewählt werden.

Ein weiteres Problem ergibt sich dadurch, daß sich die Fritten der Kondensationsstufe langsam mit Staubpartikeln zusetzen. In der verwendeten Anlage waren die Glasfritten nicht austauschbar. Dies sollte ermöglicht werden. Innerhalb der durchgeführten Experimente war dies freilich noch kein Problem.

Durch drei weitere Maßnahmen läßt sich das Zusetzen der Anströmböden verhindern. Zum einen sollten die Reaktoren höher gebaut werden. Dadurch gelangen dann weniger Partikel bis zum Anströmboden. Eine weitere Lösung ist im Experiment deutlich aufwen-

diger zu realisieren. In die Desorptionsstufe muß oberhalb des Wirbelbettes ein Staubabscheider (Zyklon) eingebaut werden. Auf diese Weise ließe sich das Problem in einer Großanlage am einfachsten lösen (vgl. dazu Abb. 4.40, S. 156). Der dritte Ansatz besteht in der Verwendung eines Düsenbodens. Dieser läßt sich im kleinen Labormaßstab aber kaum sinnvoll realisieren.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Adsorption und Desorption mit Supported Liquid Phase – Sorbentien untersucht. Die Forschung zur SLP-Technologie war bisher auf die SLP-Katalyse ausgerichtet. Über den Einsatz als SLP-Sorbens sind bisher nur wenige Daten publiziert worden.

Bei der SLP-Technologie wird in das Porensystem eines offenporigen Trägers eine reaktive Flüssigkeit eingebracht. An dieser sollen Reaktionen ablaufen. Ein Merkmal der Technik liegt darin, daß das Fluid im Porensystem als feiner Film an den Porenwänden abgelagert wird.

Die Anwendung der SLP-Technologie auf Sorptionsvorgänge verspricht eine Reihe interessanter Vorteile:

- Durch die Kombination eines geeigneten offenporigen Trägers mit einem Adsorbens sollte es möglich sein, ein SLP-Adsorbens anwendungsspezifisch zu konstruieren, das sich wie ein klassisches Adsorbens handhaben läßt. Es wäre dann möglich, einzelne Gasbestandteile selektiv abzutrennen - je nach Eigenschaft des eingelagerten flüssigen Adsorbens.
- Die Einlagerung eines flüssigen Adsorbens in ein Porensystem sollte eine ungewöhnlich große Gas-/Flüssigkeitsaustauschfläche pro Volumeneinheit bereitstellen.
- Im Gegensatz zu einem klassischen Adsorbens wird nicht auf eine Feststoffoberfläche adsorbiert, sondern in das Volumen des flüssigen Adsorbens hineingespeichert. Dadurch sollte sich eine hohe Aufnahmekapazität realisieren lassen.

Exemplarisch wurde ein System aus dem Trägermaterial AF 125 der Firma ENGELHARD PROCESS CHEMICALS GMBH / Nienburg mit dem Adsorbens 2-Aminoethanol zur Speicherung von Kohlendioxid getestet. AF 125 wird normalerweise als Adsorbens zur Trocknung von Olefinen verwendet und weist ein monodisperses Porensystem mit ~12,5 nm Porendurchmesser auf. 2-Aminoethanol wird großtechnisch in Wäschern z. B. zur Abtrennung „saurer Gase“ aus Erdgas eingesetzt.

Zuerst wurde das System in einem Festbettreaktor getestet. Als Aufgabe wurde die Reinigung eines 10 Vol.% Kohlendioxid enthaltenden Gasstroms formuliert. Die Versuche wurden mit AF 125 Perlen von ca. 3,5 mm Durchmesser ausgeführt. Resultat der Versu-

che ist, daß sich das System sehr gut zur Speicherung von CO₂ eignet. Bezogen auf 1 kg AF 125 Trockenmasse konnte eine nutzbare Speicherkapazität von bis zu 3 Mol Kohlendioxid realisiert werden. Sowohl ein Einfluß des Porenbeladungsgrades als auch der 2-Aminoethanol-Konzentration auf das Adsorptionsvermögen wurde beobachtet. Ab ca. 60% Beladung des Porenvolumens läßt sich die nutzbare Aufnahmekapazität an CO₂ nicht mehr steigern. Ein gewisser Wasseranteil in der Lösung wirkt förderlich auf das Adsorptionsvermögen. Im Gegensatz zur großtechnischen Anwendung läßt sich das Absorbens problemlos auch in reiner Form verwenden. Schlußfolgerung aus den Festbettversuchen ist, daß auf Basis der SLP-Technologie sehr gut ein Adsorbens mit hoher Speicherkapazität realisiert werden kann. Durch geeignete Kombination von Materialien kann für sehr spezielle Aufgabenstellungen eine Lösung erarbeitet werden.

Offen blieb bei den Adsorptionsversuchen im Festbett die Frage nach der Regenerierung des SLP-Sorbens. Sie muß gewährleistet sein, da andernfalls das Material zu teuer für praktische Anwendungen ist. Es wurde daher untersucht, welche Faktoren den Desorptionsvorgang maßgeblich und auf welche Weise beeinflussen. Die Versuche dazu wurden in einer Laborwirbelschicht durchgeführt.

Durch 2-Aminoethanol gebundenes Kohlendioxid läßt sich wirksam nur thermisch desorbieren. Um einen guten Wärmeübergang auf das SLP-Sorbens bei der Desorption zu gewährleisten, wurden die Versuche aus dem Festbett in eine Wirbelschicht verlegt. Mit einer Wirbelschicht läßt sich zudem am ehesten ein kontinuierlicher Kreislaufbetrieb mit zirkulierendem SLP-Sorbens zwischen einem Adsorptions- und Desorptionsreaktor realisieren. Im Versuch wurde der Einfluß von Desorptionstemperatur, Beladungsgrad, Volumenstrom und Teilchengröße auf die Desorption bestimmt. Dabei wurde erkannt, daß bei der SLP-Sorption nicht die Porendiffusion wie bei SLP-Katalysatoren geschwindigkeitsbestimmend ist, sondern der äußere Stoffübergang.

Um die in den Experimenten bei verschiedenen Einstellungen gemessenen Vorgänge plausibel zu erklären, wurde ein „Krusten- bzw. Schmierfilm-Modell“ entwickelt. Danach bildet sich bereits bei geringen Beladungsgraden (20%) auf den Kornoberflächen ein die Porenöffnungen verstopfender Film. Die Ausbildung des Schmierfilms in den Porenöffnungen ist vom Beladungsgrad abhängig. Der Stoffaustausch hängt zusätzlich über die Gleichgewichtsisotherme von der Desorptionstemperatur und dem CO₂/Absorbens-Verhältnis im Poreninneren ab. Je höher die Desorptionstemperatur gewählt wird, desto höher ist der CO₂-Gleichgewichtspartialdruck im Korninneren, desto leichter wird der hemmende Einfluß des Schmierfilms an der Kornoberfläche überwunden. In Überein-

stimmung mit Literaturdaten nimmt in den Experimenten der Stoffübergang mit zunehmender Teilchengröße ab und mit steigendem Volumenstrom zu. Dies stützt die Feststellung, daß der äußere Stoffübergang geschwindigkeitsbestimmend ist, da in diesem Fall bei größeren Teilchen zwar einerseits die Oberfläche pro Kornvolumen abnimmt, andererseits aber die Sherwood-Zahl für den Stoffübergang zunehmen muß. Ebenso muß, wie es auch beobachtet wurde, der Desorptionsvorgang mit steigendem Volumenstrom beschleunigt werden.

Die Schlußfolgerung aus den Experimenten ist, daß für einen optimalen Desorptionsvorgang der Beladungsgrad möglichst gering und die Desorptionstemperatur möglichst hoch gewählt werden müssen. Eine kleinere Teilchengröße sowie ein höherer Volumenstrom wirken förderlich. Für das SLP-Sorbens wurde eine ausgeprägte Neigung zur Verklumpung und Ausbildung lokaler, nicht durchmischter Bereiche in der Wirbelschicht beobachtet. Daraus ergibt sich die Forderung, eine Wirbelschicht für ein solches System mechanisch z.B. mit einem Rührer zusätzlich zu durchmischen, da ein wirksamer Stoffaustausch andernfalls nicht gewährleistet ist. Ein weiteres Problem wird bei hohen Desorptionstemperaturen deutlich: Aus dem Porensystem des Trägers verdunsten größere Mengen des Reagenzes. Da es sich hierbei um ein gravierendes Problem für eine praktische Anwendung handelt, wurde es in einem eigenen Versuchsabschnitt bearbeitet.

Es gelang, das verdunstete Absorbens in das SLP-Sorbens zurückzuführen. Dazu werden zwei Wirbelschichtreaktoren in Folge geschaltet. Im ersten wird thermisch desorbiert, wobei das Stripppgas CO_2 und verdampftes Absorbens aufnimmt. Stripppgas und Kohlendioxid passieren darauf den zweiten, allerdings gekühlten Wirbelschichtreaktor. Dieser enthält SLP-Sorbens, das bereits mit CO_2 gesättigt ist. Stripppgas und CO_2 können diesen Reaktor passieren; verdunstetes Absorbens dagegen schlägt sich auf dem kühlen SLP-Sorbens nieder. Desorptionsreaktor und Kondensationsreaktor sind dabei Teil eines kontinuierlichen Kreislaufprozesses, zu dem noch ein Wirbelschichtreaktor für die Adsorption gehört. Das SLP-Sorbens zirkuliert im Kreislauf zwischen den drei Reaktoren. Es konnte gezeigt werden, daß sich mit dieser Methode das Verdunstungsproblem lösen läßt.

Wenn man den Adsorptionsvorgang betrachtet, so ist es gelungen, die Vorteile von Adsorption (große Oberfläche) und Absorption (hohe Kapazität) zu kombinieren. Mit einem SLP-Sorbens lassen sich Filter mit hoher Aufnahmekapazität bei kleinem Volumen für die vielfältigsten Anwendungen herstellen.

Betrachtet man dagegen die Resultate von Adsorption und Desorption gemeinsam, so muß man feststellen, daß es noch vieler Untersuchungen bedarf, um einen kontinuierlichen dauerhaften Kreislaufbetrieb zu errichten. Das Verdunstungsproblem ist gelöst, aber eine schnelle Desorption kann vorläufig nur bei geringen Beladungsgraden (verringerte Kapazität) und hohen Temperaturen realisiert werden. Für weitere Untersuchungen sollte ein Adsorbens verwendet werden, dessen Gleichgewichtsisothermen einen für die SLP-Sorption günstigeren Verlauf aufweisen. Der CO_2 -Gleichgewichtspartialdruck sollte bei Abnahme des CO_2 /Adsorbens-Verhältnis weniger stark abfallen als dies bei 2-Aminoethanol der Fall ist.

AF 125 hat sich in den Versuchen als Trägermaterial bewährt. Das monodisperse Porensystem weist einen günstigen Porendurchmesser auf, um zum einen Ad- und Desorption zu ermöglichen, zum anderen aber vermag es über Kapillarkräfte die Flüssigkeit im Porenraum zu halten. Eine Verbesserung der Desorptionseigenschaften könnte evtl. ein bimodaler offenporiger Träger bieten, der neben einem Porensystem wie AF125 um 12,5 nm auch ein Makroporensystem besitzt. Dieses Makroporensystem wäre bei der Desorption nicht so schnell durch einen Schmierfilm an der Kornoberfläche verschlossen und könnte dann den Stofftransport gewährleisten.

Im Überblick betrachtet stellt sich heraus, daß die Aufgabe, ein optimal abgestimmtes SLP-Sorbens zu konstruieren, eine komplexe Herausforderung ist. Die in der Arbeit angeführten Untersuchungen zeigen aber, daß die SLP-Technik eine interessante Möglichkeit ist, ein insbesondere für Sonderanwendungen sehr spezielles Adsorbens zu nutzen.

Literatur

- [1] **Abed, R. und R. G. Rinker:** Journal of Catalysis, **31**, 119, (1973)
- [2] **Astarita, G., Savage, D. W. und A. Bisio:** *Gas Treating with chemical Solvents*, John Wiley & Sons, New York, (1983)
- [3] **Bibel oder die ganze Heilige Schrift des Alten und Neuen Testaments: nach der Übersetzung Martin Luthers**, Württembergische Bibelanstalt, Stuttgart, (1961)
- [4] **Bjerregaard, L., Geels, K., Ottesen, B. und M. Rückert:** *Struers Metallog Guide*, Rodoevre, Dänemark, (1996)
- [5] **Bonse, U.:** *Röntgentomographie*, Phys. Bl., **53**, (1997), S. 211-214
- [6] **Born:** *Optik*, Springer Verlag, Berlin, (1972)
- [7] **Brand, V.:** *Rückhaltung von Kohlendioxid in Kombikraftwerken mit integrierter Kohlevergasung*, VDI Verlag, Düsseldorf, (1996)
- [8] **Bratzler, K. und A. Doeges:** Hydro. Process., **53**, 4, (1974), 78-80
- [9] **Broadbent, S. R. und J. M. Hammersley:** *Percolation Process: I. Crystals and Mazes*, Proc. Camb. Phil. Soc., **53**, (1957), S. 629
- [10] **Brüsewitz, R.:** *Untersuchungen zur Stabilität von "Supported Liquid - Phase - Katalysatoren" beim Einsatz in Wirbelschichtreaktoren*, Dissertation, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (1990)
- [11] **Burkart, W. und K. Schmotz:** *Handbuch für das Schleifen und Polieren*, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau/Württ., (1974)
- [12] **Clinton, D. J.:** *A guide to polishing and etching of technical and engineering ceramics*, National Physical Laboratory, Teddington, (1987)
- [13] **Dubin, M. M.:** J. Colloid Interface Sci., **23**, (1967), 487
- [14] **Dunn, C. L., Freitas, E. R., Goodenbour, J. W., Henderson, H. T. und M. N. Papadopoulos:** *New Pilot Data on Sulfinol Process*, Hydrocarbon Processing & Petroleum Refiner, **43**, (1964), 150-154

- [15] **Engelhard Process Chemicals GmbH, Nienburg:** *KC-Trockenperlen: Das vielseitige Adsorptionsmittel - hochwertig, wirtschaftlich und umweltfreundlich*, Engelhard Process Chemicals GmbH, Nienburg, (1994)
- [16] **Ertl, G., Knötzinger, H. und J. Weitkamp:** *Preparation of Solid Catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, (1999)
- [17] **Falbe, J. und M. Regitz:** *Römppl Chemie Lexikon*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1989)
- [18] **Fisher, M. E. und J. W. Essam:** *Some Cluster Size and Percolation Problems*, J. Math. Phys., 4, (1961), S. 609 - 619
- [19] **Geldart, D.:** *Gas Fluidization Technology*, John Wiley & Sons, New York, (1986)
- [20] **Gesellschaft Deutscher Chemiker:** *Monoethanolamin (2-Aminoethanol) BUA-Stoffbericht 202*, S. Hirzel Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, (1997)
- [21] **Gottsleben, F.:** *Beschreibung poröser Systeme unter Anwendung digitaler Bildverarbeitung, fraktaler Geometrie und dreidimensionaler Kapillarmodelle*, Dissertation, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (1992)
- [22] **Gupta, C. K. und D. Sathiyamoorthy:** *Fluid Bed Technology in Materials Processing*, CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington D.C., (1999)
- [23] **Hammer, H., Körning, W., Weber, T. und H. Kieczka:** *Ethanolamines und propanolamines; In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 5. Auflage, A10, S. 1-22, (1987)
- [24] **Häussinger, P.:** *Ullmans Encyclopädie der technischen Chemie; Wasserstoff*, Verlag Chemie, Weinheim, (1977)
- [25] **Heinrich, L.:** *Heterogenisierung homogen-katalytischer Reaktionssysteme zu Flüssigfilm-Trägerkatalysatoren*, Dissertation, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (1979)
- [26] **Hesse, D.:** *Unveröffentlicher Text: Herstellung, Charakterisierung und Möglichkeiten des technischen Einsatzes von Supported Liquid Phase-Katalysatoren*, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (ca. 1993)

-
- [27] **Hochgesand, G.:** *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie; Kohle, Gaserzeugung*, Verlag Chemie, Weinheim, (1977)
- [28] **Hochgesand, G.:** *Anwendungen von Absorptionsverfahren für die CO₂-Entfernung aus Natur- und Synthesegasen*, Chem.-Ing.-Tech., **9/10**, (1968)
- [29] **Hoffmeister, M.:** *Untersuchungen zur Flüssigkeitsverteilung in Supported Liquid-Phase Katalysatoren und Beschreibung ihres Umsatzverhaltens*, Dissertation, Universität Hannover, Institut für Technische Chemie, (1989)
- [30] **Hoffmeister, M.:** *Untersuchungen zur Charakterisierung von Flüssigfilm-Trägerkatalysatoren und ihrem Einsatz in Festbett-Reaktoren*, Diplomarbeit, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (1986)
- [31] **Hogendoorn, J. A., Van Swaaij, W. P. M. und G. F. Versteeg:** *Continuous gas separation with liquid impregnated particles in gas-solid reactors*, Chem. Eng. Comm., **144**, (1996), 19-50
- [32] **Hogendoorn, J. A., van Swaaij, W. P. M. und G. F. Versteeg:** *Experimental study of the absorption of acid gases in porous particles impregnated with aqueous alkanolamin solutions*, Chemical Engineering Science, **49**, 20, (1994), 3421-3438
- [33] **Hogendoorn J. A., Versteeg G. F. und W. P. M. van Swaij:** *Mass Transfer accompanied by reversible chemical reactions in an inert porous sphere impregnated with a stagnant liquid*, Chemical Engineering Science, **48**, 15, (1993), 2727-2740
- [34] **Jakubith, M.:** *Chemische Verfahrenstechnik, Einführung in Reaktionstechnik und Grundoperationen*, VCH, Weinheim, (1991)
- [35] **Janus, H.:** *Untersuchungen zur Charakterisierung der Porentextur und des Percolationsverhaltens mit Flüssigkeiten beladener Porensysteme*, Dissertation, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (1990)
- [36] **Kast, W.:** *Adsorption aus der Gasphase; Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und Technische Verfahren*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, (1988)
- [37] **Klein, J. P.:** *Neue Erfahrungen mit dem Adip- und dem Sulfinolverfahren*, Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie, **23**, (1970), 84-86

- [38] **Kohl, A. L. und F. C. Riesenfeld:** *Gas Purification*, Gulf Publishing Company, Houston, London, Paris, Tokyo, (1985)
- [39] **Kunii, D. und O. Levenspiel:** *Fluidization Engineering*, John Wiley & Sons Inc., New York, London, (1969)
- [40] **Lang, F. S. und J. F. Mason:** *Corrosion*, **14**, Februar, (1958), 65-68
- [41] **Lautenschlager, E.:** *Einbettung in Kunstharz*, Wepf & Co., Basel, (1976)
- [42] **Lean, O., Bolivar, C., Ovalles, C., Garcia, J. J. und Y. Espidel:** *Reversible adsorption of carbon dioxide on amine surface-bonded silica gel*, *Inorganica Chimica Acta*, **240**, (1995), S. 183-189
- [43] **Lowell, S.:** *Introduction to Powder Surface Area*, John Wiley & Sons, New York, (1979)
- [44] **Mahler, F.:** *Molekular-dynamische Simulation von Diffusion und Reaktion in Modellsystemen*, Dissertation, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (2000)
- [45] **Mehlhose, A.:** *Methoden zur Charakterisierung poröser Medien mit Einlagerungen mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung*, Diplomarbeit, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (1996)
- [46] **Menzel, Olaf:** *Charakterisierung makroporöser Materialien mit den Methoden der digitalen Bildverarbeitung und Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten durch Computersimulation*, Dissertation, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (2000)
- [47] **Merck KGaA:** *ChemDAT, Die Merck Chemie Datenbank*, Hrsg. Merck KGaA, Darmstadt, (2000)
- [48] **Mersmann, A., Hofer, H. und J. Stichlmair:** *Absorption und Absorber*, *Chem.-Ing.-Techn.*, **51**, 3, (1979), 157-166
- [49] **Meyerhoff, C.:** *Anwendung der digitalen Bildverarbeitung zur Charakterisierung makroporöser Medien und zur Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten*, Dissertation, Universität Hannover, Institut für Technische Chemie, (1996)
- [50] **Moravec, R. Z., Schelling, W. T. und C. F. Oldershaw:** ?, 511, 556; CA 34, CA 34, 7102, Brit. Patent, (1939, 1940)

- [51] **Moravec, R. Z., Schilling, W. T. und Ch. F. Oldershaw:** Chem. Abstr., **34**, 2102 (1940)
- [52] **Moravec, R. Z., Schilling, W. T. und Ch. F. Oldershaw:** Chem. Abstr., **35**, 6103 (1941)
- [53] **Nowack, R.:** *CO₂-Emission aus Steinkohlekraftwerken*, Dissertation, RWTH Aachen, (1992)
- [54] **Ohlrogge, U.:** *Untersuchungen zum Wirbelschichtensatz bei der Hydroformylierung von Propen mit Flüssigfilm-Trägerkatalysatoren*, Dissertation, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (1988)
- [55] **Olzar, M.; San Jose, M. J.; Aguayo, A. T.; Arandes J. M. und J. Bilbao:** *A Study of Hydrodynamics of a Jet Spouted Bed with Catalyst Circulation*, Technology Today, **1**, (1991), 36 - 40
- [56] **Orr, Sciriven und Rivas:** *Pendular Rings between Solids: Meniskus properties and capillary force*, J. Fluid Mech., **67**, 4, (1975),
- [57] **Redondo, M.:** *Einfluß der Porenstruktur auf das Umsatzverhalten von Supported Liquid-Phase Katalysatoren*, Dissertation, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (1989)
- [58] **Reh, L.:** Chem.-Ing.-Tech., **40**, 509, (1968)
- [59] **Richardson, J. F. und J. Szekely:** *Mass transfer in a fluidized bed*, Trans. Inst. Chem. Eng. , **39**, 212 (1961),
- [60] **Richers, U.:** *Beitrag zur Untersuchung der Stabilität von Flüssigfilm-Trägerkatalysatoren durch detaillierte Beschreibung von Trocknungsvorgängen*, Dissertation, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (1991)
- [61] **Richers, U.:** *Untersuchungen zur Löslichkeit von Gasen in Lösungen von Übergangsmetallkomplexen in organischen Flüssigkeiten*, Diplomarbeit, Institut für technische Chemie, Universität Hannover, (1988)
- [62] **Riewenherm, C.:** *Abtrennung von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid aus Gasmischungen mit Membrantrennverfahren*, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, (1999)
- [63] **Rony, P. R.:** Chemical Engineering Science, **23**, 1021 (1968)

- [64] **Rumpf, H.:** *Die Wissenschaft des Agglomerierens*, Chem.-Ing.-Tech., **46**, 1, (1974), S. 1-46
- [65] **Scharfenberg, R.:** *Charakterisierung poröser Medien mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung: Methoden der Bildgewinnung und -auswertung*, Dissertation, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (1998)
- [66] **Schröter, W. und K. H. Lautenschläger:** *Taschenbuch der Chemie*, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main, (1986)
- [67] **Schubert, H.:** *Grundlagen des Agglomerierens*, Chem.-Ing.-Tech., **51**, 4, (1979), S. 266-277
- [68] **Schubert, H.:** *Kapillarität in porösen Feststoffsystemen*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1982)
- [69] **Solistyo, R.:** *Untersuchungen über den Einfluß der Flüssigkeitsverteilung auf das Umsatzverhalten eines Rhodiumkomplex-Flüssigfilm-Träger-Katalysators für die Hydroformylierung von Ethylen*, Dissertation, Universität Münster, (1983)
- [70] **Solistyo, R.:** *Untersuchungen über den Einfluß der Flüssigkeitsverteilung auf das Umsatzverhalten eines Rhodium-Flüssigfilm-Trägerkatalysators für die Hydroformylierung von Ethylen*, Diplomarbeit, Universität Münster, (1980)
- [71] **Stauffer, D.:** *Perkolationstheorie - Eine Einführung*, VCH - Verlag, Weinheim, (1995)
- [72] **Tennyson, R. N. und R. P. Schaaf:** *Guidlines can help choose proper process for gas-treating plants*, The Oil and Gas Journal, (1977)
- [73] **Ullmann:** *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Sixth Edition, Electronic Release, (1998)
- [74] **Ullmann:** *Encyclopädie der technischen Chemie*, Verlag Chemie GmbH, 4. Auflage, Weinheim / Bergstraße, (1973)
- [75] **Ullmann:** *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 5. Auflage, Weinheim, (1992)
- [76] **Universal Oil Produkts Co.:** Chem. Abstr., **31**, 5810, 6864 (1937)
- [77] **Vauck, W. und H. Müller:** *Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik*, 10. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart, (1994)

- [78] **Villadsen, J. und H. Livbjerg:** Catal. Rev.-Sci. Eng., **17**, 203 (1978)
- [79] **Zechlin, K.:** *Einbettung in Gießharz*, Frech Verlag, Stuttgart-Botnang, (1968)

Lebenslauf

Name:	Alexander Mehlhose	
Geburtsdatum:	09. Januar 1968	
Geburtsort:	Seesen/ Harz	
Familienstand:	verheiratet	
Schule:	1974 – 1978	Grundschule Hannover
	1978 – 1980	Orientierungsstufe Birkenstraße, Hannover
	1980 – 1988	Ratsgymnasium, Hannover
		Allgemeine Hochschulreife (Abitur)
Wehrdienst:	1988 – 1989	1./Panzerartillerielehrbataillon 95 in Munster
Hochschule:	Seit WS 1989	Studium der Chemie an der Universität Hannover
	1991	Vordiplom
	1996	Abschluß als Diplom-Chemiker
		Diplomarbeit über „Methoden zur Charakterisierung poröser Medien mit Einlagerungen mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung“.
	Seit 1997	Promotion am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover im Arbeitskreis Katalysatorforschung und Reaktionstechnik von Prof. Dr. rer. nat. D. Hesse..
	14. Mai 2001	Mündliche Promotionsprüfung
Studienbegleitende Tätigkeiten:	1995 – 1996	Zusammenarbeit mit der Firma Engelhard Process Chemicals GmbH im Bereich Produkt- und Produktionsoptimierung von Adsorbentien
	Seit 1996	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover.
Nebenfach:	1998 – 2001	Studium der Wirtschaftswissenschaften
Beruf:	Seit Mai 2001	Angestellt bei der Krupp Uhde GmbH in Dortmund im Bereich Öl und Gastechologie.

