

Kurzfassungen

17. – 18. Februar 2016
Wyndham Hotel Duisburg

Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Adsorption und Gasreinigung

www.processnet.org/ads_gas2016

Advanced applications of PSA technology in industrial processes

A. Frey, M. Stegmaier, T. Keller, C. Voss;

Linde AG Engineering Division, München/Germany

Pressure **S**wing **A**dsorption (**PSA**) is a cyclic process which utilizes the differences between adsorption conditions at high pressure and desorption conditions at low pressure by increasing and decreasing the pressure in the PSA column. In a PSA unit the discontinuous steps of adsorption and desorption are carried out as a continuous process via switching of adsorbers. The application of PSA technology reaches from rough purifications to ultra-purifications in various processes. Main applications are the purification of H₂ and air separation into N₂ and O₂.

Besides these applications recently also PSA designs for the purification of CO₂, CH₄ and C₂+ compounds have been developed.

Newer solutions with PSA technology can be found in various hybrid processes such as the purification of helium with membranes applied for the bulk separation, followed by a PSA for ultra-purification. The options to combine gas separation and purification units containing PSA solutions are almost limitless; therefore there is a permanent need to consider new process set ups.

The adsorber itself and the PSA process needs to be optimized and adjusted in order to suit new special requirements and demands. This includes adsorbent selection, process control system, as well as piping, vessel and skid construction.

For selected applications the process design is demonstrated. Furthermore new applications and developments concerning different process schemes are presented. This demonstrates the continuous development of PSA processes, highlights the advantages of PSA technology and shows its importance for the future in industrial applications.

Sorption von Schwefelverbindungen in der adsorptiven Erdgasaufbereitung

V. Chowanietz¹, M. Luckas¹, C. Pasel¹, D. Bathen^{1,2}

¹Universität Duisburg-Essen, Duisburg, Germany

²Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA), Duisburg, Germany

Einleitung

Schwefelverbindungen müssen wegen ihrer toxischen und korrosiven Eigenschaften aus Erdgas entfernt werden. Ein verbreitetes Verfahren zur Entschwefelung ist die Adsorption. Für eine optimierte Auslegung solcher Adsorptionsprozesse ist es nötig, genaue Kenntnis über die Sorptionseigenschaften der eingesetzten Adsorbentien zu haben. Ziel dieses Forschungsvorhabens ist es, das Sorptionsverhalten der Schwefelverbindungen auf kommerziell verfügbaren Adsorbentien bei unterschiedlichen Temperaturen zu untersuchen.

Experimentelles

Die Experimente werden an einer Versuchsanlage mit Festbett-Adsorber durchgeführt, die es ermöglicht, Prozesstemperaturen zwischen 25 und 300 °C einzustellen. Über Massenbilanzen werden aus gemessenen Durchbruchkurven Gleichgewichtsbeladungen bestimmt. Im Anschluss werden die zeitabhängigen Konzentrationsprofile bei der Desorption durch Temperaturwechsel (TSA-Prozess) gemessen. Basierend auf den ermittelten Daten werden mittels dynamischer Simulationen effektive Stoffdurchgangskoeffizienten ermittelt, mit denen die Prozesskinetik im betrachteten Temperaturfeld beschrieben werden kann.

Ergebnisse

Die Experimente untersuchen die Eigenschaften eines Silica-Alumina Gels für die Sorption diverser Schwefelkomponenten, sowie den häufig in Erdgas vorkommenden Störkomponenten CO₂ und H₂O aus Stickstoff. Es wurden Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen und verglichen. Die energetische Auswertung der Isothermen mit der Isosteren-Methode zeigt für Systeme mit Freundlich-Verhalten eine logarithmische Abhängigkeit der Adsorptionseenthalpie von der Beladung. Systeme mit Henry-Verhalten zeigen im untersuchten Beladungsbereich eine konstante Adsorptionseenthalpie. TSA-Experimente verdeutlichen den großen Einfluss von Wasser auf die simultane Desorption anderer Adsorptive.

Methanemissionen in der Lebensmittelproduktion - das *Carbon Footprint* Problem der klassischen Minderungstechnologien

Referent:

Dipl.-Volksw. Rolf Kurtsiefer, KMA Umwelttechnik GmbH

Co-Autoren:

Dipl.-Ing. Yury Aleksin, Lehrstuhl Mechanische Verfahrenstechnik, BTU Cottbus-Senftenberg
Prof. Dr. Ulrich Riebel, Lehrstuhl Mechanische Verfahrenstechnik, BTU Cottbus-Senftenberg

Abstract

Die Abluft aus lebensmittelverarbeitenden Prozessen ist häufig gekennzeichnet durch eine komplexe Zusammensetzung verschiedener organischer Kohlenstoffverbindungen. Brat-, Räucher- oder Röstprozesse erzeugen eine Mischung aus fettiger, öliger oder teerhaltiger Abluft, die häufig stark geruchsbeladen ist und damit erhebliche Belästigungen für die umliegende Bewohnerschaft erzeugt. Gewerblich genutzte Produktionsanlagen sind daher heute meist mit entsprechender Abluftreinigungstechnik ausgestattet.

Naturgemäß orientieren sich die hier zum Einsatz kommenden Reinigungsverfahren nach den Vorgaben des BImSchG und der einschlägigen VDI-Richtlinien; daher kommen heute neben der klassischen Methode der Nachverbrennung (thermisch und katalytisch) fast ausschließlich Hybridfilter (kombinierte Elektrofilter/Wäscher-Anlagen) zum Einsatz. Hohe Energiekosten der Nachverbrenner, aber vor allem der negative *carbon footprint* haben allerdings in der Vergangenheit wiederholt die Frage aufgeworfen, ob der Einsatz einer Nachverbrennungsanlage, die ihrem Wesen nach dem ökologischen Ziel der Luftverbesserung dienen soll, zu rechtfertigen ist, wenn durch ihrem Betrieb gleichzeitig erhebliche neue Luftbelastungen erzeugt werden.

Auf der anderen Seite haben Hybridfilter insbesondere beim Einsatz an Räucheranlagen häufig mit dem Problem zu kämpfen, dass im Abgas stets ein gewisser Anteil an Methanemissionen vorliegt. Dieses wasserunlösliche Gas lässt sich im Hybridfilter nicht abscheiden und hat in der Vergangenheit bei derartigen Anlagen wiederholt zu einer Überschreitung des VOC-Grenzwertes von 50 mg geführt. Methan gilt zwar als unschädlich, was in der Wissenschaft zu einer Aufteilung der VOC's in *Methan* und *Non-methane volatile organic compounds* (NMVOCs) geführt hat; gleichwohl hat Methan aufgrund seiner geringen Reaktivität ein hohes Treibhausgas-Potential.

Der Vortrag vergleicht die Ökobilanz einer Nachverbrennungsanlage mit der eines Hybridfilters am Beispiel einer Räucherei. Er stellt zur Diskussion, ob die Emission von Methan bei der Grenzwertermittlung durch die Berücksichtigung von *Non-methane volatile organic compounds* neutralisiert werden sollte, um der nachteiligen Ökobilanz des Verbrennungsverfahrens Rechnung zu tragen.

Bei Räucher- oder Bratprozessen in der Lebensmittelindustrie entstehen komplexe Kohlenwasserstoffgemische, die als schwach konzentriertes Abgas aus den Produktionsanlagen entweichen. Viele dieser Kohlenwasserstoffe sind geruchsintensiv oder in hohen Konzentrationen gesundheitsschädlich, so dass hier in der Regel eine Abgasreinigung erforderlich wird. Nach den geltenden Vorschriften (VDI 2595, TA-Luft) muss ein gesetzlicher Emissionsgrenzwert von $50\text{mgC}/\text{m}^3\text{N}$ an organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC) für die Summe der im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffverbindungen eingehalten werden.

Die heute üblichen Abgasreinigungsverfahren sind neben thermischen Verbrennungsanlagen insbesondere sogenannte Hybridfilter (Kombinationen aus Elektroabscheidern und Gaswäschern). Bei kleinen Räucheranlagen werden daneben auch katalytische Verbrennungsanlagen eingesetzt; allerdings besteht hier stets die Gefahr, dass durch die im Abgas noch enthaltenen Teeraerosole und Aschebestandteile eine Verschmutzung und Inaktivierung des Katalysators stattfindet. Bei größeren Anlagen wird diese Technik daher nicht eingesetzt. Für die hier vorgestellte Ökobilanz wird eine katalytische TNV daher nicht in Betracht gezogen.

Die beiden verbleibenden Verfahren dienen dem gleichen Ziel, unterscheiden sich aber in ihrer Funktionsweise erheblich:

Während eine thermische Verbrennungsanlage das zu reinigende Abgas auf etwa $650 - 750\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und bei dieser Temperatur die Kohlenstoffverbindungen weitgehend oxidiert, verzichtet ein Hybridfilter völlig auf Verbrennungsprozesse, hier wird die Abluft in zwei Verfahrensschritten gereinigt: Im ersten Schritt erfolgt die Abtrennung der Partikelphase (Teerstoffe, Fette o.ä.) mittels Elektrofilter, in der zweiten Stufe die Abtrennung der Gasphase (VOC) durch einen Gaswäscher. Naturgemäß unterscheiden sich die beiden Verfahren stark hinsichtlich ihres Energieverbrauches. Während die thermische Nachverbrennungsanlage etwa $0,3\text{ kW}$ Energie je m^3 Abgas benötigt (mit intergrierter Wärmerückgewinnung etwa $0,15\text{ kW}/\text{m}^3$), reicht dem Hybridfilter dazu weniger als ein Watt!

Beide Verfahren haben aber auch verfahrensspezifische Eigenheiten, die den Betrieb tangieren können:

Die thermische Verbrennungsanlage kann zwar der Grenzwert von $50\text{ mg}/\text{m}^3$ sicher einhalten. Die Einhaltung dieses Wertes führt allerdings zu einem sehr hohen Einsatz von Primärenergie und zieht damit die Überschreitung des Grenzwertes für NO_x -Emissionen nach sich, der nach TA Luft, Nr. 5.2.4 bei $0,35\text{ g}/\text{m}^3$ liegt.

Hybridfilteranlagen kämpfen dagegen häufig mit dem Problem, dass sich im Abgas der Lebensmittelproduktionsanlage Methangasanteile befinden. Im Hinblick auf die Bewertung der Methan-Emissionen ist zwar anzumerken, dass dieses Gas auch in der natürlichen Umwelt entsteht, und dass es keine direkten umweltschädlichen Wirkungen entfaltet. Jedoch ist das Methan neben dem CO_2 als eines der wichtigsten Treibhausgase nach dem Kyoto-Protokoll zu sehen. Methan kann weder mittels Elektrofilter noch mit Hilfe eines Wäscher oder eines Aktivkohlefilters abgeschieden werden. Nach dem heutigen Stand ist allein die Verbrennungsanlage fähig, Methan wirksam zu entfernen. Die Folge: unter bestimmten

Einsatzbedingungen wird beim Einsatz von Hybridfiltern der TOC-Grenzwert von 50 mg C/m³ aufgrund der im Abgas enthaltenen Methan Komponente überschritten.

Wir haben es also mit einem Zielproblem zu tun: Die thermische Verbrennungsanlage schafft zwar sicher die Unterschreitung des 50 mg Grenzwertes, benötigt dazu aber gut 300 mal so viel Primärenergie wie ein Hybridfilter gleicher Größe. Was den Zielkonflikt noch komplexer macht: Methan hat einen um das 21-fache höheren GWP (Global Warming Potential in CO₂-Äquivalenten) Wert als CO₂. Um zu einer treffenden Beurteilung zu kommen, werden wir daher im Folgenden anhand eines typischen Einsatzfalles eine vergleichende Ökobilanz für die beiden Verfahren aufstellen. Ziel dieser Ökobilanz ist es, die beiden Abluftreinigungsverfahren auf ihren Energieverbrauch sowie auf die klimarelevanten Emissionen (CO₂, CH₄) zu untersuchen. Wir unterstellen im Einsatzbeispiel eine Räucherei, in der in 5 Heißbrauchanlagen Räucherware produziert wird. Die Abluftmenge beträgt 2.100 m³/h (1830 m³_N/h) bei 40°C Rauchttemperatur.

Tabelle 1:Ausgangsdaten

Ausgangsdaten:	Eingang Filteranlage
Temperatur	40°C
Betriebsvolumenstrom	2100 m ³ _B /h
Normvolumenstrom	1830 m ³ _N /h

Erstellung einer Ökobilanz

Zur normierten Bewertung der Treibhauswirkung (Global Warming Potential, GWP) von verschiedenen Treibhausgasen werden die Emissionen in CO₂-Äquivalenten (GWP von CO₂ = 1) angegeben.

Neben den direkten CO₂-Emissionen müssen dazu auch die Emissionen an Methan im Reingas sowie die indirekten CO₂-Emissionen, die mit dem Verbrauch an Energie und Betriebsmitteln sowie der Entsorgung verbunden sind, bewertet werden.

Dabei wurden folgende übliche Werte zugrunde gelegt:

- CO₂-Äquivalent Methan: 21
- Für elektrische Energie gibt das Bundesamt für Mensch und Umwelt eine äquivalente CO₂-Emission von 161,65 kg bezogen auf 1GJ_{el} an [4].
- Für den Wasserverbrauch werden die CO₂-Äquivalente abgeschätzt mit einem deutschlandweiten Gesamtverbrauch von 4,73 TWh/a bei einer Wasserversorgung der Haushalte und kleinen Gewerbe mit 3,7 Mrd. m³/a [7]. Daraus folgt ein Wert von 0,00073 kg CO₂/kgH₂O.
- Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass mit der Behandlung des Abwassers die Entstehung von CO₂-Äquivalenten verbunden ist. Der Energiebedarf der Abwasserbehandlung liegt zwischen 30 - 60 kWh/(Einwohner * Jahr) [7]. Bei einem durchschnittlichen Verbrauch von 126 ltr. je Einwohner und Tag ergibt sich der Energiebedarf zu ca. 1 kWh/m³. Bei der vorliegenden Abwassermenge (=Wasserverbrauch) werden somit für 1 kg Abwasser 0,00058 kg CO₂-Äquivalente erzeugt.

In der Tabelle 1 sind die für diese Bilanz relevanten Umrechnungsfaktoren zusammengefasst.

Tabelle 2: Umrechnungsfaktoren zur Bestimmung von CO₂-Äquivalenten

Herstellung/Aufbereitung für:	Umrechnungsfaktor	Einheit
NaOH	0,901	kg _{CO2} /kg _{NaOH}
Elektrische Energie	161,65	kg _{CO2} /GJ _{el}
Leitungswasser	0,00073	kg _{CO2} /kg _{H2O}
Abwasser	0,00058	kg _{CO2} /kg _{H2O}

Tabelle 3: Berechnete Abluftzusammensetzung der Abluft

	Massenkonzentration [g/m ³ _N]	Massenstrom [kg/h]
TOC _{, Gesamt}	1,51	2,76
m _C /Essigsäure	1,23	2,25
m _C /Methan	0,27	0,49
VOC _{, Gesamt}	3,45	6,31
Essigsäure	3,09	5,65
Methan	0,36	0,66

Die Verfahrensvarianten der Räumereiabgas-Reinigung:

- **Rauchgasreinigung mittels Hybridfilter: E-Filter/Wäscher**

Bei dieser in Kombination werden zwei Verfahrensschritte durchlaufen: Im E-Filter wird das Räumerei-Abgas befreit von flüssigen Teeren, festen Aschepartikeln und Kondenswasser. Anschließend erfolgt eine Gaswäsche im nachfolgenden basischen Wäscher. Die Funktionsweise der Wäsche basiert z. T. auf der physikalischen Absorption leicht wasserlöslicher Komponenten im Waschwasser. Durch den hohen pH-Wert werden die Säuren neutralisiert. Dadurch werden weitere, auch weniger wasserlösliche Komponenten reaktiv umgesetzt und in Form von Salzen gebunden. Das beladene Waschwasser kann in das kommunale Abwassersystem abgegeben werden.

Methan, das im Räumereiabgas z. T. in Grenzwert-überschreitenden Konzentrationen vorliegt, ist extrem gering wasserlöslich und kann durch Wäschen generell nicht entfernt werden.

- **Rauchgasreinigung mittels thermischer Nachverbrennung TNV**

Bei der thermischen Nachverbrennung werden die im Abgas enthaltenen VOCs mit dem ebenfalls vorhandenen Sauerstoff zur Reaktion gebracht und zu CO₂ und H₂O umgesetzt. Dies erfordert eine ausreichend hohe Temperatur. Der typische Bereich der Verbrennungstemperaturen liegt bei 600°C-1000°C.

Wenn der Energieinhalt der im Rohgas enthaltenen VOCs ausreicht, um eine stabile Verbrennung mit ausreichenden Verbrennungstemperaturen sicherzustellen, dann spricht man von einer autothermen TNV. Eine autotherme TNV erfordert allerdings VOC-Konzentrationen von ca. 10 g/m³ und mehr. Dies ist bei Räumereiabgasen generell nicht gegeben.

Bei einer nicht-autothermen TNV, so auch bei der TNV von Räumereiabgasen, muss der Brennkammer über einen mit Erdgas oder Erdöl betriebenen Brenner zusätzliche Heizenergie zugeführt werden, was die Energie- und Ökobilanz der TNV entsprechend belastet.

Bei einer TNV mit Wärmerückgewinnung wird ein Teil der im Reingas enthaltenen Wärme zurückgewonnen, um das schadstoffbeladene Rohgas vorzuwärmen. Hierzu geht das Abgas zuerst durch einen Wärmetauscher. Anschließend gelangt das vorgewärmte Gas in die Brennkammer, in der die thermische Oxidation der VOCs bei 600-1000 °C stattfindet. Der heiße Reingasstrom durchströmt anschließend den zweiten Kanal des Wärmetauscher, um seine Energie zum Teil an das nachströmende Rohgas abzugeben, der auf diese Weise vorerhitzt wird.

Anders als man vermuten könnte, ist bei der TNV keine vollständige Umsetzung der VOCs zu erwarten. Wie die VDI-Richtlinie 2595 (S. 18, S. 22) erläutert, besteht bei der TNV ein genereller Zielkonflikt zwischen der vollständigen Verbrennung der VOCs und der Bildung von NO_x. Es wird empfohlen, die Betriebsparameter einer TNV so einzustellen, dass die zulässige TOC-Emission von 50 mg/m³ voll ausgeschöpft wird.

Daten zur Erstellung der Ökobilanzen

- **1. E-Filter/Wäscher-Kombination**

In der Abbildung 1 sind eingehende und ausgehende Komponenten- und Energieströme der E-Filter/Wäscher-Reinigungskombination dargestellt.

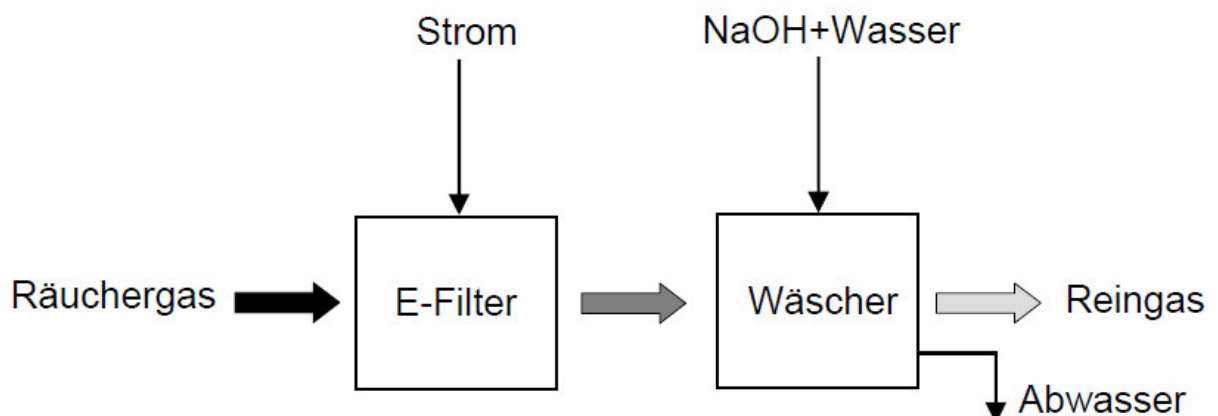


Abbildung 1: Energie- und Massenströme von Elektroabscheider und Wäscher.

Bei dieser Reinigungskombination werden außer Methan alle Schadstoffe entfernt bzw. in das Waschwasser überführt. Das Waschwasser muss wegen seiner Beladung regelmäßig ausgeschleust werden und kann aufgrund seines geringen Feststoffanteils in die Kanalisation eingeleitet werden.

Der im Elektroabscheider anfallende Teer kann weiter verarbeitet oder als Sekundärbrennstoff eingesetzt werden.

Energieverbrauch und klimarelevante Emissionen entstehen in Form von Stromverbrauch durch den Elektroabscheider und den Wäscher, in Form des emittierten Rest-Methans sowie durch den Wasserverbrauch und die Abwasserbehandlung.

Für die Ökobilanzierung wird die Abgaszusammensetzung nach Tab. 3 zugrundegelegt. Die Verbrauchswerte wurden an einer realen Anlage durch Fa. KMA ermittelt. Die Umrechnung in CO₂-Äquivalente erfolgt mit den Faktoren aus Tab. 1.

In Tab. 4 werden die Ergebnisse zusammengefasst. Nach der Addition aller CO₂-Emissionen ergibt sich das gesamte CO₂-Äquivalent bei der E-Filter/Wäscher - Kombination zu 14,95 kg_(CO₂)/h.

Tabelle 4: Verbrauch von Strom, Wasser/Abwasser und Natronlauge.

	Verbrauch	CO ₂ -Äquivalent in kg/h
Strom: E-Filter	700 W	0,408
Wäscher	300 W	0,175
Wasser (Wäscher)	100 kg/h	0,073
Abwasser (Wäscher)	100 kg/h	0,058
Natronlauge (Wäscher)	0,2 kg/h	0,182
Rest-Methan (0,36 g/m ³ _N)	0,658 kg/h	14,06
Summe CO₂-Äquivalente		14,96

- **2 Thermische Nachverbrennung (TNV)**

In der Abbildung 2 sind die Komponenten und Energieströme der TNV dargestellt.

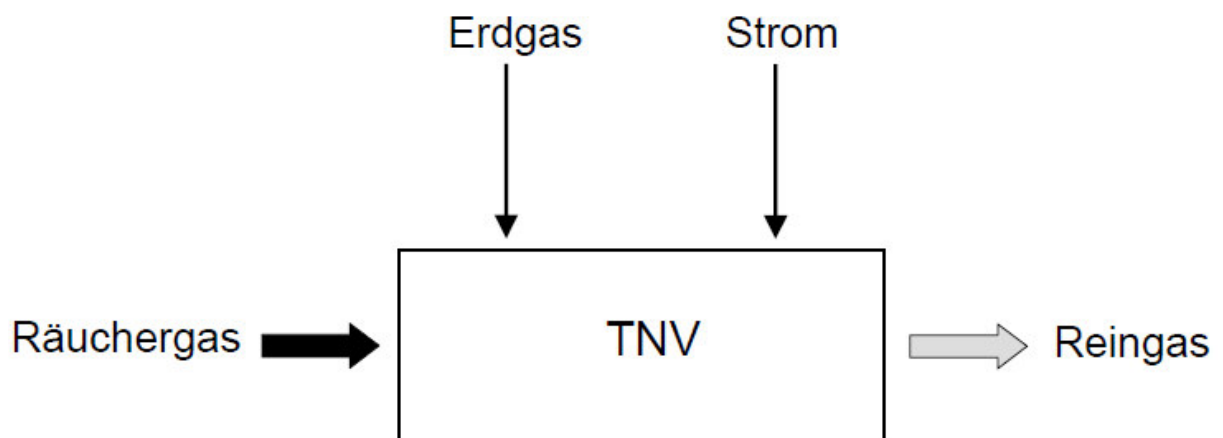


Abbildung 2: Energie- und Massenströme der Thermischen Nachverbrennung.

Bei der Berechnung der TNV hat die Annahme über die Verbrennungstemperatur einen entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis. Typisch sind Verbrennungstemperaturen (Brennkammertemperatur) von 750 °C.

Hier wird mit einer Temperatur von 750 °C am Brennkammereintritt gerechnet, die durch Zu-
feuern mit Erdgas erreicht werden muss. Durch die Reaktion der im Abgas enthaltenen VOCs
ergibt sich dann eine weitere Temperaturerhöhung um ca. 50 °C, so dass das behandelte Ab-
gas die Brennkammer mit ca. 800 °C verlässt.

Im Fall der TNV mit WRG kann durch die Wärmerückgewinnung eine Energieeinsparung
von 50 % realisiert werden, was die Wärmeverluste der Anlage mit einschließt. Die
Wärmerückgewinnung von 50 % wird auf die Temperaturdifferenz zwischen dem Rohgas (40
°C) und dem Brennkammer-Austritt (800°C) bezogen. Insofern ist der weiter unten in Tab. 8
angegebene Wert für die Abgastemperatur nach Wärmerückgewinnung ein fiktiver Wert, der
noch um die Wärmeverluste nach der Brennkammer zu vermindern ist.

Für die Bestimmung der Wärmekapazität bzw. der Enthalpie des Räu-
chergases wird näherungsweise der Wert für Luft verwendet. Nach dem VDI-Wärmeatlas [5] beträgt die
mittlere Wärmekapazität des Räu-
chergases somit 1,06 kJ/kgK. Für den Gesamtvolumenstrom
folgt für die Erwärmung von 40°C auf 750°C der in Tabelle 5 berechnete Enthalpiebedarf.

Tabelle 5: Enthalpieerhöhung Rauchgas.

	Temperatur	Enthalpie-Luft
	[°C]	[kJ/kg]
Rohgas	40	15,11
Eintritt Brennk.	750	774,72
Enthalpiebedarf		759,61

Die für die Enthalpieerhöhung benötigte Energie wird durch Erdgas bereit gestellt. Zur
Berechnung des Erdgasbedarfs ist der Heizwert erforderlich. Je nach Herkunft des Erdgases
wird dessen Heizwert wesentlich durch den Methananteil (85 bis 99 Vol-%) bestimmt. Daher
kann der erforderliche Volumenstrom des Erdgases entweder etwas geringer oder höher sein.
Als günstigster Fall für eine CO₂-arme Verbrennung wird angenommen, dass das Erdgas
ausschließlich aus Methan besteht.

Mit dem Heizwert für reines Methan, 10,4 kWh/m³_N, ergibt sich der in Tabelle 6 dargestellte
Mindest-Erdgasbedarf.

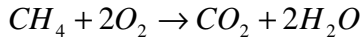
Tabelle 6: Erdgasbedarf bei der Aufwärmung auf 750 °C.

Enthalpiedifferenz	benötigte Energie		Heizwert (25°C)	Volumenstrom Erdgas
[kJ/kg]	[MJ/h]	[kW]	[kWh/m ³ _N]	[m ³ _N /h]
759,61	1777,25	493,68	10,4	47,47

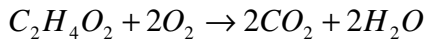
Durch die Verbrennung des Erdgases entsteht CO₂, das für die Ökobilanz zu berücksichtigen
ist. Gerechnet wurde mit dem Mol-Volumen von 25,7 l/mol (40 °C) und mit der molaren
Masse von CO₂ von 44,01 g/mol. Bei der Erwärmung des Räu-
chergases von 40 auf 750 °C
entstehen 93,2 kg/h CO₂.

Mit einer Wärmerückgewinnung (siehe unten) ergibt sich für den Erdgasverbrauch eine
Reduzierung um 25,59 m³_N/h auf 21,88 m³_N/h. Die CO₂-Emission verringert sich um 50,17
kg/h auf 42,98 kg/h.

Als nächster Schritt ist noch die Wärme- und CO₂-Entstehung bei der Verbrennung der VOCs aus dem Rohgas, d. h. von 3,09 g_{Essigsäure}/m³_N und von 0,36 g_{Methan}/m³_N zu betrachten. Die Hauptreaktionen während der Verbrennung von Methan und Essigsäure lassen sich durch die Gleichungen



und



zusammenfassen.

Durch die Verbrennung der VOCs entstehen zusätzlich 50,43 kJ je kg Rohgas, wodurch sich die Temperatur in der Brennkammer um ca. 50 K von 750 auf 800 °C erhöht. Für die Berechnung der Verbrennungsenthalpie werden die in Tab. 7 dargestellten Daten verwendet.

Tabelle 7: Betriebsdaten für die Berechnung der Verbrennungswärme aus VOCs bei Normbedingungen.

Parameter	Größe	Einheit
Verbrennungsenthalpie: Essigsäure	925,9	kJ/mol
Methan	890,8	kJ/mol
Spez. Wärmekapazität Luft	1,0059	kJ/kgK
Dichte Luft bei Normalbed.	1,27	kg/m ³

Der entstehende, zusätzliche Kohlendioxidstrom ist in der Tabelle 8 eingetragen.

Bei der RTNV wird aus dem Rauchgas, das somit 800 °C heiß ist, ein Teil der Energie zurückgewonnen, indem das Rohgas regenerativ vorgewärmt wird. Wie oben dargestellt, wird mit einer 50%igen Wärmerückgewinnung, bezogen auf die Temperaturspanne von 800 °C (Brennraum-Austritt) – 40 °C (Rohgas-Eintritt) gerechnet. Dies ergibt einen Enthalpiestrom von 266,06 kW, entsprechend einer Reduzierung des Erdgasverbrauchs für die Zufeuerung um 25,59 m³/h auf 21,88 m³/h und einer Reduzierung der entsprechenden CO₂- Erzeugung um 50,17 kg/h auf 42,98 kg/h.

Für die VOC-Restemission der TNV wird ein TOC von 50 mg/m³ Propanäquivalente angesetzt und in die entsprechende Methankonzentration umgerechnet. Die Auswirkung auf den Brenngasverbrauch wird vernachlässigt.

Die CO₂-Emissionen, die durch Verbrennung der im Räuchergas enthaltenen VOCs entstehen und die sich aus dem Rest-TOC-Gehalt ergeben, müssen ebenfalls berücksichtigt werden. Auch sie werden in die Tabelle 8 eingetragen.

Tabelle 8 gibt damit den Gesamtüberblick über die verschiedenen Enthalpieströme und alle signifikanten Quellen von realen oder äquivalenten CO₂-Emissionen.

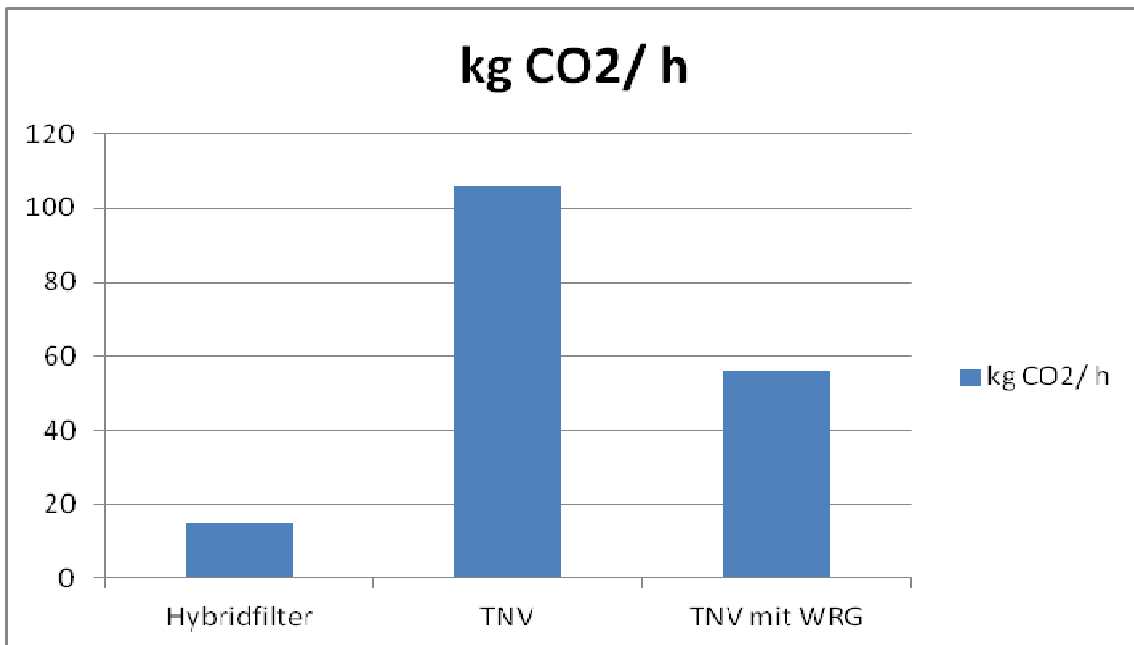
Tabelle 8: Betriebsparameter, Enthalpieströme und CO₂-Emissionen bei der TNV und bei der TNV mit WRG.

Parameter	Einheit	TNV	TNVmit WRG
Temperatur Rohgas	[°C]	40	40
Rohgas-Vol.Strom	[m ³ _N /h]	1830	1830
Rohgas-Massenstrom	[kg/h]	2339	2339
Enthalpie für Aufheizung von 40 °C auf 750 °C	[kJ/m ³]	846,31	846,31
Enthalpiestrom für Aufheizung	[kW]	493,68	493,68
Temperaturerhöhung durch VOC-Verbrennung	[°C]	50	50
Temperatur Brennkammer-Austritt	[°C]	800	800
Abgastemperatur nach WR	[°C]	800	380
Enthalpiestrom aus WR	[kW]	0	- 266,06
Erdgasverbrauch für Aufheizung	[m ³ _N /h]	47,47	47,47
Erdgasgutschrift aus WR	[m ³ _N /h]	0	25,59
Erdgasbedarf	[m ³ _N /h]	47,47	21,88
CO ₂ aus Erdgas-Zufeuerung	[kg/h]	93,15	42,98
CO ₂ aus VOC-Verbrennung	[kg/h]	10,12	10,12
CO ₂ -Äquivalent aus Rest-VOCs = Rest-Methan (50mg TOC)	[kg/h]	2,54	2,54
CO ₂ -Äquivalent Strom	[kg/h]	0,175	0,175
CO ₂ -Äquiv. Strom Elektrofilter	[kg/h]		0,408
Summe CO₂-Äquivalente	[kg/h]	105,98	56,22

Der Vergleich zeigt, dass durch die 50% ige Wärmerückgewinnung aus dem Abgasstrom der Erdgasverbrauch deutlich abnimmt und somit CO₂-Gesamt-Emission von **105,98** auf **56,22** kg/h reduziert wird.

Ökobilanzvergleich

Die Zusammenfassung der CO₂-Ströme bzw. Äquivalente für die betrachteten Reinigungskombinationen erfolgt in der nachfolgenden Tabelle.



Fazit

In der vergleichenden Bewertung der verschiedenen technischen Alternativen ergeben sich die folgenden Schlussfolgerungen:

- 1. Es ist keine Technik verfügbar, die in der Lage wäre, die TOC-Emissionen aus Abgasen in der Lebensmittelproduktion vollständig zu vermeiden.**
- 2. Da die einzige umweltrelevante Wirkung von Methan-Emissionen in der Klimawirkung besteht, erscheint es angemessen, zum Vergleich der verschiedenen Varianten zur Behandlung von Abgasen in der Lebensmittelproduktion speziell den Aspekt der Emission klimarelevanter Gase zu betrachten.**
- 3. Eine Ökobilanz unter Vergleich der Emission von CO₂ bzw. CO₂-Äquivalenten zeigt, dass die Abgasbehandlung mit der Kombination Elektrofilter/Wäscher die mit Abstand klimafreundlichste Lösung darstellt.**

Dagegen erzeugt die Behandlung durch TNV bzw. TNV mit WRG ein Mehrfaches (das 4- bis 7-fache) an klimarelevanten Emissionen gegenüber dem Hybridfilterverfahren und ist damit die für die Umwelt ungünstigere Lösung. Dadurch werden letztlich die Klimaziele deutlich verfehlt. Wir plädieren daher dafür, bei der Behandlung von Abgasen aus Produktionsanlagen

der Lebensmittelproduktion auf eine Bewertung allein der nicht-methanhaltigen organischen Verbindungen (*Non-methane volatile organic compounds*) abzustellen. Nur damit ist sichergestellt, dass das Hybridfilterverfahren, das gemäß seiner Gesamt-Ökobilanz das mit deutlichem Abstand beste Verfahren darstellt, in der vorliegenden Form weiterhin bei allen Einsatzfällen zur Anwendung gelangen kann.

Synthesis of hierarchically structured nanoporous organosilica/silica composites

Malina Bilo,¹ Sven Martens,¹ Christian Küster,³ Felix J. Brieler,¹ Dirk Enke,³ and Michael Fröba¹

Institute of Inorganic and Applied Chemistry, University of Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg, Germany¹; Institute of Chemical Technology, University of Leipzig, 04103 Leipzig, Germany³

Periodic mesoporous organosilicas (PMOs)^[1] from bis-silylated compounds of the form (R'O)₃Si-R-Si(OR')₃ provide well accessible organic functionalization of maximal density combined with the stability of a silica backbone within a highly ordered porous structure. Beyond physisorption, specific chemisorption is conceivable as we showed before exploiting the Schiff base reaction for the thermally nonreversible chemisorption of trace gases like hexanal out of the ambient air on aminofunctionalized PMOs.^[2] Extending this approach, we are working on the functionalization of controlled pore glasses (CPGs)^[3] in the form of spherical particles in the micrometer scale in order to elude the limitations in processability of powdery PMOs. Mesoporous CPGs of high surface areas can be obtained via pseudomorphic transformation.^[4,5] Adsorption as well as temperature-dependent desorption behavior of hexanal on aminopropyl grafted mesoporous CPGs was investigated. Based on the surface area, lower adsorption and inhibited desorption compared to conventional PMOs occurs for the spherical micrometer particles which indicates an improved accessibility in larger agglomerates.

By partial impregnation of macropores within the CPGs with bis-silylated precursors and subsequent generation of mesopores by templating, we intend to combine the enabled gas flow in macropores with increased functionalization density.

[1] for review see: F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216 – 3251; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290-3328; Van Der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F. J. Romero-Salguero, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3913-3955.

[2] S. Martens, R. Ortmann, F. J. Brieler, C. Pasel, Y. J. Lee, D. Bathen, M. Fröba, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 632–640.

[3] W. D. Einicke, D. Enke, M. Dvoyashkin, R. Valiullin, R. Gläser, *Materials* **2013**, *6*, 3688-3709.

[4] T. Martin, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, D. Brunel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2590-2592.

[5] C. Küster, B. Reinhardt, M. Fröba, D. Enke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 565-569.

Design, synthesis, and adsorption phenomena of highly porous carbazole based MOFs

Simon Krause, Ulrich Stoeck, Volodymyr Bon, Irena Senkovska, and Stefan Kaskel /
Dresden University of Technology, Dresden, Germany

The strategy of utilizing metal-organic polyhedra (MOPs) as building blocks to design porous materials is an attractive way, because it provides a high degree of control over the resulting porous structure and topology. Herein we report the design and synthesis of highly porous MOFs (DUT-49, DUT-75, and DUT-76) including cuboctahedral MOPs.^[1, 2] The MOP itself is based on copper paddle-wheels and carbazole-3,6-dicarboxylate acting as cuboctahedral 12 connecting supermolecular building block (SBB). Connecting such SBBs in a linear fashion or by square planar nodes results in highly porous structures with a specific pore volume up to 3.25 cm³ g⁻¹ and an apparent specific surface area up to 6344 m² g⁻¹. The outcome of extraordinarily high porosity is excellent gas storage capacity at high pressure. DUT-49 has the highest reported gravimetric excess methane capacity of 308 mg g⁻¹ (298 K, 110 bar).^[1]

Adsorption of methane in DUT-49 at lower temperatures, however, revealed a drastic change in adsorption behavior. An isotherm with an unprecedented negative adsorption steps (NGA) caused by spontaneous desorption of gas during pressure increase in a defined temperature and pressure range was observed. Results obtained from parallelized *in situ* powder X-ray diffraction and gas adsorption experiments reveal that the transformation of the crystal structure is the driving force for this unique adsorption behavior, while quantum and forcefield-based simulations give microscopic insight in the guest-assisted structure contraction of the MOF and the adsorption mechanism in play.

- [1] U. Stoeck, S. Krause, V. Bon, I. Senkovska, S. Kaskel, A highly porous metal-organic framework, constructed from a cuboctahedral super-molecular building block, with exceptionally high methane uptake. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10841.
- [2] U. Stoeck, I. Senkovska, V. Bon, S. Krause, S. Kaskel, Assembly of metal-organic polyhedra into highly porous frameworks for ethene delivery, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1046.

Entwicklung eines neuen Messgerätes zur Kopplung von kalorimetrischen und volumetrischen Adsorptionsmessungen

M. Sc. Christian Bläker, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, Deutschland
Dr. rer. nat. Christoph Pasel, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, Deutschland,
Dr. Ing. Michael Luckas, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, Deutschland,
Dr.-Ing. Frieder Dreisbach, Rubotherm GmbH, Bochum, Deutschland
Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, Deutschland;
Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA), Duisburg, Deutschland

Einleitung

Die Auslegung von technischen Adsorptionsprozessen basiert im Wesentlichen auf der Messung von Reinstoffisothermen und Durchbruchkurven. Da Temperaturänderungen einen starken Einfluss auf die Durchbruchkurven haben, erfordert die Modellierung und Auslegung von Adsorptionsprozessen eine möglichst genaue Kenntnis der Adsorptionswärme. Diese ist eine Funktion des Bedeckungsgrads, sodass eine simultane Messung von Adsorptionsenthalpie und Beladung wünschenswert ist.

Ziel dieses Projektes ist daher die Entwicklung eines Messverfahrens zur Kopplung von kalorimetrischen und volumetrischen Gleichgewichtsmessungen in einem Gerät.

Methoden

Ein volumetrisches Adsorptionsmessgerät wird durch einen kalorimetrischen Messaufbau erweitert, mit dem die Druckdifferenz zwischen zwei identischen Gasvolumina in einem Wasserbad mit definierter Temperatur gemessen wird. Eines dieser Gasvolumina umgibt die Messzelle, in der die Adsorption stattfindet, das zweite umgibt eine Referenzzelle. Bei der Adsorption steigt in der Messzelle aufgrund der Sorptionswärme die Temperatur. Der resultierende Wärmestrom durch das Gasvolumen in das Wasserbad induziert einen einseitigen Temperatur- und Druckanstieg im Gasvolumen, welcher zu einer zeitabhängigen Änderung der Druckdifferenz führt. Aus der Druckdifferenzkurve lässt sich nach einer Kalibrierung die Sorptionswärme berechnen.

Entsprechende Ergebnisse der beladungsabhängigen Adsorptionsenthalpie unterschiedlicher Stoffsysteme werden dargestellt und diskutiert.

Rapid Evaluation of Porous Filter Materials for Gas Purification

*Michelle Wöllner*¹, *Matthias Benusch*¹, *Wulf Grähler*¹, *Stefan Kaskel*^{1,2}

¹ Fraunhofer IWS, Winterbergstraße 28, 01277 Dresden, Germany, ² Department of Inorganic Chemistry I, TU Dresden, Bergstraße 66, 01069 Dresden, Germany

Metal-organic frameworks (MOFs) are highly promising materials for gas purification. In the last years, there was a rapid development in the synthesis of MOFs. Common physisorption (e.g. N₂ at 77 K) or breakthrough experiments are too time-consuming to realize a comprehensive screening of MOFs regarding their suitability as gas purification materials. To speed up this evaluation significantly, the InfraSORP technology was developed. This new technology is based on the optical measurement of the temperature change of a sample during the adsorption of a certain test gas. Recently, the suitability of the InfraSORP technique to determine key parameters (e.g. surface area, adsorption capacity) of activated carbons within a few minutes was proven [1]. In the current work, the InfraSORP technology is used to estimate the adsorption capacities of MOFs for relevant adsorptives in gas purification, e.g. 5000 ppm NH₃ in N₂ (Fig. 1a). The direct correlation of the InfraSORP signal and the reference breakthrough measurements evidences the capability of the InfraSORP technology for a rapid prediction of breakthrough capacities (Fig 1. b).

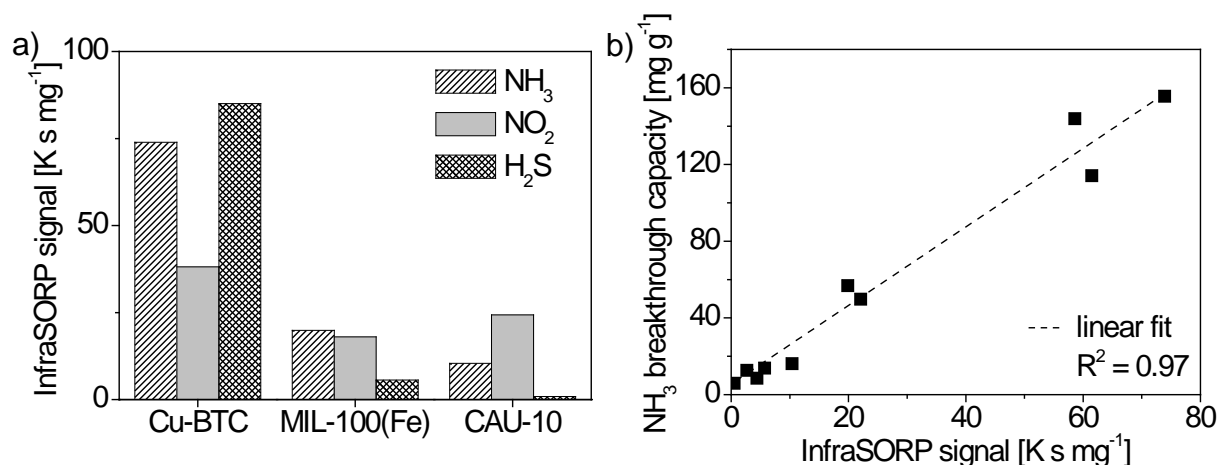


Fig 1. a) NH₃, NO₂, and H₂S InfraSORP measurement of different MOFs (298 K, 1 atm). b) Direct correlation of NH₃ breakthrough capacity and NH₃ InfraSORP signal for different MOFs (298 K, 1 atm).

Charakterisierung von Zeolithen in selbstgepackten Säulen mittels einer Erweiterung der Elution by Characteristic Point Methode

Dave Hartig, Stephan Scholl, TU Braunschweig, Institut für Chemische und Thermische Verfahrenstechnik, Braunschweig, Deutschland

Für die Anwendung der Adsorption in verschiedenen technischen Prozessen ist es zunächst nötig, ein geeignetes Adsorbens auszuwählen und darauf aufbauend den Prozess auszulegen. Für beides werden Isothermendaten benötigt, die durch unterschiedliche Methoden bestimmt werden können. Statische Messungen sind dabei in der Regel sehr ressourcen- und arbeitsintensiv und liefern stark streuende Ergebnisse. Die dynamische *Elution by Characteristic Point* (ECP) Methode liefert hingegen vollständige Isothermendaten mit geringem Zeit- und Ressourcenaufwand. In einem aktuellen Forschungsprojekt wird die trienzymatische Synthese des Disaccharids Laminaribiose mit einer reaktionsintegrierten Adsorption untersucht. Aus vorangegangenen Arbeiten ist bekannt, dass sich Zeolithe vom Typ BEA besonders dafür eignen, verschiedene Zucker selektiv zu binden. Für die weitere Auswahl und Prozessauslegung sollen Reinstoffisothermen mittels ECP Methode bestimmt werden, da die Kosten für die beteiligten Stoffe sehr hoch sind (~3000 €/g). Dazu wurde die ECP Methode erstmals auf sehr geringe Trennstufen angewandt, die bei den verwendeten Zeolithen noch mit akzeptablem Druckverlust darstellbar sind [1]. Hervorzuheben ist auch, dass dafür nur eine einfache HPLC-Anlage mit selbst gepackten Säulen benötigt wird. Hier zeigt sich das große Potential insbesondere für Adsorbentien in einem frühen Entwicklungsstadium oder solchen, die grundsätzlich nicht für die Anwendung in der Chromatographie optimiert wurden sowie für ungünstige Verhältnisse von Säulen- zu Partikeldurchmesser oder bei einer geringen Verfügbarkeit von stationärer Phase und/oder Wertprodukt.

Diese neue Methode wird eingesetzt, um die im Fokus stehenden Zeolithe vom Typ BEA 150 intensiv zu charakterisieren. Zum Beispiel soll der Einfluss verschiedener Puffer und Temperaturen auf Ad- und Desorption im Detail untersucht werden, um den betrachteten Beispielprozess in einem optimalen Prozessfenster zu betreiben.

Literatur

[1] D. Hartig, T. Waluga and S. Scholl (2015), Expanding the elution by characteristic point method to columns with a finite number of theoretical plates, *J. Chrom. A* 1413, 77-84.

Trennung von ausgewählten Seltenen Erd-Ionen mittels imprägniertem Amberlite XAD 7 HP in einer Trennsäule

*Dipl.-Ing. Anja Grohme, Prof. Dr.-Ing. Urs A. Peuker, TU Bergakademie Freiberg –
Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik, Freiberg*

Seltene Erden sind heutzutage aus Technologien wie Windrädern, Batterien oder auch Magneten kaum noch wegzudenken. Die Lagerstätten mit Seltenen Erden (SE) haben trotz einer Reihe von Unterschieden gemein, dass die verschiedenen SE-Elemente immer als Gemische auftreten, die aufgrund der chemisch ähnlichen Eigenschaften sehr schwer zu vereinzeln sind. Um die benötigten hochreinen Metalle (>99%) zu gewinnen, sind kostspielige Verfahren wie z.B. die Solventextraktion notwendig.

Eine Alternative zu diesen Verfahren stellt die Extraktionschromatographie¹ dar. Neben der Auswahl eines geeigneten Adsorptionsmaterials, das in einer Trennsäule das Seltene Erd-Gemisch in die einzelnen Komponenten oder Komponentengruppen aufspaltet, ist die Wahl der Prozessparameter, bei der die Trennsäule arbeitet von entscheidender Bedeutung. Wichtige Parameter sind dabei die Fließgeschwindigkeiten in der Säule und die Partikelgröße des Adsorptionsmaterials. Das Adsorptionsmaterial muss dabei sowohl die Ionen der Seltenen Erden im hohen Maße adsorbieren als auch durch geeignete Elutionsmittel selektiv desorbieren können.

Im vorliegenden Beitrag wird Amberlite XAD 7 HP imprägniert mit Di-(2-ethylhexyl)-Phosphorsäure anhand von Durchbruchkurven als ein geeignetes Adsorptionsmaterial vorgestellt. Als Trennungsgrundlage dient das unterschiedliche Verhalten der Seltenen Erden gegenüber dem Elutionsmittel (Salzsäure).

¹ Lee, G. S., et al., *Separation of major impurities Ce, Pr, Nd, Sm, Al, Ca, Fe, and Zn from La using bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA)-impregnated resin in a hydrochloric acid medium.* Separation and Purification Technology, 2010. 71(2): p. 186–191.

Adsorptive Reinigung Ionischer Flüssigkeiten für deren Wiedereinsatz in der Celluloseauflösung und -funktionalisierung

Marcus Möbius, Stephan Scholl, Technische Universität Braunschweig, Institut für Chemische und Thermische Verfahrenstechnik, Deutschland

Ionische Flüssigkeiten (*Ionic Liquids, IL*) bieten aufgrund ihrer vielseitigen Kombinationsmöglichkeiten aus Kat- und Anionen ein breites Anwendungsfeld in der Verfahrenstechnik. Durch geschicktes Moleküldesign können die Stoffeigenschaften dieser Designer Solvents gezielt an die Prozessaufgaben angepasst werden. Dabei zeigt die Gruppe der imidazolbasierten Ionischen Flüssigkeiten vielversprechende Eigenschaften bei der Auflösung von Cellulose und der anschließenden Funktionalisierung zu Celluloseacetatfasern. Insbesondere bei der Verwendung als Löse- und Reaktionsmedium kann durch eine hohe Lösekraft für Cellulose die Wirtschaftlichkeit der Herstellung von Celluloseacetatfasern gesteigert werden [1].

Allerdings entstehen durch thermische Prozessbelastungen Chromophore, welche zu stark verfärbten Celluloseacetatfasern führen. Für den Wiedereinsatz gebrauchter Ionischer Flüssigkeit wurde deswegen eine Reinigung auf Basis von Aktivkohle etabliert (siehe Abbildung). Dabei zeigt sich dieses Verfahren als besonders geeignet, um sich anreichernde Chromophore, wie z. B. hochsiedende Verunreinigungen, gezielt mittels Adsorption kontinuierlich abzutrennen.

Weiterhin werden für eine technische Umsetzung in einer Säulenapplikation die Regenerierbarkeit von Aktivkohle, Kinetikeinflüsse sowie die Bestimmung von Gleichgewichtsdaten untersucht.

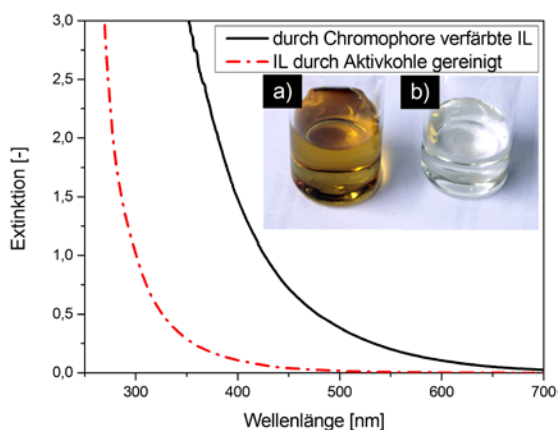


Abbildung: Spektrogramm einer mit Chromophoren verfärbten IL, sowie einer durch Aktivkohle gereinigten IL. Der Einschub zeigt Fotos der IL a) vor und b) nach der Reinigung.

Referenzen

- [1] B. Kosan, S. Dorn, F. Meister, T. Heinze, Preparation and Subsequent Shaping of Cellulose Acetates Using Ionic Liquids, *Macromol. Mater. Eng.* **2010**, 295 (7), 676.

Separation of biogenic platform chemicals from aqueous solutions by selective adsorption on hydrophobic adsorbents

Kai Schute, Regina Palkovits, Marcus Rose

*Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, RWTH Aachen University,
Worringerweg 2, 52074 Aachen.*

The main challenge for future biorefinery processes is the development of energy efficient separation processes for the aqueous reaction mixtures. Liquid phase adsorption has been considered for various products, especially from fermentation solutions. So far, the lack of capacity and selectivity due to the polarity of the adsorbents' surfaces was the bottleneck for further development. In our work, we report the application of highly hydrophobic adsorbents such as nanoporous polymers^[1,2] and polymer-based activated carbons^[3] in the adsorptive separation of platform chemicals such as hydroxymethyl furfural/fructose^[1,3] and itaconic acid/glucose^[4,5] from aqueous solutions. We found exceptional high selectivities of >95 % in co-adsorption experiments for the less polar compounds in both systems. Besides an overall high capacity due to high specific surface areas, the exceptional selectivity is attributed to the low surface polarity of the adsorbents in combination with water as highly polar liquid phase. To facilitate further process development of liquid phase adsorption processes for the separation of biogenic platform chemicals from aqueous solutions we investigated the systems comprehensively. Equilibrium excess adsorption isotherms of pure and mixed compounds were measured at different temperatures and modelled accordingly. Breakthrough curves were determined using a lab-scale fixed-bed adsorber column to obtain information on the working capacity and selectivity and to investigate the mass transfer. Also, the desorption performance was evaluated in detail using different eluents. Overall, the results suggest that high performance activated carbons and nanoporous polymers pose great potential for future materials and process development for efficient adsorptive separation technologies in future biorefinery downstream processing.

References:

- [1] C. Detoni, C. H. Gierlich, M. Rose, R. Palkovits, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, 2, 2407-2415.
- [2] K. Schute, M. Rose, *ChemSusChem* **2015**, DOI: 10.1002/cssc.201500829.
- [3] K. Schute, Y. Louven, C. Detoni, M. Rose, manuscript submitted.
- [4] K. Schute, C. Detoni, A. Kann, O. Jung, R. Palkovits, M. Rose, manuscript submitted.
- [5] R. Palkovits, M. Rose, DE102015001407.2.

Adsorption von Fischöl auf proteinbasierten Aerogelen zur Mikroverkapselung von ω -3-Fettsäuren

*Ilka Selmer^{*2}, Christian Kleemann^{*1}, Monika Goslinska^{*3}, Ulrich Kulozik^{*1}, Stefan Heinrich^{*3}, Irina Smirnova^{*2}*

*^{*1} Zentralinstitut für Ernährungs- und Lebensmittelforschung, Technische Universität München, Freising*

*^{*2} Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg*

*^{*3} Institut für Feststoffverfahrenstechnik und Partikeltechnologie, Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg*

Fischöl ist reich an ω -3-Fettsäuren und dient deshalb als Lieferant dieser für den menschlichen Körper essentiellen ungesättigten Fettsäuren. Zum Schutz vor Oxidation des Fischöls wird dieses auf proteinbasierten Aerogelpartikeln adsorbiert. Anschließend können die beladenen Aerogelpartikel mit einer Wachs- oder Schellackschicht ummantelt werden. Der Vorteil dieser Mikroverkapselung liegt darin, dass am Ende des Prozesses ein rieselfähiges trockenes Produkt gewonnen wird, indem essentielle ω -3-Fettsäuren angereichert vorliegen.

Der Kernschritt in der Herstellung der Mikroverkapselung ist die Anlagerung von Fischöl auf der inneren Oberfläche der Proteinaerogele. Diese wird mit Hilfe einer statischen überkritischen CO₂-Adsorption durchgeführt. Dazu werden sowohl das Fischöl als auch die Proteinaerogelpartikel separat voneinander im Hochdruckautoklaven platziert. Durch die Zugabe von überkritischem CO₂ löst sich das Fischöl zunächst im CO₂ und diffundiert anschließend zu und in die Proteinaerogele, wo es zur Adsorption kommt.

Sowohl die Löslichkeit als auch die Adsorption sind hierbei vom Druck und von der Temperatur abhängig. Zusätzlich können die Fischölzusammensetzung sowie die Proteinaerogelmatrix einen Einfluss auf die Beladung haben. Aus diesem Grund wurden Druck und Temperatur variiert sowie zwei unterschiedliche Fischöle adsorbiert. Außerdem wurden erste Versuche mit unterschiedlichen Proteinaerogelen durchgeführt und die erzielte Fischölbiladung analysiert.

Insgesamt zeigte sich, dass mit steigendem Druck und mit steigender spezifischer Oberfläche der Proteinaerogele die Fischölbiladung zunimmt. Insgesamt konnte eine maximale Beladung von 1 g_{Fischöl}/g_{Aerogel} erzielt werden.

Durch Lichtmikroskopaufnahmen konnte festgestellt werden, dass sich das Fischöl während der statischen CO₂-Adsorption nahezu nur in den Aerogelpartikeln anlagert und es nicht zur Agglomeration der Aerogelpartikel kommt. Eine Untersuchung der Fischölzusammensetzung

vor und nach der Adsorption zeigte, dass alle Komponenten im nahezu gleichbleibenden Verhältnis auf der spezifischen Oberfläche der Proteinaerogele adsorbieren. Somit konnte sichergestellt werden, dass durch die überkritische CO₂-Adsorption insbesondere auch die langkettigen essentiellen ω -3-Fettsäuren auf den Proteinaerogelen angereichert und somit in den Aerogelpartikeln verkapselt werden.

Einfluss der Strömungs- und Struktur-Wechselwirkung auf den Druckverlust und die Staubaufnahmekapazität von Filterelementen

*A. Traut, Graduate School of Excellence Advanced Manufacturing Engineering,
Universität Stuttgart*

M. J. Lehmann, MANN+HUMMEL GMBH, Ludwigsburg

M. Piesche, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart

Bei der Gasreinigung von Motoransaugluft mit gefalteten Filtermedien gewinnt die wechselseitige Beeinflussung von Strömung und poröser Filterstruktur zunehmend an Bedeutung [1]. Dabei treten, beispielsweise durch eine stark inhomogene Anströmung und/oder hohe Staubbeladungen, makroskopisch-reversible Deformationen der Filterfalten auf. Infolgedessen verändern sich auch das Strömungs- und das Druckfeld innerhalb der Faltenkanäle was zu einer Änderung des Abscheideverhaltens von Partikeln innerhalb des Filterelements führen kann [2].

Hierfür wurde eine Simulationsmethode zur Kopplung von Fluid (Finite-Volumen-Methode) und Filterstruktur (Finite-Elemente-Methode), basierend auf einem partitionierten Ansatz, entwickelt [3]. Dabei wird das Filtermedium aufgrund seiner strömungs- und strukturmechanischen Richtungsabhängigkeit als orthotrop behandelt.

Für die virtuelle Abbildung der Staubeinlagerung wird nun ein vereinfachtes Beladungsmodell verwendet. Erste Simulationen unter Berücksichtigung der Fluid-Struktur-Interaktion (FSI) an Hand eines symmetrischen Faltenmodells zeigen deutlich, dass bereits geringe Beladungszustände zu einer signifikanten Erhöhung des lokalen Strömungswiderstands führen und somit überproportionale Verformungen des Filtermediums auftreten können. Die Simulationen mit dem gekoppelten Modell zeigen eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen.

[1] Durst M., Klein G.-M. (2006): Filtration in Fahrzeugen: Neuentwicklungen - Innovationen – Trends, Renningen: expert-Verl., (Haus der Technik Fachbuchreihe 75)

[2] Kopf P. (2015): Modellierung der Staubfiltration auf Mikro- und Makroebene unter dem Einfluss komplexer Berandungen, Diss., Universität Stuttgart

[3] Traut A., Lehmann M.J., Piesche M. (2015): Modellierung und Simulation strömungsinduzierter, makroskopischer Verformungen von gefalteten Filtermedien, ProcessNet GMFA 2015, Bremen

Molecular Dynamics for the Simulation of the Electret Effect?

Carolin Schober, Graduate School of Excellence advanced Manufacturing

Engineering, University of Stuttgart, Germany;

David Keerl, MANN+HUMMEL GMBH, Himmelkron, Germany;

Martin J. Lehmann, MANN+HUMMEL GMBH, Ludwigsburg, Germany;

Miriam Mehl, University of Stuttgart (IPVS), Germany

Electret effects are often used in cabin air filtration as means for achieving high filtration efficiency at low pressure drop. Despite ongoing research since years (e.g. [1, 2].), these effects still impose a challenge for modeling filtration in 3D fibrous media structures. There are some approaches to predict the collection efficiency of electret fibers by simulation [3, 4]. However, the advanced modeling of the complex physical procedures during the electrostatic separation process is still of particular interest.

A new and basic approach to simulate the filtration performance using a molecular dynamic software package will be presented. The tool ESPResSo used in this work provides not only the advantage of efficient algorithms for the modeling of electrostatic interactions but also the opportunity for an easy way to combine electrostatics with flow dynamics [5]. In order to emulate the air flow, the molecular dynamic simulation is coupled with a Lattice Boltzmann fluid. In addition ESPResSo opens up the way for exploring unsteady simulation of particle loading. Therefore, the particle deposition on a single cylindrical fiber is simulated in the first instance. With this assumption the methodology of molecular dynamic simulations will be evaluated in terms of applicability to filtration simulations. Challenges, limitations and benefits of the molecular modeling for electret filter media will be discussed.

[1] Baumgartner H., Löffler F., "Three-Dimensional Numerical Simulation of the Deposition of Polydisperse Aerosol Particles on Filter Fibers – Extended Concept and Preliminary Results", Journal of Aerosol Science (1987)

[2] Lee M., Otani Y., Namiki N., Emi H., "Prediction of Collection Efficiency of High-performance Electret Filters", Journal of Chemical Engineering of Japan (2002)

[3] Hellmann A., Schmidt K., Pitz M., Rippberger S., "Measurement and 3D Simulation of NaCl aerosol deposition on electrically charged microfibers", European Aerosol Conference, Conference Abstract (2013)

[4] Rief S., Latz A., Wiegmann A., "Research Note: Computer Simulation of Air Filtration Including Electric Surface Charges in 3-Dimensional Fibrous Microstructures", Filtration (2006)

[5] Arnold A., Lenz O., Kesselheim S., Weeber R., Fahrenberger F., Roehm D., Košovan P., Holm C., "ESPResSo 3.1: Molecular Dynamics Software for Coarse-Grained Models", Lecture Notes in Computational Science and Engineering (2013)

Tropfenwiedereintrag (Entrainment) an Ölnebeln

S. Wurster, H. E. Kolb, J. Meyer und G. Kasper

*Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Karlsruher Institut für
Technologie (KIT), 76131 Karlsruhe, Deutschland*

Ölnebel tritt in verschiedenen industriellen Anwendungen auf. So entsteht Ölnebel durch die Kolbenbewegung im KfZ, bei der Verdichtung der Luft in ölgeschmierten Kompressoren oder der Extraktion von Erdgas. Im Tropfengrößenbereich kleiner 1 μm werden die im Gas enthaltenen Öltröpfchen vorzugsweise mittels effizienter Faserfilter entfernt. Dabei koaleszieren die abgeschiedenen Öltropfen zu größeren ölgefüllten Bereichen, welche durch die Wirkung des Gasstroms an die Filterrückwand transportiert werden. Der Großteil des Öls drainiert dort in Schwerkraftrichtung oder gelangt als Sekundäraerosol („Entrainment“) in das Reingas. Das dabei entstehende Tropfenspektrum reicht vom Nanometer bis hin zu mehreren Millimetern. Die Detektion des kompletten Spektrums erfordert die Kombination mehrerer Messtechniken. Die eingesetzten Techniken fasst der Vortrag zunächst kurz zusammen.

Mögliche Entrainment-Mechanismen der hier eingesetzten Filtermedien sind der direkte Tropfenabriss oder die Bildung von Sekundäraerosol durch das Zerplatzen von Gasblasen, die beim Durchströmen eines ablaufenden Ölfilms an der Filterrückwand entstehen. Auf der Grundlage von visuellen Beobachtungen und Raten-Messungen wird der präferierte Mechanismus abgeleitet.

Im zweiten Teil werden Entrainment-Raten in Abhängigkeit relevanter Einflussparameter, wie der Anströmgeschwindigkeit, Beladungsrate (also dem Produkt aus Anströmgeschwindigkeit und Ölkonzentration), Filterbenetzbarkeit und Ölviskosität diskutiert.

Ölnebelfiltration: Ist die Aerosolkonzentration (k) ein gutes Maß für die Beladungskinetik?

H.E. Kolb, S. Wurster, J. Meyer und G. Kasper

Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 76131 Karlsruhe, Deutschland

Gasströmungen mit flüssigen Öltröpfchen (sog. Nebel) finden sich in vielen industriellen Anwendungen und werden häufig durch Glasfaserfilter gereinigt. In diesen, meist hocheffizienten, Filtern wird ein Großteil des Nebels in den vordersten Bereichen abgeschieden und koalesziert an den Filterfasern zu größeren Tropfen. Diese Tropfen koaleszieren wiederum zu kanalartigen Strukturen, in welchen das Öl bis zur Filterrückwand transportiert wird. An der Rückwand drainiert das Öl in einem Film. Der Öltransport in Kanälen und in einem Film wird phänomenologisch im sog. Kanal-Film-Modell beschrieben.

In der Ölnebelfiltration lässt sich ein stationärer Zustand durch eine konstante Rate der Drainage definieren. Ist die lokale Ölverteilung in einem metastabilen Gleichgewicht mit der Gasströmung, so ändert sich auch der stationäre Druckverlust nicht mehr. Dieser setzt sich nach dem Kanal-Film-Modell aus einem Kanal- und einem Filmdruckverlust zusammen. Das in den Kanälen transportierte und im Film drainierte Öl entspricht annähernd der Ölanlieferrate. Diese ergibt sich als Produkt der Ölkonzentration und der Anströmgeschwindigkeit, das heißt gleiche Ölanlieferraten lassen sich unter Variation der Geschwindigkeit für unterschiedliche Ölkonzentrationen einstellen. Dabei stellt sich die Frage, ob neben der Anströmgeschwindigkeit die Ölanlieferrate oder die Ölkonzentration der geeignete Parameter für die entstehenden Kanal- und Filmdruckverluste und damit für den stationären Gesamtdruckverlust ist.

In dem Vortrag werden eigene Ergebnisse mit unterschiedlichen Ölanlieferraten präsentiert. Dabei wird auch auf die lokale Ölverteilung (Kanalanzahl und -durchmesser) bei einer konstanten Ölanlieferrate und variabler Ölkonzentrationen bzw. Geschwindigkeiten eingegangen. Des Weiteren wird der Beitrag der Rate auf die einzelnen Druckverlustkomponenten (Kanal und Film) betrachtet.

Regenerierbarer filternder Abscheider für Kleinfeuerungsanlagen

Thomas Lamingner, Sebastian Kolmanz, Gerd Mauschwitz

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

Technische Universität Wien, Getreidemarkt 9/166, 1060 Wien, Österreich

Zu den wesentlichen Emissionskenngrößen von Holzfeuerungen zählt der Partikelaustritt. Für neu installierte Holzfeuerungen sind daher strenge Emissionsgrenzwerte einzuhalten. Eine effiziente Partikelabscheidung ist oft nur durch zusätzliche Staubabscheider möglich. Ein Staubabscheider mit möglichst geringen Installations- und Betriebskosten und flexiblen Installationsmöglichkeiten sowie mit gleichzeitig hohem Abscheidevermögen von Stäuben und gegebenenfalls weiteren Luftschadstoffen (z. B. Kohlenstoffmonoxid) wäre wünschenswert.

Ein Staubabscheider bestehend aus einer regenerierbaren Filterschicht hätte im Vergleich zu den bisherigen Feinstaubreduktionssystemen signifikante Vorteile hinsichtlich einer dauerhaft zuverlässigen Funktionsfähigkeit, einer geringen Verschleiß- und Wartungsintensität und nicht zuletzt hinsichtlich geringerer Lebenszykluskosten. Als Filtermedium dient dabei eine Schicht von losem oder verdichtetem schüttfähigem Material. Das schüttfähige Material wird dabei aus einem Vorratsbehälter in einen definierten Abscheideraum zugeführt und durch konstruktive Maßnahmen (z.B. Förderschnecke) verdichtet und gefördert. Diese Filterschicht, die je nach Schüttgut und konstruktiver Ausführung eine gezielte Filterschichtstruktur aufweist, soll die Staubpartikel aus dem Rauchgaskanal möglichst effizient und bei einem möglichst geringen Druckverlust abscheiden. Die Erneuerung der Filterschicht kann durch Ansteuern der Förderschnecke in Kombination mit einer einfachen Druckverlustmessung über die Filterschicht automatisch geregelt werden.

Zur Untersuchung der Umsetzbarkeit eines Staubabscheiders mit regenerierbarer Filterschicht wurde ein Filterprüfstand gebaut. Dabei konnten erste Erfahrungen hinsichtlich Dosierung, Förderung und Abscheidevermögen von verschiedenen Schüttgütern unter Laborbedingungen gemacht werden. In diesem Beitrag werden wesentliche Untersuchungsergebnisse präsentiert und deren Auswirkungen für die Fertigung eines Prototyps dargelegt.

Entfernung von Teer aus Vergasungsgas

Dr.-Ing. Steffen Heidenreich

*Pall Filtersystems GmbH, Werk Schumacher Crailsheim
Zur Flügelau 70, D-74564 Crailsheim*

Synthesegas, das durch die Vergasung fester Ausgangsstoffe erzeugt wird, muss für die Weiterverarbeitung gereinigt werden. Im Wesentlichen ist das Synthesegas durch Flugasche, Ruß, Teer, Schwefel- und Stickstoffverbindungen verunreinigt. Die Menge an Verunreinigungen hängt dabei stark von dem verwendeten Vergasungsverfahren und der Zusammensetzung der Ausgangsstoffe ab - in der Regel werden vorwiegend Kohle oder Biomasse verwendet, die neben Kohlenstoff noch eine Vielzahl an anderen Bestandteilen enthalten.

Während bei der Vergasung von Kohle aufgrund der typischerweise sehr hohen Vergasungstemperaturen von bis zu 1500 °C nahezu kein Teer das Synthesegas verunreinigt, finden sich bei der Vergasung von Biomasse dagegen meist recht hohe Teergehalte im Synthesegas.

Die Entfernung von Teer stellt eines der Hauptprobleme bei der Biomassevergasung dar. Teerkondensate können zur Verblockung und zum Fouling von Rohrleitungen und Anlagenkomponenten, wie zum Beispiel von Filtern, Katalysatoren und Gasmotoren führen.

Im Rahmen des Vortrages wird ein Überblick über Möglichkeiten zur Entfernung von Teer aus Vergasungsgas gegeben. Es werden verschiedene Methoden und Entwicklungen vorgestellt sowie auf die besonderen Bedingungen und Anforderungen bei der Biomassevergasung eingegangen.

Adsorptive Aufreinigung von Rohgas aus der Biomassevergasung

J. Möllmer^{a)}, C. Arloth^{a)}, R. Gläser^{a)}, J. Hofmann^{a)}, U. Mikow^{a)}, M. Wecks^{a)},
M. Klemm^{b)}, A. Herrmann^{b)}

a) *Institut für Nichtklassische Chemie e.V., Leipzig*, b) *DBFZ Deutsches
Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, Leipzig*

Für die stoffliche und energetische Nutzung von ligninhaltiger Biomasse, die aufgrund ihrer Struktur nicht für die Biogaserzeugung eingesetzt werden kann, ist die Biomassevergasung eine vielversprechende Alternative. Bei der Vergasung von Holzhackschnitzeln wird ein Synthesegas erhalten, das als Hauptkomponenten Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan enthält. Dieses Rohgas kann in einem Blockheizkraftwerk zur Kraft-Wärme-Kopplung eingesetzt werden. Das ist jedoch nur ökonomisch, wenn eine nahezu vollständige Abwärmenutzung am Standort möglich ist.

Wesentlich interessanter ist jedoch die katalytische Umsetzung des Synthesegases zu Methan oder Methanol aber auch nach Fischer-Tropsch zu Kohlenwasserstofffraktionen, Benzin oder Diesel. Für den stabilen Betrieb der katalytischen Umsetzung ist eine hohe Gasreinheit erforderlich. Deshalb wurde auf der Basis einer Analyse in einer Biomassevergasungsanlage ein Konzept zur mehrstufigen Abtrennung von Teerbestandteilen, höheren Kohlenwasserstoffen sowie Schwefel- und Stickstoffhaltigen niedrig siedenden Verbindungen entwickelt und im Labor- und Technikummaßstab erprobt.

Das Konzept sieht vor, dass im ersten Schritt eine adsorptive Behandlung des Rohgases in einem Wanderbettadsorber erfolgt, bei der hochsiedende Komponenten ($\geq C_8$) abgetrennt werden. Die Vorschubgeschwindigkeit des Adsorbens wird durch eine geeignete Sensorik geregelt. Eine Regeneration der Adsorbentien dieser Stufe erfolgt nicht. Sie werden thermisch im Vergasungsprozess verwertet. Im zweiten Schritt werden aus dem Gas Benzol und Toluol adsorptiv entfernt. Hierfür wird ein regenerierbarer Adsorber mit einer hochwertigen, leistungsfähigen Aktivkohle eingesetzt. Anschließend erfolgt die Feinreinigung mit speziellen Filtern.

Die Materialauswahl für die Trennprozesse erfolgte auf der Basis der adsorptiven Eigenschaften wie Kapazität, Selektivität, Konkurrenzsorption, Regenerierbarkeit und Verdrängungseffekte sowie nach ökonomischen Gesichtspunkten.

Gas Permeability and Selectivity of Spin Casted Asymmetric Polymer Membranes

Bilal Haider, Oliver Jonescheit, Malte Kaspereit

*Institute of Separation Science & Technology, Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg*

Spin casting is a promising technique for the preparation of asymmetric polymer membranes. It facilitates uniformity of membrane thickness and coating layers.

In this work, asymmetric membranes with a porous bottom and a dense integral skin layer are synthesized by spin casting 25% (w/w) solutions of polysulfone and polyimide with the solvent *n*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) and non-solvents (either 10% glycerol or 15% ethanol). Afterwards, a phase inversion method is used for solvent displacement to produce an asymmetric flat sheet membrane. Finally, the membranes are spin coated with 5% PDMS solution in *n*-hexane to manipulate the selectivity and to seal potential defects. This results in membrane structures as shown in the figure.

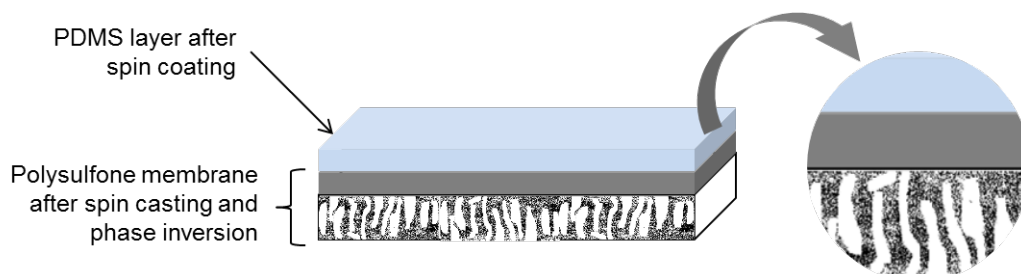


Fig. Asymmetric polysulfone membrane coated with PDMS

Single gas permeabilities of H₂, He, CO₂, CH₄ and N₂ are measured by the constant pressure method at room temperature and pressures from 1 to 20 bar. From these data, ideal selectivities of gas pairs are calculated. In addition, the real selectivity for a CO₂/CH₄ mixture in a ratio 30:70 was measured. The ideal selectivity of CO₂/CH₄ gas pair for uncoated polysulfone membranes is in the range of 6 to 8, while for coated membranes it varies between 20 and 30. The real selectivity for the CO₂/CH₄ mixture is about 50% lower than the ideal selectivity. An interesting observation is that the permeability of uncoated membranes increases with increasing pressure, while for coated membranes it does not change significantly.

Untersuchungen zur kryogenen Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe

M.Sc. F. Birkmann¹, PD Dr.-Ing. M. Luckas¹, Dr. rer. nat. C. Pasel¹, Prof. Dr.-Ing. D. Bathen^{1,2}, Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik, Universität Duisburg-Essen¹, Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA)², Duisburg, Deutschland

Die Abtrennung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe aus Gasen im Spurenbereich gewinnt zunehmend an Bedeutung, z.B. in Tanklagern, LNG-Terminals oder der Massentierhaltung. Die Adsorptionskapazität kommerziell verfügbarer Adsorbentien ist jedoch für eine wirtschaftliche Abtrennung unter Umgebungsbedingungen zu gering. Durch Absenken der Adsorptionstemperatur, wie es beispielsweise mittels Energieintegration bei der Rückverdampfung von flüssigem Erdgas möglich ist, kann die Kapazität der Adsorbentien gesteigert werden. Stoffdaten zur Adsorption bei Temperaturen deutlich unterhalb der Umgebungstemperatur sind jedoch nur in unzureichendem Maße vorhanden. Das Ziel dieses Projekts ist daher, fehlende Stoffdaten zu ermitteln, den Temperatureinfluss auf das Gleichgewicht und die Kinetik der Sorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen zu quantifizieren und ein Fenster für optimale Betriebsparameter festzulegen.

Hierzu werden in einem temperierten, kontinuierlich durchströmten Festbettadsorber Durchbruchkurven von Methan, Ethan, Ethen und Propan in Stickstoff an Aktivkohlen, Silicagelen und Zeolithen bei Temperaturen bis -50 °C aufgenommen. Mit Hilfe von Massenbilanzen werden Gleichgewichtsbeladungen berechnet und Adsorptionsisothermen abgeleitet. Eine Betrachtung der Kinetik erfolgt durch Simulation der Durchbruchkurven auf Basis eines Linear-Driving-Force-Ansatzes.

Kohlenstoffhaltige Adsorbentien zeigen eine höhere Adsorptionskapazität als die oxidischen Silicagele und Zeolithe. Zudem zeigt sich eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Adsorption. Bei einer Absenkung der Temperatur von 10 °C auf -30 °C kann die Kapazität für Methan und Propan bereits um den Faktor 3 und für Ethan um den Faktor 4 erhöht werden. Mit sinkender Temperatur kann eine Abflachung der Durchbruchkurven beobachtet werden, was auf eine langsamere Kinetik hinweist.

Separation of pseudo-ternary mixtures: Triangle theory for 8-Zone Simulated Moving Bed Chromatography

Francisco Vitor Santos da Silva^a and Andreas Seidel-Morgenstern^{a,b}, ^aMax Planck Institute for Dynamics of Complex Technical Systems, ^bOtto von Guericke University Magdeburg, Magdeburg, Germany

Chromatography is a powerful technology for the resolution of compounds difficult to separate. However, its use as a preparative technique was often limited due to the high costs associated with solvent consumption and packing materials [1]. This has changed in the last decades and the application of chromatography for production scale separation has attracted increasing interest, which can also be attributed to the availability of counter-current operation modes, such as the Simulated Moving Bed (SMB) [2]. However, as initially devised, SMB can only separate mixtures into two fractions, which eventually led to the development of several process variants, one of which being the 8-zone SMB [3-5].

Considering the equivalence between 8-zone SMB and the idealized 8-zone True Moving Bed (8-zone TMB) process, initial studies revealed that, when operated in the linear concentration range, 8-zone SMB does not allow complete separation of the feed into three fractions [5, 6]. However, later studies based on more physically realistic mathematical models [3, 4] showed that 8-zone SMB actually has a significantly better separation performance than 8-zone TMB, which is caused by its dynamic nature. In the present work, the equilibrium theory was used to model 8-zone SMB. The approach developed led to the adjustment of the triangle theory to the 8-zone SMB, which can be used for the choice of flow regimes that successfully separate ternary or pseudo-ternary mixtures.

- [1] G. Guiochon, A. Felinger, D.G.G. Shirazi, Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography, Elsevier Science, 2006.
- [2] C.B. Ching, D.M. Ruthven, K. Hidajat, Chemical Engineering Science, 40 (1985) 1411-1417.
- [3] J. Nowak, D. Antos, A. Seidel-Morgenstern, Journal of Chromatography A, 1253 (2012) 58-70.
- [4] G. Agrawal, Y. Kawajiri, Journal of Chromatography A, 1238 (2012) 105-113.
- [5] L.C. Kessler, A. Seidel-Morgenstern, Journal of Chromatography A, 1126 (2006) 323-337.
- [6] A. Nicolaos, L. Muhr, P. Gotteland, R.M. Nicoud, M. Bailly, Journal of Chromatography A, 908 (2001) 71-86.

Towards improved anaesthetics: Separation of isoflurane enantiomers using in-house packed chromatographic columns

Ivana Mutavdžin¹, Thomas Munkelt², Andreas Seidel-Morgenstern^{1,2};

¹Max Planck Institute for Dynamics of Complex Technical Systems, Magdeburg, Germany, ²Otto von Guericke University, Institute of Process Engineering, Magdeburg, Germany

Chiral inhalation anaesthetics isoflurane, desflurane and enflurane are nowadays synthesized and applied to patients in the racemic form. Knowing that anaesthesia is one of the leading causes of the complications during surgery, it requires further improvements. Several studies indicate better pharmacological and toxicological properties of one enantiomer compared to the racemate, and therefore, for deeper investigations, it is of considerable importance to develop methods that would provide efficient separation of the single components. For that purpose chiral gas chromatography has shown to be one of the most suitable methods.

In our work we studied the enantiomer separation of isoflurane using the chromatographic columns packed with stationary phase which is based on modified γ -Cyclodextrin [1] dissolved in polysiloxane [2] and coated on porous glass beads [3]. Measured elution profiles were used for calculation of adsorption isotherm parameters. We will present the application and validation of an inverse method that can serve as a powerful tool for quick estimation of the isotherms of two components using only experiments performed with their mixture. Experiments were followed by simulation studies providing process performance criteria for isoflurane separation in the initially used columns, as well as prediction of these criteria for a larger process scale. Performed scale-up tests were then further experimentally validated. It was shown that the separation is feasible and can be successfully applied for production of sufficient amounts of pure enantiomers for further medical examination.

[1] König et. al. Journal of High Resolution Chromatography, 12 (11), 732-738 (1989)

[2] Schurig (ed.), Differentiation of Enantiomers I. Springer (2013)

[3] Munkelt et. al. Chemie Ingenieur Technik, 85 (11), 1686-1693 (2013)

Adsorption on aerogels: overview of applications and thermodynamic study by supercritical fluid chromatography

Pavel Gurikov, Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg, Deutschland;

Irina Smirnova, Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg, Deutschland

Having extremely high specific surface, large pore volume and open pore structure, aerogels have been recognized as thermal insulators, effective adsorbents, energetic materials, carrier for active compounds and in many other fields. One important way to impart new quality to aerogels is adsorption on their surfaces or crystallization in their pores from supercritical solution. Rational implementation of these processes requires a measure of adsorption interaction between aerogel backbone and a solute.

In this work packed column supercritical fluid chromatography (SFC) was used to measure retention of several organic solutes on aerogels. Both inorganic (silica) and organic (alginate) aerogel microspheres were prepared and packed into a column to be used as stationary phases. Model compound (naphthalene) and drugs (ketoprofen, beclometasone and others) were used as solutes. Supercritical carbon dioxide and its mixtures with modifier were used as mobile phases.

The van't Hoff analysis was used to derive enthalpy and entropy of adsorption from the retention data. Temperature and pressure of the mobile phase were varied as to reveal influence of the mobile phase density on the adsorption equilibrium. Adsorption from sc-CO₂/modifier mixtures is viewed as a competitive process where solute adsorbs both on free active sites and those occupied by modifier. A mixed retention model was formulated and used to interpret retention behavior. This model allows to estimate enthalpy and entropy of adsorption of the solute from pure sc-CO₂ using retention from sc-CO₂/modifier mixtures.

These results are discussed and compared with data available for xerogels, active carbon and commercial stationary phases. Comparison indicates that in contrast to adsorbents with lower specific surfaces, adsorption on aerogels can be in certain cases controlled by changing fluid density. Relation between loading and adsorption quantities is also discussed.

Adsorption of Small Hydrocarbons in ZIF-8, ZIF-9 and ZIF-71: A Molecular Simulation Study

Bendt, Stephan¹; Hovestadt, Maximilian²; Döpken, Merle¹; Paula, Carolin²;

Böhme, Ulrike²; Hartmann, Martin²; Keil, Frerich J.¹,

*¹Institute of Chemical Reaction Engineering, Hamburg University of Technology,
Hamburg, Germany,*

*²Erlangen Catalysis Resource Center (ECRC), University of Erlangen-Nürnberg,
Erlangen, Germany*

One of the most difficult separation problems to date is the olefin/paraffin separation which is realized in practice by the energy intensive cryogenic distillation. Provided an optimal adsorbent is given, adsorption processes have the potential to reduce the energy demand of this separation problem. Zeolitic imidazolate frameworks¹ (ZIFs), a sub-class of metal-organic frameworks (MOFs) resembling zeolite topologies, have been found to be promising materials. One of the most studied structures for this separation problem is ZIF-8, which has been successfully tested in fixed beds^{2,3} and membrane process⁴. By today investigations on ZIF-9 and ZIF-71 are scarce.

Molecular simulation techniques provide a toolbox to investigate adsorption and diffusion effects on the molecular level.

In this study, adsorption properties of ethane, ethylene, propane, and propylene in ZIF-8 ZIF-9 and ZIF-71⁵ are investigated by Monte Carlo (MC) simulations. Adsorption properties, e.g. Henry coefficients and isosteric heat of adsorptions and residence probabilities are determined and adsorption sites are identified. Pure component and mixture adsorption isotherms are calculated and compared to experimental data. The results from the single component isotherms indicate gate-opening and breathing effects in all structures due to the lattice flexibility. While the agreement between simulation and experiment is decent for ZIF-8 and ZIF-71 meaning that the flexibility is not as pronounced, its influence on ZIF-9 is stronger. Thus, the MC simulations cannot predict the isotherms in that crystal accurately.

References:

- 1 Park, K.; Ni, Z.; Cote, J.; Choi, R.; Huang, R.; Uribe-Romo, F.; Chae, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *103*, 10186-10191.
- 2 Bux, H.; Chmelik, C.; Krishna, R.; Caro J. *Mem. Sci.* **2011**, *369*, 284-289.
- 3 Böhme, U.; Paula, C.; Marthala, V. R. R.; Caro, J.; Hartmann, M. *Chem. Ing. Tech.* **2013**, *85*, 1-8.
- 4 Mundstock, A.; Böhme, U.; Barth, B.; Hartmann, M.; Caro J. *Chem. Ing. Tech.* **2013**, *11*, 1694-1699
- 5 Morris, W.; Leung, B.; Furukawa, H.; Yaghi, O. K.; He, N.; Hayashi, H.; Houndonougbo, Y.; Asta, M.; Laird, B. B.; Yaghi, O. *M. J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11006-11008

Kinetische und gleichgewichtsbasierende Untersuchungen zur adsorptiven Luftzerlegung an Kohlenstoffmolekularsieben

*J. Guderian, FH Münster, Steinfurt/Deutschland und CarboTech AC GmbH, Essen;
A. Möller, R. Eschrich, C. Reichenbach, D. Klank Quantachrome GmbH & Co. KG,
Odelzhausen/Deutschland*

Die adsorptive Luftzerlegung hat sich zu einem der wichtigsten thermischen Trennverfahren zur Herstellung von Stickstoff und Sauerstoff aus Luft etabliert und hat insbesondere bei der dezentralen Versorgung mit Stickstoff und sauerstoffhaltigen Gasmischungen eine immense Bedeutung erlangt. Bei der Trennung wird sowohl von der präferentiellen Gleichgewichtssorption einzelner Komponenten einer Gasmischung als auch von der molekulspezifischen Sorptionskinetik Gebrauch gemacht. Die auf Adsorptionsvorgängen beruhende Trennung von Stickstoff, Argon und Sauerstoff basiert im Fall von Kohlenstoffmolekularsieben (CMS) vornehmlich auf einem kinetischen Effekt.

Nach einer volumetrischen Bestimmungsmethode wurden zunächst die Reinstoffisothermen von Argon, Sauerstoff und Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen an einem CMS ermittelt. Anschließend wurden die Durchbruchkurven der einzelnen Gase nach einem dynamischen Messprinzip bestimmt, wobei neben Druck und Temperatur auch die Strömungsgeschwindigkeiten variiert wurden. Ausgehend von diesen kinetischen und gleichgewichtsbasierenden Untersuchungen ließen sich die Durchbruchkurven von Mehrkomponenten-Gasgemischen simulieren und mit dem experimentell bestimmten Durchbruchverhalten vergleichen.

Theoretical and experimental investigation of adsorber dynamics in gas separations

Jürgen Vargas Schmitz, Martin Kriesten, Maximilian Hovestadt, Martin Hartmann, Malte Kaspereit. Friedrich-Alexander University of Erlangen-Nuremberg

Rigorous design of gas adsorption processes requires appropriate mathematical process models that accurately describe the dynamic behaviour of the adsorber. Scope of this contribution is to investigate the role and magnitude of different effects on the dynamic behaviour of gas adsorbers for two model systems. For this purpose, breakthrough curves measured under different conditions are compared to simulations using different models. The results are used to design PSA experiments. For the first problem, the separation of N_2/CO_2 on activated carbon, adsorption isotherms are determined using a magnetic suspension balance. Breakthrough curves are measured on a single bed of a PSA plant (250 mL, PSA-1000, L&C Science and Technology) for varying composition, pressure, flow rate, and external temperature control. The results are compared to numerical simulations.

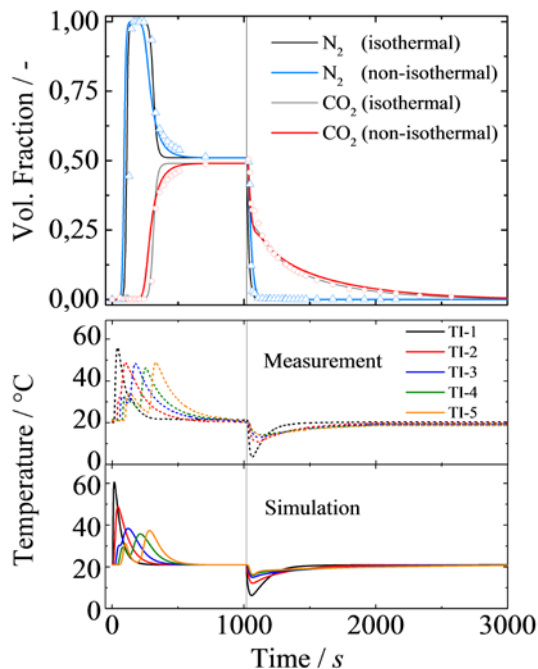


Figure 1. CO_2/N_2 breakthrough curve with temperature profiles and simulation

Figure 1 reveals that a fair to excellent agreement can be achieved depending on the modelling approach. Heat transfer effects are highly relevant given the non-isothermal conditions of the adsorber. We also find that competitive effects must be accounted for. Importantly, it can be shown that these are related not only to competitive adsorption, but also to the interdependence of the partial pressures. Another relevant finding is that also the back pressure regulator of the PSA setup must be modelled to obtain a realistic representation of the system's dynamics. Based on the results, PSA experiments are designed which deliver N_2 of high purity.

In addition to the above, a similar study is presented for the separation of olefins and paraffins on a zeolitic imidazolate framework (ZIF). In contrast to the previous case this separation is controlled here by both, the adsorption equilibrium and kinetics.

Identifikation der Einflussfaktoren bei der Adsorption von Wasser in einem SAPO 34 – beschichtetem Aluminiumschwamm

Sven Bruckner¹; Thomas Demmer¹; Markus Ganswind¹, Robert Bosch GmbH, Renningen; Prof. Dr. Ing. D. Bathen, Universität Duisburg-Essen, Deutschland

Einleitung

Das Heizen und Klimatisieren beansprucht einen bedeutenden Teil am Weltenergieverbrauch. Die aktuellen Kompressionskälteanlagen in Kraftfahrzeugen benötigen elektrische Energie und verursachen damit zusätzlich erhebliche CO₂ Emissionen. Ein Ansatz zur Reduzierung des Gesamtenergieverbrauchs und der Emissionen ist der teilweise Ersatz der Kompressionskälteanlagen mithilfe einer thermisch angetriebenen Adsorptionskältemaschine mit Wasser als Arbeitsmittel und einem auf einer Schwammstruktur aufgetragenen Adsorbens.

Die Fortschritte in der Entwicklung der Adsorbentypen und den Fertigungstechnologien der Trägerstrukturen verbessern den Wärme- und Stofftransport innerhalb des Systems beachtenswert. Für eine optimale Auslegung des Wärmeübertragers sind daher die für einen bestimmten Arbeitsbereich relevanten Adsorptionsisothermen, das Oberflächen zu Volumenverhältnis, der Druckverlust und die gekoppelten Wärme- und Stofftransporteigenschaften zu analysieren.

Die Qualität der thermischen Ankopplung und der Dampfzugänglichkeit kann bei geläufigen Adsorptionsisothermen über die Vermessung der Adsorptionskinetik bestimmt werden. Deren experimentelle und simulative Untersuchung steht im Mittelpunkt dieser Arbeit.

Die Herausforderung besteht in der starken Überlagerung von Wärme- und Stofftransportvorgängen in schwammförmigen Trägerstrukturen, die eine allein auf experimentellen Untersuchungen beruhende Identifikation der Transportparameter unmöglich macht und somit eine zusätzliche numerische Beschreibung der Transportvorgänge erfordert. Die Kenntnis der Transportparameter soll langfristig das Design idealer thermisch angetriebener Adsorptionskältemaschinen ermöglichen.

Adsorptive Separation of Olefin/Paraffin Mixtures with ZIF-4

Maximilian Hovestadt, Ulrike Böhme, Carolin Paula, Martin Hartmann,

Erlangen Catalysis Resource Center,

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 3, 91058 Erlangen

The separation of gaseous hydrocarbon mixtures is one of the most critical steps for the production of ethene and propene, two of the most important basic chemicals. This separation is done by cost- and energy-intensive low temperature distillation. Alternative process strategies could be membrane separation and pressure swing adsorption (PSA) employing sufficiently selective and not too expensive porous materials. Metal organic frameworks (MOFs) [1] have shown their potential towards this challenge. In particular ZIFs, e.g. ZIF-7 and ZIF-8 [2-5] show favorable adsorption of the paraffin over the olefin, which is beneficial for the removal of alkanes from a mixture containing mainly the olefin. Another interesting member of the ZIF family that exhibits similar favorable adsorption properties is ZIF-4.

ZIF-4 was synthesized as described in literature [6] and characterized with XRD, nitrogen sorption and NMR spectroscopy. Moreover pure component adsorption isotherms as well as mixture breakthrough curves (Figure 1) were determined at 293 K for olefins and paraffins. Both experiments showed a favorable adsorption of the paraffin over the olefin, which renders ZIF-4 an inter-

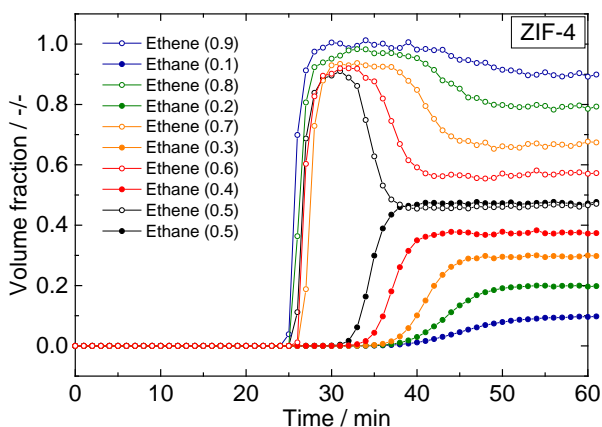


Figure 1: Breakthrough curves of ethane and ethene at different compositions, $T= 293\text{ K}$ and $\dot{V}= 1\text{ ml}_n/\text{min}$.

esting material for purification by adsorptive separation processes. The breakthrough experiments indicate that it is possible to continuously separate ethylene or propylene from industrial feed mixtures (with high olefin content) as evident from PSA experiments performed in a 2-bed setup.

References

1. Z. R. Herm, E. D. Bloch and J. R. Long, *Chem. Mater.* **2013**, 26, 323-338.
2. B. Chen, Z. Yang, Y. Zhu and Y. Xia, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 16811-16831.
3. C. Gücüyener, J. van den Bergh, J. Gascon and F. Kapteijn, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17704-17706.
4. U. Böhme, B. Barth, C. Paula, A. Kuhnt, W. Schwieger, A. Mundstock, J. Caro and M. Hartmann, *Langmuir* **2013**, 29, 8592-8600.
5. U. Böhme, C. Paula, V. R. Reddy Marthala, J. Caro and M. Hartmann, *Chem. Ing. Tech.* **2013**, 85, 1707-1713.
6. K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, 103, 10186-10191.

Nitric oxide storage and release behavior of amino-functionalized metal-organic frameworks

Katharina Peikert^{a,b}, Frank Hoffmann^a, Russell E. Morris^b, Michael Fröba^a,

^a *Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 20126 Hamburg, Germany*

^b *EaSTChem School of Chemistry, University of St. Andrews, Purdie Building, St. Andrews KY16 9ST, United Kingdom*

Metal-organic frameworks (MOFs) are solid state inorganic-organic materials which have attracted much attention during the past decade as they have shown excellent performance in applications like gas storage and separation, catalysis, sensing, and drug delivery. So far, two ways of using MOFs as NO storage and release materials have been developed. On the one hand NO can be adsorbed at the so-called coordinatively unsaturated metal sites of the inorganic clusters. On the other hand diazeniumdiolates (NONOates) can be formed inside the MOF if the ligands contain amino functionalities: two molecules of NO react with one primary or secondary amine group to form an ionic NONOate. In both cases NO can be released again on contact with water.

In this work, we present the synthesis and characterization of five amino-functionalized HKUST-1 derivatives (UHM-30,^[1] and UHM-36 to UHM-39,^[2] UHM: University of Hamburg Materials) as well as five MOFs which are based on amino-functionalized tetracarboxylic ligands (UHM-41, UHM-44 to UHM-47). We show how these new materials interact with NO and how the amine groups influence the NO storage capacity and release performance of these MOFs.

[1] K. Peikert, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11196.

[2] K. Peikert, L. J. McCormick, D. Cattaneo, M. J. Duncan, F. Hoffmann, A. H. Khan, M. Bertmer, R. E. Morris, M. Fröba, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, 216, 118 - 126.

Experimental study and numerical modelling of a microscopic level charge transport in highly resistive dust layers

A. Vora¹ and U. Riebel¹

¹Chair of Particle Technology, Brandenburg University of Technology Cottbus-Senftenberg, 03046 Cottbus, Germany

Understanding current transport mechanisms through highly resistive dusts and powders is fundamental, among others, for electrostatic precipitation, for avoiding dust explosions and for electrostatic bulk flow valves. In electrostatic precipitation, a back corona forms in case of dust resistivities above 10^{11} ohm-cm causing dramatical reduction in separation efficiency.

Experiments show that the properties of highly resistive dusts contacted with electrodes are remarkably non-ohmic and are in various aspects similar to those of electrets and semiconductor materials. The resistivity of dust layers shows extremely strong time effects and is strongly dependent on the dust layer thickness and on the injected current density. The current transport occurs by the injection of excess charges of both polarities. Moreover, the injection of excess charges leads to high excess charge densities and induces strong electrostatic fields. The dependence of dust resistivity on layer thickness and current density can be explained as result of space charge limited current in analogy to semiconductor and electret theory. Time effects are a result from charge carrier immobilization (due to trapping in deep and shallow traps) in combination with space charge limited conduction.

A numerical model for current transport through dust layers is based on electret and semiconductor theories. The model uses an effective medium approach and takes into account the continuity equations for each charge carriers' fluxes (electron and hole). It also accounts for the injection of charges into the dust layer from electrodes (thermionic-field emission), drift and diffusion of the injected excess charge carriers and different sources of their generation and losses in bulk material. The electrical fields affected by temporal and spatial variations of injected space-charges in the system are computed by Poisson's equation which is coupled with the continuity equations.

Altogether, the effective medium approach model allows to describe time-dependent current density in a wide range of time (seconds to hours) and field strength (1 kV/cm to 40 kV/cm).

Keywords: Dust resistivity, Electret, Space charge limited current, electron and hole, charge injection

Elektret ähnliche Eigenschaften von hochohmigen Stäuben

Damian Pieloth, Philipp Schubert, Markus Thommes,

TU Dortmund, Lehrstuhl für Feststoffverfahrenstechnik, Dortmund/Deutschland

Von den hochohmigen Stäuben ist schon länger bekannt, dass ihr spez. Staubwiderstand keine ausschließliche Materialkonstante ist: Mit einer höheren Stromdichte in der Staubschicht nimmt der spez. Staubwiderstand ab. In jüngerer Zeit wurden weitere Phänomene entdeckt. [1, 2] Der spez. Staubwiderstand hängt von der Höhe der Staubschicht ab. Zudem wird der spez. Staubwiderstand mit der Verweilzeit im elektrischen Feld einer Koronaentladung größer.

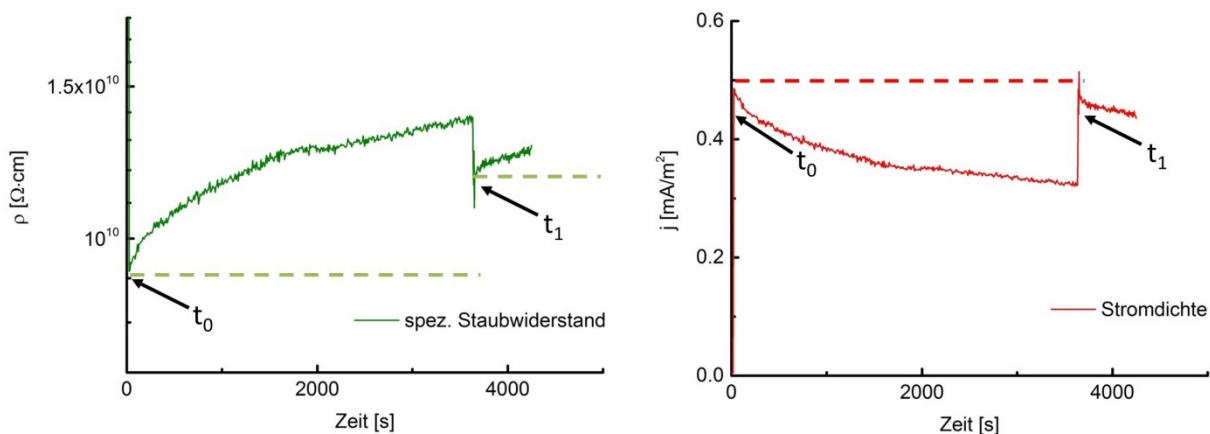


Abbildung 1a (links) und 1b (rechts): Abhängigkeit des spez. Staubwiderstands ρ von der Verweilzeit t im elektrischen Feld einer Koronaentladung (1a), der Berechnung von ρ zugrundeliegende Stromdichte j (1b).

Die oben genannten Eigenschaften sind von augenscheinlicher Relevanz für die Auslegung und den Betrieb von Elektrofiltern. Beispielsweise verweilen gerade die im wichtigen letzten Feld eines Elektrofilters niedergeschlagenen Stäube dort länger bevor sie beim Erreichen bestimmter Schichtdicke abgeklopft werden. Vorgestellt werden zeitlich hochaufgelöste Messungen des spez. Staubwiderstands in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur und Feuchte. Ziel der Untersuchungen ist unter anderem die Vorhersage des sog. Rücksprühens.

[1] Riebel U., Aleksin Y., Vora A., Das elektrische Verhalten hochohmiger Stäube, Chemie Ingenieur Technik, 85 (3), 235 - 244.

[2] Pieloth D., Walzel P., Wiggers H., Influence of Thermodynamic, Material and Bulk Properties on Electrical Resistivity of Particle Layers, Chem. Eng. Technol., 34 (7), 1 - 9.

Bereitstellung einer Nanopartikel-Dispersion aus der Gasphasensynthese durch Elektrophorese

Achim Hugo, Sabine Kreckel, Stefan Haep

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V., Duisburg

Die Gasphasensynthese liefert vielfältige synthetische Nanopartikel mit spezifischen Eigenschaften. Für viele kommerzielle Anwendungszwecke ist es erwünscht, diese unmittelbar und in kontinuierlicher Prozessführung nahezu vollständig in die flüssige Phase zu übertragen. Eine besondere Herausforderung stellt dabei die Vermeidung der Partikelagglomeration während des Abscheideprozesses und gezielter Überführung in die Suspension dar.

Diesbezüglich wurden im Rahmen eines Forschungsvorhabens der industriellen Gemeinschaftsforschung unterschiedliche Abscheideprinzipien auf ihre Effizienz hinsichtlich einer Dispersionsbereitstellung untersucht. Eine Abscheidung von Partikeln durch elektrische Kräfte kann dabei grundsätzlich als geeignet angesehen werden, wobei vor dem Hintergrund der vorliegenden Fragestellung eine gezielte quantitative Abscheidung in einer Flüssigkeit gewährleistet sein sollte.

Diesbezüglich wurden Platten- als auch Zylinderkondensator-Konfigurationen auf ihre Einsatzmöglichkeiten geprüft. Die Bewertung der Leistungsfähigkeit der Prozesse findet anhand von Messung der Partikelanzahl- und Größenverteilungen sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase statt. Ergänzende Analysemethoden wie Zetapotential- und BET-Messungen ermöglichen die Charakterisierung der erhaltenen Suspensionen bezüglich Agglomerationseffekten.

Im Beitrag werden die abschließenden messtechnischen Untersuchungsergebnisse zur Effektivität der elektrophoretischen Partikelabscheidung vorgestellt und vor dem Hintergrund ihrer technischen Anwendung im Vergleich zu ebenfalls untersuchten Kondensationseffekten und der thermophoretischen Abscheidung diskutiert.

Die durchgeführten Untersuchungen konnten zeigen, dass mit dem untersuchten Elektroabscheider eine quantitative Abscheidung der in der Gasphase vorhandenen Partikel möglich ist. Die gemessene Größenverteilung der Partikel in der Fluidphase lag dabei in der gleichen Größenordnung wie im gasgetragenen Aerosol.

Einfluss der Betriebsstoffqualität auf die Funktion kombinierter Abgasnachbehandlungssysteme dieselmotorischer Nutzfahrzeugmotoren

*PD Dr.-Ing. habil. Achim Dittler & Prof. Dr.-Ing. Uwe Gärtner,
Daimler AG, Stuttgart, Deutschland*

Zur Einhaltung der gegenwärtig in Westeuropa geltenden Euro-VI-Emissionsgrenzwerte für schwere Nutzfahrzeuge werden heute sogenannte „kombinierte Abgasnachbehandlungssysteme“ eingesetzt. Sie bestehen im Wesentlichen aus der Kombination eines Oxidationskatalysators, eines Partikelfilters und eines SCR-Katalysators. Diese Komponenten sind im Betriebszustand unterschiedlichen Gaszusammensetzungen und Temperaturen ausgesetzt, wodurch die Systeme in Ihrer Funktionalität beeinflusst werden.

In einer weltweiten Betrachtung erkennt man, dass die Euro-VI-Gesetzgebung noch längst nicht in allen Regionen der Welt Einzug gehalten hat. Vor diesem Hintergrund werden in diesem Beitrag die Einflüsse der Qualität verwendeter Betriebsstoffe des Motors (Dieselkraftstoff, Motoröl, AdBlue) auf das Betriebsverhalten der unterschiedlichen Abgasnachbehandlungskomponenten mit zunehmender Betriebsdauer aufgezeigt und erläutert. Alterungsphänomene werden erörtert und geeignete Strategien zur Vermeidung bzw. Verlangsamung der Alterungsprozesse diskutiert.

Zusammenfassend wird gezeigt, dass die erfolgreiche Anwendung eines kombinierten Abgasnachbehandlungssystems die Verfügbarkeit bestimmter Betriebsstoffqualitäten zwingend erfordert. Ohne schwefelarmen Dieselkraftstoff nach DIN EN590 , aschearmes Motoröl und AdBlue nach DIN 70070 ist die Einführung einer solchen Abgasnachbehandlungstechnologie extrem herausfordernd, wenn nicht gar bezüglich einer dauerhaltbaren Funktion unmöglich.

Hocheffiziente Sorbentien auf Aktivkohlebasis und geeignete temperaturfeste Matrices für Feinreinigungsstufen zur Abtrennung von gasförmigen Quecksilberspezies aus Abgasen

Margot Bittig, Achim Hugo, Dirk Jarzyna, Bianca Oeffling, Stefan Haep;

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V., Duisburg

Die Emission von Quecksilber insbesondere auch aus Verbrennungsanlagen aller Art hat zu weltweiten Anstrengungen geführt, Quecksilber gezielt abzuscheiden und so die Emissionen in die Atmosphäre sowie den Eintrag in Gewässer deutlich zu mindern. Im Rahmen der EU-Quecksilberstrategie ist langfristig eine Verschärfung der gesetzlichen Grenzwerte und sind damit höheren Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Abgasreinigungsanlagen zu erwarten. Die aktuell in Deutschland hinter Verbrennungsprozessen installierten Abgasreinigungsanlagen wie Flugstromverfahren verfügen über nur geringe Auslegungsreserven und haben keine Pufferkapazitäten, um Schadstoffspitzen abzufangen bzw. zu glätten.

Ziel eines von einem Industriepartner und IUTA durchgeführten Forschungsvorhabens war die Entwicklung hocheffizienter Sorbentien auf Aktivkohlebasis und geeigneter temperaturfester Matrices für die Rückhaltung von Quecksilberspitzen zum Einsatz als nachrüstbare Feinreinigungsstufe hinter bestehenden Filteranlagen. Die Entwicklung entsprechender staubfreier Sorbentien ist gelungen. Als Imprägnierung stehen sowohl eine geschwefelte als auch eine iodierete Variante zur Verfügung. Die Schüttungen zeigten erwartungsgemäß sehr gute Adsorptionskapazitäten. Dabei ist die gewünschte Adsorptionsleistung über die Schütthöhe gut anpassbar. Verschiedene durchströmbare Produkte wurden vergleichend untersucht. Hinsichtlich der Anwendung aller Zielkriterien zeigte eine Schaummatte mit eingearbeitetem Adsorbens-Material in Laboruntersuchungen die besten Ergebnisse, welche im Feldtest an einer Verbrennungsanlage bestätigt werden konnten. Auf Basis der Versuchsergebnisse ergeben sich die Optionen, die Filtermatte hinsichtlich Imprägnierung und Mehrfachlagen zu optimieren.

Im Vortrag werden die Entwicklungsarbeiten und Ergebnisse von Labor- und Feldversuch vorgestellt.

Untersuchung der Einflussparameter auf die Absorption von SO₂ in Meerwasser an einer Minifüllkörperkolonne und einer Technikumskolonne

Verena Wolf, Sandro Pesendorfer, Karim Khodier, Markus Lehner, Montanuniversität Leoben, Leoben/Österreich;

In fossil-betriebenen Kraftwerken, welche sich an der Küste befinden, kann für die Rauchgasentschwefelung Meerwasser verwendet werden, wie dies auch in den letzten Jahren bereits erfolgreich praktiziert wird. Auf Grund der immer strikteren Vorgaben werden auch immer mehr Schiffe mit Rauchgasreinigungsanlagen ausgestattet, welche auch mit Meerwasser als Absorbens betrieben werden können. Da es auf den Schiffen nur ein begrenztes Platzangebot für Rauchgaswäscher gibt, ist es notwendig diese sehr effizient zu gestalten. Füllkörper und Packungskolonnen sind hierfür sehr vielversprechend, da sie eine große Oberfläche zur Interaktion zwischen den beiden Phasen bereitstellen.

Darüber hinaus ist bei der Rauchgasentschwefelung auf Schiffen auch die unterschiedliche Zusammensetzung des verwendeten Meerwassers als Absorbens, welche sich je nach geographischer Position des Schiffes stark unterscheiden kann, ebenfalls zu berücksichtigen. Aus diesem Grund wurden die Einflüsse von Salzfracht, Alkalinität und Temperatur auf das Abscheideverhalten zuerst in einer Minifüllkörperkolonne im Labor untersucht. Ebenfalls werden die Einflüsse unterschiedlicher Salzzusammensetzungen auf die SO₂-Absorptionsfähigkeit von Meerwasser dargestellt. Einige ausgewählte Versuchspunkte werden weiterführend an einer Technikumspackungskolonne (DN450) wiederholt, um die Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf industrielle Größen sicherstellen zu können. Der Vortrag stellt die Labor- und Technikumsergebnisse vor.

HVAC – a wide range of applications preparing for future demands

I. Poljak, T. Carlsson, M. Johnsson

MANN+HUMMEL VOKES AIR AB, Svenljunga, Sweden

HVAC – Heating, ventilation and air conditioning is the technology of providing conditioned and clean air. It has a wide range of applications from clean air for office or public buildings or even clean rooms to industrial applications such as off-shore, gas turbine or manufacturing processes. Depending on the application segment different product set ups and filtration classes according EN779: 2012 come into consideration to provide the needed air quality. Besides the filtration classification two parameters getting more into the focus: the energy consumption of such systems and the removal of particulate matter in accordance with guidelines from WHO or EU [1], [2].

An overview of the wide range of applications for HVAC filters will be given as well as an introduction to the change of filter classification based on particulate matter removal.

[1] WHO Air Quality Guideline 2005

[2] EU Directive 2008/50/EG

Bestimmung der Abscheideeffizienz von RLT-, HEPA- und ULPA- Filtern gegenüber Nanopartikeln ≥ 5 nm

*Christof Asbach¹, Wolfgang Mölter-Siemens¹, Ana Maria Todea¹, Andre Schmitz²,
Frank Schmidt²*

¹ *Institut für Energie- und Umwelttechnik, Bereich Luftreinhaltung & Filtration, 47229
Duisburg*

² *Universität Duisburg-Essen, Lehrstuhl für Nanopartikel- Prozesstechnik, 47057
Duisburg*

Luftgetragene Nanopartikel können sowohl für die Gesundheit von Menschen als auch für Produkte schädlich sein. So haben epidemiologische und toxikologische Studien gezeigt, dass sehr kleine Partikel eine höhere inflammatorische Wirkung zeigen als größere Partikel derselben Massendosis. Aktuelle Computerprozessoren werden mit einer Strukturgröße von 14 nm produziert, wobei die weitere Verkleinerung bereits absehbar ist. Bei der Herstellung derartiger Halbleiterchips in entsprechenden Reinräumen können bereits einzelne Partikel mit Größen von etwa der halben Strukturgröße Schäden anrichten, sodass der Eintrag derartiger Partikel in den Reinraum verhindert werden müssen. Die Untersuchung der Abscheideeffizienz von RLT-, HEPA- und ULPA Filtern ist also sowohl für die Industrie als auch für Verbraucher von vielseitigem Interesse.

In der vorgestellten Arbeit werden sowohl Filtermedien als auch konfektionierte Filter im Hinblick auf ihre Abscheidung von Partikeln bis hinunter zu 5 nm untersucht. Die Effizienzprüfung an Medien erfolgt mit dem Standard Testaerosol DEHS gemäß DIN EN 1822 sowie mit Graphit-, Kupfer- und Silbernanopartikeln. Für die Untersuchung der konfektionierten Filter kommt ein modifizierter Prüfstand gemäß EN 779 zum Einsatz. Hier wird als Testaerosol NaCl aus einem Flammgenerator verwendet, der Partikel mit Größen zwischen 4 und 50 nm in schmaler Verteilungsbreite (in der Regel $\sigma_g \approx 1,3$, also quasi-monodispers) bereitstellt, das selbst bei Volumenströmen von $>4.000 \text{ m}^3/\text{h}$ noch Konzentrationen um 10^7 1/cm^3 aufweist, und so eine Untersuchung auch hocheffizienter Filter erlaubt. Die experimentellen Aufbauten sowie die Messstrategie werden präsentiert und anhand von Ergebnissen diskutiert.

Das IGF-Vorhaben 18314N der Forschungsvereinigung Umwelttechnik wird über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Kombinierte Abscheidung von partikulären und gasförmigen Emissionen aus Biomassefeuerungen in precoatierten Gewebefiltern

Friedrich Prill, Sascha Schiller, Hans-Joachim Schmid

Lehrstuhl für Partikelverfahrenstechnik, Universität Paderborn

Durch den vermehrten Einsatz von wirtschaftlich interessanten Biomassebrennstoffen, wie Stroh oder Miscanthus, steigt der Anteil an Schadstoffen in der Atmosphäre kontinuierlich an. Bei der Verbrennung der Brennstoffe entstehen neben Feinstaub auch schädliche, gasförmige Emissionen, wie z. B. Chlorwasserstoff (HCl). Es ist daher zu erwarten, dass zukünftig auch gasförmige Emissionen aus kleinen und mittleren Feuerungsanlagen reglementiert werden. Mit den am Markt verfügbaren Abscheidern für Biomassefeuerungsanlagen können gasförmige Bestandteile, wie HCl oder SO₂, nicht gezielt abgeschieden werden.

Aus diesem Grund wird im Rahmen eines Kooperationsvorhabens zusammen mit dem Deutschen Biomasseforschungszentrum und der Firma Hellmich GmbH & Co. KG ein Filtersystem entwickelt, um sowohl partikuläre als auch gasförmige Emissionen aus Biomassefeuerungsanlagen in einem kombinierten Verfahren höchst effizient abzuscheiden. Die Abscheidung geschieht über einen Schlauchfilter, der mit einem Sorbensmaterial (Precoat) beaufschlagt wird. Es wurde eine Versuchsanlage konzipiert, mit der Untersuchungen sowohl zur Feinstaubabscheidung als auch der Umsetzung des im Abgas enthaltenen Schadgasbestandteils mittels Chemiesorption durchgeführt werden können. Hierbei wurden unter anderem die Filterflächenbelastung, die Konzentrationen der abzuscheidenden Komponenten im Abgas, die Precoatmenge, der Sorbensumsatz und die Abgastemperatur variiert. Die ersten Versuchsergebnisse zeigen, dass staubförmige Emissionen zu über 99 % und HCl-Emissionen bis zu 90 % abgeschieden werden.

Weiterhin wurde ein Scale-up auf eine Technikumsanlage durchgeführt, welche durch den Einsatz verschiedener Brennstoffe (z. B. Strohpellets) die Möglichkeit bietet, die kombinierte Abscheidung mit dem Filtersystem in einem realitätsnahen Prozess zu untersuchen. Hierbei wurde der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Abscheidung der festen und gasförmigen Bestandteile des Abgases untersucht.

Poster

Der 2 Bett-PSA-Versuchsstand an der FH Münster

Prof. Dr.-Ing. Joachim Guderian,

FH Münster, Steinfurt / CarboTech AC GmbH, Essen

Apparate und Anlagen zur adsorptiven Stickstoff- und Sauerstofferzeugung im Druckwechselverfahren (PSA-Verfahren) haben sich vor allem bei Volumenströmen von maximal einigen tausend Nm³/h, dafür aber mit vergleichsweise hohen Reinheitsanforderungen etabliert. Gase geringerer Reinheit werden mittels Membranverfahren erzeugt. Falls hohe Volumenströme abgenommen werden, sind unabhängig von den Reinheitsanforderungen kryogene Anlagen die erste Wahl.

Damit entfällt für PSA-Verfahren zur Stickstoff- und Sauerstoffgewinnung die Möglichkeit, Produktivitäts- und Selektivitätsverbesserungen durch Erhöhung der Anzahl der Adsorberbetten zu erreichen. Im Rahmen des gegebenen Technologiefensters kann eine Erhöhung der Komplexität der Ausrüstung kaum durch Skaleneffekte bei der Leistungsvergrößerung kompensiert werden.

Aus diesem Grund ist es besonders wichtig, die Optimierung des klassischen 2-Bett-Verfahrens voranzubringen. Die grundsätzlichen Strategien zur Leistungsoptimierung dieser Verfahren sind hinlänglich bekannt. Untersucht werden in der neuen Versuchsanlage, die aus in einer Klimakammer aufgestellten Adsorbentien besteht, unter anderem die folgenden Aspekte:

- Optimale Prozessparameter (z.B. Zykluszeit) als Funktion auch extremer Betriebsbedingungen (Drücke bis 12 bar, Temperaturen von -20 bis +60 °C)
- Optimale Druckausgleichs-, Rückfluss- und Spülstrategien in Abhängigkeit von gewählten Prozessparametern und Betriebsbedingungen
- Kopplung mit Membrananlagen
- Anforderungsprofile für neue, verbesserte Adsorbentien
- Modellierung des PSA-Prozesses auf Basis experimenteller Stoffdaten (Isothermen, Kinetiken, Adsorptionswärmen)

Um diese Anforderungen zu erfüllen, ist der neue 2 Bett-PSA-Versuchsstand an der FH Münster mit hochgenauer Messtechnik zur Ermittlung von Massenströmen und Gaskonzentrationen ausgerüstet. Mittels eines komplexen Bilanzabgleichs erlaubt dies einen präzisen, fehlersicheren und zudem vollautomatischen Betrieb.

Experimental study on particle removal with gas-liquid cross-flow array system

Hui Yu^a, Wenyun Wei^a, Jiahua Zhu^a, Thomas Laming^b, Wilhelm Höflinger^b

^a School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China

^b Department of Mechanical Process Engineering and Clean Air Technology, Vienna University of Technology, 1060 Vienna, Austria

It is considered to be a valid method for using the waste water of an industrial plant to control the air pollution of the exhaust gas (e.g. ammophos complex fertilizer industry, oil drilling waste reduction, etc), which is one of the main sources of atmospheric particulate matter in China. A new GLCA (Gas-Liquid Cross-flow Array) wet scrubber system is proposed to reduce particulate matter of the exhaust gas. Thereby, waste water is formed into a continuing and regular liquid columnar array to separate the exhaust gas particles. The function on principle of this method shows Fig 1, where continually falling waste water liquids columns act as dust collectors. These dust collectors are perpendicular streamed by the dusty gas flow and particles can be captured by the water stream. Compared to traditional dedusters, the GLCA system has advantages of self-renewable liquid surface, waste water without special pretreatment can be employed to form the liquid columns in the system and a comparable low pressure drop. So it can be taken as an alternative deduster applied in e.g. chemical industries, electric power plants... in which waste water arises.

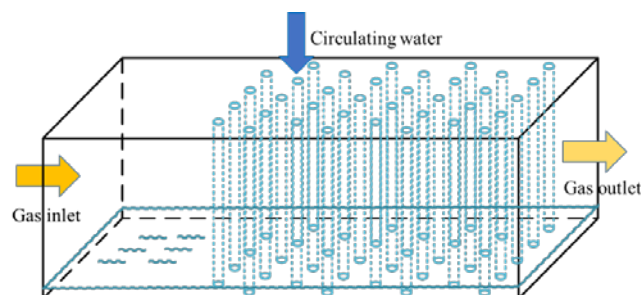


Fig1: Principle of the GLCA (Gas-liquid Cross-flow Array) method

In this paper experiments on a lab-scale test rig will be shown, by which the pressure drop, the total efficiency and the grade- efficiency curve were determined for different geometric column parameters (number of columns, diameter of liquid column, space of liquid column) and gas velocities. Quality-methods are used and demonstrated in this work to get optimal GLCA-parameters for a given separation efficiency with lowest pressure drop.

Energieoptimiertes Wäschersystem zur Partikelabscheidung bis in den submikronen Größenbereich auf Basis eines weiterentwickelten Venturiwäschers

Achim Hugo, Margot Bittig, Dominik Behrla, Stefan Haep¹⁾,

Michael Vosen²⁾

¹⁾Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V., Duisburg

²⁾VSS-Umwelttechnik GmbH, Troisdorf

Bei industriellen Prozessen werden zur Abgasreinigung häufig Nassabscheider eingesetzt. Dabei kommen zur Feinstaubabscheidung bevorzugt Venturiwäscher zum Einsatz. Eine besondere Bauform stellt ein aus Kunststoff ausgeführter Rohspaltventuri-Wäscher dar, der insbesondere zur Abscheidung klebriger oder korrosiver Stäube eingesetzt wird. Die hier eingesetzten sogenannten Hybriddüsen ermöglichen zwar eine effektive Staubabscheidung, sind aber mit einem hohen Druckluftverbrauch und damit Energiebedarf des Prozesses verbunden. Ausgehend von einem Kleinwäscher, der zu Versuchszwecken bei Kunden eingesetzt wird, wurde als Alternative eine neue Funktionseinheit geplant, konstruiert, gefertigt und getestet, welche die Verwendung alternativer Düsenkonfigurationen in unterschiedlichen Einbaupositionen ermöglicht. Im Rahmen der Untersuchungen wurden unter anderem der Differenzdruck über die Venturikehle, das Flüssigkeits-Druckniveau und das Gas-Flüssigkeitsverhältnis (L/G) variiert.

Die Untersuchungen konnten zeigen, dass mittels des Einsatzes alternativer Düsenkonfigurationen eine energetisch günstige Feinstaubabscheidung möglich ist. Im Vortrag werden die Untersuchungsergebnisse vorgestellt und die daraus abgeleitete energetische Effizienz der neuen Systeme anhand ihrer spezifischen Kennzahlen diskutiert und bewertet.

Low-temperature NH₃-SCR on Supported Copper and Manganese Oxide Catalysts

M. Kasprick^{a)}, *W. Suprun*^{a)}, *M. Bittig*^{b)}, *R. Gläser*^{a)}

^{a)} *Universität Leipzig, Institute of Chemical Technology, Leipzig*

^{b)} *Institut für Energie und Umwelttechnik e.V. (IUTA), Duisburg*

The selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with NH₃ in the presence of excess oxygen is a well-proven technology performed at the commercial scale for the removal of NO_x from stationary sources [1, 2]. The development of low-temperature SCR catalysts has become an attractive topic in the past decade, because the catalysts can be used in SCR units downstream of the desulfurizer in order to avoid the gas reheating and improve the overall process economics.

In the present study, a series of Mn and Cu oxide catalysts supported on alumina, titania and activated carbon was prepared by impregnation and characterized by XRD, N₂-adsorption, H₂-TPR, ICP-OES, DRIFTS, NO_x- and NH₃-TPD. The activity of the catalysts for NH₃-SCR was evaluated using a model gas containing NO, NH₃ and excess O₂ in a fixed-bed flow-reactor in a temperature range of 120-400 °C. The product gas was continuously analyzed by on-line IR-spectroscopy.

A broad catalyst screening shows that Mn-containing catalysts exhibit a NO-conversion of nearly 100 % at 200 °C, however, also a non-negligible selectivity for N₂O of about 24 %. In comparison, the N₂O-selectivity for the Cu-containing catalysts is lower (5 %), although at a lower activity (84 %), which can be attributed to the moderate redox activity of the supported Cu oxide species. NO_x-TPD shows a higher adsorption capacity of Mn (192 μmol g⁻¹) than Cu (59 μmol g⁻¹) loaded on TiO₂. This might be one reason for the high NO-conversion over the Mn-based

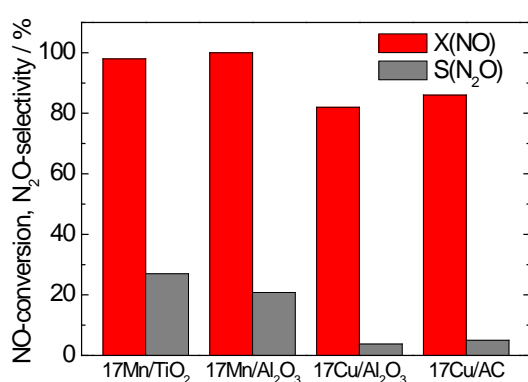


Fig. 1: NO-conversion and N₂O-selectivity of SCR at 200 °C, GHSV = 30.000 h⁻¹, 4 vol.-% O₂, 500 ppm NO, 575 ppm NH₃

catalysts. DRIFT-spectra of the catalysts after NO adsorption display adsorbed surface NO₂-species, which are essential for the formation of ammonia nitrate and their further undesirable decomposition to N₂O. The different SCR-efficiencies of Mn and Cu oxides are, thus, due to the different oxidation and adsorption activities of the catalysts for low-temperature SCR.

[1] X. Wang, Y. Zheng, *Cat. Comm.* 37 (2013) 96-99.

[2] L. Schill, S. R. Putluru, R. Fehrmann, A. D. Jensen, *Catal. Letter* 144 (2014) 395-402.

Cleaning of highly concentrated aerosols: electrostatic precipitation vs bipolar agglomeration

V. Lebedynskyy¹, U. Riebel¹

¹Chair of Particle Technology, Brandenburg University of Technology Cottbus - Senftenberg, 03046 Cottbus, Germany

Keywords: bipolar, agglomeration, corona, quenching, electrostatic precipitation.

Precipitation of highly concentrated aerosols is an interesting and very important topic due to its complexity and a wide variety of applications. The lack of understanding and the inability of conventional theories to predict the precipitation rate for concentrated aerosols frequently lead to problems with poorly dimensioned equipment. Here we give an overview of theoretical approaches and present an innovative technique which can improve the precipitation rate of such aerosols.

In electrostatic precipitation (ESP), highly concentrated aerosols can cause a significant suppression of the corona current accompanied by a reduction of separation efficiency i.e. high particle emission. This phenomenon is known as corona quenching (CQ). Lübbert (*Chem. Ing. Tech.*, 83 (2011) 525-534) developed a consistent theoretical model of CQ. He shows that CQ is a very efficient mode of ESP operation, which however needs a special design approach. Thus, the optimization of an ESP design for an operation in the quenched mode always leads to a very narrow tube diameter or wire-to-plate spacing, respectively. This can be unwanted for various reasons.

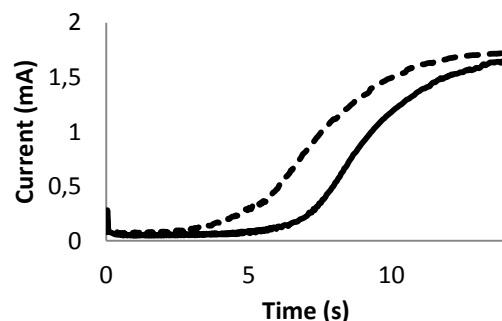
Here we present an alternative approach for overcoming CQ in ESP operation with highly concentrated aerosols (*European Patent Application 13157441.0*). The approach is also suited for improving the efficiency of existing ESPs facing the problem of CQ. Considering the characteristics of quenched ESP operation, the idea of bipolar agglomeration can be integrated into an ESP in a very efficient way.

For understanding we consider an ESP underlying CQ: High particle space charge leads to a local corona discharge in the vicinity of the collecting electrode (CE). The place of the discharge can be predetermined by mounting sharp spikes on the surface of the CE. The discharge has a self-regulating nature and occurs only as long as CQ exists. The opposite polarity corona from the spikes produces a cloud of opposite polarity particle space charge around the spike. This way, clouds of oppositely charged particles are attracted towards the main corona discharge electrode (tube centre) by Coulomb force. The mere existence of opposite sign particle space charge partially annihilates CQ and increases the ion production from the main discharge electrode. The oppositely charged aerosols mix and build agglomerates, thus reducing the particle number concentration while increasing the particle diameter. The further charging and deposition of particles is facilitated.

For demonstration, a wire-tube ESP of 600 mm diameter was built. Sufficiently high diameter of the tube facilitates to reach CQ conditions and to start the discharge from the spikes fixed to the collecting electrode. The spikes have to be short enough so that the counter-discharge stops when CQ conditions are lifted. The experiments were conducted in a discontinuous mode. The current uptake was measured over time after filling the ESP with aerosol, closing inlet and outlet, and applying high voltage to the discharge electrode.

The figure shows an example of the current behaviour over time in the discontinuous ESP with (dashed line) and without (solid line) spikes. Here just a few spikes lead to a faster termination of CQ and give a significant improvement of the ESP separation efficiency.

The results obtained in the batch mode are easily transferred to a continuously operated ESP of the same geometry by substituting the time in batch mode by the aerosol residence time in a continuously operated ESP.



A new approach for the electrostatic precipitation of highly resistive dusts

*Yury Aleksin, Ulrich Riebel, Brandenburg Technical University (BTU) Cottbus-
Senftenberg, Chair of Particle Technology, Cottbus / Germany*

Electrostatic precipitators (ESP) are often used for separating particles from gas streams. Here, the electrical resistivity of the particles plays a crucial role in the efficiency of the electrostatic precipitator. In ESP, dust particles on the collecting electrode with a resistivity above $10^{11} \Omega \text{ cm}$ lead to the formation of a back corona from the dust layer. Back corona formation is ascribed to the situation that the electrostatic field strength inside the dust layer on the precipitation electrode exceeds a certain critical value E_{crit} . As the back corona has an opposite polarity than the main corona, the precipitation efficiency is strongly deteriorated.

Experimental results on highly resistive dust layers show noticeably non-ohmic properties. The resistivity of the dust layer varies by more than one order of magnitude with the thickness of the dust layer. The current transport in the dust layer is mainly brought about by injected charge carriers, in analogy to dielectric or electret materials. These excess charges injected from electrodes or by corona discharge build up a strong space charge density inside the dust layer, which leads to very high field strengths up to 20 kV/cm. Current transport and adhesive forces in the dust layer are strongly influenced by this space charge density. Moreover, the electrical conductivity of dust layers shows significant time effects.

Here we present a newly developed concept for the electrostatic precipitation of highly resistive dusts using a low-frequency AC high voltage. In this concept the time dependence of the electrical current flow is exploited. With AC voltage, the dust resistivity is by several orders of magnitude lower than that with DC voltage. By changing the polarity, the field strength in the dust layer is consciously modified and the back corona can be avoided. The AC frequency has to be optimized with respect to the resistivity of the dust. The method seems to be useful for electrostatic precipitation in a wide range of dust resistivities up to $10^{17} \Omega \text{ cm}$.

Key words:- ESP, Back corona, highly dust resistivity, current transport, charge injection, electret.

Einfluss der Welligkeit der Filterspannung auf die Abscheideraten von Submikron-Partikeln in Elektrofiltern

*Adrian Dobrowolski, Damian Pieloth, Helmut Wiggers, Markus Thommes,
TU Dortmund, Lehrstuhl für Feststoffverfahrenstechnik, Dortmund/Deutschland*

Elektrofilter werden in der Verfahrenstechnik vielfach als effizientes Werkzeug zur Abscheidung von Partikeln aus Prozessgasen eingesetzt. Ihre Optimierung resultiert in einer ressourcen- und energieeinsparenden Grundoperation oder ermöglicht eine kostengünstige Umrüstung bestehender Anlagen. [1] Der Abscheidegrad eines Elektrofilters hängt unter anderem von der Hochspannung zwischen der Sprüh- und der Niederschlagselektrode ab. Die notwendige gleichgerichtete Hochspannung liefert ein Hochspannungsaggregat. Die Umformung der Netzspannung in Filterspannung ist bezüglich der Glättung nicht vollkommen. Die Filterspannung zeigt in der Regel einen pulsierenden Verlauf, der mittels seiner Welligkeit [2] quantifiziert werden kann.

Im Rahmen dieses Beitrages wird unter anderem LabView-Software vorgestellt, die auf Basis der DIN 40110-1 [2] zur Messung der Welligkeit der Filterspannung in Elektrofiltern entwickelt wurde.

Die Variation der Filterspannungs-Welligkeit in einem vorhandenen Pilot-Elektrofilter [3] am Lehrstuhl für Feststoffverfahrenstechnik der TU Dortmund, soll den Einfluss auf die Abscheidung von Submikron-Partikeln in Elektrofiltern klären und ggf. den Einsatz von Elektrofiltern in der Herstellung von pharmazeutischen Produkten beleuchten.

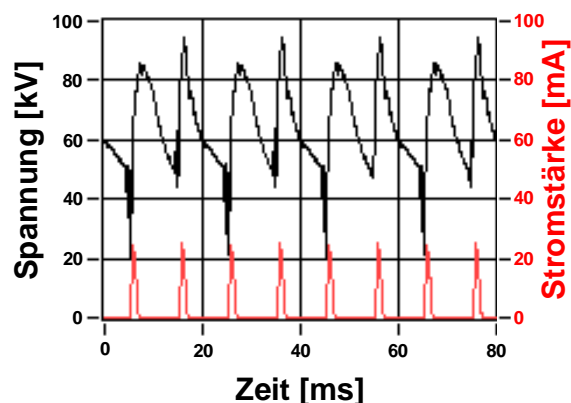


Abbildung 1: Darstellung des aufgelösten Spannungssignals im laufenden Betrieb

[1] K.R. Parker, Applied electrostatic precipitation, 1997

[2] DIN 40110-1, Wechselstromgrößen, Zweileiter-Stromkreise, 1994

[3] M. Majid, Dust resistivity and Re-circulation in Electrostatic Precipitators, TU Dortmund, 2012

"Modellierung und Vermessung von Wasserdampfadsorption an Zeolith-beschichteten, gut wärmeleitenden Trägerstrukturen"

*Gerrit Földner, Lena Schnabel, Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme,
Freiburg/ Deutschland*

Ziel aktueller Forschungsarbeiten für thermisch getriebene Wärmepumpen und Kältemaschinen sind kompakte Adsorptionsanlagen mit hoher Umwandlungseffizienz auch im kleinen Leistungsbereich. Bisherige Anlagen nutzen meist einen mit Adsorbens-Granulat gefüllten Wärmeübertrager. Aufgrund der hier für den Wärmeübergang ungünstigen Punktkontakte zwischen Adsorbens und Wärmeübertrager limitiert meist der Wärmetransport den dynamischen Adsorptionsprozess. Eine sehr vielversprechende Möglichkeit, diese Limitierung aufzuheben, bieten adsorbensbeschichtete poröse metallische Strukturen, die einen deutlich schnelleren Wärme- und Stofftransport ermöglichen. Zur Auslegung und Optimierung solcher Adsorber ist eine präzise und über Experimente validierte Beschreibung der Adsorptionskinetik notwendig.

Ziel dieses Beitrags ist die Vorstellung der Arbeiten am Fraunhofer ISE in Freiburg zur mathematisch-physikalischen Beschreibung und experimentellen Charakterisierung der dynamischen Wärme- und Stofftransportprozesse während der Adsorption an Adsorbens-Aluminiumfaser-Verbundstrukturen.

Verwendet wird ein Modell der nicht-isothermen Adsorptionskinetik, mit dem der Einfluss des Stofftransports auf zwei unterschiedlichen Skalen (bidisperses Modell) auf den transienten Adsorptionsprozess beschrieben und im Vergleich zum Wärmetransport bewertet werden kann. Die in diesem Modell benötigten Transportparameter werden mit verschiedenen Methoden experimentell und durch simulationsbasierte Parameteridentifikation bestimmt.

Anhand des entwickelten Modells und der ermittelten Transportparameter wird eine auf einem Aluminiumfaser-Zeolith-Komposit aufbauende Adsorbergeometrie untersucht und die Ergebnisse der Pareto-Optimierung für die beiden Optimierungskriterien Effizienz (COP) und volumenspezifische Leistungsdichte vorgestellt.

Einfluss der Desorptionstemperatur auf den Wirkungsgrad thermochemischer Sorptionsenergiespeicher

Tobias Kohler, Karsten Müller, Wolfgang Arlt

Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen/ Deutschland

Die Effizienz von Sorptionsenergiespeichern hängt hauptsächlich von der Restbeladung des Adsorbens nach der Desorption ab. Die Haupteinflussfaktoren auf die Restbeladung sind die Desorptionsdauer, die Desorptionstemperatur sowie das eingesetzte Stoffpaar (Adsorptiv / Adsorbens). Der Stand der Technik für Sorptionsenergiespeicher ist das Stoffpaar Wasser / Zeolith 13X, welches bei einer sechsständigen Desorption Temperaturen von 200-250 °C benötigt um den maximalen Wirkungsgrad zu erzielen. Falls Energie auf einem höheren oder tieferen Temperaturniveau gespeichert werden soll, ist der Wirkungsgrad des Prozesses nicht mehr ausreichend um auf dem Energiespeichermarkt konkurrenzfähig zu sein.

Eine Voruntersuchung der Effizienz von unterschiedlichen kohlenstoffhaltigen Adsorptiven auf Aktivkohle zeigt, dass die ideale Desorptionstemperatur bei konstanter Desorptionsdauer von 6 Stunden mit steigender Kettenlänge der kohlenstoffhaltigen Adsorptive von 70 °C bis auf 147 °C ansteigt. Die hier berechneten Wirkungsgrade liegen für die jeweiligen Desorptionstemperaturen deutlich über dem Wirkungsgrad von Wasser auf Zeolith 13X. Noureddine (1) kam zusätzlich zu dem Ergebnis, dass die Verwendung von Methanol als Adsorptiv auf Zeolith 13X die Speicherung von Energie auf deutlich höherem Temperaturniveau erlaubt als mit dem Adsorptiv Wasser. Sowohl die Ergebnisse der Voruntersuchung als auch die Aussage von Noureddine geben Grund zu der Annahme, dass das Einsatzgebiet thermochemischer Adsorptionsenergiespeicher durch die Wahl unterschiedlicher Adsorptive deutlich erweitert werden kann.

Um den Wirkungsgrad unterschiedlicher Adsorptive untersuchen zu können, werden Adsorptionsisothermen auf Zeolith 13X mit einer Magnetschwebewaage gemessen und anschließend in die temperaturunabhängige „charakteristische Kurve der Adsorption“ nach Polányi umgewandelt. Diese Umwandlung ermöglicht die Modellierung des stark nichtisothermen Prozesses.

1. Noureddine K. Das Adsorptionspaar Silicagel-Wasserdampf - Anwendung als solares Klimatisierungssystem [Dissertation]. München: Ludwig- Maximilians-Universität München; 1984.

Oscillometric - Volumetric Measurements of Gas Adsorption on Activated Carbon and Zeolite at Ambient Conditions

J.U. Keller, M.U. Göbel, Th. Seeger
Institute Fluid-and Thermodynamics
University of Siegen, 57068 Siegen, Germany
e-Mail:juergen.keller@uni-siegen.de

The adsorption of gases (He, Ar, N₂, CO₂) at near ambient conditions (297,15K, 995mbar) has been measured by a new oscillometric – volumetric method [1-3].

The method consists of combined volumetric/manometric and dynamic measurements, namely observations of the frequency of small and nearly adiabatic oscillations of the sorptive gas being in equilibrium with the adsorbed phase or adsorbate. The oscillations of the gas are initiated by small oscillations of a sphere or a cylinder positioned in a vertical tube above the vessel containing the gas and the sorbens material (reversion of experiment by Ruechhardt (1929) - Flammersfeld (1972)), [2].

Experiments show that the adsorbates include two different phases consisting respectively of molecules which are only weakly bound to sorbent's atoms so that they can participate in the low frequency gas oscillations (< 10 Hz) and other molecules being strongly bound to sorbent's atoms so that they are "stiff", i.e. cannot participate in the gas oscillations, eigenfrequencies being in the range of (10*10 – 10*12) Hz.

The theory of these measurements is outlined and data of adsorption equilibria of the mentioned gases on an activated carbon and a zeolite sample at near ambient conditions are given and discussed to a certain extend.

- [1] Keller J.U., M.U. Göbel , Oscillometric – Volumetric Measurements of Pure Gas Adsorption Equilibria Without the Non-Adsorption of Helium Hypothesis. Adsorption Science & Technology, in print, October 2015.
- [2] Keller J.U., Staudt R., Gas Adsorption Equilibria, Experimental Methods and Adsorption Isotherms, Springer, New York, 2005.
- [3] Keller J.U., Dynamisch-volumetrisches Verfahren zur Bestimmung der Menge von Gasen oder Dämpfen, die in dichten oder porösen Fest-Stoffen gelöst sind. Patentschrift AZ. 10 2014 009 744.7 vom 01-07-2014, Deutsches Patent – und Markenamt, München, 2014.

Spectra Library: An Assumption-free, In Situ Method to Access Kinetics of Catechols Binding to Colloidal ZnO Quantum Dots

*Wej Lin, Michael Haderlein, Johannes Walter, Wolfgang Peukert, Doris Segets
Institute of Particle Technology (LFG), Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-
Nürnberg (FAU), Cauerstr. 4, 91058 Erlangen, Germany*

Ligand adsorption to colloidal nanoparticles by organic molecules is a focused topic in nanoparticle research and surface chemistry.^[1] Although a variety of methods has been established, yet little is known about the kinetic aspect, especially in colloidal systems. Assumption-free and in situ resolving kinetics of ligand adsorption to colloidal nanoparticles with high time resolution is still a challenge.

To address this important question, a unique concept of using spectra library and stopped-flow together with a “search best-match” Matlab algorithm to access the kinetics of ligand binding in colloidal systems is established for the first time. To show the capability of this approach, it is applied on catechol derivative (Ethyl-3,4-dihydroxybenzoate, CAT) binding to ZnO quantum dots (QDs). ZnO is of high technical relevance and has not been studied quantitatively in terms of ligand adsorption kinetics. CAT was chosen as it is an excellent candidate anchor group in biomedical applications and dye sensitized solar cells (DSSCs).^[2] In this work, species absorbance contributions (ligand@ZnO QDs and ligand in solution) are obtained by offline experiments instead of deconvoluting superimposed spectra using assumptions. Therefrom a library of well-defined targets with known ligand distribution between particle surface and solution is created. Finally, the evolution of bound ligand is derived by comparing in situ spectra recorded by stopped-flow and the library spectra with the “search best-match” algorithm. The advantages of our concept are: (a) the absolute amounts of bound and free CAT are directly obtained from inline measurements, (b) no predefined models are needed and (c) high time resolution (12 ms).

We believe that our concept will affect fundamental adsorption kinetic research as well as various emerging fields where tailored liquid-borne particle surfaces are needed, for instance optoelectronic devices like LEDs or sensors, bio-imaging and energy conversion.

[1] W. Lin, J. Walter, A. Burger, H. Maid, A. Hirsch, W. Peukert, D. Segets, *Chem. Mater.* 2015, 27, 358–369

[2] J. F. Gnichwitz, R. Marczak, F. Werner, N. Lang, N. Jux, D. M. Guldi, W. Peukert, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 17910–17920.

Synthese von Silikaten mit bimodaler Porenstruktur durch pseudomorphe Transformation - Modellsysteme für die Adsorption

Hans Uhlig¹⁾, Jens Möllmer¹⁾, A. Kolesnikov¹⁾, Dirk Enke²⁾, Roger Gläser^{1,2)}

¹⁾ Institut für Nichtklassische Chemie e.V. an der Universität Leipzig, Permoserstr. 15, 04318 Leipzig

²⁾ Institut für Technische Chemie, Universität Leipzig, Linnèstr. 3, 04103 Leipzig

Die Synthese und Charakterisierung von bimodalen und hierarchischen porösen Materialien steht seit einigen Jahren im Fokus der Forschung. Verschiedene Vorteile, wie die Verringerung von Stofftransportlimitierungen, Erhöhung der Oberfläche zur Bereitstellung von mehr aktiven Zentren oder auch längere Standzeiten von Katalysatoren durch geringere Verkokung^[1] tragen zum Interesse an dieser Materialklasse bei. Eine Methode zur Erzeugung eines geordneten Mesoporensystems in amorphen Silikaten ist die pseudomorphe Transformation zu MCM-41^[2]. Da die Erzeugung des geordneten Mesoporensystems in silikatischen Formkörpern unter Formerhalt abläuft, kommen diese als Ausgangsmaterial bevorzugt zum Einsatz^[3]. Dabei kann in Abhängigkeit von den Synthesebedingungen und den Textureigenschaften wie Porendurchmesser und Porenvolumen des Ausgangsmaterials ein maßgeschneidertes Produkt mit bimodalem Porensystem erhalten werden^[4]. Das Porenvolumen des MCM-41 und das Porenvolumen des Ausgangsmaterials können in bestimmten Verhältnissen zueinander eingestellt werden.

Zudem bietet die silikatische Oberfläche weitreichende Möglichkeiten zur Oberflächenfunktionalisierung, die die Herstellung von selektiven Adsorbentien in Gas- und Flüssigphasenadsorption ermöglichen. Dabei sollte speziell in der Flüssigphase das bimodale Porensystem von großem Vorteil sein.

In diesem Beitrag werden Ergebnisse aus der Stickstoffsorption, Positronen-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS)^[5] und Wasserdampfsorption an monomodalen Systemen (Ausgangsmaterial und MCM-41) und bimodalen Kieselgelproben (MCM-41 + Poren des Kieselgels), die nach der oben beschriebenen Methode hergestellt wurden, vorgestellt. Dabei werden Unterschiede und Übereinstimmungen der einzelnen Charakterisierungsmethoden diskutiert und eine Möglichkeit zur Bestimmung des Porenvolumens anhand der Ergebnisse aus der PALS-Messung vorgestellt.

[1] M. Milina, S. Mitchell, P. Crivelli, D. Cooke, J. Pérez-Ramírez, *Nat. Comms* **2014**, 5, 3922.

[2] T. Martin, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, D. Plee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2590.

[3] A. Inayat, B. Reinhardt, H. Uhlig, W.-D. Einicke, D. Enke, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 3759.

[4] H. Uhlig, M.-L. Gimpel, A. Inayat, R. Gläser, W. Schwieger, W.-D. Einicke, D. Enke, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2013**, 182, 136.

[5] H. Uhlig, G. Adouane, C. Bluhm, S. Zieger, R. Krause-Rehberg, D. Enke, H. Uhlig, G. Adouane, C. Bluhm, S. Zieger, in print *J. Porous Mater.* **2015** DOI: 10.1007/s10934-015-0063-1.

Shaped Metal-Organic Framework (MOF) composites with improved thermal conductivity - experimental results and simulation studies

H. Niemeyer, T. Hennig, S. Schlüter, E. Schieferstein, G. Deerberg

*Fraunhofer Institute for Environmental, Safety, and Energy Technology UMSICHT
46047 Oberhausen, Germany*

Thermal management of adsorption processes is a demanding task, particularly for applications which require rapid ad-/desorption cycles, like adsorptive gas storage in vehicles, adsorption heat storage or pressure swing adsorption (PSA). Here, the thermal effects of sorption become a major challenge since time for temperature equalization is very limited and the heat conducting properties of adsorbents are in general poor. This often results in a significant decrease of usable sorption capacity for these processes [1, 2].

On this account, we focus on the development of adsorbent composites with improved thermal conductivity. Recently, metal-organic frameworks (MOFs) have received special attention as a new class of advanced adsorbent for various applications. Therefore, our approach is to enhance the thermal properties of MOF-powders by mixing them with thermally conductive additives and subsequently transforming these mixtures into composite shaped bodies, such as monoliths and pellets (Fig. 1). Our results show, that these composites exhibit high specific surface areas, improved thermal conductivity, good permeability and high mechanical stability.

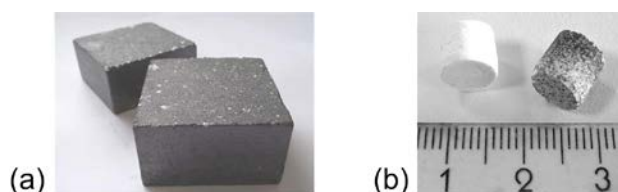


Fig. 1: Monolith (a) and pellet (b) shaped MOF-composites with improved thermal conductivity.

Furthermore, we set special focus on the potential use of these MOF-composites for adsorbed natural gas (ANG) applications in methane-fueled vehicles. Therefore, we developed a simulation model to investigate the effects of the composites' improved thermal conductivity on the effective storage capacity of such ANG systems under fast tank-filling conditions. The results of these simulation studies as well as the findings of our experimental studies concerning the characteristics of the developed MOF-composites will be presented.

[1] Mason, J. A., et al., Chem. Sci., **2014**, 5, 32.

[2] Kiplagat, J. K., et al., IJACR, **2012**, 20, 1130001.

dynaSim - Modellierungstool dynamischer Sorptionsdaten

*A. Möller, R. Eschrich, C. Reichenbach, D. Klank, Quantachrome GmbH & Co. KG/
Odelzhausen und Leipzig*

J. Möllmer, M. Lange, J. Hofmann, Institut für Nichtklassische Chemie e.V./ Leipzig

Die Beschreibung dynamischer Sorptionsvorgänge an einer Festbettschüttung ist eine der wichtigsten Betrachtungen im Vorfeld eines Up-scalings industrieller, auf Adsorption basierender Trennverfahren. Aussagen über die Adsorptionskapazität des Adsorberbettes, der auftretenden Wärmeeffekte, der Kinetik der Sorption bis hin zu Stand- und Regenerierungszeiten machen die Kenntnis stoffspezifischer sowie Apparate-spezifischer Parameter erforderlich.

Mit dem neuen Sorptionsgerät (**dynaSorb BT**, Abb. 1 links) zur Untersuchung von Adsorptionsgleichgewichten reiner Stoffe sowie von Stoffgemischen basierend auf einem dynamischen Verfahren steht auch eine umfangreiche und leistungsstarke Modellierungssoftware **dynaSim** zur Verfügung. Mit Hilfe dieser ist es möglich sowohl Reinstoffisothermen anzupassen als auch Gemischsorptionen aus diesen zu modellieren. Es stehen dafür verschiedene Reinstoffmodelle zur Verfügung die gleichzeitig sowie in Kombination mit Modellen zur Vorhersage von Gemischsorptionen in die Berechnung und Modellierung von Durchbruchkurven einfließen.

Die Leistungsfähigkeit der Simulationssoftware wird vorgestellt. Dabei werden verschiedene Stoffsysteme wie die Sorption von CO_2 und CH_4 an Kohlenstoffmolekularsieben als auch die Sorption von organischen Dämpfen wie Benzol und Toluol an Aktivkohlen oder Silikagelen betrachtet.

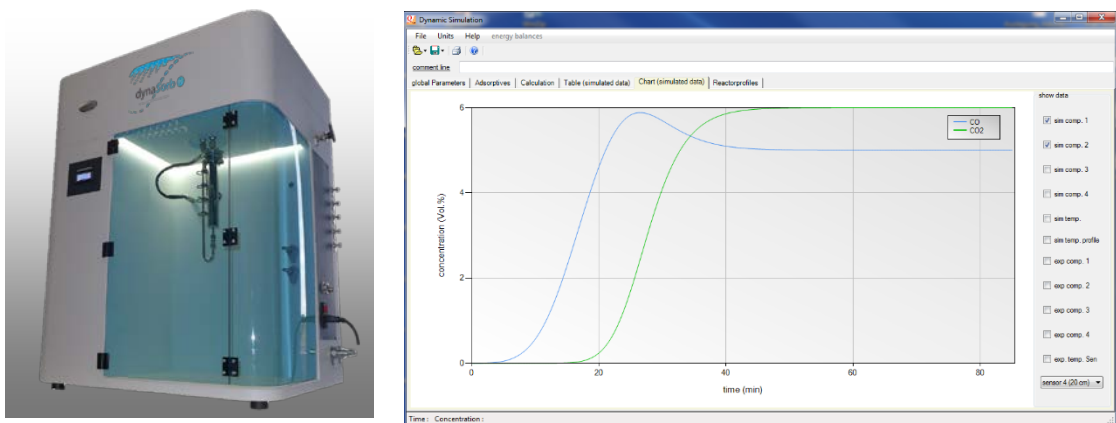


Abb. 1: **dynaSorb BT** und Screenshot der integrierten Modellierungssoftware **dynaSim**.

Praxisnahe Untersuchungen zur Realisierung eines Adsorptionsverfahrens zur energieeffizienten trockenen CO₂- Abtrennung aus Abgasen aus der Zementindustrie

Andrew Berry, Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V., Duisburg

Jan Frederik Horstmeier, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund

Helmut Hoppe, Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf

Der globale Klimawandel erfordert Maßnahmen zur Reduzierung der CO₂-Emissionen, die über den Energieerzeugungsbereich hinausgehen. Im Rahmen eines Vorhabens der industriellen Forschungsgemeinschaft (IGF) der Forschungsvereinigung DECHEMA sollten Minderungsstrategien für die Zementindustrie als dem mit ca. 7 % der weltweiten CO₂-Emissionsmenge zweitgrößten Emittenten von Kohlendioxid erarbeitet werden.

Erste Praxisergebnisse von Pilotanlagen zur aminbasierten CO₂-Wäsche an Energieerzeugungsanlagen haben gezeigt, dass der Einsatz von Aminwäschen bedingt durch die sich im Betrieb einstellenden korrosiven Eigenschaften sowie die Toxizität der Amine eine Reihe technischer Probleme mit sich bringen und die Regenerierung des Waschmittels mit hohen Energieeinträgen verbunden ist.

In dem hier vorgestellten Forschungsvorhaben wurde ein alternatives Verfahren zur flüssigen Amin-Wäsche auf der Grundlage einer trockenen CO₂-Adsorption an porösen Materialien mit immobilisierten Aminen untersucht. Die Arbeiten der drei beteiligten Forschungsinstitute umfassten dabei die Entwicklung neuer sowie die Erprobung auf dem Markt erhältlicher Adsorbentien unter realen Bedingungen in einem Zementwerk sowie einer auf diesen Untersuchungen basierenden Modellierung zur Abbildung der Stoff- und Wärmetransportphänomene und zur Erstellung einer Machbarkeitsstudie zur Integration der Adsorptionseinheit in den Gesamtprozess der Zementherstellung.

Die hier vorrangig betrachteten Untersuchungen im Zementwerk wurden mit einer dreisträngigen, zyklisch betriebenen P-T-SA Festbett-Anlage durchgeführt. Als Adsorptionsmittel kam dabei ein Styrol-Divinylbenzol-Copolymer mit Aminomethylen-Gruppen in Form der freien Base (Lewatit VP OC 1065) zum Einsatz. Die Verwendung derartiger Amin-funktionalisierter Adsorbentien zur Abtrennung von CO₂ aus Prozessgasen war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, die sich

bisher allerdings vorwiegend auf thermogravimetrische Analysen oder Versuchsanordnungen im Labormaßstab, seltener auch im Technikumsmaßstab beschränkten und meist nur wenige Adsorptions-/Desorptionszyklen umfassten. Im Gegensatz hierzu lag der Fokus der hier vorgestellten Untersuchungen im Zementwerk auf der Praxistauglichkeit und der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Während des mehrwöchigen Betriebs der Adsorptionsanlage im Zementwerk der Dyckerhoff AG in Lengerich (NRW) konnten umfangreiche Erfahrungen bzgl. der erreichbaren Arbeitsbeladungen, der Trennschärfe, dem Feuchtigkeitseinfluss und der Alterungsbeständigkeit des Sorptionsmittels gesammelt werden. Weitere Erkenntnisse betrafen die realisierbaren Adsorptions- und Desorptionsparameter und den Energiebedarf des Verfahrens. Die erzielten Untersuchungsergebnisse ermöglichen eine erste Bewertung der trockenen Adsorption zur Kohlendioxidabtrennung aus Rauchgasen insbesondere im Vergleich zu anderen CO₂-Adsorptionsmethoden.

DETERMINATION OF SORPTION ENERGIES AND ENERGY DISTRIBUTIONS WITH THE EXCESS SURFACE WORK METHOD

J. Adolphs, POROTEC GmbH, Hofheim, D

The excess surface work (ESW) has a fundamental thermodynamic meaning and can be easily obtained without any model from a sorption isotherm. The physical meaning of ESW is just the sum of the surface free energy and the isobaric isothermal work of sorption [1, 2]. The excess surface work can be easily computed as the product of the adsorbed amount and the change in chemical potential is plotted against the amount adsorbed [3], while all the parameters are experimentally obtained from the isotherm. Therefore, ESW is not a model, instead it is an alternative presentation of an isotherm [4]. A plot of the excess surface against the adsorbed amount is distinguished by one or more minima. The amount adsorbed in the first minimum can be correlated to the completion of a monolayer and so immediately a specific surface area is obtained similar to the BET surface area. The depth of the ESW in the minimum gives directly a sorption energy, which is approximately the loss of degrees of freedom according the Dulong-Petite rule of the sorptive in its gaseous phase. The ESW energy in the minimum serves also as one basic value for the extended version of the computation model for sorption isotherms and capillary condensation from Churaev, Starke and Adolphs [4, 5, 6], and is currently successfully employed in an analysis software with automatic pore size distribution for water and organic vapor, nitrogen and argon adsorption on porous materials [7]. A new way of presentation is a plot of the excess surface work against the change in chemical potential resp. the Polanyi potential. Such a representation can serve as an energy distribution plot. In this contribution the ESW plots of both kinds on various sorption isotherms on zeolites like MCM 41, MCM 36, as well as mesoporous SBA15 and highly ordered cylindrical Al_2O_3 will be presented and discussed. The ESW surface area determination method is meanwhile implemented in the commercial Advanced Data Processing Software (ADP – Thermo Fisher Scientific – Porotec) and is applied successfully in industry and research [8].

- [1] N.V. Churaev, M.J. Setzer, J. Adolphs, *J. Colloid Interface Sci.* 197 (1998), 327
- [2] J. Adolphs, "Modeling of Gas Adsorption at Porous and Dispersed Surfaces", in *Surface and Interface Sciences* (ed. Arthur Hubbard), 2002
- [3] J. Adolphs, M.J. Setzer, *J. Colloid Interface Sci.* 180 (1996), 70
- [4] J. Adolphs, *Applied Surface Science* 253, (2007), 5645
- [5] N.V. Churaev, G. Starke, J. Adolphs, *J. Colloid Interface Sci.* 221 (2000), 246
- [6] J. Adolphs, submitted in CIT 2015
- [7] ZIM Project # KF3137701JL3, POROTEC GmbH together with INC Leipzig and MPI for Mathematics Leipzig.
- [8] K. Rübner, C. Prinz, J. Adolphs, S. Hempel, A. Schnell, *Microporous and Mesoporous Materials* 209 (2015) 113

Adsorption von Zitronensäure an Aktivkohle

J. Hofmann, M. Lange, R. Oltrogge, M. Wecks, R. Gläser,
Institut für Nichtklassische Chemie e.V./ Leipzig

Zitronensäure findet aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften vielseitig Anwendung, z.B. als Chelatbildner, pH-Puffer, Reinigungsmittel oder Konservierungsmittel. Nach der fermentativen Produktion liegt Zitronensäure in einem Produktgemisch in vergleichsweise geringer Konzentration vor. Es ist das Ziel, die Säure möglichst quantitativ aus der wässrigen Fermentationslösung adsorptiv zu extrahieren.

Die Zitronensäure liegt in Abhängigkeit von pH-Wert der wässrigen Phase in unterschiedlich dissoziierter Form vor, wodurch die Adsorption beeinflusst wird. In Abbildung 1 ist die Beladung einer Aktivkohle mit Zitronensäuren gegen den pH-Wert aufgetragen. Dabei sinkt die entsprechende Gleichgewichtsbeladung mit steigendem pH-Wert, da die Säure mit steigendem pH-Wert deprotoniert wird.

Zudem wurde die Adsorption und Desorption an Aktivkohle in einem Festbettadsorber untersucht und die entsprechenden Durchbruchkurven ermittelt. Der Durchbruch ist durch einen starken Abfall des pH-Wertes von ca. 7 auf 1,6 gut detektierbar. Am Adsorberausgang beträgt die Zitronensäurekonzentration ca. 93 %. Ausgehend von diesen Daten wurde eine technische Prozessführung für die adsorptive Anreicherung von Zitronensäure aus wässrigen Lösungen abgeleitet.

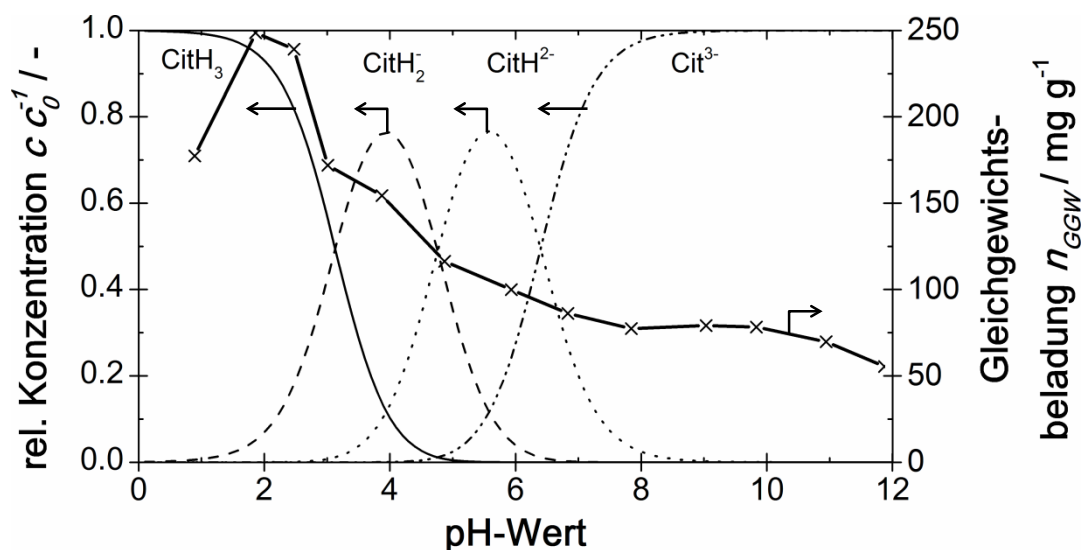


Abbildung 1. PH-Abhängigkeit der Dissoziation von Zitronensäure sowie ihre Adsorption an einer Aktivkohle.

VDI-Richtlinien zur Abgasreinigung

Dipl.-Ing. Peter Plegnière, Dr.-Ing. Christoph Sager, Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL, Düsseldorf

Die von Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL veröffentlichten Richtlinien haben eine staatsentlastende Bedeutung. So wird in verschiedenen gesetzlichen und untergesetzlichen Regelwerken statisch auf einzelne technische Regeln verwiesen. Darüber hinaus existiert in der TA Luft ein dynamischer Verweis auf das „VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft“, in dem unter anderem die VDI-Richtlinien zur Abgasreinigung enthalten sind. Die Erkenntnisse aus diesen Richtlinien fließen im Rahmen des „Sevilla-Prozesses“ auch in die BREF-Arbeit ein.

In Fragen des anlagenbezogenen Immissionsschutzes lassen sich die in diesem Handbuch aufgeführten Richtlinien im Wesentlichen in zwei Arten unterscheiden. Zum einen handelt es sich um anlagenbezogene Richtlinien, die für einen bestimmten Industriezweig den Stand der Technik bei der Emissionsminderung aufzeigen; hier werden auch Primärmaßnahmen genannt. Zum anderen sind es Richtlinien, die eine bestimmte Abgasreinigungstechnik (Sekundärmaßnahmen) zum Schwerpunkt haben.

Beispiele aktueller VDI-Richtlinien zur Abgasreinigung

Die Richtlinie VDI 3928 wurde als Entwurf im August 2015 veröffentlicht. Im Vergleich zum Vorgängerdokument aus dem Jahr 1992 wurde insbesondere der Abschnitt „Anwendungsbeispiele“ deutlich erweitert. Aber auch die technischen Sorptionsmittel erfahren eine gesteigerte Würdigung. Neu hinzugekommen sind die Abschnitte „Hinweise zur Verfahrensauswahl“, „Apparative Ausführung“ und „Reststoffe“.

Die Richtlinie VDI 3670 beschreibt im Zuge der Umsetzung der 1. BImSchV den Stand der Technik von nachgeschalteten Staubminderungseinrichtungen für kleine und mittlere Kleinfeuerungsanlagen, die feste Brennstoffe einsetzen. Dabei wird der Stand der Technik derzeit in erster Linie durch die Wirksamkeit der Abscheidung (Abscheidegrad) definiert. Zur objektiven Beurteilung der Wirksamkeit der verschiedenen Staubminderungseinrichtungen wird parallel an der Standardisierung eines geeigneten Prüfverfahrens gearbeitet. Hierzu liegt derzeit eine Technische Spezifikation (DIN Spec 33999) vor, mit der zurzeit praktische Erfahrungen gesammelt werden.

Synthese und Formgebung innovativer Hochleistungsadsorbentien für Forschung und Entwicklung

S. Hausdorf, S. Kaskel, TU Dresden/D

In den letzten Jahren wurden zahlreiche innovative Materialsysteme mit spezifischen, herausragenden Eigenschaften für adsorptive Filtration und Trennverfahren publiziert. Metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs) zeichnen sich durch sehr hohe spezifische Oberflächen ($> 5000 \text{ m}^2/\text{g}$) aus. Covalent-Organic Frameworks (COFs) und poröse Polymere können modular funktionalisiert werden, sind chemisch sehr stabil und häufig wegen ihrer hohen Affinität für unpolare Medien von Interesse.

Die Synthesen dieser neuen Hochleistungsadsorbentien sind häufig nur für geringe Mengen (100 mg) in der Literatur beschrieben. Das Materials Center wurde 2012 an der TU Dresden gegründet, um neue Hochleistungsadsorbentien auch im 10 kg-Maßstab für die industrielle und institutionelle Forschung verfügbar zu machen. Materials Center Dresden (MCD) bietet Materialien und technologische Lösungen im Bereich Hochleistungsadsorbentien an und verfügt über weitreichende Erfahrung in der Bewertung der Adsorbentien für Trennaufgaben anhand von intern ermittelten Stoffdaten.

Zur Minimierung des Druckabfalls und zur Optimierung der Transporteigenschaften wurden Verfahren entwickelt, nach denen die Materialien auch in kleinen Mengen zu Pellets oder Granulaten geformt werden können. Dies ermöglicht die praxisnahe Evaluierung neuer Adsorbentien unter anwendungsnahen Bedingungen getestet werden.

Auf diese Weise werden entscheidende Innovationsbarrieren zwischen der akademischen Forschung und der industriellen Anwendung schneller überwunden.

Innovative Adsorbentien wie MOF, COFs, ZIFs etc. sind vielversprechende neue Materialien für die Gasspeicherung, Druckwechseladsorption, Filtration toxischer Gasgemische, TICs, Spurengastrennverfahren, Flüssigphasenadsorption sowie als Katalysatorträger.

Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Air Purification

*Matthias Benusch*¹, *Michelle Wöllner*¹, *Wulf Grählert*¹, *Stefan Kaskel*^{1,2}

¹ Fraunhofer IWS, Winterbergstraße 28, 01277 Dresden, Germany, ² Department of Inorganic Chemistry I, TU Dresden, Bergstraße 66, 01069 Dresden, Germany

Harmful industrial gases such as NH_3 , H_2S , SO_2 , NO_x , occur as products or byproducts of combustion processes or chemical reactions and were released into the atmosphere. They are of major concern for environmental air pollution. For health and ecological issues an effective removal of these substances is of great importance. Therefore new materials are needed because commonly used activated carbons or zeolites offer a capability gap for most of the above mentioned toxic substances. The hydrophobicity of activated carbons and the low surface area of zeolites limit the adsorption capacity. Metal-Organic Frameworks (MOFs) offer unique structural and textual properties. Hence, they are often addressed as powerful materials for applications like gas storage, gas separation, sensors as well as catalysis. MOFs combine a high surface polarity and a high surface area. So the gap of commonly used materials can be overcome, which makes these materials attractive for the adsorption of polar toxic gases. The current work will give an overview of the usage of MOFs for the adsorption of toxic gases in the field of air purification. Therefore different MOFs were tested regarding their breakthrough behavior. As toxic substances H_2S , NH_3 , NO_2 and ethylene oxide were used. Key parameters (breakthrough capacity and times) will be determined and compared to commonly used activated carbons (Fig. 1).

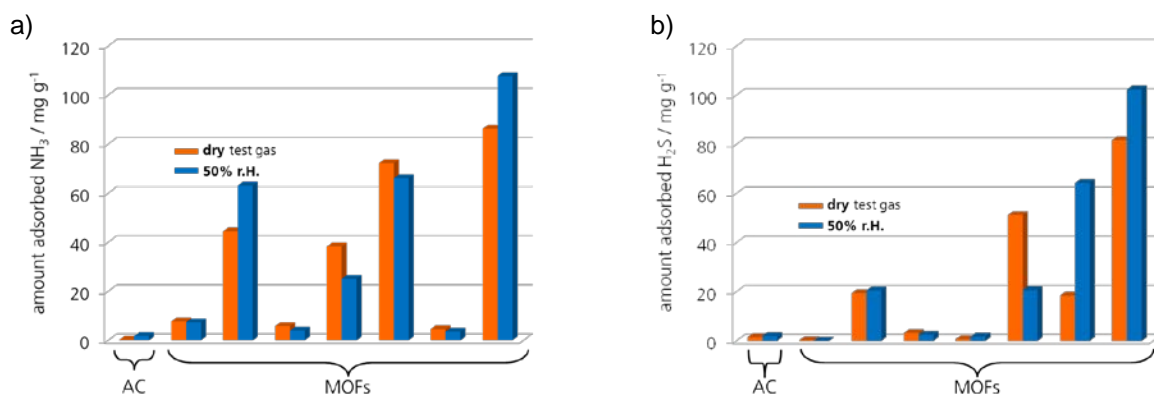


Fig 1. a) NH_3 and b) H_2S capacity for different MOFs and a reference activated carbon under dry and humid conditions determined by breakthrough measurements (298 K, 1 atm).

Particle Deposition and Filter Efficiency of Fiber Filtration: DEM-Simulation and Structural Investigations

N. Riefler, U. Fritsching, Universität Bremen

M. Becker, U. Heck, DHCAE Tools GmbH, Krefeld

G. Mikolajczyk, S. Odenbach, TU Dresden

At present, the design of filter plants unavoidable requires experiments to characterize in particular the pressure drop rise, a key parameter for sizing the plant. However, pressure loss measurements deliver neither information about the deposition positions of the particles nor temporal effects like, e.g., clogging behaviour. Such investigations are gained in costly X-ray tomographies (see figure 1), which are used as a reference for the development of an appropriate simulation method. With that, detailed information of the deposited positions of the particles at specified appearance events, e.g. the temporal development of the deposition process, can be investigated. The number of particles deposited at a particular filter depth, converted into the mass load m_i , yield the temporal change of locally deposited mass, shown in figure 2, with a larger penetration depth during the first time (blue), while at later times the particles tends to deposit closer to the approaching site of the filter.

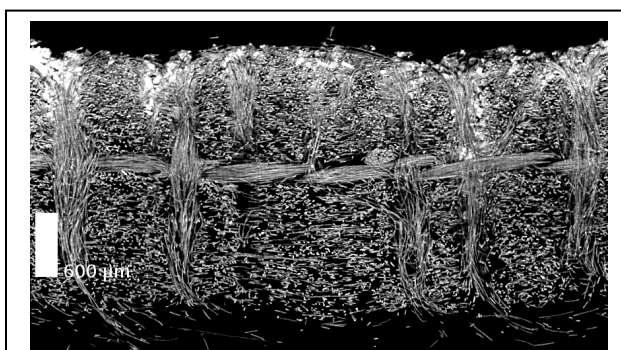


Figure 1: Cross section of a fiber filter from X-ray tomography; more particles are deposited on the approaching topsite

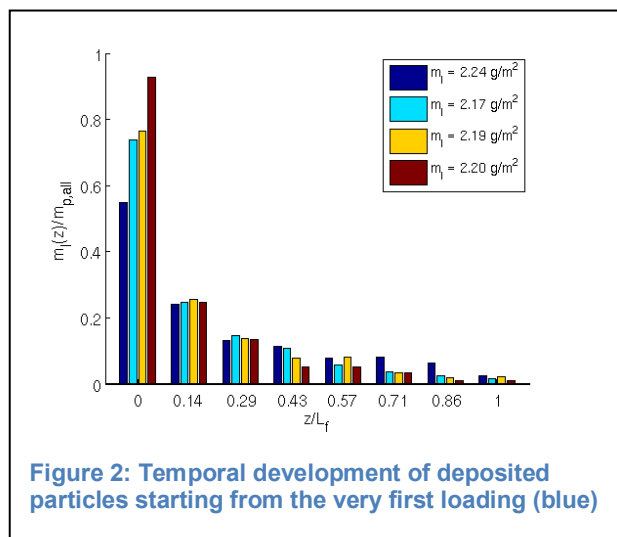


Figure 2: Temporal development of deposited particles starting from the very first loading (blue)

The simulations are performed with a finite volume method (OpenFOAM) with a coupled DEM algorithm for particle tracking [1]. The fluid flow is characterized by the fiber diameter and fiber direction, filter porosity and the properties of the particles (diameter, density, charge, Youngs modulus etc.) which determine the deposition structure within the filter.

[1] N. Riefler, M. Becker, U. Heck, U. Fritsching: Particle Deposition within Fiber Filters using OpenFOAM. FILTECH 2013

Investigation of heat transfer and adsorption in indirect heated adsorbent beds

G. Salazar Duarte^{1,2}, Dr.-Ing. B. Schürer¹, Dr.-Ing. C. Voss¹, Prof. Dr.-Ing. D. Bathen²

¹ Linde AG, München/Germany

² Universität Duisburg-Essen, Duisburg/ Germany

The cycle time of industrial **T**emperature **S**wing **A**dsorption (**TSA**) processes usually ranges from several hours to days. The reason for this long cycle time is the usage of purge gas for heating and cooling the system (direct heating), which limits the application of TSA processes to the removal of trace components. In order to reduce cycle time and to separate larger quantities of impurities a more efficient heating strategy has to be considered and a system to remove heat during adsorption has to be implemented. This can be achieved, for example, by using a shell and tube heat exchanger type adsorber. The cycle time can be reduced significantly by the indirect heating and cooling. Also the adsorbed component can be recovered with high purities since the bed is heated indirectly and not with a regeneration gas. During adsorption the released heat can be removed by a heat transfer fluid, which flows through the shell side. The advantages obtained through the indirect heat exchange can be used for the separation of CO₂ from industrial flue gases where a relatively large amount of CO₂ has to be separated.

It is very important to understand the heating and cooling processes since these can significantly influence the process design of the indirect heated and cooled TSA process. Therefore, an experimental set up was built in order to investigate the heat transfer characteristics as well as the adsorption of indirect heated adsorbents. The preliminary results are encouraging making this process an alternative for carbon capture.