

Abschlussbericht

Studie zur Entwicklung einer SF-Abgasreinigungsanlage

Philip S. Pein, M.Sc.

Prof. Dr. Irina Smirnova

Donnerstag, 12. Mai 2023

Im Auftrag und gefördert von



Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	i
Einleitung.....	3
AP 1 – Aufrüstung der Laboradsorptionsanlage durch den Hersteller	5
AP 2 – Aufbau, Inbetriebnahme und Test der aufrüsteten Laboradsorptionsanlage	5
Kalibrierung der Messzellen	6
AP 3 – Screening von Adsorbentien	8
Versuchsbeschreibung	8
Ergebnisse: Aufnahmekapazitäten.....	9
AP 4 – Exp. Bestimmung von Reingasisothermen auf ausgewähltem Adsorbens	12
Experimente	14
Adsorptionseenthalpie.....	17
AP 5 & 6 – Bestimmung kinetischer Daten durch Modellierung des Laboradsorptions-Festbetts und experimentelle Validierung.....	21
Bestimmung von Stofftransportkoeffizienten (k_{LDF}).....	28
AP 7 – Konzeptdesign einer SO_2F_2 Rückgewinnung und Entwurf einer Pilotanlage	33
Definition des Trennproblems.....	33
Entwurf einer Demonstrationsanlage	41
AP 8 – Innovative Adsorptionsmaterialen auf Basis von Aerogelen	47
Herstellung von biopolymerbasierten Kohlenstoffaerogelen.....	48
Identifikation geeigneter Adsorbensmerkmale zur Trennung von SO_2F_2 aus Luft.....	50
Eignung von Aerogelen zur Adsorption von SO_2F_2	54
Erleichterte Kondensation von SO_2F_2 in Aerogelen zur Speicherung.....	56
Zusammenfassung.....	59
Referenzen	61

Executive Summary

„Studie zur Entwicklung einer SF-Abgasreinigungsanlage“

Bei der Begasung von Exportwaren, wie z. B. Rundhölzern in Seecontainern, fallen in Hamburg und anderen Hafenstädten zurzeit große Mengen an mit Sulfuryldifluorid beladener Abluft an. Um die Risiken für Mensch, Umwelt und Klima, die von dieser Abluft ausgehen einzudämmen, ist es wünschenswert, Sulfuryldifluorid in geeigneten Abgasreinigungsanlagen von den Abluftströmen abzutrennen.

Eine Revision des Stands der Technik zeigt, dass in der Vergangenheit bereits verschiedenste Ansätze zur Verminderung von Sulfuryldifluorid-Emissionen bzw. zur Abtrennung von Sulfuryldifluorid aus Luft und anderen Gasgemischen entwickelt wurden. Der Reifegrad dieser Technologien ist im Allgemeinen jedoch entweder nicht ausreichend veröffentlicht oder nachvollziehbar, um problemlos im relevanten Maßstab realisiert zu werden. Als Ergebnis einer Vorstudie (Stufe I) konnte gezeigt werden, dass eine adsorptionsbasierte Rückgewinnung von Sulfuryldifluorid auf Containerablufte möglich ist.

Dieser Ansatz wurde in dieser Laborstudie (Stufe II) mit weiteren Technikumsversuchen ausgebaut und zu konkreten Empfehlungen für Prozessvarianten und einer Demonstrationsanlage hingeführt.

Basierend auf dem Kenntnisstand der beiden Studien I + II kann in einer Pilotstudie (Stufe III) zusammen mit einem Anlagenbauunternehmen eine Demonstrationsanlage gebaut werden, um Feldversuche an begasten Containern auf dem Begasungsplatz zu realisieren. Basierend auf solchen Ergebnissen können die Wirtschaftlichkeit und das Umweltschutzpotential der Technologie belegt werden. Hierzu ist die Expertise und Unterstützung von praktizierenden Begasungsunternehmen unbedingt hinzuzuziehen.

Einleitung

Aufgrund der gestiegenen Einsatzmengen des umwelt- und klimaschädlichen Desinfektionsgases (Insektizids) Sulfuryldifluorid (SO_2F_2) in den Seecontainern in den Hamburger Häfen (Größenordnung aktuell 200 t/a) ist eine verstärkte Suche nach Lösungen für eine Abgasreinigung bzw. Vermeidung erforderlich.

In einer Vorstudie durch das Institut für Thermische Verfahrenstechnik an der TUHH wurden seit 2020/21 die Gasaufreinigungsverfahren der Absorption (Gaswäsche), Partialkondensation (Ausfrierung und Verflüssigung) und Adsorption (Filtration) über Literaturstudien und Experimente im Labormaßstab untersucht. Im direkten Vergleich wurde ein „Proof of Principle“ an einer Adsorptionsanlage erzielt. Eine spezielle Messeinrichtung zur anwendungsnahen Charakterisierung von Adsorbentien wurde angemietet, das Prinzip entspricht einer Adsorptionsanlage im Labormaßstab.

Desweiteren wurden 2021 Vorbereitungen zu einer breiter angelegten Studie zu neuartigen Adsorbentien für die Rückgewinnung von SO_2F_2 aus Gasmischen durchgeführt, und die Adsorbenscharakterisierung weiterentwickelt (siehe auch Abb. 1).

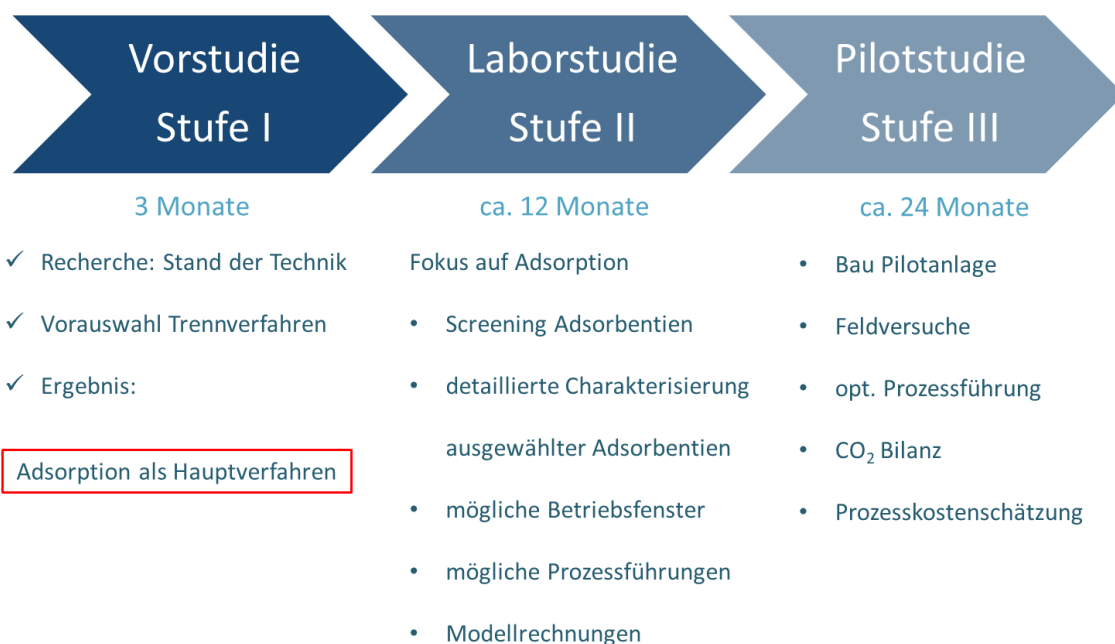


Abb. 1 Vorgeschlagener Verlauf eines gestaffelten Gesamtprojektes bis hin zur Erprobung eines SO_2F_2 Rückgewinnungsprozesses im Containermaßstab.

In der hier vorliegenden Studie (Stufe II) wird ein detailliertes Konzeptdesign für einen innovativen Rückgewinnungsprozess von SO_2F_2 erstellt, um den Aufbau einer Pilotanlage (Stufe III) zu ermöglichen. Hierzu wurde eine Versuchskampagne mit kommerziellen und innovativen Adsorbentien durchgeführt. Zur Realisierung der nötigen Experimente wurde die in den Vorprojekten angemietete Laboradsorptionsanlage übernommen und umgerüstet.

Dieser Abschlussbericht dient zur Dokumentation der erfolgten Arbeiten in diesem Projekt und zur Abnahme durch die Auftraggeberin Freie und Hansestadt Hamburg, vertreten durch die Behörde für Umwelt, Klima, Energie und Agrarwirtschaft.

AP 1 – Aufrüstung der Laboradsorptionsanlage durch den Hersteller

Die Laboradsorptionsanlage mixSorb L wurde zu Projektbeginn an den Hersteller (3P Instruments) zurückgeliefert, um gemäß den weiteren Projektanforderungen ausgestattet zu werden. Lieferverzögerungen erlaubten erst im März 2022 die Wiederinbetriebnahme am Standort der TUHH. Die Anlage ist nunmehr im Besitz des Instituts.

AP 2 – Aufbau, Inbetriebnahme und Test der aufrüsteten Laboradsorptionsanlage

Die Laboradsorptionsanlage wurde mit der aus den Vorprojekten gegebenen Peripherie (Messsonden, Heiz- / Kühlbad, Gasversorgung, Schutzeinrichtungen) verbunden. Die Anlage wurde mit einem Feuchtigkeitssensor erweitert, die Messdatenerfassung wurde in die bestehende Software eingepflegt. Die nachgerüsteten Funktionen der Gas- und Dampfdosierung wurden auf Ihre Zuverlässigkeit validiert (Abb. 2, Abb. 3).



Abb. 2 Laboradsorptionsanlage mixSorb L.

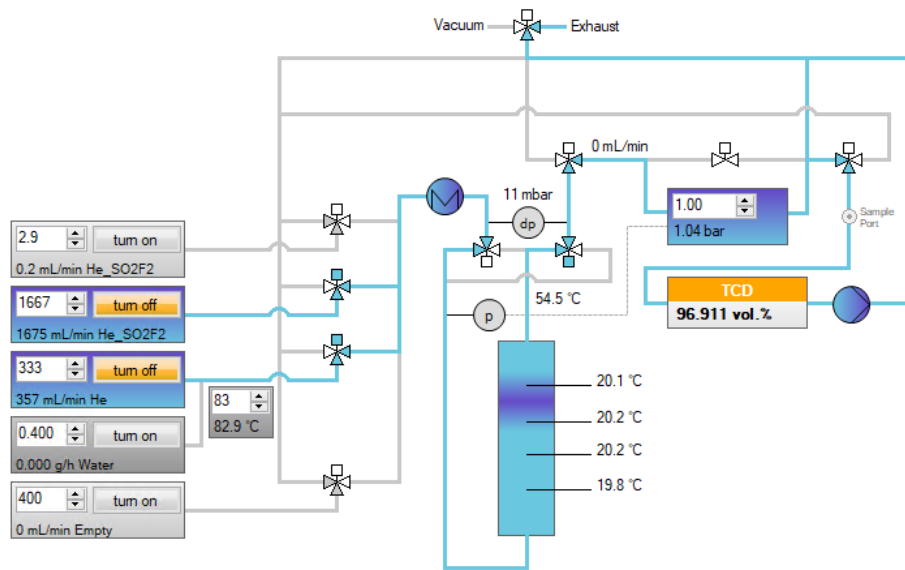


Abb. 3 Verschaltungsschema der Anlage, vier separate Massenflussregler (Gas), ein Massenflussregler (Flüssigkeit).

Die Anlage konnte dieses Projekt mit insgesamt über 120 Einzelexperimenten zur Desorption und Adsorption ermöglichen und steht für eventuelle Folgeprojekte bereit.

Kalibrierung der Messzellen

Die Qualität der ermittelten SO_2F_2 -Durchbruchmessungen im Adsorberfestbett hängt von der genauen Kenntnis der Volumina in der Zu- und Ableitung sowie dem freien Volumen der Messzelle ab. Die Information hierzu lässt sich über die Antwortzeit des Systems / des Sensors auf die Änderung einer Eingangsgröße (z. B. Umstellung der zugeführten Gaszusammensetzung) in einem inerten Festbett ermitteln. Je kürzer die Antwortzeit und je enger die Streuung des Signals, desto niedriger ist der Einfluss auf eine spätere Skalierbarkeit.

Die jeweiligen Messzellen wurden zur Nachstellung eines durchströmten Festbetts mit Glaskugeln (ca. 1 mm Durchmesser) als inertem Adsorbensersatz befüllt.

Um zu überprüfen, ob teures Prüfgasgemisch durch Experimente in einer kleinen Messzelle (5 mL) für Screeningexperimente oder sogar die Aufnahme von SO_2F_2 -Experimenten genutzt werden kann, wurde in dieser zunächst die Totzeit bestimmt und mit einer beispielhaften Experimentdauer in derselben (Durchbruchs- und Sättigungszeit) verglichen. In Abb. 4 und 5 sind exemplarisch die ermittelten Totzeiten von ca. $0,3 - 1 \text{ L Min}^{-1}$ Gesamtvolumenstrom für die kleine Messzelle (5 mL), sowie bei $2 - 16 \text{ L Min}^{-1}$ für die große Messzelle (150 mL) aufgetragen.

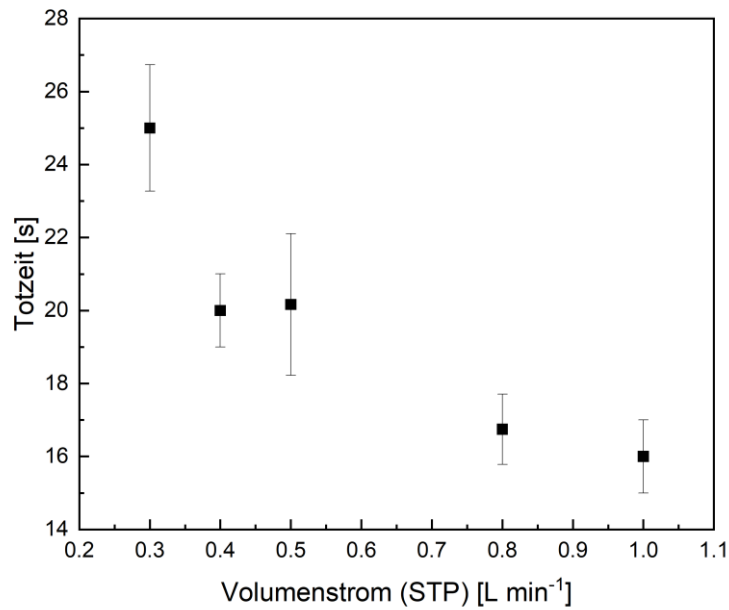


Abb. 4 Systemantwortzeit des externen SO_2F_2 -Sensors, gemessen mit $\text{He}/\text{SO}_2\text{F}_2$ Gemisch bei 20°C in 5 mL Messzelle befüllt mit inerten Glaskugeln (1 mm Durchmesser).

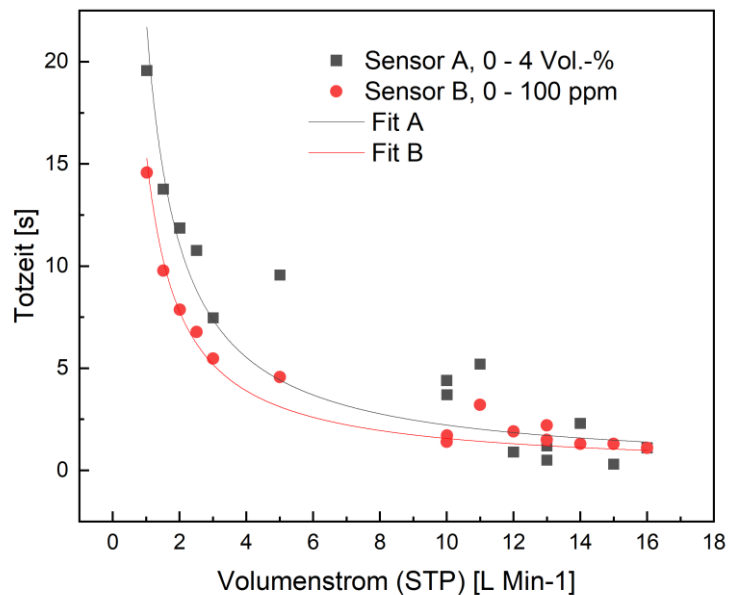


Abb. 5 Systemantwortzeit des externen SO_2F_2 Sensors, gemessen mit synth. Luft/ SO_2F_2 Gemisch bei 20°C in 150 mL Messzelle befüllt mit inerten Glaskugeln (1 mm Durchmesser).

Es wurde eine hyperbolische Anpassung der experimentellen Daten vorgenommen und zur Korrektur der Sensorsignale bei entsprechenden Volumenströmen in allen folgenden Experimenten verwendet.

AP 3 – Screening von Adsorbentien

In den Vorversuchen wurde eine Vorauswahl geeigneter Adsorbentien vorgeschlagen und für diese Studie erweitert (Tab. 1):

Tab. 1 Experimentell untersuchte, kommerzielle Adsorbentien.

Adsorbens	Lieferant	Typ
AIR CC 816	Aqua Air Adsorbens GmbH & Co. KG	Aktivkohle
CT DGF Super	Carbotech AC GmbH	Aktivkohle
CT KC 10	Carbotech AC GmbH	Aktivkohle (imprägniert)
UOP HiSiv 3000	Obermeier GmbH & Co. KG	Zeolith

Es wurden folgende relevante Zieleigenschaften der Adsorbentien zur Abtrennung von SO_2F_2 aus feuchter Luft definiert, die in AP 3 experimentell untersucht wurden:

1. Kapazität für SO_2F_2
2. Kapazität für SO_2F_2 unter Einfluss von Luftfeuchtigkeit
3. Regenerierbarkeit /Zerstörungsfreie Rückgewinnung von SO_2F_2

Eine darüberhinausgehende Charakterisierung aller der in Frage kommenden Adsorbentien würde aufgrund der hohen Prüfgaskosten (SO_2F_2 in labortauglichen Gebinden) den anvisierten Budgetrahmen deutlich überschreiten.

Versuchsbeschreibung

Für jedes Adsorbens wurde zunächst die Kapazität in synthetischer Luft mit 0,5 - 1,0 Vol.-% SO_2F_2 gemessen und anschließend durch Erhöhung der Temperatur und Überströmung mit Trägergas desorbiert.

Nach einer erneuten Präparation des Adsorbens bei erhöhter Temperatur (150 °C für kohlenstoffbasierte Materialien, 400 °C für Zeoliths) und Überströmung mit N_2 (Reinheit: 5.0) wurde zusätzlich zu synthetischer Luft mit 0,5 Vol.-% SO_2F_2 Wasserdampf zudosiert, um eine realitätsnahe Bedingung (80 % Luftfeuchtigkeit) im Zustrom zu erhalten. Diese Feuchtigkeit wird als Abschätzung beim endgültigen Prozesseinsatz bei der Containerbegasung erwartet.

Ergebnisse: Aufnahmekapazitäten

Die Kapazität eines Adsorbens ist hier definiert als Quotient seiner massenspezifischen Sättigungskapazität beim zugehörigen Partialdruck von SO_2F_2 (Abb. 6).

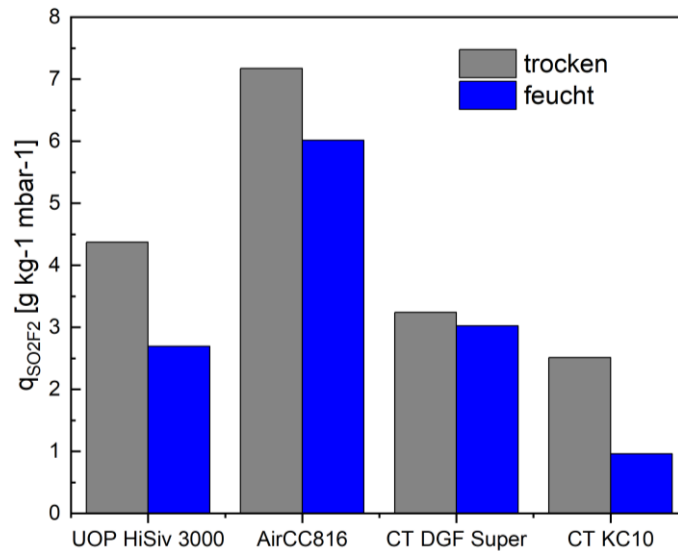


Abb. 6 Relative Gleichgewichtskapazität der gescreenteten Adsorbentien bezogen auf den SO_2F_2 Partialdruck bei 20 °C trocken und 20 °C mit 80 % rel. Feuchte.

Wie erwartet, sinkt für jedes Adsorbens die Kapazität in der Gegenwart von Luftfeuchtigkeit. Die Aktivkohle Air CC 816 besitzt mit über $7 \text{ g kg}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$ und knapp $6 \text{ g kg}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$ (feucht) die höchste relative Kapazität der untersuchten Adsorbentien. Die zweithöchste Kapazität besitzt das Zeolith UOP HiSiv 3000, die unter Einfluss von Luftfeuchtigkeit von $4,4 \text{ g kg}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$ auf $2,77 \text{ g kg}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$ sinkt. Auffällig sind die Aktivkohlen CT DGF Super, die sowohl im trockenen Zustand mit $3,4 \text{ g kg}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$ als auch unter Luftfeuchte mit $3,2 \text{ g kg}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$ eine stabile Kapazität aufweist sowie die modifizierte imprägnierte Variante CT KC 10, die mit $2,5 \text{ g kg}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$ und $1 \text{ g kg}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$ die niedrigsten Kapazitäten und mit über 50 % Kapazitätsrückgang den stärksten Einfluss der Luftfeuchtigkeit verzeichnet.

Es ist zu beachten, dass das Zeolith UOP HiSiv 3000 eine höhere Schüttdichte (700 kg m^{-3}) im Vergleich zu Aktivkohlen (ca. 500 kg m^{-3}) besitzt. Bezieht man die relative Kapazität also auf das Schüttungsvolumen, ergäbe sich ein relativer Faktor von $700/500 = 1,4$ der die volumetrische Kapazität des Zeoliths in die Nähe von Air CC 816 rückt. Daher lassen sich beide Adsorbentien in Hinsicht auf die Kapazität ähnlich bewerten, wenn aus praktischen Gründen das Adsorbervolumen möglichst geringgehalten werden soll.

Die Regenerierbarkeit ist hier definiert als Anteil des adsorbierten SO_2F_2 , der durch Temperaturerhöhung (bis 90 °C) unmittelbar nach den Screeningversuchen desorbiert werden konnte.

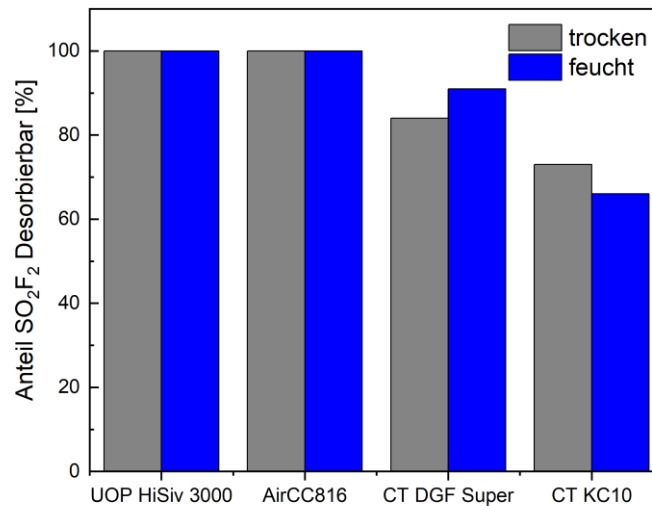


Abb. 7 Anteil von SO_2F_2 , der nach Screeningversuchen mit SO_2F_2 und $\text{SO}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (feucht) durch Temperaturerhöhung und Trägergasüberströmung desorbiert wurde.

Sowohl auf UOP HiSiv 3000 als auch auf Air CC 816 ließ sich das adsorbierte SO_2F_2 durch Temperaturerhöhung bei bis zu 90 °C in trockener und feuchter Luft vollständig zurückgewinnen.

Auf den beiden Aktivkohlen CT DGF Super und CT KC 10 konnten hingegen jeweils nur über 80 % und über 70 % desorbiert werden. Dieser Umstand lässt entweder auf eine unerwünschte katalytische Aktivität der Adsorbentien und damit einer Zersetzung von SO_2F_2 schließen oder eine ebenfalls nachteilige chemische Adsorption, die nur mit stark erhöhten Temperaturen reversibel wäre. Die genannten Aktivkohlen weisen ebenfalls die geringsten Kapazitäten auf.

Die beiden Aktivkohlen Carbotech DGF Super sowie die imprägnierte Variante Carbotech KC 10 werden aufgrund ihrer vergleichsweise niedrigeren Beladungen im betrachteten Bereich der Gaskonzentrationen sowie der geringeren Regenerierbarkeit als weniger erfolgsversprechend eingestuft.

In Tab. 2 sind die Bewertungskriterien der gescreenten Adsorbentien zusammengefasst und in eine qualitative Übersicht übersetzt.

Tab. 2 Qualitativer Vergleich gescreenter Adsorbentien.

Adsorbens [-]	Typ	Kapazität		Regenerierbarkeit		Bewertung
		trocken	feucht	trocken	feucht	
HiSiv 3000	Zeolith	+ (++)*	+ (++)*	++	++	++
AirCC816	Aktivkohle	++	++	++	++	++
CT DGF Super	Aktivkohle	+	+	-	-	o
CT KC 10	Aktivkohle (imprägniert)	++	-	-	-	o

++ sehr vorteilhaft, + vorteilhaft, o neutral, - nachteilig, -- sehr nachteilig, ? unbekannt

* bessere Bewertung möglich, wenn volumenbezogene Kapazität betrachtet wird

Da aus Kostengründen für Laborversuche nur eine begrenzte Menge Prüfgasgemische mit SO₂F₂ zur Verfügung stand, wurde schließlich für die Untersuchung des Adsorbens UOP HiSiv 3000 priorisiert.

AP 4 – Exp. Bestimmung von Reingasisothermen auf ausgewähltem Adsorbens

Ziel der Charakterisierung ist die Kontrolle der Adsorptionsprozesse und die Auslegung einer entsprechenden Demonstrationsanlage. Sowohl in Überschlagsrechnungen als auch detaillierteren Modellierungen werden dem jeweiligen Komplexitätsgrad entsprechend verschiedene Adsorbensparameter benötigt. Diese Parameter können aus Herstellerangaben hervorgehen, aus eigenen Experimenten oder Daten aus der wissenschaftlichen Literatur entnommen sein. Ist ein Parameter völlig unbekannt, kann dieser aus Erfahrungswerten angenommen werden. Im Folgenden werden alle verwendeten Parameter und ihre Herkunft erläutert. Isothermen lassen sich nach ihrer Form klassifizieren (Abb. 8).

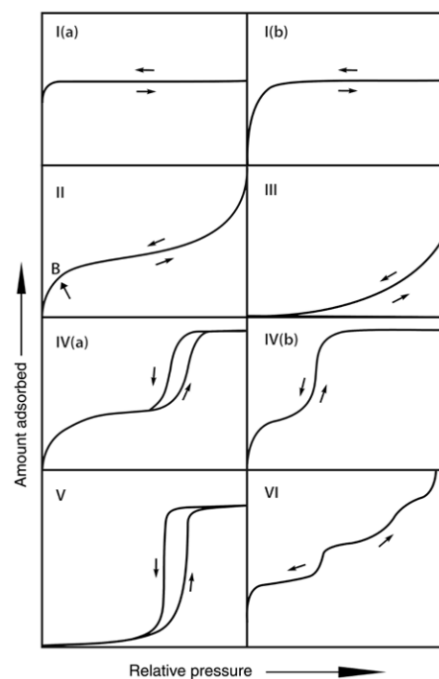


Abb. 8 Isothermenklassifikation nach IUPAC [1].

Vereinfacht zusammengefasst, weisen die Typen auf folgende Materialeigenschaften hin:

Typ I: rein mikroporöse Materialien, Typ II: nicht poröse oder makroporöse Materialien, Typ III: nicht poröse oder makroporöse Materialien, schwache Wechselwirkung Adsorbent-Adsorptiv, Typ IV: mesoporöse Materialien, Typ V: schwache Interaktion mit anschließender Porenbefüllung bei hohen Relativdrücken (Beispiel: Adsorption von Wasser auf hydrophoben mikro- und mesoporösen Materialien), Typ VI: schichtweise Adsorption auf glatten, homogenen Oberflächen.

Zur Prozessauslegung und insbesondere zur Modellierung ist es nötig, experimentelle Isothermendaten mit einer Modellgleichung anzupassen. Hierzu ist in der Literatur zur Gasadsorption eine Vielzahl von Modellen mit verschiedenen Qualitäten und Anwendungsfällen bekannt. Zur Simulation von Gasgemischen im Programm 3P Sim (AP 6) ist es zudem notwendig, dass alle modellierten Isothermen mit dem selben Modell abgebildet werden.

Überprüft wurde der Isothermen-Fit mit folgender Auswahl der in 3P Sim integrierten Modelle:

- Henry
- Langmuir
- Freundlich
- SIPS
- Toth

In diesem Fall wurden sowohl für SO_2F_2 als auch H_2O die geringsten Abweichungen mit dem Freundlich-Modell erzielt. Als Freundlich-Isothermen werden empirische Zwei-Parameter-Isothermen in Form von Potentialfunktionen bezeichnet. Ihre mathematische Darstellung im Programm 3p Sim lautet wie folgt:

$$q = (K \cdot p)^\alpha$$

Mit der Temperaturabhängigkeit (Parameter α) des Exponenten nach folgender Gleichung:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$$

Da es sich um ein rein empirisches Modell handelt, besitzen diese Isothermen keine theoretische thermodynamische Verankerung und die Parameter keine unmittelbare physikalische Interpretation. Aus der Gleichung geht jedoch ein logarithmischer Zusammenhang der Adsorptionenthalpie von der Beladung hervor [2]. Ein relevanter Nachteil der Freundlich-Isotherme ist, dass diese Isothermenform für kleine Partialdrücke p nicht in die theoretisch zu erwartende Henry-Gleichung übergeht. Für entsprechend kleine Beladungen büßt sie damit an Gültigkeit ein.

Für den hier betrachteten Prozess werden hauptsächlich die Adsorption von Wasser und SO_2F_2 als ausschlaggebend betrachtet. Die übrigen Hauptbestandteile von Luft (N_2 / O_2) interagiert kaum mit den hier verwendeten Adsorbentien und würden bei der Desorption mit Frischluft oder gereinigter Luft stets mit dem Adsorbens im Gleichgewicht liegen. Die Interaktion mit CO_2 im für Luft üblichen Konzentrationen ist ebenfalls vernachlässigbar, wie in Vorversuchen experimentell gezeigt werden konnte.

Experimente

Für SO_2F_2 wurden Isothermen mit dem Reingas, in den Trägergasen Helium und synth. Luft im Laboradsorptions-Festbett aufgenommen (Abb. 9, große Messzelle 150 mL). Diese wurden aus Durchbruchskurven bei stufenweise erhöhten Feedbeladungen ermittelt. Die Dosierungsschritte wurden dabei so gewählt, dass die temporären lokalen Temperaturschwankungen in der Messzelle (bedingt durch freigesetzte Adsorptionsenthalpie) unterhalb von 1 °C blieben.

Zum Vergleich sind unabhängig experimentell ermittelte Beladungen aus Durchbruchversuchen abgebildet, bei denen der Feed mit der entsprechenden Endkonzentration direkt mit dem unbeladenen Adsorbens in Kontakt gebracht wurde.

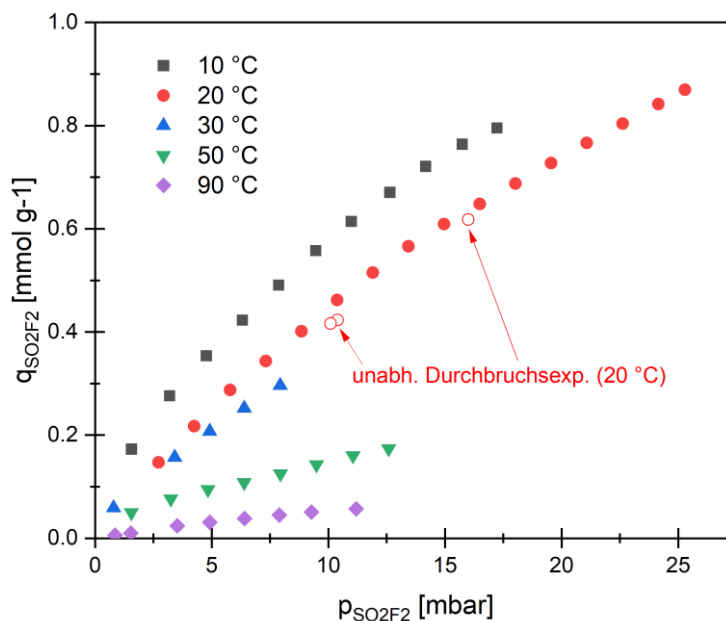


Abb. 9 Experimentell ermittelte SO_2F_2 -Isothermen auf UOP HiSiv 3000, Trägergase: je entweder He oder Synth. Luft.

Sämtliche SO_2F_2 -Isothermen folgen dem allgemein erwarteten Trend steigender Beladungen bei steigenden Partialdrücken und sinkender Beladung bei steigender Temperatur und bilden somit einen konsistenten und plausiblen Datensatz. Die aus unabhängigen Experimenten ermittelten Beladungen bei 20 °C liegen auf der 20 °C-Isotherme und untermauern damit ihre Plausibilität.

Für die Adsorption von Wasserdampf auf dem betrachteten Adsorber konnten experimentelle Literaturwerte recherchiert werden. Diese umfassen den Temperaturbereich von 20 °C - 140 °C, der mit dem Vorhandenen Versuchsaufbau nicht vollständig erfassbar wäre. Da es sich um einen qualitativ hochwertigen und konsistenten Datensatz handelt, wurde dieser für die Auswertung der Reinstoffisothermendaten von Wasser verwendet.

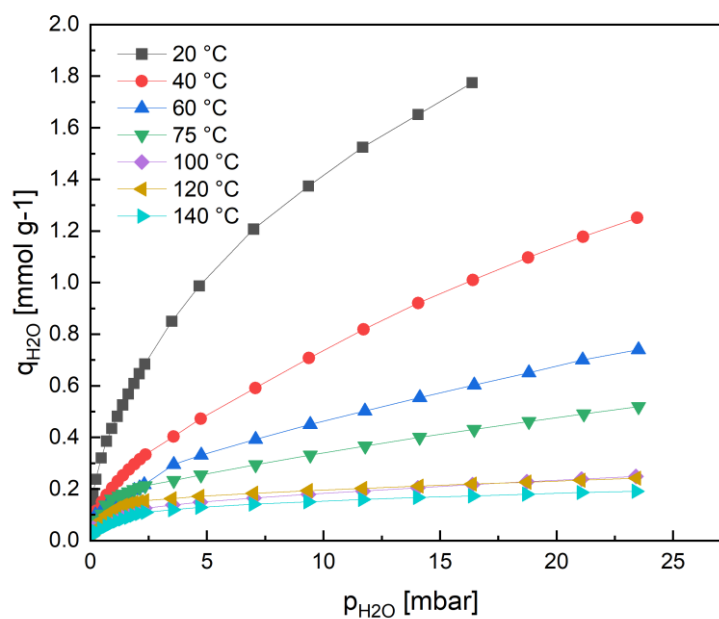


Abb. 10 Adsorptionsisothermen von Wasser auf UOP HiSiv 3000. Hinweis: Literatur [3].

Eine Einteilung der hier gezeigten Isothermen von SO_2F_2 und H_2O auf UOP HiSiv 3000 ist nur eingeschränkt möglich, da die jeweiligen Relativdrücke (Partialdruck in Bezug zu Sättigungsdruck des jeweiligen Reinstoffs bei gleichen Bedingungen) der Messungen gering sind und somit nur ein Teil der Isothermen abgebildet ist. Hier soll der Vergleich lediglich belegen, dass es sich bei der Adsorption von SO_2F_2 und H_2O um Isothermen des Typs I oder II (theoretisch auch IV) handeln muss, wie es für ein mikroporöses Zeolithadsorbens zu erwarten ist und somit die Plausibilität der Ergebnisse untermauert.

Die folgenden Abbildungen Abb. 11 und Abb. 12 zeigen eine Gruppe aus drei Isothermen (Tripel) für SO_2F_2 und H_2O , die präziser den Temperaturbereich der Adsorption von ca. 20 °C abdecken.

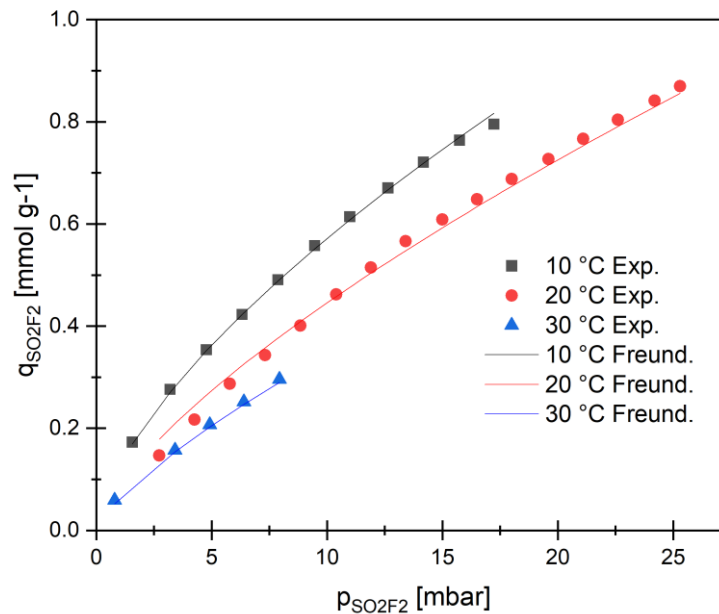


Abb. 11 Auswahl aus eigenen experimentellen Isothermen von SO_2F_2 auf UOP HiSiv 3000 und daran angepasste Freundlich-Isothermen, relevant für den erwarteten Temperaturbereich der Adsorption (10 - 30 °C).

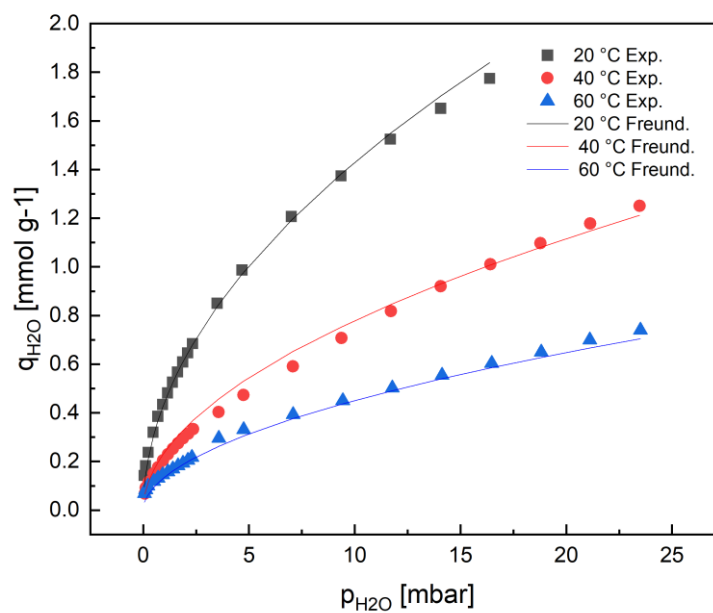


Abb. 12 Auswahl aus experimentellen Isothermen von Wasser auf UOP HiSiv 3000 und daran angepassten Freundlich-Isothermen, relevant für den erwarteten Temperaturbereich der Adsorption.

Die Isothermen wurden jeweils als Tripel gebündelt angepasst. Dies führt zu größeren Abweichungen von Modellisothermen und experimentellen Daten im Vergleich zur Anpassung der einzelnen Isotherme. Dafür erlaubt dieses Vorgehen die stufenlose Interpolation zwischen den Temperaturen. Die erhaltenen Parameter sind in Tab. 3 aufgelistet. R^2 ist das Bestimmtheitsmaß der Anpassung.

Tab. 3 Fitting-Parameter von Freundlich-Isothermen für SO_2F_2 und H_2O auf UOP HiSiv 3000.

	T [°C]	Affinitätskonst.K [g bar ⁻¹ mmol ⁻¹]	Het. Parameter x [-]	T.-Abh. des Exp. α [-]	R^2 [-]
SO_2F_2	10	42,6	0,656	1,380	0,999
	20	31,7	0,703	1,333	0,993
	30	24,0	0,747	1,289	0,996
H_2O	20	201,6	0,510	0,111	0,997
	40	61,8	0,518	0,104	0,990
	60	21,8	0,524	0,097	0,987

Diese Parameter der Freundlich-Isothermen eignen sich zur stufenlosen Interpolation der Beladung von SO_2F_2 und Wasser auf UOP HiSiv 3000 im Bereich $T = 10 - 30 \text{ °C}$ (SO_2F_2) $T = 20 - 60 \text{ °C}$ (H_2O) und $P = 0 - 25 \text{ mbar}$.

Adsorptionsenthalpie

Die Adsorption ist ein exothermer Prozess. Das bedeutet, dass bei der Adsorption von Molekülen aus der fluiden Phase (hier Gas) Wärme freigesetzt und bei der Desorption diese Wärme wieder aus der Umgebung aufgenommen wird. Dieser Effekt führt zu Temperaturänderungen des Adsorbens während der Prozessschritte und mindert dabei i.d.R. die Effizienz sowohl des Adsorptionsschritts als auch des Desorptionsschritts.

Im Allgemeinen ist die Adsorptionswärme sowohl abhängig vom Stoffsystem Adsorptiv-Adsorbens als auch von den Betriebsbedingungen, hierbei insbesondere von der Temperatur und der aktuellen Beladung des Adsorbens. Eine grobe Abschätzung der Adsorptionsenthalpie, die lediglich auf der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs basiert, ist in der Literatur bekannt [4]:

$$\Delta h_{ads} \approx 1,5 - 2 \cdot \Delta h_{VL}$$

Sind Isothermen bei mehreren ausreichend nahe beieinanderliegender Temperaturen bekannt, lässt sich die Adsorptionseenthalpie aus diesen als Anpassungsparameter extrahieren [5]. Hierzu wird analog zur Clausius-Clapeyron-Gleichung ein thermodynamischer Zusammenhang aus Partialdruck, Temperatur und Adsorptionseenthalpie hergeleitet:

$$\frac{d(\ln p)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta h_{Ads}}{R}$$

Zur Bestimmung von Δh_{ads} werden aus den Isothermen bei mehreren Temperaturen Isosteren hergeleitet. Sie beschreiben thermodynamische Prozesse unter Verwendung der physikalischen Adsorption, bei denen der Bedeckungsgrad des Adsorbenten konstant bleibt. Aus einer Auftragung von $\ln p$ über $1/T$ lässt sich Δh_{ads} als Bestandteil der Steigung ermitteln. Die Adsorptionseenthalpie ist im Allgemeinen beladungsabhängig, da oft die ersten belegten Adsorptionsplätze die höchste Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens aufweisen. Bei steigender Beladung nähert sich die Adsorptionseenthalpie der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs, da bei der Adsorption mehrerer Schichten des Adsorptivs die Wechselwirkung mit dem Adsorbens an Bedeutung verliert. Die Wechselwirkung der Adsorptivmoleküle untereinander dominiert (Abb.13)

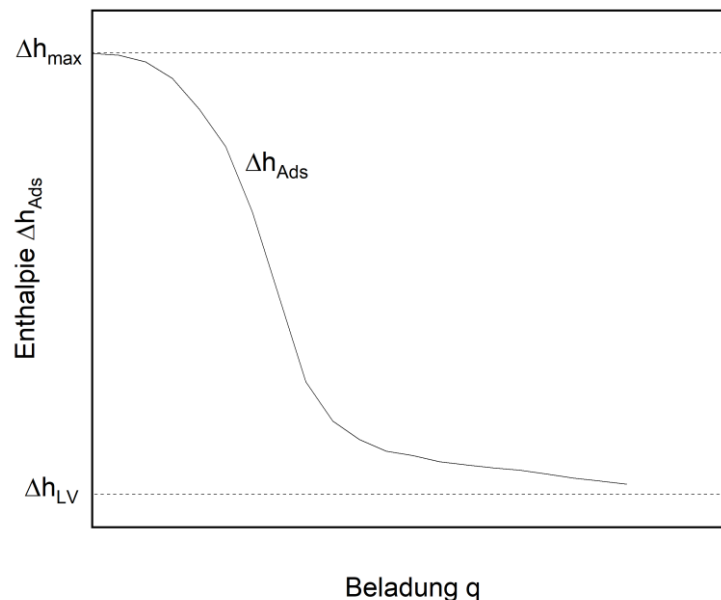


Abb. 13 Schematische Darstellung der Beladungsabhängigkeit der Adsorptionseenthalpie in der Gasphase [5].

In Tab. 4 sind die Adsorptionseenthalpien von SO_2F_2 und Wasser auf UOP HiSiv 3000 aufgetragen und mit der jeweiligen Verdampfungsenthalpie und dem daraus abgeleitete Schätzwert für die Adsorptionseenthalpie verglichen.

Tab. 4 Adsorptionseenthalpien von SO_2F_2 und H_2O auf UOP HiSiv 3000 *(Sättigungszustand bei 0 °C) [6],** (Sättigungszustand bei -97 °C) [7].

Stoff	Verdampfungsenth. Δh_{LV} [kJ mol ⁻¹]	Adsorptionsw. (Schätzwert) [kJ mol ⁻¹]	Adsorptionsw. (aus Isothermen) Δh_{Ads} [kJ mol ⁻¹]	Temperaturtripel (Isothermen) [°C]
SO_2F_2	20 **	30 - 40	20,5	10, 20, 30
H_2O	45*	68 - 90	45-55	20, 40, 60

Dementsprechend entwickeln sich die aus den Isosteren abgeleiteten Adsorptionseenthalpien von Wasser und SO_2F_2 auf UOP HiSiv 3000 in Abhängigkeit der jeweiligen Beladung (Abb. 14).

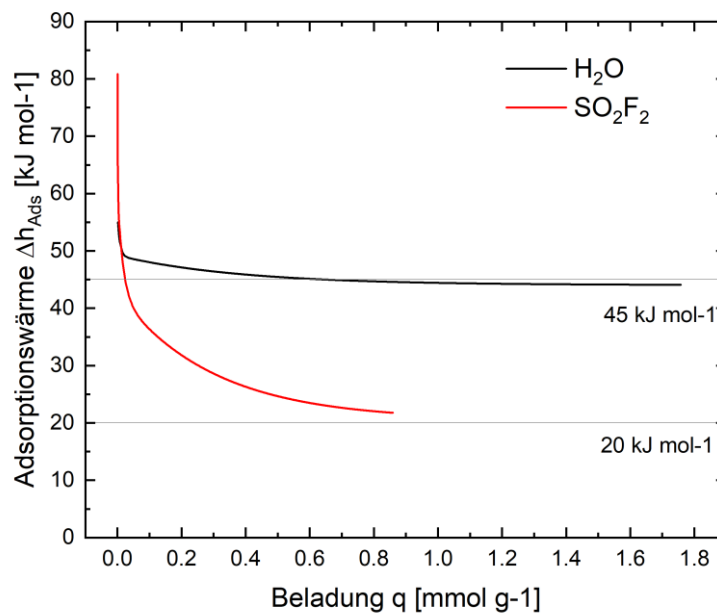


Abb. 14 Adsorptionseenthalpien von SO_2F_2 und H_2O auf UOP HiSiv 3000 aus Isosteren abgeleitet und theoretisch erwartete asymptotische Grenzwerte (Reinstoff-Verdampfungsenthalpien).

Sowohl für Wasser als auch für SO_2/F_2 folgen die Adsorptionseenthalpien einem logarithmischen Verlauf mit der Beladung, wie von Freundlich-Isothermen zu erwarten ist. Ebenfalls laufen die Adsorptionseenthalpien für beide Stoffe asymptotisch auf die Verdampfungseenthalpien der Reinstoffe zu, wie es aus der Theorie zu erwarten ist.

Es ist anzumerken, dass die theoretische Form der Beladungsabhängigkeit der Adsorptionseenthalpie bei sehr geringen Beladungen von diesem Modell nicht qualitativ korrekt wiedergegeben wird. Somit lässt sich die hier ermittelte Beziehung für die Adsorptionswärme in diesem Bereich sehr kleiner Beladungen nur mit Vorsicht anwenden. Für die folgende Prozessauslegung ist dieser Umstand jedoch nicht ausschlaggebend.

AP 5 & 6 – Bestimmung kinetischer Daten durch Modellierung des Laboradsorptions-Festbetts und experimentelle Validierung

Zur Bestimmung der nötigen Apparatelänge eines Adsorbers muss die praktische, maximale Beladung im Betrieb (also bis zum Durchbruch maximal vertretbarer Konzentrationen des Adsorptivs) ermittelt werden. Bei einer Stofftrennung aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts (im Gegensatz zur kinetischen oder sterischen Trennung) basiert diese auf der Gleichgewichtsbeladung wird aber durch folgende Effekte in der Praxis erheblich herabgesetzt:

- Massentransferzone (MTZ)
 - Form der Isotherme
 - Stofftransport (k_{eff})
 - Dispersion
- Lokale Temperaturerhöhung durch freigesetzte Adsorptionswärme

Einen erheblichen Anteil an der Breite der MTZ hat in der Regel der Stofftransport des Adsorptivs von der freien Gasströmung bis zu den Adsorptionszentren des Adsorbens. Dieser Parameter soll hier als effektiver Stofftransportkoeffizient k_{eff} bestimmt werden.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{eff} \cdot \frac{A_p}{\rho_p} \cdot (q - q_{Gl})$$

Dieser lässt sich in der Praxis oft mit akzeptabler Genauigkeit durch den zusammengefassten Linear-Driving-Force Koeffizienten k_{LDF} zusammenfassen. Letzterer kann aus dem Vergleich simulierter Durchbruchkurven mit realen Messungen am Laboradsorber als Anpassungsparameter ermittelt werden.

Im Folgenden werden einige wichtige Charakteristika von Adsorbentien, die Auswirkungen auf den Adsorptionsprozess in der Gasphase haben erläutert und für UOP HiSiv 3000 zusammengetragen. Im Anschluss werden diese mit allen bisher ermittelten Parametern zusammengefasst und anhand typischer Literaturwerte bewertet.

Partikeldurchmesser d_p

Der Partikeldurchmesser ist eine geometrische Größe des Adsorbenskorns und strenggenommen nur für sphärische Partikel als wahrer einzelner Wert angebar. Für in der Praxis oft anzutreffende Formen, wie unregelmäßige Körner oder (wie für UOP HiSiv 3000) annähernd zylindrische Strangpresslinge, wurden Äquivalenzdurchmesser ermittelt (Tab. 5).

Tab. 5 Verschiedene nominelle Partikeldurchmesser für UOP HiSiv 3000 Strangpresslinge (annähernd zylindrisch).

	d_p [mm]
Durchmesser	$1,59 \pm 0,01$
Länge (Durchschnitt)	$3,9 \pm 0,8$ (n = 5)
theoretischer Durchmesser flächenäquivalenter Kugel	2,8
theoretischer Durchmesser volumenäquivalenter Kugel	2,5

Partikeldichte (scheinbare Dichte) ρ_P

Die Partikeldichte ist die scheinbare Dichte des Adsorbenspartikels, wenn jegliche Partikelporosität vernachlässigt wird. Hier wird der Mittelwert aus Literaturstellen verwendet [8]:

$$\rho_P = (1150 \pm 10) \text{ kg m}^{-3} \text{ (n = 2)}$$

(wahre) Materialdichte / "Skelettdichte" ρ_S

Die Materialdichte beschreibt die wahre Dichte des reinen Feststoffs im porösen Material. Hier setzt sich dieses aus Zeolithkristallen und Bindermaterial in unbekanntem Mengenverhältnissen zusammen. Es wird der Mittelwert aus drei experimentellen Messwerten (Heliumpycnometrie) aus der Literatur berechnet und übernommen [8]:

$$\rho_S = (2430 \pm 30) \text{ kg m}^{-3} \text{ (n = 3)}$$

Schüttdichte $\rho_{\text{Schütt}}$

Die Schüttdichte ist ein adsorbensspezifischer und schüttungsspezifischer Wert, abhängig von Partikeldichte, Partikelform und Güte der Schüttung. Dieser Wert kann mit der Standzeit eines Adsorbers Schwankungen unterliegen, da Partikel ggf. der Abrasion unterliegen und durch Anströmung und Schwerkraft kompaktieren.

Herstellerangabe:

$$\rho_{\text{Schütt}} = 700 \text{ kg m}^{-3}$$

Kornporosität ϵ_p

Hier wird die Kornporosität aus den oben erläuterten Werten der Skelett- und Partikeldichte berechnet:

$$\epsilon_p = 1 - \frac{\rho_S}{\rho_P} = 0,53 \pm 0,01$$

Schüttungsporosität ϵ_L

Die Schüttungsporosität wird aus den oben erläuterten Werten der Skelett- und Partikeldichte berechnet:

$$\epsilon_L = 1 - \frac{\rho_{\text{Schütt}}}{\rho_P} = 0,39 \pm 0,01$$

Wärmekapazität $c_{p, Ads}$

Die Wärmekapazität des Adsorbens wird sowohl für eine überschlägige Berechnung der Temperaturwechseldesorption benötigt, als auch für nicht-isotherme Modellrechnungen zur Bestimmung des Durchbruchverhaltens eines Adsorberbetts.

Herstellerangabe [9]:

„Specific Heat: 0,19 (20 °C), 0,24 (175 °C)“

Interpretiert man dies als Angabe zur spezifischen Wärmekapazität (engl. „specific heat capacity“) und die fehlende Einheit als im Herstellerland (USA) übliche Einheit Btu(IT)/(lb_m °F), erhält man folgende Werte für die Wärmekapazität $c_{p, Ads}$:

$$0,8 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ (bei 20 °C)}$$

$$1,0 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ (bei 175 °C)}$$

Dies liegt im materialtypischen Bereich von $0,8^{-1} - 1,05 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für Zeolithadsorber [5].

Minimalfluidisierungsgeschwindigkeit / Lockerungspunkt u_{mf}

Ein Richtwert für die Auslegung von durchströmten Festbettadsorbern ist die Minimalfluidisierungsgeschwindigkeit. Diese markiert die Leerrohrgeschwindigkeit, ab der sich die Partikel einer durchströmten, losen Schüttung relativ zueinander bewegen können. Da dieser Effekt zu unerwünschter Abrasion der Partikel führt, wird in der Praxis circa 50 % der Minimalfluidisierungsgeschwindigkeit als zulässiger Maximalwert der Leerrohrgeschwindigkeit für eine vertikale Durchströmung des Adsorbens von unten nach oben festgelegt. Bei einer umgekehrten Stromführung von oben nach unten, herrscht keine Gefahr der Fluidisierung und es können größere Strömungsgeschwindigkeiten sicher realisiert werden (Abb 15).

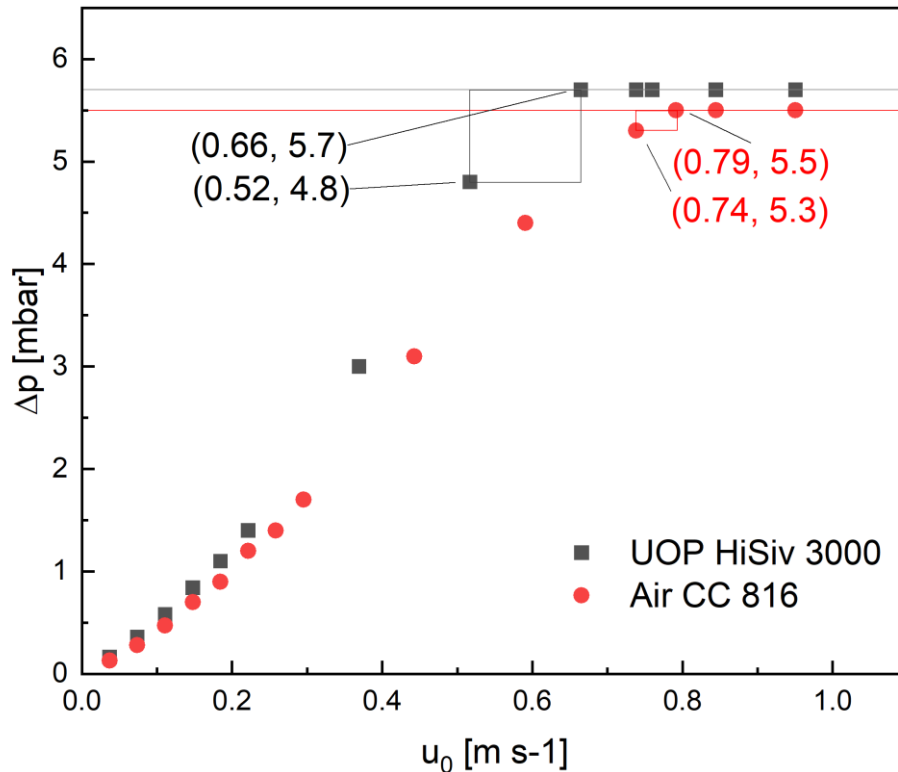


Abb. 15 Direkte Auftragung vom Druckverlust über die Leerrohrgeschwindigkeit als Kennlinie für UOP HiSiv 3000 und Air CC 816.

Sowohl für UOP HiSiv 3000 als auch Air CC 816 ist der für grobkörnige Schüttgüter charakteristische Verlauf des Druckverlustes im statischen Bereich niedriger Strömungsgeschwindigkeiten erkennbar. Dieser geht mit steigender Strömungsgeschwindigkeit in den konstanten Druckverlust einer beginnenden Wirbelschicht über (markiert durch horizontale Hilfslinien). Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit ist am Übergang dieser beiden Zonen am „Knick“ der Kurve abzulesen. Im Diagramm markiert sind die jeweiligen Messpunkte, die den Übergangsbereich eingrenzen und somit ein Maximum und Minimum für die Mindestfluidisierungsgeschwindigkeit angeben. In Tab. 6 ist dieses Intervall für beide Adsorbentien zusammengefasst. Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit wird hier in der Intervallmitte geschätzt. Für die maximale Leerrohrgeschwindigkeit für Festbettprozesse ergibt sich mit dem entsprechenden Sicherheitszuschlag von 50 % der Wert $0,24 \text{ m s}^{-1}$ für UOP HiSiv 3000 und $0,38 \text{ m s}^{-1}$ für Air CC 816.

Tab. 6 Experimentell bestimmter Bereich der Minimalfluidisierungsgeschwindigkeiten für UOP HiSiv 3000 und Air CC 816.

	$u_{mF, \min}$ [m s ⁻¹]	$u_{mF, \max}$ [m s ⁻¹]	u_{mF} [m s ⁻¹]	$u_{0, \max}$
UOP HiSiv 3000	0,52	0,66	0,58	0,24
Air CC 816	0,74	0,79	0,76	0,38

Wärmeleitfähigkeit λ_{Ads}

Die Wärmeleitfähigkeit wird ausschließlich bei detaillierteren nicht-isothermen Modellrechnungen zur Bestimmung des Durchbruchverhaltens eines Adsorberbetts verwendet.

Da hier weder experimentelle Ergebnisse noch Herstellerangaben vorliegen, wird ein Schätzwert in Anlehnung an typische Materialgrößen aus der Literatur entnommen:

$$\lambda_{Ads} \approx 0,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

In Tab. 7 (nächste Seite) sind alle oben beschriebenen Adsorbensparameter für UOP HiSiv 3000 zusammengefasst und Angaben über typische Werte aus der Literatur gegenübergestellt.

Tab. 7 Zusammenfassung der ermittelten Adsorbenscharakteristika von UOP HiSiv 3000 zur Prozessauslegung.

Parameter	Symbol	Einheit	Quelle	Typisch für Zeolith/Zylinder	Verwendeter Wert
Adsorptiv/Adsorbens:					
Gleichgewichtsbeladung	X_{GI}	[mmol g ⁻¹]	Exp. (AP 3)	-	(siehe AP 4, Tab. 3)
Adsorptionenthalpie	Δh_{ads}	[kJ mol ⁻¹]	Exp. (AP 3)	-	(siehe AP 4, Tab. 4)
Stoffübergangskoeff.	k	[Min ⁻¹]	Exp. + Sim. (AP 4)	-	(siehe AP 5, Tab. 8)
Adsorbens:					
Partikeldurchmesser	d_p	[mm]	Exp.	-	1,56
Partikelporosität	ε_p	[-]	Lit.	0,5 - 0,6	0,53
Schüttungsdichte	$\rho_{Schütt}$	[kg m ⁻³]	Herstellerangabe	400 - 900	700 [9]
Partikeldichte	ρ_p	[kg m ⁻³]	Lit. + Exp.	1100 - 1500	1100
Lückenvolumen / Porosität der Schüttung	ε_L	[-]	Lit.	0,25 - 0,4	0,39
Skelettdichte (Adsorbens)	ρ_s	[kg m ⁻³]	Lit.	2100 - 2600	2440
Maximale Leerrohr Geschw.	$u_{0, max}$	[m s ⁻¹]	Exp.	0,1 - 0,5	0,24
Wärmekapazität (Adsorbens)	$c_{p,S}$	[kJ kg ⁻¹ K ⁻¹]	Lit.	0,8 - 1,05 [5]	0,9
Wärmeleitfähigkeit	λ	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	Lit.	0,13 - 0,58 [5]	0,4

Alle verwendeten Werte entsprechen den Daten für kommerzielle Zeolithadsorbentien und werden somit als vertrauenswürdig angesehen.

Bestimmung von Stofftransportkoeffizienten (k_{LDF})

In einem ersten Schritt werden nach der LDF-Methode [5] die $r_{k_{LDF}}$ Parameter als Reinstoffwerte für SO_2F_2 und H_2O gesondert ermittelt, indem mit dem Programm 3P Sim *zuerst* Durchbruchkurven am Laborsorber simuliert werden. *Anschließend* werden diese durch Variation des Parameters k_{LDF} an experimentelle Messwerte am Laborsorber angepasst (Tab. 8, Abb. 16, Abb. 17)

Tab. 8 Parameter von Experimenten und entsprechenden Simulationen von Durchbruchkurven auf UOP HiSiv 3000.

		Sim 1	Sim 2	Sim 3
T	[°C]	20	20	20
P	[bar]	1,6	1,3	1,3
Stoff		SO_2F_2	H_2O	H_2O
c_Feed	[Vol.-%]	1,0	1,36	1,36
M_Ads	[g]	87,7	87,7	87,7
H	[cm]	18	18	18
F	[L(STP) Min ⁻¹]	15	10	10
D _{ax} (nach W. Kast))	[cm ² Min ⁻¹]	565,32		
Isothermal?	[-]	ja	ja	nein
k_{LDF}	[Min ⁻¹]	0,588	-	-

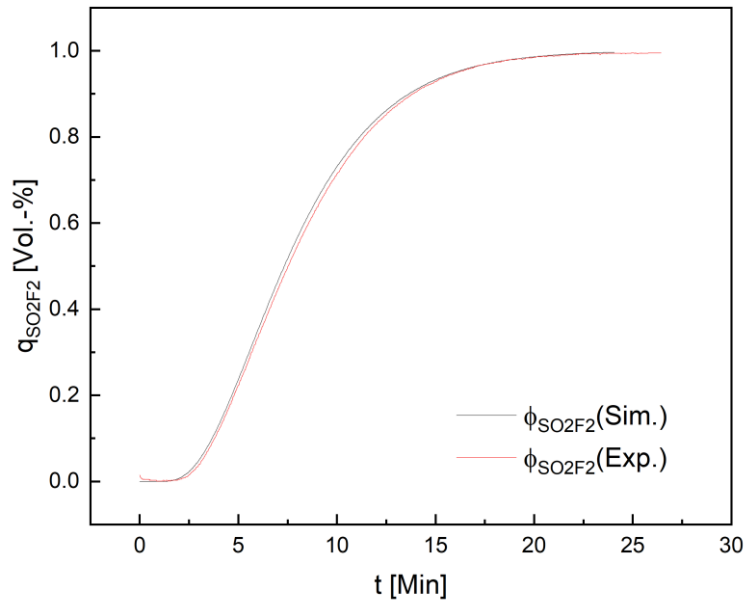


Abb. 16 Vergleich experimenteller und modellierter Durchbruchskurve (Sim 1), Ergebnis: $k_{LDF} = 0,588 \text{ Min}^{-1}$.

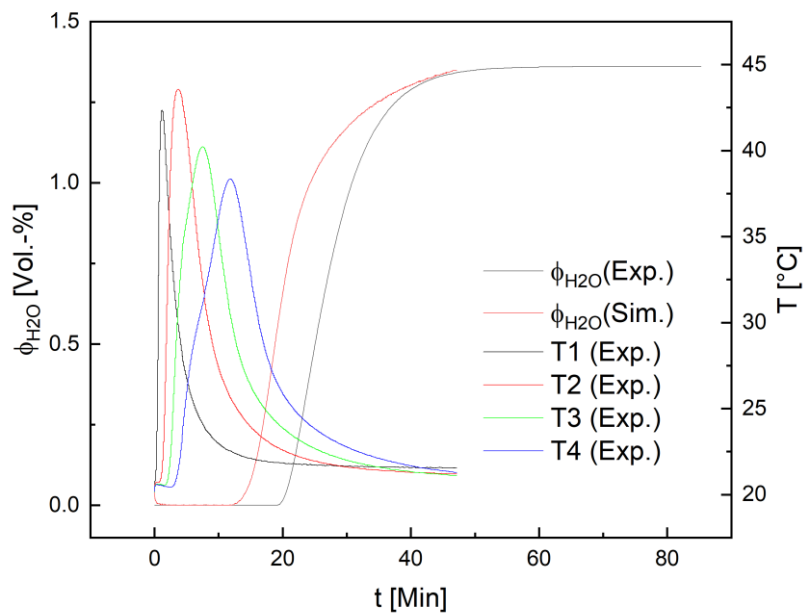


Abb. 17 Vergleich experimenteller und modellierter Durchbruchskurve (Sim 2).

Während die experimentelle und simulierte Durchbruchkurve für SO_2F_2 eine hohe Übereinstimmung aufweisen, zeigt der Vergleich der isotherm simulierten und experimentellen Durchbruchkurven mit Wasserdampf in Sim 2 eine Überschätzung der simulierten Durchbruchzeit von ca. 8 Minuten. Dies indiziert eine zumindest temporäre Überschätzung der temperaturabhängigen Adsorptionskapazität. (siehe auch die gemessenen Temperaturfronten entlang des Adsorbers („T1 (Exp.) - T4 (Exp.)“). Um den Effekt der hohen Adsorptionenthalpie des Wassers zu berücksichtigen, wurden nicht-isothermen Simulationen (Sim 3) erneut mit denselben experimentellen Daten verglichen (Abb. 18).

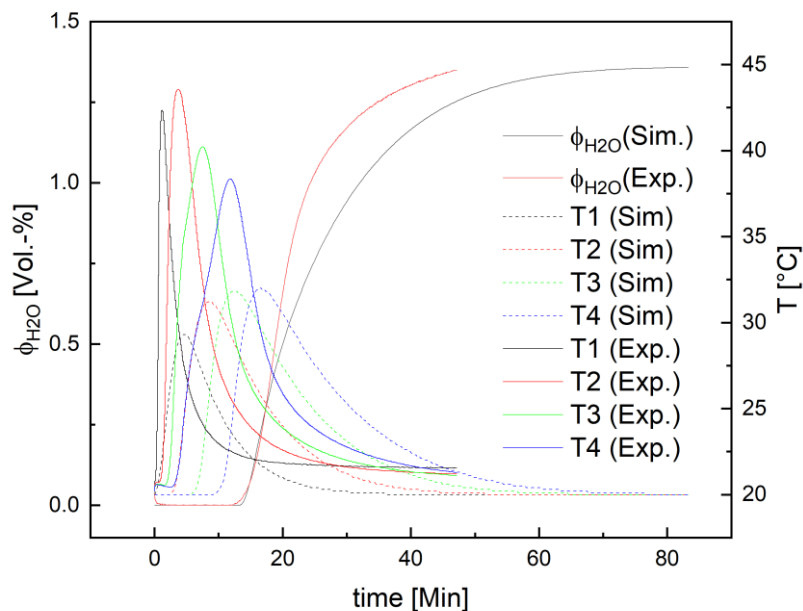


Abb. 18 Vergleich experimenteller und modellierter Durchbruchkurve (Sim 3).

Die Berücksichtigung der Adsorptionenthalpie im nicht-isothermen Ansatz (Sim 3) führt zu einer korrekten Vorhersage der Durchbruchzeit von Wasserdampf.

Trotzdem ist es nicht möglich durch Anpassung des Stofftransportkoeffizienten den gesamten Verlauf der Durchbruchkurve korrekt zu simulieren. Die Simulation berechnet um bis zu 5 Min verschobene und um 10 °C unterschätzte Temperaturmaxima entlang des Festbetts. Es kann somit für Wasser aus diesen Daten kein plausibler Transportkoeffizient bestimmt werden.

Es besteht die Aussicht, mit Durchbruchmessungen bei niedrigeren relativen Feuchten und einer daraus resultierenden niedrigeren Wärmetönung im Experiment einen Datensatz zu erhalten, der die Anpassung des Stofftransportkoeffizienten erlaubt.

Als aktueller Ausweg wurden Mischgasexperimente mit voradsorbiertem Wasser durchgeführt. Dieser Zustand spiegelt gleichzeitig die zu erwartenden Bedingungen bei einer Adsorption von SO_2F_2 aus einem Strom feuchter Luft wider, nachdem der Adsorber bereits in Kontakt mit feuchter Luft war und sich somit zum Beginn der SO_2F_2 -Adsorption ein Adsorptionsgleichgewicht mit der Luftfeuchtigkeit eingestellt hat.

Zunächst wurde analog zu der Bestimmung der Reinstoffisothermen (AP 4) eine Isotherme für SO_2F_2 bei 20 °C mit voradsorbierter Luftfeuchtigkeit von 80 % vorgenommen und mit der SO_2F_2 -Reinstoffisotherme bei gleicher Temperatur verglichen (Abb. 19).

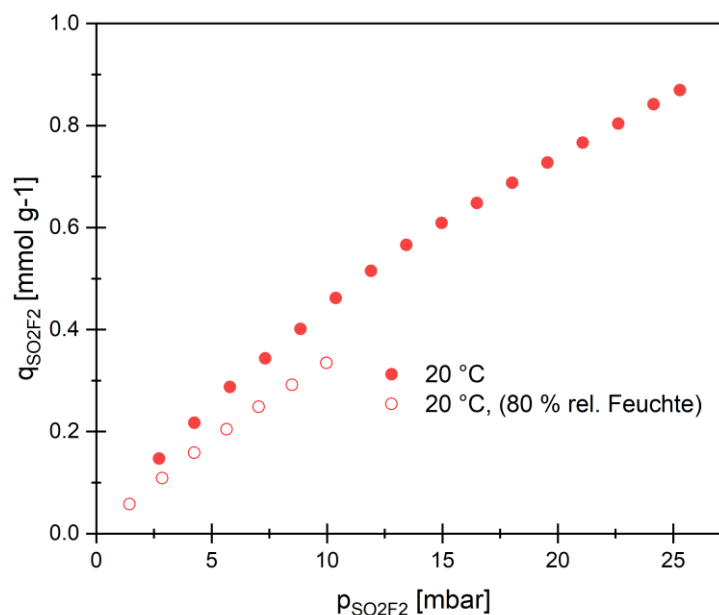


Abb. 19 Experimentell ermittelte SO_2F_2 -Isothermen in Synth. Luft (rein) und mit 80 % rel. Feuchte (20 °C).

Im Vergleich zum trockenen Trägergas besitzt SO_2F_2 unter dem Beisein konstanter relativer Luftfeuchtigkeit von 80 % eine um etwa 25 % geminderte spezifische Kapazität. Dieses Ergebnis passt zu den Ergebnissen der Screeningversuche (AP 3), in denen ein Rückgang der spezifischen SO_2F_2 -Kapazität auf UOP HiSiv 3000 von ca. 30 % bei 1 Vol.-% SO_2F_2 und 80 % rel. Feuchte bei 20°C beobachtet wurde.

Ergänzend wurde in einem Versuch die Adsorption von 1 Vol.-% SO_2F_2 bei 80 % rel. Luftfeuchtigkeit auf mit der gleichen Feuchte vorbehandeltem Adsorbens untersucht. In Abb. 20 sind die SO_2F_2 -Durchbruchskurve und der Verlauf der absoluten Feuchte im Gastrom hinter dem Adsorber als Wasserpartialdruck aufgetragen.

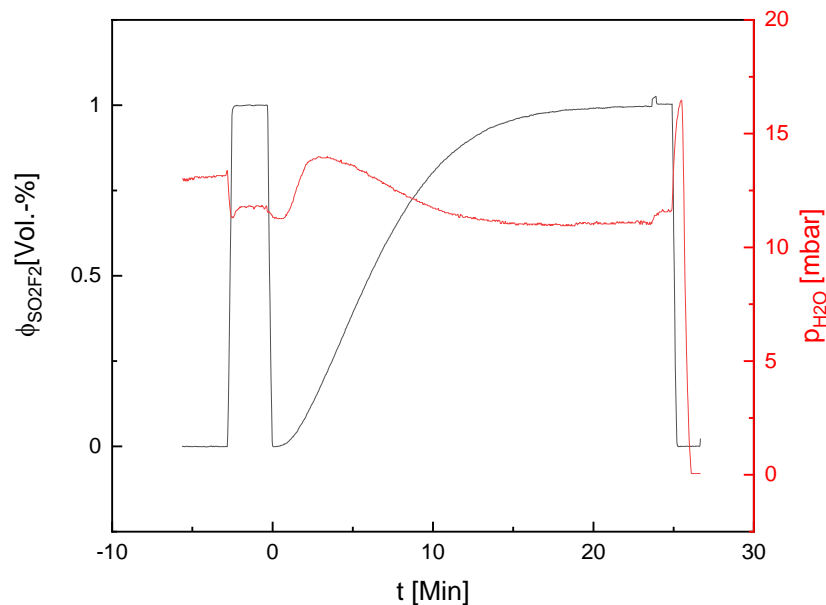


Abb. 20 Durchbruchskurve von 1 Vol.-% SO_2F_2 in synth. Luft mit voradsorbierter und konstant zugeführter Luftfeuchte (80 % rel. Feuchte, bezogen auf Adsorberzustand: von 20 °C und 1,63 bar).

Der Verlauf des Wasserpartialdrucks zeigt konstante Werte von ca. 12 mbar unmittelbar vor der Adsorption und beim Erreichen der Sättigung mit SO_2F_2 . Wenige Minuten nach dem Beginn der Adsorption ist ein Anstieg auf 14 mbar zu erkennen. Dieses Ergebnis deutet auf eine Verdrängung des voradsorbierten Wassers durch adsorbierendes SO_2F_2 hin und legt nahe, dass die beiden Stoffe zumindest teilweise um dieselben Adsorptionsplätze konkurrieren.

AP 7 – Konzeptdesign einer SO_2F_2 Rückgewinnung und Entwurf einer Pilotanlage

Die Menge der bisher gewonnenen Daten erlaubt prinzipiell eine Auslegung industrienaher adsorptionsbasierter Rückgewinnungsprozesse für SO_2F_2 aus Containerabluft. Da die Adsorption aus der Gasphase ein komplexes Zusammenspiel physikalischer Prozesse ist, ist im Allgemeinen zu erwarten, dass für neue, ggf. verunreinigte/kontaminierte Stoffsysteme (z. B. Harzdämpfe) erhebliche Abweichungen von vorausgerechneten und tatsächlichem Adsorptionsprozessen auftreten können. Daher wird die Anlage dort wo es möglich ist, mit entsprechend breiten Betriebsfenstern geplant.

Definition des Trennproblems

Der praxisrelevante Standard-Anwendungsfall basiert auf Angaben zum Ablauf von typischen Seecontainerbe- und entgasungen. Grundlage sind Rücksprachen mit Begasungsunternehmen und Auszüge aus vorliegenden Begasungsmerkblättern.

Erwünscht sind in der Praxis demnach z. B. Entgasungen von 20 - 50 Containern am selben Platz. Als Standardfall wird die Begasung und Entgasung von 20 Stück 40-Fuß Containern mit je ca. 76 m^3 Leervolumen und einem Gasvolumen im gepackten Zustand von im Mittel 25 % ausgegangen. Dies resultiert in 19 m^3 freiem Gasvolumen pro Container und einer SO_2F_2 -Konzentration von bis zu 2,0- 2,5 Vol.-% (bzw. 80 g m^{-3} über 15 °C und 104 g m^{-3} unter 15 °C). Es ergibt sich als Richtwert für die pro Container zu erwartende Menge SO_2F_2 1,5 - 2 kg.

Als repräsentatives Mittel wird vereinfachend von 20 °C Umgebungstemperatur (bzw. Lufttemperatur im Container) ausgegangen. Als Luftfeuchtigkeit wird 80 % rel. Feuchte bei 20 °C und 1,013 bar Umgebungsdruck angenommen.

Als Behandlungszeit des Abgases wird pro Container 22 Min für eine vollständige Entgasung angestrebt und könnte mit einem Luftreinigungsprozess realisiert werden. Dies wäre ein erheblicher Vorteil gegenüber dem bisher üblichen Entlüftungsprozess, welcher wetterabhängig mehrere Stunden dauern kann. Für die sukzessive Behandlung von 20 Containern ergäbe sich demnach eine Behandlungszeit von 7 h und 20 Min. Um einen einfachen Volumenaustausch pro Container in dieser Zeit zu erzielen, wäre ein Volumenstrom von $52 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ nötig.

Bei der isobaren Absaugung belasteter Containerluft wird das entfernte Gasvolumen durch nachströmende Frischluft ersetzt. Dabei ist in der Praxis eine Vermischung restlicher belasteter Luft mit Frischluft zu erwarten, was eine entsprechende Verdünnung der Abluft und eine Erhöhung des gesamten zu behandelnden Abluftvolumens bewirkt.

Es ergeben sich folgende anwendungsbezogenen Rahmenbedingungen des Trennproblems:

Tab. 9 Rahmenbedingungen für die Abgasreinigung.

Parameter	Einheit	Allgemein	Pro Container	Pro Kohorte aus 20 Containern
Umgebungsdruck	[bar]	1,013	-	-
Temperatur	[°C]	20	-	-
Rel. Luftfeuchtigkeit	[%]	80	-	-
Gesamtvolumen	[m ³]	-	76	1520
Lückengrad	[%]	25	-	-
freies Gasvolumen	[m ³]	-	19	380
Dosierung SO ₂ F ₂	[g m ⁻³]	80	-	-
(entspricht)	[mbar]	19	-	-
Masse SO ₂ F ₂	[kg]	-	1,5	30
Entgasungszeit	[min]	-	22	440
Volumenstrom	[m ³ h ⁻¹]	52	-	-

Adsorption

Zur Berechnung der Adsorberdimensionen lassen sich Short-Cut-Methoden verwenden. Diese liefern auf Basis grundlegender Daten über den angestrebten Prozess Richtwerte zur Auslegung.

Zu definierende Vorgaben (siehe Tab. 7 und Tab. 9):

- Volumenstrom
- Feed-Konzentration
- Adsorbensschüttungs-Parameter
- Isotherme

Ermittlung der Adsorbergeometrie

Eine Konzentration von $80 \text{ g m}^{-3} \text{ SO}_2\text{F}_2$ in der Abluft entspricht bei 20 °C und $1,013 \text{ bar}$ einem Partialdruck von 19 bar . Die entsprechende Beladung des Adsorbens ergibt sich aus der in AP 4 ermittelten Isotherme:

$$q_{\text{SO}_2\text{F}_2} (20 \text{ °C}, p_{\text{SO}_2\text{F}_2} = 19 \text{ mbar}) = 72 \text{ g kg}^{-1}$$

Die Leerrohrgeschwindigkeit ist die theoretische Geschwindigkeit, die der Gasvolumenstrom im Adsorber hätte, wenn der gesamte Querschnitt frei wäre (kein Adsorbens im Rohr). Im Allgemeinen führen hohe Leerrohrgeschwindigkeiten zu verbessertem Stofftransport (k_{LDF}) und somit zu einer effizienteren Ausnutzung der Adsorberlänge (verkürzte MTZ). Der mit der Leerrohrgeschwindigkeit steigende Druckverlust über den Adsorber (höhere Energiekosten durch Gebläse) sowie die an der Mindestfluidisierungsgechwindigkeit orientierten Maximalgeschwindigkeit der Adsorbensschüttung, die aus Sicherheitsgründen nicht überschritten werden sollte, stehen dem entgegen.

Es empfiehlt sich zunächst eine Orientierung an der Maximalgeschwindigkeit zur Vermeidung des Lockerungspunktes im Festbett. Stofftransporteffekte und der Einfluss auf die Länge der MTZ können erst bei der detaillierteren Modellierung einbezogen werden und werden hier durch einen Sicherheitszuschlag auf die Adsorberlänge berücksichtigt.

$$u_0 = u_{\text{max}} \approx 0,5 \cdot u_{\text{mF}} = 0,24 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Der nötige Adsorberquerschnitt ergibt sich direkt aus dem Verhältnis von Leerrohrgeschwindigkeit zum Feedvolumenstrom.

$$A = \frac{\dot{V}}{u_0} = \frac{52 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}}{0,24 \frac{\text{m}}{\text{s}}} = 0,060 \text{ m}^2$$

In der Problembeschreibung wurde zunächst ein Wert t_{Ads} von 22 Min zur Behandlung eines Containers vorausgesetzt.

Die minimale Adsorbensmasse, ohne Berücksichtigung von Dispersionseffekten ist demzufolge

$$m_{\text{Ads}} = \frac{c \cdot \dot{V} \cdot t_{\text{Ads}}}{\bar{q}} = \frac{80 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} \cdot 52 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot 22 \text{ Min}}{72 \frac{\text{g}}{\text{kg}}} = 21,2 \text{ kg}$$

Dies entspricht einer minimalen Festbettlänge von

$$L_{\text{min}} = \frac{m_{\text{Ads}}}{\rho_{\text{Schütt}} \cdot A} = \frac{21,2 \text{ kg}}{700 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 0,06 \text{ m}^2} = 0,50 \text{ m}$$

Einige nach dieser Methode nicht berücksichtigten Effekte sorgen dafür, dass ein Sicherheitszuschlag von mindestens 20 - 30 % auf die so berechnete Adsorberlänge anzuwenden ist. Effekte, die die hier angenommene Gleichgewichtsbeladung des Adsorbens herabsetzen sind u.a.:

- Kinetische Effekte / Länge ungenutztes Bett bei Durchbruch
- Kapazitätsminderung durch Temperaturerhöhung (Adsorptionswärme)

Mit einem konservativ geschätzten Sicherheitszuschlag von 50 % ergibt sich eine Adsorberlänge L von:

$$L = L_{\text{min}} \cdot 1,5 = 0,75 \text{ m}$$

Desorption

Im Desorptionsschritt ist das aus der nun gereinigten Abluft abgetrennte und im Adsorber fixierte SO_2F_2 wieder freizusetzen. Damit wird der Adsorber regeneriert und bei korrekter Auslegung gleichzeitig das SO_2F_2 aufkonzentriert. In dieser Anwendung bieten sich insbesondere die Varianten der Heißgas-Desorption und der Wasserdampf / Verdrängungs-Desorption an. Diese werden im Folgenden vorgestellt.

Heißgasdesorption

Bei der Heißgasdesorption wird der Adsorber nach dem Adsorptionsschritt durch eine Temperaturerhöhung bei gleichzeitiger Durchströmung mit Frischluft oder gereinigtem Abgas desorbiert. Um diese Temperaturerhöhung zu erreichen, müssen insbesondere der Energiebedarf durch die Wärmekapazität des Festbetts und die Adsorptionswärme des Adsorptivs gedeckt werden. Bei großen Industrieadsorbern ist dieser Eintrag oft nur durch Einleitung eines extern erhitzten Adsorptionsstroms möglich. Da Gasströme i.d.R. eine geringe Wärmekapazität aufweisen, ist eine große Menge Gas nötig, um den Energieeintrag der Desorption zu decken. Dies ist insbesondere von Nachteil, da dadurch das Desorbat verdünnt wird.

Im Folgenden wird zunächst eine Short-Cut-Berechnung zur Auslegung einer reinen Heißgasdesorption durchgeführt:

Die Desorptionstemperatur beeinflusst maßgeblich den Erfolg der Heißgasdesorption und sollte in der Regel möglichst hoch gewählt werden. Eine wichtige Eingrenzung stellt die Zersetzungstemperatur des Adsorptivs (hier: SO_2F_2) dar. Übliche Desorptionstemperaturen für z. B. Lösemittelrückgewinnungsprozesse bewegen sich im Bereich $120\text{ °C} - 200\text{ °C}$.

SO_2F_2 gilt als chemisch stabil bis 400 °C [10], bzw. 500 °C [11] in vollkommen trockener Atmosphäre und laut einer Quelle nur bis 150 °C im Beisein von Feuchtigkeit [12]. Aus Sicherheitsgründen wird daher bis zu einer Prüfung dieser Angabe eine maximale Temperatur von 150 °C zur Desorption empfohlen. Es ist zu beachten, dass der Gasstrom in Anlagenteilen zur Erhitzung lokal mit Oberflächen höherer Temperatur als der Zieltemperatur in Kontakt kommen kann. Wird das Adsorberbett indirekt mit Heißgas erhitzt, welches im unbelasteten Zustand einen Heizlüfter passiert, kann jedoch sicher eine Temperatur von bis zu 150 °C veranschlagt werden.

Der Energiebedarf E bei der Heißgasdesorption setzt sich maßgeblich aus zwei Anteilen zusammen:

- a) das Aufheizen des Festbetts
- b) die Deckung der Desorptionsenthalpie des Adsorptivs:

$$E = m_{Ads} \cdot [(q - q_{Rest}) \cdot \Delta h_{ads} + c_{p,Ads} \cdot (T_{Des} - T_0)]$$

Die Adsorptionsenthalpie Δh_{ads} ist beladungs- und temperaturabhängig. Während des Desorptionsschritts ändern sich beide Parameter von der Adsorptionstemperatur zur Desorptionstemperatur und von der Adsorptionsbeladung bis zur Restbeladung nach der Desorption. Als mittelmäßiger Schätzwert wird die in AP 4 für den Temperaturbereich 10 – 30 °C ermittelte Adsorptionsenthalpie von SO_2F_2 auf UOP HiSiv 3000 bei hohen Beladungen verwendet:

$$\Delta h_{ads} \approx 20,5 \text{ kJ mol}^{-1} \cong 201 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Die mittlere Restbeladung des Adsorbens nach der Desorption q_{Rest} wird konservativ mit der experimentell bestimmten Isotherme bei 90 °C abgeschätzt. Auf dieser Isotherme liegen alle Beladungen bis 1 Vol.-% SO_2F_2 unterhalb von 5 g kg^{-1} und lassen keine nennenswerte Erhöhung mit steigender Gaskonzentration vermuten.

Es ergibt sich folgender Energiebedarf der Desorption:

$$E = 21,2 \text{ kg} \cdot [(72 \text{ g kg}^{-1} - 5 \text{ g kg}^{-1}) \cdot 201 \text{ kJ kg}^{-1} + 1 \text{ kJ kg}^{-1} K^{-1} \cdot (150 \text{ °C} - 20 \text{ °C})]$$

$$E = 0,284 \text{ MJ} + 2,76 \text{ MJ} = 3,04 \text{ MJ} (10,95 \text{ kWh})$$

Da bei der reinen Heißgasdesorption der gesamte thermische Energiebedarf aus der Abkühlung des Spülgases gedeckt werden muss, lässt sich die einzusetzende Spülgasmenge aus einer adiabaten Energiebilanz (vernachlässigte Wärmeverluste an Umgebung) um das Spülgas berechnen:

$$m_{Spülgas} = \frac{E}{c_{Spülgas} \cdot (T_{Des} - T_0 + 10 \text{ °C})}$$

Mit einer spezifischen Wärmekapazität von trockener Luft als spez. Spülgaswärmekapazität [13]:

$$c_{Spülgas} = c_{p,tr.Luft}(150\text{ °C}) = 1,018\text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

ergibt sich folgender Bedarf an Spülgas:

$$m_{Spülgas} = \frac{3,04\text{ MJ}}{1,01\text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1} \cdot (150\text{ °C} - 20\text{ °C} + 10\text{ °C})} = 21,4\text{ kg}$$

Da diese Menge Spülgas in etwa der gereinigten Menge Abluft im Adsorptionsschritt entspräche, würde das Ziel der Aufkonzentrierung von SO_2F_2 in der Desorptionsluft verfehlt. Um die Verdünnung von SO_2F_2 bei der Desorption möglichst gering zu halten, bietet sich aufgrund der vorgeschlagenen Adsorberdimensionen eine zusätzliche Festbettbeheizung durch externe oder interne Heizelemente direkt am Adsorberrohr an. Diese erlauben eine Entkopplung der Masse des Spülgases und der aufzuwendenden Energie E zur Erhitzung des Festbetts und der Desorption. Diese Möglichkeiten werden bei der Auslegung der Demonstrationsanlage aufgegriffen.

Um den axialen Beladungsverlauf im Festbett nach der Adsorption (MTZ) optimal auszunutzen, wird die Heißgasdesorption i.d.R. in umgekehrter Strömungsrichtung zur Adsorption durchgeführt. In diesem Fall wäre die Desorption demnach von oben nach unten durchzuführen. Dadurch lassen sich höhere Strömungsgeschwindigkeiten realisieren, ohne Gefahr zu laufen, das Festbett unerwünscht zu fluidisieren (siehe Abschnitt zur Mindestfluidisierungsgeschwindigkeit).

$$u_{Des} = 0,8\text{ m s}^{-1}$$

Mit der Dichte von trockener Luft als Spülgasdichte [13]:

$$\rho_{Spülgas} = \rho_{tr.Luft}(150\text{ °C}) = 0,824\text{ kg m}^{-3}$$

ergibt sich folgende Desorptionszeit

$$t_{Des} = \frac{21,4\text{ kg}}{0,824\text{ kg m}^{-3} \cdot 0,8\text{ m s}^{-1} \cdot 0,060\text{ m}^2} = 542\text{ s} \cong 9\text{ Min}$$

Alternative: Wasserdampf-Desorption

Wasserdampf kann als Hilfsstoff in einer Verdrängungsdesorption verwendet werden, insbesondere dann, wenn sich der rückzugewinnende Zielstoff (hier SO_2F_2) einfach von Wasser trennen lässt oder auf eine Trennung verzichtet werden kann. Ein Prinzip, das sich bei der Wasserdampfdesorption zunutze gemacht wird, ist die um Größenordnungen höhere Energiedichte von Dampf im Vergleich zu erhitzter Luft. Dies wird deutlich anhand einer Beispielrechnung:

Die Kondensation von Dampf setzt pro Masse ca. 2200 kJ kg^{-1} Kondensationsenthalpie frei. Im Vergleich dazu liefert Luft bei einer Abkühlung von trockener Luft von 150 °C auf 20 °C nur 120 kJ kg^{-1} . Grund dafür ist die geringe spezifische Wärmekapazität von trockener Luft bei diesen Bedingungen.

Zusätzlich wirkt Wasser für SO_2F_2 als konkurrierendes Adsorptiv und treibt dieses daher in Form einer Verdrängungsdesorption aus dem Adsorbens aus (siehe AP 6). Wird das Desorbat direkt zur Behandlung von Rundholzcontainern weiterverwendet, entfällt ggf. die Trocknung des feuchten Gasgemisches. Daher wird vorgeschlagen, diese Variante als Alternative zur unterstützten Heißgasdesorption in Feldversuchen zu testen.

Entwurf einer Demonstrationsanlage

In diesem Abschnitt werden Pläne einer Demonstrationsanlage vorgestellt, die die oben genannten Prozessvarianten in Feldversuchen abbildet. Darüber hinaus wurde die Anlage mit dem nötigen Spielraum entworfen, dass spätere Anpassungen in der Prozessfahrweise, z. B. im Rahmen von Optimierungen, ermöglicht werden. So soll die Prozessoptimierung anhand von Feldversuchen überprüfbar und die etwaige Hinzunahme weiterer Adsorbentien in Feldversuchen ermöglicht werden. In Abbildung Abb. 21 ist eine geeignete Konfiguration einer Demonstrationsanlage skizziert.

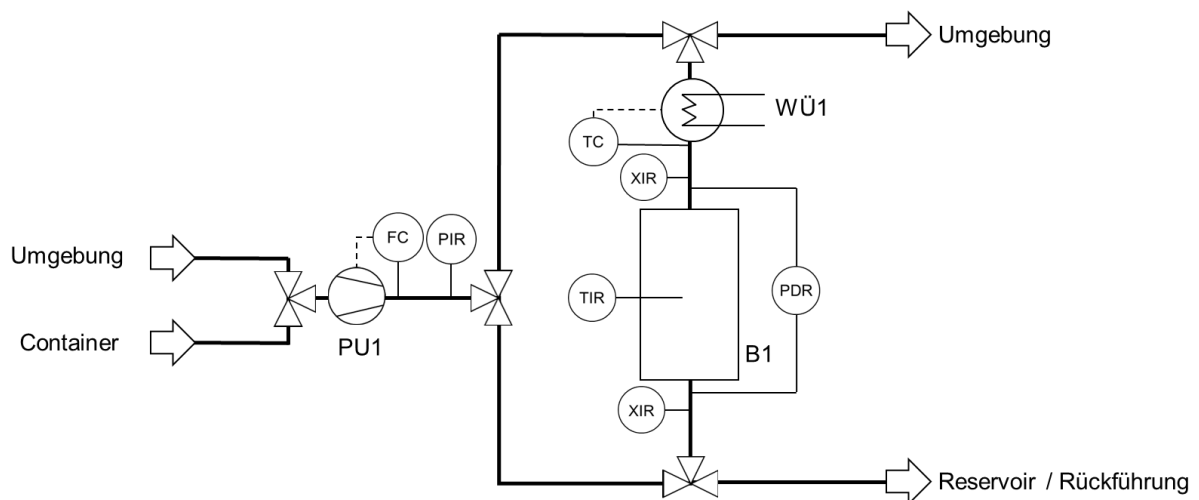


Abb. 21 Schematische Darstellung der Demonstrationsanlage.

Die vorgeschlagene Anlage setzt sich aus den folgenden Bestandteilen zusammen:

Adsorberrohr (B 1)

Das Adsorberrohr bildet das Herzstück der Adsorptionsanlage und beinhaltet die Adsorbenschüttung sowie Strukturelemente zur Verteilung des Gasstroms am Ein- und Austritt. In dieser Demonstrationsanlage sind zusätzlich Stützen für Thermolemente vorgesehen, um den radialen und axialen Temperaturverlauf im Festbett während der Adsorptions- und Desorptionszyklen zu überwachen. Zur erleichterten Beschickung des Adsorberrohres mit verschiedenen Adsorbentien wird für die Demonstrationsanlage eine vertikale einer horizontalen Ausrichtung vorgezogen. Die Dimensionierung (Querschnitt und Länge) ergibt sich aus den zu erzielenden Anströmgeschwindigkeiten sowie der erwarteten Beladung. Zur Abbildung des in dieser Studie ausgelegten Prozesses ergibt sich ein zylindrischer Behälter von 0,28 m Durchmesser und ca. 1 m Länge (0,76 m Schüttungshöhe + Raum für Auflagerost und Stromführer).

Da es sich um eine Versuchsanlage handelt, wird empfohlen einen austauschbaren Adsorbensbehälter vorzusehen. Somit lassen sich dessen Maße an durchzuführende Optimierungsschritte anpassen.

Gebälse / Verdichter (PU 1)

Das Gebälse dient der Förderung des Gasstroms durch den Adsorber während der Adsorptions- und Desorptionszyklen. Im Adsorptionszyklus wird belastete Abluft aus Containern oder einem Reservoir angesaugt. Während der Desorption soll Frischluft oder gereinigte Abluft aus einem Reservoir angesaugt und einer Heizung zugeführt werden. Die Dimensionierung des Gebälses ergibt sich aus den zu erzielenden Volumenströmen und dem erwarteten Druckverlust der Anlage.

Heizung / Wärmeübertrager (WÜ 1)

Die Erhitzung des Adsorbers im Desorptionszyklus soll über einen Heißgasstrom erfolgen. Hierzu ist z. B. Frischluft oder gereinigte Luft aus einem Reservoir, mit einer elektrischen Heizung oder einem Wärmeübertrager mit Heizmedium (z. B. Wasser) vorzusehen. Alternativ wäre es möglich, Heizelemente direkt im Festbett vorzusehen. Da SO_2F_2 sich bei Kontakt mit heißen Oberflächen jedoch zersetzen kann und giftige und korrosive Stoffe bildet, ist es von Vorteil eine Beheizung des noch unbelasteten Gasstroms vor dem Adsorbereintritt vorzusehen.

optional: Dampferzeuger

Als Alternative zur Heißgasdesorption kann eine Dampfdesorption höhere Aufkonzentrierungen ermöglichen. Hierzu ist ein Dampferzeuger mit entsprechender Kapazität / Leistung vorzusehen, um im Desorptionsschritt die Aufheizung des Adsorberbetts zu ermöglichen.

Ventile

In dieser Demonstrationsanlage sind Stellventile zur Steuerung der Stromführung vorgesehen. Um Investitionskosten zu minimieren, können diese als manuelle Ventile ausgeführt werden. Für eine vereinfachte Bedienung oder eine Prozessautomatisierung sind diese in der Planung jedoch leicht durch pneumatisch angesteuerte Ventile zu ersetzen. Es wird dann zusätzlich ein Kompressor für Luft als Hilfsstoff in der pneumatischen Signalstrecke sowie eine Regelung benötigt.

Es ist zweckmäßig, den Adsorber sowohl von oben als von unten durchströmen zu können, um einerseits die partielle Beladung des Festbetts in der MTZ optimal während der Desorption auszunutzen und andererseits bei einer Anströmung von oben erhöhte Leerrohrgeschwindigkeiten zu ermöglichen, ohne eine unerwünschte Fluidisierung des Festbetts bei hohen Geschwindigkeiten zu erreichen.

Rohrleitungen

Die Rohrleitungen dienen der Stromführung des Prozessgases und müssen den möglichen einstellbaren Prozessbedingungen der Anlage standhalten können. Es werden mit Ausnahme der optionalen Dampfversorgung zur Desorption keine korrosiven Medien in diesem Prozess erwartet. Allerdings gibt es wegen der vorgesehenen Desorption durch Temperaturerhöhung Hochtemperaturzonen in der Anlage. Die Werkstoffe in diesen Anlagenteilen sollten entsprechend temperaturstabil bis 200 °C sein (Dampf- / Heißgasdesorption).

Die Dimensionierung der Innendurchmesser ergibt sich aus den zu fördernden Volumenströmen. Als maximaler Volumenstrom wird während der Heißgasdesorption ca. $170 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ erwartet. Zur Einhaltung üblicher Praxiswerte von Leitungsdruckverlust und maximalen Strömungsgeschwindigkeiten werden Rohre mit Nennweite DN 125 mm empfohlen.

Messtechnik

Tab. 10 Vorzusehende Messtechnik an der Demonstrationsanlage.

Drucksensor (PIR)	hinter dem Gebläse zur Überwachung des Systemdruck
Differenzdrucksensor (PDIR)	am Adsorber-Ein- und Ausgang, zur Messung des Druckverlusts
Thermoelemente (TIR)	diverse Thermoelemente, unter anderem hinter dem Wärmeübertrager und entlang des Festbetts zur Überwachung der von Systemtemperatur und der Verfolgung von Temperaturfronten im Adsorber während der Adsorptions- und Desorptionsschritte
Volumenstromsensor (QIR)	ein Strömungsgeschwindigkeitssensor auf der Druckseite des Gebläses erlaubt die Regelung des Volumenstroms in der Anlage. Im Rahmen einer Prozessoptimierung bzw. für die Abbildung verschiedener Adsorptions- und Desorptionsfahrweisen soll es möglich sein eine gewisse Bandbreite an Volumenströmen zu realisieren
SO ₂ F ₂ -Konzentrationssensor	je ein geeigneter Konzentrationssensor für SO ₂ F ₂ am Ein- und Ausgang des Adsorbers zur Überwachung des Verlaufs der Feedkonzentration und des Durchbruchs.
Luftfeuchtigkeitssensor	zur Überwachung der Luftfeuchte im Feed

Mit Ausnahme der SO₂F₂-Konzentrationssensoren besteht die gesamte vorgeschlagenen Messtechnik aus üblichen und leicht erhältlichen Einzelprodukten. Zur Messung der Konzentration von SO₂F₂ sind als explizites Produkt nur Sensoren mit einer maximalen Sättigung bei 6 Vol.-% bekannt. Zu diesem Zweck ist ggf. eine alternative Messmethode zu ermitteln, da bei der Desorption höhere Konzentrationen erwartet werden.

Zur Überwachung und Auswertung der Feldversuche ist es zweckmäßig sämtliche Messtechnik in einem zentralen Datenlogger zusammenzuführen und zu speichern. Hierzu sollte ein Computer mit entsprechenden Schnittstellen und entsprechender Software zur Ansteuerung der Sensoren eingeplant werden. Eine geeignete Software zur Verarbeitung und Registrierung der Sensorsignale ist stellt z. B. LabView dar.

Thermische Isolierung

Insbesondere die Anlagenteile die im Desorptionszyklus erhitzt werden sollen (Heizung, Adsorberrohr, Teile der Rohleitungen und Ventile), sollten wärmeisoliert werden. Zweck ist die Minderung von Wärmeverlusten an die Umgebung sowie der Schutz von Personal vor dem Kontakt mit heißen Oberflächen. Hierzu ist eine branchenübliche Kombination aus Mineralwolle und selbstklebender Aluminiumfolie vorzusehen oder alternativ Isoliergewebe aus Keramikfaser mit einer gummierten Ummantelung.



Abb. 22 3D-Ansicht einer beispielhaften Konfiguration der Demonstrationsanlage (nicht abgebildet sind Gerüst, Sensorik und Sicherheitstechnik).

AP 8 – Innovative Adsorptionsmaterialen auf Basis von Aerogelen

Als weiterer Teil des Projekts und Vorbereitung für Folgearbeiten wurden neuartige Adsorptions- und Zwischenspeichermedien für SO_2F_2 auf Basis von Aerogelen entworfen. Aerogele stellen eine hochporöse Materialklasse dar, die sich unter anderem durch einen hohen Anteil an Mesoporen von anderen porösen Materialien abgrenzen lässt. Es wird erwartet, dass sich Mesoporen auf zwei Arten für die Trennung von SO_2F_2 aus Luft und dessen Zwischenspeicherung als vorteilhaft erweisen.

1. Zum einen durch die Verringerung interner Stofftransportwiderstände im Adsorbenspartikel, welche insbesondere in Anwendungen der Gasadsorption dominieren und somit durch Erniedrigung der Durchbruchzeiten zu einer geringeren Effizienz von Festbettadsorbentien führen können.
2. Zum anderen durch die Möglichkeit der Nutzung von Mesoporen zur Speicherung kondensierter Dämpfe bei niedrigeren Drücken und höheren Temperaturen, als es für den jeweiligen Reinstoff möglich wäre. Grund hierfür ist die Kapillarkondensation, die für viele Fluide bei technisch relevanten Drücken und Temperaturen in Poren in der Größenordnung von Mesoporen (2 - 50 nm) auftritt.

Zur Synthese von Kohlenstoffaerogelen werden organische Aerogele aus Biopolymeren hergestellt. Diese dienen als hoch mesoporöses Ausgangsmaterial. Um aus diesen Stoffen geeignete Adsorbentien für SO_2F_2 zu erhalten, werden sie in einem Folgeschritt pyrolysiert und ggf. aktiviert, ähnlich Prozessen zur Herstellung von Aktivkohle.

Herstellung von biopolymerbasierten Kohlenstoffaerogelen

Es wurden zwei verschiedene Biopolymeraerogele genutzt, um nach dem Carbonisierungsschritt einen Kohlenstoffträger mit signifikantem Mesoporenanteil (d.h. hohe spez. Mesoporenoberfläche) zu erzeugen.

Aerogel a basiert auf Chitosan, Aerogel b auf Lignin. Der Herstellungsprozess beider Aerogele folgt allgemein dem Schema

- 1) Gelierung eines wässrigen Biopolymersols
- 2) Lösungsmittelaustausch von Wasser zu Ethanol bis zum einem Ethanolanteil von ≥ 97 Gew.-%
- 3) Überkritische Trocknung mit CO_2 .

Die Bewertung der Produkte erfolgte anhand der textuellen Eigenschaften und REM-Aufnahmen (qualitativ).

Pyrolyse

In Abb. 23 sind die Thermogravimetrische Analysewaage für Probenvolumina bis 5 mL (links) und beispielhaft eine darin pyrolysierte Probe cellulosebasierten Kohlenstoffaerogels abgebildet (rechts) dargestellt.

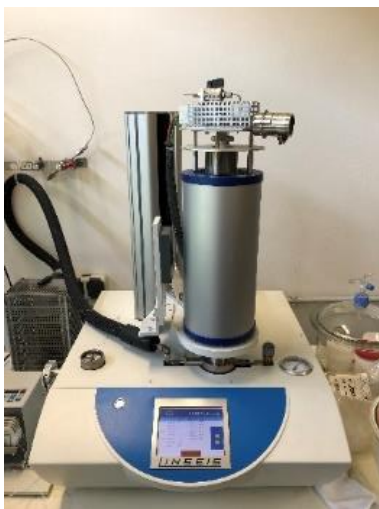


Abb. 23 Thermogravimetrische Analysewaage (links) zum Screening und Herstellung kleiner Mengen von pyrolysierten Aerogelproben (Kohlenstoff Aerogele).

Zur Herstellung ausreichender Mengen von Kohlenstoffaerogelen für Adsorptionsexperimente (ca. 100 mL Schüttvolumen), wurde ein Quarzglaspyrolyseofen (drei einzeln regelbare Heizzonen über 400 mm Länge) aufgebaut und in Betrieb genommen. In dem Ofen können bis zu 250 mL Probe (z. B. Aerogelschüttung) unter kontrollierter Gasatmosphäre, isotherm bei Temperaturen bis 1150 °C behandelt werden. Insbesondere dient der Aufbau zur Pyrolyse organischer Materialien und deren Nachbehandlung durch CO₂-Aktivierung (ähnlich zu Aktivkohleverfahren). Abb. 24 zeigt den Quarzglasrohrföfen (links) sowie darin behandelte Biopolymeraerogele vor (Mitte) und nach der Pyrolyse (rechts).

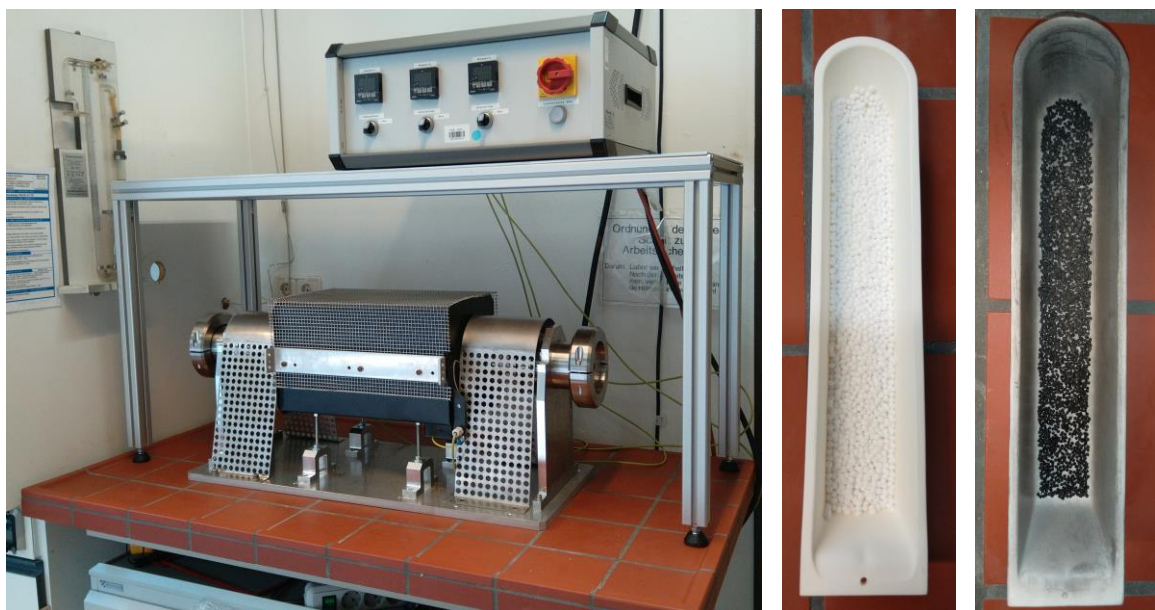


Abb. 24 Quarzglasrohrföfen zur Pyrolyse und Aktivierung von organischen Aerogelen (links), Pyrolysetiegeln mit Biopolymeraerogelen (2 - 3 mm Durchmesser) vor der Pyrolyse (Mitte) und nach der Pyrolyse bei 1000 °C in N₂ (rechts).

Identifikation geeigneter Adsorbensmerkmale zur Trennung von SO_2/F_2 aus Luft

Zunächst wurden die textuellen Eigenschaften der bisher zur SO_2/F_2 -Adsorption untersuchten kommerziellen Adsorbentien untersucht (Gassorptionsporosimetrie: N_2 [77 K], CO_2 [273 K] und Rasterelektronenmikroskopie). In einem zweiten Schritt wurden Aerogeltypen ausgewählt, die unter anderem über eine vergleichbare Porenstruktur verfügen und zusätzlich einen signifikanten Anteil Mesoporesität aufweisen.

Textuelle Eigenschaften

Die textuellen Eigenschaften der porösen Adsorbentien wurden mit üblichen Gassorptionsmethoden zur Untersuchung poröser Materialien experimentell bestimmt. Hierzu wurden an einem volumetrischen Gassorptionsapparat vom Modell Quantachrome Nova 4200e sowohl N_2 -Isothermen bei 77 K, als auch CO_2 -Isothermen bei 273,15 K auf den jeweiligen Materialien aufgenommen. Aus diesen Isothermen lassen sich mit geeigneten Modellen spezifische Porengrößenverteilungen im mikro- (< 2nm) und mesoporösen (2 – 50 nm) Bereich ableiten.

In Abb. 25 ist die Mesoporenverteilung nach der Barrett-Joyner-Halenda-Methode (BJH) abgebildet.

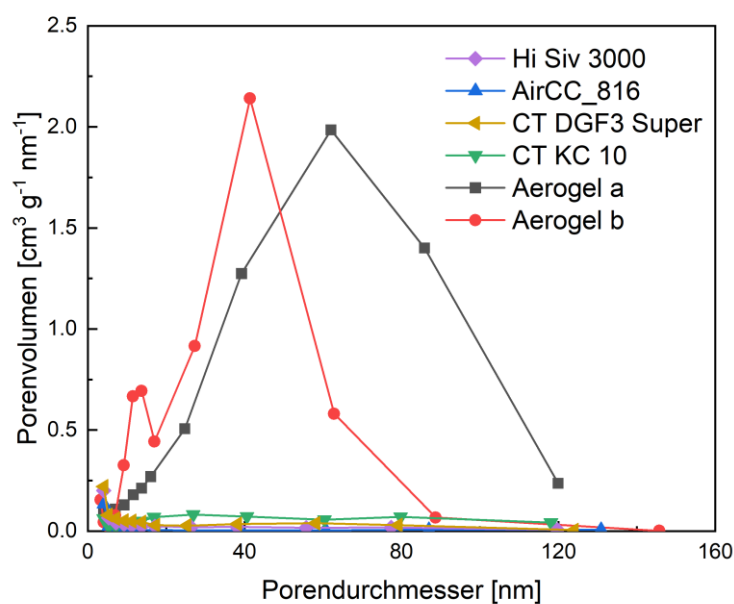


Abb. 25 Porengrößenverteilung im Bereich von Meso- und kleinen Makroporen nach der BJH-Methode (N_2 , 77 K).

Während die kommerziellen Adsorbentien oberhalb von 5 nm Porenvolumina von unter $0,1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ aufweisen, zeigen die Kohlenstoffaerogele ein ausgeprägtes spezifisches Porenvolumen von bis zu $2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ im Bereich von Mesoporen (2 – 50 nm) und kleinen Makroporen (> 50 nm).

Die Mikroporenstruktur von porösen Kohlenstoffen lässt sich durch CO_2 -Adsorptionsmessungen bei $273,15 \text{ °C}$ bestimmen. Zur Auswertung der Porengrößenverteilung wird eine in der NLDFT-Methode für die Kombination Kohlenstoff- CO_2 verwendet. Das Zeolith UOP HiSiv 3000 ist mit dieser Methode daher nicht auswertbar. Abb. 26 zeigt den Vergleich der Porengrößenverteilung im Mikroporenbereich für die entwickelten Kohlenstoffaerogele und die Aktivkohle Air CC 816.

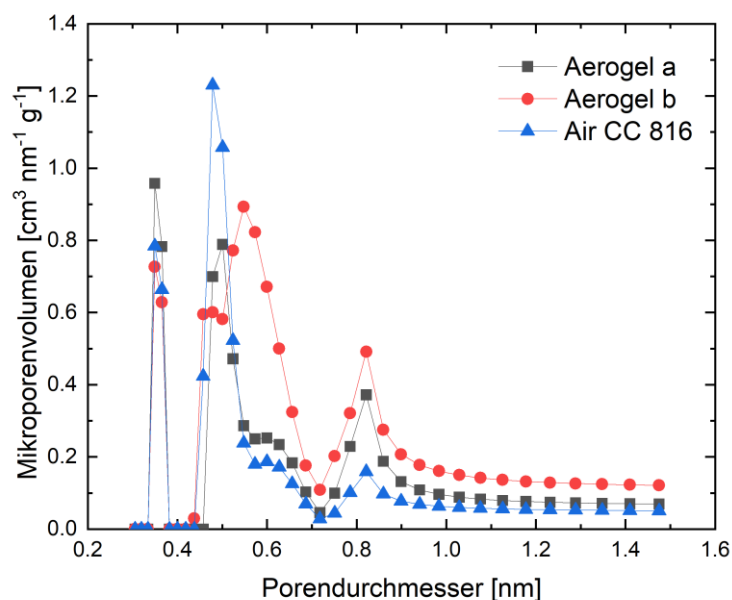


Abb. 26 Mikroporenverteilung in Kohlenstoffaerogelen und kommerzieller Aktivkohle (NLDFT, CO_2 , $273,15 \text{ K}$).

Die beobachtete Verteilung der Mikroporen in den Kohlenstoffaerogelen a und b gleicht der kommerziellen Aktivkohle Air CC 816. Letztere weist einen höheren Anteil von Mikroporen unterhalb von 0,6 nm auf. Dieser Umstand könnte auf eine Wasserdampfaktivierung (Herstellerangabe) zur Erhöhung der Mikroporenoberfläche zurückzuführen sein. Diese öffnet i.d.R. während der primären Pyrolyse versiegelte Mikroporen. Eine entsprechende Aktivierung mit Wasserdampf oder CO_2 könnte bei den untersuchten Kohlenstoffaerogelen ebenfalls zu einer Erhöhung der Mikroporenvolumens führen und die Struktur an die Aktivkohle angleichen.

Tab. 11 Textuelle Eigenschaften verschiedener für SO₂F₂-Adsorption untersuchter Adsorbentien.

		Porendurchmesser	Mesoporenvolumen*	Mikroporenfläche**	Gesamtporenfläche***
		[nm]	[mL g ⁻¹]	[m ² g ⁻¹]	[m ² g ⁻¹]
UOP HiSiv 3000	Zeolith, hoher Mod.	> 0,6 nm****	0,086	-	-
Air CC 816	Aktivkohle	0,6 ***	0,024	960	1050
CT DGF Super	Aktivkohle	2 ***	0,078	-	1230
CT KC 10	Aktivkohle (imprägniert)	2 ***	0,058	-	980
Kohlenstoff Aerogel A	Kohlenstoff Aerogel	66 *	1,04	610	820
Kohlenstoff Aerogel B	Kohlenstoff Aerogel	44 *	0,87	600	870

Methode: *BJH (N₂, 77 K), **NLDFT (CO₂, 273,15 K), ***QSDFT (N₂, 77 K, zyl. Poren, eq.), **** Herstellerangabe

Um die Ergebnisse der Gasporosimetrie zur Porenstruktur mit einer unabhängigen Messmethode zu untermauern, wurden Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der untersuchten kommerziellen Adsorbentien und der hergestellten Kohlenstoffaerogele aufgenommen. Diese sind in Abb. 27 vergleichend für ein kommerzielles Zeolithadsorbens sowie ein Kohlenstoffaerogel gegenübergestellt.

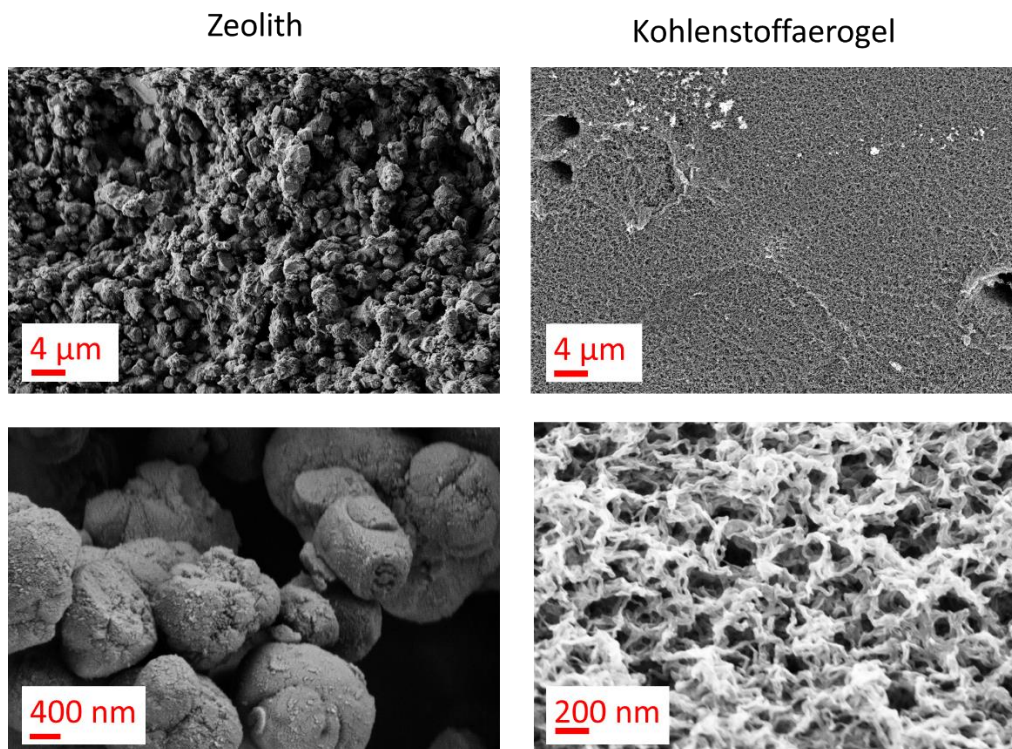


Abb. 27 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) der Mikrostruktur eines kommerziellen Zeolithadsorbens und eines pyrolysierten Biopolymeraerogels.

Die REM-Aufnahmen des Zeoliths zeigen eine Oberflächenrauigkeit im Bereich einiger μm . Auf dieser Skala sind die mikroporösen eigentlichen Zeolithkristalle zu erkennen, die in eine keramische Bindermatrix eingebettet sind. Im Bereich einiger hundert nm sind ebenfalls lediglich Primärpartikel mit Durchmessern in der μm -Größenordnung zu erkennen. Das Kohlenstoffaerogel weist im μm -Bereich ebenfalls eine raue, aber deutlich feiner strukturierte Oberfläche auf. Nur vereinzelt sind Porenstrukturen mit Durchmessern im μm -Maßstab sichtbar. Im Bereich unterhalb von 200 nm ist im Kohlenstoffaerogel eine offene, hochporöse Struktur mit dünnen Feststoffwänden erkennbar.

Die vergleichenden REM-Aufnahmen untermauern somit die Ergebnisse der gassorptionsbasierten Porosimetrie, dass Kohlenstoffaerogele wie erwartet eine signifikant höhere Porosität im Mesoporenbereich aufweisen.

Eignung von Aeorogelen zur Adsorption von SO_2F_2

Zur Bewertung der Eignung der Kohlenstoffaerogele als Adsorbentien zur Rückgewinnung von SO_2F_2 wurden die Screening-Experimente analog zu AP 3 mit diesen Materialien wiederholt und mit den Ergebnissen aus AP 3 verglichen. Aufgrund begrenzter Prüfgasvorräte wurde im Falle von Aerogel a auf die Adsorption unter Einfluss von Luftfeuchtigkeit zugunsten anderer Messungen verzichtet. In Abb. 28 ist die relative Kapazität aller Adsorbentien dargestellt.

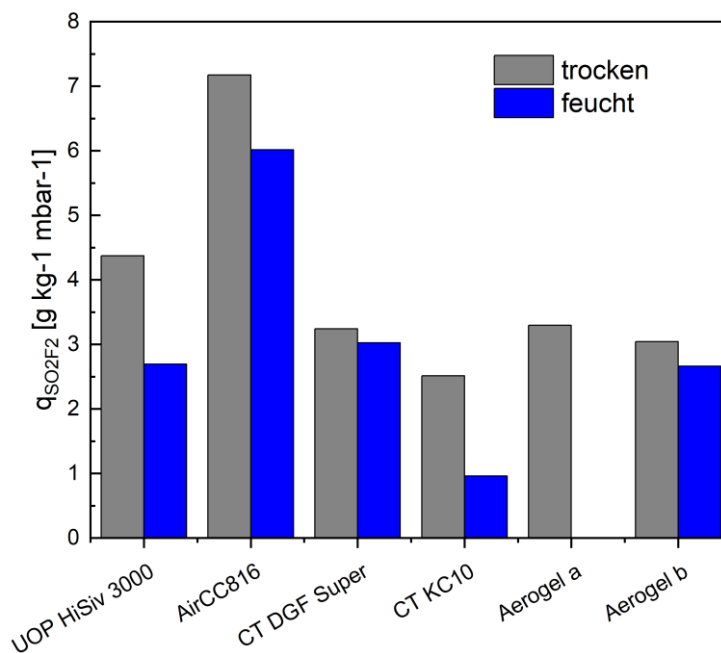


Abb. 28 Relative Gleichgewichtskapazität der gescreenteten Adsorbentien bezogen auf den SO_2F_2 Partialdruck bei 20 °C trocken und 20 °C mit 80 % rel. Feuchte.

Mit relativen SO_2F_2 -Kapazitäten von über 3 g kg⁻¹ mbar⁻¹ sind die Kohlenstoffaerogele vergleichbar mit den kommerziellen Aktivkohlen CT DGF Super und CT KC 10. Die Kapazität unter Einfluss von Luftfeuchtigkeit setzt im Fall von Aerogel b die relative Kapazität erwartungsgemäß herab, jedoch nur um ca. 10 %. Somit ist dieses Kohlenstoffaerogel vergleichbar mit CT DGF Super.

In Abb. 29 ist der desorbierbare Anteil von SO_2F_2 nach den Screeningversuchen im trockenen und feuchten Zustand aufgetragen, erweitert um die entwickelten Kohlenstoffaerogele.

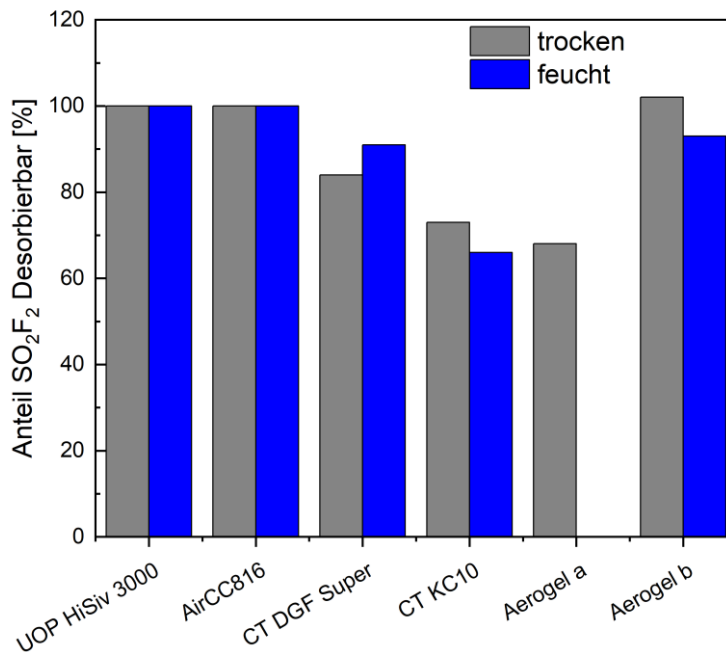


Abb. 29 Anteil SO_2F_2 der nach Adsorptionsversuchen auf kommerziellen Adsorbentien und Kohlenstoffaerogelen mit SO_2F_2 und $\text{SO}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (feucht) durch Temperaturerhöhung und Trägergasüberströmung desorbiert werden konnte.

Die Regenerierbarkeit von Kohlenstoffaerogel a liegt mit unter 70 % unterhalb aller untersuchten kommerziellen Adsorbentien. Ein Versuch mit feuchter Luft wurde nicht durchgeführt. Aerogel b lässt sich im trockenen Zustand vollständig regenerieren, zeigt jedoch einen Verlust von 10 % bei Einbezug von Luftfeuchtigkeit. Diese Ergebnisse könnten darauf hinweisen, dass im feuchten Zustand eine gewisse katalytische Aktivität vorherrscht, die zur Zersetzung von SO_2F_2 führt.

Den entscheidenden Vorteil werden die Aerogele jedoch durch erheblich verbesserten Stofftransport innerhalb der porösen Partikel aufweisen und damit im Vergleich zu den kommerziellen Adsorbentien höhere praxisrelevante Festbettbeladungen bis zum Durchbruch erlauben. Dieser Hypothese kann in einer Studie des Stofftransports in Aerogelen in Analogie zu der Charakterisierung von UOP HiSiv 3000 in AP 4 und AP 5 nachgegangen werden.

Erleichterte Kondensation von SO_2F_2 in Aerogelen zur Speicherung

Durch den Effekt der Oberflächenspannung kann es in porösen Feststoffen zur Kondensation von Dämpfen bei höheren Temperaturen kommen, als es für den freien Reinstoff bei gleichen Umgebungsdrücken der Fall wäre (Kapillarkondensation). Insbesondere bei hohen entsprechenden Porenvolumina kann dieser Effekt zu sehr hohen Beladungskapazitäten von porösen Materialien führen, da ein Dampf in diesem Fall nicht nur unmittelbar auf der Feststoffoberfläche adsorbiert, sondern im gesamten Porenvolumen kondensiert.

Die Kelvingleichung beschreibt die Zusammenhänge der Porenkondensation und ist hier für das Beispiel zylindrischer Poren dargestellt [4]:

$$\ln\left(\frac{P(r)}{P_{LV}}\right) = \frac{-2 \cdot \sigma \cdot M \cdot \cos(\theta)}{R \cdot T \cdot \rho \cdot r}$$

Zur Beschreibung von Dampfdruckkurven von Reinstoffen ist die Antoinegleichung gebräuchlich. Sie wird hier in folgender Form benutzt:

$$\log_{10}(P^{LV}) = A - \frac{B}{T + C}$$

Zur Ermittlung von Antoine-Parametern wurden Literaturdaten zum Dampfdruck von SO_2F_2 im Temperaturbereich 270 – 310 K [7] ausgewertet und an die Gleichung angepasst. Die experimentellen Daten und die angepasste Gleichung sind in Abb. 30 abgebildet.

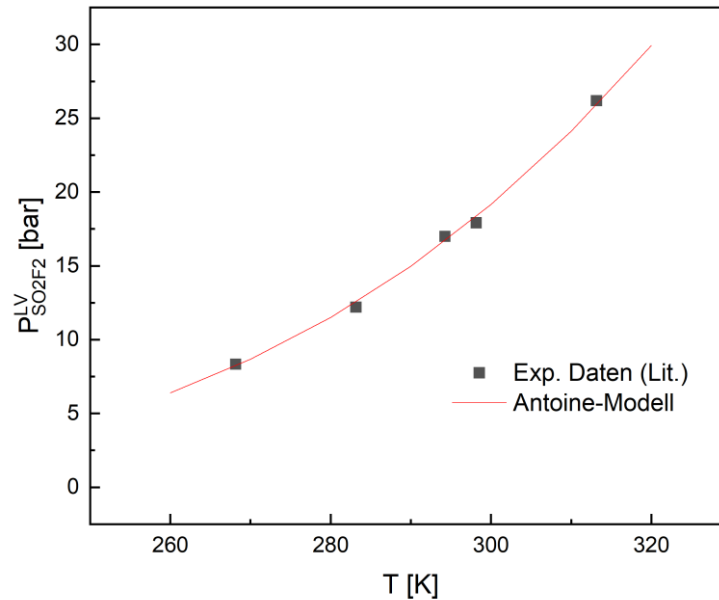


Abb. 30 Experimentelle Dampfdruckdaten im Temperaturbereich 270 - 310 K [7] und daran angepasstes Antoine-Modell.

Tab. 12 fasst die ermittelten Antoine-Parameter zusammen.

Tab. 12 Angepasste Antoine-Parameter für SO₂F₂ (Temperaturbereich: 270 - 310 K.

A	B	C	R ²
[-]	[K ⁻¹]	[K]	[-]
9,38	930	0	0,997

Die experimentelle Überprüfung der Kapillarkondensation von SO₂F₂ in den Mesoporen der Aerogele war mit den gegebenen Mitteln nur eingeschränkt möglich. Es wurden Adsorptionsversuche bei dem maximalen Druck von 10 bar, der minimalen Temperatur von 5 °C und den maximal verfügbaren SO₂F₂-Konzentrationen von 3 Vol.-% gewählt. Diese Kombination führt zu relativen Sättigungsdrücken von zumindest 2,76 % für SO₂F₂. Je nach Interaktion des flüssigen Adsorptivs mit dem Feststoffmaterial in den Poren (Oberflächenspannung) könnte dieser Relativdruck bereits ausreichen, um Porenkondensation hervorzurufen. Abb. 31. zeigt die auf diese Weise ermittelten spezifischen SO₂F₂-Kapazitäten von Aerogel a bei einem niedrigen und dem höchsten einstellbaren Relativdruck von SO₂F₂.

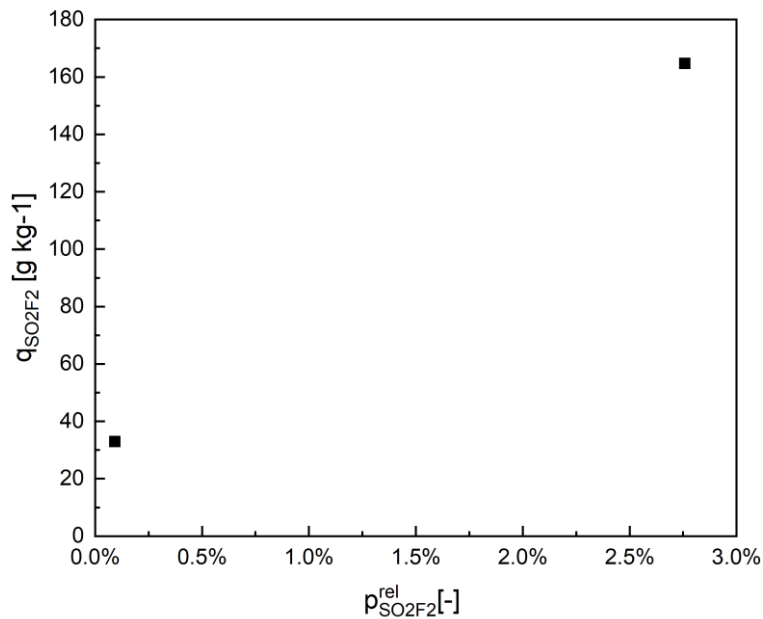


Abb. 31 Spezifische SO_2F_2 Gleichgewichtsbeladungen auf mesoporösem Aerogel a in bei 5 °C und 1 bar 1 Vol.-% und 10 bar, 3 Vol.-% (Trägergas: synth. Luft).

Wie allgemein zu erwarten, steigt die spezifische Beladung des Aerogels a mit steigendem Relativdruck an. Bei 5 °C, 10 bar Gesamtdruck und 3 Vol.-% SO_2F_2 wird eine spezifische Beladung von 164 g kg⁻¹ erreicht. In Folgeversuchen wäre es von Interesse, mit kommerziellen Adsorbentien Vergleichsexperimente bei den ähnlich hohen Relativdrücken anzustellen, um herauszufinden, ob diese ggf. eine allgemeine, niedrigere Maximalkapazität für SO_2F_2 aufweisen. Es lässt sich in diesem Bereich unterhalb von 3 % Relativdruck keine Aussage darüber treffen, ob bereits Kapillarkondensation auftritt. Hierzu könnten manometrische Gassorptionsversuche, ähnlich zu der hier angewandten Stickstoffporosimetrie verwendet werden. Dabei können jedoch keine Gasgemische verwendet werden, sondern es wäre SO_2F_2 als Reinstoff notwendig. Da bei etwaigen Feldversuchen SO_2F_2 in großen Gebinden (á 50 kg) verfügbar wäre, könnten unter diesen Umständen Ersatzversuche zu diesem Zweck geplant werden.

Zusammenfassung

Das Hauptziel dieses Projektes „Studie zur Entwicklung einer SF-Abgasreinigungsanlage“ war die Planung einer Demonstrationsanlage zur adsorptionsbasierten Rückgewinnung von SO_2F_2 aus Containerabluft. Hierzu wurde ein bereits in Vorstudien genutzter Versuchsaufbau im Labormaßstab angeschafft und ausgebaut (AP 1 & AP 2). Mithilfe dieses Versuchsaufbaus wurden in über 120 Einzelversuchen zur Adsorption von SO_2F_2 , Wasser, CO_2 und synth. Luft vorausgewählte, kommerzielle Adsorbentien in Hinblick auf ihre Eignung zur Rückgewinnung von SO_2F_2 untersucht und bewertet (AP 3). Hierbei wurde gezeigt, dass sich insbesondere das Zeolith UOP HiSiv 3000 und Air CC 816 zu diesem Zweck eignen sollten.

Das kommerzielle Adsorbens UOP HiSiv 3000 wurde für eine detaillierte Charakterisierung ausgewählt (AP 4 - 6), um die Auslegung von Adsorptionsprozessen zur Abtrennung von SO_2F_2 aus feuchten Luftströmen zu ermöglichen. In diesem Zuge wurde eine umfangreiche Reihe aus SO_2F_2 -Isothermen auf UOP HiSiv 3000 im Temperaturbereich von 10 bis 90 °C und bei Konzentrationen bis zu 2,5 Vol.-% experimentell ermittelt. Für das weitere prozessrelevante Stoffsystem Wasser-UOP HiSiv 3000 wurden experimentelle Isothermen in der Literatur über einen noch umfangreicheren Temperaturbereich als selbst experimentell erschließbar gefunden (20 - 140 °C). Anhand dieser Daten wurden weitere stoffsystemspezifische Parameter mit essenzieller Relevanz für die Auslegung von Adsorptionsprozessen ermittelt (Adsorptionenthalpien, Stofftransportkoeffizienten). Zusätzlich wurden Mischgasadsorptionsversuche mit SO_2F_2 und voradsorbierter Luftfeuchtigkeit auf UOP HiSiv 3000 angestellt und ausgewertet. Hierbei konnte die bereits im Screening (AP 3) ermittelte Kapazitätssenkung von SO_2F_2 auf UOP HiSiv 3000 von ca. 25 - 30 % bestätigt werden.

Auf Basis der zusammengetragenen Daten wurden Prozessstrategien zur Aufkonzentrierung von SO_2F_2 aus feuchten Luftströmen durch Adsorption und Desorption beschrieben. Es wurde ebenfalls eine erste Auslegung einer Demonstrationsanlage vorgenommen, die die beschriebenen Prozessvarianten an einem oder wenigen begasten Seecontainern in Form von Feldversuchen überprüfbar macht.

Zusätzlich wurden mesoporöse Kohlenstoffmaterialien (Aerogele) entwickelt, um als alternatives Adsorbens für SO_2F_2 und ggf. als temporäres Speichermedium für SO_2F_2 zu dienen. Hierfür wurden zunächst die textuellen Eigenschaften vielversprechender kommerzieller Adsorbentien für SO_2F_2 untersucht. Diese wurden dann weitest möglich auf Kohlenstoffaerogele übertragen, die jedoch über die Besonderheit einer ausgeprägten Mesoporosität verfügen. Die Motivation hierfür ist, dass diese Mesoporen sowohl den Stofftransport während der Adsorption erleichtern und damit Adsorptionsprozesse vergünstigen könnten als auch für eine energetisch günstigere Speicherung von SO_2F_2 durch Porenkondensation sorgen könnten. Hierbei konnten für zwei Kohlenstoffaerogele vergleichbare Adsorptionsfähigkeiten zu kommerziellen Aktivkohlen erreicht werden. Die zu erzielende Porenkondensation zur Zwischenspeicherung von SO_2F_2 konnte mit den vorhandenen Mitteln nicht experimentell nachgewiesen werden. Hierzu werden Versuche mit dem in Feldversuchen zur Verfügung stehenden Reinstoff SO_2F_2 vorgeschlagen.

Referenzen

- [1] M. Thommes u. a., „Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)“, *Pure Appl. Chem.*, Bd. 87, Nr. 9–10, S. 1051–1069, Okt. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [2] W. Kast, *Adsorption aus der Gasphase: ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*. Weinheim: VCH, 1988.
- [3] J. Nastaj und T. Aleksandrak, „Adsorption Isotherms of Water, Propan-2-ol, and Methylbenzene Vapors on Grade O3 Silica Gel, Sorbonorit 4 Activated Carbon, and HiSiv 3000 Zeolite“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 58, Nr. 9, S. 2629–2641, Sep. 2013, doi: 10.1021/je400517c.
- [4] D. M. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York: Wiley, 1984.
- [5] D. Bathen und M. Breitbach, *Adsorptionstechnik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001. doi: 10.1007/978-3-642-18235-8.
- [6] H.-J. Kretzschmar und W. Wagner, „D2.1 Thermophysikalische Stoffwerte von Wasser“, in *VDI-Wärmeatlas*, P. Stephan, S. Kabelac, M. Kind, D. Mewes, K. Schaber, und T. Wetzel, Hrsg., in Springer Reference Technik. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019, S. 201–218. doi: 10.1007/978-3-662-52989-8_12.
- [7] E. E. Kenaga, „Some Biological, Chemical and Physical Properties of Sulfuryl Fluoride¹ as an Insecticidal Fumigant“, *J. Econ. Entomol.*, Bd. 50, Nr. 1, S. 1–6, Feb. 1957, doi: 10.1093/jee/50.1.1.
- [8] S. Brandani, E. Mangano, und L. Sarkisov, „Net, excess and absolute adsorption and adsorption of helium“, *Adsorption*, Bd. 22, Nr. 2, S. 261–276, Feb. 2016, doi: 10.1007/s10450-016-9766-0.
- [9] UOP LLC., „UOP HiSiv 3000 Informationsblatt und Herstellerangaben.pdf“. 14. Januar 2021.
- [10] M. J. O’Neil u. a., Hrsg., *The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*, 15th ed. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2013.
- [11] C. R. Worthing, S. B. Walker, und British Crop Protection Council, Hrsg., *The pesticide manual: a world compendium*, 8th ed. Thornton Heath: British Crop Protection Council, 1987.
- [12] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. De Gruyter, 2008. Zugegriffen: 18. Februar 2021. [Online]. Verfügbar unter:
<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/9783110206845/html>
- [13] R. Span, „D2.2 Thermophysikalische Stoffwerte von trockener Luft“, in *VDI-Wärmeatlas*, P. Stephan, S. Kabelac, M. Kind, D. Mewes, K. Schaber, und T. Wetzel, Hrsg., in Springer Reference Technik. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019, S. 219–237. doi: 10.1007/978-3-662-52989-8_13.