Hochschule Weihenstephan - Triesdorf

Fakultät Umweltingenieurwesen

Studiengang Umweltsicherung

B a c h e l o r a r b e i t

Integration, Test und Optimierung eines Gastrockners in einer TCR®-Demonstrationsanlage

eingereicht von: Michaela Preis

Erstkorrektor: Prof. Dr.-Ing. Bernhard Gatternig

Zweitkorrektor: M.Sc. Stefan Eder

Tag der Abgabe: 01.08.2022

Abstrakt

Die Ereignisse der letzten Monate haben die Bedeutsamkeit einer Unabhängigkeit von Energieimporten aus dem Ausland gezeigt. Das TCR®-Verfahren (Thermo-Catalytic-Reforming), entwickelt vom Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheit- und Energietechnik UMSICHT, erzeugt Energieträger im Inland. Dabei wird aus Biomasse durch intermediäre Pyrolyse in Kombination mit katalytischer Reformierung Bioöl, Biokohle und Synthesegas hergestellt. Die aktuell höchstskalierte Demonstrationsanlage, die TCR500, ist für einen Durchsatz von 500 kg/h ausgelegt. Der Einsatzstoff ist getrockneter Klärschlamm.

Ein wichtiges Produkt, das mehreren Verwertungswegen wie beispielsweise dem Blockheizkraftwerk zugeführt werden kann, ist das Synthesegas. Dieses enthält trotz des Durchlaufens von mehreren Reinigungsstufen Schwefelwasserstoff, welcher in Kombination mit Wasser korrosiv auf nachfolgende Anlagenteile wirkt. Um dies zu beheben, soll im Rahmen dieser Arbeit ein Adsorber zur Gastrocknung in die TCR500-Anlage integriert werden. Über mehrere Versuche wird das Adsorptions- und Desorptionsverhalten der sich im Adsorber befindenden Schüttung getestet. Es werden Optimierungsmöglichkeiten erarbeitet, die die Zufuhr der zur Desorption nötigen Energie in Form von Wärme verbessern.

Die prinzipielle Funktionsweise des Adsorbers zur Gastrocknung konnte durch die Tests bestätigt werden. Die Temperatur- und Druckentwicklung bei der Inbetriebnahme erweist sich jedoch als problematisch, sodass in Zukunft alternative Verfahrensweisen getestet werden müssen.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis V

Tabellenverzeichnis VI

Abkürzungsverzeichnis VI

Formelverzeichnis VII

1 Einleitung 1

2 Theoretische und technische Grundlagen 2

2.1 Aufbau und Funktion der TCR500-Anlage 2

2.1.1 Allgemeines Pyrolyseverfahren 2

2.1.2 Einsatzstoff: Biomasse/Klärschlamm 3

2.1.3 Aufbau der TCR500-Anlage und Grundprinzipien des TCR-Verfahrens 5

2.1.4 Katalytisches Reforming 6

2.1.5 Gasreinigung der TCR500-Anlage 7

2.2 Grundlagen der Adsorption 9

2.2.1 Adsorptions- und Desorptionsvorgänge 9

2.2.2 Klassifizierung der Adsorptionsverfahren 11

2.2.3 Adsorbens 13

3 Experimenteller Aufbau und Funktion 16

3.1 Notwendigkeit des Adsorbers in der TCR500-Anlage 16

3.2 Integration des Adsorbers in die TCR500-Anlage 18

3.2.1 Platz in der Gesamtanlage 18

3.2.2 Auslegung und Aufbau des Adsorbers 19

3.2.3 Funktionsweise 21

3.2.4 Verwendetes Adsorbens 22

3.2.5 R&I-Schema des Adsorbers 23

3.2.6 Verwendete Sensoren 25

3.2.7 Bestimmung der Feuchtigkeit 27

3.3 Versuchsplanung 28

4 Inbetriebnahme, Ergebnisse und Optimierungen 29

4.1 Inbetriebnahme - Grundlagen 29

4.1.1 Sättigungszeit 29

4.1.2 Druckverlust in der Schüttung 30

4.1.3 Energiezufuhr zur Regernation 31

4.2 Beladen des Adsorbers 33

4.3 Regeneration des Adsorbens 33

4.3.1 Heizpatrone 33

4.3.2 Behälterheizung 34

4.3.3 Optimierungsschritt: Durchflusserhitzer 40

4.4 Funktionstest Adsorber 45

4.4.1 Beladen 45

4.4.2 Regenerieren 47

4.4.3 Abbruch Beladungsphase 49

4.4.4 Vergleich unbeladener und regenerierter Zeolith 50

4.5 Diskussion und mögliche Ursachen 52

4.6 Zukünftige Optimierungsmöglichkeiten 55

5 Fazit 57

Literaturverzeichnis 58

Anhang 63

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Entwicklung der Entsorgungsarten des Klärschlamms in Deutschland von 2006 bis 2020 4

Abbildung 2: Schematische Darstellung des TCR-Verfahrens 5

Abbildung 3: Einfluss der Aktivierungsenergie auf Adsorption und Desorption 10

Abbildung 4: Polyedermodell von Zeolith A 14

Abbildung 5: Porenverteilung verschiedener Adsorbenzien 15

Abbildung 6: Gesamtbild des aufgestellten Adsorbers; 16

Abbildung 7: Gesamtbild der TCR-500-Demonstrationsanlage 18

Abbildung 8: 3D-Modell des Adsorbers 20

Abbildung 9: Bodenblech der Adsorber: Lochbleche in M-Form 21

Abbildung 10: Molekularsieb 4A-Kugeln auf Millimeterpapier 22

Abbildung 11: Siebwirkung verschiedener Zeolithe 23

Abbildung 12: Positionen der Temperaturmessstellen im Adsorber 25

Abbildung 13: Dräger-Röhrchen zur Messung von Wasserdampf 28

Abbildung 14: Eingebaute Heizpatrone 34

Abbildung 15: Lufterhitzer der Firma Herz 34

Abbildung 16: Mantelheizung um Adsorber A 35

Abbildung 17: Adsorberaufbau mit Isolierung 36

Abbildung 18: Ablauf der Regenerationsphase in Adsorber A 39

Abbildung 19: Druckentwicklung bei Beladen des Adsorber B 46

Abbildung 20: Vergleich neuer und regenerierter Zeolith 51

Abbildung 21: Molekularsieb 4A nach Wasseraufnahme 51

Abbildung 22: H_2O-Adsorptionsthermen verschiedener Adsorbentien 54

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Typische Prozessbedingungen und Ausbeuten bei der Biomasse-Pyrolyse 2

Tabelle 2: Ablaufende Reaktionen im Postreformer 7

Tabelle 3: Zusammensetzung des Gasvolumenstroms der TCR500-Anlage 17

Tabelle 4: Parameter in der Ergun-Gleichung zur Druckverlust-Berechnung 31

Tabelle 5: Temperaturentwicklung durch Beheizen mit gewickelter Heizung 37

Tabelle 6: Temperaturentwicklung durch Beheizen mit Durchflusserhitzer..... 43

Tabelle 7: Temperaturentwicklung: 1. Regenerationsphase Adsorber B 44

Tabelle 8: Temperaturentwicklung: Beladen Adsorber B 45

Tabelle 9: Temperaturentwicklung: 2. Regenerationsphase Adsorber A 48

Tabelle 10: Temperaturentwicklung: Beladen Adsorber A 49

Abkürzungsverzeichnis

TCR®	Thermo-Catalytic-Reforming
TCR500-Anlage	Thermo-Catalytic-Reforming-Anlage mit 500 $\frac{kg}{h}$ Durchsatz
ESP	Elektrostatischer Partikelabscheider
BHKW	Blockheizkraftwerk
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
Gew.-%	Gewichtsprozent
Ma.-%	Massenprozent
R&I-Schema	Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema

Formelverzeichnis

Formel	Einheit	Bezeichnung
$m_{Schütt}$	kg	Masse der Zeolithschüttung im Adsorber
$m_{Stickstoff}$	kg	Benötigte Stickstoffmasse zur Regeneration
$V_{Stickstoff}$	m^3	Benötigtes Stickstoffvolumen zur Regeneration
w_{auf}	$\frac{l}{kg}$	Spezifische Wasseraufnahmekapazität des Zeoliths
w_{max}	l	Maximale Wasseraufnahme der Zeolithschüttung
$\dot{V}_{Strom}$	$\frac{m^3}{h}$	Gasbetriebsvolumenstrom
$\dot{V}_{Stickstoff,\ nötig}$	$\frac{m^3}{h}$	Benötigter Stickstoffvolumenstrom zur Regeneration
x_{satt}	$\frac{g}{kg_{trocken}}$	Sättigung des Synthesegases bei 20°C
$\rho_{Schütt}$	$\frac{kg}{l}$	Schüttdichte des Zeolithen
$\rho_{Trocken}$	$\frac{kg}{m^3}$	Dichte des trockenen Gases
$\rho_{Wasser20°C}$	$\frac{kg}{l}$	Dichte des Wassers bei 20 °C
$\rho_{Stickstoff}$	$\frac{kg}{m^3}$	Dichte Stickstoff (ideales Gas)
$c_{p;z}$	$\frac{J}{kgK}$	Spezifische Wärmekapazität Zeolith
$c_{p;H2O}$	$\frac{J}{kgK}$	Spezifische Wärmekapazität Wasser
$c_{p;N2}$	$\frac{J}{kgK}$	Spezifische Wärmekapazität Stickstoff (ideales Gas)
h_{H2O}	$\frac{kJ}{kg}$	Verdampfungsenthalpie Wasser
ΔT_z	K	Temperaturdifferenz des Zeoliths bei der Regeneration
ΔT_{H2O}	K	Temperaturdifferenz des Wassers bis zum Verdampfen
ΔT_{N2}	K	Temperaturdifferenz des Stickstoffs zur Regeneration
Q_z	kJ	Energiemengen zum Erhitzen der Zeolith-Schüttung
Q_{H2O}	kJ	Energiemengen zum Erhitzen des Wassers
$h_{H2O;\ Ges}$	MJ	Energiemenge zum Verdampfen des Wassers
Q_{Ges}	MJ	Gesamte Energiemenge, die zum Regenerieren nötig ist
t	h	Zeitspanne zur Regeneration (ohne Abkühlen)
$P_{Durchfluss}$	kW	Leistung des Durchflusserhitzers
p_0	bar	Anlagendruck im Standardbetrieb ohne Adsorber

1 Einleitung

„Wir sind heute in einer anderen Welt aufgewacht“ (TAGESSCHAU.DE, 24.02.2022), so lautet die erste Reaktion von Annalena Baerbock, Deutschlands Außenministerin, am Morgen des 24.02.2022. In der Nacht zuvor hatte Russlands Präsident Putin in einer völkerrechtswidrigen Militäroffensive ein souveränes Land, die Ukraine, angegriffen. Bis heute dauert dieser Krieg an und fordert zahlreiche Todesopfer. Über sieben Millionen Menschen sind in EU-Mitgliedsländer geflüchtet (Stand: 10.06.2022). [1]

Nachdem diplomatische Bemühungen des Westens zu einer friedlichen Lösung des Konflikts gescheitert sind, wurden verschiedene Sanktionen gegen Russland verhängt. Zu Beginn handelte es sich dabei um Einreiseverbote oder Kontosperrungen. Je länger der Krieg andauert, umso schärfer werden die Maßnahmen. Das Problem dabei ist die große Abhängigkeit von Russland, welches neben den USA und China der drittwichtigste Handelspartner Europas ist, vor allem hinsichtlich des Bezugs von Öl, Kohle und Gas.

Der durch den Handel entstehende Geldstrom, mit dem unter anderem der Krieg finanziert wird, soll gestoppt werden. Dazu muss Deutschland unabhängig von Energielieferungen aus dem Ausland werden. [2] Im Hinblick auf den Klimawandel kann dies nur durch den verstärkten Ausbau von erneuerbaren Energien erfolgen.

Eine Lösung, mit der Öl inländisch hergestellt und gleichzeitig Abfall-und Reststoffe verwertet werden können, ist das von Fraunhofer UMSICHT entwickelte TCR-Verfahren. Dabei wird Restbiomasse in Biokohle, Synthesegas und Biorohöl umgewandelt. Im März und April 2022 lief dazu an der großtechnischen TCR®-Demonstrationsanlage ein Versuch, bei dem ein Durchsatz von 500 kg getrockneten Klärschlamm pro Stunde realisiert wurde.

Dieses Projekt wird unter dem Namen „To-Syn-Fuel“ von dem Forschungs- und Innovationsprogramm „Horizon 2020“ der EU gefördert. Das Ziel ist die Verwertung von Bioabfallstoffen zu grünem Wasserstoff und synthetischen Kraftstoffen. [3]

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Adsorber zur Gastrocknung in die TCR®-Anlage integriert. So sollen nachfolgende Anlagenteile und Rohre vor Korrosion durch Schwefelwasserstoff geschützt werden.

Der Adsorber wird im Folgenden charakterisiert und im Betrieb getestet. Ziel ist eine Automatisierung sowie die Erarbeitung von Optimierungsmöglichkeiten.

2 Theoretische und technische Grundlagen

2.1 Aufbau und Funktion der TCR500-Anlage

2.1.1 Allgemeines Pyrolyseverfahren

Die Basis für das von *Fraunhofer Umsicht* entwickelte Thermo-Catalytic-Reforming (TCR), ist die pyrolytische Zersetzung von Biomasse mit anschließender katalytischer Reformierung. Darunter wird ein thermochemisches Verfahren verstanden, bei dem Biomasse in festes Material, Flüssigkeiten und Gas umgewandelt wird.

Das Grundprinzip der Pyrolyse ist wie folgt: durch thermische Anregung werden chemische Bindungen von Makromolekülen der Biomasse gebrochen und somit irreversibel zerstört. Die entstandenen kleineren Moleküle treten als flüchtige Bestandteile in Form von Gas und Dämpfen aus dem Brennstoffpartikel aus. Ein Teil davon liegt unter Normalbedingungen als Flüssigkeit vor, der Rest als permanente Gase. Als fester Rückstand bleibt der sogenannte Pyrolysekoks oder -kohle, welcher aus Kohlenstoff und Asche besteht. Der Vorgang läuft endotherm unter Ausschluss von Sauerstoff ab. [4] Es kann zwischen vier Prozessen der Pyrolyse unterschieden werden: Flash-, schnelle, intermediäre und langsame Pyrolyse, die sich jeweils durch Aufheizrate, Temperatur und Verweilzeit charakterisieren lassen. Je nach Art werden verschieden hohe Anteile der Endkomponenten erhalten. [5] Die Prozessbedingungen als auch die daraus resultierenden Ausbeuten sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Typische Prozessbedingungen und Ausbeuten bei der Biomasse-Pyrolyse; basierend auf [6]

Eigenschaft	Langsame Pyrolyse	Intermediäre Pyrolyse	Schnelle Pyrolyse	Flash-Pyrolyse
Heizrate [°C/s]	1	1-10	10-200	>1000
Reaktionstemperatur [°C]	400-500	400-650	850-1250	>1000
Gasverweilzeit [s]	300-550	0,5-20	0,5-10	<1
Bioölanteil [%]	20-50	35-50	60-75	60-75
Biokohleanteil [%]	25-35	25-40	10-25	10-25
Gasanteil [%]	20-50	20-30	10-30	10-30

Das Ziel der schnellen, der intermediären sowie der Flash-Pyrolyse ist ein möglichst hoher Anteil von flüssigen Produkten, während die langsame Pyrolyse die Gewinnung eines Feststoffes, z.B. Grillkohle mit kohleähnlichen Eigenschaften, bezweckt.

2.1.2 Einsatzstoff: Biomasse/Klärschlamm

Als Biomasse werden Stoffe organischer Herkunft, also kohlenstoffhaltige Materie bezeichnet. Darunter werden lebende sowie abgestorbene (nicht fossile) Phyto- und Zoomassen und die daraus resultierenden Rückstände verstanden. Des Weiteren gehören auch Stoffe, die durch stoffliche Nutzung oder technische Umwandlung entstehen, wie beispielsweise organische Hausmüllfraktionen, zu Biomasse. Weltweit gibt es ein Biomassevorkommen von ca. $3{,}5 \cdot 10^{12}$ t (Trockenmasse), die Hälfte davon lebend, der Rest besteht aus toter Pflanzen- und Tiermasse.

Eine weitere Unterteilung kann in primäre, sekundäre und tertiäre Biomasse erfolgen. Zur primären Biomasse zählt vor allem Pflanzenmasse, also Stoffe, die Sonnenenergie für Photosynthese nutzen. Im Gegensatz dazu bezieht sekundäre Biomasse diese Energie nur indirekt über Um- und Abbauprozesse organischer Substanzen in höheren Organismen. Dazu gehört die gesamte Zoomasse und deren Rückstände. Durch Weiterverarbeitung dieser Stoffe entsteht die sogenannte tertiäre Biomasse wie Papier. [4]

Als Einsatzstoff für die Pyrolyse eignet sich jegliche Biomasse. Voraussetzung für die Verwendung in der TCR-Anlage ist ein Wassergehalt unter 30 % [7]. Im To-Syn-Fuel H2020 Projekt wird getrockneter Klärschlamm als Einsatzstoff verwendet. Klärschlamm bezeichnet wasserhaltige Stoffe, die durch Sedimentation bei der Abwasserbehandlung abgeschieden werden [8]. Dabei wird nicht genauer zwischen Art und Herkunft unterschieden. 2020 sind insgesamt 1,7 Mio. t Klärschlamm (Trockenmasse) in Deutschland angefallen. Entsorgt wird Klärschlamm als Dünger in der Landwirtschaft oder im Landschaftsgartenbau, ansonsten dominiert eine thermische Behandlung.

Abbildung 1 zeigt die Entwicklung der verschiedenen Entsorgungswege des Klärschlamms in Deutschland von 2006 bis 2020. Es ist deutlich zu sehen, dass die thermische Behandlung in den letzten Jahren stark gestiegen ist. Darunter fällt zum einem die Monoverbrennung, aber auch die Mitverbrennung beispielsweise in Zement- oder Kohlekraftwerken. 2020 wurden auf diese Art 77 % des Klärschlamms entsorgt. Eine Deponierung ist seit 2005 nur nach einer Vorbehandlung zulässig und spielt in Deutschland nur in Ausnahmefällen eine

Rolle. [9] In der Landwirtschaft aber auch im Landschaftsgartenbau, also der bodenbezogenen Verwertung, nimmt der Einsatz von Klärschlamm ab. Zurückführen lässt sich das auf höhere Qualitätsanforderungen und Ausbringungsbeschränkungen durch das Düngerecht. Auf diese Art der Verwertung entfielen 2020 noch 16 %. [10] Sonstige direkte Entsorgung bezeichnet hier die Abgabe an Trocknungsanlagen, auch wenn die weitere Behandlung nicht bekannt ist.

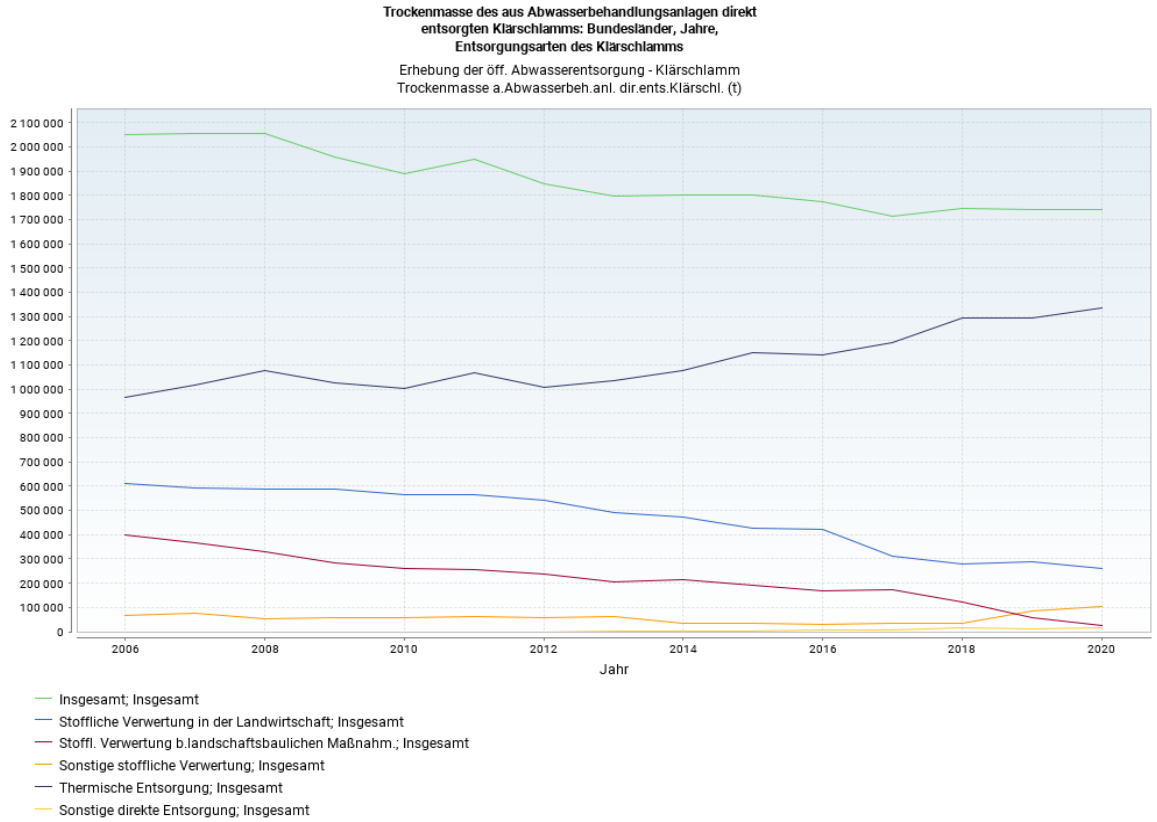


Abbildung 1: Entwicklung der Entsorgungsarten des Klärschlamms in Deutschland von 2006 bis 2020; [11]

Klärschlamm enthält oftmals noch große Mengen an Schadstoffen, Krankheitserreger oder Arzneimittelrückstände, die bei der bodenbezogenen Verwertung wiederum großflächig ausgebracht werden und dadurch zu einer großen Gefahr für die Umwelt werden können. Um Verbraucher, Böden und Gewässer zu schützen, setzt sich das Umweltbundesamt für einen vollkommenen Verzicht von Klärschlamm in der Landwirtschaft ein.

In Zukunft wird die thermische Verwertung von Klärschlamm zunehmend an Bedeutung gewinnen. Neben bestehenden Verfahren werden auch neue Verwertungswege, wie beispielsweise die Pyrolyse, vorangetrieben. [12]

2.1.3 Aufbau der TCR500-Anlage und Grundprinzipien des TCR-Verfahrens

Beim vom *Fraunhofer Umsicht* entwickelten TCR-Verfahren handelt es sich um eine intermediäre Pyrolyse mit nachfolgendem Reformingschritt.

Zu Beginn wurde das Verfahren im Labormaßstab mit einem Durchsatz von 2 $\frac{kg}{h}$ realisiert. Als nächster Schritt wurde eine Anlage im Pilotmaßstab für 30 $\frac{kg}{h}$ entwickelt. Die TCR500 ist im Demonstrationsmaßstab ausgelegt. Sie ist die bisher größte Anlage und kann bis zu 500 $\frac{kg}{h}$ umsetzen.

Abbildung 2 zeigt den schematischen Aufbau einer TCR-Anlage.

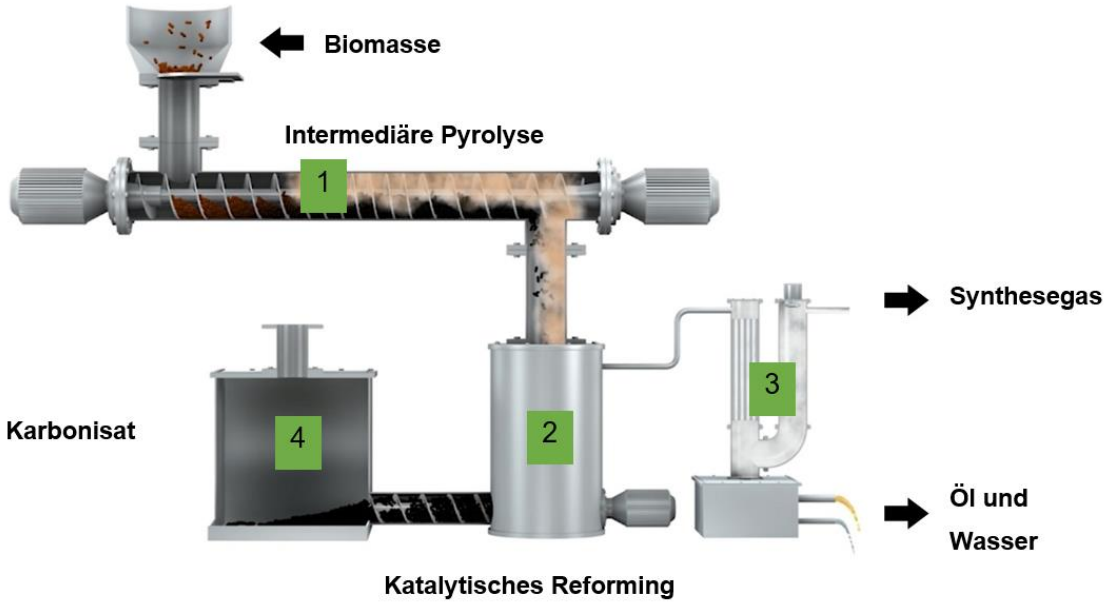


Abbildung 2: Schematische Darstellung des TCR-Verfahrens. 1: Auger Reaktor, 2: Post Reformer, 3: Gaskühler, 4: Kohlesilo; basierend auf [7]

Der Einsatzstoff wird zuerst unter Sauerstoffausschluss dem Reaktor mit Förderschnecke (Auger Reaktor) (1) zugegeben, in welchem die intermediäre Pyrolyse stattfindet. Die Biomasse wird dabei bei mittleren Temperaturen von unter 500°C und Verweilzeiten von 5 - 30 min entgast [13].

Das dabei anfallendende Karbonisat sowie die Kohle sammeln sich im zweiten Schritt im sogenannten Postreformer (2). Dort findet die katalytische Reformierung bei ca. 700 °C statt. Kohle und Gas werden anschließend getrennt ausgetragen und die Kohle gesammelt (4). Die

Gase werden über einen Kühler (3) geführt, die kondensierenden Fraktionen Öl und Wasser getrennt und das verbleibende Gas gereinigt. [7; 13] Auf die Gasreinigung wird in Kapitel 2.1.5 genauer eingegangen.

Als Endprodukte ergeben sich so folgende Bestandteile: wasserstoffreiches Gas (28 - 51 Ma.-%), Öl (3 - 12 Ma.-%), Kohle (26 - 34 Ma.-%) und eine wässrige Phase (20 - 26 Ma.-%) [13]. Die Verteilung ist abhängig von der eingesetzten Biomasse sowie der Temperatur im Auger Reaktor bzw. im Postreformer. Ein Versuch an der TCR500-Anlage mit einem durchschnittlichen Klärschlammdurchsatz von 340 $\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{h}}$ und dem Fokus auf der TCR-Öl-Produktion ergibt bei der Verwendung von Klärschlamm folgende, repräsentativen Werte: Gas (19 Ma.-%), Öl (10 Ma.-%), Kohle (49 Ma.-%) und eine wässrige Phase (22 Ma.-%).

Um den Postreformer als auch den Auger Reaktor zu beheizen, wird Rauchgas verwendet, das durch die Verbrennung von Propan in einer Brennkammer erzeugt wird. Eine Verringerung des Propanverbrauchs kann durch Zugabe des erzeugten, gereinigten Synthesegases erreicht werden.

2.1.4 Katalytisches Reforming

Im Postreformer findet das sogenannte „Katalytische Reforming“ statt, welches die Gasausbeute und die Produktqualität verbessert.

Das gebildete heiße Karbonisat sammelt sich nach dem Austrag aus dem Reaktor im Postreformer und wird währenddessen vom im Auger Reaktor entstandenen Pyrolysegas durchströmt. Dabei werden Gasspaltungsreaktionen von Bestandteilen der Asche und des Karbonisats katalysiert. Eine essenzielle Reaktion ist die heterogene Wassergasreaktion, bei der Wasserstoff und Kohlenmonoxid aus den Reaktionswasser der Pyrolyse entstehen. Durch diese Reaktion steigt auch der Wasserstoffgehalt im Gas stark an, im Vergleich zur Gaszusammensetzung ohne Nachreformierung. [14] Die Einstellungen der Gleichgewichtsreaktionen sind abhängig von der Temperatur, weshalb sich die exakte Zusammensetzung des Gases schwer voraussagen lässt.

Die im Postreformer endo- und exotherm ablaufenden Reaktionen sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Ablaufende Reaktionen im Postreformer; Basierend auf [13] , [14]

Reaktion	Name	Enthalpie in [kJ/mol]
$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$	Boudouard-Reaktion	+ 172
$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	Heterogene Wassergas-Reaktion	+ 131
$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	Methanbildung	+ 206
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	Homogene Wassergas-Reaktion	- 42,2
$C + ½\ O_2 \rightleftharpoons CO$	Partielle Oxidation von Kohlenstoff	- 111
$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	Hydrierende Vergasung	- 74,8

Durch das katalytische Cracking wird auch die Qualität des Pyrolyseöls verbessert: der Heizwert wird erhöht, die Säurezahl (TAN) und der Sauerstoffgehalt verringert. Niedrige Säurezahlen in Kraftstoffen sind von Vorteil, da sie Korrosion und Verschleiß in nachgeschalteten Anlagenteilen verringern. Auch ein niedriger Sauerstoffgehalt trägt zur Stabilität des Öls und besseren Verbrennungseigenschaften bei. [14]

Das Pyrolyseöl lässt sich so anschließend zu Produkten wie Diesel oder Benzin weiterverarbeiten aber auch zusammen mit mineralischem Rohöl raffinieren [7].

2.1.5 Gasreinigung der TCR500-Anlage

Das erzeugte Gas enthält verschiedene Verunreinigungen, die zu Schäden an nachgeschalteten Anlagenteilen führen können [15]. Diese können verhindert werden, indem das Gas mehrere aufeinander folgende Schritte zur Gasreinigung durchläuft. Die Anforderungen an die Qualität des gereinigten Gases hängt stark von der vorgesehenen Nutzung ab. Soll das Gas der Stromerzeugung in einer Gasturbine oder einem Gasmotor dienen, so ist eine weniger aufwendige Aufbereitung nötig. Umfangreichere Reinigungsverfahren müssen beispielsweise bei einer Nutzung in Brennstoffzellen durchgeführt werden.

Mögliche Verunreinigungen des Gases sind neben Halogen-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen auch Alkalien, Teer und Partikel. Ausschlaggebend für die Zusammensetzung ist neben dem eingesetzten Brennstoff auch das Pyrolyseverfahren mit den zugehörigen Prozessparametern. [16]

Bei der Gasaufbereitung spielen vor allem Staub, Schwefelwasserstoff und Ammoniak eine wichtige Rolle. Teer hingegen wird bereits im Postreformer abgebaut und ist somit anschließend im Gas nicht mehr enthalten.

Im ersten Schritt werden Partikel aus dem Gasstrom entfernt. Allgemein können hierfür mechanische, waschende oder elektrostatische Verfahren verwendet werden. Bei der TCR500-Anlage beginnt die Gasreinigung bei der Staubabscheidung über einen Zyklon, also einer mechanischen Methode. Der Vorteil hierbei ist ein geringerer anlagentechnischer Aufwand im Vergleich zu den anderen aufgezählten Verfahren.

Ein Zyklon ist ein sogenannter Fliehkraftabscheider, benannt nach der Wirkweise. Der Gasstrom wird tangential in den zylindrischen Behälter eingeführt. Durch die so erzwungene rotierende Bewegung des Gasstroms und die dadurch entstehende Zentrifugalkraft werden die Partikel nach außen an die Wand gedrückt und abgeschieden. Das Gas wird nach oben abgeleitet. So können Abscheidegrade von über 90 % bei Partikeldurchmesser größer 5 µm erreicht werden. Bei kleineren Störstoffen verringert sich die Reinigungsfähigkeit allerdings stark, sodass sich der Zyklon nur zur Grobabscheidung eignet. [15] Im nächsten Schritt werden Staub und weitere feste Partikel kleiner 5 µm in zwei parallel geschalteten Kerzenfilter über Druckfiltration abgetrennt [17].

Der Gasstrom wird anschließend im Kühler auf Raumtemperatur abgekühlt und so in permanente Gase und eine flüssige Phase getrennt. Die flüssige Phase besteht aus einem Gemisch von Öl und Wasser im Verhältnis von etwa 1:2 und wird in einen Trenntank geleitet. Die Öl-Wasser-Trennung erfolgt durch gravimetrische Trennung in einem 5 m^3 umfassenden, stehenden zylindrischen Behälter. Nach der Trennung kann das Wasser im unteren und das Öl aus dem oberen Bereich des Trenntanks abgepumpt werden.

Das Gas durchströmt anschließend zwei elektrostatische Partikelabscheider (ESP 1 und 2) und einen dazwischen geschalteten Gaswäscher (Scrubber). Beim elektrostatischen Verfahren werden Aerosole durch eine Elektrode aufgeladen, lagern sich an der Niederschlagselektrode an und können abgeschieden werden.

Der Gaswäscher, auch Nassabscheider bezeichnet, verringert den Ammoniakgehalt im Gasstrom. Dabei wird das Gas von unten nach oben in eine Säule eingeleitet und entgegen der Strömungsrichtung mit Wasser berieselt, optional kann sich zusätzlich ein Füllkörper im Turm befinden. Dadurch kann die Flüssigkeitsoberfläche vergrößert werden. Aufgrund der Benetzung werden die Schadgase zusammen mit dem Wasser „ausgewaschen". [17] Um die Abscheiderate von Stickstoffverbindungen zu verbessern, können saure Lösungen zur Berieselung verwendet werden. Gleichzeitig müsse für die Abscheidung von Schwefelverbindungen, die ebenfalls ein Problem darstellen, basische Waschmittel verwendet werden. [15] Bei dieser Versuchsanlage wird zuerst Ammoniak aus dem Gasstrom entfernt, weswegen ein saurer Wäscher eingesetzt wird.

Als letzte Reinigungsstufe soll ein Adsorber nachgeschaltet werden, welcher die Feuchte aus dem Gas entfernt. So werden vor allem Korrosionen durch die aus der Reaktion von Schwefelwasserstoff und Wasser entstehende Säuren an nachfolgenden Anlagenteilen verhindert.

2.2 Grundlagen der Adsorption

Der Adsorptionsprozess findet in verschiedensten Bereichen Verwendung. In der TCR500-Anlage soll nach diesem Prinzip das Synthesegas getrocknet werden. In folgenden Kapiteln wird genauer auf die Verfahren der Adsorption und Desorption, deren mögliche Klassifizierung sowie das Trockenmittel genauer eingegangen.

2.2.1 Adsorptions- und Desorptionsvorgänge

Unter der Adsorption wird die Anlagerung von gasförmigen Komponenten (*Adsorptiv*) an eine Oberfläche verstanden. Dieser Effekt kommt durch Wechselwirkungen (vor allem Van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen) zwischen der Festkörperoberfläche und dem zu adsorbierenden Molekül zustande. [18] Das Material, das die Oberfläche bereitstellt, wird als *Adsorbens* bezeichnet. Sind die Moleküle des Adsorptivs adsorbiert, werden sie *Adsorbaten* genannt. Dieser Prozess ist umkehrbar, d.h. die angelagerten Teilchen behalten ihre chemische Form und können wieder entfernt werden (Desorption). [19]

Adsorption ist ein exothermer Prozess, bei dem die Energie in Form von Wärme frei wird. Zur Desorption muss entsprechend mehr Aktivierungsenergie eingebracht werden. Abbildung 3 zeigt die Energieniveaus der an der Adsorption beteiligten Stoffe.

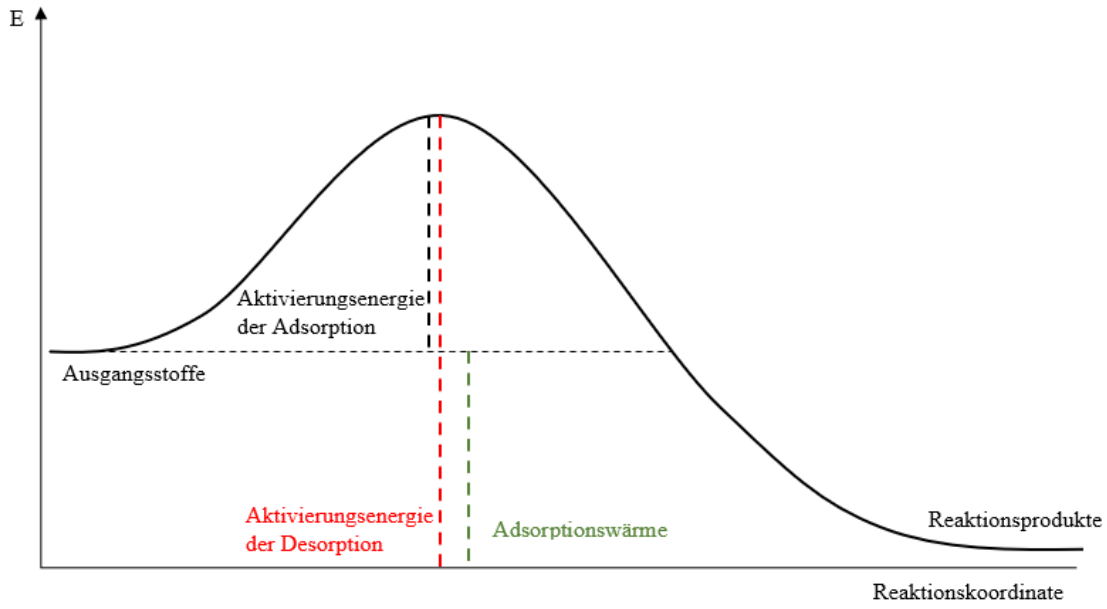


Abbildung 3: Einfluss der Aktivierungsenergie auf Adsorption und Desorption; basierend auf [20]

Das Adsorbens und die Adsorptive reagieren unter Energiefreisetzung (grüne Linie) zum Reaktionsprodukt. Dieser Vorgang ist durch die schwarze Linie dargestellt ist. Adsorptive können je nach Adsorbens unterschiedliche Stoffe sein, beispielsweise Ammoniak, Wasser oder Kohlenwasserstoffe. Aufgrund dieser Eigenschaft wird der Prozess der Adsorption neben der Gastrocknung auch zur Reinigung, Trennung oder Rückgewinnung von Stoffen aus Gemischen genutzt. [21]

Zur Desorption, also der Trennung der Adsorbate, muss Aktivierungsenergie eingebracht werden (rote Linie). Diese Phase wird Regeneration genannt, das heißt das Adsorbens kann anschließend wieder Stoffe anlagern und somit wieder „beladen“ werden. [20]

2.2.2 Klassifizierung der Adsorptionsverfahren

Adsorptionsverfahren können entweder nach physikalischen Aspekten wie der Selektivität und den Bindungsenthalpien oder nach verfahrenstechnischen Kriterien wie der Bauart und der Regenerationsart des Adsorbens unterschieden werden. Nachfolgend werden einzelne Klassifizierungen genauer erläutert.

2.2.2.1 Unterteilung nach Bindungsenthalpien

Bei dieser Einteilung wird nach der Art der Bindung zwischen dem Adsorbens und dem Adsorptiv unterschieden. Zu nennen sind hier die *Chemisorption*, die *Physisorption* und die *Kapillarkondensation*.

Bei der *Chemisorption* kommen chemische Bindungen der Adsorbate durch Elektronenübergänge zustande. Allerdings ist diese unter technischen und wirtschaftlich sinnvollen Bedingungen irreversibel, sodass das Adsorbens nicht regeneriert werden kann, sondern entsorgt werden muss.

Im Gegensatz dazu ist bei der *Physisorption* eine Regeneration möglich, da die Bindungen auf intermolekularen Kräften basieren. Diese Art wird technisch am häufigsten verwendet da kein Austausch des Adsorbens nötig ist.

Der dritte Fall, die *Kapillarkondensation*, tritt nur in der Gasphase auf. Wenn alle Adsorptionsplätze belegt sind, kommt es zu einem Phasenübergang von gasförmig zu flüssig in den Kapillaren des Adsorbens. [21]

2.2.2.2 Unterteilung nach der Bauform des Adsorbers

Nach der VDI-Richtlinie 3674 kann folgende Klassifizierung von Adsorbern nach der Bauform vorgenommen werden [21]:

1. Festbettadsorber
2. Rotoradsorber
3. Wirbelbett-/Wanderbett-Adsorber
4. Flugstrom-Adsorber
5. SMB-Adsorber (Simulierte Gegenstromführung)

Zur Veranschaulichung befinden sich die schematischen Darstellungen der Bauarten im Anhang 1. Der Festbettadsorber ist dabei der am weitesten verbreitete Typ in stehender oder liegender Bauart. Die Adsorbensschüttung wird während des Prozesses nicht bewegt, sondern wird je nach Form von oben/unten oder quer vom zu reinigenden Gas durchströmt. Der große Vorteil dieser Systeme ist der einfache Aufbau, der die Auslegung und den Anlagenbetrieb erleichtert. [21]

Festbettadsorber können nur „diskontinuierlich“ betrieben werden. Dabei wird das Adsorbens regeneriert und kann anschließend wiederverwendet werden. Der Vorteil ist ein geringer Verschleiß aufgrund thermischer oder mechanischer Belastung des Adsorbens. Im Gegensatz dazu wird bei einem kontinuierlichen Betrieb das Adsorbens nicht regeneriert und nur einmal eingesetzt. Anschließend muss es verbrannt oder deponiert werden. [18] Bei einem diskontinuierlichen Betrieb sind üblicherweise zwei oder mehrere Adsorber parallel geschalten, sodass sich ein Adsorber in der Adsorptions- und der andere in der Desorptionsphase befindet.

Bei komplexen Anforderungen wie beispielsweise einem kontinuierlichen Verfahren können andere der oben aufgezählte Anlagen genutzt werden. So eignet sich der Rotoradsorber für große Mengenströme mit kleinen Schadstoffkonzentrationen. Industriell ist neben den zwei bereits genannten Bauarten derzeit noch eine weitere in Gebrauch: der Wanderbettadsorber, der vor allem in Müllverbrennungsanlagen zur Rauchgasreinigung eingesetzt wird. [21]

2.2.2.3 Unterteilung nach Regenerationsverfahren

Die Desorption, also die Regeneration des Adsorbens, erfolgt nach dem *Prinzip von LeChatelier*. Das Gleichgewicht zwischen der Beladung des Adsorbens und der Konzentration des Adsorptivs wird durch einen äußeren Zwang in die gewünschte Richtung verschoben. [21] Dies kann über drei verschiedene Vorgänge erfolgen. Eine Möglichkeit ist die Erhöhung der Temperatur, was entweder über direkte (z. B. Spülen mit heißen Inertgasen) oder indirekte (Adsorber ähnlich zu Rohrbündelwärmetauscher) Verfahren erfolgt. Neben der Wärmezufuhr kann die Desorption auch durch eine Druckminderung oder einer sogenannten Verdrängungsdesorption, bei der die Zusammensetzung der fluiden Phase geändert wird, erreicht werden. [22]

2.2.3 Adsorbens

Als Adsorbens kommen verschiedene Stoffe in Frage, abhängig vom gewünschten Effekt. Zur Gastrocknung eignen sich vor allem Kieselgel, Aluminumoxid und Zeolithe [23]. Einige Punkte, wie die einheitliche Porengröße und die Hohlraumstruktur, die zu einer großen Adsorptionsoberfläche und hohen elektrostatischen Kräften innerhalb der Hohlräume führt, sprechen für die Verwendung von Zeolithen.

2.2.3.1 Zeolithe im Allgemeinen

Zeolithe bezeichnen eine Gruppe von Mineralien (Salze) mit folgender Strukturformel:

$$M_{x/n}\left[(AlO_2)_x(SiO_2)_y\right] \cdot z\ H_2O$$

M stellt in dieser Formel die Kationen dar, welche wie bei gewöhnlichen Salzen einzelne Teilchen sind. Die zugehörigen Anionen sind hingegen gitterartige Aluminosilikat-Strukturen aus Silizium, Sauerstoff und Aluminium.

Zeolithe kommen als natürliche Mineralien vor. Da hier aber die Zusammensetzung und somit die Eigenschaften stark schwanken, werden für die industriell verwendeten Zeolithe vor allem die synthetisch erzeugten Zeolithe verwendet, bei denen die gewünschten Eigenschaften genau eingestellt werden können. [24]

Hergestellt werden Zeolithe, indem pulverförmiges Zeolith im ersten Schritt mit einem Bindemittel vermengt wird. Letzteres ist bei Zeolithtyp A das sog. Attapulgit, welches aus Schichtsilikaten und Tonmineralien besteht. Der nächste Schritt wird als Aufbaugranulation bezeichnet. Durch die Zugabe von Wasser entstehen in einem Granulierapparat kugelförmige Granulate. Anschließend wird die gewünschte Korngröße abgesiebt und im viertem und letztem Schritt bei über 500 °C getrocknet und adsorptionsaktiviert. [25]

Abbildung 4 zeigt beispielhaft das Modell eines solchen Minerals. Zu sehen ist ein Zeolithtyp A. Eine Kante stellt jeweils eine gewinkelte Sauerstoffbrücke dar, die Ecken sind Aluminium- bzw. Siliziumatome. In der Porenöffnung befinden sich die Kationen, die das Gitter verlassen oder sich zwischen den Poren bewegen können. [24]

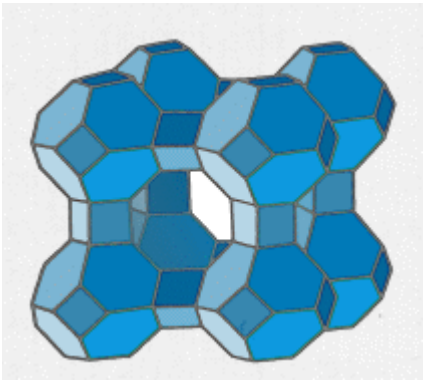


Abbildung 4: Polyedermodell von Zeolith A; [24]

Durch diesen Aufbau sind Zeolithe in der Lage, Stoffe zu ad- und desorbieren, ohne ihre eigene Struktur zu verändern. Im Grunde können diese beliebig oft wiederverwendet werden. Nach mehreren Adsorptions- und Desorptionszyklen kann jedoch eine sogenannte „Alterung“, also eine Veränderung des Adsorbens, auftreten und sich folglich die Adsorptionskapazität zunehmend verschlechtern. [22]

Neben der Gastrocknung und Entfernung von anderen Komponenten aus Fluiden haben Zeolithe auch Anwendungsmöglichkeiten in anderen Bereichen. Vor allem als thermochemische Speicher in der Heiztechnik können sie zur Lösung der Wärmespeicherung beitragen. Die Wärme wird nicht direkt gespeichert, sondern die Wärmezufuhr treibt dem Zeolith Wasser aus (Desorption, d.h. wenn der Zeolith energiebeladen ist, ist er vollkommen trocken. Kommt dieser in Verbindung mit Wasserdampf, gibt das Granulat die Wärme wieder ab (Adsorption). So kann Wärme auch langfristig gespeichert werden, da sie in Form eines chemischen Zustandes vorliegt. [26] Auch im Alltag finden Zeolithe oft Verwendung, zum Beispiel als Wasserenthärter in Waschmitteln, indem sich die Kationen im Gitter mit denen aus dem umgebenden Medium austauschen können [27].

2.2.3.2 Vorteile von Zeolithen gegenüber anderen Trockenmittel

Ein Vorteil ist die große Adsorptionsoberfläche von Zeolithen, welche durch die Hohlraumstruktur entsteht. Das bedingt wiederum hohe Dispersionskräfte. So liegt die innere Oberfläche bei dem im folgenden Versuch verwendeten Zeolith 4A (siehe Kapitel 3.2.4) bei 1000 $\frac{m^2}{g}$, im Vergleich bei Kieselgel nur bei 500-600 $\frac{m^2}{g}$.

Ein weiterer positiver Aspekt von Zeolithen gegenüber den oben aufgezählten, ebenfalls mikroporösen Stoffen liegt in der einheitlichen Porengröße. Diese ermöglicht einen besseren „Siebeffekt“: auch chemisch verwandte Stoffe können nach ihrer Molekülgröße selektiv getrennt werden. Deswegen werden Zeolithe auch „Molekularsiebe“ genannt. Im Vergleich dazu haben beispielsweise Kieselgel und Aktivkohle eine breitere Porendurchmesserverteilung. Dieser Unterschied wird in Abbildung 5 verdeutlicht. [23]

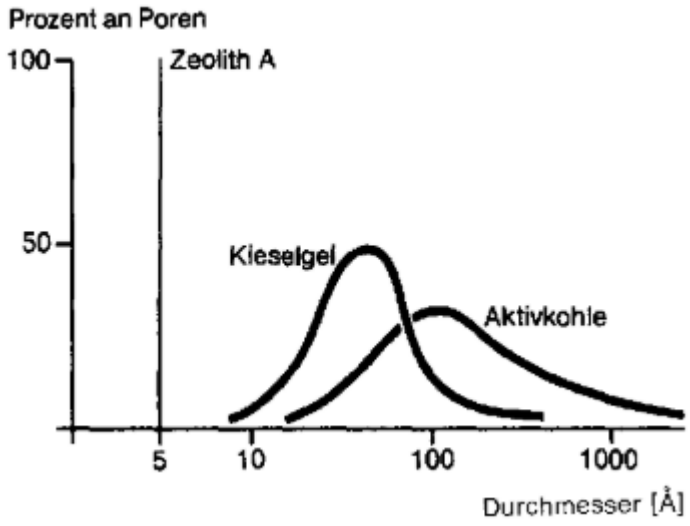


Abbildung 5: Porenverteilung verschiedener Adsorbenzien; [28]

Als letzter Punkt sind die elektrostatischen Kräfte innerhalb der Hohlräume zu nennen. Diese entstehen dadurch, dass die positiven und negativen Ladungen räumlich nicht zusammenfallen und so ein elektrostatisches Feld entsteht, welches polarisierbare Moleküle bevorzugt adsorbiert, auch wenn in der Molekülgröße kein Unterschied zu weniger polaren Stoffen besteht. So werden auch Moleküle mit gleichen Querschnitten getrennt. [28] Bei der Adsorption von Wasser hat die elektrostatische Kraft einen Anteil von 90 %, auf die Dispersionskräfte entfallen nur 10 % [23]. Um unpolare und organische Adsorptive zu trennen, eignen sich deshalb Kohlenstoffadsorbentien wie Aktivkohle [18].

3 Experimenteller Aufbau und Funktion

In folgenden Kapiteln wird die Notwendigkeit sowie alle wichtigen Informationen zur Integration des Adsorbers in die TCR500-Anlage erläutert. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 6 den aufgestellten Adsorber.

Abbildung 6: Gesamtbild des aufgestellten Adsorbers; eigene Aufnahme

3.1 Notwendigkeit des Adsorbers in der TCR500-Anlage

Das Ziel ist das Entfernen des Wasserdampfs aus dem Gasstrom. Dieser entsteht zu einem durch die in Kapitel 2.1.4 erläuterten Reaktionen. Zum anderen reichert sich Wasser durch die Kondensation bei ca. 20 °C im Gaskühler im Gas an. Um die absolute Feuchtigkeit zu berechnen, wird zur Vereinfachung als Gasgemisch Luft angenommen. Frühere Auswertungen haben gezeigt, dass die Werte der Luftfeuchtigkeit dieser Gase gut vergleichbar sind und sich somit zu einer groben Einschätzung eignen. Es ergibt sich eine absolute Luftfeuchte von 17,3 $\frac{g}{m^3}$, bei einer Temperatur von 20,0 °C, einer relativen Luftfeuchte von 100 % und einem Wasserdampfsättigungsdruck von 2340 Pa. [29]

Der Volumenstrom zum Adsorber beträgt $50 - 100\,\frac{m^3}{h}$ und ist wie Tabelle 3 dargestellt, zusammengesetzt:

Tabelle 3: Zusammensetzung des Gasvolumenstroms der TCR500-Anlage; eigene Darstellung

H_2	30,9 %
N_2	5,4 %
CO_2	27,7 %
CO	7,4 %
NH_3	4,1 %
H_2S	1,5 %
Kohlenwasserstoffe	10,8 %

Durch den Wäscher werden Stickstoffverbindungen bereits durch eine saure Waschlösung entfernt, wodurch sich der Anteil auf 0,06 % (= 600 ppm) verringert. Dadurch befinden sich allerdings noch immer schwefelhaltige Verbindungen, hier vor allem Schwefelwasserstoff H_2S im Gasstrom. Schwefelwasserstoff ist ein in Wasser lösliches Gas. Kommt es zum Auskondensieren des Wasserdampfes, beispielweise an kalten Stellen von Rohrleitungen, so entsteht nach untenstehender Gleichung eine saure Lösung, welche alle metallischen Bauteile korrodiert. [30]

$$H_2S + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HS^-$$

Durch das Entfernen des Wasserdampfes aus dem Gasstrom werden solche Reaktionen und die entsprechenden Auswirkungen verhindert. Daher soll im letzten Schritt der Gasreinigung soll ein Adsorber zur Gastrocknung integriert werden.

3.2 Integration des Adsorbers in die TCR500-Anlage

3.2.1 Platz in der Gesamtanlage

In Abbildung 7 ist die gesamte Anlage zu sehen. An Position Nummer 1 befindet sich die Brennkammer, durch die die Wärme für den Auger Reaktor (2) und den Post Reformer (3) bereitgestellt wird. Unter Nummer 4 ist die Gasreinigung zusammengefasst. Dort befinden sich der Zyklon, die Kerzenfilter sowie Kühler, Wäscher und die beiden ESPs. Bei Nummer 5 befindet sich der Trenntank, von dem das sich abtrennende Prozesswasser in den Aufbewahrungstank (6) gepumpt wird. Nummer 7 stellt den Aufstellungsort des Adsorbers dar. Dieser befindet sich am Ende der Gasreinigung, nachdem das Gas die anderen Reinigungsstufen bereits durchlaufen hat. So sind Störstoffe wie Staub, Aerosole aber auch Ammoniak bereits entfernt und dem Gas kann über das Adsorptionsverfahren einfacher die Feuchte entzogen werden. Von dort aus kann es je nach Verwendung weitergeleitet werden, beispielsweise zur Fackel, zum BHKW oder als Zusatz zum Propan für die Brennkammer. Dieser Aufstellungsort eignet sich zudem aufgrund der einfachen Erweiterung von bereits bestehenden Rohrleitungen.

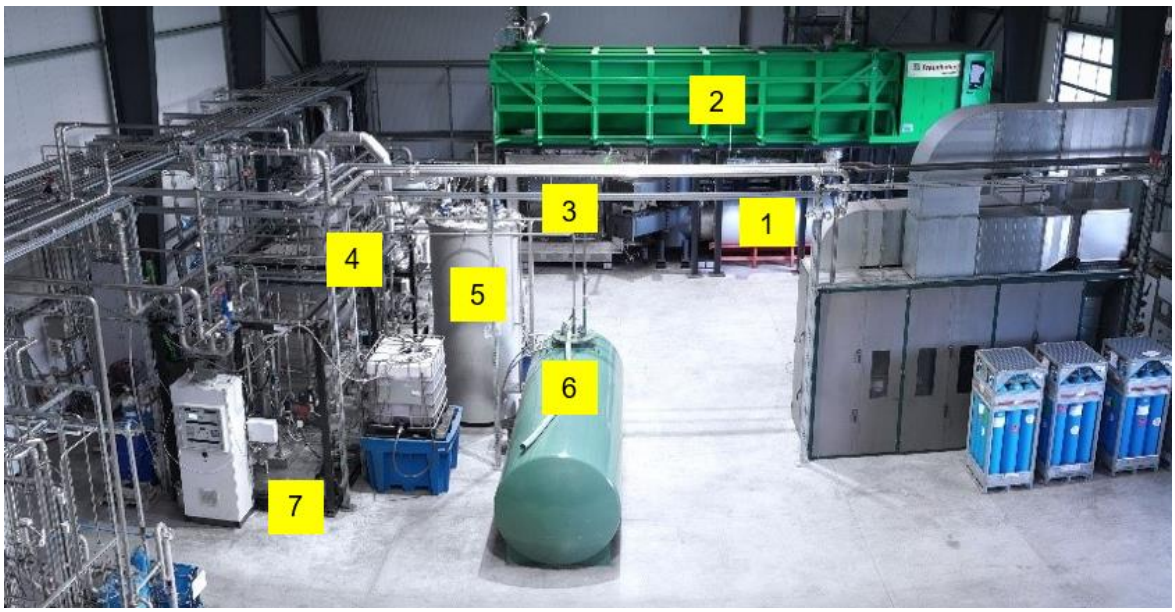


Abbildung 7: Gesamtbild der TCR-500-Demonstrationsanlage; 1: Brennkammer, 2: Auger Reaktor, 3: Postreformer, 4: Gasreinigung, 5: Trenntank, 6: Aufbewahrungstank für Pyrolysewasser, 7: Aufstellungsort des Adsorbers; eigene Darstellung

3.2.2 Auslegung und Aufbau des Adsorbers

Als Adsorbertyp wurde sich für einen stehenden Festbettadsorber entschieden. Wie in Kapitel 2.2.2.2 erläutert, wird dieser diskontinuierlich mit zwei parallel geschalteten Adsorbern betrieben. Diese Behälter wurden nach der Menge des Zeolithen, die für die Adsorption des im Gas enthaltenen Wassers benötigt wird, ausgelegt. Der Volumenstrom $\dot{V}_{Wasser}$ wird folgend in Gleichung (1) berechnet. Über die maximale Wasseraufnahme w_{auf} des verwendeten Zeolithen kann die erforderliche Menge sowie das Volumen anschließend ermittelt werden (Gleichung (2) und (3)). Die Auslegung wurde extern berechnet, die verwendeten Daten befinden sich in Anhang 2.

Formel	**Wert**	
w_{auf}	$0{,}23\ \frac{l}{kg}$	[31]
$\dot{V}_{Strom}$	$100\ \frac{m^3}{h}$	
x_{satt}	$27{,}52\ \frac{g}{kg_{trocken}}$	extern
$\rho_{Trocken}$	$1{,}17\ \frac{kg}{m^3}$	extern
$\rho_{Wasser20°C}$	$0{,}998\ \frac{kg}{l}$	[32]
$\rho_{Schütt}$	$0{,}67\ \frac{kg}{l}$	extern

Berechnung:

$$\dot{\mathbf{V}}_{\mathbf{Wasser}} = \dot{V}_{Strom} \cdot x_{satt} \cdot \frac{\rho_{Trocken}}{\rho_{Wasser20°C}} \qquad (1)$$

$$= 100\ \frac{m^3}{h} \cdot 27{,}52\ \frac{g}{kg} \cdot 0{,}001\ \frac{kg}{g} \cdot \frac{1{,}17\ \frac{kg}{m^3}}{0{,}998\ \frac{kg}{l}}$$

$$= \mathbf{3{,}23\ \frac{l}{h}}$$

$$\dot{m}_{\mathbf{1h}} = \frac{\dot{V}_{Strom}}{w_{auf}} = \frac{3{,}23\ \frac{l}{h}}{0{,}23\ \frac{l}{kg}} = \mathbf{14{,}04\ \frac{kg}{h}} \qquad (2)$$

$$\mathbf{V_{1h}} = \frac{m_{1h}}{\rho_{Schütt}} = \frac{14{,}04\ kg}{0{,}67\ \frac{kg}{l}} = \mathbf{20{,}96\ l} \qquad (3)$$

Um den maximalen Gasstrom von 100 $\frac{m^3}{h}$ eine Stunde lang zu entfeuchten, benötigt man also ca. 14 kg Molekularsieb ($\triangleq m_{1h}$), was einem Volumen V_{1h} von 21 l entspricht (Schüttdichte 0,67 $\frac{kg}{l}$). Um einen Adsorber länger betreiben zu können, werden pro Behälter ca. 70 kg Zeolith eingefüllt (entspricht 104 l). Bei einer gewünschten Schütthöhe von 1 m ergibt sich der Radius für den zylindrischen Behälter von 183 mm ($V_{Zylinder} = \pi \cdot r^2 \cdot h$).

Damit auch später Änderungen in der Zeolithmenge möglich sind, wurde der Adsorber mit etwas größeren Abmessungen gebaut. Der Aufbau eines solchen Behälters ist im 3D-Modell in Abbildung 8 dargestellt.

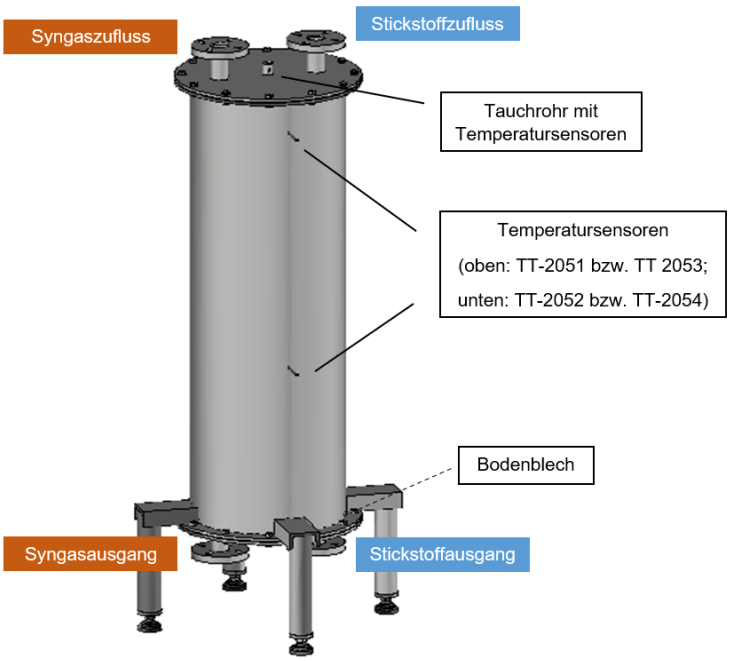


Abbildung 8: 3D-Modell des Adsorbers; eigene Darstellung

Der gesamte Adsorber hat bis Ende der oberen beiden Flansche eine Höhe von 1678,5 mm. Der zylindrische Behälter allein hat eine Länge von 1308 mm und einen Durchmesser von 407 mm. Mittig ist ein Tauchrohr bis zum Boden eingebracht, über das die Temperaturen in der Mitte der Schüttung gemessen werden können. Am Rand des Zylinders befinden sich die Eingänge für weitere Temperatursensoren. Auf diese wird in Kapitel 3.2.6 genauer eingegangen. An beide Behälter sind Stickstoff- und Synthesegasleitungen gasdicht angeschlossen.

Das Bodenblech, auf dem die Schüttung aufliegt, ist wie in Abbildung 9 dargestellt ein Langlochblech in M-Form gefaltet, um die freie Oberfläche zur Durchströmung zu vergrößern. Die Lochung wurde nach dem Schüttpartikeldurchmesser gewählt und ist 3 mm breit und 40 mm lang (Durchmesser Zeolithkugeln: 3 – 5 mm). In einem Behälter befinden sich ca. 70 kg Zeolith (siehe Kapitel 3.2.4), das ergibt eine Schütthöhe von 1 m und einem Leerraum von ca. 30 cm oberhalb der Schüttung.

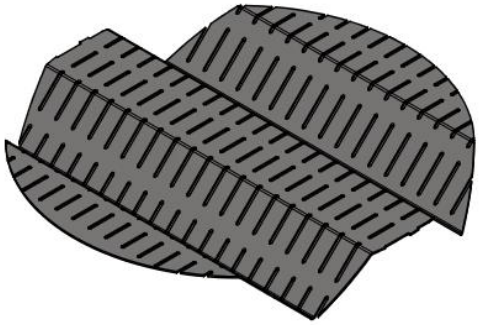


Abbildung 9: Bodenblech der Adsorber: Lochbleche in M-Form; eigene Aufnahme

3.2.3 Funktionsweise

Die Gastrocknung läuft wie folgt ab. Über den Synthesegaszufluss durchströmt das zu trocknende Gas die Schüttung und das Wasser adsorbiert an das Molekularsieb. Dieser Behälter befindet sich zu diesem Zeitpunkt in der Beladungsphase. Laut Herstellerangaben steigt die Temperatur bei dem hier verwendeten Adsorbens (siehe Kapitel 3.2.4) durch die Wasseraufnahme auf 80 °C. Je schneller die Adsorption abläuft, umso höher kann diese Temperatur werden [33].

Ist der Zeolith vollständig beladen und trocknet so das Gas nicht mehr, wechselt die Beladungs- zur Regenerationsphase. Diese erfolgt in diesem Fall über thermische Desorption und über Spülen mit Inertgas (Stickstoff). Um die Anlagerung zu trennen und das Wasser ausdampfen zu lassen, werden Temperaturen von ca. 300 °C benötigt [31]. Das Wasser kondensiert anschließend in der Kühlfalle aus und wird dort entfernt.

Nach der Regeneration kann das Molekularsieb anschließend wieder beladen werden. Um für die Adsorption möglichst niedrige Temperaturen bereitzustellen, kann die Schüttung nach der Desorption mit kaltem Stickstoff durchspült werden, um diese abzukühlen.

Nach diesem Prinzip laufen in den beiden Adsorbern die Vorgänge abwechselnd ab.

3.2.4 Verwendetes Adsorbens

Der im Adsorber verwendete Zeolithtyp ist das sogenannte Molekularsieb 4A, welches synthetisch hergestellt wird. Diese Art enthält Natrium im Kristallgitter und so ergibt sich folgende Formel:

$$Na_{12}\,[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]$$

Dieser Aufbau führt zu einem Porendurchmesser von 0,42 nm und einer inneren Oberfläche bis zu $1000\,\frac{m^2}{g}$. [31] Die Adsorptionswirkung beruht auf der mikroporösen Kristallgitterstruktur, es können sich nur Moleküle anlagern, die kleiner als die Porenöffnung sind [34].

In Abbildung 10 ist der Zeolithtyp 4A dargestellt. Zu sehen sind beige, feste Kugeln mit einer Partikelgröße von 3 - 5 mm. Sie besitzen eine Wasseraufnahmekapazität von über $230\,\frac{ml}{kg}$. [31]

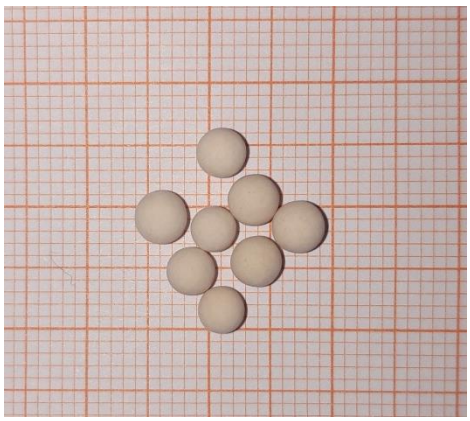


Abbildung 10: Molekularsieb 4A-Kugeln auf Millimeterpapier; eigene Aufnahme

Zeolithtypen A haben Si/Al-Verhältnisse nahe 1. Allgemein lässt sich sagen, je mehr Aluminium und je weniger Silizium ein Molekül besitzt, umso dichter ist die negative Ladung und umso polarer ist die innere Oberfläche.

Zeolith 4A besitzt eine heterogene innere Oberfläche, da neben jedem Aluminiumion ein Gegenion (Natrium) in das Gitter eingebettet ist. Dadurch ziehen sie polare Moleküle wie Wasser an und sind somit stark hydrophil. [24] Durch diese Eigenschaft eignet sich dieser Zeolith besonders gut zur Gastrocknung. Abbildung 11 zeigt, welche Stoffe neben Wasser

durch das Molekularsieb 4A (Na-Zeolith A) adsorbiert werden. Die Moleküle oberhalb der Trennlinie werden aufgrund ihrer Größe nicht adsorbiert. [35].

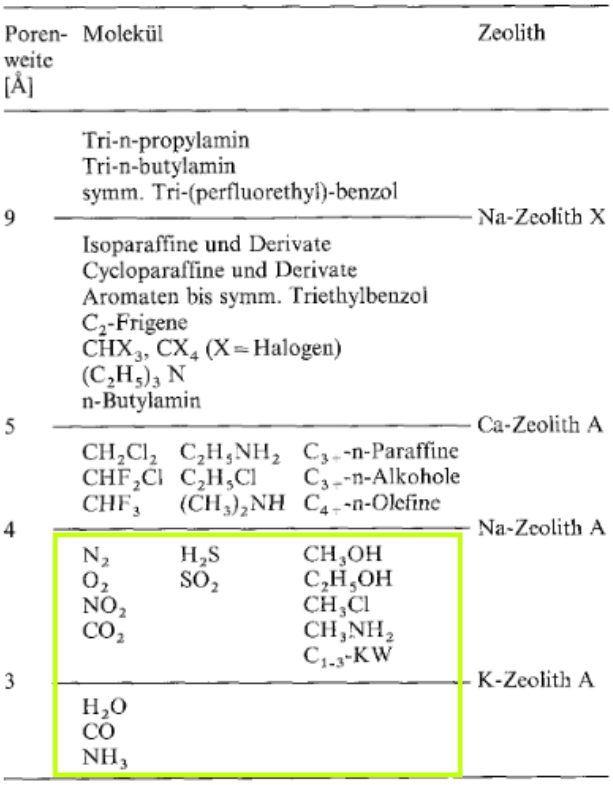


Abbildung 11: Siebwirkung verschiedener Zeolithe; basierend auf [28]

Das Molekularsieb kann ohne besondere Auflagen entsorgt werden, allerdings unter Beachtung von nationalen und lokalen gesetzlichen Bestimmungen. Auch ein Recycling bei spezialisierten Unternehmen ist möglich. [36]

3.2.5 R&I-Schema des Adsorbers

Unter Anhang 3 befindet sich das Original-R&I-Schema des Adsorbers. Der Aufbau wird im Folgenden beschrieben. Während des Versuches wurden - zur Optimierung des Aufbaus - verschiedene Änderungen vorgenommen.

Die braunen Linien stellen bereits bestehende Leitungen dar. Bevor der Adsorber eingebaut wird, strömt so das Synthesegas aus dem zweiten elektrostatischen Partikelabscheider (ESP2) und kann anschließend verteilt werden: ein Weg ist zur Fackel (To Flare), bei der das Gas verbrannt wird. Der andere führt zum „TCR Outlet“, unter diesem Begriff sind

weitere Möglichkeiten wie die Verwendung des Gases als Zusatz für die Brennkammer oder das BHKW zusammengefasst. Außerdem ist zur Umgebung hin ein Sicherheitsventil eingebaut, welches sich bei einem Überschreiten des Drucks von 200 $mbar$(ü) öffnet. Die Handklappe XV-2040 wird auf Stellantrieb „NO“ (stromlos offen) nachgerüstet.

Die roten Linien stellen die neuen Rohrleitungen für das Synthesegas dar. Über ein Ventil wird das Gas nach dem ESP2 zum Adsorber geleitet. Dort wird entweder Behälter A oder B beladen, das Gas kann nie gleichzeitig in beide gegeben werden. Deswegen müssen die Synthesegasventile XV-2051 und XV-2052 immer auf den gleichen Adsorber gestellt sein.

Bei XV-2051 und XV-2052 handelt es sich um 3-Wege-Muffenkugelhähne. Geeignet sind diese für Temperaturen von -20 °C bis 60 °C. Gesteuert werden sie über einen elektrischen Schwenkantrieb, der durch einen Stellwinkel von 90 °C immer nur zu einem Behälter offen ist. Die Stellzeit beträgt 10 Sekunden. [37] Nach Durchströmen des Adsorbers wird das Gas wieder zurück in die bereits bestehende Leitung geleitet, auch hier kann zuvor ein Ventil geschaltet werden.

Während ein Behälter mit Gas beladen wird, wird der andere zeitgleich mit heißem Stickstoff regeneriert. Dieser wird vom Stickstofferzeuger bezogen und kann über das Magnetventil XV-6351 gesteuert werden. Über einen Druckminderer (PCV-6351) wird der kühle Stickstoff (lila Linie) in der Heizpatrone (EH-2051) auf 400 °C erhitzt. Den heißen Stickstoff stellt die blaue Linie dar. Über zwei 3-Wegekugelhähne (XV-6352 und XV-6353), die für Temperaturen bis 400 °C geeignet sind, wird der Stickstoff entweder in Behälter A oder B geleitet. Auch diese Kugelhähne werden über den oben genannten elektrischen Schwenkantrieb gesteuert. Wichtig hierbei ist, dass XV-6352 und XV-6353 nie auf denselben Behälter wie XV-2051 und XV-2052 geschaltet sind, da Regenerations- und Beladungsphase getrennt ablaufen müssen.

Der Stickstoff wird anschließend über eine Kühlfalle (Volumen: ca. 15 l) geleitet, in der das Wasser durch die Volumenausdehnung und dem damit verbundenen Druckabfall auskondensiert und abgelassen werden kann. Der abgekühlte Stickstoffstrom strömt anschließend zur Fackel.

3.2.6 Verwendete Sensoren

Die verschiedenen Messsensoren sind über ein speicherprogrammierbares Steuerungssystem (SPS) verbunden, welches diese in einer Übersicht zusammenstellt und speichert. Verschiedene Sensoren sind für die Integration des Adsorbers relevant.

Temperatursensoren

Zur Temperaturüberwachung werden Thermoelemente des Typen K verwendet. Typ K steht für einen positiven Leiter aus Nickel-Chrom und einen negativen Leiter aus Nickel. Wenn zwei Drähte aus unterschiedlichen Metallen miteinander verbunden werden und an einer Seite eine Temperaturänderung anliegt, entsteht ein Stromfluss und es bildet sich ein thermoelektrischer Kreis. Über diesen sogenannten *Seebeck-Effekt* kann die Temperatur ermittelt werden. [38]

Zum besseren Überblick über die verschiedenen Messstellen sind die Positionen in Abbildung 12 schematisch dargestellt.

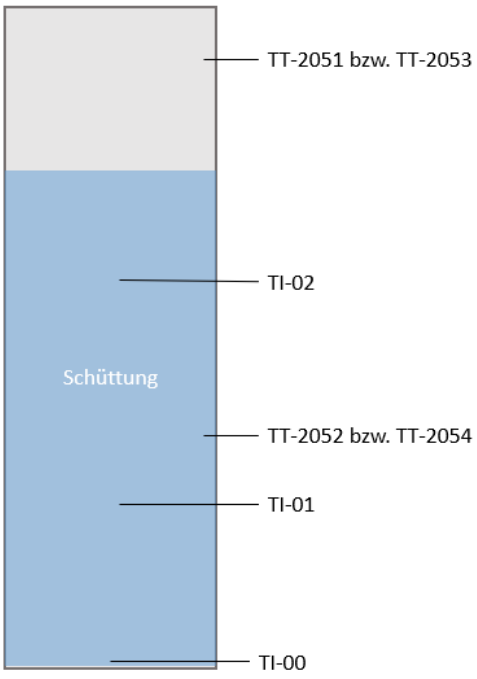


Abbildung 12: Positionen der Temperaturmessstellen im Adsorber ; eigene Darstellung

TT-6351 misst die Temperatur des Stickstoffs nach der Heizpatrone, TT-6352 die Temperatur vor der Kühlfalle. TT-2051 und TT-2052 geben die Werte am inneren Rand des Adsorbers A an, ca. 1,2 m und 0,5 m über dem Gitterboden, TT-2053 und TT-2054 analog dazu in Behälter B. TT-2051 und TT-2053 reichen nicht in die Zeolithschicht, da diese knapp darunter endet.

Zur besseren Überwachung wurde nachträglich in beide Behälter ein Tauchrohr eingebracht, um auch Informationen zur Temperatur in der Mitte der Behälter zu erhalten. Dazu werden drei Thermoelemente in das Tauchrohr gesteckt, das unterste in Bodennähe (TI-00), das andere in der Mitte (TI-01: 0,3 m) und ein weiteres im oberen Teil (TI-02: 0,8 m). TI-00A bzw. TI-00B bezeichnen dabei jeweils die Messstellen in Adsorber A oder B. Die Werte können über ein mobiles Messgerät, „*Almeno 2690 8*“, abgelesen werden.

Durchflusssensor

Zur Regenerierung und anschließender Kühlung muss ein ausreichender Durchfluss von Stickstoff gegeben sein. Dieser wird über den Durchflussmesser FT-6351 überwacht, welcher zwischen dem Ventil der Stickstoffzufuhr und der Heizpatrone liegt. Der benötigte Stickstoffstrom wird in Kapitel 4.3.3.1 berechnet, bei zu geringen Mengen soll der Durchflussmesser ein Warnsignal geben.

Um den Durchfluss in Rohrleitungen zu bestimmen, stehen verschiedene Arten der Messung zur Verfügung: zum einen kann er direkt über gravimetrische oder volumetrische Verfahren erfasst werden, zum anderen auch indirekt über die Durchflussgeschwindigkeit. [39]

Bei FT-6351 handelt es sich um einen digitalen Durchflussschalter. Dieser eignet sich neben Stickstoff auch für andere Medien wie trockene Luft oder Argon im Temperaturbereich von 0 bis 50 °C. Der darstellbare Durchfluss liegt zwischen 0,5 bis 50 $\frac{\mathrm{l}}{\mathrm{min}}$ und wird über eine thermische Methode vermessen. [40] Solche Sensoren bestehen aus einem temperaturabhängigen, elektrischen Widerstand, welcher durch elektrische Leistung aufgeheizt wird. Infolge der Strömung wird dieser wieder abgekühlt (Wärmeübertragung an die Umgebung). Der Anteil der erzwungenen Konvektion ist von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig und kann so zur Bestimmung des Durchflusses genutzt werden. [39]

Drucksensoren

Insgesamt sind drei Drucksensoren verbaut. PT-6351 misst den Druck mit dem der Stickstoff in den Adsorber strömt (0 - 500 mbar). PT-2051 und PT-2052 messen den Druck des Synthesegases vor und nach dem 3-Wege-Ventil.

Über die Sensoren kann der Druck indirekt über eine Membranverformung bestimmt werden. Durch die Druckdifferenz zwischen Vorder- und Rückseite der Siliziummembran wird diese verformt und die entstehende Änderung gemessen. Daraus kann dann wiederum die Druckdifferenz zum Umgebungsdruck bestimmt werden. [39]

3.2.7 Bestimmung der Feuchtigkeit

Das Ziel der Adsorberintegration ist die Trocknung des Gasstromes. Um den Erfolg der Maßnahme einstufen zu können, ist eine Feuchtemessung des Gases nach dem Adsorber sinnvoll. So kann gleichzeitig auch beurteilt werden, ab welchen Zeitpunkt der Zeolith kein Wasser mehr binden kann.

Eine Möglichkeit ist das Dräger-Röhrchen®-Messsystem, mit dem über mehr als 500 Stoffe nachgewiesen werden können. Die Funktionsweise und der Aufbau, wie Abbildung 13 zeigt, sind immer gleich: Zur Beprobung muss durch das Röhrchen eine bestimmte Menge des Gases gesaugt werden, wozu eine Gasspürpumpe verwendet wird. Das im Röhrchen enthaltene Reagenzsystem reagiert mit dem zu testenden Stoff und zeigt daraufhin eine Verfärbung an. Durch die Höhe der Verfärbung kann auf der Skala die Konzentration des Stoffes abgelesen werden. Die Vorteile dieses Messsystems sind die einfache Handhabung und schnelle Ergebnisse. [41]

Es können bei dieser Art der Messung jedoch Querempfindlichkeiten auftreten, die das Ergebnis verfälschen: sowohl basische als auch saure Gase verursachen Fehler, wodurch diese Art der Feuchtemessung nicht optimal ist [42]. Deshalb wurden Angebote für andere Systeme eingeholt, wie beispielsweise einem Taupunktsensor oder einem Messgerät, dass nach kapazitiven Verfahren misst. Diese liegen allerdings preislich im Vergleich sehr hoch, wodurch sie vorerst nicht eingesetzt werden.

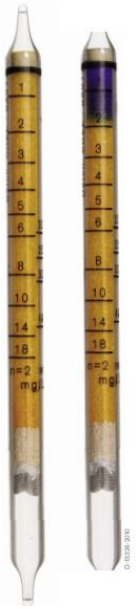


Abbildung 13: Dräger-Röhrchen zur Messung von Wasserdampf; [42]

Um nicht die Feuchtigkeit im Gas zu bestimmen, sondern die Wasseraufnahme des Zeolithen selbst, kann die Schüttung mit Silicagel gemischt werden. Die Silicagelkörner zeigen durch einen Farbwechsel den Beladungszustand an. Sie werden aber bei den nötigen Regernationstemperaturen von 300 °C zerstört, wodurch man das Gemisch nicht mehr regenerieren kann. [35]

3.3 Versuchsplanung

Um festzustellen, ob der Adsorber das Ziel der Gastrocknung erfüllt, läuft der Versuch wie folgt ab. Zum einen werden die Temperaturen während der Regenerations- und der Beladungsphase notiert, zum anderen wird aus der Desorption anfallendes Kondensationswasser gemessen.

Während der Beladungsphase steigen die Temperaturen durch die freiwerdende Adsorptionswärme an. Wenn ein Anstieg der Temperatur auftritt, dann werden Adsorptive (Wasser) angelagert und somit das Gas getrocknet. Um den Ablauf der Beladungsphase zu überwachen, wird die Temperaturentwicklung in der Schüttung beobachtet.

Zur Desorption in der Regenerationsphase sind hohe Temperaturen (300 °C) nötig, weswegen auch hier eine Messung notwendig ist.

Zudem wird auch das anfallende Kondensat abgemessen und entsprechend protokolliert. Das dem Gasstrom entzogene Wasser wird nach der Desorption in der Kühlfalle kondensiert und abgelassen. Fällt die berechnete Menge an Kondensat im erforderlichen Zeitraum (siehe Kapitel 4.1.1) an, läuft die Gastrocknung im Adsorber plangemäß.

4 Inbetriebnahme, Ergebnisse und Optimierungen

4.1 Inbetriebnahme - Grundlagen

Das Ziel ist eine automatisierte Schaltung zwischen der Beladungs- und Regenerationsphase der beiden Adsorber. Zu Beginn werden Gasströme per Hand eingestellt, um Daten zu sammeln und die Funktionsweise zu testen.

4.1.1 Sättigungszeit

Ein wichtiger Aspekt, um den Adsorber optimal betreiben zu können, ist die Sättigungszeit der Schüttung, also wie lange der Zeolith dem Synthesegas Wasser entziehen kann. Ist dies nicht mehr der Fall, muss die Regenerationsphase starten. Diese wiederum sollte die Sättigungszeit nicht überschreiten, sodass durchgängig Gas in einem der Behälter getrocknet werden kann.

Diese Sättigungszeit t_{voll} wird über die maximale Wasseraufnahme w_{max} der Schüttung und des Wasservolumenstroms $\dot{V}_{Wasser}$ aus dem Gas berechnet. Die Sättigung des Gases wird hier über den extern angegebenen Wert (Anhang 2) und nicht mit dem Näherungswert für Luft aus Kapitel 3.1 berechnet. Der Wasservolumenstrom $\dot{V}_{Wasser}$ beträgt 3,23 $\frac{l}{h}$ (Kapitel 3.2.2; Gleichung (1)).

Formel	**Wert**	
$m_{Schütt}$	70 kg	
w_{auf}	0,23 $\frac{l}{kg}$	[31]

Berechnung:

$$\mathbf{W_{max}} = m_{Schütt} \cdot w_{auf} \tag{4}$$

$$= 70\ \text{kg} \cdot 0{,}23\ \frac{\text{l}}{\text{kg}} = \mathbf{16{,}1\ l}$$

$$\mathbf{t_{voll}} = \frac{w_{max}}{V_{Wasser}} \tag{5}$$

$$= \frac{16{,}1\ \text{l}}{3{,}23\ \frac{\text{l}}{\text{h}}} = \mathbf{4{,}98\ h}$$

Der Zeolith kann somit bei einem maximalen Gasvolumenstrom von 100 $\frac{\text{m}^3}{\text{h}}$ ca. fünf Stunden Wasser aus dem Gas entziehen. Bei geringeren oder stärker schwankenden Volumenströmen kann sich diese Dauer verlängern.

4.1.2 Druckverlust in der Schüttung

Beim Durchströmen eines senkrecht stehenden Rohres, das mit Feststoffteilchen gefüllt ist, tritt auch immer ein damit verbundener Druckverlust auf. Dieser setzt sich aus der inneren Reibung des Fluids, dem Druckverlust an festen Einbauten wie beispielsweise dem Anströmboden und dem Druckverlust durch die Reibung an den Feststoffteilchen selbst zusammen. [43]

Um den Druckverlust in Festbetten (Feststoffanhäufungen aus einzelnen Partikeln) zu berechnen, gibt es zwei verschiedene Ansätze: das Modell des hydraulischen Durchmessers und das Modell der Einzelpartikelumströmung. Letzteres ist der neuere Ansatz und wurde von *Molerus* entwickelt. [44] Die *Ergun*-Gleichung, über die das Modell des hydraulischen Durchmessers berechnet wird, ist zwar älter (1952 aufgestellt) aber wesentlich einfacher und somit entsprechend weit verbreitet [45].

Deshalb wird zur Berechnung des Druckverlustes die *Ergun*-Gleichung verwendet. Bei diesem Modell wird das Festbett als Parallelschaltung von Strömungskanälen betrachtet. Als charakteristische Rohrabmessung kann so der hydraulische Durchmesser des Festbettes zur Berechnung des Druckverlustes verwendet werden. [44] In der 12. Auflage des VDI-Wärmeatlas nach Wirth und Bück lässt sich die Ergun-Formel vereinfacht darstellen, die verwendeten Parameter sind anschließend in Tabelle 4 erklärt.

Ergun-Gleichung; basierend auf [44]: $$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\alpha \cdot {S_v}^2 \cdot (1-\Psi_0)^2 \cdot \eta \cdot \nu}{{\Psi_0}^3} + \frac{\beta \cdot S_v \cdot (1-\Psi_0) \cdot \rho \cdot \nu^2}{{\Psi_0}^3}$$

Tabelle 4: Parameter in der Ergun-Gleichung zur Druckverlust-Berechnung; Basierend auf [44]

$\frac{\Delta P}{L}$	Druckverlust über Länge [$\frac{Pa}{m}$]	α	Koeffizient α [$\frac{kg}{m^{-4}}$]
β	Koeffizient β [$\frac{Pa*s}{m^{-2}}$]	η	Dynamische Zähigkeit [$\frac{kg}{m*s}$]
S_v	Volumenbezogene spezifische Oberfläche [$\frac{1}{m}$] (hier ist der Partikeldurchmesser miteinbezogen)	ν	Kinematische Viskosität [$\frac{m^2}{s}$]
Ψ_0	Porosität [-]	ρ	Betriebsdichte [$\frac{kg}{m^3}$]

Der zu erwartende Druckverlust wurde bereits im Voraus extern berechnet (Anhang 2).

Die Leerraumgeschwindigkeit beträgt 0,215 $\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}$ und kann über den Normvolumenstrom, den Zylinderdurchmesser sowie die Fluid- und Betriebsdichte berechnet werden. Die Betriebsdichte ergibt sich aus dem Druck, Temperatur und Molekulargewicht und zählt 1,102 $\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m^3}}$. Die Betriebsviskosität hat den Wert $1{,}29 \cdot 10^{-5}$ Pa · s. Für die Porosität wurde 0,36 angenommen. Die Koeffizienten α und β werden über die Porosität, den Partikeldurchmesser und die Betriebsdichte errechnet. Zusammen mit der Leerraumgeschwindigkeit wird der Druckverlust über die Länge berechnet und ergibt 532 $\frac{\mathrm{Pa}}{\mathrm{m}}$. Da für die Schüttung eine Länge von einem Meter angenommen wird, ist das Ergebnis für den Druckverlust für diesen Adsorber 5,32 mbar. Mit diesem Wert kann der Adsorber in Betrieb genommen werden.

4.1.3 Energiezufuhr zur Regernation

Wie in Kapitel 3.1 erläutert, werden zur Regeneration, d.h. zur Desorption des Wassers, große Energiemengen benötigt. Zur optimalen Desorption muss die Schüttung auf 300 °C erhitzt werden, sodass das Wasser ausdampfen und so entfernt werden kann. [31] Die Temperaturdifferenz des Zeolith ΔT_z auf 300 °C und die des Wassers ΔT_{H2O} auf 100 °C werden im Bezug zu 20 °C Umgebungstemperatur berechnet.

Im Folgenden werden die benötigten Energiemengen zum Erhitzen der Zeolith-Schüttung Q_z, des Wasser Q_{H2O} und zum Verdampfen des Wassers $h_{H2O;Ges}$ berechnet.

Formel	**Wert**	
$m_{Schütt}$	70 kg	
w_{max}	16 l	Aus (4)
$c_{p;z}$	$920\ \frac{J}{kgK}$	[18]
$c_{p;\,H2O}$	$4190\ \frac{J}{kgK}$	[46]
h_{H2O}	$2454\ \frac{kJ}{kg}$	[47]
$\rho_{Wasser20°C}$	$0{,}998\ \frac{kg}{l}$	[32]

Berechnung:

$$\mathbf{Q_z} = m_{Schütt} \cdot c_{p;z} \cdot \Delta T_z = m_{Schütt} \cdot c_{p;z} \cdot (T_{z2} - T_{z1}) \quad (6)$$

$$= 70kg \cdot 920\ \frac{J}{kgK} \cdot (300 - 20)\ K = \mathbf{18.032\ kJ}$$

$$\mathbf{Q_{H2O}} = w_{max} \cdot c_{p;H2O} \cdot \Delta T_{H2O} \quad (7)$$

$$= w_{max} \cdot c_{p;H2O} \cdot (T_{H2O1} - T_{H2O2})$$

$$= 16\ l \cdot 4190\ \frac{J}{kgK} \cdot (100 - 20)\ K = \mathbf{5.363\ kJ}$$

$$\mathbf{h_{H2O;Ges}} = h_{H2O} \cdot w_{max} \cdot \rho_{Wasser20°C} \quad (8)$$

$$= 2454\ \frac{kJ}{kg} \cdot 16{,}1\ l \cdot 0{,}998\ \frac{kg}{l} = \mathbf{39{,}4\ MJ}$$

Aus (6), (7) und (8):

$$\mathbf{Q_{Ges}} = Q_z + Q_{H2O} + h_{H2O;Ges} \quad (9)$$

$$= 18.032\ kJ + 5.363\ kJ + 39{,}4\ MJ = \mathbf{63\ MJ}$$

Um den Zeolithen optimal zu regenerieren, werden insgesamt 63 MJ benötigt. Diese Energiemenge wird über Wärme eingebracht. Im Verlauf des Versuches wurden dazu verschiedene Möglichkeiten erprobt.

4.2 Beladen des Adsorbers

Beim ersten Mal Beladen wird Adsorber A fünf Stunden mit Synthesegas durchströmt. Die Behälter sind zu diesem Zeitpunkt noch nicht isoliert, wie zu Beginn des Kapitels 3 in Abbildung 6 zu sehen (das Ventil am Stickstoffausgang muss zum Zeitpunkt des Fotos noch eingebaut werden).

4.3 Regeneration des Adsorbens

4.3.1 Heizpatrone

Der erste Ansatz, um das Zeolith zu regenerieren, besteht in der Verwendung von heißem Stickstoff. Dieses Verfahren der direkten Erwärmung hat den Vorteil nicht nur die Schüttung zu erhitzen, sondern gleichzeitig die Desorption durch die Spülwirkung des Inertgases zu unterstützen. [18]

Wie im R&I-Schema in Anhang 3 zu sehen, wird dafür eine Heizpatrone (EH-2051) eingesetzt. Diese heizt einen Stickstoffstrom auf 400 °C auf. Das Gas strömt anschließend durch die Schüttung, wodurch diese ebenfalls erhitzt wird. Bei der Heizpatrone handelt es sich um den Lufterhitzer XL92 der Firma Herz GmbH, welcher in Abbildung 15 dargestellt ist. Mit einer Leistung von 7,6 - 10,9 kW kann Gas, das extern über Gebläse oder Druckluft zugeführt wird, auf maximal 650 °C erhitzt werden. Eine Luftmenge von 680 $\frac{l}{min}$ (= 40,8 $\frac{m^3}{h}$) muss allerdings mindestens erreicht werden.

Abbildung 14 zeigt den eingebauten Lufterhitzer. Der Stickstoff strömt über die obere Leitung ein, wird über das Heizelementrohr (Durchmesser: 92 mm) erhitzt und strömt dann je nach Stellung des Ventils XV-6352 in Behälter A oder B. [48]

Abbildung 14: Eingebaute Heizpatrone; eigene Aufnahme

Abbildung 15: Lufterhitzer der Firma Herz; [49]

Bei Beginn des Tests stellt sich heraus, dass die Heizpatrone gasundicht ist. Deshalb wird dieser Versuch ohne Erkenntnisse zur Regeneration abgebrochen und der Lufterhitzer abgebaut. Durch coronabedingte Lieferschwierigkeiten kann während des Versuches keine neue Heizpatrone mehr eingebaut werden. Es werden verschiedene andere Möglichkeiten getestet, um den Adsorber trotzdem in Betrieb nehmen zu können.

4.3.2 Behälterheizung

Als zweite Möglichkeit um die Schüttung und das darin gebundene Wasser auf 300 °C zu erhitzen, wird um jeweils beide Behälter ein Heizkabel mit Metallmantel gewickelt. Dabei handelt es sich eine mineralisolierte Heizleitung, die sich laut Hersteller durch eine hohe Belastbarkeit bei Übertragung großer Wärmeleistungen auszeichnet. Die maximale Heizleitertemperatur beträgt 1000 °C, die Nennspannung 230 V und die Leistung 3413 W [50]. Das hier gewählte Kabel ist 15,5 m und kann somit doppelt um jeweils einen Behälter gewickelt werden (siehe Abbildung 16).

Abbildung 16: Mantelheizung um Adsorber A; eigene Aufnahme

4.3.2.1 Theoretische Berechnung der Regenerationszeit

Über die in Kapitel 4.1.3 berechneten Wärmemengen und der Leistung dieser Heizung, kann nun die Zeit berechnet werden, die bis zum Erreichen der Temperatur benötigt wird.

aus (6)

$$\mathbf{t_Z} = \frac{Q_z}{P_{Mantel}} \tag{10}$$

$$= \frac{18032\ \text{kJ}}{3{,}413\ \text{kW}} = 5283\ \text{s} = \mathbf{1{,}5\ h}$$

aus (7)

$$\mathbf{t_{Wasser}} = \frac{Q_{H2O}}{P_{Mantel}} \tag{11}$$

$$= \frac{5363\ \text{kJ}}{3{,}413\ \text{kW}} = 1571\ \text{s} = \mathbf{0{,}4\ h}$$

aus (8)

$$\mathbf{t_{hH2O}} = \frac{h_{H2O;Ges}}{P_{Mantel}} \tag{12}$$

$$= \frac{39{,}4\ \text{MJ}}{3{,}413\ \text{kW}} = 11544\ \text{s} = \mathbf{3{,}2\ h}$$

$$\mathbf{t_{ges}} = t_Z + t_{Wasser} + t_{hH2O} \tag{13}$$

$$= 1{,}5\ \text{h} + 0{,}4\ \text{h} + 3{,}2\ \text{h} = \mathbf{5{,}1\ h}$$

Ohne Wärmeverluste beträgt die Zeit, um die notwendige Wärmemenge über die gewickelte Heizung in den Behälter einzubringen, fünf Stunden. Die meiste Energie und Zeit wird zum Erreichen der Verdampfungsenthalpie des Wassers benötigt.

Die Heizung kann allerdings nicht mit 100 % betrieben werden, da der Behälter bei Temperaturen über 550 °C stark beschädigt werden könnte. Hier ist vor allem auftretender Rost problematisch. Läuft die Heizung also nur bei 50 %, dann werden ungefähr 10 Stunden benötigt. Um das Funktionsprinzip der Heizung trotzdem zu testen, wird der Adsorber mit der gewickelten Heizung bei 50 % betrieben.

Um die Wärmeverluste möglichst gering zu halten, werden Behälter und Leitung zur Kühlfalle isoliert, um zu frühes Auskondensieren zu verhindern. Auch die Deckplatte wird mit abgedeckt (siehe Abbildung 17). Verwendet wird hierfür eine 50 mm dicke Isolierwolle aus Keramikfaser (λ bei 200 °C = 0,05 $\frac{W}{mK}$) [51].

Abbildung 17: Adsorberaufbau mit Isolierung; eigene Aufnahme

4.3.2.2 1. Funktionstest

Um Adsorber A zu regenerieren, werden folgende Einstellungen gewählt:

Mantelheizung	320 °C
Aufheizrampe	$300\ \frac{°C}{h}$
Stickstoffvolumenstrom	$0{,}5\ \frac{l}{min} \triangleq 0{,}03\ \frac{m^3}{h}$

In untenstehender Tabelle 5 wird die Temperaturentwicklung im Behälter A an den Temperaturmessstellen TT-2051 und TT-2052 dargestellt.

Tabelle 5: Temperaturentwicklung durch Beheizen mit gewickelter Heizung

TT-2051: 1,2 m (außerhalb Schüttung); TT-2052: 0,5 m (über Gitterboden); eigene Darstellung

Uhrzeit	**Temperatur Heizung [°C]**	**TT-2051 [°C]**	**TT-2052 [°C]**
10:19	Start		
10:38	150	30	58
11:04	275	36	84
11:20	315	45	107
11:45	320	55	127
12:25		68	148
13:24		75	163
14:18		75	173
14:25	Heizung auf 400°C		
15:05	398	82	200
15:35		85	210
15:47		86	214
16:10		92	235

Es zeigt sich, dass die Heizung allein die gewünschte Temperatur in vorgegebener Zeit erreicht, die Temperatursensoren im Behälter allerdings nur langsam steigende Werte angeben. Vier Stunden nach Heizbeginn liegt die Temperatur am Rand des Zeolithbetts (TT-2052; 14:18 Uhr) noch immer bei 173 °C, was, wie oben beschrieben, nicht zur Regeneration ausreicht. Auch an der Kühlfalle fallen nur wenige Tropfen Kondensat an. Die Werte steigen durch Erhöhen der Heizleistung auf 400 °C an. Um die Temperaturen auch im Inneren der Schüttung bestimmen zu können, wird zusätzlich ein Tauchrohr mit drei Sensoren (TI-00A: Bodennähe; TI-01A: 0,3 m; TI-02A: 0,8 m oben) eingebaut.

Mit veränderten Einstellungen wird der Test an Behälter A wiederholt:

Mantelheizung	500 °C
Aufheizrampe	$300\ \frac{°C}{h}$
Stickstoffvolumenstrom	$22{,}5\ \frac{l}{min} \triangleq 1{,}35\ \frac{m^3}{h}$

Ansonsten bleibt der Versuchsaufbau gleich. Nachdem die Heizung um 9:32 Uhr eingeschaltet wird, kann vier Stunden später um 13:22 Uhr das erste Mal 750 ml Kondensat an der Kühlfalle abgelassen werden. Keiner der Temperatursensoren zeigt dabei über 300 °C an, der Sensor TT-2052 liegt allerdings bei 281 °C was vermuten lässt, dass einzelne Bereiche bereits zu desorbieren begonnen haben.

In der darauffolgenden Woche wird der Versuch wiederholt. Die Heizung hat eine Zieltemperatur von 480 °C. Der Ablauf der Regenerationsphase ist in Abbildung 18 dargestellt. Die farbigen Graphen zeigen die Temperaturentwicklung, die grauen Markierungen geben die Kondensatmengen zum jeweiligen Zeitpunkt an.

Auch hier zeigt der erste Sensor (TT-2052) nach vier Stunden (19.04.: 21:08 Uhr) zum ersten Mal über 300 °C an. Da diese Messstelle aber sehr nah an der Behälterwand liegt, war ein starker Anstieg aufgrund der Mantelheizung zu erwarten. In der Mitte des Adsorbers (TI-01A; grüner Graph) wird diese Marke erst am 21.04. um 7:30 Uhr erreicht. An den restlichen Messstellen liegen die Werte deutlich unter 300 °C. Der Grund für die kühleren Temperaturen an TI-02A könnte der Stickstoffstrom sein, der nicht vorgewärmt in die Schüttung einströmt. Zudem ist die Bodenplatte zu diesem Zeitpunkt noch nicht isoliert, was die niedrigen Werte an TI-00A erklären könnte.

Über einen Zeitraum von 2 ½ Tagen sind ca. 15 l Kondensat angefallen. Wie in Gleichung (4) berechnet, liegt die maximale Wasseraufnahme der Schüttung bei 16,1 l (bei max. Gasvolumenstrom), weshalb die Heizungen und der Stickstoffstrom wieder abgeschalten werden.

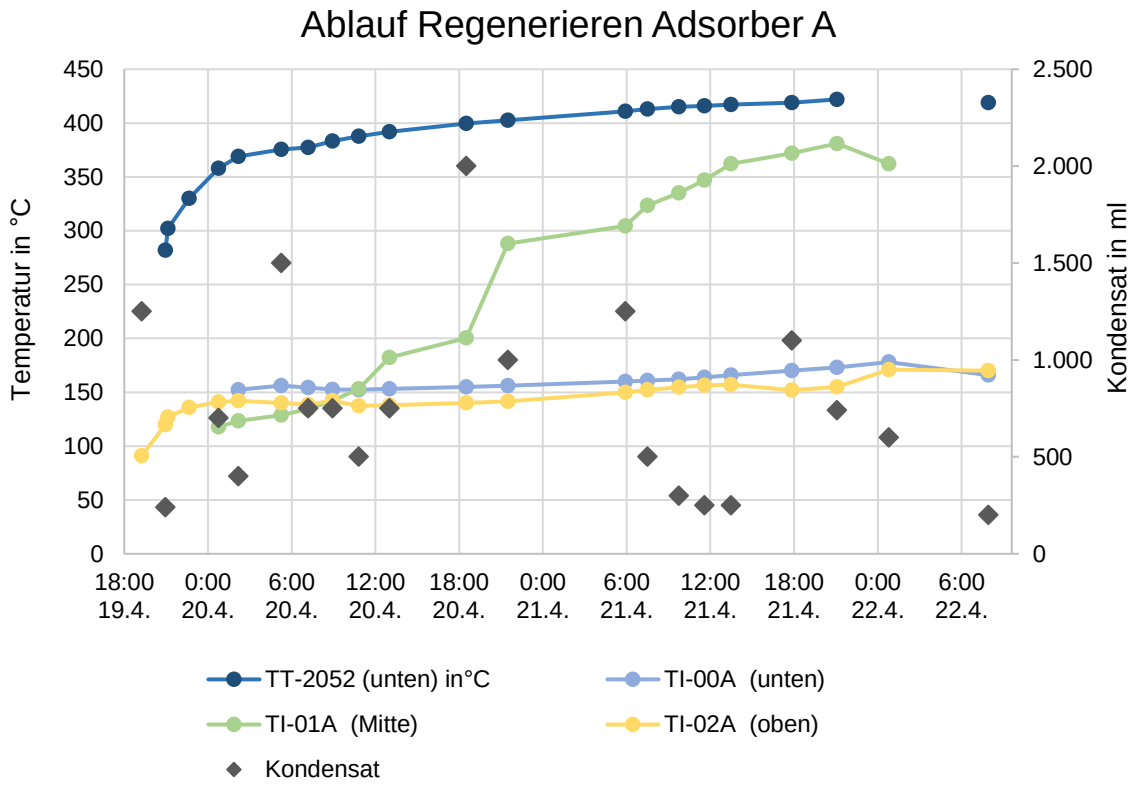


Abbildung 18: Ablauf der Regenerationsphase in Adsorber A; eigene Darstellung

4.3.2.3 Ergebnisse

Dieser Versuch zeigt, dass das Prinzip des Adsorbers im Wesentlichen funktioniert. Die Zeitspanne der Regeneration muss aber noch deutlich verkürzt werden, um den Adsorber im Betrieb integrieren zu können. Zu beachten ist allerdings, dass die Temperaturen der Schüttung beim Start der Regeneration im regulären Betrieb nicht bei Umgebungstemperatur liegen. Durch die vorherige Adsorption können hier Werte von ca. 240 °C erreicht werden.

Wie bereits in 4.3.2.1 berechnet, kann die benötigte Menge nur über die Behälterheizung nicht innerhalb der fünf Stunden in die Schüttung eingebracht werden, da die Heizung nicht mit einer Leistung von 100 % betrieben werden kann.

Als nächster Optimierungsschritt soll die Wärme direkt in die Schüttung eingebracht werden, sodass das Wasser besser desorbieren kann.

4.3.3 Optimierungsschritt: Durchflusserhitzer

Ähnlich der zu Beginn eingebauten Heizpatrone wird nun ein Durchlauferhitzer vor dem Ventil XV-6352 eingebaut, der ebenfalls von Stickstoff aus dem Stickstofferzeuger durchströmt und je nach Stellung des Ventils den Gasstrom in Behälter A oder B leitet. Diese Heizung besitzt eine Leistung von 4,5 kW und wurde am Institut selbst gebaut. Im Prinzip handelt sich dabei um zwei ineinander liegende Rohre, zwischen deren Wandungen eine elektrische Heizleitung verlegt ist. Der Stickstoff strömt hindurch und wird so erhitzt.

4.3.3.1 Berechnung des benötigten Volumenstroms

Über die untenstehenden Berechnungen wird der Stickstoffvolumenstrom $\dot{V}_{Stickstoff,\ nötig}$ berechnet, der über den Durchflusserhitzer erwärmt werden muss, um die nötige Energiemenge zur Desorption bereitzustellen. Als Zieltemperatur des Stickstoffs werden 400 °C (Temperaturdifferenz zur Umgebungstemperatur ΔT_{N2}) angenommen, um Wärmeverluste, die bis zum Durchströmen der Schüttung auftreten, entgegenzuwirken.

Formel	**Wert**	
Q_{Ges}	63 MJ	Aus (9)
$c_{p;\ N2}$	$1040\ \frac{J}{kgK}$	[46]
$\rho_{Stickstoff}$	$1{,}23\ \frac{kg}{m^3}$	[52]
t	4 h	

Berechnung:

(9) in (13)

$$\mathbf{m_{Stickstoff}} = \frac{Q_{Ges}}{c_{p;N2} * \Delta T_{N2}} \tag{13}$$

$$= \frac{63\ \text{MJ}}{1040\ \frac{J}{kgK} * (400-20)\ \text{K}} = \mathbf{159\ kg}$$

(13) in (14)

$$\mathbf{V_{Stickstoff}} = \frac{\mathbf{m_{Stickstoff}}}{\rho_{Stickstoff}} \tag{14}$$

$$= \frac{\mathbf{159\ kg}}{\mathbf{1{,}23\ \frac{kg}{m^3}}} = \mathbf{129\ m^3}$$

(14) in (15)

$$\dot{V}_{\text{Stickstoff, nötig}} = \frac{V_{\text{Stickstoff}}}{t} \tag{15}$$

$$= \frac{129\ \text{m}^3}{4\ \text{h}} = 32\ \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

Laut Gleichung (5) entzieht der Adsorber ca. fünf Stunden dem Gas Feuchte. In dieser Zeit muss der andere Behälter regeneriert werden. In Gleichung (15) wurde zur Berechnung des notwendigen Stickstoffvolumenstroms allerdings eine Zeitspanne von vier Stunden angesetzt, sodass sich der Adsorber auch wieder abkühlen kann.

Folgend wird berechnet, welchen Stickstoffvolumenstrom der Durchflusserhitzer auf 400 °C (Temperaturdifferenz ΔT_{N2} zur Umgebungstemperatur 20 °C) erwärmen kann, um diesen Wert mit dem benötigten Strom vergleichen zu können.

Formel	**Wert**	
$P_{\text{Durchfluss}}$	4,5 kW	
$c_{p;\,N2}$	$1040\ \frac{\text{J}}{\text{kgK}}$	[46]
$\rho_{\text{Stickstoff}}$	$1{,}23\ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	[52]

Berechnung:

$$\dot{m}_{\text{Stickstoff}} = \frac{P_{\text{Durchfluss}}}{c_{p;N2} * \Delta T_{N2}} \tag{16}$$

$$= \frac{4{,}5\ \text{kW}}{1040\ \frac{\text{J}}{\text{kgK}} \cdot (400-20)\ \text{K}} = 41\ \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

(16) in (17)

$$\dot{V}_{\text{Stickstoff, Durchfluss}} = \frac{\dot{m}_{\text{Stickstoff}}}{\rho_{\text{Stickstoff}}} \tag{17}$$

$$= \frac{41\ \frac{\text{kg}}{\text{h}}}{1{,}23\ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 33\ \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

Das Ergebnis für den Stickstoffvolumenstrom von $33\,\frac{m^3}{h}$, welchen der Durchflusserhitzer auf 400 °C aufheizen kann, liegt knapp über den benötigten Stickstoffstrom aus Gleichung (15). Der Durchflusserhitzer stellt somit eine mögliche Alternative zur gasundichten Heizpatrone dar. Allerdings müssen auftretende Wärmeverluste berücksichtigt werden. Zu beachten ist außerdem, dass der eingebaute Durchflusssensor diesen hohen Stickstofffluss nicht anzeigen kann, da der darstellbare Bereich wesentlich niedriger ist.

4.3.3.2 Versuchsablauf

Durchflusserhitzer

Anfangs wird die Funktionsweise des Durchflusserhitzer getestet, da nur ein Stickstoffstrom von $6\,\frac{m^3}{h}$ zur Verfügung steht.

Zieltemperatur Durchflusserhitzer	300 °C
Rampe	$300\,\frac{°C}{h}$
Stickstoffvolumenstrom	$100\,\frac{l}{min} \triangleq 6\,\frac{m^3}{h}$

Tabelle 6 zeigt die Temperaturentwicklung der Schüttung in Behälter B.

Wie erwartet reicht der Stickstoffstrom nicht aus, um die Schüttung ausreichend zu erhitzen. Nur bei den beiden oberen Messtellen (TT-2053 und TI-02B) steigt die Temperatur knapp über 100 °C. Kondensat fällt keines an. Durch einen kaputten Temperatursensor und somit einer Fehlermeldung, die die Heizung ausschaltet, fällt die Temperatur auf 112 °C. Obwohl die zuvor höhergestellte Temperatur von 450 °C schnell wieder erreicht wird, fällt trotzdem kein Kondensat an. Deswegen wird der nächste Versuchsaufbau erweitert.

Tabelle 6: Temperaturentwicklung durch Beheizen mit Durchflusserhitzer

TT-2053: 1,2 m (außerhalb Schüttung); TT-2054: 0,5 m; TI-00B: 0,1 m; TI-01B: 0,3 m; TI-02B: 0,8 m (über Gitterboden); eigene Darstellung

Uhrzeit	**Durchflusserhitzer [°C]**	**TT-2053 [°C]**	**TT-2054 [°C]**	**TI-00B [°C]**	**TI-01B [°C]**	**TI-02B [°C]**
19:51	Start					
20:08	172	40	20	17	22	19
20:41	299	73	20	18	23	28
21:24	300	88	23	19	25	39
03:00		103	53	53	54	90
07:15	300	99	48	54	54	106
14:00	Heizung auf 450 °C					
16:35	112	61	42	82	42	90
18:55	451	137	40	85	37	157

Durchflusserhitzer und Behälterheizung

Um den fehlenden Stickstoffstrom auszugleichen, werden nun Durchflusserhitzer und Behälterheizung mit folgenden Einstellungen parallel verwendet.

Zieltemperatur Behälterheizung und Durchflusserhitzer	400 °C
Rampe	$300\ \frac{°C}{h}$
Stickstoffvolumenstrom	$100 \frac{l}{min} \triangleq\ 6 \frac{m^3}{h}$

Über diesen Versuchsaufbau werden geringe Mengen an Kondensat abgelassen (insgesamt 600 ml). Tabelle 7 stellt den Verlauf des Versuches dar.

Die Temperaturen innerhalb der Schüttung steigen im Vergleich zum Versuch mit der Heizung nur Durchflusserhitzer deutlich stärker an, sodass auch Werte über 300 °C erreicht werden. Diese sind allerdings nicht durchgängig durch die gesamte Schüttung zu verzeichnen. Die höchsten Temperaturen sind auch hier am oberen Teil des Adsorbers vorzufinden, was auf den heißen Stickstoffstrom von oben zurückzuführen ist.

Tabelle 7: Temperaturentwicklung: 1. Regenerationsphase Adsorber B

TT-2053: 1,2 m (außerhalb Schüttung); TT-2054: 0,5 m; TI-00B: 0,1 m; TI-01B: 0,3 m; TI-02B: 0,8 m (über Gitterboden); eigene Darstellung

Uhrzeit	Heizung Durchflusserhitzer [°C]	Behälter-heizung [°C]	TT-2053 [°C]	TT-2054 [°C]	TI-00B [°C]	TI-01B [°C]	TI-02B [°C]	Kondensat [ml]
09:27	24	85	46	87	68	96	120	
09:59	151	221	69	120	99	94	91	
10:43	306	370	195	224	120	90	162	
11:44	360	401	263	277	116	87	275	
13:00	377	401	286	296	107	84	324	200
14:04	372	402	287	305	102	101	334	200
14:51	371	398	286	310	114	104	334	200

Beim Wiederholen des Versuches unter gleichen Bedingungen in den darauffolgenden Tagen ist eine ähnliche Temperaturentwicklung festzustellen, allerdings fällt kein Kondensat mehr an.

4.3.3.3 Zwischenstand

Da die berechnete, benötigte Stickstoffmenge höher ist als die verfügbare, kann der Durchflusserhitzer die Energie zur Desorption nicht allein aufbringen.

Durch gleichzeitiges Aufheizen der Schüttung von außen über die Mantelheizung soll die Wärmemenge bereitgestellt werden. Obwohl die Schüttung auch die gewünschten Temperaturen über 300 °C erreicht, fällt trotzdem nur sehr wenig Kondensat in der Kühlfalle an.

Hier stellt sich die Frage, ob dieses wirklich aus der Regeneration stammt oder aus anderen Anlagenteilen in die Kühlfalle zurückgedrückt wird.

Wichtiger zu klären ist allerdings, ob die Regeneration in dieser Weise nicht funktioniert oder ob bereits zuvor beim Beladen des Adsorbers fehlgeschlagen ist. Aus diesem Grund wird der Behälter nochmals mit Gas durchströmt, um so eine vollständige Beladung sicherstellen zu können.

4.4 Funktionstest Adsorber

4.4.1 Beladen

Wie im vorherigen Kapitel erklärt, ist unklar, warum kein Kondensat angefallen ist. Um eine zu kurze Beladungszeit und somit unzureichende Beladung der Schüttung ausschließen zu können, wird der Adsorber nochmals für fünf Stunden beladen. Die Anlage wird dabei mit 300 $\frac{kg}{h}$ Klärschlamm betrieben. Besonders auffällig ist die unterschiedliche Temperaturverteilung über die Höhe des Adsorbers, wie in Tabelle 8 dargestellt. Die Farbskala soll dabei die unterschiedlichen Temperaturen hervorheben (Grün → Rot entspricht Kühl → Warm).

Tabelle 8: Temperaturentwicklung: Beladen Adsorber B

TT-2053: 1,2 m (außerhalb Schüttung); TT-2054: 0,5 m; TI-00B: 0,1 m; TI-01B: 0,3 m; TI-02B: 0,8 m (über Gitterboden); eigene Darstellung

Uhrzeit	TT-2053 [°C]	TT-2054 [°C]	TI-00B [°C]	TI-01B [°C]	TI-02B [°C]
19:51	28,8	25,8	26,3	25,4	25,1
20:25	34	106,7	63,4	109,4	46,8
20:47	34	202,2	87,2	237,4	41
21:16	33,6	188,1	163,2	185,5	38
01:00	27,5	83	114	83	28

Der Temperatursensor TT-2053 zeigt keine Steigerung der Werte an, da dieser außerhalb der Schüttung liegt und somit keine Adsorption stattfindet.

TI-02B hingegen liegt am oberen Rand der Schüttung, dennoch steigt die Temperatur nicht merklich an. Im Gegensatz dazu nehmen die Werte bei TI-01B und TT-2054, welche auf mittlerer Höhe des Behälters liegen, zu Beginn stark zu. Daraus kann geschlossen werden, dass die oberste Schicht der Schüttung bereits beladen war, sich darunter aber der Wasserdampf an das Adsorbens binden kann. Das erklärt ebenfalls den Temperaturanstieg an der untersten Messstelle (TI-00B) um 21:16 Uhr.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist der Druck in der Anlage, wenn der Adsorber betrieben wird. Die Entwicklung ist in Abbildung 19 dargestellt.

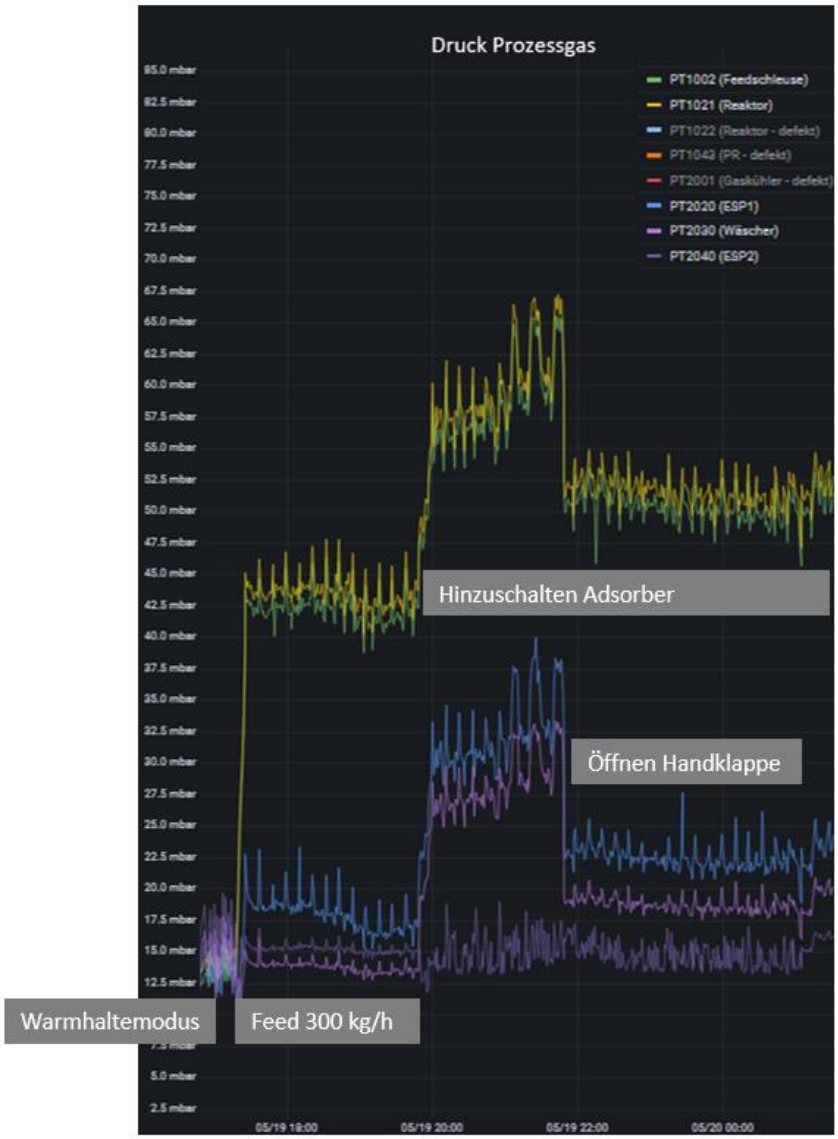


Abbildung 19: Druckentwicklung bei Beladen des Adsorber B ; eigene Aufnahme

Bis 17:30 Uhr wird die Anlage im Warmhaltemodus betrieben, dann beginnt der Feedstart mit einem Durchsatz von 300 $\frac{kg}{h}$. Um 19:51 Uhr wird der Adsorber hinzugeschaltet und von dem Gas aus dem zweiten ESP durchströmt. Dabei lässt sich ein starker Druckanstieg erkennen. Bei der Gasreinigung (ESP 1 und Wäscher) erhöht er sich von ca. 17,5 mbar und 15 mbar auf 30 mbar und 27 mbar. Auch in den Anlagenteilen zuvor (Feedschleuse und Reaktor) steigt der Druck stark an, von ca. 42,5 mbar auf 57,5 mbar. Nur der Druck des ESP 2 (dunkellila Linie) macht keinen sprunghaften Anstieg, sondern bewegt sich bei 15 mbar. Dieser Sensor befindet sich hinter dem Adsorber.

Nachdem die Drücke weiterhin stetig steigen, wird um 21:48 Uhr eine Handklappe leicht geöffnet, um Schäden an Anlagenteilen oder Sicherheitsrisiken zu vermeiden. So strömt nicht mehr das gesamte Synthesegas über den Adsorber, sondern ein Teil wird auch direkt nach dem ESP 2 zur Fackel geleitet. Dieser Eingriff ist sofort in der Graphik zu erkennen: der Druck sinkt um mehrere mbar ab. Mit dieser leicht geöffneten Klappe wird direkt anschließend an den Adsorber B auch Adsorber A für fünf Stunden beladen.

4.4.2 Regenerieren

Adsorber B

Im Anschluss an das Beladen wird unmittelbar um 01:00 Uhr die Regenerationsphase in Adsorber B angeschlossen. So sollen die hohen Temperaturen, die durch die Adsorption bereits in der Schüttung vorherrschen, genutzt und reale Bedingungen besser abgebildet werden.

Um die Temperaturen für die Desorption schnell zur Verfügung zu stellen, werden beide Heizungen, Durchflusserhitzer und Behälterheizung, auf 400 °C erhitzt. Da der Durchflussmesser für den Stickstofffluss defekt ist, wird dieser nach dem Druck im Behälter gesteuert. Dieser soll 40 mbar nicht überschreiten. Mit diesen Einstellungen wird der Adsorber für ca. 10 Stunden betrieben, bevor er aufgrund zu hoher Druckverluste abgeschaltet werden muss. Auch hier fällt aber kein Kondensat an.

Um zu testen, ob der Zeolith mit Wasser beladen ist, wird die Regeneration analog zum 1. Versuchsaufbau wiederholt. Über diesen hat die Desorption, wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben, funktioniert. Adsorber B wird nur über die Mantelheizung (Zieltemperatur: 400 °C) beheizt und mit 4,5 $\frac{l}{min}$ Stickstoff durchströmt. Auch nach Erhöhung des

Stickstoffflusses kann kein Kondensat abgelassen werden. Deshalb wird dieser Versuchsaufbau nach vier Tagen beendet.

Adsorber A

Die Regeneration des Adsorbers A erfolgt einige Tage später. Die Schüttung ist auf Umgebungstemperatur (~30 °C) abgekühlt. Zur Regernation werden hier wieder wie in Kapitel 4.3.3.2 Durchflusserhitzer als Stickstoffvorwärmer und Mantelheizung mit folgenden Einstellungen parallel verwendet:

Zieltemperatur Behälterheizung und Durchflusserhitzer	400 °C
Rampe	$300\ \frac{°C}{h}$
Stickstoffvolumenstrom	$100 \frac{l}{min} \triangleq\ 6 \frac{m^3}{h}$

Der kaputte Temperatursensor wird ausgetauscht und am Durchflusserhitzer so eingebaut, dass die Heizung nach der Ausgangstemperatur des Stickstoffstromes regelt. Hier müssen ca. 350 – 400 °C eingehalten werden, da die Schüttung andernfalls auskühlt und so die Desorption behindert. Tabelle 9 zeigt die Temperaturentwicklung über die Versuchsdauer.

Tabelle 9: Temperaturentwicklung: 2. Regenerationsphase Adsorber A

TT-2051: 1,2 m (außerhalb Schüttung); TT-2052: 0,5 m; TI-00A: 0,1 m; TI-01A: 0,3 m; TI-02A: 0,8 m (über Gitterboden); eigene Darstellung

Datum Uhrzeit	TT-2051 [°C]	TT-2052 [°C]	TI-00A [°C]	TI-01A [°C]	TI-02A [°C]	Kondensat [ml]
08.06. 14:29	29	32	31	35	27	-
08.06. 14:45	31	32				-
08.06. 15:34	91	165	32	37	99	-
08.06. 16:26	156	253	33	40	160	-
09.06. 06:34	198	380	190	86	216	1000
10.06. 08:14	187	411	288	281	206	-

Auffällig sind hier die im Vergleich zum unteren Teil des Behälters kühleren Temperauren im oberen Teil (TT-2051 und TI-02A). Obwohl der Stickstoffstrom mit ca. 350 °C von oben einströmt, steigt der Wert der Temperatursensors TT-2051, der auch oberhalb der Schüttung liegt nicht über 200 °C an. Nur am Rand und am unteren Teil der Schüttung steigen die Temperaturen über 300 °C. Das liegt zum einen an der Mantelheizung, zum anderen könnte der Stickstoffstrom doch noch zu kalt sein. Das Thermoelement, das die Austrittstemperatur angeben soll, könnte möglicherweise die Heizung selbst berühren und somit zu kalten Stickstoff einströmen lassen.

Auch hier fällt nur ein Liter Kondensat nach ca. 16 Stunden an. Da nach einem weiteren Tag trotz ansteigenden Temperauren kein Wasser mehr abgelassen werden kann, wird der Versuch beendet.

4.4.3 Abbruch Beladungsphase

Nach den vorherigen Tests soll nun Adsorber A wieder beladen werden. Der Feed beträgt 300 $\frac{\text{kg}}{\text{h}}$. Um 13:10 Uhr beginnt die Beladung: der Gasstrom durchströmt die Schüttung, deren Temperatur der Umgebung (~30 °C) entspricht. Tabelle 10 zeigt die Temperaturentwicklung im Adsorber.

Tabelle 10: Temperaturentwicklung: Beladen Adsorber A

TT-2053: 1,2 m (außerhalb Schüttung); TT-2054: 0,5 m; TI-00A: 0,1 m; TI-01A: 0,3 m; TI-02A: 0,8 m (über Gitterboden); eigene Darstellung

Uhrzeit	TT-2051 [°C]	TT-2052 [°C]	TI-00A [°C]	TI-01A [°C]	TI-02A [°C]
13:18	42	55	36	74	47
13:33	39	93	82	90	43
13:43	39	181	92	190	41
13:56	38	190	110	200	40
14:15	38	166	231	178	40
14:31	38	160	240	174	41

Der Temperaturverlauf ist ähnlich zu der Beladungsphase des Adsorbers B in Kapitel 4.4.1. Der Sensor TT-2051 liegt oberhalb der Schüttung und zeigt somit keine Temperaturzunahme an. Auffällig ist aber, dass die Werte der Messstelle TI-02A, die schon innerhalb der Schüttung liegt, ebenfalls nicht stark steigen. Obwohl das Gas hier zuerst auf die Schüttung trifft, wird keine Adsorptionswärme frei. Diese wird erst in der Mitte der Schüttung verzeichnet, je länger die Beladung andauert umso weiter unten steigt die Temperatur an. Es kann also davon ausgegangen werden, dass im oberen Teil kein Wasser oder andere Komponenten des Gases adsorbiert werden, sondern erst ab der Mitte. Wenn Bereiche voll beladen sind, strömt das Gas weiter nach unten und die Adsorption findet dort statt.

Die Beladung kann allerdings nicht wie berechnet fünf Stunden durchgeführt werden, da auch hier Probleme mit dem Druck auftreten. Zu Beginn tritt über den Adsorber ein Druckverlust von 9 mbar auf (von 20 zu 11 mbar). Nach einer halben Stunde steigt dieser auf ca. 26 mbar an (von 40 zu 14 mbar). Der höchste Druck vor dem Adsorber liegt bei 52 mbar, danach nur bei 18 mbar. Zu diesem Zeitpunkt liegt der Anlagedruck bei 90 mbar. Um diesen wieder zu senken, wird auch in diesem Fall die Handklappe geöffnet, sodass nicht der gesamte Gasstrom über den Adsorber geleitet wird. Der Druck in der Anlage fällt dadurch auf 76 mbar. Die Druckverhältnisse beim Adsorber selbst ändern sich ebenfalls. Beim Eintritt betragen die Werte 17 mbar, beim Austritt 18mbar.

Allerdings steigt der Druck in der Anlage wieder an. Bei Erreichen von 100 mbar wird der Adsorber um 14:50 Uhr ausgeschaltet.

4.4.4 Vergleich unbeladener und regenerierter Zeolith

Um Informationen darüber zu erhalten, warum die Desorption nicht funktioniert hat, wird eine Probe des Molekularsiebs 4A aus Adsorber B entnommen. Dabei fällt auf, dass sehr viel Staub mit enthalten ist und sich die Farbe deutlich verdunkelt hat. Diese Farbänderung zeigt laut Hersteller aber nicht den Beladungszustand an, da bei Molekularsieben im Gegensatz zu Kieselgel kein Farbindikator vorhanden ist [35].

Der Unterschied zu gleichem, aber neuem, unbeladenen Zeolith ist in Abbildung 20 dargestellt. Links befindet sich ungebrauchtes Molekularsieb 4A, rechts das bereits zweimal regnerierte Zeolith.

In den Gläsern befinden sich ca. 40 g des jeweiligen Zeoliths. Um zu erproben, ob die Wasseraufnahme im bereits regenerierten Molekularsieb genauso abläuft wie in neuen Zeolithen, werden ca. 9 ml Wasser (24 °C) über eine Pipette zugegeben. Bei einer Wasseraufnahmekapazität von 230 $\frac{\text{ml}}{\text{kg}}$ entspricht das der Menge, die erwartungsgemäß adsorbiert werden kann.

Abbildung 20: Vergleich neuer und regenerierter Zeolith; eigene Aufnahme

Abbildung 21: Molekularsieb 4A nach Wasseraufnahme; eigene Aufnahme

Die Reaktion ist bei beiden Versuchen gleich. Die Wasserzugabe verursacht eine starke Wärmentwicklung (bis zu 170 °C über Thermoelement (Kapitel 3.2.6) messbar). Auch optisch löst die Wasserzugabe Reaktionen auf. Es treten kleine Blasen an den Kugeln auf. So lässt sich vermuten, dass die Adsorption des Wassers bei beiden Molekularsieben ähnlich gut abläuft. Besonders auffällig ist allerdings die Veränderung des zuvor noch nicht beladenen bzw. regenerierten Zeoliths, bei welchem kleine Stücke der Kugeln heraus brechen (siehe Abbildung 21). Möglicherweise ist dieser Vorgang der Grund für den hohen Staubgehalt, der bei der Probenahme des regenerierten Zeoliths aufgefallen ist.

4.5 Diskussion und mögliche Ursachen

Da der Versuch aus Kapitel 4.4.2 identisch zum ersten Funktionstest aufgebaut und trotzdem kein Kondensat angefallen ist, kann darauf geschlossen werden, dass die Beladung nicht optimal abgelaufen ist. Das Gas ist also nicht wie gewünscht getrocknet. Nachstehend werden mögliche Ursachen diskutiert. Das R&I-Schema des aktuellen Aufbaus des Adsorbers befindet sich in Anhang 4, die Isolierungen der Leitungen und des Behälters sind nicht mit abgebildet.

Geringe Gasströme

Das Öffnen der Handklappe trägt zu einem geringeren Gasstrom durch den Adsorber bei. Da allerdings zuvor die gesamte Gasmenge durch die Zeolith-Schüttung geleitet wurde, müsste bei optimal abgelaufener Adsorption trotzdem Wasser während der Regeneration des Adsorbers B desorbiert werden können. Auch bei der Beladung des Adsorbers A ist diese Klappe zwar dauerhaft geöffnet, trotzdem müsste ein Teil des Gases die Schüttung durchströmt haben. Ob daraus nur ein Liter Wasser desorbiert werden kann, kann nicht mehr festgestellt werden.

Zusammensetzung des Synthesegases

Ein weiterer Aspekt ist die Qualität des Synthesegases. Hohe Staubgehalte können ein Problem darstellen. Diese sind aber durch die vorgeschalteten Gasreinigungsstufen bereits beseitigt. Allerdings bricht der Zeolith stellenweise selbst, wodurch wiederum Staub im Adsorber enthalten sein könnte. Auch schwersiedende Komponenten können zur Verminderung der Adsorptionskapazität führen, indem sie beispielsweise die Adsorberporen verblocken. [21]

Dagegen spricht die unterschiedliche Adsorptionsfähigkeit von Molekülen. Zeolithtyp A adsorbiert wie oben beschrieben bevorzugt Stoffe mit starken Dipolcharakter. Daraus ergibt sich folgende Abstufung: [53]

$$\mathbf{H_2O > NH_3 > CH_3OH > N_2 > CH_3SH > H_2S > COS > CO_2 > CH_4}$$

Der Wasserdampf wird also aufgrund seiner starken Wechselwirkungen zum Adsorbens präferiert gebunden und würde so beispielsweise schwächer adsorbierte Komponenten wie Ammoniak verdrängen.

Allerdings muss auch beachtet werden, dass es zu einer verstärkten Adsorption von Stoffen infolge einer gegenseitigen Anziehung kommen kann. Dieser Effekt tritt beispielsweise bei Kohlenstoffdioxid und Ammoniak auf. Wenn beide Stoffe in einem Gas enthalten sind, tritt eine Erhöhung beider Adsorptionen (CO_2: um 200 – 300 %; NH_3: um 25 – 45 %) auf. Wenn neben diesen beiden Komponenten ebenfalls Wasser adsorbiert wird, tritt der Verstärkungseffekt nur noch abgeschwächt auf. Allerdings ist auch die H_2O-Adsorption verringert, die Verdrängung anderer Stoffe wird vermindert. [54]

Inwiefern dieser Effekt bei der Synthesegaszusammensetzung zu Tragen kommt, kann nicht genau beantwortet werden. Allerdings wäre zu erwarten, dass trotz einer verstärkten Adsorption aufgrund von gegenseitiger Anziehung zwischen Molekülen, Wasser gebunden wird und so als Kondensat abgelassen werden kann. Möglicherweise benötigen die Stoffe, die gegenseitig zu einer verstärkten Adsorption führen, höhere Desorptionstemperaturen und blocken so für nachfolgende Beladungsphasen die Poren.

Auch der Versuch aus Kapitel 4.4.4 zeigt, dass Reaktionen mit Wasser stattfinden. Die Adsorberporen können also bei dem bereits zweimal regenerierten Zeolith nicht vollständig verblockt sein. Da aber nur Wasser zugegeben wird, könnte es andere, noch gebundene Stoffe, die bei der Regeneration nicht desorbiert wurden, verdrängen.

Abnehmende Adsorptionsfähigkeit

Ein Grund für eine schlechtere Adsorption können die hohen Temperaturen darstellen, die während der Wasseraufnahme auftreten. Laut Hersteller führen sie zu einer schlechteren Adsorptionsfähigkeit [55]. Diese Abhängigkeit ist in

Abbildung 22 dargestellt.

Hervorzuheben ist die sehr viel höhere Beladung mit H_2O bei niedrigeren Temperaturen (25 °C, Graph a) als bei 150 °C (Graph d) des Molekularsiebs 4A, welches dem Na-Zeolith A entspricht. Da die Temperaturen bei der Beladungsphase auf über 200 °C steigen, kann dies ein Grund für die nicht funktionierende Trocknung sein.

Beim ersten Mal Beladen sind die Behälter noch nicht isoliert, dadurch könnte die Temperatur im Inneren sehr viel geringer gewesen sein und somit das Wasser besser adsorbiert und anschließend auch desorbiert werden können.

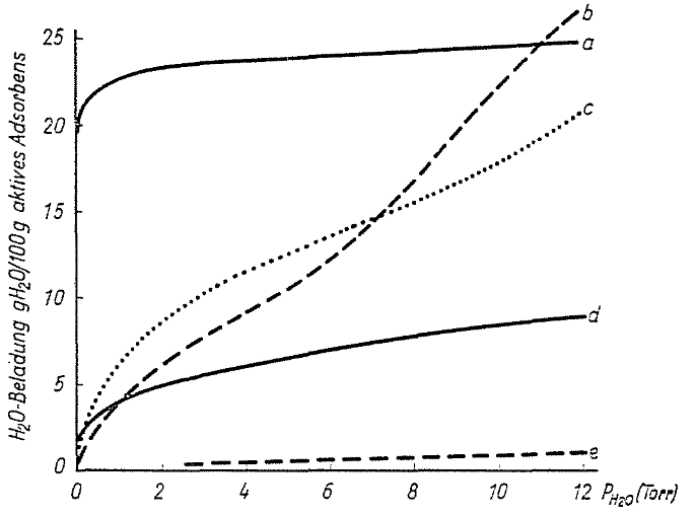


Abbildung 22: H_2O-Adsorptionsthermen verschiedener Adsorbentien; [23]
a) Na-Zeolith A, 25 °C; b) Kieselgel, 25 °C; c) Aktiviertes Aluminiumoxid, 25 °C;
d) Na-Zeolith A, 150 °C; e) Kieselgel 150 °C

Hoher Druckverlust

Aufgrund des Temperaturanstiegs sinkt die Fluiddichte und die dynamische Viskosität des Fluids wird größer. Durch die geringere Dichte bei gleichem Massenstrom wird die Strömungsgeschwindigkeit des Fluids größer und der Druckverlust steigt. [56]

Um die Auswirkungen der Erwärmung besser abschätzen zu können, wird die Volumenausdehnung unter isobaren Verhältnissen ($p_0 = p_1$) nach dem Gay-Lussac'schen Gesetz unter (18) ermittelt [57].

Als Ausgangsvolumen V_0 wird 1 m³ angenommen, sodass sich der Faktor der Ausdehnung leicht berechnen lässt. Die höchste, bei der Beladungsphase auftretende Temperatur wird als $T_1 = 240$ °C angesetzt.

Formel	Wert
p_0	1,033 bar
T_0	293,15 K
T_1	513,15 K

Berechnung:

$$p_0 = p_1 \rightarrow \frac{T_0}{V_0} = \frac{T_1}{V_1} \rightarrow V_1 = \frac{T_1 \cdot V_0}{T_0} \quad (18)$$

$$V_1 = \frac{513{,}15\ \mathrm{K} \cdot 1\ \mathrm{m}^3}{293{,}15\ \mathrm{K}} = 1{,}75\ \mathrm{m}^3$$

Das Volumen dehnt sich unter isobaren Bedingungen um den Faktor 1,75 aus. Der entsprechend höher ausfallende Volumenstrom lässt den Druckverlust laut externer Berechnungsformel (siehe Kapitel 4.1.2) auf 10,75 mbar ansteigen. Die während der Beladungsphase auftretenden Werte liegen jedoch wesentlich höher. Der Temperaturanstieg kann somit nicht allein ursächlich sein.

Wie in Kapitel 4.4.4 erläutert, befindet sich ein unerwartet hoher Staubgehalt im Behälter, welcher möglicherweise ebenfalls zu einem höheren Druckverlust beitragen kann. Während dem Betrieb ist zudem zu hören, wie mitgerissene Zeolithkugeln durch das Steigrohr strömen, was auch ein Grund sein kann.

4.6 Zukünftige Optimierungsmöglichkeiten

Um weitere Kenntnisse darüber zu erhalten, unter welchen Umständen die Gastrocknung erfolgreich abläuft, kann dafür folgender Test durchgeführt werden:

Zuerst werden die Isolierungen um die Adsorber wieder entfernt. Ein Adsorber wird entleert und mit neuen Molekularsieb 4A befüllt, im anderen bleibt das bereits verwendete Zeolith. Beide werden dann mit Synthesegas beladen und die Temperaturentwicklung beobachtet.

Zu erwarten sind wesentlich geringere Temperaturwerte als in der Beladungsphase mit Isolierung, somit eine bessere Adsorption des Wassers und niedrigere Druckverhältnisse. In der nachfolgenden Regeneration kann zudem die aufgenommene Wassermenge der neuen Schüttung mit der alten verglichen werden.

So können Rückschlüsse darauf gezogen werden, ob das mehrfach verwendete Zeolith sich trotzdem noch zur Gastrocknung eignet oder es bereits über zu hohe Temperaturen zerstört oder durch andere Gaskomponenten verblockt wurde.

Eine weitere Möglichkeit, den Prozess zu optimieren, ist die Verwendung von Molekularsieb 3A, welches eine sehr hohe Polarität besitzt und so bevorzugt Wasser aufnimmt. Durch den geringeren Durchmesser lagern sich wesentlich weniger Stoffe an diesen Zeolithen an als das Molekularsieb 4A. Damit wird die Gefahr des Verstärkungseffektes zwischen anderen Stoffen oder die Verblockung durch schwersiedende Komponenten minimiert.

Die Resultate dieser Versuche entscheiden, ob der Adsorber in den Anlagenbetrieb integriert werden kann. Falls die Tests nicht die gewünschten Ergebnisse liefern, kann die prinzipielle Verfahrensweise geändert werden. Je nach Ausgang des Versuches kann als erste Maßnahme das Zeolith ausgetauscht werden. Zur Optimierung der Regeneration kann der Aufbau im Gesamten verändert werden, wie beispielsweise der Einbau von Heizstäben in die Schüttung oder das Durchströmen des Inertgases in Gegenstromrichtung wie in Anhang 5 dargestellt. Die derzeit verwendeten Dreiwegeventile mit elektrischen Stellantrieb werden durch Ventile mit pneumatischem Antrieb ersetzt. Durch die kürzeren Stellzeiten dieses Antriebes kann es nicht zu einem gleichzeitigen Einströmen von Stickstoff und Synthesegas kommen.

Wenn dieser Aufbau gelingt, kann eine Automatisierung des Adsorbers erarbeitet werden.

5 Fazit

Grundsätzlich bestätigen die Versuche die prinzipielle Funktionsweise des Adsorbers zur Gastrocknung. Die erste Beladung sowie Regeneration haben dem Gas die berechneten Mengen Wasser entzogen, wenn auch über einen zu langen Zeitraum. Diese Dauer muss in Zukunft noch bedeutend verringert werden. Die bisher verwendeten Verfahren zur Temperaturerhöhung, d.h. die Mantelheizung oder der Durchflusserhitzer, haben nicht ausgereicht, um eine sinnvolle Entladezeit zu realisieren.

Zuerst muss allerdings geklärt werden, warum die Trocknung anschließend nicht mehr erfolgreich abgelaufen ist. Es liegt nahe, dass durch die Isolierung um die Behälter die Temperatur im Inneren der Schüttung zu hoch geworden ist. Dadurch nimmt die Adsorptionsfähigkeit bedeutend ab, wodurch die Feuchte dem Gas nicht mehr entzogen werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit ist ein Nachweis dieses Zusammenhangs zeitlich nicht möglich gewesen.

Ein weiterer wichtiger Punkt, der beim Betrieb des Adsorbers beachtet werden muss, ist der Druckanstieg, welcher neben den hohen Temperaturen und somit der Volumenausdehnung auch mit dem Staubgehalt oder an mitgerissenen Zeolithkugeln im Steigrohr zusammenhängen kann.

Die Wahl des Molekularsiebes spielt eine ebenso wichtige Rolle. Um ein Beladen der Zeolithschüttung mit anderen Stoffen zu verringern, kann in Zukunft ein anderes Molekularsieb verwendet werden.

Auch eine veränderte Methode zur Regeneration kann die Desorption und damit die gesamte Gastrocknung verbessern. Der Betrieb des Adsorbers kann erst automatisiert werden, wenn sowohl die Beladungs- und Regernationsphase problemlos hintereinander ablaufen.

Falls die Integration des Adsorbers in Zukunft keinen Erfolg zeigt, muss über andere zielführende Alternativen nachgedacht werden. Eine Option könnte das direkte Entfernen von Schwefelwasserstoff selbst aus dem Gas sein, um nachfolgende Anlagenteile vor Korrosion zu schützen.

Literaturverzeichnis

[1] INTERNETREDAKTION LPB BW (2022): Ukraine Krieg 2022 - Russland Ukraine Konflikt erklärt. https://www.lpb-bw.de/ukrainekonflikt, Abruf: 14.06.2022

[2] BAUER, J. et al. (29.04.2022): Energieabhängigkeit von Russland: Ein heikler Entzug. ZEIT ONLINE

[3] TO-SYN-FUEL (2017): TOSYNFUEL – Turning sewage sludge into fuels and hydrogen. https://www.tosynfuel.eu/, Abruf: 18.03.2022

[4] KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H. (2016): Energie aus Biomasse. 3. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg

[5] CONTI, R. et al. (2016): Thermocatalytic Reforming of Biomass Waste Streams. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/ente.201600168, Abruf: 23.03.2022

[6] KAZAWADI, D.; NTALIKWA, J.; KOMBE, G. (2021): A Review of Intermediate Pyrolysis as a Technology of Biomass Conversion for Coproduction of Biooil and Adsorption Biochar. Journal of Renewable Energy 2021, 1–10

[7] FRAUNHOFER UMSICHT: TCR-Verfahren: Energieträger aus Biomasse-Reststoffen. https://www.umsicht-suro.fraunhofer.de/de/unsere-loesungen/tcr-technologie.html, Abruf: 16.03.2022

[8] BUNDESUMWELTMINISTERIUM (2018): Klärschlamm. https://www.bmuv.de/themen/wasser-ressourcen-abfall/kreislaufwirtschaft/abfallarten-abfallstroeme/klaerschlamm, Abruf: 25.03.2022

[9] BAYRISCHES STAATSMINSTERIUM FÜR UMWELT UND VERBRAUCHERSCHUTZ (2022): Thermische Behandlung - Verwertung. https://www.stmuv.bayern.de/themen/abfallwirtschaft/klaerschlamm/behandlung.htm, Abruf: 25.03.2022

[10] ROSKOSCH, A.; HEIDECKE, P. (2018): Klärschlamm-entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/2018_10_08_uba_fb_klaerschlamm_bf_low.pdf, Abruf: 20.06.2022

[11] STATISTISCHES BUNDESAMT STATISTISCHES BUNDESAMT (2022): Trockenmasse des aus Abwasserbehandlungsanlagen direkt entsorgten Klärschlamms: Bundesländer, Jahre, Entsorgungsarten des Klärschlamm. https://www-genesis.destatis.de/genesis//online?operation=table&code=32214-

0001&bypass=true&levelindex=0&levelid=1655723368559#abreadcrumb, Abruf: 20.06.2022

[12] LFU BAYERN (2021): Klärschlamm. https://www.lfu.bayern.de/abfall/klaerschlamm/index.htm, Abruf: 25.03.2022

[13] QUICKER, P.; WEBER, K. (2016): Biokohle. Wiesbaden, Heidelberg: Springer Vieweg

[14] NEUMANN, J. et al. (2016): The conversion of anaerobic digestion waste into biofuels via a novel Thermo-Catalytic Reforming process. Elsevier, Waste Management (47), 141–148

[15] RÖNSCH, S. (2011): Optimierung und Bewertung von Anlagen zur Erzeugung von Methan, Strom und Wärme aus biogenen Festbrennstoffen, DBFZ Report Nr. 5. Technische Universität Hamburg-Harburg

[16] FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. (2006): Analyse und Evaluierung der thermo-chemischen Vergasung von Biomasse. Münster: Landwirtschaftsverlag

[17] STIEß, M. (1997): Mechanische Verfahrenstechnik 2. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag

[18] SCHÖNBUCHER, A. (2005): Thermische Verfahrenstechnik. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag

[19] HAUER, A. (2002): Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen. Technische Universität Berlin

[20] DR. BIOL. HUM. DIPL. CHEM. ARNOLD, CLAUDIA (2022): Desorption: Die Grundlagen. https://www.arnold-chemie.de/zeolithe/desorption-grundlagen/, Abruf: 29.04.2022

[21] BREITBACH, M.; BATHEN, D. (2001): Adsorptionstechnik. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag

[22] DENGLER, W.; BLENKE, H. (1974): Untersuchung des Einflusses der Alterung technischer Adsorbentien auf das Adsorptionsgleichgewicht und die Sorptionsgeschwindigkeit. Chemie Ingenieur Technik - CIT 46 (6), 244–245

[23] REISS, G.: Die Verwendung von Molekularsieb-Zeolithe in der Adsorptionstechnik. Farbenfabriken Bayer A. G. (Hg.). Leverkusen

[24] DR. BIOL. HUM. DIPL. CHEM. ARNOLD, CLAUDIA (2022): Was sind Zeolithe? Die Grundlagen. https://www.arnold-chemie.de/zeolithe/was-sind-zeolithe-die-grundlagen/, Abruf: 21.03.2022

[25] MÜLLER, P. et al. (2015): Mechanische Eigenschaften zyklisch be- und entfeuchteter Zeolithgranulate. Chemie Ingenieur Technik 87 (10), 1402–1411

[26] FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT (2021): Wärmespeicher für die Energiewende. https://www.fraunhofer.de/de/presse/presseinformationen/2021/oktober-2021/waermespeicher-fuer-die-energiewende.html, Abruf: 02.06.2022

[27] DR. BIOL. HUM. DIPL. CHEM. ARNOLD, CLAUDIA (21.03.2022): Anwendung von Zeolithen. https://www.arnold-chemie.de/zeolithe/anwendung-von-zeolithen/, Abruf: 21.03.2022

[28] PUPPE, L.; BÜCHNER, W.: Zeolithe -Strukturen, Synthesen, Anwendungen. Naturwissenschaften 1984 (71), 192–198

[29] WILLEMS, W. M. et al. (2010): Formeln und Tabellen Bauphysik. 2. Aufl. Wiesbaden: Vieweg +Teubner Verlag

[30] WASSERMANN, C. (2013): Schwefelwasserstoff. https://schwefelwasserstoff.de/page12.php, Abruf: 28.04.2022

[31] GIEBEL FILTEC GMBH (2022): Molekularsieb 4A. https://shop.giebel-adsorber.de/molekularsieb-4a, Abruf: 12.04.2022

[32] LIEBSCHER, H.-J. (2000): Wasser. https://www.spektrum.de/lexikon/geowissenschaften/wasser/17946, Abruf: 11.05.2022

[33] LAAS, M./Giebel FilTec GmbH (13.04.2022): Persönliche Kommunikation

[34] MO'S CORNER (2019): Welche Funktion haben Molekularsiebe? https://www.moscorner.com/de/welche-funktion-haben-molekularsiebe/, Abruf: 19.04.2022

[35] GIEBEL FILTEC GMBH (2022): Molekularsieb. https://giebel-adsorber.com/de/trockenmittel/molekularsieb/, Abruf: 23.06.2022

[36] Giebel FilTec GmbH (21.03.2020): Molecular-sieve-4A. https://giebel-adsorber.com/wp-content/uploads/2021/11/MSDS_Molecular-sieve-4A_EN.pdf, Abruf: 08.07.2022

[37] PROTACT GMBH (2021): Technische Dokumentation Typ ESA.TCR…N, Abruf: 02.02.2022

[38] OMEGA ENGINEERING (14.05.2022): Wie funktioniert ein Thermoelement? https://www.omega.de/prodinfo/thermoelemente.html, Abruf: 14.05.2022

[39] WIEGLEB, G. (2016): Gasmesstechnik in Theorie und Praxis. Wiesbaden: Springer Vieweg

[40] WADE, V. (2019): Betriebsanleitung Digitaler Durchflussschalter. https://static.smc.eu/binaries/content/assets/smc_global/product-documentation/installationmaintenance-manuals/de/im_pf2m7xx_smx01de.pdf, Abruf: 24.05.2022

[41] THE EUROPEAN LABORATORY-DISTRIBUTION-NETWORK (2022): Dräger-Röhrchen® - LLG WWW-Katalog. https://shop.llg.de/info1107_lang_de.htm#:~:text=Das%20Dr%C3%A4ger-R%C3%B6hrchen%20%C2%AE%20-Messsystem%20ist%20die%20bew%C3%A4hrte%20Methode,R%C3%B6hrchen%20muss%20eine%20bestimmte%20Menge%20Luft%20gesaugt%20werden., Abruf: 29.06.2022

[42] DRÄGER SAFETY AG & CO. KGAA (2011): Dräger-Röhrchen & CMS-Handbuch. https://www.draeger.com/Corporate/Content/roehrchen-handbuch-br-9092084-de.pdf, Abruf: 29.06.2022

[43] BREHM, A.: Strömungslehre, Praktikum der Technischen Chemie. Universität Oldenburg

[44] BÜCK, A.; WIRTH, K.-E. (2018): Druckverlust in durchströmten Schüttungen. In: K. Jousten (Hg.): Handbuch Vakuumtechnik, Wiesbaden: Springer, 1–6

[45] DR. BIOL. HUM. DIPL. CHEM. ARNOLD, CLAUDIA (2022): Druckverlust in Schüttungen Teil 2. https://www.arnold-chemie.de/2011/04/druckverlust-in-schuttungen-teil-2/, Abruf: 24.05.2022

[46] HAMMER, A.; HAMMER, H.; HAMMER, K. (2002): Physikalische Formeln und Tabellen. J. Lindauer Verlag München

[47] JANY, P.; THIELEKE, G. (2008): Thermodynamik für Ingenieure. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag

[48] REINBERGER: Datenblatt Lufterhitzer Typ XL92 bis 25,0 kW. https://www.herz-gmbh.com/de/produkte/lufterhitzer-geblaese-zuendgeraete?format=raw&task=download&fid=696, Abruf: 18.05.2022

[49] REINBERGER: Betriebsanleitung Lufterhitzer der Serien XS, S, M, L, XL, PN10, PH, HT. https://www.herz-gmbh.com/de/produkte/lufterhitzer-geblaese-zuendgeraete?format=raw&task=download&fid=697, Abruf: 18.05.2022

[50] Mineral-Isolierte Heizleitung. http://www.isoheat.de/fileadmin/downloads/public/produkte/heizleitungen_heizbaender/de/MiL-HC-INC.pdf, Abruf: 11.05.2022

[51] ISOTEC ISOLIERUNGEN GMBH (07.07.2022): Morgan TC Superwool Plus Hitzeschutzisolierung. https://www.isotec-isolierungen.de/Morgan-Thermal-Ceramics-Superwool-Plus-Hitzeschutzisolierung-50mm-Daemmdicke-128kg-m-Rohdichte-223-m, Abruf: 07.07.2022

[52] WEIGAND, B.; KÖHLER, J.; WOLFERSDORF, J. von (2014): Thermodynamik kompakt - Formeln und Aufgaben. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag

[53] SALEM, K. (2006): Instationäre Temperatur- und Konzentrationsfelder in hochbelasteten Festbettadsorbern. Göttingen: Cuvillier Verlag

[54] GODOY, M. L.; FRANZ, G.; AMMON, R. von (1982): Adsorption von Gasgemischen an Molekularsieben. Kernforschungszentrum Karlsruhe

[55] LAAS, M./Giebel FilTec GmbH (02.06.2022): Persönliche Kommunikation

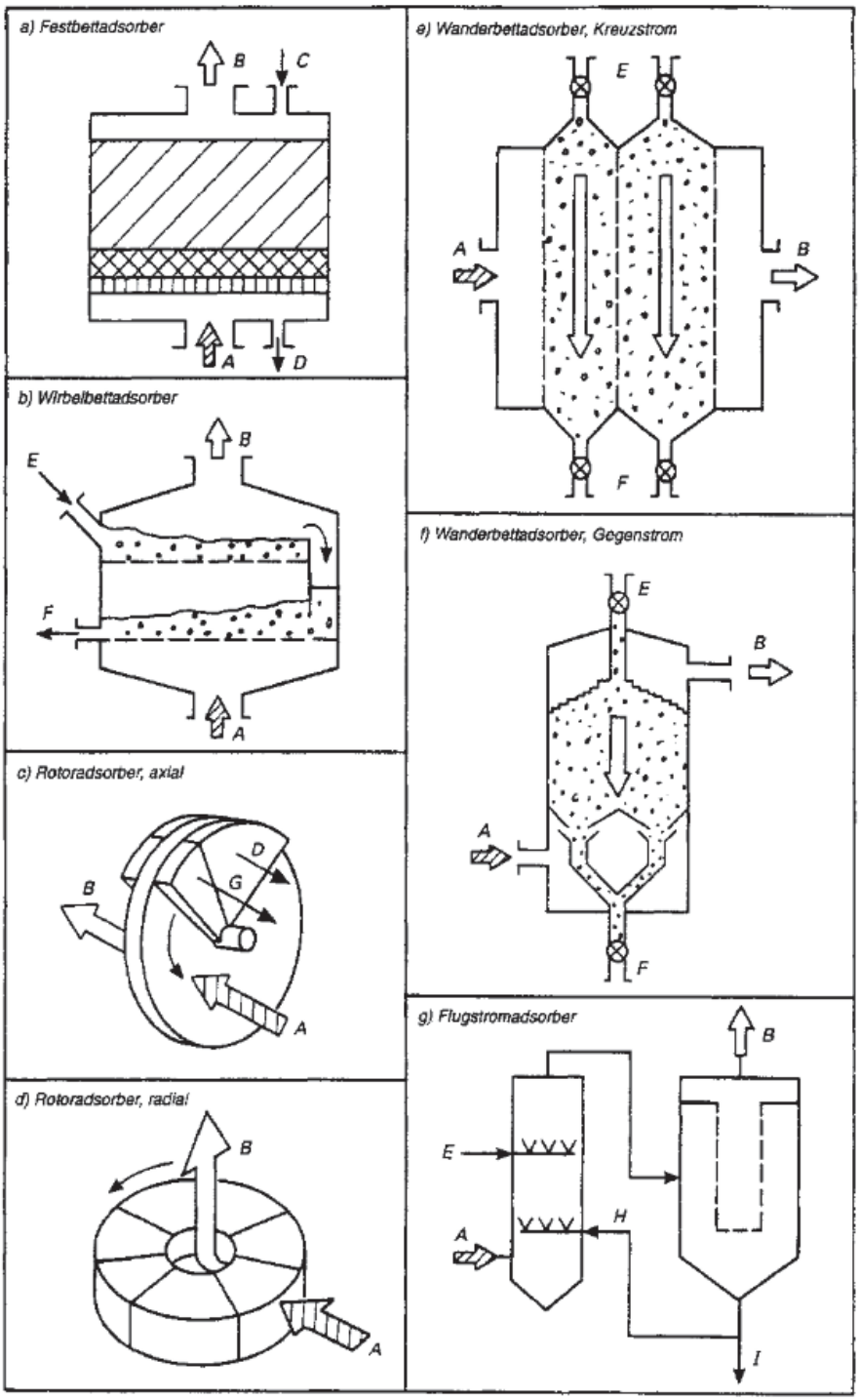
[56] SCHOLZ, R./Fraunhofer Umsicht (12.07.2022): Persönliche Kommunikation

[57] CHIZHIK, A. (2014): Das ideale Gasgesetz. https://lp.uni-goettingen.de/get/text/2979, Abruf: 11.07.2022

Anhang

Anhang 1: Adsorberbauarten nach VDI-Richtlinie 3674

Quelle: BREITBACH, M.; BATHEN, D. (2001): Adsorptionstechnik. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag; S. 189



A: Rohgas; B: Reingas; C: Desorptionsmedium; D Desorbat; E regeneriertes Adsorbens; F: Beladenes Adsorbens; G: Kühlmedium; H: Rezirkulat

Anhang 2: Auslegung des Adsorbers

Quelle: SCHOLZ, R. (2021): Ergun_Allgemein_Zeolith.xls. Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik

Berechnung des Druckverlustes in einer Schüttung

ErgunGleichung: *Berechnung für Schüttung 3A Zeolith*

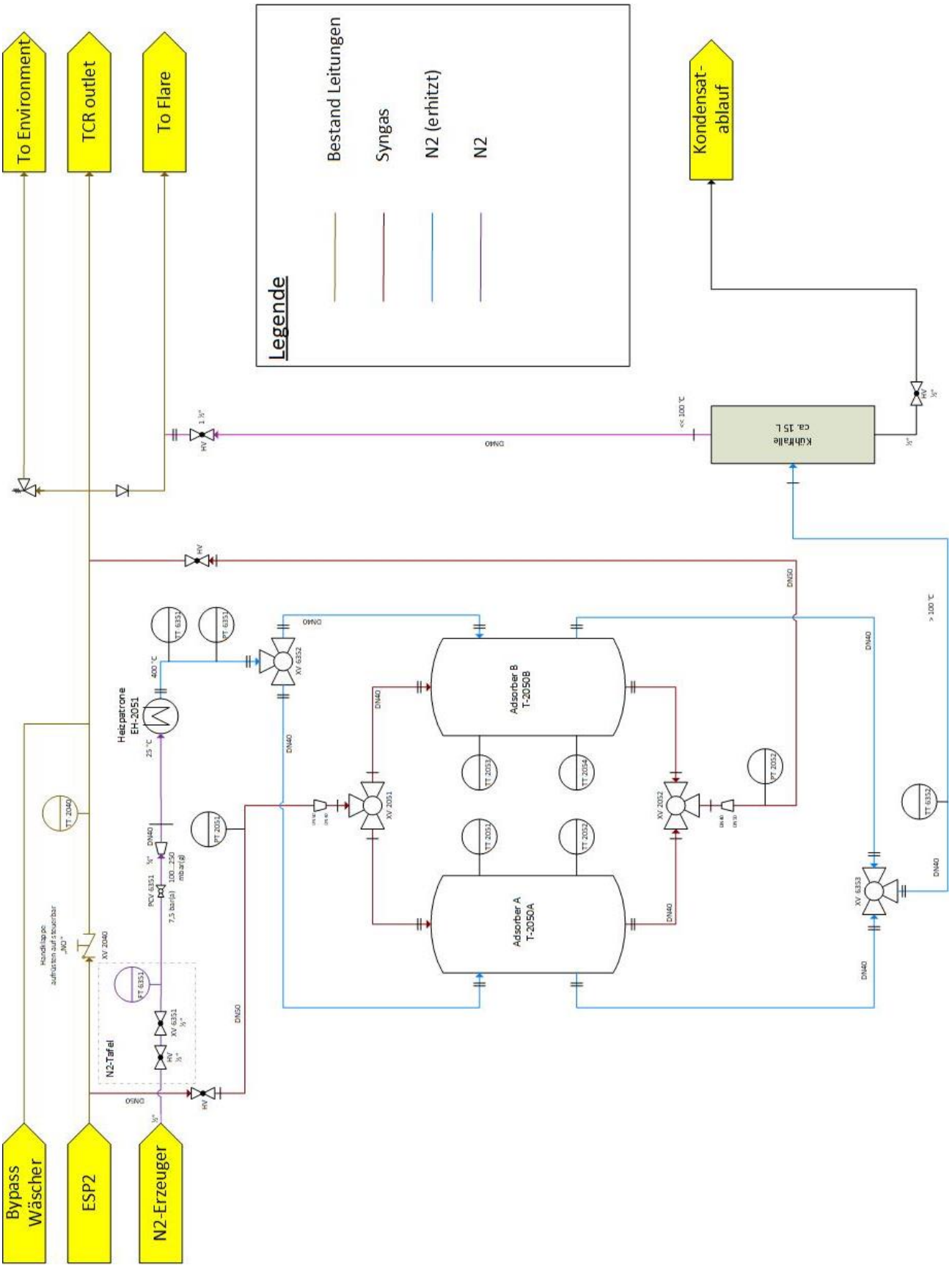
Fluidart: **GAS**		Prozessgas mit Wasserdampf gesättigt	
	Symbol	Maßeinheit	Wert
EINGABEN:			
Temperatur	T	°C	30
Druck	p	bar	1,06
Stoffwerte bei Normbedingungen:			
Molekulargewicht	M	kg/kmol	26,2
Fluiddichte	ρ_0	kg/m³	1,07
Dynamische Viskosität	μ_0	Pa·s	1,19E-05
Sutherland-Konstante	C_S	K	1,04E+02
Geometrie:			
Durchmesser Partikel	d_P	mm	4
Länge der Schüttung	L	m	1
Lückenvolumen	ε	-	0,36
Rohr:			
Durchmesser Reaktorrohr	d_R	mm	400
Normvolumenstrom	V_{STROM}	Nm^3/h	100

ERGEBNIS:			
Betriebsvolumenstrom	$V_{BETRIEB}$	m^3/h	97,11
Geschwindigkeit (Leerraum)	v_{GESCHW}	m/s	0,215
Druckverlust	Δp	bar	0,0053
Druckverlust	Δp	mbar	5,32

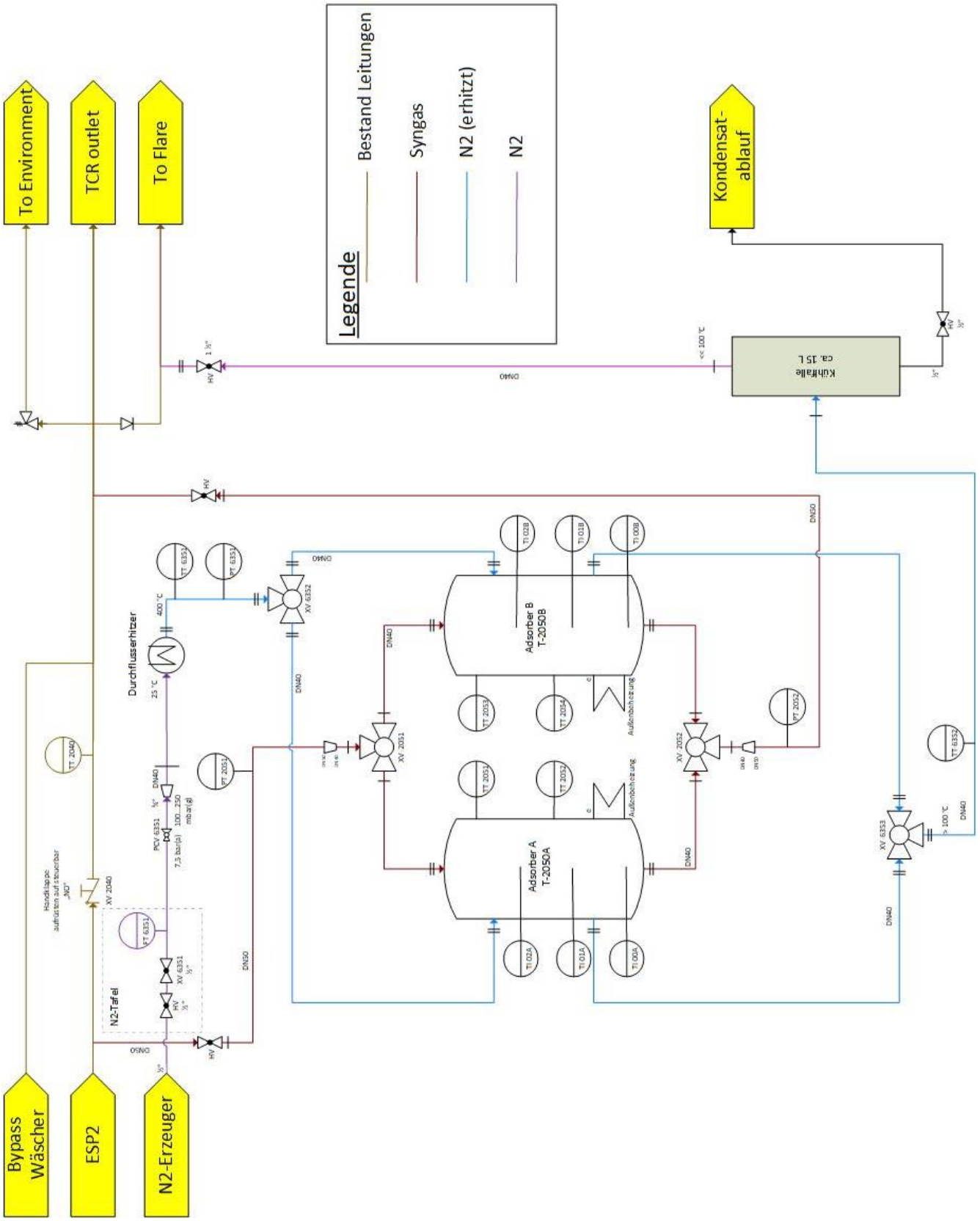
ZUSATZWERTE:			
Druckverlust / Länge	Δp/L	Pa/m	532,00
Reynoldszahl Partikel	Re	-	1,149E+02
Koeffizient Beta	β	$Pa \cdot s \cdot m^{-2}$	1,059E+03
Koeffizient Alpha	α	$kg \cdot m^{-4}$	6,613E+03
Betriebsdichte	ρ	kg/m³	1,102
Betriebsviskosität	μ	Pa·s	1,29E-05

BILANZ WASSERAUFNAHME:			
Schüttdichte	$\varrho_{SCHÜTT}$	kg/l	0,67
spez. Wasseraufnahmefähigkeit Schütt	w_{AUF}	$l/kg_{SCHÜTT}$	0,21
Sättigung Gas 30°C	x_{SATT}	$g/kg_{TROCKEN}$	27,52
Dichte Gas trocken (Norm)	$\varrho_{TROCKEN}$	$kg_{TROCKEN}/m^3$	1,17
Dichte Wasser 30°C	ϱ_{WAS30}	kg/l	0,9957
Volumen Reaktor (Schüttung)	$V_{SCHÜTT}$	l	125,7
Masse Schüttung	$m_{SCHÜTT}$	$kg_{SCHÜTT}$	84,19
max. Wasseraufnahme Schüttung	w_{MAX}	l	17,68
Wasservolumenstrom	V_{WASSER}	l/h	3,23
Sättigungszeit Schüttung	t_{VOLL}	h	5,47

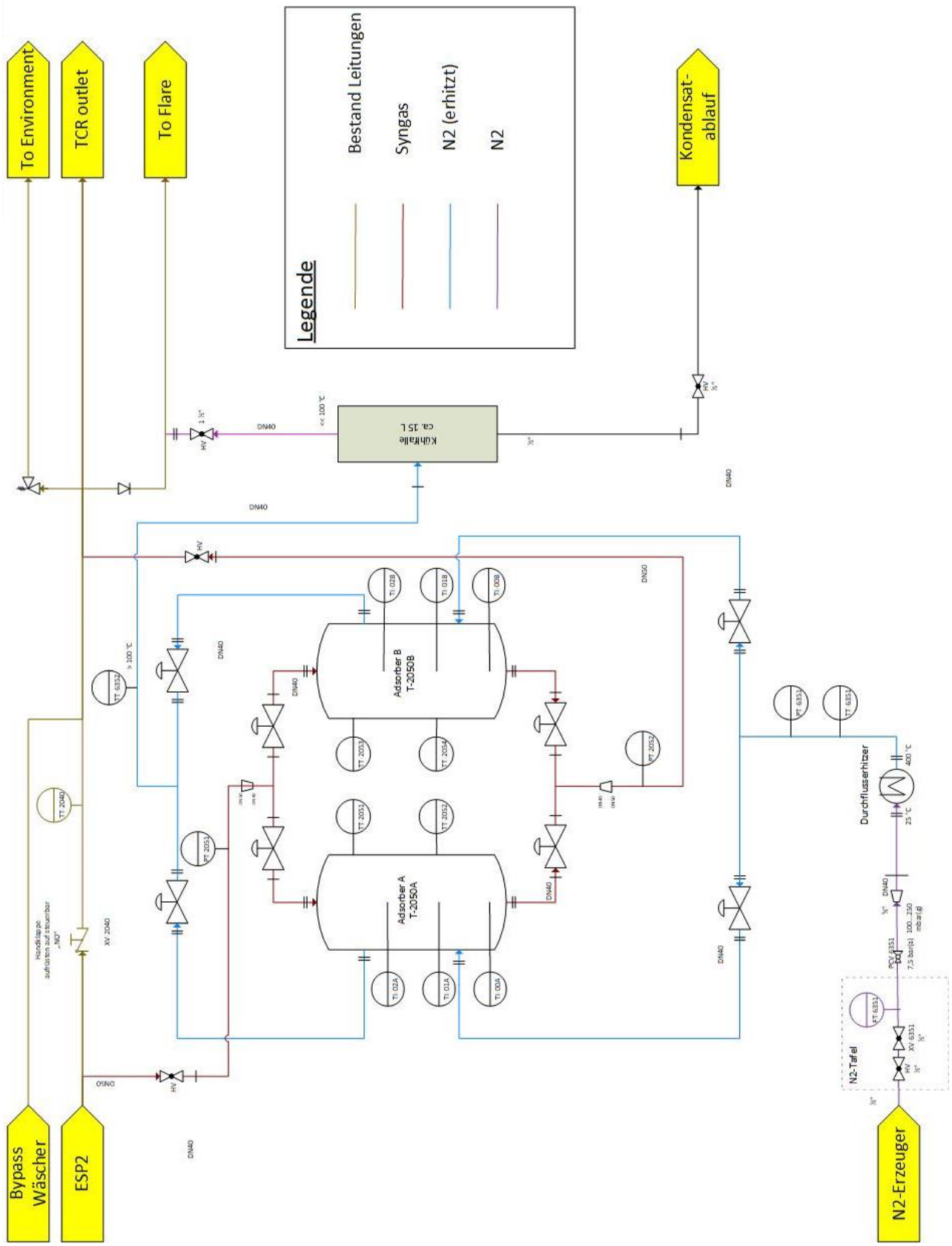
Anhang 3: Orginal R&I-Schema des Adsorbers



Anhang 4: R&I-Schema des aktuellen Aufbaus des Adsorbers



Anhang 5: R&I-Schema des Adsorbers mit Gegenstromregenerierung und pneumatischen Antrieb der Ventile



Eidesstattliche Erklärung

Verfasser/in (Name, Vorname): Preis Michaela

Betreuer/in (Name, Vorname): Prof. Dr.- Ing. Gatternig, Bernhard

Thema der Arbeit: Integration, Test und Optimierung eines Gastrockners in einer TCR®-Demonstrationsanlage

Ich erkläre hiermit, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst, noch nicht anderweitig zu Prüfungszwecken vorgelegt, keine anderen als die angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Otterzhofen	29.07.2022	Preis Michaela
Ort	Datum	Unterschrift Verfasser/in

Erklärung bzgl. der Zugänglichkeit von Bachelorarbeiten

Verfasserin: Preis, Michaela

Betreuer: Prof. Dr.-Ing. Bernhard Gatternig

Thema der Arbeit: Integration, Test und Optmierung eines Gastrockners in einer TCR®-Demonstrationsanlage

Ich bin damit einverstanden, dass die von mir angefertigte Arbeit mit o.g. Titel innerhalb des Bibliothekssystems der Hochschule Weihenstephan-Triesdorf aufgestellt und damit einer breiteren Öffentlichkeit zugänglich gemacht wird. Die Arbeit darf im Bibliothekskatalog der Hochschule Weihenstephan-Triesdorf (und zugeordneten Verbundkatalogen) nachgewiesen werden und steht allen Nutzern der Bibliothek entsprechend den jeweils gültigen Nutzungsmodalitäten der Hochschulbibliothek der HSWT zur Verfügung. Ich bin mir auch darüber im Klaren, dass die Arbeit damit von Dritten ohne mein Wissen kopiert werden kann.
Die Veröffentlichung der Arbeit habe ich mit meinem Betreuer und falls zutreffend, mit der Firma/Institution abgesprochen, die eine Mitbetreuung übernommen hatte.

	Ja
X	Ja, nach Ablauf einer Sperrfrist von 3 Jahren
	Nein

Otterzhofen	29.07.2022	Preis Michaela
Ort	Datum	Unterschrift Verfasser/in

Fachgebiet:

Umweltsicherung
- ☐ Abfall
- ☐ Boden
- ☐ Wasser
- ☐ Analytik, Mikrobiologie
- ☐ Ökologie & Naturschutz
- ☐ Umwelttechnik, EDV
- ☐ Verwaltung, Recht, Wirtschaft
- ☐ Umweltmanagement
- ☐ Erneuerbare Energien

Landwirtschaft
- ☐ Pflanzliche Erzeugung
- ☐ Tierische Erzeugung
- ☐ Agrarökonomie
- ☐ Landtechnik
- ☐ Erneuerbare Energien
- ☐ Agrarökologie
- ☐ Vieh und Fleisch

☐ **Ernährung und Versorgungsmanagement**
- ☐ Lebensmittelmanagement

Master:
- ☐ Energiemanagement und Energietechnik
- ☐ MBA Agrarmanagement
- ☐ MBA Regionalmanagement
- ☐ Umweltingenieurwesen

Als Betreuer bin ich mit der Aufnahme in das Bibliothekssystem der Hochschule Weihenstephan-Triesdorf einverstanden.

Ort	Datum	Unterschrift Betreuer/in