



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK
Bundesamt für Energie BFE

Systematische Konzipierung industrieller Ad- und Desorptionsprozesse

SYSKON

AP 1 *State of the Art*
Zwischenbericht, Stand März 2018

Auftraggeber:

Bundesamt für Energie BFE
Forschungsprogramm Industrielle Prozesse
CH-3003 Bern
www.bfe.admin.ch

Auftragnehmer:

Hochschule Luzern – Technik & Architektur (HSLU T&A)
CC Thermische Energiesysteme & Verfahrenstechnik (CC TEVT)
CC Fluidmaschinen & Hydromaschinen (CC FMHM)
Technikumstrasse 21
CH-6048 Horw
www.hslu.ch/tevt

Climeworks AG
z. Hd. Dr. Jan Wurzbacher
Birchstrasse 155
CH-8050 Zürich
www.climeworks.com

Givaudan International SA
z. Hd. Dr. Gerald Jödicke
Winterthurstrasse
8310 Kempthal
www.givaudan.com

Autoren:

Roman Blättler, Hochschule Luzern, roman.blaettler@hslu.ch
Matthias Reich, Hochschule Luzern, matthias.reich@hslu.ch
Adrian Rettig, Hochschule Luzern, adrian.rettig@hslu.ch
Thomas Sergi Yanez, Hochschule Luzern, thomas.sergi@hslu.ch
Sergio Tresch, Hochschule Luzern, sergio.tresch@hslu.ch
Roger Waser, Hochschule Luzern, roger.waser@hslu.ch
Dominik Widmer, Hochschule Luzern, dominik.widmer@hslu.ch
Prof. Dr. Ulf Christian Müller, Hochschule Luzern, ulfchristian.mueller@hslu.ch
Prof. Dr. Mirko Kleingries, Hochschule Luzern, mirko.kleingries@hslu.ch

BFE-Bereichsleiter: Dr. Carina Alles
BFE-Programmleiter: Dr. Carina Alles
BFE-Vertragsnummer: SI/501624-01

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen sind ausschliesslich die Autoren dieses Berichts verantwortlich.

Zusammenfassung

Im Rahmen des ersten Arbeitspaketes (AP 1) wurde ein grundlegender, auf aktuellem Stand des Wissens basierender Bericht erarbeitet (s. Anhang A1, Beschreibung des AP 1 im Projektgesuch). Dieses Dokument dient als Grundlagenvermittlung und Einführung für die Nutzer und Entwickler der Design-Software. Es ist als Arbeitsdokument zu verstehen, welches im Verlauf des Projekts noch weiter ergänzt wird.

Im Rahmen des Projekts SYSKON wird ausschliesslich die Gasphasen-Adsorption mit festen Sorptionsmaterialien betrachtet, wobei der abzutrennende Stoff, bzw. die abzutrennenden Stoffe in verhältnismässig geringen Konzentrationen vorliegen. Hierzu sind die sorptionstechnischen Begriffe definiert, sowie auch die thermodynamischen Grundlagen zu Adsorptionsgleichgewicht und Adsorptionskinetik erläutert. Des Weiteren wird eine Übersicht über die heute verwendeten Sorptionsmaterialien und Reaktorbauarten gegeben und auf deren Charakteristika eingegangen. Die heutige Entwicklung von Gasphasenadsorbern ist vorwiegend empirisch abgestützt. Der experimentelle Aufwand bei Prozessentwicklungen und bei der Wahl der geeigneten Adsorbentien ist relativ hoch. Während die Auslegung auf wissenschaftlich-methodischen Ansätzen beruht, stützt sich die Konzeption bzw. die Wahl der Prozessstruktur in erster Linie auf Erfahrungswerte und Intuition. Das zu entwickelnde Design-Tool knüpft hier an und soll den Anwender in der Wahl des Prozessdesigns unterstützen. Die Logik der Konzipierung, wie sie mit Hilfe der Design-Software zu verfolgen ist, wird anhand eines Entscheidungsbaumes erklärt. Schliesslich werden kommerzielle Simulationsprogramme, welche heute in der Auslegung verwendet werden, vorgestellt und das Potential von Modelica[®], einer objektorientierten Programmiersprache, als Modellierungsumgebung der Design-Software aufgezeigt.

Inhaltsverzeichnis

ZUSAMMENFASSUNG	3
1 EINLEITUNG	5
2 BEGRIFFSDEFINITIONEN	6
3 THERMODYNAMIK DER AD-/DESORPTION	10
4 SORPTIONSMATERIALIEN	14
4.1. ANFORDERUNGEN AN ADSORBENTIEN	14
4.2. KLASSIFIZIERUNG	14
4.3. CHARAKTERISIERUNG.....	15
4.4. KOHLENSTOFFHALTIGE ADSORBENTIEN	17
4.5. OXIDISCHE ADSORBENTIEN	17
4.6. POLYMERE ADSORBENTIEN	17
5 REAKTORBAUARTEN	18
5.1. BETRIEBSCHARAKTERISTIKA.....	19
6 LOGIK DER KONZIPIERUNG	24
7 AUSLEGUNG VON GASPHASEN-ADSORPTIONSPROZESSEN	28
7.1. METHODIK	28
7.2. ASPEKTE DER KONZEPTION	29
7.3. CHARAKTERISTIK VON GASPHASENADSORPTION.....	30
7.4. SYSTEMGRENZEN	30
7.5. SHORT-CUT-METHODEN	30
7.6. SCALE-UP-METHODEN	31
7.7. NUMERISCHE SIMULATIONSVERFAHREN	32
7.8. DETAILAUSLEGUNG	32
7.9. ERFAHRUNGSWERTE.....	32
7.10. ENERGIEOPTIMIERUNG	33
8 SOFTWARE ZUR SIMULATION VON SORPTIONSPROZESSEN	35
8.1. KOMMERZIELLE SIMULATIONSUMGEBUNGEN ZUR BERECHNUNG INDUSTRIELL RELEVANTER AD-/DESORPTIONSPROZESSE	35
8.2. SIMULATIONSUMGEBUNG MODELICA	41
8.3. WEITERE UNTERSTÜTZENDE TOOLS	45
9 POINTS OF CONTACT	46
9.1. SCHWEIZ.....	46
9.2. EUROPA.....	47
9.3. GLOBAL	49
LITERATURVERZEICHNIS	51
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	54
ANHANG 1	55

1 Einleitung

Abgrenzung: Sorptionsprozesse können für zahlreiche thermodynamische Funktionen eingesetzt werden: Zum einen zur Wärmetransformation durch den Einsatz von Ab- oder Adsorptionswärmepumpen/-kälteanlagen, oder auch als Wärmetransformator, der eine höhere Temperatur als das obere Temperaturniveau der Antriebswärmeströme erzeugt. Im Allgemeinen können Sorptionsprozesse auch zum Heizen, Kühlen, Speichern von Energie, Stoffen oder auch zur Stofftrennung eingesetzt werden [1]. Zu diesen thermischen Stofftrennprozessen zählt ebenfalls das Trocknen. Im Projekt *SYSKON* wird ausschliesslich die Stofftrennung mit festen Sorptionsmaterialien aus der Gasphase, also in offenen Prozessen, behandelt, wobei der abzutrennende Stoff, bzw. die abzutrennenden Stoffe in verhältnismässig geringen Konzentrationen vorliegen. Würden diese sogenannten Sorptive in grösseren Konzentrationen vorliegen, bieten sich häufig andere Trennprozesse wie z. B. Absorptionsprozesse an (siehe auch Abbildung 8 und [1]).

Diese Sorptionsprozesse, zu denen Anwendungen wie die adsorptive Gaszerlegung, Rohgasaufbereitung, Lufttrocknung, Abluftreinigung oder Abgasreinigung gehören, haben eine grosse Bedeutung in der Industrie [2]. Trotz der zahlreichen Anwendungsfelder gelten diese Prozesse als abstrakt und gedanklich schwer zugänglich, da sich bei den simultanen Stoff- und Wärmeübertragungsvorgängen zahlreiche Parameter gegenseitig beeinflussen.

In diesem Projekt sollen die verschiedenen Adsorptionsprozesse auf die jeweils wesentlichen Teilschritte reduziert und modelliert werden, so dass mit der zu entwickelnden Design-Software auf der *Modelica*[®]-Plattform eine systematische Konzipierung dieser Prozesse ermöglicht wird.

Hierzu wird mit diesem Dokument zunächst der «State of the Art» der Konzipierung dieser Sorptionsprozesse zusammengefasst, wobei mit diesem Bericht zum AP 1 ebenfalls eine verständliche Grundlage der relevanten Thermodynamik dieser industriellen Adsorptionsprozesse vermittelt werden soll. Es werden zum einen nachfolgend die physikalischen Grundlagen für die Konzipierung der Prozesse zusammengefasst und zum anderen Software-Angebote und deren Funktionalitäten erläutert.

2 Begriffsdefinitionen

Ohne ein gemeinsames Verständnis der relevanten Begriffe rund um die industrielle Adsorption ist ein effizienter und konstruktiver Austausch nicht möglich. Aus diesem Grunde erfolgen nachfolgend zunächst einige Begriffsdefinitionen.

Zunächst werden sorptionsspezifische Begriffe, daraufhin Begriffe der allgemeinen Thermodynamik und möglicher Anwendungsfelder industrieller Adsorption erläutert sowie einige Arten der Prozessführung vorgestellt.

Sorption

Sorption beschreibt den allgemeinen Fall, dass ein Fremdstoff bei einem anderen Stoff an- oder eingelagert wird, siehe Abbildung 1.

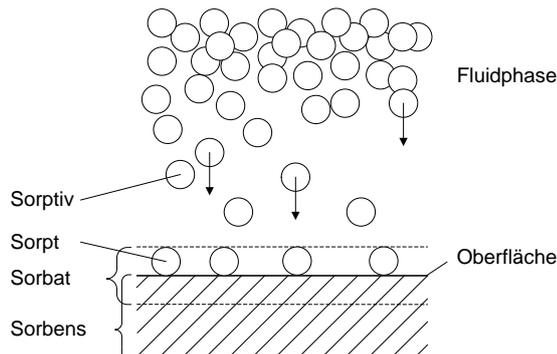


Abbildung 1: Schematische Darstellungen und Definition der Begriffe des Sorptionsprozesses an der Stoffgrenze

Sorptiv

Der bisher als Fremdstoff bezeichnete Stoff wird in der Fluidphase „Sorptiv“ genannt. In der in Abbildung 1 gewählten Darstellung ist ein Einkomponentenfluid dargestellt, somit entsprechen alle Moleküle des Fluids dem Sorptiv. Bei einem Mehrkomponentenfluid werden nur die Moleküle Sorptiv genannt, die sich im/am Sorbens anreichern, dies können je nach Stoffpaarung eine bis alle Komponenten des Fluids sein. In diesem Falle ist es notwendig, die einzelnen Sorptive weiter zu präzisieren (Sorptiv A, Sorptiv B), da die Prozesseigenschaften für jede Stoffpaarung (Sorptiv – Sorbens) unterschiedlich sind.

Sorbens (pl. Sorbentien)

Als Sorbens wird der Stoff bezeichnet, der beim Ad-/Absorptionsprozess den Fremdstoff aufnimmt und beim Desorptionsprozess abgibt. Das Sorbens wird auch **Sorptionsmittel** genannt.

Sorpt

Ist das Sorptiv an das Sorbens gebunden, so wird es Sorpt genannt. Sorpt und Sorptiv sind somit Moleküle eines Stoffes, befinden sich aber im Falle des Sorptivs in der abgebenden Fluidphase und sind im Falle des Sorpts an dem Sorbens gebunden.

Adsorption

Als **Adsorption** wird die Anlagerung eines Fremdstoffes an einer festen Phase bezeichnet, was in Abbildung 2 dargestellt ist.

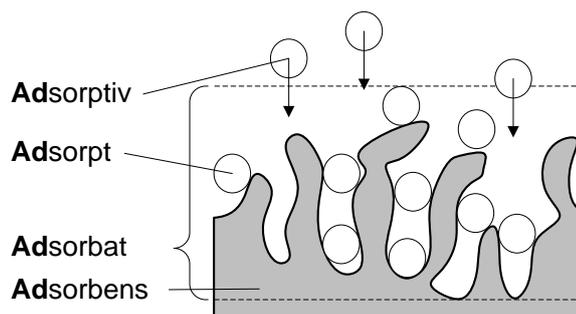


Abbildung 2: Schematische Darstellung und Begriffe der Adsorption

Absorption

Als **Absorption** wird die Einlagerung eines Fremdstoffes in eine zumeist flüssige Phase bezeichnet. Es findet ein Stofftransport des Sorpts in das Sorbens statt.

Desorption

Für die Ab- und Adsorption wird der Umkehrprozess **Desorption** genannt.

Sorbat

Der Bereich, in dem Sorpt und Moleküle des Sorbens in Wechselwirkung stehen, wird Sorbat genannt. Im Falle der Adsorption ist dies der Bereich auf der Oberfläche.

Desorbat

Ein- oder Mehrkomponentenfluid in der Umgebung des Sorbens, welches bei der Desorption das Sorptiv aufgenommen hat.

Physisorption

Bei der Physisorption werden die Bindungskräfte im Sorbat von intermolekularen Kräften ohne Elektronenübergang dominiert. Diese Kräfte sind Dipolkräfte, Dispersionskräfte bzw. Induktionskräfte. Die technisch relevanten Sorptionsprozesse im industriellen Masstab beruhen im Wesentlichen auf der Physisorption.

Chemisorption

Bei der Chemisorption liegt im Sorbat eine chemische Bindung vor. Die Bindung erfolgt durch einen Elektronenübergang zwischen dem Sorpt und dem Sorbens.

Prozesse mit Chemisorption werden unter wirtschaftlichen Bedingungen meist irreversibel gefahren, da die Desorption bei der Chemisorption in industriellen Prozessen nur selten wirtschaftlich durchführbar ist [2]. Das beladene Sorbens wird bei vollständiger Beladung entsorgt und durch neues Material ersetzt. Für industrielle Prozesse ist die Chemisorption auf Grund der häufig irreversiblen Prozessführung von untergeordneter Bedeutung. Verwendung findet die Chemisorption insbesondere bei sogenannten Polizeifiltern, als letzte Stufe einer Gaswäsche.

Einkomponentenprozess

Ein Sorptionsprozess, bei dem nur ein Stoff beziehungsweise eine Komponente der Fluidphase über Bindungskräfte in Wechselwirkung zum Sorbens steht.

Mehrkomponentenprozess

Ein Sorptionsprozess, bei dem mehrere Stoffe beziehungsweise Komponenten des Fluids über Bindungskräfte in Wechselwirkung zum Sorbens stehen. Die Bindungskräfte der einzelnen Komponenten zum Sorbens beeinflussen sich gegenseitig und lassen sich mit derzeitigen Modellen nicht beschreiben. Dominieren die Bindungskräfte einer Komponente gegenüber denen der restlichen Komponenten, wird daher zur Vereinfachung der analytischen Beschreibung des Prozesses die Betrachtung auf die dominante Komponente reduziert.

Adsorptionskinetik

Ein Adsorption-System strebt einen Gleichgewichtszustand an und wird davon angetrieben. Die Kinetik der Adsorption beschreibt, wie schnell dieser Annäherungsvorgang vor sich geht.

Adsorptionsdynamik

Die Thermodynamik und die Kinetik von Adsorptionsprozessen beschreiben zusammen die Dynamik von Adsorptionsanlagen. Die Dynamik ist insbesondere in Form der Durchbruchskurve ersichtlich, welche in Kapitel 3 näher erläutert wird.

Spez. Bindungsenthalpie Δh_B [kJ/kg]

Energie, die pro Kilogramm eines Stoffes zur vollständigen Aufspaltung der intermolekularen Bindung aufgewendet werden muss.

Spez. Sorptionsenthalpie Δh_S [kJ/kg]

Energie, die pro Kilogramm Sorptiv umgesetzt wird, um dieses vom/aus dem Sorbat zu lösen. Sie entspricht der Summe aus der spezifischen Verdampfungs- und der spezifischen Bindungsenthalpie. Wird beim Umkehrprozess (Ad-/Absorption) das Sorptiv am/im Sorbens gebunden, bedeutet dies für

das Sorptiv einen Verlust an Bewegungsenergie, welche in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben wird.

Massenanteil w_i [kg_i/kg_{Gesamt}]

Die Masse einer Komponente im Verhältnis zur Gesamtmasse eines Stoffgemisches.

Beladung X_i oder Y [kg_i/kg_{Bezug}; mol_i/mol_{Bezug}]

Massen-/Molanteil eines Stoffes bezogen auf die Masse/Molzahl einer Bezugskomponente. X wird für feste, Y für gasförmige Stoffe verwendet. Die Beladung wird analog zur Beladung feuchter Luft wie folgt berechnet:

$$X_i = \frac{m_i}{m_{\text{Sorbens}}} = \frac{\text{aufgenommene Sorptivmasse [kg]}}{\text{unbeladene Sorbensmasse [kg]}}$$

Alternativ gilt für die molare Beladung:

$$X_i = \frac{n_i}{n_{\text{Sorbens}}} = \frac{\text{aufgenommene Stoffmenge Sorptiv [mol]}}{\text{unbeladene Stoffmenge Sorbens [mol]}}$$

Temperature Swing Adsorption – TSA

Die Temperaturwechsel-Adsorption ist das am weitesten verbreitete Desorptionsverfahren in der Adsorptionstechnik. Die dazu notwendige Energie wird durch Erhöhung der Temperatur (bis zu mehreren hundert Grad Celsius) im Adsorber zugeführt. Dies kann mittels heissem Inertgas, Wasserdampf, Heizelementen oder sogar durch Bestrahlung (z.B. Mikrowelle) geschehen [2].

Composition Swing Adsorption – CSA

Bei der Konzentrationswechseldesorption (kurz CSA) wird der Adsorber beim Desorptionsvorgang mit einer anderen Gaszusammensetzung durchströmt. Dadurch kann die adsorbierte Komponente etwa durch Wasserstoff oder ein anderes Lösungsmittel verdrängt und der Adsorber somit reaktiviert werden. Eine andere Variante beruht auf der Spülung mit einem inerten Gas wie etwa Stickstoff, um mit einem tiefen Partialdruck das Adsorptiv wieder aus der Schüttung zu lösen [2].

Pressure Swing Adsorption – PSA

Das Prinzip des Druckwechsel-Verfahrens beruht wie dasjenige der Konzentrationswechseldesorption (CSA) darauf, den Partialdruck des Adsorptivs in der Gasphase zu reduzieren. Bei der PSA wird der Gasstrom bei einem Überdruck von z. B. mehreren bar durch den Adsorber geführt, die Desorption findet danach in etwa bei Umgebungsdruck statt. Da die Desorption ein endothermer Vorgang ist, kühlt sich das Adsorbens durch die Druckabsenkung ab, wodurch sich das Gleichgewicht wiederum in Richtung Adsorption verschiebt. Um trotzdem möglichst isotherm zu bleiben, werden PSA-Adsorber vergleichsweise kurz getaktet und mit geringen Durchsätzen beaufschlagt (typische Zykluszeiten liegen im Bereich weniger Minuten). Das PSA-Verfahren kommt deshalb häufig bei Prozessen mit geringen Adsorptionsenthalpien zum Einsatz [2].

Vacuum Pressure Swing Adsorption - VPSA

Ein Spezialfall ist die Vakuumdruckwechsel-Adsorption (VPSA). Hierbei wird die Adsorption immer bei einem Unterdruck gegenüber der Umgebung durchgeführt. Dadurch kann die Adsorption bei Umgebungsdruck ungefähr durchgeführt werden. Typische Desorptionsdrücke für die VPSA bewegen sich im Bereich von 0.2 bis 0.4 bar [2].

Pressure-Temperature Swing Adsorption - PTSA

Eine Kombination des PSA-Verfahrens mit der bekannten TSA stellt die PTSA dar. Diese eignet sich insbesondere, wenn ein nutzbarer Abwärmestrom vorhanden ist. Die Abwärme wird vor und während des Desorptionsvorgangs zur Erwärmung des Adsorptionsmittels verwendet. Falls das Temperaturniveau des Wärmestroms zu niedrig ist, kann zusätzlich eine Wärmepumpe eingesetzt werden. Banaszkiwicz et al. beschreiben eine Variante, bei der ein Luftzerlegungsverfahren direkt in Kraftwerke integriert wird [3].

Vacuum Temperature Swing Adsorption - VTSA

Beim VTSA-Verfahren wird der Adsorber nach der Beladung zuerst indirekt erwärmt, bis er auf der gewünschten Desorptionstemperatur ist. Anschliessend wird der Adsorber evakuiert und mit einem kleinen Spülgasstrom (z. B. Luft oder Stickstoff) desorbiert. Schlussendlich wird das Adsorbens wieder auf die Adsorptionstemperatur gebracht. Das Verfahren wird z. B. zur Adsorption von VOCs [4] oder Aminen [5] mittels Aktivkohle aus der Luft angewandt.

Thermally Enhanced Pressure Swing Adsorption - TEPSA

Das TEPSA-Verfahren stellt eine Weiterentwicklung des PSA-Zyklus dar. Durch Zuführen von Wärme (typischerweise bei 40-100 °C) während der Desorption kann eine isotherme Regeneration erreicht und die Zykluszeit verlängert werden. Dadurch wird die Beladungsbreite im Adsorber erhöht und es ergeben sich geringere Schaltverluste, was schlussendlich die Kosteneffektivität erhöht [6].

Temperature Pressure Swing Adsorption - TPSA

Das TPSA-Verfahren orientiert sich in erster Linie am TSA-Verfahren. Hier wird bei der Desorption ein kurzzeitiger Wärmestrom mit tieferer Temperatur (typischerweise bis 100 °C) verwendet, damit keine Wärme den Adsorber unnötig verlässt. Dadurch wird zur Erwärmung weniger Energie benötigt, das Adsorberbett kann sich aber auch nicht vollständig entleeren. Deshalb wird anschliessend noch etwas unbeheiztes Regenerationsgas durch den Adsorber geführt, was einem Konzentrationswechsel (CSA)-Schritt gleicht. Das Adsorberbett kann damit nicht zu 100% regeneriert werden und es stellt sich nach wenigen Zyklen ein stationärer Zustand ein. Der grosse Vorteil dieses Systems besteht darin, dass der Energieaufwand gegenüber einem vollständigen TSA-Prozess viel geringer ist und die Zykluszeiten kürzer gehalten werden können [6].

Massenanteil w_i [kg_i/kg_{Gesamt}]

Die Masse einer Komponente im Verhältnis zur Gesamtmasse eines Stoffgemisches.

Beladung X_i oder Y_i [kg_i/kg_{Bezug}; mol_i/mol_{Bezug}]

Massen-/Molanteil eines Stoffes bezogen auf die Masse/Molzahl einer Bezugskomponente. X wird für feste, Y für gasförmige Stoffe verwendet. Die Beladung wird analog zur Beladung feuchter Luft wie folgt berechnet:

$$X_i = \frac{m_i}{m_{\text{Sorbens}}} = \frac{\text{aufgenommene Sorptivmasse [kg]}}{\text{unbeladene Sorbensmasse [kg]}}$$

Alternativ gilt für die molare Beladung:

$$X_i = \frac{n_i}{n_{\text{Sorbens}}} = \frac{\text{aufgenommene Stoffmenge Sorptiv [mol]}}{\text{unbeladene Stoffmenge Sorbens [mol]}}$$

3 Thermodynamik der Ad-/Desorption

Physikalische Vorgänge

Der Adsorptionsprozess ist eine Verknüpfung von simultanen Stoff- und Wärmetransportvorgängen, die jeweils diffusiv und konvektiv erfolgen können. Durch den simultanen Ablauf beeinflussen sich die einzelnen Prozesse gegenseitig und führen zu einem komplexen Gesamtprozess.

Der Adsorptionsprozess kann für ein Sorptivmolekül oder –atom/-ion in sieben Teilschritten beschrieben werden, siehe Abbildung 3. Dabei beschreiben die Teilschritte 1 - 4 den Stofftransport und die Teilschritte 5 - 7 den Wärmetransport und sind gemäss Bathen [7] unten beschrieben.

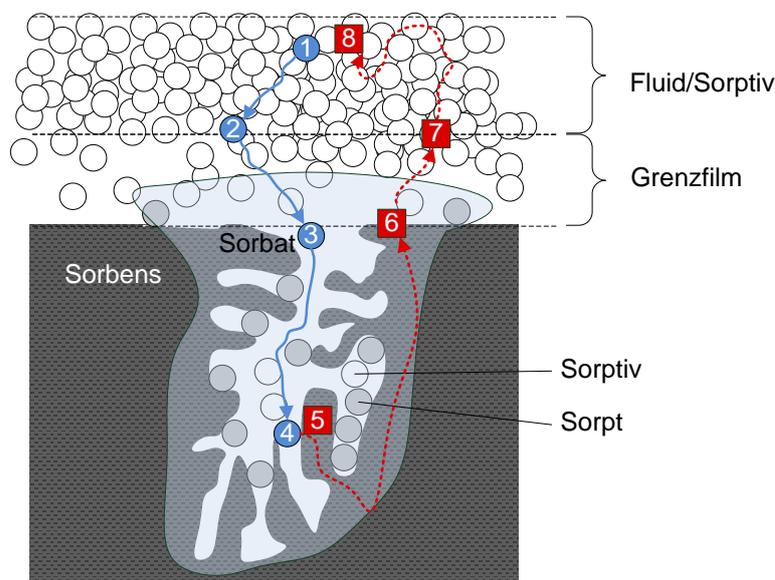


Abbildung 3: Teilschritte der Adsorption im Bereich der Phasengrenze nach Bathen [7]

1. Stofftransport an die äussere Grenzschicht (1 → 2)

Das Adsorptiv gelangt zunächst aus der fluiden Bulk-Phase (Fluid/Sorptiv) durch konvektive und/oder diffusive Transportmechanismen an den Grenzfilm über der Oberfläche des Adsorbens. Eine solche Abgrenzung ist nicht real, sie wird jedoch bei Modellbildungen angenommen.

2. Stofftransport durch den Grenzfilm (2 → 3)

Der Stofftransport durch die Grenzschicht erfolgt durch Diffusion. Im Allgemeinen wird im Grenzfilm ein linearer Konzentrationsgradient angenommen.

3. Stofftransport in den Poren (3 → 4)

In den Poren des Adsorbens laufen verschiedene Diffusionsmechanismen teilweise parallel, teilweise nacheinander ab. Diese komplexen Vorgänge führen zu verschiedenen Verläufen der Adsorptionsisothermen, die später noch näher betrachtet werden, siehe Abbildung 5 auf Seite 12. In der Modellbildung des Sorptionsprozesses werden die Teilschritte 2 und 3 häufig zu einem zusammengefasst, da beide diffusionsgesteuert sind.

4. Adsorption (4 → 5)

Die eigentliche Adsorption im Adsorptionsprozess ist eine exotherme Anlagerung des Sorptivs an das Sorbens unter Bildung eines Sorbats. Die Kinetik des Adsorptionsvorganges wird in der Regel vernachlässigt, da diese im Verhältnis zu den Diffusionsprozessen des Stofftransportes sehr viel schneller abläuft. Die Kinetik von Adsorptionsprozessen resultiert somit im Wesentlichen aus den Diffusionsvorgängen der Teilschritte 1 - 3.

5. Energietransport innerhalb des Adsorbens (5 → 6)

Die frei werdende Adsorptionswärme wird hauptsächlich über Wärmeleitung an die Oberfläche des Adsorbens transportiert. Die Wärmeleitung in den Adsorbentien ist aufgrund der Porenstruktur ineffizient und kann mit der Wirkungsweise eines porösen Dämmstoffes verglichen werden.

6. Energietransport durch den Grenzfilm (6 → 7)

Der Wärmetransport durch den Grenzfilm erfolgt wie der Stofftransport im Teilschritt 2 diffusiv. In Modellen gelten für die beiden Teilschritte häufig dieselben Annahmen.

7. Energietransport in der fluiden Bulk-Phase (7 → 8)

Der Abtransport der frei werdenden Wärme erfolgt im freien Fluid über Konvektion und Wärmeleitung (analog zum Stofftransport).

Die Stoffkonzentration an der Oberfläche des Sorbat/Sorbens wird für ein Fluid in der Gasphase im Allgemeinen über den Partialdruck beschrieben. Das thermodynamische Gleichgewicht der genannten Teilschritte kann prinzipiell auf drei Arten formuliert werden, siehe auch Abbildung 4:

- Über **Sorptionsisothermen**, das heisst die Gleichgewichtsbeziehung zwischen der Beladung des Sorbens mit dem Sorptiv (zum Beispiel: Massenverhältnis Sorpt/Sorbens) zur Konzentration des Sorptivs in der Umgebung (zum Beispiel: Partialdruck), siehe Abbildung 4 links.
- Über **Sorptionsisosteren**, das heisst die Auftragung der Konzentration des Sorptivs in der Umgebung in Abhängigkeit der Temperaturen bei einer konstanten Beladung des Sorbens/Sorbats, siehe Abbildung 4 Mitte.
- Über **Sorptionsisobaren**, das heisst die Beziehung zwischen der Beladung des Sorbens/Sorbats und der Temperatur bei konstanter Konzentration des Sorptivs in der Umgebung (hier Partialdruck), siehe Abbildung 4 rechts.

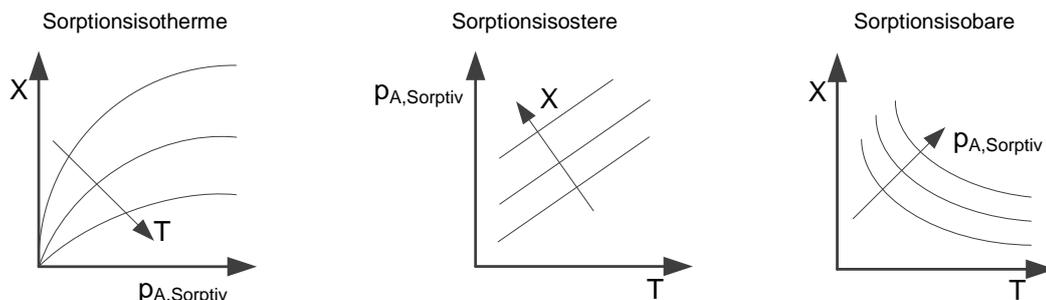


Abbildung 4: Schematische Verläufe des thermodynamischen Gleichgewichtes von Sorptionsprozessen mit dem Sorptiv in der Gasphase in Abhängigkeit der Formulierung [8]

Zur Charakterisierung von Sorptionsprozessen werden im Allgemeinen die Sorptionsisothermen verwendet, welche daher im Folgenden näher vorgestellt werden.

Sorptionsisotherme

Aufgrund der physikalischen Vorgängen des Sorptionsprozesses ergeben sich charakteristische Verläufe der Sorptionsisothermen. Diese Verläufe haben einen entscheidenden Einfluss auf die Prozessführung und sind von der Stoffpaarung beziehungsweise den Stoffpaarungen und Aggregatzuständen der Stoffe abhängig.

Die Sorptionsisothermen lassen sich für Einkomponentensysteme durch Grundgleichungen beziehungsweise deren Kombination abbilden, siehe Tabelle 1. Die Sorptionsisotherme von Mehrkomponentensystemen lässt sich nur bedingt aus den verschiedenen Einkomponentensystemen ableiten. Die bestehenden Modelle zur Bestimmung von Sorptionsisothermen bei Mehrkomponentensystemen sind nicht zur Auslegung von Prozessen geeignet und finden vorwiegend bei theoretischen Fragestellungen Anwendung [7].

Die genaue Bestimmung der Sorptionsisothermen erfolgt daher für jedes einzelne System experimentell [7]. In Tabelle 1 sind für die Paarung Gasphase-Feststoff (Adsorption) verbreitete Gleichungen zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen von Einkomponentensystemen und Modelle zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen bei Mehrkomponentensystemen aufgeführt.

Grundgleichungen für Einkomponentensysteme	Modelle für Mehrkomponentensysteme
<ul style="list-style-type: none"> • Henry-Gleichung • Langmuir-Gleichung • BET-Gleichung • Freundlich-Isotherme 	<ul style="list-style-type: none"> • Multi-Dubin-Astakhov • Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) • Simplified Competitive Adsorption (SCA) • Real Adsorbed Solution Theory (RAST) • Vacancy Solution Model (VCM)

Tabelle 1: Übersicht zu Berechnungsalgorithmen von Adsorptionsisothermen [7]

In Abhängigkeit des Verlaufs der Sorptionsisothermen lassen sich diese in sechs Gruppen einteilen, siehe Abbildung 5 und über die unten zugeordneten Gleichungen nach Bathen [7] beschreiben.

- I. Langmuir-Gleichung
- II. BET-Gleichung (benannt nach: Stephen Brunauer, Paul Emmett und Edward Teller)
- III. Freundlich-Gleichung
- IV. BET-Gleichung mit Hysterese
- V. Kombination aus Freundlich- und Langmuir-Gleichung
- VI. Keine Zuordnung (Mehrschichtenadsorption [9])

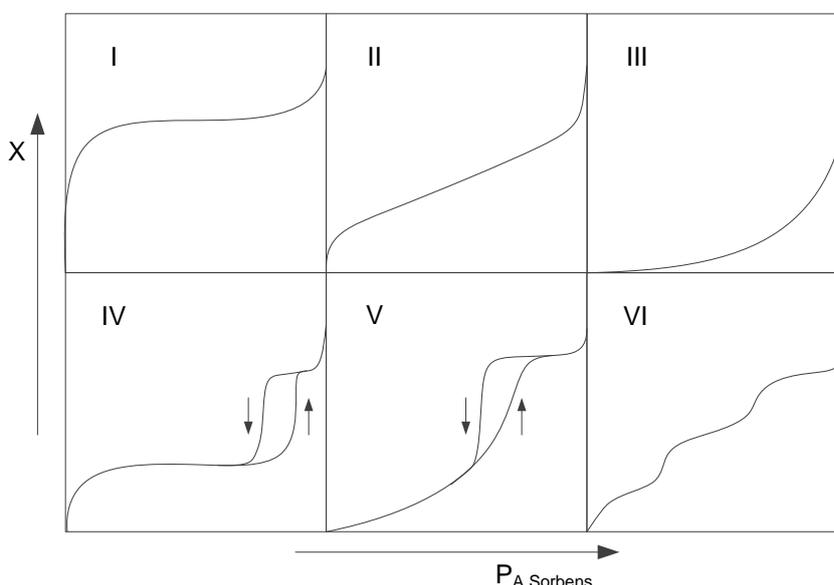


Abbildung 5: Verlauf der sechs Adsorptionsisothermen-Typen [9]

Die Hysterese in den Verläufen der Sorptionsisothermen IV und V begründet sich auf Grund der Kapillarkondensation an einem porösen Festkörper und ist vom Porenradius abhängig. Sie wird bei einem Porenradius von 100 nm technisch bedeutsam und wird mit abnehmenden Porenradien ausgeprägter [7].

Desorption

In der Regel wird das Sorbens in technischen Sorptionsprozessen für mehr als einen Sorptionsprozess verwendet. Daraus folgt, dass bei der Prozessführung eine Regeneration des Sorbens vorgesehen werden muss, die als Desorption bezeichnet wird.

Das thermodynamische Gleichgewicht in einem Sorptionsprozess ist immer von den drei Größen Temperatur, Druck und Konzentration abhängig, siehe Abbildung 4 auf Seite 11. Daraus lassen sich drei Grundprinzipien der Desorption ableiten, bei denen jeweils nur eine der drei Größen verändert wird:

- **DWS (PSA):** Druckwechsel-Sorption (*engl. Pressure Swing Ad-/ Absorption*)
Desorption durch die Absenkung des Systemdrucks
- **TWS (TSA):** Temperaturwechsel-Sorption (*engl. Temperature Swing Ad-/ Absorption*)
Desorption durch die Erhöhung der Temperatur
- **KWS (CSA):** Konzentrationswechsel-Sorption (*engl. Composition Swing Ad-/ Absorption*)

Desorption durch die Absenkung der Konzentration bzw. des Partialdrucks des Sorptivs

Sorptionsenthalpie

Die Sorptionsenthalpie ist insbesondere bei thermischen Anwendungen eine entscheidende Grösse bei der Auslegung eines Systems. Zur Berechnung des entsprechenden Temperaturhubes muss die Sorptionsenthalpie bekannt sein. Die Sorptionsenthalpie setzt sich in der Realität gemäss nachfolgender Formel 2-1 [10] aus der Verdampfungs-, Konfigurations- und der Bindungsenthalpie zusammen.

$$\Delta h_S = \Delta h_V + \Delta h_C(T) + \Delta h_B(X) \quad 2-1$$

Die Verdampfungsenthalpie stellt eine konstante Grösse dar, während die Konfigurationsenthalpie die Temperaturabhängigkeit und die Bindungsenthalpie die Beladungsabhängigkeit der Sorptionsenthalpie beschreiben.

Die Sorptionsenthalpie ist wie die Sorptionsisotherme von der Stoffpaarung und deren Aggregatzuständen, bei Feststoffen zusätzlich von deren Oberflächenstruktur und Porosität, der Beladung vom Sorpt im Sorbens und der Temperatur abhängig. Liegen keine Daten zur Sorptionsenthalpie vor, so verweist Bathen auf Faustformeln von Ruthven [11] und v. Gemmingen [12], die bei einer Gasphasen-Adsorption die Adsorptionsenthalpie um den Faktor 1.2 - 3 höher schätzen lassen als die Verdampfungsenthalpie des Sorptivs [7].

Die Abhängigkeit der Stoffpaarung und die Unsicherheit bei der Anwendung von Faustformeln zur Abschätzung von Sorptionsenthalpien wird in Abbildung 6 für das Sorptiv Wasser (in der Gasphase) deutlich. Die Abhängigkeit von Temperatur und Druck begründet sich im Wesentlichen über die Abhängigkeit der Verdampfungsenthalpie von Wasser und führt zu einer vertikalen parallelen Verschiebung der Kurven. Der Einfluss der Stoffpaarung ist an den unterschiedlichen Verläufen der Adsorptionsenthalpien von Zeolith und Silicagel zu erkennen. Der Einfluss der Beladung wird durch den hohen Quotienten zwischen der maximalen und minimalen Adsorptionsenthalpie ersichtlich. Für Zeolith beträgt der Quotient ungefähr 2.7 und für Silicagel 1.9. Die Faustformeln berücksichtigen nicht, um welche Stoffpaarung es sich handelt und in welchem Bereich der Beladungshub stattfindet. So ist bei beiden Stoffpaarungen beim Beladungshub von 0.05 kg/kg die Adsorptionsenthalpie deutlich höher, wenn der Hub zwischen 0.00 und 0.05 kg_w/kg_{Sorbens} anstatt zwischen 0.20 und 0.25 kg_w/kg_{Sorbens} stattfindet.

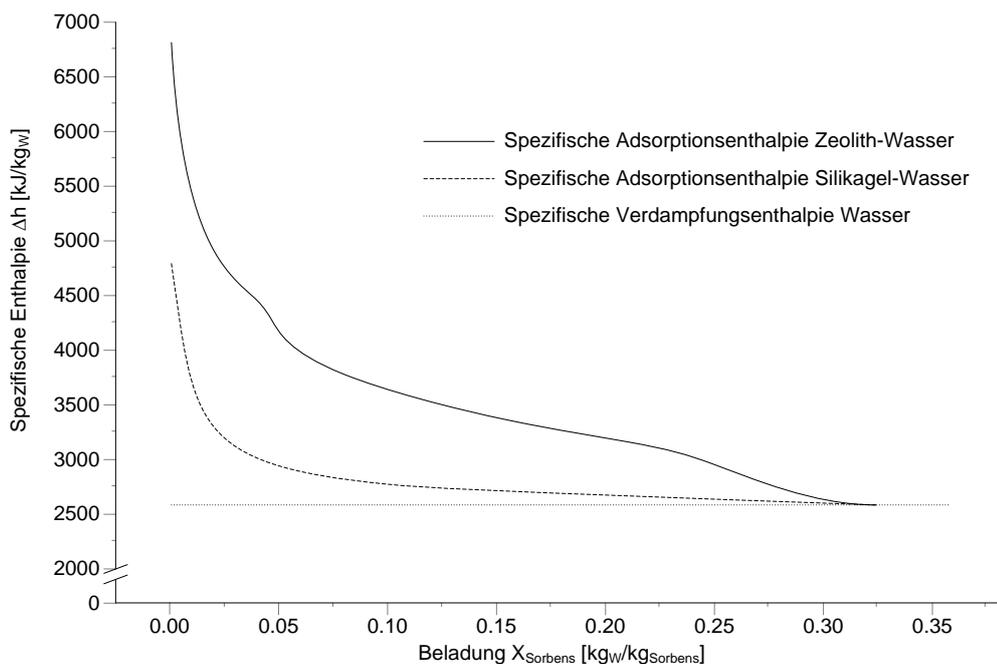


Abbildung 6: Adsorptionsenthalpien der Stoffpaarungen Zeolith-Wasserdampf und Silicagel-Wasserdampf bei einer Temperatur von 20°C, nachgezeichnet von Hauer [13]

4 Sorptionsmaterialien

Die Machbarkeit und Wirtschaftlichkeit einer Adsorptionsanlage ist stark von der Wahl des Adsorbens abhängig. Dazu sind Kenntnisse der physikalischen, chemischen und adsorptiven Eigenschaften wesentlich. Hinzukommt, dass der Markt für Adsorbentien sehr gross ist. So gibt es alleine für Aktivkohle viele Hersteller, wovon mehrere Anbieter eine breite Produktpalette für Aktivkohle anbieten. Nicht selten wird aus Zeitgründen ein gut vermarktetes Produkt gewählt, ohne die genauen Zusammenhänge zwischen den Adsorbenseigenschaften und den Prozessanforderungen zu kennen [14].

4.1. Anforderungen an Adsorbentien

Damit ein wirtschaftlicher, betriebssicherer und umweltfreundlicher Adsorptionsprozess entwickelt werden kann, muss das Adsorbens bestimmte Anforderungen erfüllen. Die Anwendungen von Adsorptionsverfahren sind äusserst vielfältig, weshalb auch unterschiedliche Anforderungen an das zu verwendende Adsorbens gestellt werden. Alle Anwendungen fordern eine hohe Adsorptionskapazität verbunden mit einer hohen Selektivität. Des Weiteren sind auch Adsorptionsrate, Druckverlust und Partikelgrösse wichtige Eigenschaften eines Adsorbens. Eine Zusammenstellung der Anforderungen Adsorbentien listet A. Schönbacher wie folgt auf:

- hohe Zusatzbeladung an Adsorpt auch bei niedriger Adsorptivbeladung in Gasphase
- hohe Adsorptionskapazität
- hohe Selektivität für bestimmte Adsorptive
- günstige Desorptionseigenschaften, gute Regenerierbarkeit, geringe Restbeladung
- grosse Adsorptionsgeschwindigkeit, kurze Massentransferzone
- hohe Wärme- und Dampfstabilität
- gute chemische Beständigkeit, in Festbetten möglichst hohe Zündtemperatur
- hohe Abriebfestigkeit bei Einsatz in Wander- und Fliessbetten
- geringer spezifischer Druckverlust der Adsorbenschüttung
- geringer Preis

4.2. Klassifizierung

Die Adsorbentien lassen sich analog zur Klassifizierung von Adsorptionsverfahren auch nach Art und Stärke der Bindung zwischen dem Adsorbens und dem Adsorpt gliedern. Man unterscheidet die Adsorbentien der Chemisorption und die der Physisorption. Während die Chemisorption auf einer irreversiblen chemischen Bindung Adsorpt-Adsorbens beruht, entsteht bei der Physisorption nur eine intermolekulare Bindung ohne Elektronenübergang. Das Adsorbens der Physisorption kann somit regeneriert werden, wohingegen das Adsorbens der Chemisorption zu entsorgen ist.

4.2.1 Sorbentien der Chemisorption

Auf Grund der untergeordneten Bedeutung der Chemisorption bei energetischen Anwendungen werden im Folgenden die bedeutendsten Sorbentien der Chemisorption lediglich aufgelistet und nicht näher beschrieben, siehe Tabelle 2.

Basische Calciumverbindungen	Basische Natriumverbindungen	Basische Metallverbindungen
<ul style="list-style-type: none"> • CaO • Ca(OH)₂ • CaCO₃ • Ca-Silikate (in Verbindung mit H₂O) 	<ul style="list-style-type: none"> • NaOH • Na₂CO₃ • NaHCO₃ 	<ul style="list-style-type: none"> • MgO • Mg(OH)₂ • Al₂O₃ • Eisenoxide
Gemische aus den oben angeführten Komponenten		

Tabelle 2: Wirtschaftlich bedeutende Sorbentien der Chemisorption [15]

4.2.2 Sorbentien der Physisorption

Technische Sorbentien der Physisorption werden in der VDI-Richtlinie 3674 in fünf Gruppen eingeteilt [9]:

- Kohlenstoffhaltige Adsorbentien
- Oxidische Adsorbentien
- Polymeradsorbentien
- Mischadsorbentien
- Metallorganische Gerüstverbindungen (MOF)

Die ersten drei Sorbentengruppen der obigen Auflistung sind in energetischen Sorptionsprozessen am weitesten verbreitet. Deren zugehörigen Adsorbentien sowie deren Einsatzgebiete sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Mischadsorbentien werden hauptsächlich zur Gasreinigung von gezielten Komponenten eingesetzt. Die MOFs werden derzeit vorwiegend für die Gasspeicherung diskutiert [9].

Adsorbens	Anwendungsfeld Gasphase	Anwendungsfeld Flüssigphase
<i>Kohlenstoffhaltige Adsorbentien</i>		
Aktivkohle	Abluftreinigung Adsorption von VOCs	Trink-, Prozess-, Abwasseraufbereitung Getränkestabilisierung u. Entfärbung Goldgewinnung
Aktivkoks	Dioxin- / Furan-Adsorption SO _x -NO _x -Abscheidung	
Kohlenstoff-Molekularsiebe	Adsorption polarer Stoffe Luftzerlegung	p-Xylol-Abtrennung
<i>Oxidische Adsorbentien</i>		
Zeolithe	Gastrocknung Abluftreinigung Kohlenwasserstofftrennung Luftzerlegung Adsorption von VOCs	Abwasserbehandlung Entfernung radioaktiver Nuklide Olefin/Paraffin-Trennung P-Xylol-Abtrennung Trocknung von organischen Flüssigkeiten
Kieselgel Silicagel	Gastrocknung Geruchsminderung Adsorption von VOCs	Trocknung von organischen Flüssigkeiten Chromatografische Trennung
Tonminerale	Autoabgasreinigung Gasentschwefelung	Speiseölherstellung, Altölaufbereitung Waschwasseraufbereitung
Aktivtonerde	Abluftreinigung Gastrocknung, -reinigung	Trink-, Prozess- u. Abwasseraufbereitung Trocknung von organischen Flüssigkeiten
<i>Polymeradsorbentien</i>		
Polysterole, Polyacrylester Phenolische Adsorberharze	Lösemittelrückgewinnung Abluftreinigung	Entbittern von Fruchtsäften Reinstwassergewinnung Trink-, Prozess- u. Abwasseraufbereitung Stofftrennung von z.B. Zuckern u. Proteinen

Tabelle 3: Bedeutende Adsorbentien der Physisorption mit Anwendungsfeldern nach Bathen [7]

4.3. Charakterisierung

Zur Charakterisierung der Adsorbentien und deren praxisrelevanten Eigenschaften werden die in Tabelle 4 aufgelisteten Kennwerte verwendet, die häufig auch leicht abgewandelt verwendet werden. Mit diesen Kennwerten werden die charakteristischen Größen und schliesslich die Eigenschaften zur Erfüllung der Prozessanforderungen beschrieben. Beispielsweise wird mit der Partikelgrösse der Stoffaustausch zwischen fluider und fester Phase beeinflusst, wobei ein Optimum in der Partikelgrösse zwischen maximalem Stoffaustausch und minimalem Druckverlust zu finden ist. Auch ist eine möglichst hohe spezifische Oberfläche wünschenswert. Die spezifische Oberfläche ist allerdings umgekehrt proportional zum Porendurchmesser, welcher durch die Molekülgrösse des Adsorptivs limitiert ist.

Partikelgrösse	<ul style="list-style-type: none"> • Partikelgrössenverteilung • Modalwert • Mittlerer Partikeldurchmesser • Partikelgrössenbereich •
Dichte	<ul style="list-style-type: none"> • Wahre Dichte, Materialdichte bzw. Feststoffdichte • Scheinbare Dichte, Partikeldichte bzw. Kornrohdichte • Feuchte Dichte, Kornassdichte • Schüttdichte • Filterschüttdichte • Rütteldichte
Porosität	<ul style="list-style-type: none"> • Innere Porosität bzw. Kornporosität • Äussere Porosität bzw. Bettporosität
Porenradienverteilung	<ul style="list-style-type: none"> • Makroporen > 50 nm • Mesoporen 2.0 - 50 nm • Mikroporen 0.1 - 2.0 nm • Submikroporen < 0.4 nm
Spezifische Oberfläche (innere Oberfläche)	<ul style="list-style-type: none"> • BET-Methode • Iodtest • Kohlenstofftetrachloridtest • Möglichst hohe Oberfläche wünschenswert • umgekehrt proportional zum Porendurchmesser • Molekülgrösse Adsorptiv als unterer Grenzwert des Porendurchmessers

Tabelle 4: Kennwerte zur Charakterisierung von Adsorbentien

Eine Übersicht der typischen Grössenordnung von Kennwerten poröser Adsorbentien und deren Anwendungsgebiete ist in Tabelle 5 gegeben.

Adsorbens	Anwendung (typische Beispiele)	Rüttel-	Schein-	Wahre	Porenvolumen	Porenvolumen	Spez. Oberfläche	Spez. Wärmekapazität
		dichte	bare Dichte	Dichte	d < 20 mm	d > 20 mm		
		[kg/m ³]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[ml/g]		[m ² /g]	[J/(kg·K)]
Aluminiumoxid	Gasentschwefelung	700-800	1200	1900	0.4		100-400	920
Kieselgel, engporig	Gastrocknung, Geruchsminderung	700-800	1100	2200	0.35-0.45	< 0.1	600-850	920
Kieselgel, weitporig	Adsorption von Kohlenwasserstoffen	400-800		2200	0.3-0.45	0.05-0.1	250-350	920
Molekularsiebe/Zeolithe, hydrophil	Gastrocknung, Trennung von Kohlenwasserstoffen	600-800			0.25-0.35	0.3-0.4	500-1000	900
Molekularsiebe/Zeolithe, hydrophob	Lösemittelrückgewinnung Lösemittelaufkonzentrierung, Abluftreinigung	400-500	1100	2100	0.2-0.3		500-700	900
Polymeradsorbentien (Styrol-Divinylbenzol-Harze)	Lösemittelrückgewinnung Benzinrückgewinnung	300-400	400	1000	1.1-1.25		1000-1500	350

Tabelle 5: Kennwerte poröser Adsorbentien mit Anwendungsbeispielen [9]

4.4. Kohlenstoffhaltige Adsorbentien

Aktivkohle

Aktivkohle wird aus Braun- oder Steinkohle und anderen Materialien wie Torf oder Holz hergestellt. Die Kohlen werden entweder über heisse Gase oder mit Chemikalien aktiviert. Sie haben eine grosse Variationsbreite bei der Porengrössenverteilung, der spezifischen Oberfläche und dem Porenvolumen [9].

Aktivkokse

Der Herstellungsprozess entspricht dem der Aktivkohle, jedoch unterscheiden sich die Aktivkokse von der Aktivkohle durch ein kleineres Porenvolumen und eine kleinere spezifische Oberfläche. Ist das Porenvolumen $< 0.25 \text{ ml/1 g}$ und die spezifische Oberfläche $< 400 \text{ m}^2/\text{g}$, wird von Aktivkoksen gesprochen [9].

Kohlenstoffmolekularsiebe

Sie weisen ein noch kleineres Porenvolumen als Aktivkokse auf ($< 20 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$) und haben Mikroporen mit einem Durchmesser von $0.50 \text{ nm} - 1.00 \text{ nm}$. Gasmoleküle in dieser Grössenordnung weisen in den Kohlenstoffmolekularsieben unterschiedliche Diffusionskoeffizienten auf, wodurch eine Stofftrennung erfolgen kann [7].

4.5. Oxidische Adsorbentien

Zeolithe/Molekularsiebe

Zeolithe sind vulkanischen Ursprungs oder werden synthetisch hergestellt. Sie bestehen aus hydratisierten kristallinen Aluminosilikaten. Gelangen die Moleküle des Sorptivs, wie zum Beispiel Wasserdampf, durch die Porenstruktur an die innere Oberfläche, lagern sich die Moleküle in den Kristallstrukturen des Zeoliths ab, ohne diese zu verändern. Die Kristallgitter weisen eine aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern aufgebaute dreidimensionale Struktur mit einem Hohlraum auf, der von gleich grossen Öffnungen umgeben ist. Der Flächen der Öffnungen lassen nur Moleküle unterhalb eines kritischen Durchmessers durch, welche dann im Inneren der Struktur adsorbiert werden. Auf Grund dieses Siebeffektes auf molekularer Ebene werden die Zeolithe auch Molekularsiebe genannt [9].

Kieselgel/Silicagel

Kieselgele werden durch Ausflockung aus kolloidaler Kieselsole gewonnen und bestehen zu 99% aus Siliziumdioxid [16]. Durch die Temperaturführung und die definierten pH-Werte beim Trocknungsvorgang lassen sich die Porenradien des Kieselgels einstellen, wobei das Kieselgel über eine Porenradiusverteilung und nicht über einen definierten Porenradius verfügt. Daher unterscheidet man Kieselgele in engporige und weitporige Kieselgele, die sich ebenfalls in ihren spezifischen Oberflächen unterscheiden [9].

Aktivtonerde/Aluminate

Durch das direkte Erhitzen von Aluminiumhydroxid aus dem Bayerprozess entsteht ein poröses, pulverförmiges Aluminat. Es wird im nächsten Arbeitsschritt kompaktiert und im Anschluss auf die gewünschte Partikelgrösse zerkleinert, bevor es bei $500^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ aktiviert wird [9].

4.6. Polymere Adsorbentien

Polymere Adsorbentien sind in der Regel kugelförmige hydrophobe Adsorberharze aus unpolaren makroporösen Polymeren. Sie werden einsetzspezifisch durch Polymerisation von Styrol hergestellt. Durch die Steuerung des Polymerisationsprozesses lassen sich die Porenstruktur, die spezifische Oberfläche und die Polarität sehr gezielt einstellen [7].

5 Reaktorbauarten

Zum Ablauf des Sorptionsprozesses muss das sich in der Gasphase befindliche Adsorptiv mit dem Sorbens in Kontakt gebracht werden. Die Baugruppe, in der diese Zusammenführung erfolgt, wird allgemein als Adsorber oder Reaktor bezeichnet. Prozessbedingt ist das Adsorptiv immer in Bewegung, das Sorbens jedoch kann in diesen Adsorbieren örtlich gebunden sein oder sich bewegen können. In Abbildung 7 sind die relevanten Bauarten für industrielle Adsorptionsprozesse in der Reihenfolge steigender Sorbensgeschwindigkeiten aufgeführt. Die Rotorsysteme stellen eine Kombination aus Fest- und Wanderbett-Adsorber dar, da das Sorbens zwar fest an die Rotorstruktur gebunden ist, von dieser aber durch den Reaktor bewegt wird.

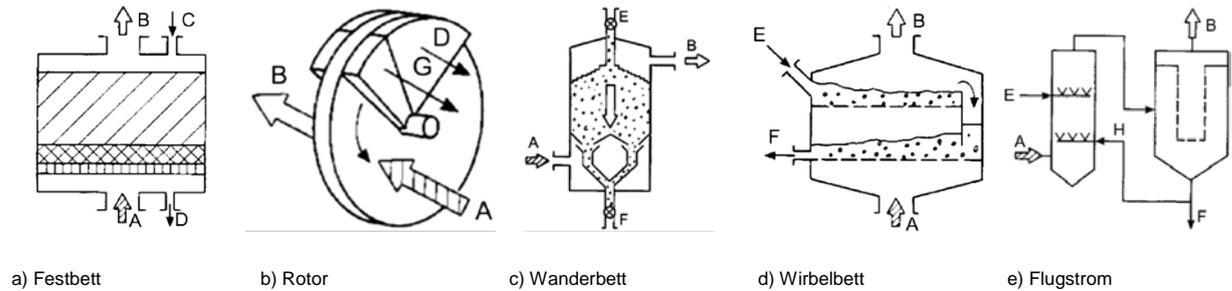


Abbildung 7: fünf prinzipielle Adsorberbauarten [9]

A = Rohgas; B = Reingas; C = Desorptionsmedium; D = Desorbat; E = Adsorbens, regeneriert; F = Adsorbens, beladen; G = Kühlmedium; H = Rezirkulat

Im Allgemeinen weisen die Sorbentien in der festen Phase eine geringe Abriebfestigkeit auf. Daher ist in technischen Sorptionsprozessen das Festbett beziehungsweise das bewegte Festbett, der Sorptionsrotor, die bevorzugte Umsetzungsvariante. Die Relativbewegung zwischen den Partikeln des Sorbens und zwischen dem Sorbens und der Umgebung wie bei den weiteren Varianten wird dabei häufig vermieden. Die Verfahren des Wanderbetts, Wirbelbetts und des Flugstroms stellen daher eine Nischenfunktion dar, die in bestimmten Spezialbereichen verwendet wird.

In Abbildung 8 ist eine Übersicht der Einsatzgebiete der verschiedenen Adsorberbauarten zu sehen. Darin wird nochmals das breite Einsatzgebiet des Festbettadsorbers ersichtlich. Zudem wird deutlich, dass die Adsorption ihre Vorteile gegenüber der Adsorption bei hohen Beladungen des Abluftstromes bei hohen Luftmengen hat.

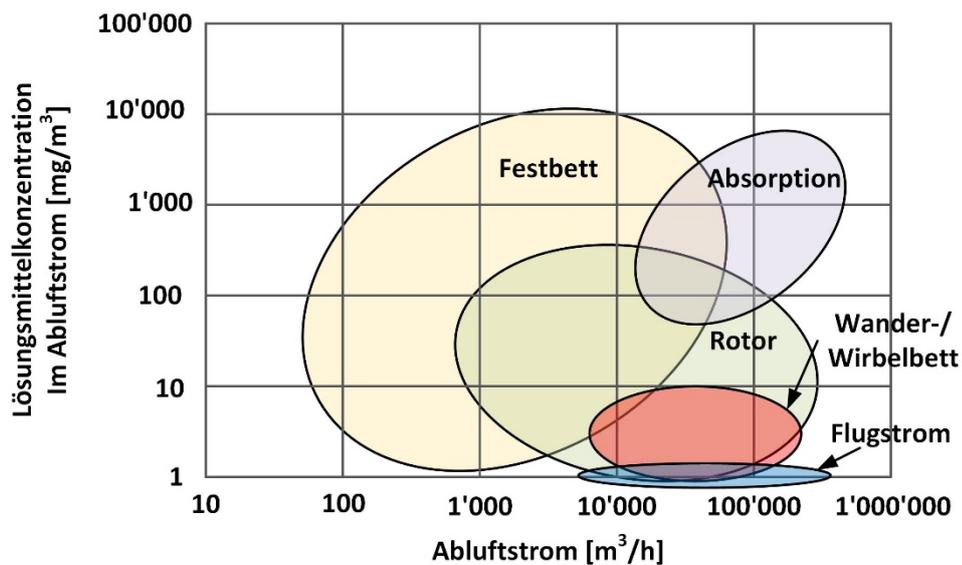


Abbildung 8: Einsatzgebiete von Abluftbehandlungsverfahren im Vergleich ([17], bearbeitet)

5.1. Betriebscharakteristika

5.1.1 Festbett

Die Bauart des Festbettadsorbers ist die am meisten verbreitete und wird in stehender oder liegender Form gebaut. Das Sorbens wird im Reaktor in der Regel in eine möglichst kompakte Schüttung gebracht, um im vorhandenen Volumen eine möglichst grosse Oberfläche zur Aufnahme des Sorptivs zu haben.

Der Adsorber wird zunächst am Eintritt des Fluidstroms beladen. Der Beladungsstand in einem Adsorber kann anhand der Durchbruchkurven aufgezeichnet werden (siehe Abbildung 9). Der Adsorber wird während des Beladungsvorgangs in drei Bereiche unterteilt. Im Verlauf des Adsorptionsvorgangs wandert die Massentransferzone durch den Adsorber und verdrängt die unbeladene Gleichgewichtszone. Die Form dieser Front hängt vor allem von der Isothermenform und der Kinetik ab: So wird die Durchbruchskurve mit der Zeit flacher, wenn die Isothermensteigung mit zunehmender Beladung steiler wird (siehe Abbildung 10, Fall B). Umgekehrt (im Fall A) wird die Kurve der Durchbruchskurve steiler. Der Einfluss der Kinetik zeigt sich bei steigender Hemmung des Stofftransports ebenfalls an einer Abflachung/Verbreiterung der Massentransferzone. Im umgekehrten Fall (sofortige Gleichgewichtseinstellung) geht die Kurve in Richtung Rechteckprofil [2].

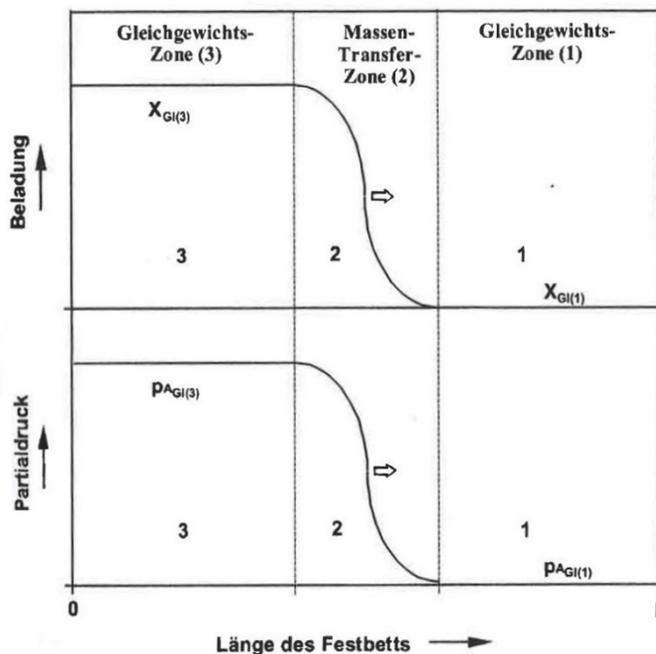


Abbildung 9: Konzentrations- und Beladungsprofil in einem Adsorber [2]

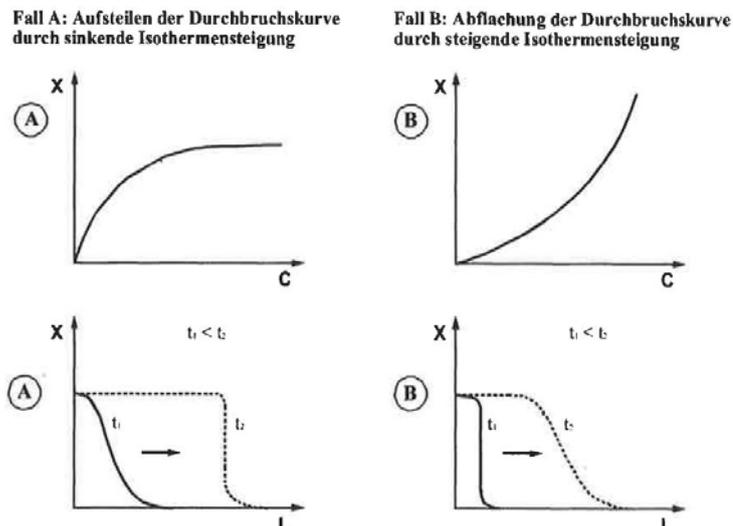


Abbildung 10: Verlauf der Durchbruchskurve anhand der Isothermensteigung [2]

Die Desorption von Festbettadsorbern erfolgt häufig im Gegenstrom gegenüber der Adsorption mit Stickstoff, Wasserstoff (jeweils TSA) oder auch durch Druckwechselverfahren (PSA). Der Desorptionsprozess kann deshalb nicht gleichzeitig wie die Adsorption ablaufen. Um Adsorptionsprozesse in kontinuierlichen Anlagen einzusetzen, müssen also mindestens zwei parallele Adsorptionskolonnen gebaut werden. Je nach Verfahren kann ein dritter Adsorber dazukommen. In Abbildung 11 ist an einem Beispiel der Silica GmbH ein typisches Verfahrensbild eines Zweibett-Adsorbers mit Wasserdampf-Desorption zu sehen. Der Adsorber A1 befindet sich im Adsorptionstakt, Adsorber A2 im Desorptionstakt.

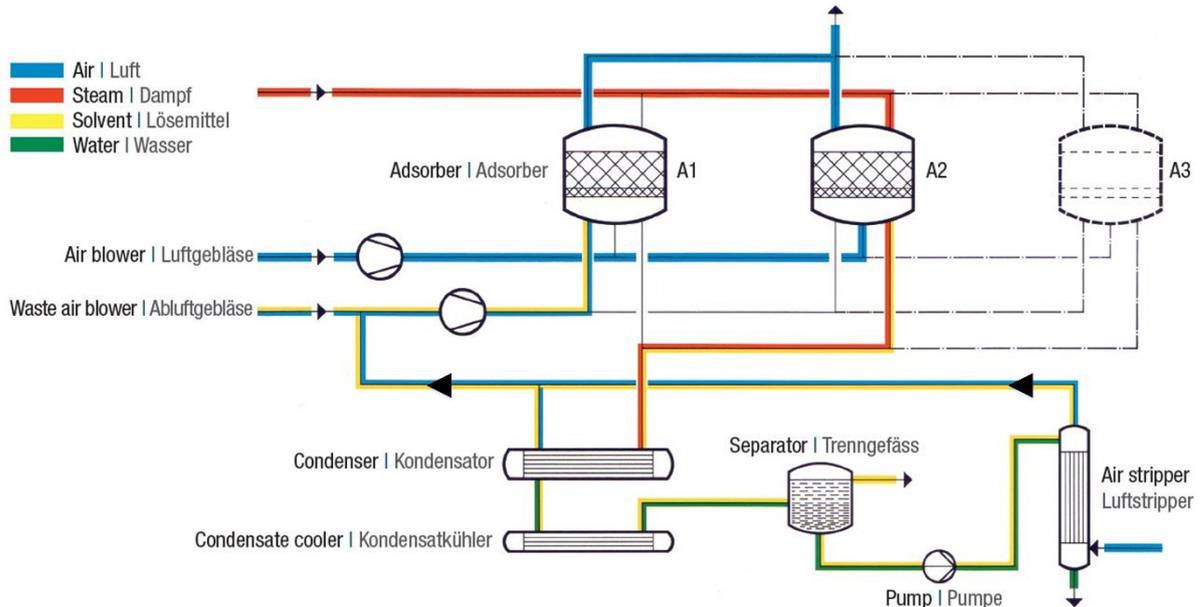


Abbildung 11: Fließbild einer Zweibett-Adsorber-Anlage mit Wasserdampf-Desorption [18]

Bei der Wasserdampf-Desorption wird das Sorptiv im Adsorber durch den Wasserdampf verdrängt, wodurch dieser am Sorbens zurückbleibt. Um den adsorbierten Dampf wieder aus dem Adsorber zu entfernen, muss dieser trockener Luft getrocknet und anschliessend gekühlt werden. Erst dann steht der Adsorber wieder zur Adsorption bereit. Der mit Lösungsmittel beladene Wasserdampf muss hier nach der Desorption mit zusätzlichen Apparaturen in einem Trennggefäss in eine wasserreiche und in eine lösungsmittelreiche Phase getrennt werden. Bei zunehmender Nachbehandlung des Wasserdampfs werden die Betriebs- und Investitionskosten nicht mehr von der eigentlichen Adsorptionsanlage dominiert. Daher macht es bei der Verwendung von wasserlöslichen Adsorptiven mehr Sinn, eine Heissgasdesorption mittels Stickstoff durchzuführen. Mit dem Verfahren der Stickstoff-Desorption fällt zudem der Trocknungsschritt nach dem Desorbieren weg, Nachteile sind jedoch die geringe Wärmekapazität von Stickstoff (was zu grösseren Massenströmen führt) und die geringere Desorptionsgeschwindigkeit [18].

Weiter kommen auch die Verfahren der Druckwechseladsorption in den Festbettadsorbern zum Einsatz. Weit verbreitet ist das PSA-Verfahren im Bereich der Luftzerlegung, wo sie in Konkurrenz zu kryogenen Anwendungen steht. Bei der kryogenen Luftzerlegung kommen auch TSA-Adsorber in einer Vorstufe zur H₂O und CO₂-Abscheidung zum Einsatz, bei der adsorptiven Luftzerlegung stellt das PSA-Verfahren die Hauptstufe dar. Die Adsorption findet bei Drücken von rund 3-6 bar(a) statt, desorbiert wird anschliessend im Bereich des Umgebungsdrucks. Umgekehrt funktioniert auch die Vakuum-Druckwechseladsorption: Adsorption bei Umgebungsdruck und Desorption bei etwa 100-300 mbar.

5.1.2 Rotor

Die Bauweise des Rotoradsorbers ist für hohe Volumenströme mit geringen Beladungen an Sorptiven geeignet. Im Vergleich zu Festbettadsorbern ist die Rotorbauweise eine technisch ausgereifte Lösung, welche einen kontinuierlichen Betrieb ohne Taktung ermöglicht und dadurch eine höhere Effizienz

erzielt. Wie in Abbildung 7 und Abbildung 12 zu sehen, besteht der Rotoradsorber aus drei Zonen: Adsorption, Desorption und Kühlung. Die drei Bereiche teilen sich etwa im Verhältnis 4:1:1 die Kreisfläche auf. Der Adsorber macht ungefähr 1 bis 5 Umdrehungen pro Stunde, da vor allem die Desorption mit der benötigten Aufheizzeit eine gewisse Zeit dauert. Die Drehzahl ist ein wichtiger Optimierungsparameter: bei zu hohen Drehzahlen wird der Rotor unvollständig regeneriert, bei zu tiefen Drehzahlen befinden sich die Segmente zu lange in der Adsorptionszone und es kommt zu einem Durchbruch.

Der Rotordurchmesser beträgt typischerweise 0.3-4 Meter. Dessen Tiefe hängt von der Massentransferzone ab, ist aber in der Regel kleiner als ein Meter. Ein wichtiges Einsatzgebiet von Rotoradsorbern ist die Aufkonzentrierung von Lösungsmitteln in die Desorptionsluft (um nachher einen Kondensator oder Brenner einzusetzen). Weitere Anwendungen für Rotorsysteme kommen in der Trocknungstechnik und in diversen Sparten der Umwelttechnik zum Einsatz.

Ein gutes Beispiel präsentiert die im deutschen Henstedt-Ulzburg ansässige FREY GmbH, welche Rotor-Adsorber zur Luftentfeuchtung herstellt und vertreibt. Als Adsorbens wird für diesen Vorgang ein D-MAX Silicagel des japanischen Herstellers Seibu Giken verwendet. In Abbildung 12 ist eine Darstellung eines solchen Luftentfeuchters (Funktionsweise RECUSORB DR) der FREY GmbH dargestellt. Im unteren Teil des Rotoradsorbers wird das Wasser in der Luft am Silicagel adsorbiert und die trockene Luft (gelb) verlässt die Anlage wieder. Danach kommt dieser befüllte Rotorabschnitt in die Gegenstrom-Desorptionszone, wo das Wasser durch warme Prozessluft ausgetrieben wird. Die Desorptionsluft wird hier direkt dem zu entfeuchtenden Produktstrom entzogen und zunächst zur Abkühlung des desorbierten Rotorabschnittes verwendet. Dies kann als eine Art Wärmerückgewinnung betrachtet werden, wodurch die Luft für den Desorptionsvorgang nicht mehr so stark erhitzt und entfeuchtet werden muss. Die FREY GmbH verwendet dieses Prinzipschema für eher kleinere Anlagen mit etwa 190 bis 600 m³/h Trockenluftstrom und einer entsprechenden Entfeuchtungsleistung von 0.5 bis 2.8 kg/h Wasser (bei 20 °C und 60 % rel. Feuchte). Für grössere Anlagen (bis zu einem Trockenluftstrom von 10'500 m³/h und einer Trocknungsleistung von 65 kg/h) wird für den Desorptionszyklus ein separater Luftstrom geführt, wodurch dieser nicht mehr von Produktstrom abgezweigt und ein zweiter Ventilator benötigt wird [19].

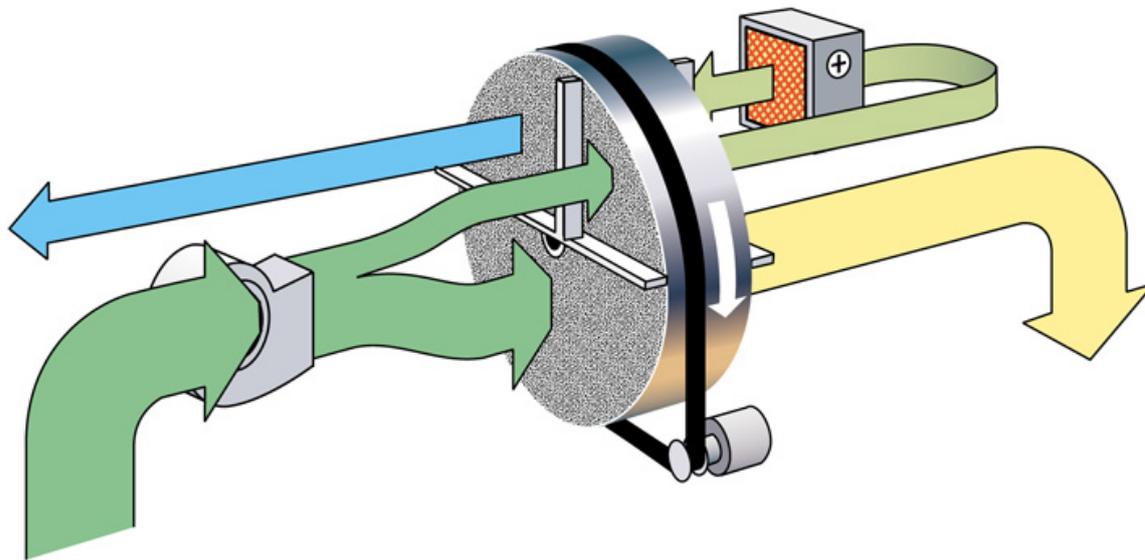


Abbildung 12: Prinzipschema eines Luftentfeuchters mittels Rotor-Adsorber der FREY GmbH [19]

5.1.3 Wanderbett

Die Reaktorbauart des Wanderbetts hat im Gegensatz zu den bisher erwähnten Bauarten keine feste Schüttung im Adsorber, das Adsorbens ist darin in Bewegung. Die einzelnen Adsorbens-Elemente sind aber immer noch in festem Kontakt zueinander und bewegen sich innerhalb des Adsorbers langsam nach unten. Durch die ständige Bewegung werden die Adsorbentien mechanisch belastet, wodurch sich

nur abriebfeste Adsorbentien wie zum Beispiel spezielle Aktivkohle und Adsorberharze für die Anwendung in Wanderbettadsorbern eignen.

Anlagen mit Wanderbettadsorbern werden in erster Linie zur Lösungsmittelrückgewinnung und die Abluftbehandlung von Verbrennungsanlagen eingesetzt. Die mit Lösungsmittel beladenen Adsorber können häufig mit einem TSA-Verfahren regeneriert werden. Im Gegensatz dazu können die Verbrennungsabfälle kaum regeneriert werden und das beladene Adsorbens wird häufig direkt in der vorhandenen Verbrennungsanlage verfeuert oder in eine Sondermülldeponie gegeben. Typische Volumenströme in Wanderbettadsorbern liegen im Bereich von 10'000 m³/h bis zu einigen 100'000 m³/h, die mit wenigen mg/m³ Lösungsmittel oder Schadstoffen beladen sind [2].

Als Beispiel ist in Abbildung 13 auf der linken Seite ein Gegenstromadsorber und zur rechten ein Querstromadsorber einer Müllverbrennungsanlage zu sehen. Der Gegenstromadsorber ist dabei in zweistufiger Bauweise gezeigt. Diese Anordnung entspricht einer Parallelschaltung von zwei Filterbetten und wurde gewählt, um den Aufbau einer zweiten Kolonne zu umgehen. Bei dieser Anordnung kommt eine weitere Schwierigkeit von Wanderbettadsorbern zum Vorschein: Die teilweise relativ eng geführten Systeme sind anfällig auf Verstopfungen, was bei der Wahl der Adsorbentien und der Vorkonditionierung der Luft zu beachten ist.

Auf der rechten Seite der Abbildung 13 ist ein Wanderbettvariante mit quer durchströmendem Reinigungsgas zu sehen. Darin rieselt das Adsorbens nach unten, während die Luft über Lochplatten durchströmen kann. Da die erste Schicht jeweils am stärksten beladen wird, muss dort die Geschwindigkeit des Adsorbens auch am höchsten sein [2].

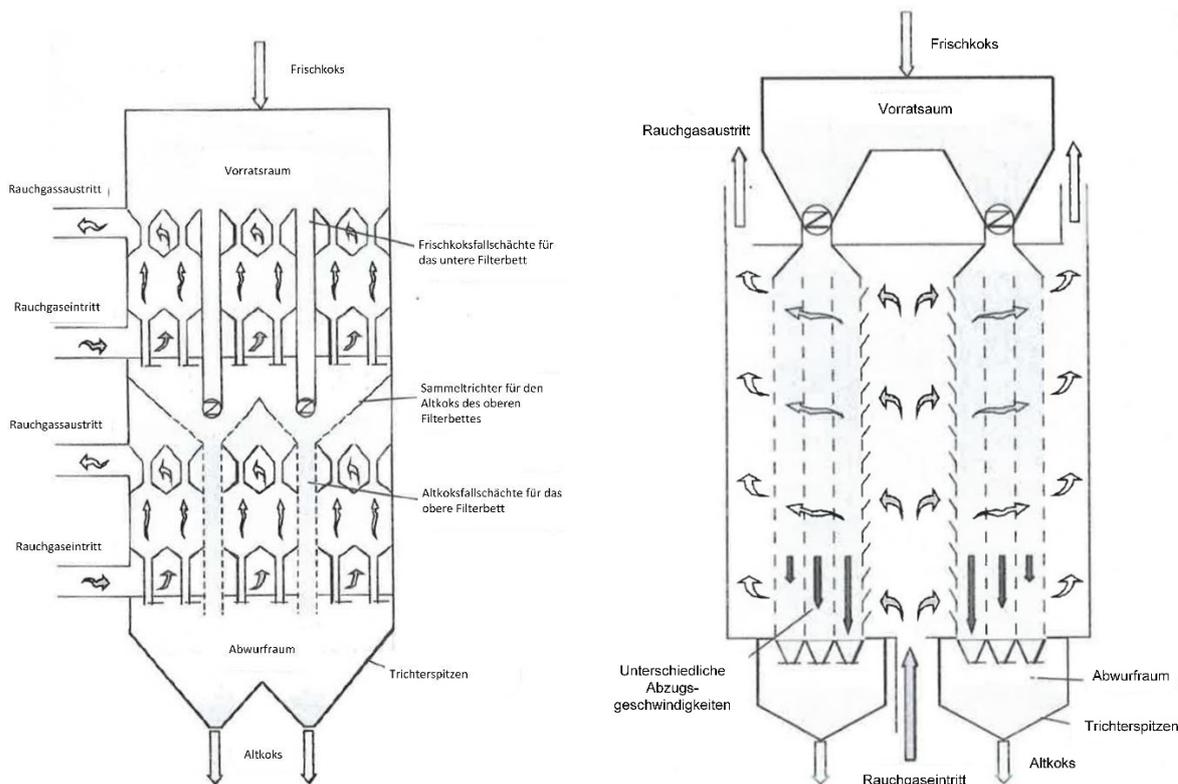


Abbildung 13: Vergleich zweier Wanderbettadsorber einer Müllverbrennungsanlage, welche auf eine Gegenstrom- und Querstrom-Durchströmung ausgelegt sind [20].

5.1.4 Wirbelbett

Die Bauart des Wirbelbettes ist derjenigen des Wanderbettes sehr ähnlich. Während sich im Wanderbett das Adsorbens senkrecht nach unten bewegt, wird es im Wirbelbett auf mehreren Stufen gehalten, wo es den Luftstrom vertikal passieren lässt. Das Adsorbens ist hier ständig in Bewegung und fällt am Rand der Stufe jeweils auf die nächste herunter. Dadurch sind die Probleme bezüglich dem Abrieb des Adsorbens auch bei dieser Bauart von grosser Bedeutung. Ebenso kommen die Wirbelbettadsorber grundsätzlich bei denselben Volumenströmen und Beladungen des Gastromes wie bei

Wanderbettadsorbern zum Einsatz [2].

In Abbildung 14 ist beispielhaft eine Anlage zur Lösungsmittelrückgewinnung zu sehen, welche als Kombination aus Wirbelbett und Wanderbett konstruiert wurde. Oben ist das mehrschichtige Wirbelbett zu sehen, wo die Adsorption des Lösungsmittels stattfindet. Gleich darunter ist der Desorptionstrakt als Wanderbett gestaltet. Darin findet eine typische Heissgas-Desorption mit Stickstoff mit ausgelagerter Lösungsmittelkondensation statt, ehe das regenerierte Adsorbens auf der linken Seite pneumatisch wieder nach oben gefördert wird [21].

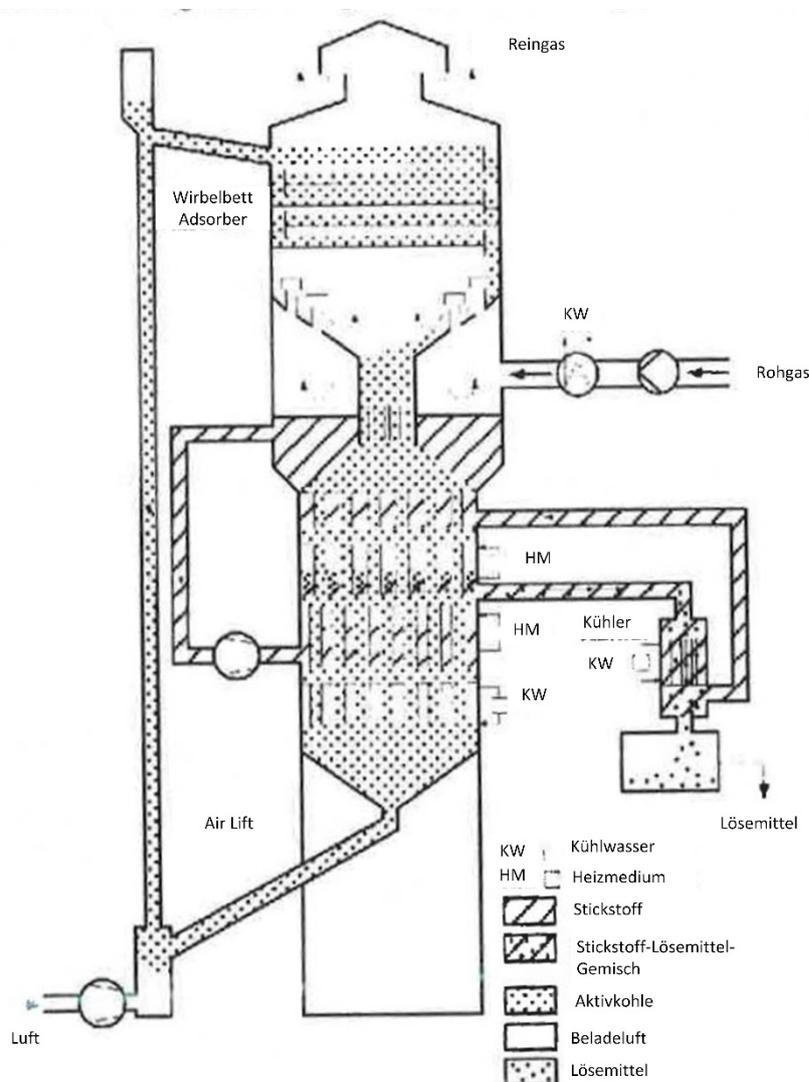


Abbildung 14: Kombination eines Wirbelbett-Wanderbett-Adsorbers zur Lösungsmittelrückgewinnung [21]

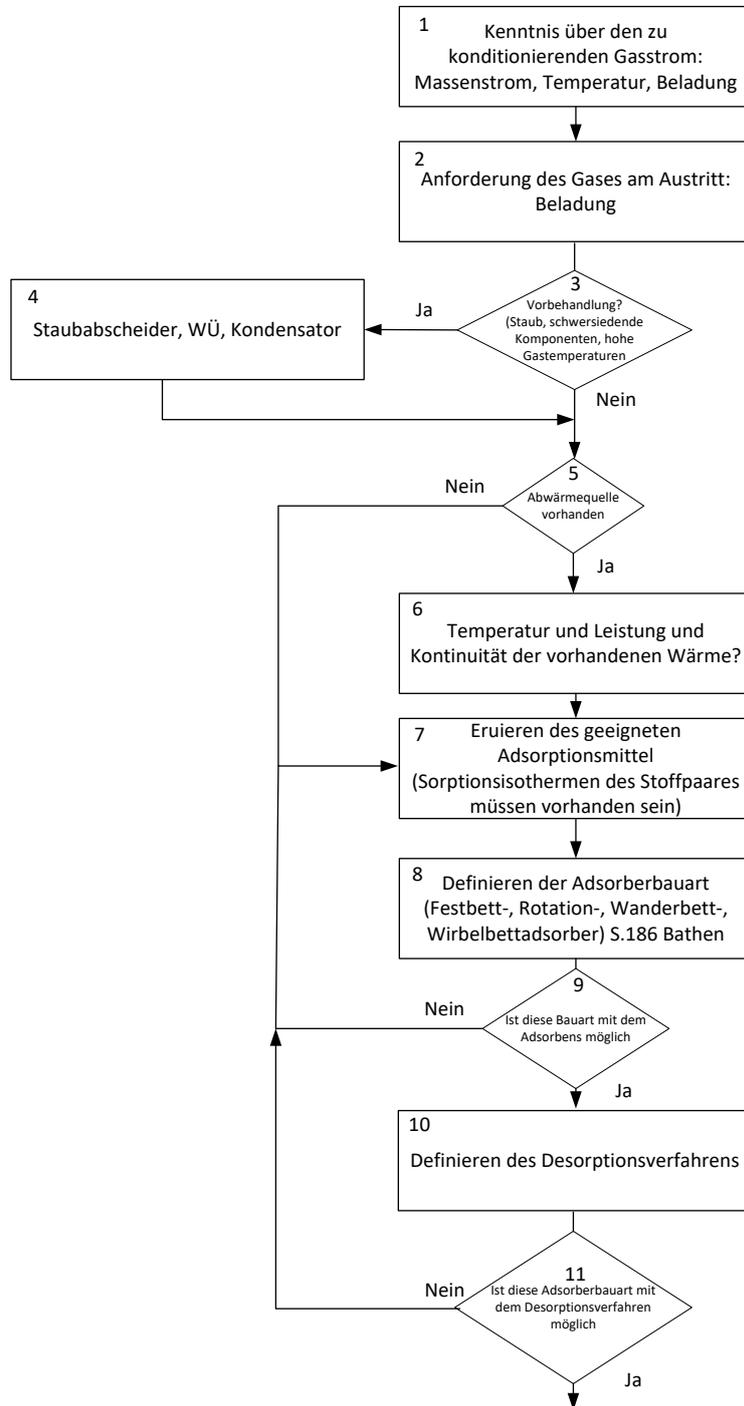
5.1.5 Flugstrom

Flugstromadsorber einerseits zur Abluftaufbereitung in Müllverbrennungsanlagen wie auch zur Verwertung von Fahrzeugschrotten, Aufbereitung von zinkhaltigen Reststoffen und weiteren spezifischen Anwendungen verwendet. Das Merkmal des Flugstromverfahrens besteht darin, dass kleine Adsorbenspartikel in das Rohgas eingebracht werden. Der Korndurchmesser bewegt sich typischerweise im Rahmen von 10 bis 100 μm . Durch diese kleinen Partikel wird eine hohe Kinetik des Adsorptionsvorganges erzeugt, was den grossen Vorteil dieser Verfahrensvariante darstellt. Die Adsorbenspartikel werden an einem Gewebefilter, den das Reingas passieren kann, wieder aus dem Gasstrom entfernt.

Grosse Nachteile dieser Systeme sind wiederum die mechanische Belastung des Adsorbers wie auch die aufwändige Regulierung des Prozesses.

6 Logik der Konzipierung

Abbildung 15 soll die Logik der Konzipierung eines Adsorptionsprozess graphisch anhand eines Entscheidungsbaumes darstellen. In Tabelle 6 ist eine grobe Beschreibung über die Teilprozesse zu finden.



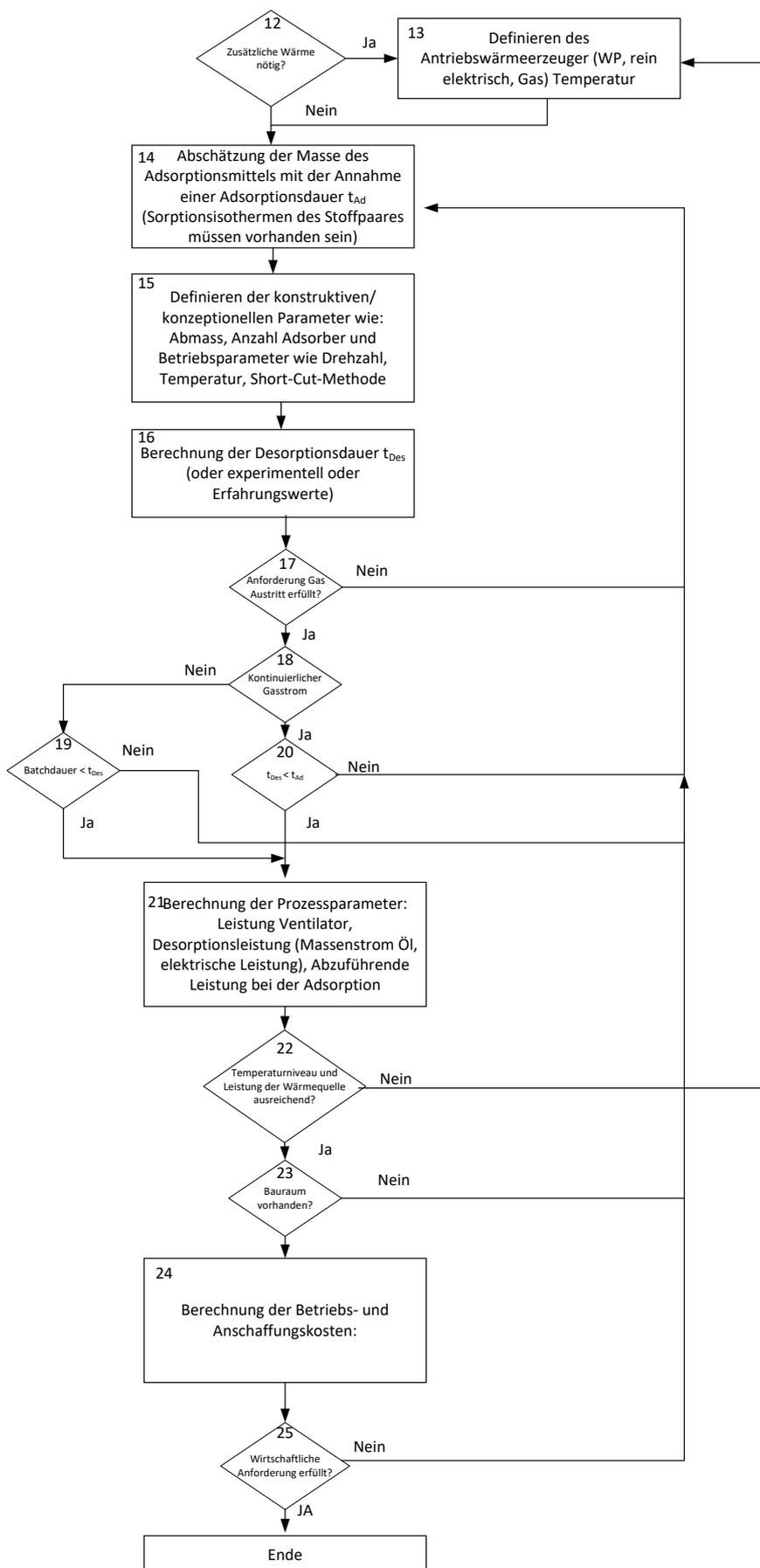


Abbildung 15: Entscheidungsbaum für die Auslegung eines Adsorptionsprozesses

Tabelle 6: grobe Beschreibung der Teilprozesse

Nr.:	Beschreibung:
1	Die Bedingungen des zu konditionierenden Gasstroms müssen bekannt sein. Es wird Angenommen, dass die Temperatur und die Moleküle der verschiedenen Komponenten homogen im Gasstrom verteilt sind
2	Die Anforderung über den Austritt des Gases müssen definiert werden. Es können auch mehrere Beladungen von unterschiedlichen Komponenten definiert werden
3	Staub, schwersiedende Komponenten und hohe Gastemperaturen können das Adsorbens beschädigen. Ist dies der Fall so muss der Gasstrom mittels Staubabscheider oder mittels Kondensator vorbehandelt werden.
4	Staubabscheider, Wärmeübertrager und Kondensatoren können zum Einsatz kommen
5	Ist eine Abwärmequellen vorhanden, welche für den Adsorptionsprozess geeignet sein könnte?
6	Wichtige Größen für den Adsorptionsprozess sind die Temperatur, Leistung und die Kontinuität der vorhandenen Abwärme.
7	Anhand vorhandenen Isothermen kann ein geeignetes Adsorbens bestimmt werden. Sind diese nicht vorhanden müssen die Isothermen durch Versuche generiert werden.
8	Definieren der Adsorberbauart siehe Abbildung 8
9	In diesem Schritt muss geprüft werden, ob die gewählte Adsorberbauart mit dem gewählten Adsorbens möglich ist. Ist dies nicht der Fall muss untersucht werden, ob eine Verwendung eines anderen Adsorbens möglich ist oder ob eine andere Adsorberbauart gewählt werden kann.
10	Definieren des Desorptionsverfahrens: DWS (PSA), TWS (TSA), KWS (CSA) oder deren Kombination.
11	Im nächsten Schritt muss geprüft werden, ob das gewählte Desorptionsverfahren mit der gewählten Adsorberbauart möglich ist. Ist dies nicht der Fall muss geprüft werden, ob ein anderes Adsorbens, eine andere Adsorberbauart oder ein anderes Desorptionsverfahren in Frage kommt.
12	Abhängig vom gewählten Desorptionsverfahren muss geprüft werden, ob zusätzliche Wärme benötigt wird.
13	Wir zusätzliche Wärme benötigt, so wird in diesem Schritt definiert, wie diese Wärme erzeugt wird. Wichtig ist dabei die Leistung und das Temperaturniveau des benötigten Wärmestroms.
14	Sind die Isothermen bekannt so kann die benötigte Masse abgeschätzt werden. Es wird dabei die Annahme Isotherme Adsorption getroffen. Sind die Daten für das vorhandene Stoffsystem nicht bekannt, muss auf Basis von Leitkomponenten geschätzt werden. Es empfiehlt sich, neben den Komponenten mit den grössten Anteilen auch die am schlechtesten adsorbierende Komponenten als Leitkomponente zu verwenden, um auf der sicheren Seite der Auslegung zu sein. Für die Abschätzung der Masse können Richtwerte für Adsorptionszeiten als Referenz genommen werden.
15	Anhand von Richtwerten kann für die jeweilige Adsorberbauart, die konstruktiven Parameter abgeschätzt werden.
16	Experimentelle Bestimmung am Laboraufbau oder Prozesssimulation der Adsorptions- und Desorptionsdauer. Anhand diesen Untersuchungen oder Simulationen kann überprüft werden, wie genau die Grobauslegung ist und anhand den gewonnen Erkenntnisse ein Scale-up gemacht werden.
17	Können die Anforderungen an den ausströmenden Gasstrom nicht erfüllt werden, sollte die Adsorbensmasse, konstruktive oder konzeptionelle Parameter geändert werden.
18	Fällt der zu konditionierende Gasstrom kontinuierlich oder diskontinuierlich an?
19	Mit der Batchdauer ist die Dauer gemeint, bis der Adsorptionsprozess wieder von vorne beginnen könnte.
20	Ist die Desorptionszeit länger als die Adsorptionszeit, sollte die Adsorbensmasse, konstruktive oder konzeptionelle Parameter geändert werden.
21	Werden alle Bedingungen erfüllt, so können die Prozessparameter der jeweiligen Adsorberbauarten berechnet werden.
22	Anhand der berechneten Parameter muss geprüft werden, ob die berechnete Leistung und das Temperaturniveau mit den definierten Antriebswärmeerzeuger oder der vorhandenen Abwärme gedeckt werden kann.

23	Der jeweilige Adsorber ist nun auf seine Anforderung ausgelegt und die Grösse kann berechnet werden. Nun kann geprüft werden, ob der Vorhandene Bauraum zur Verfügung steht oder nicht. Wenn der Bauraum nicht ausreicht, sollte die Adsorbensmasse, konstruktive oder konzeptionelle Parameter geändert werden..
24	Anhand den berechneten Betriebs- und Konstruktionsparameter können die Betriebs- und Anschaffungskosten berechnet werden.
25	Ist die wirtschaftliche Anforderung erfüllt so ist die Auslegung beendet.

7 Auslegung von Gasphasen-Adsorptionsprozessen

Das Ziel bei der Adsorberauslegung ist die Sicherstellung einer wirtschaftlichen Produktherstellung mit konstanter Produktqualität. Es gibt heute verschiedene Vorgehensweisen bei der Auslegung einer neuen Anlage oder einem Retrofit. Dies hängt von den Randbedingungen und Anforderungen an den Prozess sowie vom Detailierungsgrad bei den Auslegungsberechnungen ab.

Im Folgenden wird die in der Industrie häufig umgesetzte Methodik zur Auslegung einer Adsorptionsanlage aufgezeigt, Aspekte der Konzeptionierung erläutert und die einzelnen Auslegungsverfahren behandelt.

7.1. Methodik

Im Vergleich zu anderen Trennverfahren wie Destillation, Absorption oder der Membrantechnik ist die Adsorption aufgrund von instationären Stoff- und Wärmeaustauschvorgängen ein vergleichsweise komplexes und noch sehr empirisches Trennverfahren. Der experimentelle Aufwand bei Prozessentwicklungen und bei der Wahl der geeigneten Adsorbentien ist relativ hoch [22]. Experimente mit realen Stoffgemischen sind unabdingbar, da häufig keine prozessspezifischen Daten vorliegen.

Die grundlegende Vorgehensweise bei der Auslegung wird in der Abbildung 16 schematisch gezeigt. Der Auslegung vorangelernt ist die Konzeption. Sie beinhaltet die Festlegung der Prozessbedingungen und die Wahl des Adsorbentyps und des geeigneten Adsorbens sowie der Beschaffung von Gleichgewichts-, Kinetik- und Stoffdaten. In dieser Phase müssen verschiedene Lösungsvarianten hinsichtlich den genannten Punkten untersucht und verglichen werden, worauf dann die Wahl oder Optimierung des Prozesses anschliesst. Dabei erhöht das Nichtexistieren einer fertigen Problemlösung oder Anlage den Aufwand für die Beschaffung der Daten für das verwendete Stoffsystem erheblich. Bisherige Grundlagenforschung zufolge (s. Kapitel 7.10) existiert für die Konzeptionsphase auch keine softwarebasierte Unterstützung, welche den experimentellen Aufwand und die Kosten stark reduzieren würde. Auf die zu berücksichtigenden Aspekte in der Konzeption geht das Kapitel 7 ein.

In Abhängigkeit davon, ob die Daten der mit dem vorgesehenen Stoffsystem betriebenen Anlage bekannt sind oder nicht, sind zwei Verfahren in der industriellen Praxis anzutreffen. Falls die Daten nicht vorliegen, kommen die weit verbreiteten *Short-Cut-Verfahren* zur Anwendung, welche eine erste Grobauslegung ermöglichen. Sind bereits ähnliche Anlagen in anderem Massstab in der Industrie oder im Labor vorhanden, wird häufig auf das *Scale-up-Verfahren* zurückgegriffen. Zunehmend werden die Adsorber auch mit Simulationsprogrammen dimensioniert, wobei diese Softwarelösungen häufig bei bereits festgelegten Systemkonzepten oder betriebenen Anlagen zur Prozessoptimierung eingesetzt werden.

Die betrachteten Auslegungsverfahren unterscheiden sich in ihrem Aufwand hinsichtlich Berechnung und experimenteller Untersuchung. Nicht selten ist die Auslegung sehr aufwendig, insbesondere wenn es sich um eine Neuanlage handelt und die Daten gar zu Adsorbentien nicht vorhanden sind. So müssen zuerst in der Konzeptionsphase die geeignetsten Adsorptionsmaterialien evaluiert werden mit Bestimmung der Adsorptionsisothermen und anderen Stoffdaten, gefolgt von der mathematischen Modellierung der Adsorption und den Durchbruchexperimenten zur Untersuchung des dynamischen Verhaltens [23].

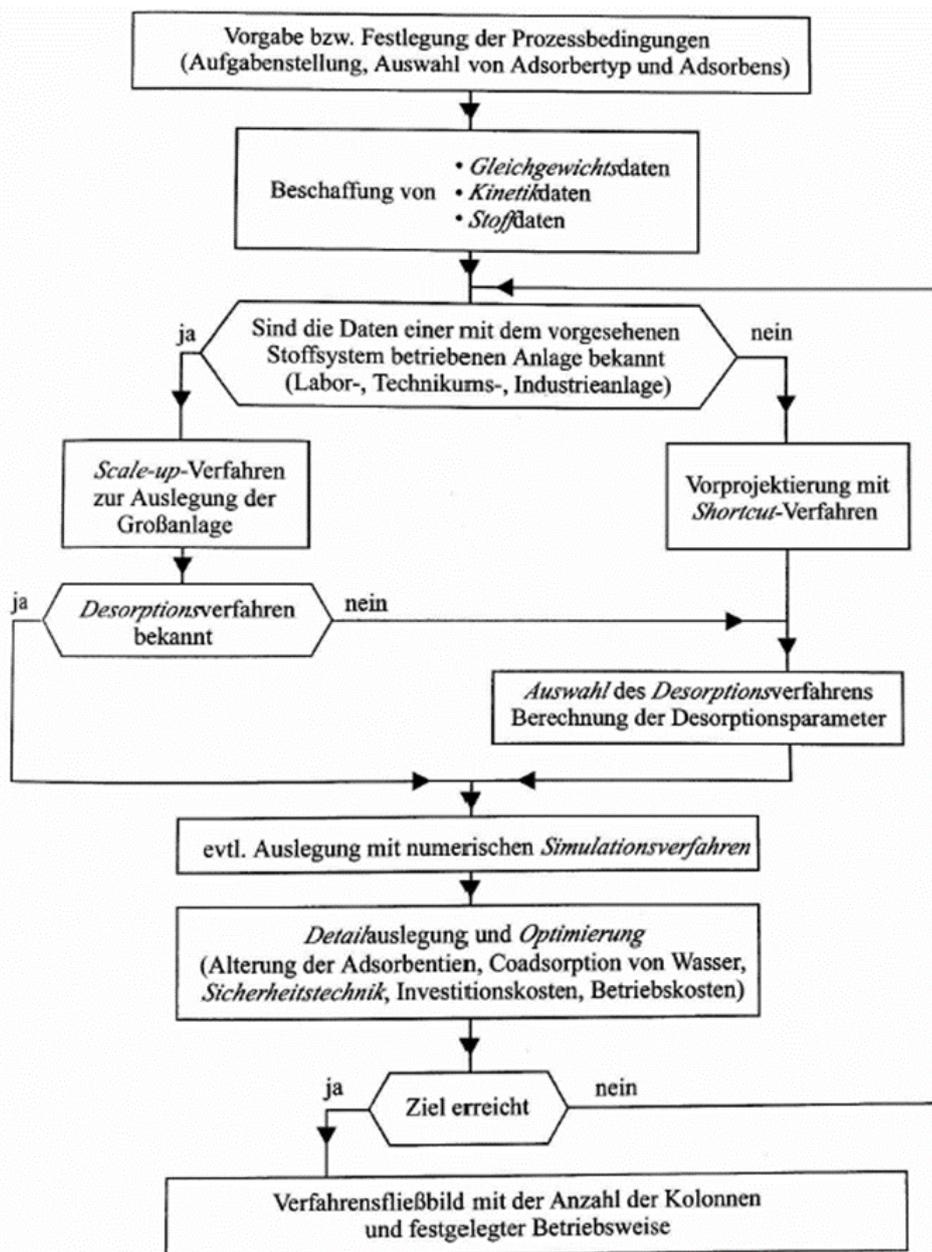


Abbildung 16: Vorgehensweise bei der Auslegung von Gasphasen-Adsorptionsanlagen [24]

7.2. Aspekte der Konzeption

Hinsichtlich der Konzeption einer neuen Anlage sind gemäss A. Schönbacher [24] die unten aufgeführten Randbedingungen abzuklären:

- behandeltes Rohgas: Volumenstrom, Gesamtdruck, chemische Zusammensetzung, Eintrittstemperatur
- gewünschte Produktreinheit des Reingases und/oder des Desorbats
- Weiterverwendung des Desorbats
- Wärmerückgewinnung zwischen Adsorption und Desorption
- Suche nach fertigen Problemlösungen

Falls keine fertigen Problemlösungen existieren, muss abgeklärt werden, welche Adsorbentien und Prozessrahmenbedingungen in Frage kommen. Des Weiteren sind unterschiedliche Lösungsvarianten zu untersuchen und vor allem Gleichgewichts-, Kinetik- und Stoffdaten beschafft werden. Auch ist das

Regenerationsverfahren zu wählen, falls es noch nicht über die Randbedingungen definiert ist. Bei einer Optimierung des Adsorptionsprozesses gehören der Energieverbrauch, die Investitions- und Betriebskosten ebenfalls zu den wichtigen Gesichtspunkten. Dabei zählen Ausbeute, die Lebensdauer der Anlage sowie die Sicherstellung einer kontinuierlichen Produktreinheit zu den primären Einflussgrößen.

7.3. Charakteristik von Gasphasenadsorption

Adsorptionsprozesse laufen in Gas- und Flüssigphase grundsätzlich gleich ab. Für eine optimale Modellierung der Prozesse hinsichtlich Aufwand und Genauigkeit werden Vereinfachungen für Gas- und Flüssigphase getroffen [24]. Charakteristische Punkte für die Gasphasenadsorption sind:

- | | |
|--------------------------|---|
| Reaktionswärme | <ul style="list-style-type: none"> • Niedrige Wärmekapazität und hohe Adsorptionseenthalpien • Nebst Massenbilanzen auch Energiebilanzen erforderlich |
| Druckabhängigkeit | <ul style="list-style-type: none"> • Zustandsgleichungen und somit Volumenstrom davon abhängig • Einfluss auf das Adsorptionsgleichgewicht |
| Kinetik | <ul style="list-style-type: none"> • Wesentlich geringerer Einfluss als Isothermen • Modellierung wenig aussagekräftig aufgrund von ungenauen Isothermendaten |

7.4. Systemgrenzen

Für die Anwendung der Short-Cut-Methoden und somit die Modellierung des Adsorptionsprozesses werden hier Systemgrenzen, welche für die Bilanzierungen verwendet werden, definiert. Die Bilanzräume für einen Festbettadsorber sind nach der Definition von D. Bathen unten aufgeführt und in Abbildung 17 grafisch erklärt.

1. Adsorberkolonne: Festbett der Länge L und Querschnitt A
2. Volumenelemente der Kolonne: n zylinderförmige Elemente der Dicke dz und Querschnitt A
3. Einzelkörner: kugelförmig mit dem Durchmesser d_p
4. Volumenelemente in den Einzelkörnern: schalenförmig der Dicke dr

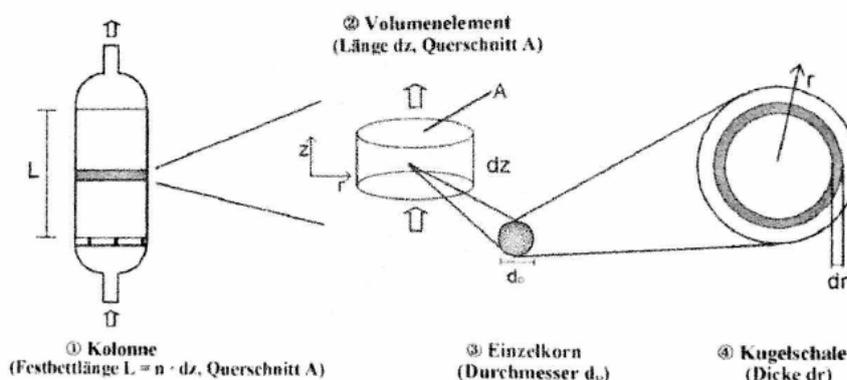


Abbildung 17: Bilanzierung der Modellierung [2]

7.5. Short-Cut-Methoden

Mit Short-Cut-Verfahren werden Durchbruchskurven näherungsweise berechnet. Die Methoden basieren auf verschiedenen physikalischen Modellen, die das Adsorberverhalten bezüglich

Gleichgewicht und Kinetik beschreiben. Die Modellierung kann dabei über drei Ansätze durchgeführt werden: Gleichgewichts-, Kinetik- und Zellenmodelle. Die Systeme sind auch zwischen isothermen und nicht-isothermen Systemen sowie zwischen Ein- und Mehrkomponentensystemen zu differenzieren.

Bei der Modellierung des Prozesses wird konkret das dynamische Verhalten von vier Variablen bestimmt:

- Beladung des Adsorbens
- Konzentrationen der Adsorptive in der fluiden Phase
- Temperatur des Adsorbat
- Temperatur der fluiden Phase

Im Fall von Mehrkomponenten-Systemen sind für jedes Adsorptiv die Konzentrationen in der adsorbierten und der fluiden Phase zu berechnen, weshalb nebst den zwei Variablen für die Phasentemperaturen zwei weitere Variablen pro Adsorptiv hinzukommen. Die Komplexität und Dynamik des Adsorptionsprozesses erhöht sich mit zunehmender Anzahl der Komponenten im behandelten Gasstrom. Oft kann mit definierten Leitkomponenten oder fluidcharakteristischen Annahmen die Komplexität minimiert werden.

7.5.1 Gleichgewichtsmethoden

Für dieses Verfahren wird ein *stoffliches* oder *stoffliches und thermisches* Gleichgewicht zwischen Adsorptiv in der Gasphase und dem Adsorbens bzw. dem Feststoff vorausgesetzt. Als Ausgangsdaten sind neben Stoff- und Betriebsdaten auch Gleichgewichtsdaten zu berücksichtigen, welche für die jeweilige Adsorbens-Adsorptiv-Paarung experimentell bestimmt werden muss [25]. Auf Grund der auftretenden Reaktionswärme in Gasphasenprozessen sind neben Stoffbilanzen auch Energiebilanzen notwendig. Unter bestimmten experimentellen Bedingungen können die Wärmeeinflüsse aber auch vernachlässigt werden und mit isothermen Modellen gerechnet werden [26].

7.5.2 Kinetikmethoden

Bei der Wahl des geeigneten Auslegungsverfahrens ist zu entscheiden, ob ein Gleichgewichtsmodell oder ein wesentlich aufwendigeres Kinetikmodell verwendet werden soll. Für die Kinetikmodelle sind zusätzlich Kinetikdaten zu berücksichtigen. Allgemeine Kriterien hierfür sind heute noch wenig vorhanden, weshalb die Bestimmung der kinetischen Parameter auf Experimente beschränkt ist. So wird untersucht, welche Stofftransportlimitierungen welchen Einfluss auf das Adsorberverhalten haben. Die Ad-/Desorptionsgeschwindigkeit ist von den gekoppelten Stoff- und Wärmetransportvorgängen bzw. von den Stoff- und Wärmetransportwiderständen abhängig. Der langsamste Transportvorgang bzw. der grösste Transportwiderstand ist dabei geschwindigkeitsbestimmend. Diese Vorgänge basieren auf Einzelkorn- und Festbettmodellen für Einkomponenten- und Mehrkomponenten-Adsorption, für dessen weitere Erläuterung auf die Literatur von A. Schönbacher verwiesen wird.

7.5.3 Zellenmodelle

Bei diesem Modellansatz wird die Adsorberkolonne in n gleiche Zellen oder Trennstufen unterteilt und für jede Zelle ein Phasengleichgewicht angenommen und jeweils die Bilanzgleichungen gelöst. Für Einzelkomponentensysteme ist dieses Modell zur Beschreibung der Adsorption gut geeignet. Bei Mehrkomponenten muss für jedes Adsorptiv eine separate Reihe von Stufen definiert werden, was in einem hohen Rechenaufwand resultiert.

7.6. Scale-up-Methoden

Im Vergleich zu Short-Cut-Methoden sind die Scale-up-Methoden die praktischeren Verfahren, welche in der Industrie häufig für Adsorberauslegungen angewendet und auch weiter ausgearbeitet werden [27] und häufig auf Messungen an kleineren, geometrisch ähnlichen Laboradsorbern basieren [28]. Dabei werden in einem ersten Schritt die Laboradsorber näherungsweise ausgelegt und betrieben. Während

des Betriebs werden Konzentrations- und Temperaturprofile beispielsweise im Festbett oder Konzentrations- und Temperaturverläufe am Adsorberaustritt gemessen. Darauf folgt die Auslegung mit dem Scale-up-Verfahren. Wichtig ist bei der Grossanlage, dass dieselbe Adsorptivkonzentration, derselbe Partikeldurchmesser und die gleichen effektiven Strömungsgeschwindigkeiten wie im Laborprozess vorhanden sind.

7.7. Numerische Simulationsverfahren

Bei der numerischen Modellierung des Adsorptionsprozesses werden die erwähnten drei Ansätze verwendet. In der Industrie erfolgt die Simulation und Auslegung oft noch auf Gleichgewichtsmodellen. Sind exaktere Dimensionierungen und höhere Wirtschaftlichkeit gefragt, kommen vermehrt Zellenmodelle und kinetische Modelle zum Einsatz. Jedoch sind diese Simulationen praktisch nur in der Dimensionierungsphase im Einsatz, dies nachdem das Systemkonzept bereits festgelegt wurde.

7.8. Detailauslegung

Verschiedene Aspekte sind zusätzlich bei der Detailauslegung zu beachten. So muss beispielsweise die Alterung der Adsorbentien berücksichtigt sein, und der Adsorber entsprechend überdimensioniert werden. Andererseits dürfen sicherheitstechnische Aspekte, wie die Bildung von Hot Spots, oder Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen hinsichtlich minimaler Trennkosten nicht ausgelassen werden. Eine Übersicht über die zu beachtenden Punkte fasst D. Bathen zusammen [29].

- Alterung Adsorbentien
- Reaktivierung von Adsorbentien
- Coadsorption durch Wasser
- Mehrstufige Adsorptionsprozesse
- Druckverlust und Leerrohrgeschwindigkeit
- Regeneration bzw. Desorptionsverfahren
- Sicherheit
- Wirtschaftlichkeit bzw. minimale Trennkosten

7.9. Erfahrungswerte

Als Anhaltspunkte bei der Auslegung von Adsorptionsprozessen dienen häufig Erfahrungswerte aus der Industrie, welche aber für den jeweiligen Fall zu überprüfen sind. Folgende allgemeine Hinweise sind zu beachten [29]:

- | | |
|---------------------------------|--|
| Stromführung | <ul style="list-style-type: none">• abhängig von Qualitätskriterien• für hohe Reinheiten Gegenstromführung von Adsorption und Desorption empfehlenswert |
| Anströmgeschwindigkeiten | <ul style="list-style-type: none">• so zu wählen, damit Festbett nicht gelockert/fluidisiert wird• sicherheitsbedingte Auslegungsgrenze: <50% des Lockerungspunktes |
| Thermodynamische Daten | <ul style="list-style-type: none">• Qualität der zur Verfügung stehenden Isothermen meist unzureichend• Daten beinhalten meist nur statische Werte im mittleren bis hohen Konzentrationsbereich, nur geringe Aussage über dynamisches Verhalten• Vorausberechnung ohne Messdaten zurzeit nicht möglich |

Technische Daten	<ul style="list-style-type: none"> • charakteristische Daten für die jeweiligen Reaktorbauarten wie unter anderem Geometrie, Aufkonzentrierung, Zeit-Taktung und Regenerationsbedingungen
Sicherheit	<ul style="list-style-type: none"> • gleiche gesetzliche Vorschriften wie für alle verfahrenstechnischen Anlagen • je nach Prozess auch Explosionsschutzrichtlinien und Regelungen für brennbare Flüssigkeiten
Energierückgewinnung	<ul style="list-style-type: none"> • geringes Potenzial, anfallende Energie nur auf mässigem Temperaturniveau • Nutzung Kompressionswärme zur Vorwärmung des Desorptionsgases • Aufbereitung des Kondensats bei Wasserdampfdesorption als Kesselspeisewasser im Dampferzeuger • Kreislaufführung des Desorptionsgases bei TSA-Prozessen

7.10. Energieoptimierung

Das mittel- und langfristig übergeordnete Ziel im Projekt SYSKON ist es, Energieeffizienzen zu erhöhen und einen Beitrag zur Energiestrategie 2050 zu leisten. Das Potenzial zur energetischen Optimierung von Sorptionsprozessen ist äusserst hoch, wie die nachfolgend erläuterten Beispiele aus der Forschung und Industrie aufzeigen.

Als erstes Anwendungsbeispiel für die Erhöhung der Energieeffizienz dient die kryogene Luftzerlegung. Die kryogene Destillation ist derzeit das meist angewendete Verfahren zur Produktion von Sauerstoff und Stickstoff im Tonnage-Massstab. Sie stellt allerdings ein teures und energieintensives Verfahren dar. Zur Vorreinigung von Luft bei der kryogenen Destillation kommt häufig das herkömmliche Verfahren des Druckwechsel-Adsorptionsprozesses (PSA) zur Anwendung. Mit diesem Verfahren werden CO₂, Wasser und Kohlenwasserstoffe, welche in kleinen Konzentrationen vorkommen, aus der Luft entfernt. Dadurch wird verhindert, dass sie auskondensieren, einfrieren und die Kolonne blockieren. Wright et al. [6] vergleichen in ihrer Arbeit diesen konventionellen Prozess mit dem Temperatur-Druckwechsel-Adsorptionsprozess (TPSA), einer Kombination aus Druckwechsel und Temperaturwechsel-Verfahren. Nach einer Modellierung, nachfolgenden Simulation und Messungen zur Validierung der Ergebnisse konnte der Energieverbrauch durch das TPSA-Verfahren um bis zu 60% reduziert werden. Durch die zusätzliche Druckabsenkung konnte die Desorptionstemperatur unter 150°C gehalten werden, welche bei reiner TSA sonst im Bereich von 200-300°C gelegen hat. Dadurch konnten ebenfalls die Wärmeverluste deutlich reduziert werden. Die Arbeit von Wright et al. machte deutlich, dass industrielle Ad- und Desorptionsprozesse einem komplexen Zusammenspiel zahlreicher Parameter unterliegen und durch entsprechende Optimierung der Energieverbrauch deutlich gesenkt werden kann.

In einer anderen Arbeit über die Optimierung eines bestehenden industriellen Sorptionsprozesses führen Yousefi et al. [30] folgende Erkenntnisse auf. In geringen Konzentrationen vorliegendes Mercaptan soll aus Erdgas in einer Erdgas-Raffinerie abgetrennt werden. Diese Gruppe von Schwefelverbindungen kann Korrosionsschäden an Apparaten und bei Austritt Umweltschäden verursachen. Dieser Trennprozess erfolgt derzeit mittels Temperatur-Druckwechsel-Adsorption (TPSA). Das gereinigte Gas darf eine Mercaptan-Konzentration von maximal 15 vppm aufweisen («Standard level»). Die Modellierung und Simulation des Prozesses der Temperatur-Druckwechsel-Sorption wurde mit den Messwerten der Anlage verglichen. Es stellte sich heraus, dass der Prozess mit einer hohen Genauigkeit von 92-99% Übereinstimmung wiedergegeben werden konnte, was die Grundlage für dessen Optimierung darstellte. Eine Analyse des Prozesses hat ergeben, dass die Anlage nicht optimal ausgelegt ist und bezüglich der Mercaptan-Adsorption ineffizient betrieben wird. Auf Grund dieser Analyse und einer Simulation der Sensitivitäten schlagen die Autoren vor, den Gasvolumenstrom bei der Desorption von 0.35 kmol/s auf 0.2 kmol/s zu senken. Der Desorptionsdruck muss dadurch von 64 bar nicht mehr auf 21 bar, sondern nur noch auf 27 bar gesenkt werden und statt der 310°C ist bei der Desorption nur noch eine Temperatur von 225°C nötig.

Das letzte Beispiel der thermischen Energiespeicherung auf Basis eines Sorptionsprozesses verdeutlicht das Potenzial zur Optimierung industrieller Adsorptionsprozesse in der Konzeptionsphase weiter. Die Arbeit von B. Mette [31] beinhaltet die Entwicklung eines Reaktordesigns und die Erarbeitung einer Reaktionsführung für einen in einer offenen Prozessführung betriebenen thermochemischen Energiespeicher, der als saisonaler Energiespeicher in einer solaren Kombianlage eingesetzt wird. Verschiedene Reaktorbauarten wurden analysiert und für den betrachteten Einsatzbereich bewertet. Es konnte gezeigt werden, dass die Festbett- und Wanderbettadsorber sehr effiziente Bauarten für das entwickelte Reaktordesign und das Verfahrenskonzept sind. Weiter wurde erkannt, dass das Reaktionsverhalten des Sorptionsmaterials die Effizienz des Adsorptionsprozesses stark beeinflusst und aufgrund dieser Eigenschaft der Reaktorbauart und Betriebsweise entsprechend zu wählen ist.

Die aufgezeigten Beispiele verdeutlichen, dass durch bessere Gestaltung von Sorptionsprozessen Energieeffizienzen von industriellen Adsorptionssystemen erhöht werden können. Auch wird verständlich, dass die Abstimmung der Reaktorbauart und der Prozessführung auf die Charakteristika der Adsorptiv-Adsorbens-Paarung eine hohe Bedeutung in der Verfahrensentwicklung hat. Jedoch wurden in bisherigen Forschungsarbeiten einseitig fast ausschliesslich Gesamtsysteme untersucht und optimiert, welche auf bereits gewählten Konzepten basieren. Andererseits wurden lediglich einzelne Aspekte wie Sorptionsisothermen, Sorptionskinetik, Sorbensoptimierung und -funktionalisierung betrachtet.

Mit Hilfe der zu entwickelnden Design-Software soll der Ansatz verfolgt werden, das energetische und ökonomische Optimum des integralen Prozessdesigns bereits in der Konzeptionsphase zu finden. Durch die vorangehende systematische Konzipierung kann für die Aufgabe schon früh die passendste Materialpaarung und das für den betrachteten Einsatzbereich effizienteste Reaktordesign gewählt werden.

8 Software zur Simulation von Sorptionsprozessen

Das Projekt SYSKON fokussiert sich auf industrielle Sorptionsprozesse ausschliesslich aus der Gasphase. Entsprechend wird auch an dieser Stelle nur auf Software eingegangen, welche Sorption aus der Gasphase berechnen können. Im Abschnitt 8.1 werden kommerziell verfügbare Simulationsumgebungen vorgestellt, welche sowohl Ad- als auch Desorptionsprozesse abbilden können. Der Fokus liegt auf industriellen Anwendungen mit klassischen null- und eindimensionalen Modellierungsansätzen. Auf die Modellierungsumgebung Modelica® wird in Abschnitt 8.2 eingegangen. Im Abschnitt 8.3 werden weitere zum Teil frei verfügbare Tools aufgelistet, die zur Untersuchung von Teilaspekten und/oder Unterstützung des Auslegeprozesses hilfreich sein können. Simulationen auf molekularer Ebene sind eher im akademischen Umfeld bzw. in der Grundlagenforschung angesiedelt und werden an dieser Stelle nicht behandelt.

8.1. Kommerzielle Simulationsumgebungen zur Berechnung industriell relevanter Ad-/Desorptionsprozesse

Im Rahmen einer Internetstudie konnten die folgenden kommerziell verfügbaren Simulationsumgebungen zur Berechnung und Auslegung von Ad- und Desorptionsprozessen eruiert werden (ohne Anspruch auf Vollständigkeit):

- Aspen®
- gPROMS®
- ProSim DAC®

Aufgrund der Produktbeschreibungen ist der Funktionalitätsumfang zur Simulation des eigentlichen Sorptionsprozesses bei allen drei vergleichbar. Bei allen Anbietern werden nur Modelle für Festbettadsorber bereitgestellt. Die Plattformen Aspen® und gPROMS® sind Simulationsumgebungen mit umfangreichen Bibliotheken. Die Modelle für die Sorptionsprozesse sind jeweils in einer eigenen Bibliothek implementiert. Durch diesen Ansatz lassen sich Modelle aus verschiedenen Bibliotheken kombinieren und ermöglichen so den Aufbau von Gesamtanlagenmodellen mit mehreren Adsorbent, Pumpen, Ventilen etc. Das Gesamtmodell wird in einem übersichtlichen Fließbild dargestellt. Dem gegenüber beschränkt sich bei ProSim DAC die Simulation auf den eigentlichen Adsorber, wobei sich die Fließbilderstellung auf Zu- bzw. Abflüsse beschränkt. Alle Simulationsprogramme haben gemeinsam, dass nur Festbettadsorber simuliert werden können und die Software den Anwender nur in der Auslegung mit Berechnungen unterstützt. Zwar kann das Prozessschema beliebig definiert werden, jedoch wird die Konzipierung des Prozesses nicht methodisch unterstützt und basiert auf Erfahrungswerten und Intuition des Anwenders. Die Beurteilung der Prozessgüte ist somit abhängig davon, wie viele Designvarianten der Anwender erstellt und miteinander vergleicht.

Nachfolgend werden die oben erwähnten Produkte etwas näher beschrieben. Bei dieser Übersicht handelt es sich nicht um eine eigentliche Software-Evaluation. Die Beschreibungen basieren auf Produktprospekten, Tutorials, Anwender-Manuals (wo vorhanden) sowie auf den Websites veröffentlichten Informationen.

8.1.1 Aspen

Aspen® ist eine vielseitig einsetzbare Simulationsplattform der Firma AspenTech. Wie oben erwähnt bietet AspenTech eine Vielzahl an erwerbbaaren Bibliotheken. Für Prozesse in Festbettadsorbent steht die Bibliothek *Aspen Adsorption* (früher *Aspen AdSim*) zur Verfügung. Die Abbildung 18 zeigt einen Screenshot der Simulationsumgebung.

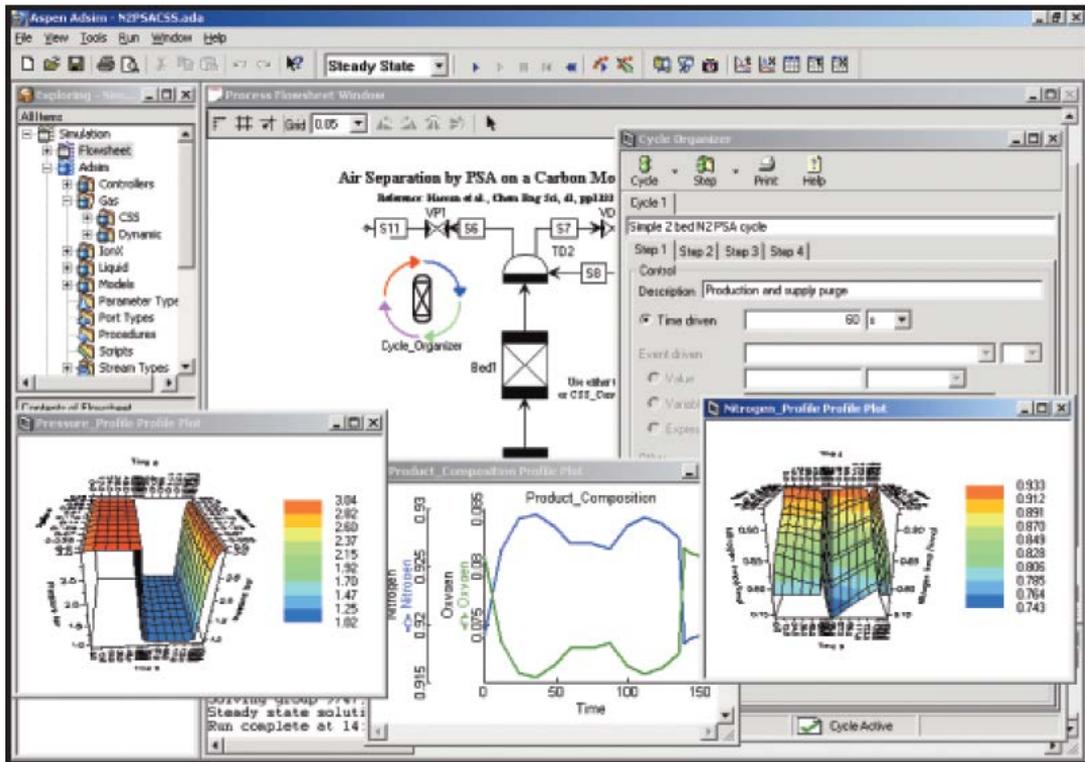


Abbildung 18: Screenshot der Simulationsumgebung aus einem Aspen Adsim Produktprospekt

In Aspen Adsorption lassen sich komplexe Gesamtanlagen abbilden. Die Abbildung 19 zeigt als Beispiel das Modell einer Pilotanlage zur Abscheidung von Kohlenmonoxid [32].

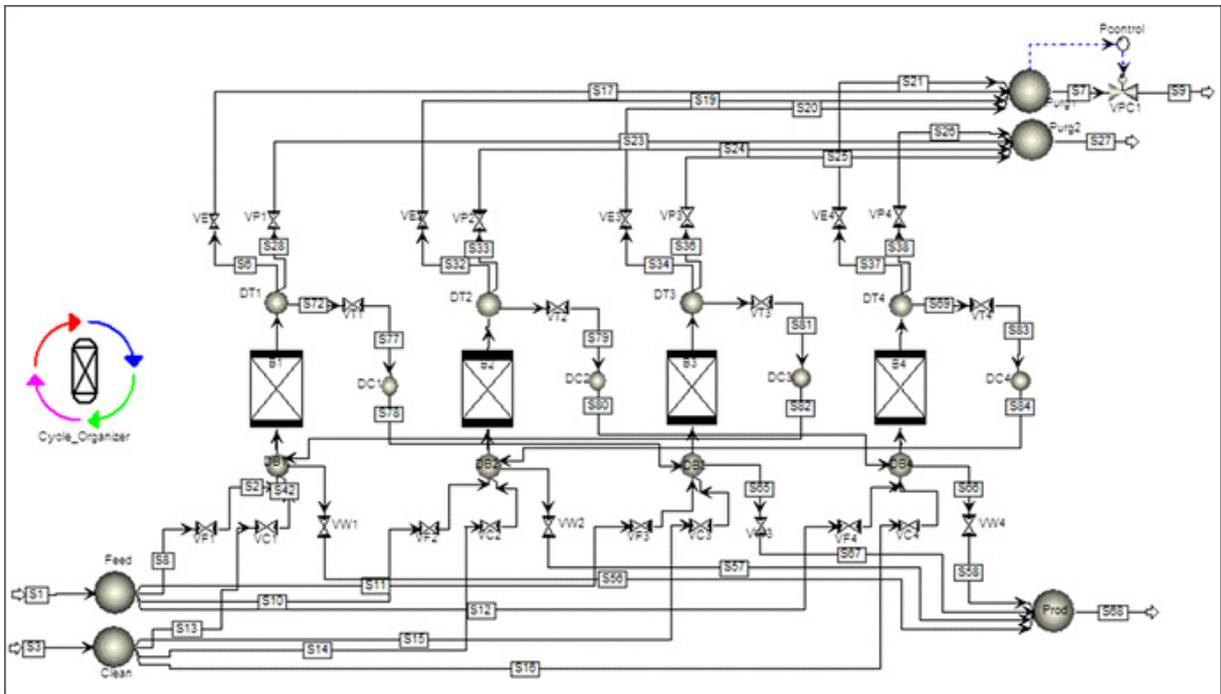


Abbildung 19: Adsorptions-Pilotanlage für die Abscheidung von Kohlenmonoxid modelliert mit Aspen Adsorption [32]

Für die Auslegung einer neuen Adsorptionsanlage wird ein gestuftes Vorgehen vorgeschlagen [33]. In einem ersten Schritt wird nur der Adsorber betrachtet (Simple Flowsheet), siehe Abbildung 20. Nach einer ersten Grobauslegung wird das Modell durch Einfügen von Totvolumina, Ventilen etc. erweitert (Intermediate Flowsheet). Im letzten Schritt erfolgt schliesslich der Ausbau zum Gesamtmodell mit mehreren Kolonnen (Final Flowsheet).

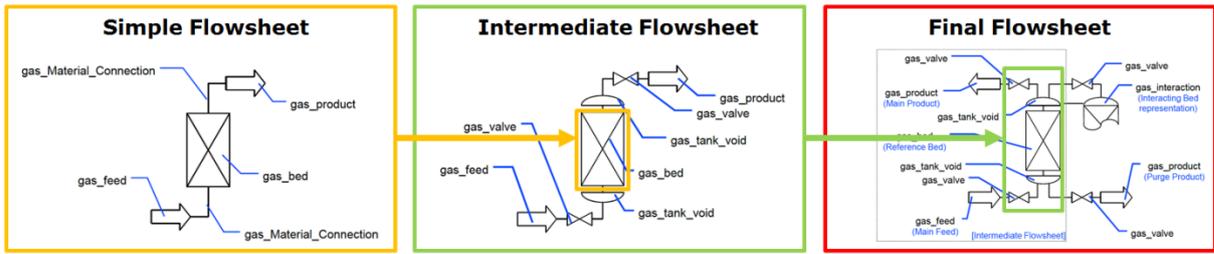


Abbildung 20: Schrittweiser Aufbau zu einer Gesamtanlage in Aspen Adsorption [33]

Das Adsorptionsverhalten hängt von vielen Faktoren ab und muss durch geeignete physikalische bzw. mathematische Modelle abgebildet werden. In Aspen Adsorption stehen für die jeweiligen Teilaspekte (Erhaltungsgleichungen, Kinetik etc.) eine Auswahl verschiedener Modelle zur Verfügung. Diese können vom Anwender in einer unterteilten Maske über Pulldown-Menüs festgelegt werden, siehe Abbildung 21.

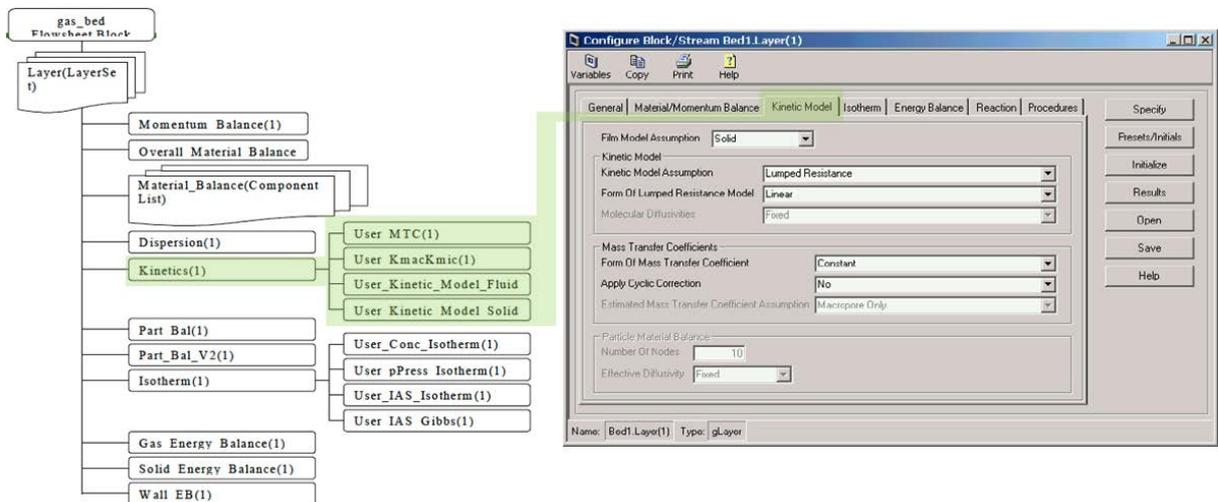


Abbildung 21: Die Modellannahmen für den Adsorber werden in einer unterteilten Maske festgelegt

Die Steuerung von zyklischen Prozessen (PSA, TSA etc.) erfolgt über den sogenannten Cycle Organizer. Dabei kann der Wechsel zum nächsten Zyklus entweder durch fixe Vorgabe einer Zeit oder abhängig von gewissen Kriterien ausgelöst werden, siehe Abbildung 22 links. Die rechte Seite in Abbildung 22 zeigt den zeitlichen Verlauf der adsorbierten Stoffe für eine zyklische Beispielanwendung.

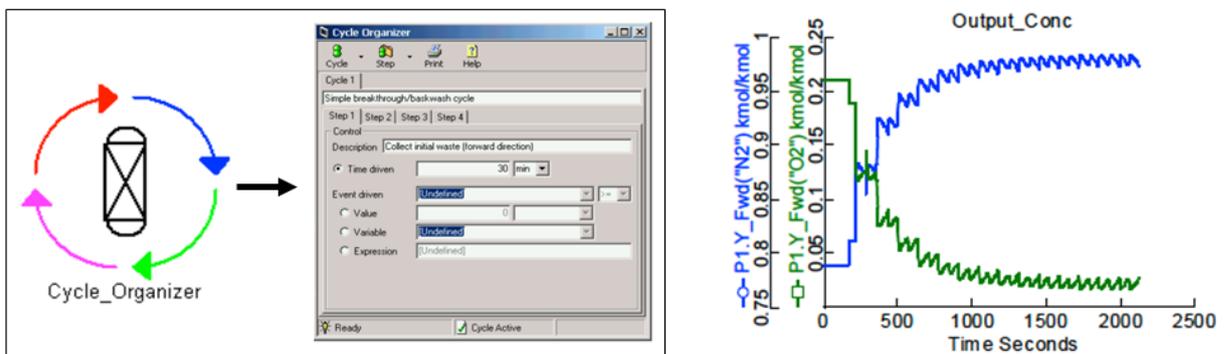


Abbildung 22: Links: Cycle Organizer zur Steuerung von zyklischen Prozessen; recht: Ergebnis einer zyklischen Beispielanwendung

Die folgende Liste zeigt eine Auswahl von neueren Veröffentlichungen (2017), wo Aspen Adsorption zur

Modellierung eingesetzt wurde:

- Design Method for Layered-bed Adsorption Column for Separation of CO₂ and N₂ from Natural Gas [34]
- Innovative Process Cycle with Zeolite (MS13X) for Post Combustion Adsorption [35]
- Advanced non-isothermal dynamic simulations of dual reflux pressure swing adsorption cycles [36]
- Simulation and experimental results of a PSA process for production of hydrogen used in fuel cells [37]
- Adsorption-based process modelling for post-combustion CO₂ capture [38]

Zusammenfassung: Die Aspen-Plattform in Kombination mit der Adsorption Bibliothek ist sehr umfangreich, bietet eine übersichtliche grafische Oberfläche und ermöglicht auch das Modellieren komplexer Gesamtanlagen. Jedoch setzt die Software voraus, dass die Prozessstruktur vorgängig festgelegt werden muss. Der Anwender legt also das Design zuerst selber fest, für welches die Simulationen durchgeführt werden. Des Weiteren können lediglich Festbettadsorber simuliert werden, weshalb eine Gegenüberstellung von unterschiedlichen Reaktortypen nicht möglich ist. Inwieweit die thermo-ökonomische Beurteilung und Optimierung in der Software integriert ist, lässt sich mit den vorhandenen Informationen schwer abschätzen. Die Lizenzkosten sind recht hoch. Eine akademische Lizenz (inkl. aller Bibliotheken) kosten ca. 2000 Dollar pro Jahr, wobei man sich auf eine Laufzeit von 5 Jahren verpflichtet. Eine Arbeitsplatzlizenz für kommerzielle Anwendungen kostet zwischen 20'000 und 50'000 Dollar pro Jahr, abhängig von den zusätzlich gewählten Bibliotheken.

8.1.2 gPROMS

Das Akronym gPROMS steht für general PROcess Modeling System. Die Simulationsumgebung wird von der Firma PSE (Process Systems Enterprise) entwickelt und vertrieben. Ähnlich wie Aspen basiert die Simulationsumgebung auf einer Basisplattform und individuell lizenzierbaren Bibliotheken, siehe Abbildung 23.

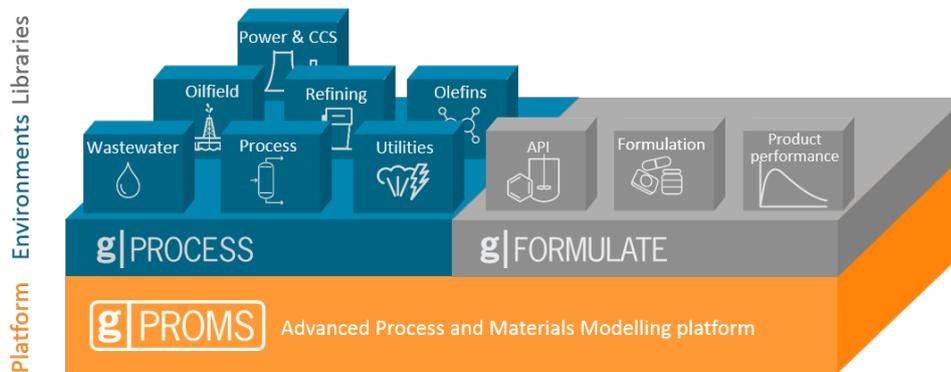


Abbildung 23: Modularer Aufbau der gPROMS-Simulationsplattform [39]

Im Gegensatz zu Aspen beinhaltet gPROMS eine eigene Modellierungssprache. In der Abbildung 24 wird gezeigt, wie Gleichungen in der gPROMS-Sprache implementiert werden. Es fällt auf, dass sich auch partielle Differentialgleichungen formulieren lassen. Der geübte Anwender bzw. Entwickler erhält hier ein mächtiges Tool, um eigene Modelle zu entwickeln und diese mit Modellen aus bestehenden Bibliotheken zu verknüpfen.

Equations on paper	Equations in gPROMS language
$\frac{dM}{dt} = F_{in} - F_{out}$	$SM = F_in - F_out;$
$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -v \frac{\partial C_i}{\partial z} + D_z \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \sum_{j=1}^{NR} v_{ij} R_j$	$\$C(I,z) = -v*PARTIAL(C(i,z), Axial) + D*PARTIAL(C(i,z), Axial, Axial) + SIGMA(Nu(I,)*R(,z));$

Abbildung 24: Implementierung von Gleichungen in der gPROMS-Modellierungssprache

Die grafische Oberfläche scheint ähnlich aufgebaut zu sein wie bei Aspen, siehe Abbildung 25. Sie ermöglicht ebenfalls die Erstellung von komplexen Gesamtanlagen-Modellen.

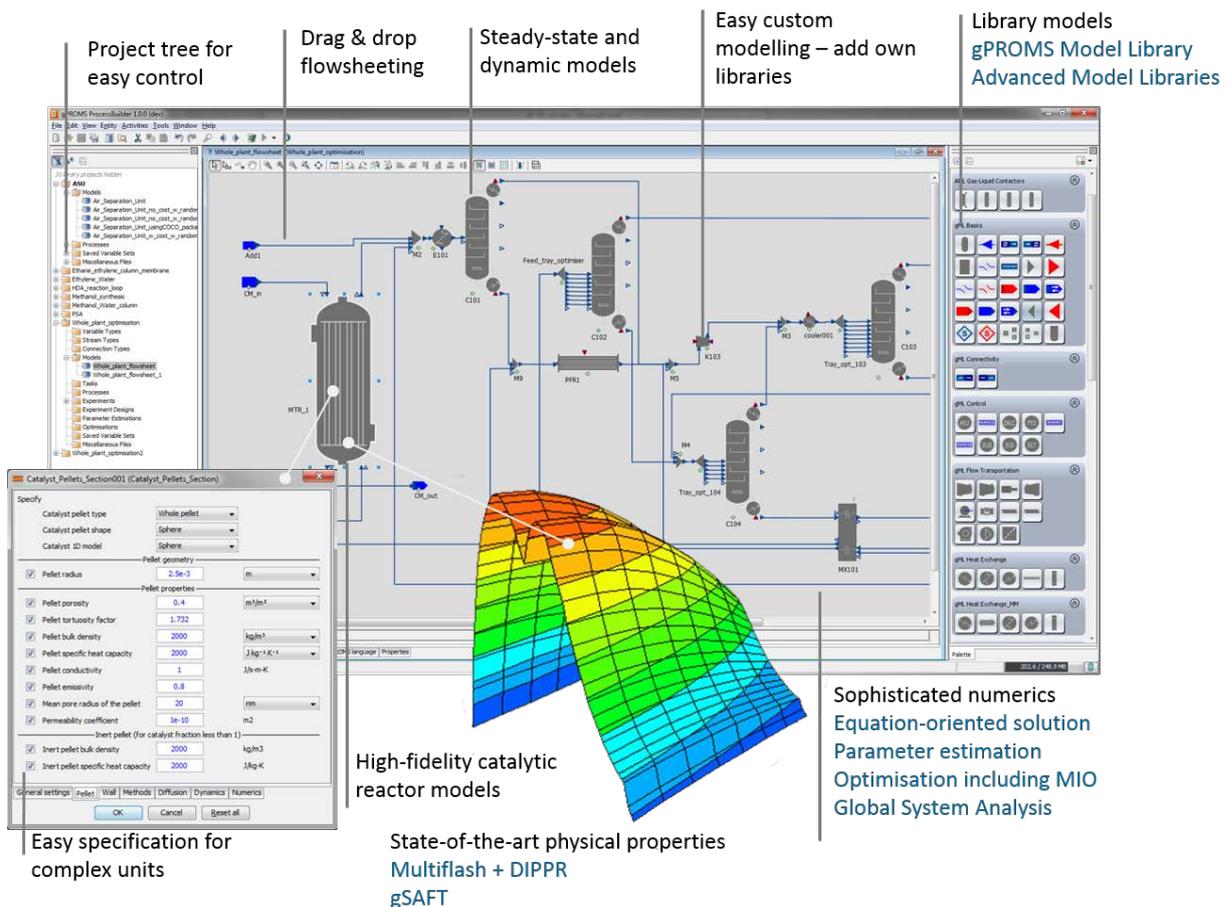


Abbildung 25: gPROMS ProcessBuilder zur Erstellung von Gesamtanlagen-Modellen [39]

Für Sorptionsprozesse steht die Bibliothek *gML: Separations – Adsorption* zur Verfügung. Damit können axial oder radial durchströmte Festbettadsorber simuliert werden. Der Anwender kann das Verhalten des Sorptionsprozesses z.B. durch Anpassen der vordefinierten Isothermen, Massen-/Wärmeübergangskoeffizient etc. beeinflussen. Zudem können zyklische Prozesse definiert und simuliert werden.

Das gPROMS-Addin GSA (Global System Analysis) stellt eine interessante Option zur effizienten Durchführung von Sensitivitätsstudien dar. Durch das Screening und die Beurteilung der verschiedenen Alternativen, lässt sich der Designraum optimal ausnutzen. Die Abbildung 26 zeigt exemplarisch die Anwendung einer Global System Analysis. Durch die GSA wurde u.a. der jährliche Erlös aus der Anlage quantifiziert.

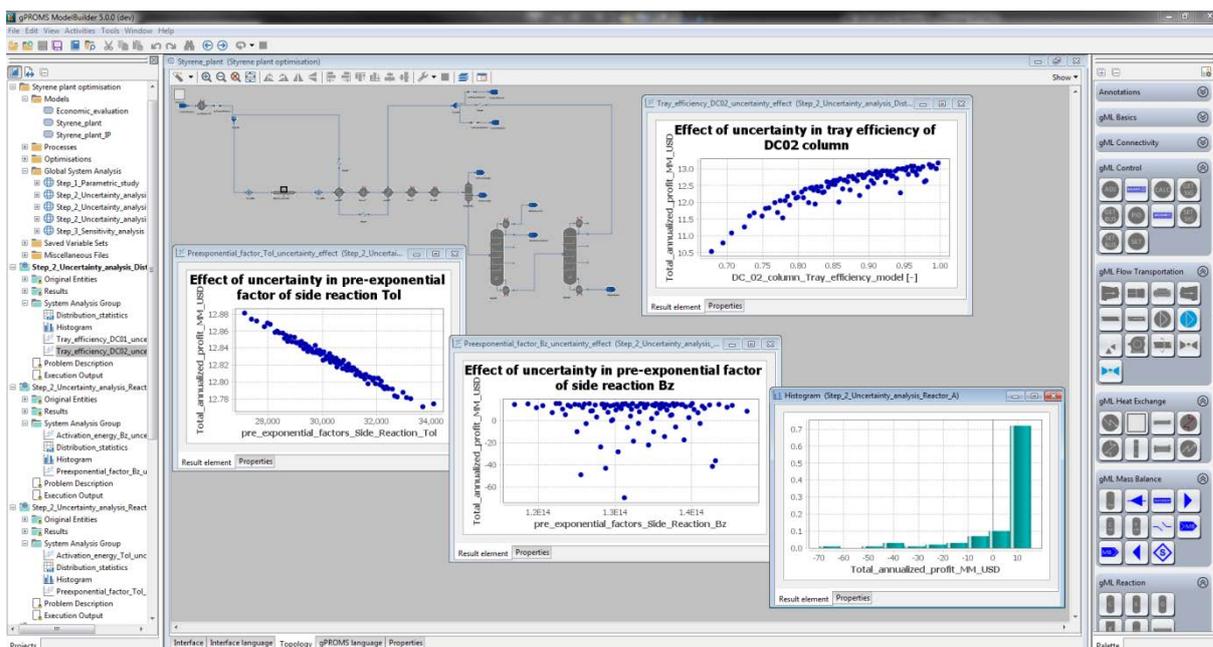


Abbildung 26: Global System Analysis für eine Beispielanwendung mit gPROMS

Die folgende Liste zeigt eine Auswahl von neueren Veröffentlichungen (2016-2018), wo gPROMS Adsorption zur Modellierung eingesetzt wurde:

- CO2 Capture in Natural Gas Production by Adsorption Processes [40]
- Optimal design and control of pressure swing adsorption process for N₂/CH₄ separation [41]
- Development of moving bed temperature swing adsorption (MBTSA) process for post-combustion CO₂ capture: Initial benchmarking in a NGCC context [42]
- Development of an equilibrium theory solver applied to pressure swing adsorption cycles used in carbon capture processes [43]

Zusammenfassung: Die gPROMS-Plattform in Kombination mit seiner Adsorption-Bibliothek ist vom Umfang und „Look and Feel“ vergleichbar mit Aspen. Die Möglichkeit der Global System Analysis sowie der Entwicklung eigener Modelle in der gPROMS-Sprache sind als Plus dieser Umgebung zu sehen. Nicht klar ist, ob auch bestehende Modelle z.B. aus der Adsorption-Bibliothek auf der Ebene der Gleichungen angepasst werden können. Auch hier können nur Festbettadsorber simuliert werden. Ebenfalls unterstützt das Tool nur die Auslegung des Adsorbers. Die Kosten für eine akademische Lizenz sind bedeutend tiefer als bei Aspen und liegen für das Grundpaket sowie der Adsorption-Bibliothek bei ca. 1800 Euro, wobei die Lizenz für drei Jahre gültig ist (600 Euro/Jahr).

8.1.3 ProSim DAC

ProSim DAC wird von der Firma ProSim entwickelt und vertrieben. Das Akronym DAC steht für Dynamic Adsorption Column Simulation. ProSim DAC ist eine Standalone-Software zur dynamischen Simulation von Festbettadsorbern. Es können verschiedene Regenerationszyklen (TSA, PSA, VTSA etc.) modelliert werden. Weiter können unterschiedliche Modelle für die Isothermen, Kinetik etc. ausgewählt werden. Im Gegensatz zu Aspen und gPROMS können mit ProSim keine Gesamtanlagen simuliert werden. Die Abbildung 27 zeigt die grafische Oberfläche von ProSim DAC.

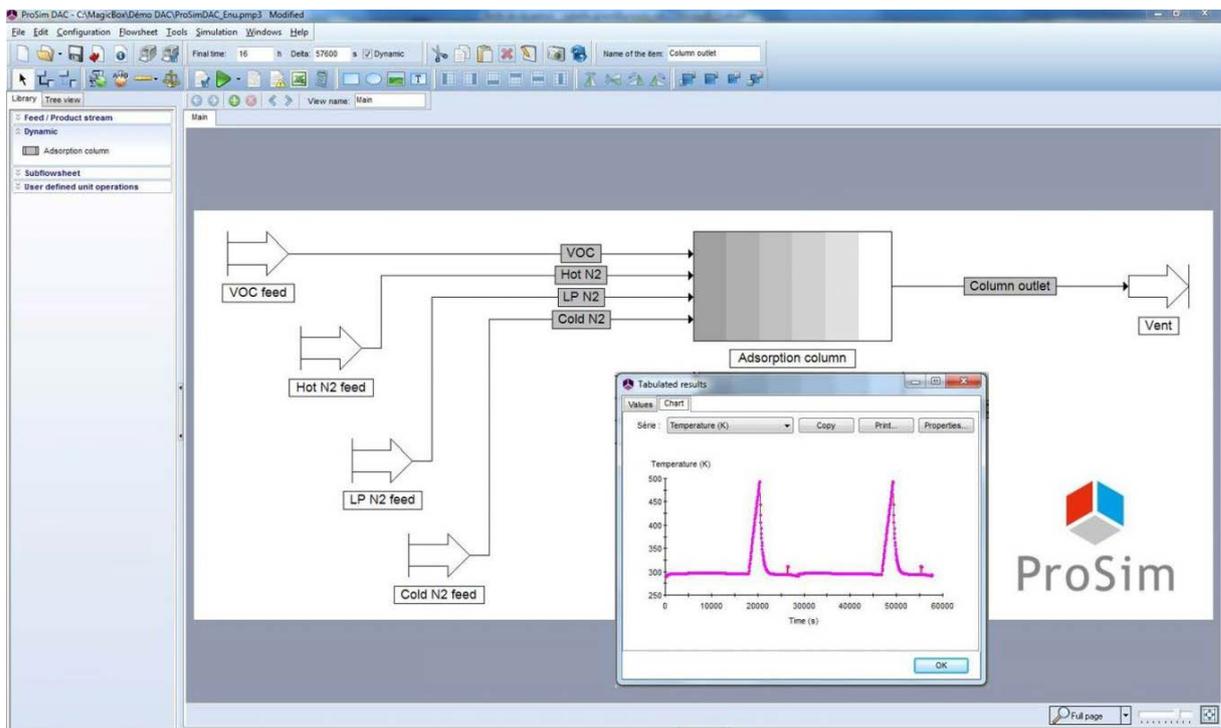


Abbildung 27: Grafische Oberfläche von ProSim DAC

Die folgende Liste zeigt eine Auswahl von Veröffentlichungen (2012-2015), wo ProSim DAC zur Modellierung eingesetzt wurde:

- Intensification of the temperature-swing adsorption process with a heat pump for the recovery of dichloromethane [44]
- Global statistical predictor model for characteristic adsorption energy of organic vapors–solid interaction: Use in dynamic process simulation [45]
- ProSim DAC application example: **VTSA** process: Dichloromethane adsorption on an activated carbon [46]
- ProSim DAC application example: **TSA** process: Dichloromethane adsorption on an activated carbon [47]
- ProSim DAC application example: **TSA** process: Propane adsorption on an activated carbon [48]

Zusammenfassung: Wenn sich die Untersuchungen auf den Adsorber beschränken, stellt ProSim DAC eine preiswerte Option dar. Die Kosten für eine akademische Lizenz betragen 900 EUR pro Jahr. Wiederum werden nur Festbettadsorber unterstützt. Für die Dimensionierung von Grossanlagen ist diese Software allerdings nicht geeignet.

8.2. Simulationsumgebung Modelica

Gemäss Antrag besteht das Projektziel in der Erstellung einer auf der Modellierungsumgebung Modelica® basierenden Design-Software, welche die systematische Konzipierung und Grobauslegung thermischer Ad- und Desorptionssysteme unterstützt. Es soll daher eine kurze Übersicht über die Modellierungssprache Modelica® gegeben werden. Zudem wird auf die existierende Modelica® - Bibliothek *Adsorption Energy Systems Library* eingegangen, die möglicherweise eine gute Basis für den Aufbau der Design-Software sein könnte.

8.2.1 Modellierungssprache Modelica

Modelica® ist eine objektorientierte Modellierungssprache, die sich hervorragend für die Simulation des dynamischen Verhaltens komplexer Systeme eignet. Der generische Modellierungsansatz sowie standardisierte Schnittstellen ermöglichen das Verknüpfen von Modellen aus den verschiedensten

Disziplinen. Die Abbildung 28 zeigt als Beispiel für den interdisziplinären Ansatz den Dampfkraftwerksprozess.

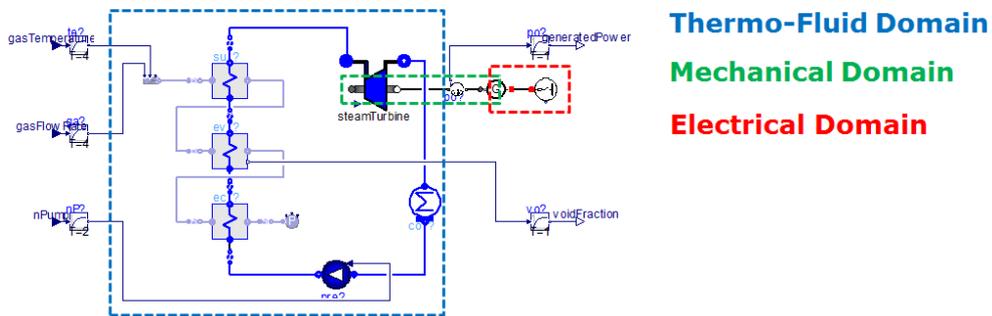


Abbildung 28: Dampfkraftwerksprozess abgebildet mit Modelica. Die einzelnen Komponenten sind durch sog. Konnektoren miteinander verbunden. Die Konnektoren innerhalb einer Disziplin sind weitgehend standardisiert, was die Wiederverwendbarkeit der Modelle verbessert und die kombinierte Anwendung unterschiedlicher Modellbibliotheken zulässt.

Die grafische Entwicklungsumgebung Dymola unterstützt den Benutzer beim Aufbau solcher komplexen Simulationsmodelle. Ein guter Ausgangspunkt für die Modellierung stellt die Modelica Standard Library (MSL) dar, welche viele Beispielkomponenten aus verschiedenen Disziplinen zur Verfügung stellt. Die Gleichungen der einzelnen Komponenten sind voll einsehbar und ermöglichen das einfache Erweitern bzw. Anpassen der bestehenden Modelle. Zudem existiert eine Vielzahl kommerzieller und frei verfügbarer Modellbibliotheken für spezifischere Anwendungsgebiete, siehe Abbildung 29.

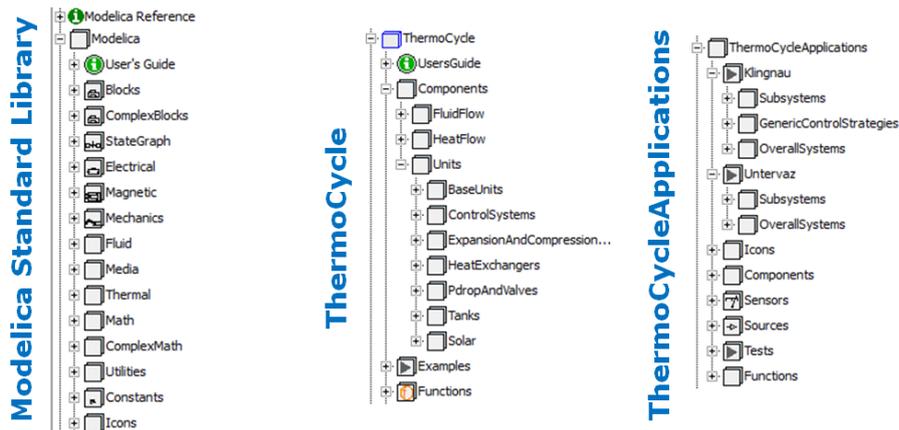


Abbildung 29: Beispiele frei zugänglicher Modellbibliotheken. Die Modelica Standard Library enthält viele Beispielmuster verschiedener physikalischer Disziplinen und bildet einen guten Ausgangspunkt für die Entwicklung eigener Modelle.

An der Hochschule Luzern wird Modelica seit einigen Jahren erfolgreich für die Modellierung verschiedener Systeme eingesetzt. Die Abbildung 30 links zeigt das Gesamtmodell eines Holzheizkraftwerkes. Rechts ist das Detailmodell der Boiler/ORC-Einheit dargestellt und illustriert den mit Modelica möglichen, hierarchischen Modellaufbau.

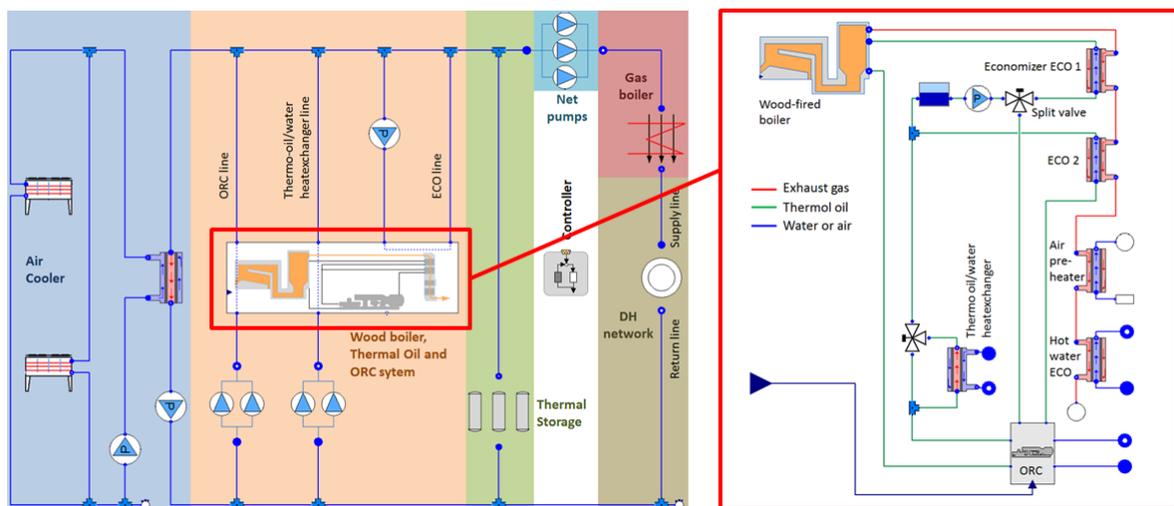


Abbildung 30: Links: Hierarchisch aufgebautes Gesamtmodell des Holzheizkraftwerkes Baden-Dättwil; rechts: Die Boiler/ORC-Einheit besteht aus Untermodellen wie z.B. Holzkessel, Thermoölmwärmeübertragern und ORC-Modul.

Das Modell wurde bereits in der Planungsphase aufgebaut und unterstützte massgeblich die Dimensionierung kritischer Komponenten (z.B. thermischer Speicher), die Auswahl einer geeigneten Systemkonfiguration sowie beim Überprüfen des übergeordneten Leitsystems.

8.2.2 Adsorption Energy Systems Library

Am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik (LTT) der RWTH Aachen wurde eine Modellbibliothek für Adsorptionssysteme in der Modellierungssprache Modelica entwickelt. Mit Hilfe der LTT Adsorptionbibliothek lässt sich eine große Bandbreite energetisch genutzter Adsorptionssysteme modellieren. Dazu gehören Adsorptionskältemaschinen, Adsorptionswärmepumpen, Adsorptionsspeicher oder auch offene Entfeuchtungssysteme. Die Bibliothek enthält dazu Modelle für alle Kernkomponenten, wie Adsorber, Verdampfer oder Kondensator, wodurch neue Systeme schnell modelliert werden können. Ausserdem enthält die Bibliothek eine Vielzahl von Stoffdaten, wodurch ein schneller Austausch des Sorptionsmittels ermöglicht wird [LTT]. Nachfolgend werden der grobe Aufbau und die wichtigsten Komponenten kurz erläutert. Eine detailliertere Beschreibung findet sich in der Veröffentlichung *Adsorption energy systems library - Modeling adsorption based chillers, heat pumps, thermal storages and desiccant systems* [49].

Die Bibliothek gliedert sich in vier Hauptgruppen: Media, Components, Devices und Applications, siehe Abbildung 31 links. In der Hauptgruppe Media werden die Eigenschaften verschiedener Stoffpaarungen charakterisiert (Isothermen, Adsorptionenthalpien etc.). Die Hauptgruppe Components enthält u.a. Modelle für das Adsorbens, das Gasvolumen sowie für den Massen- und Wärmetransport.

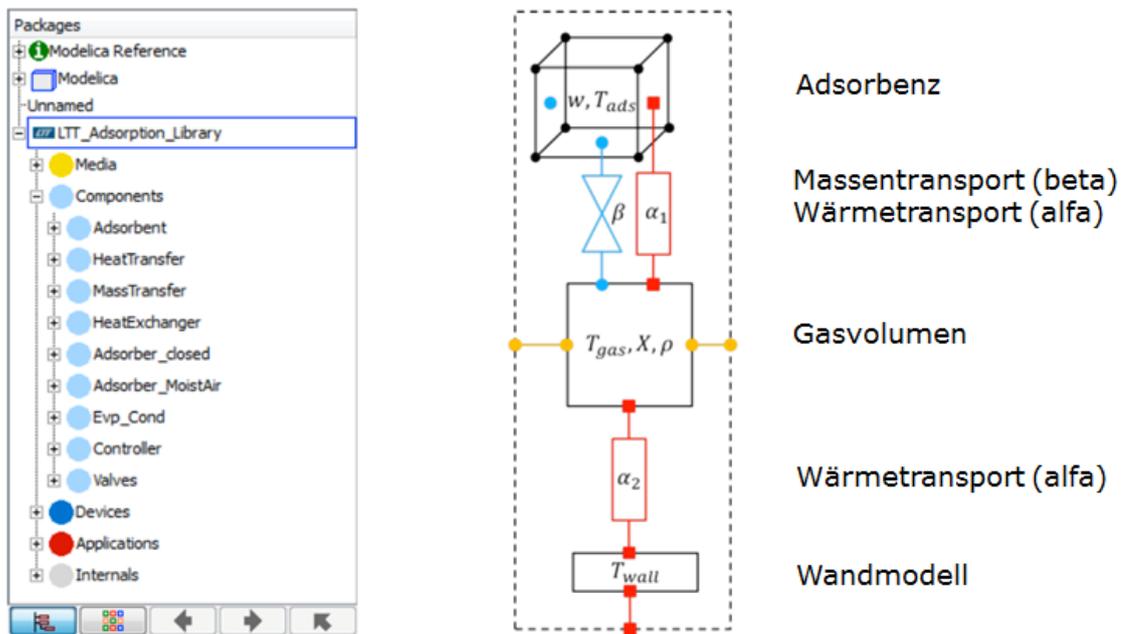


Abbildung 31: Links: Aufbau der Adsorption Energy Systems Library; rechts: Teilmodell eines Adsorbers für die Entfeuchtung von Luft [49]

Der modulare Aufbau erlaubt das flexible Verknüpfen dieser Modelle und ermöglicht so den Aufbau von verschiedenen Untergruppen. Abbildung 32 rechts zeigt eine Untergruppe, die z.B. für den Aufbau eines Adsorbers für die Entfeuchtung von Luft verwendet werden kann. Weitere Untergruppen sind Kondensatoren und Verdampfer, die sich zu einer Adsorptionskältemaschine erweitern lassen, siehe Abbildung 32 links. Der Vergleich zwischen Simulation und Messung für eine Labor-Adsorptionskältemaschine zeigt eine gute Übereinstimmung, siehe Abbildung 32 rechts.

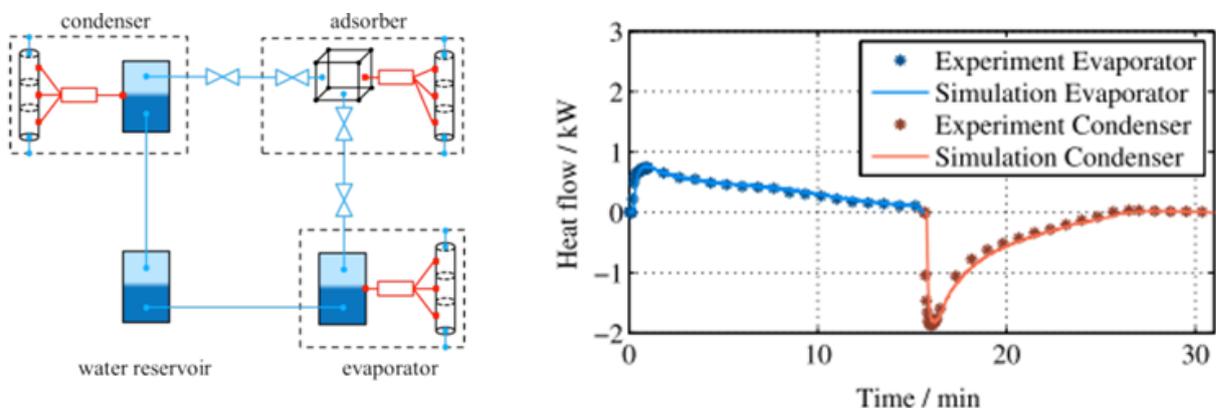


Abbildung 32: Links: Modelica-Modell einer Adsorptionskältemaschine; rechts: Rechnungs-Messungs-Vergleich für die Adsorptionskältemaschine [49]

Die folgende Liste zeigt eine Auswahl von weiteren Veröffentlichungen (2015-2017), wo die Adsorption Energy Systems Library zur Modellierung eingesetzt wurde:

- Adsorption thermal energy storage for cogeneration in industrial batch processes: Experiment, dynamic modeling and system analysis [50]
- Prediction of specific cooling power (SCP) and coefficient of performance (COP) for adsorption heat pumps and chillers by combining the large-temperature-jump method and dynamic modeling [51]
- Dynamic optimisation of adsorber-bed designs ensuring optimal control [52]

Die obigen Forschungsarbeiten und Simulationen fokussieren auf die technischen bzw. energetischen Aspekte von Adsorptionsanwendungen. Die *Adsorption Energy Systems Library* könnte jedoch eine

gute Basis für die Weiterentwicklung einer Design-Software mit entsprechenden wirtschaftlichen Aspekten darstellen. Eine entsprechende Zusammenarbeit mit LTT ist anzustreben.

8.3. Weitere unterstützende Tools

Im Rahmen der Internet-Recherche wurde eine Vielzahl von diversen Tools gefunden, welche in Teilaspekten die Auslegung von Adsorbentien unterstützen können. In der nachfolgenden Liste ist eine kleine Auswahl von solchen Tools aufgeführt.

Tool-Name	Kurzbeschreibung	Frei Kommerz.	Quelle
AdDesignS	Design Software für Festbett-Adsorber zur Entfernung von Schadstoffen aus Luft und Wasser	Kommerz.	Michigan Technological University
FAST (Fixed-bed Adsorption Simulation Tool)	Zur Vorhersage von Durchbruchkurven in Festbettadsorbentien in der Wasserreinigung	frei	Technische Universität Berlin
SORPS (SORption Process Simulation Software)	In Batch-Anwend.: Untersuchung der Kinetik, Diffusion, Isothermen etc.; in Kolonnen: Durchbruchkurven; Basierend auf Matlab	frei	University of Engineering and Technology Lahore
fitAdsorptionIsotherm	Matlab-Skript zum Fitten von Isothermen (Linear, Langmuir, Freundlich, Sips oder Toth)	frei	Mathworks File Exchange
pyIAST	Vorhersage von Mehrkomponenten Isothermen in nanoporösem Material basierend auf der "Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST)"; Python-Implementierung	frei	GitHub
RASPA	Simulation auf molekularer Ebene; Python-Implementierung	frei	GitHub

9 Points of Contact

9.1. Schweiz

9.1.1 Bildungs- und Forschungsinstitutionen

Labor für Trennprozesse, (M. Mazzotti et al.)

Separation Processes Laboratory ETHZ
Sonneggstrasse 3
8092 Zürich
+41 1 632 24 86

*Forschungsgruppe am Institut für
Verfahrenstechnik an der ETH Zürich,
die aktiv an Sorptionsverfahren forscht.*

Institut für Solartechnik (P. Gantenbein et al.)

Institut für Solartechnik
Oberseestrasse 10
CH-8640 Rapperswil
Tel. +41 55 222 48 21
info@spf.ch

*Forschungsinstitut, welches eng mit der
Hochschule Rapperswil
zusammenarbeitet.*

*Forschungsschwerpunkte in Bezug auf
Adsorption sind: Sorptionsspeicher,
Sorptionenkältemaschinen und
Sorptionswärmepumpen.*

**EPFL-PSI Joint Professorship on Solid Waste
Treatment (C. Ludwig et al.)**

Chemical Processes and Materials
OVGA/111
5232 Villigen

*Zusammenschluss der EPFL Lausanne
und dem PSI zur Forschung an
Abfallbehandlung. Unter anderem auch
Sorptionsprozesse zur Reinigung von
Gasen und Flüssigkeiten.*

Christian Ludwig
+41 56 310 2696
christian.ludwig@psi.ch

9.1.2 Unternehmen

Krüger + Co. AG

Krüger + Co. AG
Winterhaldenstrasse 11
CH-9113 Degersheim
+41 71 372 82 82
info@krueger.ch

*Unternehmen mit einer breiten Palette an
Adsorptionstrocknern für verschiedene
industrielle Anwendungen.*

DELTA-E AG

Delta-E AG
Buzibachring 1
CH-6023 Rothenburg
+41 41 281 30 40
info@delta-e.ch

*Systemlieferant für
Adsorptionstrocknungsanlagen
(basierend auf Produkten von DST
Seibu Giken,) der auf die Auslegung und
Dimensionierung dieser Anlagen
spezialisiert ist.*

Messer Schweiz AG

Messer Schweiz AG
Seonerstrasse 75
CH-5600 Lenzburg
Tel.: +41 62 886 41 41
info@messer.ch

*Messer hat sich auf die Produktion und
Reinigung von Gasen spezialisiert. Hat
unter anderem eine Adsorptionsanlage
zur Abluftreinigung bei der Lonza in Visp
gebaut.*

9.2. Europa

9.2.1 Bildungs- und Forschungsinstitutionen

Forschungsgruppe Sorption, RWTH (F. Lanzerath et al.)

RWTH Aachen
Templergraben 55
52056 Aachen
Deutschland

Franz Lanzerath
+49 241 80 98153
franz.lanzerath@itt.rwth-aachen.de

Forschungsgruppe an der Universität Aachen mit verschiedenen Prüfständen für Sorptionsprozesse und –anlagen. Arbeiten ebenfalls mit Modelica zu Simulationen, erstellen eigene Library.

Fraunhofer Institut IGB Wärme- und Sorptionssysteme (S. Egner et al.)

Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB
Nobelstr. 12
70569 Stuttgart
Deutschland

Dipl.-Ing. Siegfried Egner
+49 711 970-3643

Forschungsinstitut mit Erfahrung in den Bereichen von sorptiven Wärmespeichern und Entfeuchtung.

Laboratory of Separation and Reaction Engineering, University of Porto (A. Rodrigues)

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
Rua Dr. Roberto Frias
4200-465 Porto
Portugal
(+351) 225 081 669
lsre-lcm@fe.up.pt

Forschungsgruppe mit Aktivitäten in der Grundlagenforschung von sorptiven Kreisprozessen.

University of Twente

University of Twente
Drienerlolaan 5,
7522 NB Enschede
The Netherlands

Universität mit mehreren Forschungsgruppen, welche sich mit Sorptionsprozessen beschäftigen.

Bayerische Zentrum für Angewandte Energie Forschung

Ausseruniversitäres Forschungsinstitut, welches aktiv im Bereich der

ZAE Bayern - Energiespeicherung
Walther-Meißner-Str. 6
85748 Garching
Deutschland

Dr. Andreas Hauer
+49 89 329442-0
es@zae-bayern.de

Sorptionswärmespeicher forscht. Unter anderem auch mobile Sorptionsspeicher.

IFP Energy Nouvelles (G. Pirngruber)

IFP Energies Nouvelles
1 & 4, avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex
France
+33 1 47 52 60 00

Staatliches Forschungsinstitut, das unter anderem auch Adsorptionsforschung betreibt. Zum Beispiel wurden in einem Projekt 70 Zeolith-Adsorbentien analysiert und in einer Bibliothek abgelegt.

9.2.2 Unternehmen

E.U.T. Anlagenbau GmbH

E.U.T. Anlagenbau GmbH
Siegfried-Marcus-Strasse 9
2362 Biedermannsdorf
Österreich
T: +43 2236 712 662
office@eutwien.at

Auf Anlageauslegung und Komplettlösungen spezialisiertes Unternehmen im Bereich der Abluftreinigung und Wärmerückgewinnung.

FAHRENHEIT GmbH

FAHRENHEIT GmbH
Siegfriedstraße 19
80803 München
Deutschland
Tel.: +49 89 340762-20

Ein Spinn-off Unternehmen des Fraunhofer Instituts, welches Sorptions-Kältemaschinen herstellt und vertreibt.

FREY GmbH

FREY GmbH
Am Redder 5
D-24558 Henstedt-Ulzburg
Tel.: +49 4193 75 56-0
info@ffrey.de

Deutsche Firma mit CH-Ableger, welche sich auf Luftentfeuchtung spezialisiert hat. Bietet insbesondere Anlagen mit Rotoradsorbern an.

HB Group

Jacobi Carbons AB
Slojdaregatan 1
SE-393 53 Kalmar
Sweden
Phone: +46 480 41 75 50
info@jacobi.net

Anbieter von Sorptionsanlage für Heiz-, Kühl- und Luftfeuchteregulierungsprozesse.

Jacobi Carbons

Jacobi Carbons AB
Slojdaregatan 1
SE-393 53 Kalmar
Sweden
Phone: +46 480 41 75 50

Etablierter Produzent von unterschiedlichen Aktivkohle-Sorbentien. Auch die Reaktivierung der Aktivkohle wird angeboten.

info@jacobi.net

9.3. Global

9.3.1 Bildungs- und Forschungsinstitutionen

[University of Alberta \(A. Rajendran et al.\)](#)

Department of Chemical and Materials Engineering
University of Alberta
9211 - 116 Street
Edmonton, Alberta
Canada

Dr. Arvind Rajendran
arvind.rajendran@ualberta.ca

Forschen unter anderem an gross dimensionierten Adsorber-Prozessen.

[University of South Carolina \(J. Ritter et al.\)](#)

Swearingen Engineering Center
301 Main St.
Columbia, SC 29208
USA

James A. Ritter
ritter@cec.sc.edu

Die Forschung der USC im Zusammenhang mit Adsorption bezieht sich insbesondere auf das Abtrennen von CO₂.

[University of Maine \(D. Ruthven\)](#)

Chemical and Biomedical Engineering
5737 Jenness Hall,
Orono, Me 04469-5737
USA

Douglas M. Ruthven
+1 207 581 2283

Die Universität Maine hat unter ihren Forschungsgebieten unter anderen auch Adsorption aufgelistet. D. M. Ruthven, der zahlreiche Bücher und Papers zum Thema Adsorption publiziert hat, ist dabei federführend.

[National University of Singapore \(S. Farooq et al.\)](#)

National University of Singapore
Department of Chemical & Biomolecular Engineering
Engineering Drive 4
E5 #02-09 Singapore 117585

Shamsuzzaman Farooq
(65) 6516 6545
chesf@nus.edu.sg

Die NUS stellt Grundlagenforschung in Bezug auf Adsorption an, sowie auch Industrie-orientierte Entwicklungen und Simulationen.

[University of Melbourne \(P. Webley\)](#)

Department of Chemical Engineering
The University of Melbourne
Victoria 3010
Australia

Professor Paul Webley
+613 9035 7873

Die Universität Melbourne forscht bezüglich Adsorption insbesondere im Bereich der CO₂ Filtration.

paul.webley@unimelb.edu.au

University of Michigan (R. Yang)

Chemical Engineering
3074 H.H. Dow
2300 Hayward Street
Ann Arbor, MI 48109-2136
USA

*Die Forschungsgruppe von R. Yang
forscht an Sorbentien zur Filtration,
insbesondere von CO₂ und Schwefel.*

Ralph Yang
+1 (734) 936-0771
yang@umich.edu

9.3.2 Unternehmen

Calgon Carbon Corporation

Calgon Carbon Corporation
3000 GSK Drive
Moon Township, PA 15108
USA
+1 412-787-6700

*Ein Hersteller von Aktivkohle sowie
Anbieter von Reaktivierung und
Reinigung davon.*

Literaturverzeichnis

1. Krimmel, S., Käch, T., Kleingries, M., *Technische Sorptionsprozesse für energetische Anwendungen (TSEA)*. Abschlussbericht BFE-Projekt, 2017.
2. Bathen, D., Breitbach, M., *Adsorptionstechnik*. VDI-Buch, Berlin, Springer-Verlag, 2001.
3. Banaszekiewicz, T., Chorowski, M., Gizicki, W., *Comparative analysis of cryogenic and PTSA technologies for systems of oxygen production*. AIP Conference Proceedings, 1573(1): pp. 1373-1378, 2014.
4. Nastaj, J.F., Ambrożek, B., Rudnicka, J., *Simulation studies of a vacuum and temperature swing adsorption process for the removal of VOC from waste air streams*. International Communications in Heat and Mass Transfer, 33(1): pp. 80-86, 2006.
5. Boger, T., Salden, A., Eigenberger, G., *A combined vacuum and temperature swing adsorption process for the recovery of amine from foundry air*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 36(3): pp. 231-241, 1997.
6. Wright, A., Kalbassi, M., Golden, T., *Prepurification of Air using an Advanced Thermal-Pressure Swing Adsorption (TPSA) Cycle*. 2005.
7. Bathen, D., Breitbach, M., *Adsorptionstechnik*. VDI Buch, Berlin; Heidelberg; New York; Barcelona; Hongkong; London; Mailand; Paris; Tokio, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
8. Steinweg, B., *Über den Stofftransport bei der Ad- und Desorption von Schadstoffen an/von Aktivkohle im Bereich umweltrelevanter Gaskonzentrationen*. Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik, 1995.
9. Verein Deutscher Ingenieure, *VDI-Richtlinie 3674, Abgasreinigung durch Adsorption*. Düsseldorf, Verein Deutscher Ingenieure, 2013.
10. Hediger, L., *Development and Implementation of a Testing Facility for the Characterisation of Adsorbents*. Vertiefungsmodul 1, Hochschule Luzern - Technik&Architektur, 2018.
11. Ruthven, D.M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1984.
12. v.Gemmingen, U., Mersmann, A., Schweighart, P., *Adsorptionsapparate*. Thermisches Trennen, Stuttgart, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1996.
13. Hauer, A., *Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen*. Universität Berlin, Prozesswissenschaften, 2002.
14. Knaebel, K.S., *Adsorbent Selection*. 2004, Adsorption Research Inc. Dublin, Ohio TX. pp. 23.
15. Verein Deutscher Ingenieure, *VDI-Richtlinie 3928, Abgasreinigung durch Chemisorption*. Düsseldorf, Verein Deutscher Ingenieure, 1992.
16. Kast, W., *Adsorption aus der Gasphase, Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*. Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1988.
17. Wnuk, R., *Abluftreinigung und Lösemittel-Rückgewinnung mit dem Camp-Prozess*. Verfahrenstechnik, 29(1-2): pp. 17-20, 1995.
18. GmbH, S.V., *Abluftreinigung*. 2017.
19. FREY, G., *Die Arbeitsweisen der Luftentfeuchter*. 2018, FREY GmbH.
20. Wagner, C., Stein, J., Seifert, U., Guderian, J., Kümmel, R., *Modellgestützte Sicherheitsbetrachtungen zu Aktivkoksadsorbentien für die Rauchgasendreinigung in thermischen Abfallbehandlungsanlagen*. VGB Kraftwerkstechnik, Essen, 1997.
21. GmbH, L.B., *Sorptive Abluft- und Abgasreinigung - Verfahren und Anlagen*. 1996.
22. Bathen, D., *Adsorption – eine Technologie mit Zukunft*. Chemie Ingenieur Technik 2014, 2014.
23. Casas, N., *Development of an adsorption process for pre-combustion CO2 capture*. Dissertation, ETH Zürich, 2012.
24. Schönbacher, A., *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse ; mit 103 Tabellen*. Springer Berlin Heidelberg, 2002.
25. Burcher, B., *Adsorptive Entfernung von Wasser im unteren ppm-Bereich zur Erzeugung hochreiner organischer Lösungsmittel*.
26. Bollini, P., Brunelli, N.A., Didas, S.A., Jones, C.W., *Dynamics of CO2 Adsorption on Amine Adsorbents. 1. Impact of Heat Effects*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 51(46): pp. 15145-15152, 2012.

27. Chang, N.-B., Houmann, C., Wanielista, M., *Scaling up adsorption media reactors for copper removal with the aid of dimensionless numbers*. *Chemosphere*, 144: pp. 1098-1105, 2016.
28. Kawachale, N., Kumar, A., *Simulation, scale-up and economics of adsorption and membrane based processes for isoflavones recovery*. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(4): pp. 428-435, 2011.
29. Bathen, D., Breitbach, M., *Adsorptionstechnik*. Springer, 2001.
30. Yousefi, H., Mehrpooya, M., Naeiji, E., *Modeling and optimization of currently in operation natural gas desulfurization process using adsorption separation method*. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 120: pp. 220-233, 2017.
31. Mette, B., *Experimentelle und numerische Untersuchungen zur Reaktionsführung thermochemischer Energiespeicher*. Universität Stuttgart, Fakultät für Energie-, Verfahrens- und Biotechnik, 2014.
32. CoSPE. *Center of Sustainable Process Engineering 2018*; Available from: <http://www.cospe.or.kr/>.
33. AspenTech, *Introduction to Aspen Adsorption - Training Manual - Course Number ES288.071.07*. 2010.
34. Rokanuzzaman, M., Veawab, A., Aroonwilas, A., *Design Method for Layered-bed Adsorption Column for Separation of CO₂ and N₂ from Natural Gas*. *Energy Procedia*, 114: pp. 2441-2449, 2017.
35. Bonalumi, D., Lillia, S., Manzolini, G., Grande, C., *Innovative Process Cycle with Zeolite (MS13X) for Post Combustion Adsorption*. *Energy Procedia*, 114: pp. 2211-2218, 2017.
36. Zou, Y., Xiao, G., Li, G., Lu, W., May, E.F., *Advanced non-isothermal dynamic simulations of dual reflux pressure swing adsorption cycles*. *Chemical Engineering Research and Design*, 126: pp. 76-88, 2017.
37. Abdeljaoued, A., Relvas, F., Mendes, A., Chahbani, M.H., *Simulation and experimental results of a PSA process for production of hydrogen used in fuel cells*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1): pp. 338-355, 2018.
38. Plaza, M.G., Durán, I., Rubiera, F., Pevida, C., *Adsorption-based Process Modelling for Post-combustion CO₂ Capture*. *Energy Procedia*, 114: pp. 2353-2361, 2017.
39. PSE. *gPROMS*. 2018; Available from: <https://www.psenderprise.com/products/gproms>.
40. Grande, C.A., Roussanaly, S., Anantharaman, R., Lindqvist, K., Singh, P., Kemper, J., *CO₂ Capture in Natural Gas Production by Adsorption Processes*. *Energy Procedia*, 114: pp. 2259-2264, 2017.
41. Fu, Q., Yan, H., Shen, Y., Qin, Y., Zhang, D., Zhou, Y., *Optimal design and control of pressure swing adsorption process for N₂/CH₄ separation*. *Journal of Cleaner Production*, 170: pp. 704-714, 2018.
42. Grande, C.A., Kvamsdal, H., Mondino, G., Blom, R., *Development of Moving Bed Temperature Swing Adsorption (MBTSA) Process for Post-combustion CO₂ Capture: Initial Benchmarking in a NGCC Context*. *Energy Procedia*, 114: pp. 2203-2210, 2017.
43. Oreggioni, G., Friedrich, D., Luberti, M., Ahn, H., Brandani, S., *Development of an equilibrium theory solver applied to pressure swing adsorption cycles used in carbon capture processes*. *Computers & Chemical Engineering*, 94: pp. 18-27, 2016.
44. Kane, A., Giraudet, S., Vilmain, J.-B., Le Cloirec, P., *Intensification of the temperature-swing adsorption process with a heat pump for the recovery of dichloromethane*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2): pp. 734-743, 2015.
45. Ramalingam, S.G., Hamon, L., Pré, P., Giraudet, S., Coq, L.L., Cloirec, P.L., *Global statistical predictor model for characteristic adsorption energy of organic vapors–solid interaction: Use in dynamic process simulation*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 377(1): pp. 375-378, 2012.
46. ProSim, *VTSA process: dichloromethane adsorption on an activated carbon*. 2015.
47. ProSim, *TSA process: dichloromethane adsorption on an activated carbon*. 2015.
48. ProSim, *TSA process: propane adsorption on an activated carbon*. 2015.
49. Bau, U., Lanzerath, F., Gräber, M., Graf, S., Schreiber, H., Thielen, N., Bardow, A., *Adsorption energy systems library - Modeling adsorption based chillers, heat pumps, thermal storages and desiccant systems*. 2014.
50. Schreiber, H., Graf, S., Lanzerath, F., Bardow, A., *Adsorption thermal energy storage for cogeneration in industrial batch processes: Experiment, dynamic modeling and system analysis*. *Applied Thermal Engineering*, 89: pp. 485-493, 2015.

51. Graf, S., Lanzerath, F., Sapienza, A., Frazzica, A., Freni, A., Bardow, A., *Prediction of SCP and COP for adsorption heat pumps and chillers by combining the large-temperature-jump method and dynamic modeling*. Applied Thermal Engineering, 98: pp. 900-909, 2016.
52. Bau, U., Hoseinpoori, P., Graf, S., Schreiber, H., Lanzerath, F., Kirches, C., Bardow, A., *Dynamic optimisation of adsorber-bed designs ensuring optimal control*. Applied Thermal Engineering, 125: pp. 1565-1576, 2017.
53. R., G., *Fluidverfahrenstechnik: Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis*. John Wiley & Sons, 2008.
54. Sattler K., A.T., *Thermische Trennverfahren: Aufgaben und Auslegungsbeispiele*. Weinheim, WILEY-VCH, 2016.
55. Do, D.D., *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Imperial College Press, 2008.
56. Sublet, R., Simonnot, M., Boireu, A., Sardin, M., *Selection of an adsorbent for lead removal from drinking water*. Water, 2003.
57. Yu, Q., Brilman, D.W.F., *Design strategy for CO₂ adsorption from ambient air using a supported amine based sorbent in a fixed bed reactor*. Energy Procedia, 2016.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellungen und Definition der Begriffe des Sorptionsprozesses an der Stoffgrenze	6
Abbildung 2: Schematische Darstellung und Begriffe der Adsorption	6
Abbildung 3: Teilschritte der Adsorption im Bereich der Phasengrenze nach Bathen [7].....	10
Abbildung 4: Schematische Verläufe des thermodynamischen Gleichgewichtes von Sorptionsprozessen mit dem Sorptiv in der Gasphase in Abhängigkeit der Formulierung [8]	11
Abbildung 5: Verlauf der sechs Adsorptionsisothermen-Typen [9]	12
Abbildung 6: Adsorptionenthalpien der Stoffpaarungen Zeolith-Wasserdampf und Silicagel-Wasserdampf bei einer Temperatur von 20°C, nachgezeichnet von Hauer [13]	13
Abbildung 7: fünf prinzipielle Adsorberbauarten [9]	18
Abbildung 8: Einsatzgebiete von Abluftbehandlungsverfahren im Vergleich ([17], bearbeitet)	18
Abbildung 9: Konzentrations- und Beladungsprofil in einem Adsorber [2]	19
Abbildung 10: Verlauf der Durchbruchkurve anhand der Isothermensteigung [2]	19
Abbildung 11: Fließbild einer Zweibett-Adsorber-Anlage mit Wasserdampf-Desorption [18].....	20
Abbildung 12: Prinzipschema eines Luftentfeuchters mittels Rotor-Adsorber der FREY GmbH [19].	21
Abbildung 13: Vergleich zweier Wanderbettadsorber einer Müllverbrennungsanlage, welche auf eine Gegenstrom- und Querstrom-Durchströmung ausgelegt sind [20].	22
Abbildung 14: Kombination eines Wirbelbett-Wanderbett-Adsorbers zur Lösungsmittelrückgewinnung [21].....	23
Abbildung 15: Entscheidungsbaum für die Auslegung eines Adsorptionsprozesses	25
Abbildung 16: Vorgehensweise bei der Auslegung von Gasphasen-Adsorptionsanlagen [24].....	29
Abbildung 17: Bilanzierung der Modellierung [2]	30
Abbildung 18: Screenshot der Simulationsumgebung aus einem Aspen Adsorption Produktprospekt	36
Abbildung 19: Adsorptions-Pilotanlage für die Abscheidung von Kohlenmonoxid modelliert mit Aspen Adsorption [31].....	36
Abbildung 20: Schrittweiser Aufbau zu einer Gesamtanlage in Aspen Adsorption [32].....	37
Abbildung 21: Die Modellannahmen für den Adsorber werden in einer unterteilten Maske festgelegt	37
Abbildung 22: Links: Cycle Organizer zur Steuerung von zyklischen Prozessen; recht: Ergebnis einer zyklischen Beispielanwendung.....	37
Abbildung 23: Modularer Aufbau der gPROMS-Simulationsplattform [38]	38
Abbildung 24: Implementierung von Gleichungen in der gPROMS-Modellierungssprache	38
Abbildung 25: gPROMS ProcessBuilder zur Erstellung von Gesamtanlagen-Modellen [38].....	39
Abbildung 26: Global System Analysis für eine Beispielanwendung mit gPROMS.....	40
Abbildung 27: Grafische Oberfläche von ProSim DAC	41
Abbildung 28: Dampfkraftwerksprozess abgebildet mit Modelica. Die einzelnen Komponenten sind durch sog. Konnektoren miteinander verbunden. Die Konnektoren innerhalb einer Disziplin sind weitgehend standardisiert, was die Wiederverwendbarkeit der Modelle verbessert und die kombinierte Anwendung unterschiedlicher Modellbibliotheken zulässt.	42
Abbildung 29: Beispiele frei zugänglicher Modellbibliotheken. Die Modelica Standard Library enthält viele Beispielmuster verschiedener physikalischer Disziplinen und bildet einen guten Ausgangspunkt für die Entwicklung eigener Modelle.....	42
Abbildung 30: Links: Hierarchisch aufgebautes Gesamtmodell des Holzheizkraftwerkes Baden-Dättwil; rechts: Die Boiler/ORC-Einheit besteht aus Untermodellen wie z.B. Holzkessel, Thermoölwärmeübertragern und ORC-Modul.....	43
Abbildung 31: Links: Aufbau der Adsorption Energy Systems Library; rechts: Teilmodell eines Adsorbers für die Entfeuchtung von Luft [48]	44
Abbildung 32: Links: Modelica-Modell einer Adsorptionskältemaschine; rechts: Rechnungs-Messungs-Vergleich für die Adsorptionskältemaschine [48]	44

Anhang 1

Beschreibung des AP 1 im Projektgesuch

AP 1: State of the Art

Verantwortung und Beteiligung: HSLU

Ein zusammenfassender und grundlegender, auf dem aktuellen Stand des Wissens basierender Bericht wird erarbeitet. Das Grundlagenwissen zum Thema Adsorption in industriellen Anlagen ist im Kompetenzzentrum Thermische Energiesysteme und Verfahrenstechnik (CC TEVT) sowie im Kompetenzzentrum Fluidmechanik und Hydromaschinen (CC FMHM) bereits vorhanden. Daher dient dieses Arbeitspaket nicht als Literaturrecherche, sondern der Erarbeitung einer Grundlagenvermittlung und Einführung für Nutzer der zu erarbeitenden Design-Software. Der Bericht basiert unter anderem auf renommierten Werken wie D. Bathens *Adsorptionstechnik*[29], R. Goedeckes *Fluid-Verfahrenstechnik*[53], Sattlers *Thermische Trennverfahren: Aufgaben und Auslegungsbeispiele* [54] oder D. D. Dos *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*[55]. Weiter dienen als Grundlage Review-Artikel und Abschlussberichte wissenschaftlicher Forschungsprojekte wie das Beispiel von R. Sublet et al.[56], das einen Selektionsprozess für ein Adsorbens beschreibt, oder jenes von Q. Yu et al.[57], welches eine Designstrategie für CO₂-Adsorber für Umgebungsluft erläutert.

Deliverable AP 1: Bericht «Industrielle Adsorption» als Einführungskapitel für Design-Software