Herstellung von kohlenstoffhaltigen Adsorbentien aus polymeren Ausgangsprodukten unter Anwendung eines neuentwickelten Pyrolysereaktors

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur Dr.-Ing.

vorgelegt

von Diplom-Ingenieur Dirk Müller geboren am 26.10.1968 in Zwickau

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. W. Heschel Univ.-Prof. Dr. W. Klose Prof. em. Dr.-Ing. E. Klose Dr. P. Brückner

Datum der Verteidigung: 03.11.2000

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen der Technischen Universität Bergakademie Freiberg.

Die Arbeit beruht im Wesentlichen auf den Forschungsergebnissen die im Zusammenhang mit der Bearbeitung des Forschungs- und Entwicklungsprojektes "Herstellung eines Kugeladsorbers" erzielt worden sind. Das Projekt wurde durch die Helsa-Werke Helmut Sandler GmbH & Co KG, Gefrees gefördert.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. W. Heschel für das in mich gesetzte Vertrauen und die wissenschaftliche Betreuung, die fruchtbaren Diskussionen und wertvollen Hinweise bei der Bearbeitung des Themas.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dr. P. Brückner von den Helsa-Werken in Gefrees sowie bei allen anderen beteiligten Mitarbeiten diese Unternehmens für die gewährte Unterstützung bedanken.

Allen technischen und wissenschaftlichen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Institutes für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen der TU Bergakademie Freiberg danke ich für die vielfältige Unterstützung und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Den Studentinnen und Studenten, die im Rahmen von Beleg-, Studien- und Diplomarbeiten zur Erfüllung der Aufgabenstellung beigetragen haben, sei an dieser Stelle ebenfalls gedankt.

Abschließend möchte ich herzlich meiner Familie danken, die mir Unterstützung und den notwendigen Rückhalt beim Anfertigen der Arbeit gegeben hat.

Dirk Müller

Freiberg, März 2000

Inhaltsverzeichnis

| | | Seite |
|----|---|-------|
| 1. | Einleitung und Zielsetzung | 1 |
| | | |
| 2. | Herstellung und Einsatz von Kohlenstoffadsorbentien | 4 |
| | 2.1 Allgemeines | 4 |
| | 2.2 Eigenschaften und Anwendungsbereiche | 4 |
| | 2.3 Rohstoffe und Herstellungstechnologien | 8 |
| | 2.4 Hochleistungsadsorbentien (TACT's) in Filtersystemen | 11 |
| 3. | Stand des Wissens zur Herstellung von Adsorbentien aus polymeren Ausgangsstoffen | 12 |
| | 3.1 Allgemeines | 12 |
| | 3.2 Sulfonierung synthetischer polymerer Ausgangsstoffe | 17 |
| | 3.3 Pyrolyse synthetischer polymerer Ausgangsstoffe | 19 |
| | 3.3.1 Prozessverlauf | 19 |
| | 3.3.2 Prozesskinetik | 27 |
| | 3.3.3 Produkteigenschaften | 27 |
| | 3.3.4 Fazit | 30 |
| | 3.4 Pyrolyse organischer Ausgangsstoffe | 31 |
| | 3.5 Aktivierung von Koksen synthetischer polymerer Ausgangsstoffe | 33 |
| | 3.5.1 Einfluss des Aktivierungsgrades (Abbrandes) | 34 |
| | 3.5.2 Einfluss des Aktivierungsmediums und der Präporenstruktur im Koks | 34 |
| | 3.5.3 Einfluss der Temperatur | 35 |
| | 3.6 Zusammenfassung | 36 |
| 4. | Versuche mit kommerziellen Ionenaustauscherharzen | 37 |
| | 4.1 Methodik und Ziel | 37 |
| | 4.2 Untersuchungsmethoden | 39 |
| | 4.3 Untersuchungen zur Rohstoffeignung (Screening) | 43 |
| | 4.3.1 Einsatzstoffe | 43 |
| | 4.3.2 Vorgehensweise | 43 |
| | 4.3.3 Bewertungskriterien | 44 |
| | 4.3.4 Ergebnisse | 44 |
| | 4.3.5 Zusammenfassung des Screenings | 53 |
| | 4.4 Untersuchungen zur Pyrolyse und Aktivierung des Ionenaustauscherharzes $OC1052^{^{(\! B)}}$. | 54 |
| | 4.4.1 Zielstellung | 54 |
| | 4.4.2 Versuchsapparaturen und Versuchsdurchführung | 55 |
| | 4.4.3 Ergebnisse der Pyrolyse | 56 |
| | 4.4.4 Folgerungen aus den Pyrolyseuntersuchungen | 61 |
| | 4.4.5 Ergebnisse der Aktivierung | 62 |
| | 4.4.6 Resümee | 69 |

| 5. Versuche mit oxidierten sowie sulfonierten Copolymeren | 71 |
|---|------------|
| 5.1 Vorbetrachtungen und Zielstellung | 71 |
| 5.2 Experimente zur Flüssigphasenoxidation | 72 |
| 5.3 Experimente zur Gasphasenoxidation | 73 |
| 5.4 Experimente zur Sulfonierung des Copolymers | 73 |
| 5.4.1 Versuchsapparatur und -durchführung | 74 |
| 5.4.2 Berechnete Größen | 75 |
| 5.4.3 Stöchiometrie der Sulfonierung | 76 |
| 5.5 Ergebnisse der Experimente mit sulfoniertem Copolymer | 82 |
| 5.5.1 Einfluss der Sulfonierbedingungen auf die Kokseigenschaften | 82 |
| 5.5.2 Hypothesen zum Einfluss des Sulfonierungsprozesses | 91 |
| 5.5.3 Einfluss der Pyrolyse- und Aktivierungsbedingungen auf die Eigenschaften von k und Aktivat | (oks 92 |
| 5.5.3.1 Einfluss der Pyrolysebedingungen | 93 |
| 5.5.3.2 Einfluss der Aktivierungsbedingungen | 94 |
| 5.6 Folgerungen aus den Versuchsergebnissen | |
| 5.7 Resümee und Rückschlüsse für die technische Realisierung | 100 |
| 6. Vorbereitung zur technischen Umsetzung der Erkenntnisse | 101 |
| 6.1 Zielstellung | 101 |
| 6.2 Stand der Technik | 102 |
| 6.3 Schlussfolgerungen | 104 |
| 7. Technische Umsetzung | 105 |
| 7.1 Reaktorgestaltung | 105 |
| 7.2 Modellierung des Partikeltransportes im Paddelwellenreaktor | 107 |
| 7.3 Versuche zur Validierung des Modells | 112 |
| 7.3.1 Versuchseinrichtung | 112 |
| 7.3.2 Versuchsplanung/Versuchsdurchführung | 112 |
| 7.3.3 Versuchsauswertung | 118 |
| 7.3.3.1 Abhängigkeit des Volumendurchsatzes und der mittleren Verweilzeit von | |
| Drehzahl und Füllungsgrad | 121 |
| 7.3.3.2 Charakterisierung des Verweilzeitverhaltens | 124 |
| 8. Versuche unter Betriebsbedingungen | 128 |
| 8.1 Aufbau Laboranlage | 128 |
| 8.2. Pyrolyseversuche im Paddelwellenreaktor (PWR) | 130 |
| 8.2.1 Ergebnisse der Pyrolyse-/Aktivierungsversuche | 133 |
| 8.2.2 Folgerungen aus den Pyrolyseversuchen | 134 |
| 8.3 Aktivierungsversuche im PWR | 135 |
| 8.4 Überprüfung der Modellierungsergebnisse | 137 |
| 8.5 Fazit aus den Versuchen unter Betriebsbedingungen | 141 |

| 9. Scale up des Reaktorprinzipes | . 142 |
|--|----------------|
| 9.1 Allgemeines | . 142 |
| 9.2 Versuche zum Scale up | . 142 |
| 9.2.1 Versuchsdurchführung | . 143 |
| 9.2.2 Ergebnisse der Versuche zum Scale up | . 144 |
| 9.2.3 Charakterisierung des Verweilzeitverhaltens beim Scale up | . 148 |
| 9.2.4 Resümee der Versuche zum Scale up | . 150 |
| 9.2.5. Vergleich Kleinmodell-Großmodell | . 151 |
| 10. Abgrenzung der neuen Reaktorausführung vom Stand der Technik | . 154 . 155 |
| Symbolverzeichnis | . 158 |
| Literaturverzeichnis | . 161 |
| Tabellenverzeichnis | . 178 |
| Bilderverzeichnis | . 180 |
| Anhang | A-1 |

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Adsorption gehört neben Absorption, Extraktion und Destillation zu den im technischen Maßstab etablierten thermischen Trennprozessen. Verglichen mit den genannten technologisch weitgehend ausgereiften Alternativverfahren ist das Entwicklungspotential bei der Adsorption sowohl aus der Gas- als auch aus der Flüssigphase bei weitem noch nicht ausgeschöpft [1]. Fortschritte im Bereich der Adsorbentien hatten in der Vergangenheit auch immer neue oder verbesserte Anwendungen des Adsorptionsprinzips zur Folge, ebenso wie neue Aufgabenstellungen die Adsorbentienentwicklung forcierten.

Der Einsatz von Aktivkohlen aus Holz, tierischen Knochen und Blutmehl als Adsorbens in der flüssigen Phase geht bis ins Mittelalter zurück. Dagegen wurde die Aufnahme von Gasen durch poröse Feststoffe erstmals 1773 von C.W.Scheele beobachtet. 1749 wurde in einer englischen Zuckerraffinerie im industriellen Maßstab die Adsorptionswirkung zur Entfärbung genutzt. Die steigende Nachfrage in den folgenden Jahren verstärkte die Entwicklungen, die um 1900 zu britischen und deutschen Patenten führten. In ihnen wird die Herstellung von Aktivkohle durch Aktivierung von Holzkohle mittels Wasserdampf und Kohlendioxid beschrieben [2,3]. In der Folgezeit entstanden mehrere Aktivkohleproduktionsstandorte, so u.a. 1909 die Chemischen Werke Ratibor und 1911 die Fanto-Werke bei Wien [2]. Neben der Nachfrage für körnige Gasschutzkohlen während des 1. Weltkrieges stieg in der chemischen Industrie allgemein das Interesse an geformten Aktivkohlen. Ein Meilenstein war 1917 die Inbetriebnahme der ersten Lösungsmittelrückgewinnungsanlage bei den Farbenfabriken von Friedrich Bayer in Leverkusen [4]. Bei diesem Verfahren wurde erstmals die beladene Aktivkohle mittels Heißdampf regeneriert und das aufgenommene Lösungsmittel (Azeton) zurückgewonnen. Auch die folgenden Anwendungen der Adsorptionstechnik waren auf die Qualitätsverbesserung oder die Rückgewinnung von Wertstoffen ausgerichtet (Bild 1). Erst Jahrzehnte später kam es dann zu den ersten ökologisch orientierten Anwendungen. Die Nutzung der Adsorptionstechnik im Umweltschutz und der Bedarf an kohlenstoffhaltigen Adsorbentien haben sich seitdem stark ausgeweitet. Ursachen dafür sind neben verschärften Anforderungen an den Umweltschutz und die Nutzung adsorptiver Stofftrennprozesse für unkonventionelle Verfahren auch neuartige Anwendungsgebiete. Letztere erfordern kein Massenprodukt sondern auf den Anwendungsfall optimierte Adsorbentien [5]. Das Einsatzgebiet ist dabei nicht nur auf industrielle Bereiche beschränkt, sondern erstreckt sich zunehmend darauf, diese im täglichen Leben wie z.B. als Trockenmittel in Babywindeln oder in Filtern im Raumluft- und PKW-Bereich einzusetzen [6].

Der steigende Bedarf macht es daher einerseits erforderlich neue Adsorbentien mit spezifischen Eigenschaften zu entwickeln und andererseits nach geeigneten und preisgünstigen Herstellungsverfahren bzw. Rohstoffen zu suchen.



Bild 1: Historische Entwicklung der Adsorptionstechnik [39]

Die an die Öffentlichkeit gelangten gegenwärtigen Aktivitäten auf dem Gebiet der Kohlenstoffadsorbentien lassen sich im wesentlichen in folgende vier Kategorien einordnen:

- (1) Neu- und Weiterentwicklung von Adsorbentien [7 bis 15]
- (2) Erweiterung der Rohstoffpalette und Prozessoptimierung [5,7,18 bis 24]
- (3) Fortschrittliche Regeneriertechniken und Entsorgungsstrategien für beladene Aktivkohlen [25 bis 31]
- (4) Sicherheits- und anwendungstechnische Charakterisierung von Kohlenstoffadsorbentien[32 bis 34]

Ein vorrangiges Ziel ist die Entwicklung von Hochleistungsadsorbentien. Darunter sollen Adsorbentien verstanden werden mit:

- überdurchschnittlich hoher Adsorptionskapazität und –kinetik,
- einer maximalen Kapazitätsausnutzung,
- einer "maßgeschneiderten" Porenstruktur (Tailored Activated Carbon Types = TACT's),
- hoher Selektivität ("Schlüssel-Schloß"-Prinzip),
- Kombinationseffekten (Composite-Materialien) und
- einer hohen mechanischen Festigkeit.

Anders als Massenkohlen sind Hochleistungsadsorbentien für den speziellen Anwendungsfall optimiert ("maßgeschneidert"), verursachen entsprechend hohe Produktionskosten und werden zu vielfach höheren Preisen gehandelt. Vertreter dieser High-Tech-Adsorbentien sind die

Aktivkohlefasern mit spezifischen Oberflächen bis 3000 m²/g [9] sowie die Kugelaktivkohlen mit hervorragenden Adsorptions- und Festigkeitseigenschaften. Marktverfügbare Sorten von Kugelaktivkohlen werden derzeit vor allem von Produzenten aus Japan und den USA angeboten. Als Ausgangsstoffe für TACT's sind synthetische Polymere prädestiniert, da sie kostengünstig verfügbar sind und wegen ihrer homogenen Struktur eine gleichmäßige Aktivkohlequalität garantieren. Wegen ihres hohen Gehaltes an Kohlenstoff stellen sie eine ausgezeichnete Rohstoffquelle für die Erzeugung von Kohlenstoffkonzentraten wie z.B. Adsorbentien, Füllstoffe und Reduktionsmittel dar. Die Pyrolyse synthetischer organischer Materialien erlaubt zudem eine bessere Steuerung und Reproduzierbarkeit der Koksqualität als es bei natürlichen Rohstoffen möglich ist.

In diesem Zusammenhang soll die vorgelegte Arbeit aufzeigen:

- welche synthetischen Polymere f
 ür die Herstellung von Hochleistungsadsorbentien mit maßgeschneiderter Porenstruktur genutzt werden k
 önnen,
- über welche Prozessstufen und Parameter die Eigenschaften der Aktivate gezielt beeinflussbar und steuerbar sind, und
- wie die technische Umsetzung der Pyrolyse als Hauptprozessstufe auf Basis einer angepassten Verfahrenstechnologie erfolgen kann.

Zu diesem Zweck sind zunächst in Screening-Versuchen aus der Vielzahl in Frage kommender synthetischer Polymere die geeignetsten auszuwählen. In einem weiteren Schritt ist zu untersuchen, welchen Einfluss die Prozessparameter der einzelnen Herstellungsstufen ausüben und wie sich dadurch die Qualität des Adsorbens steuern lässt. Daraus lassen sich Anforderungen für eine technische Realisierung des Verfahrens ableiten. Nach einer Bewertung der bekannten Pyrolysetechnologien soll ein neuartiges apparatives Konzept vorgestellt werden, welches die Nachteile der bekannten Lösungen umgeht und ein Maximum an Vorteilen bietet. Die Tauglichkeit der neuartigen Technologie ist unter Betriebsbedingungen nachzuweisen.

2. Herstellung und Einsatz von Kohlenstoffadsorbentien

2.1 Allgemeines

Voraussetzung für die technische Nutzung der Adsorption ist und bleibt die Verfügbarkeit geeigneter und preiswerter Adsorbentien. Nach den zu ihrer Herstellung verwendeten Rohstoffen unterscheidet man zwischen

- oxidischen Adsorbentien (Al-Oxid, Silicagel, Zeolithe) und
- Kohlenstoffadsorbentien (Aktivkohle, Aktivkoks, Kohlenstoff-Molekularsiebe, Adsorberpolymere, Aktivkohlefasern).

Trotz beachtlicher Fortschritte bei den oxidischen Adsorbentien - genannt sei die Entwicklung hydrophober Zeolithe, die bei der Gasreinigung den Kohlenstoffadsorbentien teilweise überlegen sind [35] - werden letztere nach wie vor am häufigsten für technische Adsorptionsprozesse eingesetzt.

2.2 Eigenschaften und Anwendungsbereiche

Aktivkohle, Aktivkoks und Kohlenstoff-Molekularsiebe stellen poröse Kohlenstoffkonzentrate (C > 85 %) mit geringen Anteilen an mineralischen Komponenten (Asche < 15 %) und den Elementen H, O, N und S dar. Zu den Kohlenstoffadsorbentien im weiteren Sinne zählen die Adsorberpolymere, die aus vernetzten Copolymeren (z.B. Styren-Divinylbenzen) bestehen. Tabelle Überblick über charakteristische Eigenschaften 1 gibt einen der verschiedenen Kohlenstoffadsorbentien und Sorten. Die spezifische Oberfläche (BET-Methode; N2-Isotherme bei 77K) ist in Verbindung mit der Porengrößenverteilung und dem Porenvolumen ein wichtiges Kriterium, um die Eignung eines Adsorbens für einen bestimmten Einsatzfall zu beurteilen. Oberflächenangaben bei mikroporösen Adsorbentien sollten allerdings wegen der eingeschränkten Gültigkeit der BET-Methode (Füllung der Mikroporen mit kondensiertem Messgas) lediglich zu Vergleichszwecken herangezogen werden [36 bis 38].

| | Körnung | Rütteldichte | Porenvolumen | spezifische |
|------------------------------------|-------------------------|---------------|--------------|-------------|
| | [mm] | [g/l] | [cm³/g] | Oberfläche |
| | | | | [m²/g] |
| Kornaktivkohle (Granulat, geformt) | | | | |
| - für Gas- und Dämpfeadsorption | 0,8 - 4 | 300 - 500 | 0,8 – 1,2 | 600 - 1500 |
| - für Wasserreinigung | 0,5 - 4 | 350- 500 | 0,8 – 1,6 | 500 - 1000 |
| Pulveraktivkohle | < 0,1 | 250 - 400 | 0,6 – 1,4 | 700 - 1400 |
| Kugelaktivkohle (ab 1975) | 0,5 - 0,8 | 500 - 570 | 0,5 – 1,4 | 1000 - 1500 |
| Faseraktivkohle (ab 1975) | 7 - 15 µm ^{a)} | 1,0 – 2,0E-05 | >1 | 1000 - 3000 |
| Aktivkoks (Steinkohle) | 1 - 9 | ~ 600 | 0,2-0,4 | ~ 100 |
| Aktivkoks (Braunkohle) | 1,25-5/<1,25 | ~ 500 | 0,2 - 0,6 | ~ 300 |
| Adsorberpolymere (ab 1985) | 0,5 - 0,8 | ~ 300 | 0,7 – 2,4 | 400 - 1600 |
| Kohlenstoffmolekularsieb (geformt) | 1 - 4 | ~ 650 | 0,3 - 0,6 | 100 - 500 |

Tabelle 1: Ausgewählte Eigenschaften von Kohlenstoffadsorbentien [3,37,39 bis 41]

^{a)} Faserdurchmesser

Für einige Produkte sind im Bild 2 die Porengrößenverteilungen dargestellt. Grundsätzlich sollte das Porensystem so beschaffen sein, dass es den betreffenden Adsorptivmolekülen sowohl eine große Aufnahmekapazität bietet, als auch eine gute Zugänglichkeit zu den Adsorptionsplätzen gewährleistet. Günstig sind daher bimodale Porengrößenverteilungen mit einem Mikro- und Makroporenpeak. Dabei bieten die Mikroporen die eigentliche Sorptionsfläche, wohingegen die Makro- und teilweise die Mesoporen für den Transport des Adsorptivs zu den Sorptionsplätzen (ins Innere der Aktivkohle) verantwortlich sind [42].

Gemäß einer IUPAC-Norm sind für die Porendurchmesser folgende Bezeichnungen und Größenbereiche festgelegt [43]:



Submikroporen: $d_P < 0.4 \text{ nm}$ Mikroporen: $d_P 0.4 \text{ bis } 2 \text{ nm}$ Mesoporen: $d_P 2 \text{ bis } 50 \text{ nm}$ Makroporen: $d_P > 50 \text{ nm}$

Bild 2: Porenradienverteilungen verschiedener Kohlenstoffadsorbentien [3]

Ihren spezifischen Eigenschaften entsprechend können den einzelnen Kohlenstoffadsorbentien typische Anwendungsbereiche zugeordnet werden (Tabelle 2).

| Тур | Handelsform | Anwendungsbereiche |
|------------------|-----------------------|---|
| Aktivkohle | Pulver | Wasserreinigung, Entfärbung |
| | Granulat | Abluft-/Abgasreinigung; |
| | geformt | Wasserreinigung; Katalyse |
| | Faser | Abluftreinigung (z.B. Lösungsmittelrückgewinnung) |
| | imprägniert | toxische Gase (chemisorptiv, katalytisch) |
| Aktivkoks | Granulat (Braunkohle) | Abgasfeinreinigung (SO ₂ ,HCI,Hg, Dioxine) |
| | | Abwasserreinigung |
| | geformt (Steinkohle) | Simultane Rauchgasentschwefelung und |
| | | -entstickung |
| C-Molekularsieb | geformt (Steinkohle) | Gastrennung (z.B. Methan aus Deponiegas) |
| Adsorberpolymere | Kugelform | Abwasser-, Abluft-, Abgasreinigung |

Aktivkohle

Aktivkohle zeigt ein relativ unspezifisches Adsorptionsverhalten. Sie ist daher für eine Vielzahl von Adsorptionsaufgaben geeignet. Wegen ihrer hydrophoben Oberfläche werden bevorzugt unpolare (organische) Verbindungen adsorbiert. Die Anpassung an die jeweilige Adsorptionsaufgabe wird über die Einstellung der Porenweite erreicht. So sind Aktivkohlen für die Wasserreinigung weitporig, für die Gasreinigung aufgrund der geringeren Molekülabmessungen gasförmiger Verunreinigungen engporig. Technisch zum Einsatz kommen Pulver-, Granulat- und Formkohlen. Aktivkohle ist das technisch am häufigsten eingesetzte Adsorptionsmittel. Die Weltproduktion von Aktivkohle-Adsorbentien lag 1995 bei annähernd 350.000 Tonnen, wovon ca. 60% von amerikanischen und westeuropäischen Herstellern in einem Preissegment von 0,7 bis 5,5 \$/kg angeboten wurden [6,44,45,46]. Für Deutschland sind (Stand 1995) Marktpreise für Pulverkohlen zwischen 1 und 3,50 DM/kg, für Formkohlen zwischen 3 und 6 DM/kg üblich [47]. Von der Gesamterzeugung entfallen 40 - 50% auf Pulverkohlen, 50 - 60% auf Granulatkohlen und 10 - 15% auf Formkohlen [6]. Etwa 75-80% der Aktivkohlen werden nach dem Stand von 1995 für Wasserreinigung und Entfärbung, der Rest für die Gasphaseadsorption und Katalyse verwendet [44,46].

Aktivkoks

Im Gegensatz zur Aktivkohle besitzt Aktivkoks ein nur mäßig entwickeltes Porensystem und eine geringere spezifische innere Oberfläche. In Deutschland sind zwei verschiedene Aktivkokstypen kommerziell verfügbar:

- (1) Formaktivkoks auf Steinkohlebasis für die simultane Entschwefelung und Entstickung von Rauchgasen nach dem Bergbauforschung/Uhde-Verfahren [48] und
- (2) Granulataktivkoks auf Basis rheinischer Braunkohle (Herdofenkoks [49]).

Herdofenkoks (je nach Abnahmemenge ca. 0,5 bis 1,20 DM/kg [50]) wird hauptsächlich für die Abgasfeinreinigung (SO₂, HCI, HF, Schwermetalle, Dioxine u.a.) und die Abwasserbehandlung eingesetzt. Im Gegensatz zum Steinkohlenformaktivkoks (ca. 2,50 DM/kg) erfolgt keine Regenerierung [2]. Der beladene Koks wird in der Regel thermisch entsorgt. Der Verbrauch im Umweltschutzbereich belief sich in Deutschland im Geschäftsjahr 1998/99 auf 91.000 Tonnen [51].

Kohlenstoff-Molekularsiebe (CMS)

Eine Spezialentwicklung unter den kohlenstoffhaltigen Adsorbentien sind die Kohlenstoff-Molekularsiebe für die Gastrennung. Unterschieden werden Produkte mit engen Porenöffnungen, die den sterisch-kinetischen Effekt ausnutzen, und weitporige Produkte auf der Grundlage des Gleichgewichtseffektes. Kohlenstoff-Molekularsiebe haben gegenüber zeolithischen Molekularsieben den Vorteil, dass sie hydrophob und daher für die Trennung auch feuchter Gasgemische geeignet sind. Sie besitzen technische Bedeutung für die Luftzerlegung (z.B. Schutzgaserzeugung bis 2000 m_N^3/h), die Methangewinnung aus Bio- und Deponiegasen sowie für die Wasserstoffabtrennung aus Kokerei- und Spaltgasen. Kohlenstoff-Molekularsiebe zeichnen sich durch sehr lange Standzeiten aus. Dementsprechend niedrig ist der Adsorbentienverbrauch [3,19,21,24,41,52,53,54].

Aktivkohlefasern (AKF)

Aktivkohlefasern stellen High-Tech-Produkte unter den Kohlenstoffadsorbentien dar. Sie bestehen hauptsächlich aus Adsorptionsporen von 0,7 bis 4 nm Durchmesser bei einem Porenvolumen von 0,5 bis 1,5 cm³/g. Aufgrund des geringen Faserdurchmessers stellt sich eine etwa 10-fach höhere Adsorptionsgeschwindigkeit im Vergleich zu Granulataktivkohlen ein. Haupteinsatzgebiet ist die Abluftreinigung (z.B. Lösungsmittelrückgewinnung mit rotierenden Adsorbern [55]). Außerdem wendet man sie an, um die Zu-/Abluft bei Klimaanlagen zu reinigen, toxische Gase zu entfernen sowie in Form imprägnierter Produkte für die Abwasserreinigung (Phenole, Pestizide, Schwer-/Edelmetalle). Aktivkohlefasern werden als Vliese, Matten oder Gewebe eingesetzt. Die Produktionsmenge belief sich 1994 auf ca. 1200 Tonnen. Hersteller sind ausschließlich japanische (1995 ca. 800 t) [55]) und amerikanische Firmen [9,46,57 bis 64].

Kugelaktivkohlen (Hochleistungsaktivkohlen)

Kugelaktivkohlen sind aufgrund ihrer hohen Abriebfestigkeit und ihrer geringen Korngröße für Wirbelschichtadsorber (z. B. Kontisorbon-Verfahren [3]) geeignet. Darüber hinaus werden sie in Dünnschichtfiltern eingesetzt, bei denen die Aktivkohle in eine Polymerschaummatrix eingebettet ist. Da die Aktivkohlekügelchen auf dem Trägermaterial punktflächig fixiert werden können, bleibt fast die gesamte äußere Oberfläche für den Stoffaustausch erhalten. Dünnschichtfilter werden zunehmend Kraftfahrzeug-Bereich im zur Reinigung der Kabinenzuluft angewandt. Kugelaktivkohlen bestehen im wesentlichen aus Mikroporen (>80%) und nur wenig Makroporen (< 10%). Sie sind gut rieselfähig und erleichtern das Handling (Dosierung, Bunkerung, pneumatische Förderung). Als Schüttung setzen sie dem durchströmenden Fluid einen geringeren Widerstand entgegen als Granulat- oder Formkohlen bei gleichem äquivalenten Kugeldurchmesser. Von Nachteil für eine breitere Anwendung sind der hohe Preis (30 bis 50 DM/kg) und die für Schüttbettfilter derzeit noch zu geringe Korngröße (hoher Strömungswiderstand) [2,10,13,41,66 bis 71].

Imprägnierte Aktivkohlen

Imprägnierte Aktivkohlen sind kohlenstoffhaltige Adsorbentien, auf deren innerer Oberfläche chemische Reagenzien in fein verteilter Form vorliegen. Diese reagieren mit den allein durch Physisorption nicht ausreichend abzuscheidenden gasförmigen Schadstoffen. Neben der technischen Gasreinigung (Schwefelwasserstoff, Ammoniak, saure Gase, Arsenwasserstoff, Quecksilber u.a.m.) sind weitere Einsatzfelder der zivile und militärische Gasschutz (Phosgen, Blausäure, Chlorcyan, Nervengase) sowie die Katalyse (z.B. für Vinylacetat-Synthese). Imprägnierte Aktivkohlen zählen zu den hochselektiv wirkenden Adsorbentien. Neben der Porengrößenverteilung (sterische Selektivität) sind vor allem die chemische Zusammensetzung und Menge des Imprägniermittels sowie dessen Verteilung im Porensystem für die Produkteigenschaften maßgebend [2,3,27,33,66,73].

Adsorberpolymere

Adsorberpolymere sind kugelförmige hydrophobe Adsorbentien, die überwiegend durch Polymerisation von Styren in Anwesenheit eines Vernetzungsmittels (z.B. Divinylbenzen) hergestellt werden [3]. Ihr Hauptanwendungsgebiet ist die Abwasserreinigung. Sie sind leicht regenerierbar (NaOH, Heißwasser) und vorteilhaft für die Rückgewinnung thermisch leicht zersetzlicher Chlorkohlenwasserstoffe sowie von Phenolen aus Abwasser geeignet, die an Aktivkohle irreversible Verbindungen bilden. Der Einsatz ist derzeit aufgrund des relativ hohen Preises (>30 DM/kg) noch begrenzt [2,3,12,18,23,41,47,74,75,77 bis 82].

2.3 Rohstoffe und Herstellungstechnologien

Für die Herstellung von Kohlenstoffadsorbentien kann man auf eine Vielzahl von Ausgangsmaterialien zurückgreifen. Schätzungsweise werden rund 60% auf der Basis von Steinkohle produziert. Daneben finden solche Materialien wie Braunkohle, schwere Erdölrückstände, Holz, sowie pflanzliche Abfallprodukte (Nussschalen, Fruchtkerne) Verwendung [84].

In der Forstindustrie fallen enorme Mengen an Schlagabraum aus der Forstnutzung bzw. aus der Forstpflege an. Da diese Materialien in heterogener Form vorliegen, sind sie für die Aktivkohleherstellung nur beschränkt einsetzbar, obwohl sie ein bedeutendes Rohstoffpotential für derartige Produkte besitzen [85]. Außerdem bietet der Einsatz von Holzresten zur Aktivkohleherstellung eine Reihe von Vorteilen (geringer Aschegehalt der Aktivate, Erzeugung eines spezifischen Porengefüges, im Vergleich mit z.B. Braunkohlenkoks geringerer Abbrand, geringere apparative und energetische Aufwendungen) [7]. Vor diesem Hintergrund wurden Verfahrenslösungen (z.B. geeignete Vorbehandlung der Lignozellulosematerialien) entwickelt, die

eine Nutzung dieses Rohstoffpotentials möglich machen [86]. Holzkohle ist neben Steinkohle einer der bedeutendsten Rohstofflieferanten für die Aktivkohleherstellung. Daher sind bezüglich des Einsatzes von Holzresten zur Herstellung derselben tiefgehende Untersuchungen angestellt worden. Eine erschöpfende Studie zur Problematik liefert WIENHAUS [7]. Interessanterweise ist es auch möglich, Rückstände aus der Holzvergasung als Adsorptionsmittel zu nutzen wie Untersuchungen von HESCHEL [86] belegt haben. Darüber hinaus gibt es weitere zahlreiche Veröffentlichungen, die sich mit der Herstellung von Adsorbentien aus Holz bzw. lignozellulosehaltigen Rohstoffen beschäftigen [42,46,60,87 bis 93].

Gleichermaßen vielfältig sind die Untersuchungen zum Einsatz von Biomassen, die insbesondere in Form von Fruchtkernen oder Nussschalen zum Einsatz kommen [21,24,94 bis 103].

In jüngerer Zeit wird zudem versucht, zunehmend synthetische Polymere (Kunststoffe, lonenaustauscherharze) sowie Abprodukte aus verschiedenen Industriezweigen (Autoreifen, Hausmüll, Klärschlamm, Gummi) als Ausgangsstoffe zur Herstellung kohlenstoffhaltiger Adsorbentien einzusetzen [5,12,13,22,23,57,58,77,94,104 bis 107,109 bis 114].

Kugelaktivkohle wird entweder aus Erdölpech (Verfahren der Fa. Kureha, Japan [115,81]) oder auf Basis von kommerziellen Ionenaustauschern (Verfahren der Fa. Rohm & Haas, USA, [116,70] hergestellt. Wie bei den klassischen Einsatzstoffen müssen auch hier die Stufen Pyrolyse und Aktivierung zur Schaffung des Porensystems durchlaufen werden.

Die Ausgangsstoffe für Aktivkohlefasern sind Pech, Zellulose, synthetische Polymere (z.B. Polyacrylnitril, Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohol), Lignin oder Kunstseide die zu Fasern versponnen zunächst pyrolysiert (Kohlenstofffasern) und anschließend aktiviert werden [9,46,57,58,60].

Die Herstellung von Kohlenstoff-Molekularsieben erfordert außer Pyrolyse und Aktivierung eine weitere Stufe, in der durch Kohlenstoffabscheidung aus der Gasphase (z.B. durch Cracken von Kohlenwasserstoff-Gasen) das Porensystem gezielt verengt wird. Ausgangsstoffe sind Steinkohle oder auch Nussschalen [21,24]. Im Labormaßstab wurde nachgewiesen, dass sich auch Braunkohle dazu eignet [117].

Ziel der Adsorbentienherstellung ist es, in dem kohlenstoffhaltigen Ausgangsmaterial Poren bestimmter Größe und Anzahl zu schaffen. Dies geschieht, indem man Moleküle oder Molekülgruppen aus dem Feststoffverband entfernt, wodurch Hohlräume bestimmter Struktur zurückbleiben [131]. Realisiert wird dieses Vorhaben im technischen Maßstab durch die Pyrolyse sowie über den Prozessschritt der chemischen bzw. Gasaktivierung. Beide Prozessschritte können sowohl getrennt voneinander als auch als einstufiges Verfahren [83,132] ablaufen.

Unter Aktivierung versteht man ganz allgemein die gezielte Vergrößerung des Porensystems des Ausgangsmaterials. Bei der chemischen Aktivierung wird das Einsatzmaterial mit einer dehydratisierend wirkenden Substanz vermischt und anschließend bei Temperaturen zwischen 300 und 600°C unter Luftabschluss erhitzt. Das wichtigste Einsatzmaterial für die chemische Aktivierung ist in Form von Sägemehl zumeist Holz. Als wasserentziehendes Reagenz wird dabei Phosphorsäure oder Zinkchlorid verwendet [118].

Die Herstellung von Aktivkohlen durch eine Gasaktivierung (selektive Teilvergasung) lässt sich grob in die drei Schritte Vorbehandlung, Pyrolyse und Aktivierung unterteilen. Im ersten Schritt, der Vorbehandlung, werden die verschiedenen kohlenstoffhaltigen Ausgangsmaterialien je nach

10

Beschaffenheit aufgemahlen, oxidiert, mit Bindemitteln vermischt, getrocknet oder mit anderen Reagenzien in Kontakt gebracht (z.B. Behandlung mit H₂SO₄ zur Unschmelzbarmachung von synthetischen Copolymeren). Bei verschiedenen Rohstoffen (z.B. gebrauchte Ionenaustauscherharze) ist eine Vorbehandlungsstufe nicht zwingend erforderlich. Im nächsten Schritt, der Pyrolyse bei Temperaturen zwischen 600 und 1000°C, entweichen die flüchtigen Bestandteile des Ausgangsmaterials. Es entsteht ein Hohlraumsystem mit einer spezifischen inneren Oberfläche von ca. 10 - 350 m²/g. Durch die Pyrolyse reichert sich der Kohlenstoff an, der teils in mikrokristalliner (Kohlenstoff-Sechsringflächen), teils in amorpher (ungeordneter) Form vorliegt. Je nach Gehalt an flüchtigen Bestandteilen im Ausgangsrohstoff variiert die Koksausbeute zwischen 60% (Steinkohle) und 25% (z.B. Holz). Das Pyrolyseprodukt, häufig als Aktivkoks oder Voraktivat bezeichnet, wird im nächsten Herstellungsprozess, der Aktivierung, einer selektiven Kohlenstoffvergasung unterzogen. Dabei wird das Koksporensystem erweitert. Neben Wasserdampf als Aktivierungsmittel werden auch CO₂ oder O₂ (Luft) für den Aktivierungsprozess eingesetzt [118]. Neben der Primärreaktion zwischen dem Kohlenstoff und dem Aktivierungsmittel kommt es zu Sekundärreaktionen. Zu diesen Sekundärreaktionen gehören sowohl die Reaktionen der Produktgase untereinander als auch die Reaktionen zwischen Produktgasen und Kohlenstoff [118]. Auf diesem Wege werden H_2 und CH_4 gebildet, deren Anwesenheit unter bestimmten Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausbildung der Porenstruktur beeinflussen kann.

Bezüglich der Herstellungstechnologien für Kohlenstoffadsorbentien gibt es für die Hauptprozessstufen Pyrolyse und Aktivierung zahlreiche technologische Lösungen. Generell ist zu unterscheiden zwischen diskontinuierlichen und kontinuierlichen Verfahrensvarianten. Beispiele für diskontinuierliche Verfahrenslösungen sind [112]:

- die Horizontalkammerverkokung /-aktivierung,
- die Retortenverkokung /-aktivierung,
- das Delayed Coking und
- die Wirbelschichtverkokung /-aktivierung.

Zu den kontinuierlichen Verfahren sind zu zählen [112]:

- die Flie
 ß- und Wanderbettreaktoren,
- die Wirbelschichtreaktoren mit kontinuierlicher Gutzu- und abfuhr,
- geschlossene Durchlaufretorten,
- Etagenöfen,
- direkt oder indirekt beheizte Drehtrommeln oder feststehende Trommeln mit Fördereinrichtung und Durchlauföfen sowie
- Durchlauföfen mit Herdwagen oder Transportbändern.

Technisch bedeutsam sind Schachtöfen, Wirbelbetten sowie die Drehrohrreaktoren. Die Auswahl des einzusetzenden Verfahrens richtet sich dabei nach Art und Menge des zu behandelnden Einsatzstoffes sowie nach den geforderten Qualitätsparametern der resultierenden Aktivkohle.

Um Hochleistungsadsorbentien von gleichbleibender Qualität herstellen zu können, ist es erforderlich während des Herstellungsprozesses die einzelnen Prozessparameter genau zu überwachen und innerhalb enger Toleranzen einzuhalten. Dies erfordert spezielle technologische Lösungen, die dem Verhalten des Einsatzgutes optimal angepasst sind.

Im Kapitel 6 werden die verschiedenen bekannten Verfahren vergleichend dargestellt und hinsichtlich ihrer Eignung zur Herstellung von Hochleistungsadsorbentien aus synthetischen polymeren Einsatzmaterialien bewertet. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf eine entsprechende Übersicht verrichtet.

2.4 Hochleistungsadsorbentien (TACT's) in Filtersystemen

In den letzten Jahren etablieren sich zunehmend Filtersysteme auf dem Markt, bei denen die Adsorbentien auf Trägermaterialien (Textilien, PUR-Schaum, Metall o.ä.) aufgebracht werden und dann in Schutzanzügen oder als Kabinenfilter für Fahrgastzellen von Fahrzeugen zum Einsatz kommen. Zunehmend werden dabei Kombinationsfilter eingesetzt, die aus einem textilen Partikelfilter und einem Aktivkohlemedium bestehen. Aufgrund des stark begrenzten Bauvolumens ergeben sich zum Teil extreme Anforderungen hinsichtlich Strömungswiderstand, Partikelabscheideleistung und Adsorptionsvermögen.

Bei der Wahl des einzusetzenden Adsorbens sind die für das jeweilige Anwendungsgebiet typischen Schadstoffbelastungen zu beachten. Es ist verständlich, dass sich die Umgebungsluft im Bereich des Kraftverkehrs von der Luft in anderen potentiellen Anwendungsfeldern (Fabrikräume, Tankentlüftungen, ABC-Schutzkleidung) unterscheidet. Entsprechend sind die einzusetzenden Adsorbentien für den jeweiligen Anwendungsfall auszuwählen bzw. maßzuschneidern. Derartige Adsorbentien können aufgrund der spezifischen Anforderungen an ihre Eigenschaften und den Prozess nicht als Massenprodukte hergestellt werden. Daher sind besondere Anforderungen sowohl an den einzusetzenden Rohstoff als auch an das Herstellungsverfahren selbst zu stellen.

Der Fertigungsprozess sollte so konzipiert sein, dass relativ schnell auf die Bedürfnisse des jeweiligen Auftraggebers reagiert werden kann. Das erfordert, die Produktqualität durch die Variation der Prozessparameter gezielt zu beeinflussen.

Für den Rohstoff gilt, dass er in homogener Form und gleichbleibender Qualität vorliegen muss. Bereits geringe, eventuell jahreszeitlich (z.B. Holz) oder lagerungsmäßig (z.B. Kohle) bedingte Qualitätsunterschiede können zu veränderten Produktqualitäten führen. Außerdem ist es aus ökonomischer Sicht erforderlich, dass der ausgewählte Rohstoff hohe Ausbeuten an Pyrolysekoks bzw. Aktivat liefert und preisgünstig verfügbar ist.

3. Stand des Wissens zur Herstellung von Adsorbentien aus polymeren Ausgangsstoffen

3.1 Allgemeines

Ausgehend von den oben genannten Anforderungen an den Ausgangsstoff zur Herstellung maßgeschneiderter Hochleistungsadsorbentien ist festzustellen, dass diese nur von homogenen, das heißt synthetischen, Materialien erfüllt werden können. Besonders geeignet erscheinen Polymere, wobei besonders solche mit aromatischen Kernen in Frage kommen.

Polymere bestehen aus Makromolekülen oder genauer aus Ketten einiger Tausend bis Hunderttausend aneinanderhängender Kohlenstoffatome. Das Makromolekül kann dabei aus einer einzigen Art (Homopolymer) oder mehreren Arten von Monomereinheiten (Copolymer) bestehen [120]. Bei einer Vielzahl von Stoffen sind in regelmäßigen Abständen andere Moleküle, teilweise ganze Molekülgruppen wie Ringe (z.B. aromatische Gruppen) zwischen den Kohlenstoffatomen angeordnet und bilden mit diesen zusammen Kettenmoleküle. Von den vier Valenzen des Kohlenstoffs werden zwei für die Kettenbildung benötigt, die anderen sind für sogenannte Substituenten frei. Vorzugsweise handelt es sich bei den Substituenten um Wasserstoff. Bei der Mehrzahl der synthetischen Polymere ist ein Teil der Wasserstoffatome durch andere Atome wie z.B. Chlor (Polyvinylchlorid) oder Moleküle wie z.B. Benzen (Polystyren) ersetzt. Die Anordnung der Monomerbausteine in der Kette kann unregelmäßig oder regelmäßig sein. Sie kann bei der Herstellung beeinflusst werden und wirkt sich auf die Eigenschaften des Polymers aus. [121,122]. Im Gegensatz zu den synthetischen Polymeren gibt es noch natürliche Polymere, wie zum Beispiel Naturfasern, Holz oder Leder. Diese werden im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet.

Zur Aktivkohleherstellung aus synthetischen Polymeren gibt es eine Reihe von Verfahrenslösungen. Tabelle 3 gibt dazu einen Überblick.

| QUELLE | VOR- | PYROLYSE | AKTIVIERUNG | AKTIVKOHLEPOREN | |
|---------|-------------------|----------|-------------|-------------------|-----------|
| | BEHANDLUNG | | | Verteilung | Steuerung |
| [25,56] | Sulfonierung | х | х | k.A. | keine |
| [70] | Sulfonierung | Х | Х | multimodal | keine |
| [106] | k.A. | Х | - | multimodal | keine |
| [69] | Oxidation | Х | x | enges Spektrum an | keine |
| | | | | Mesoporen, | |
| | | | | wenig Makroporen | |
| [73] | Oxidation | Х | Х | k.A. | keine |
| [67,71] | Extrudierung u/o. | Х | х | k.A. | keine |
| | Pelletierung | | | | |
| [65] | keine | Х | - | k.A. | keine |

Tabelle 3: Übersicht zu Verfahren zur Adsorbentienherstellung aus synthetischen Polymeren

Polymere Ausgangsstoffe für die Adsorbentienherstellung sind makroporöse oder gelförmige Copolymere von ein oder mehreren mono- oder polyethylenischen ungesättigten Monomeren. Bei der Synthese von Copolymerharzen sind als wesentliche Einflussgrößen die Monomerenauswahl, der Anteil an Vernetzungsmittel, das Inertmittel sowie die Ankergruppen von Bedeutung [12]. Während die Monomere die Polarität bestimmen, führt die Vernetzung durch Brückenbildner zu einer stabileren Struktur, die in der Wärme nicht verformbar und praktisch unlöslich ist. Im Bild 3 ist der Vernetzungsprozess schematisch veranschaulicht.



Bild 3: Schematische Darstellung der Vernetzung von Polystyrenketten [76]

Bei Polymerisationsharzen werden überwiegend Di- und Polyvinylverbindungen (meist <u>Div</u>inyl<u>b</u>enzen=DVB) als Vernetzungsmittel verwendet. Der Grad der räumlichen Vernetzung wird durch das Mengenverhältnis von Brückenbildner zur gesamten Monomerenmenge bestimmt und angegeben. Bei handelsüblichen Ionenaustauscherharzen liegt der DVB-Gehalt zwischen 2 und 12 Ma.-%. Vom Vernetzungsgrad wird maßgeblich die Quellung des Harzes beeinflusst und ist dieser umgekehrt proportional [190].

oder Emulsionspolymerisation Werden Styren und Divinylbenzen mittels Suspensionscopolymerisiert, entstehen dreidimensional vernetzte Gelharzperlen. Suspensionsund Emulsionspolymerisation unterscheiden sich dabei durch den Ort der Polymerisation. Während bei der Suspensionspolymerisation der Prozess in den Monomerentröpfchen stattfindet, geschieht dies bei der Emulsionspolymerisation in den aus der wässrigen Phase heraus gebildeten Latexteilchen, die viel kleiner als die Monomerentröpfchen sind. Die resultierenden Porenstrukturen können sehr unterschiedlich ausfallen. Erfolgt die Copolymerisation in Anwesenheit eines Inertmittels, so entstehen makroporöse (auch als makroretikular bezeichnete) Polymerkugeln. Die Makroporosität entsteht durch das Entfernen des Inertmittels nach der Polymerisation. Inertmittel sind organische Substanzen wie z.B. aliphatische Kohlenwasserstoffe oder höhere Alkohole, die sich im Monomeren lösen, das Polymerisat aber nicht anquellen. Während die mikroporösen, gelförmigen Polymerisationsharze nur eine geringe mittlere Porenweite aufweisen (0,5 - 1,5 nm) liegt diese bei den makroporösen Polymerisationsharzen um ein Vielfaches höher (> 10 nm). Bild 4 zeigt den grundsätzlichen Strukturunterschied zwischen makroporösen und gelförmigen Harzen und versucht den Unterschied zwischen Maschenweite und Makroporen zu verdeutlichen [108,190].



Bild 4: Struktureller Aufbau gelförmiger und makroporöser Ionenaustauscherharze [108]

Durch den Vernetzungsgrad bzw. die im Polymerisat vorhandene Porosität wird wesentlich das Quellvermögen beeinflusst. Das ist besonders bei den nachfolgenden Prozessstufen, z.B. der Sulfonierung mit konzentrierter Schwefelsäure, von Bedeutung. Je besser und schneller die Sulfonierung ablaufen kann, um so vollständiger wird das Material sulfoniert. Das ist ein entscheidender Punkt bei der Realisierung hoher Koksausbeuten. So kann bei der Sulfonierung in ein makroporöses Copolymerisat die Schwefelsäure besser und in höheren Anteilen eindringen als in gelförmige Materialien. Um gelförmige und hochvernetzte (hohe DVB-Anteile) Copolymere zu sulfonieren sind erheblich längere Sulfonierzeiten erforderlich. Durch die geringe Quellfähigkeit dieser Materialien besteht zudem die Gefahr der unvollständigen Sulfonierung. Das bedeutet, dass zwar in den Randbereichen der Pyrolyse führt dies dann zur Hohlraumbildung.

Durch Einbringen der Ankergruppen (z.B. Sulfonsäure- oder Amino-Gruppen) erhält das Copolymerisat seine Eigenschaft zum Ionenaustausch. Die funktionelle Gruppe kann dabei im Monomeren bereits vorgebildet sein (z.B. Acrylester) oder sie wird nachträglich in die Matrix eingebaut (z.B. Sulfonierung mit Schwefelsäure) [108,111,190].

Wie der Übersicht in Tabelle 3 zu entnehmen ist, erfolgt die Herstellung von Aktivkohle über die Hauptprozessstufen Pyrolyse und Aktivierung. Zumeist ist noch eine Vorbehandlungsstufe erforderlich, die das Einsatzgut unschmelzbar macht und den Kohlenstoff in der Polymermatrix fixiert.

Die Quantität und Qualität des durch Pyrolyse von Polymeren hergestellten kohlenstoffhaltigen Feststoffes hängt in starkem Maße von den Eigenschaften des Ausgangspolymers ab. Bei vielen Polymeren geht während der Pyrolyse das Material vollständig in die Gasphase über. Im anderen Extrem findet sich im Koks genauso viel Kohlenstoff wie im Ausgangsprodukt [123]. Tabelle 4 verdeutlicht diese Aussagen.

| Polymer | Struktur | C-Gehalt [Ma%]* | C-Ausbeute [%]* |
|-----------------------|---|-----------------|-----------------|
| Polyethylen | (CH ₂ -CH ₂) _n | 85,6 | 0 |
| Polymethylmethacrylat | (C(CH ₃)(COOCH ₃)CH ₂) _n | 60,0 | 0 |
| Polystyren | $(CH_2(C_6H_5)CH_2)_n$ | 92,3 | 0 |
| Polyester | (CH ₂ -O-CO-C ₆ H ₄ -CO-OCH) | 62,5 | 27,4 |
| Polycarbonat | $(O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-CO)_n$ | 75,6 | 36,0 |
| Polyvinylchlorid | (CHCI-CH ₂) _n | 38,4 | 46,4 |
| Polyvinylidenchlorid | (CCl ₂ -CH ₂) _n | 24,8 | 96,8 |
| PolyacryInitil | (CH(CN)-CH ₂) _n | 67,9 | 73,6 |
| Polyvinylalkohol | (CH ₂ -CH(OH) _n | 54,5 | 22,6 |
| Polyvinylethylether | $(CH_2-CH(OC_2H_5))_n$ | 66,7 | 7,5 |
| Polydivinylbenzen | [(CH ₂ -CH ₂) _n] ₂ | 92,3 | 28,6 |
| | \bigcirc | | |
| Polyacrylamid | (CH ₂ -CH(CON ₂)) _n | 50,7 | 67,1 |

Tabelle 4: Ergebnisse von Pyrolyseversuchen mit verschiedenen Polymeren [107]

* im Koks

Modifizierungen des Polymers vor der Pyrolyse können den Verlauf der Pyrolysereaktionen erheblich verändern. Einige ausgewählte Beispiele für Modifizierungen von Polystyren und deren Einfluss auf den Pyrolyseprozess sind in Tabelle 5 gegeben [107].

| Behandlung | Koksausbeute [Ma. %] |
|--|----------------------|
| keine | 0 |
| Luft / 5 h bei 300°C | > 22 ^a |
| Cl ₂ , Aufheizung mit 4 K/min von 160°C auf 900°C | > 19,5 ^a |
| Sulfonierung mit rauchender Schwefelsäure | 83,6 |
| Vernetzung (48 % DVB) | 6 |
| Vernetzung (48 % DVB) und Luftoxidation (17 h bei 250°C) | 47 |
| Vernetzung (48 % DVB) und Chlorierung (8 h bei 250°C) | 55 |
| Vernetzung (10 % TVB) | 14 |
| Vernetzung (50 % TVB) | 43 |
| Vernetzung (100 % TVB) | 54 |
| Vernetzung (100 % DVB) | 8 |
| Vernetzung (100 % DVB) bei hohen Drücken (0,69 kbar) | 80 |

|--|

(^a Koksausbeute bei 900°C mit 10% H₂O in N₂)

Die Eignung hochvernetzter Polymere für die Koksherstellung wurde in der Literatur erstmals von HOWARD und KNUTTON [123] erwähnt. Obwohl hochvernetzte Polymere von Acrylaten und Methacrylaten verfügbar sind, basieren die meisten kommerziellen hochvernetzten Polymere auf der Basis von Styren/DVB. KUN und KUNIN [124] beschreiben die Struktur der hochvernetzten Copolymere als Agglomerate von Mikrokügelchen mit einer makroporösen Porenstruktur im Raum zwischen diesen Kügelchen.

Die mechanischen Eigenschaften der durch die Pyrolyse von Polymeren hergestellten Aktivkohlekügelchen sind besser als die anderer kugelförmiger Adsorbentien oder von Formaktivkohle. Dies verdeutlichen die Daten in Tabelle 6 [107].

| Adsorber | Тур | Bruchfestigkeit [kg] ¹ |
|--|-------------------|-----------------------------------|
| sulfoniertes Styren / DVB ² | 400°C | 2,3 |
| sulfoniertes Styren / DVB ² | 500°C | > 3,1 |
| sulfoniertes Styren / DVB ² | 600°C | > 3,4 |
| sulfoniertes Styren / DVB ² | 800°C | > 3,4 |
| sulfoniertes Styren / DVB ² | 1000°C | >> 3,6 |
| Kugelaktivkohle | Fa. Kureha, Japan | 0,93 |
| Kugelaktivkohle | unbekannt, Japan | 0,51 |
| Formaktivkohle | Pittsburgh BPL | 0,90 |

Tabelle 6: Bruchfestigkeit makroporöser pyrolysierter Polymere und anderer Adsorbentien

¹ Vergleichswert, keine Angaben zur Versuchsanordnung und den Versuchsbedingungen verfügbar
 ² pyrolysiert unter inerten Bedingungen

Es gibt eine Vielzahl von verschiedenen Ankergruppen in den Polymeren, die durch Radikalbildung während der Pyrolyse die Fixierung des Kohlenstoffs fördern. Eine Aufstellung der verschiedenen Ankergruppen und ihre Effektivität bezüglich der Unterdrückung der Kohlenstoffverflüchtigung in Form kohlenstoffhaltiger Gase zeigt Tabelle 7.

| Polymermatrix | Ankergruppe | Koksausbeute ¹ | Kohlenstoffausbeute ² | Form- |
|---------------|--------------------------------|---------------------------|----------------------------------|---------------|
| | | [Ma%] | [Ma%] | beständigkeit |
| Styren / DVB | Sulfonsäure | 37,0 | 66 | ја |
| Styren / DVB | Carboxyl | 47,3 | 59 | ја |
| Styren / DVB | Chlormethyl | 34,0 | 48 | ausreichend |
| AN / DVB | Nitril | 33,0 | 73 | ја |
| Styren / DVB | Amine | 20,2 | 30 | ausreichend |
| Styren / DVB | Carboxyl Fe ³⁺ Salz | 51,0 | 59 | ја |
| Styren / DVB | Sulfon Fe ³⁺ Salz | 51,0 | 77 | ја |
| Styren / DVB | Gasphasenchloriert | 38,4 | 76 | ја |
| Styren / DVB | quartäre Amine | 24,0 | 46 | ја |

Tabelle 7: Einfluss der Ankergruppen auf das karbonisierte Endprodukt [79]

¹ bezogen auf Einsatzmenge

² bezogen auf C-Gehalt im eingesetzten Copolymer

<u>Fazit</u>

Synthetische Polymere bilden eine geeignete Rohstoffquelle zur Herstellung hochwertiger Adsorbentien. Besonders Ionenaustauscherharze auf Styren/Divinylbenzen-Basis und deren Vorstufen (Copolymere ohne funktionalisierende Gruppen) werden dafür eingesetzt. Es sind zahlreiche Verfahren bekannt. Diese verlaufen im allgemeinen über die Prozessstufen Pyrolyse und Aktivierung. Meist ist noch eine Prozessstufe zur Unschmelzbarmachung der Polymere vorgeschaltet. Am verbreitetsten ist dabei die Sulfonierung des Rohstoffes mit konzentrierter Schwefelsäure bzw. Oleum. Über die Prozessparameter kann zum Teil Einfluss auf die Produkteigenschaften (Ausbeute, BET-Oberfläche) genommen werden. Hinweise auf eine gezielte Steuerung der Porenstruktur sind jedoch nicht offengelegt.

3.2 Sulfonierung synthetischer polymerer Ausgangsstoffe

Wie bereits festgestellt, ist es bei der Adsorbentienherstellung aus synthetischen Polymeren mitunter erforderlich, einen Vorbehandlungsschritt voranzustellen. Das Ziel dieser Vorbehandlungsstufe besteht darin, die Polymermatrix unschmelzbar zu machen und den Kohlenstoff im Polymerisat zu fixieren. Nur so ist eine Karbonisierung mit wirtschaftlichen Koksausbeuten möglich.

Als Vernetzungsmittel sind alle Radikalbildner denkbar. Neben Sauerstoff wären dies vor allem organische Säuren. Am häufigsten eingesetzt wird jedoch das Verfahren der Sulfonierung [126]. Die Sulfonierung ist eine elektrophile Substitutionsreaktion [126]. Im folgenden Schema ist am Beispiel der Benzensulfonierung der Reaktionsablauf dargestellt (Glg. 1):



Bei der elektrophilen Substitution wird der benzoide Ring von einem Elektrophil angegriffen. Dabei kann es sich um ein Kation oder ein Dipolmolekül handeln. Der Mechanismus wird am Beispiel eines kationischen Elektrophils X[⊕] gezeigt (Glg. 2) [126]:









π-Komplex

(2)

Im ersten Reaktionschritt bildet sich als Zwischenstufe ein Donor-Akzeptor-Komplex (π -Komplex), der der bei einer elektrophilen Addition an C=C-Doppelbindung gebildeten Zwischenstufe entspricht. Dabei bleibt das benzoide System erhalten. Im zweiten Reaktionsschritt geht der π -Komplex in den sogenannten σ -Komplex über, auch Wheland-Intermediat genannt. Dabei handelt es sich um ein Benzeneniumion, in dem 4 π -Elektronen über 5 C-Atome delokalisiert sind. Die Resonanzenergie des σ -Komplexes ist bedeutend kleiner als die des zyklisch konjugierten Systems mit 6 π -Elektronen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der elektrophilen aromatischen Substitution ist im allgemeinen die Bildung des σ -Komplexes [126]. Im Fall von divinylbenzenvernetztem Styren werden die H-Atome durch Sulfonsäuregruppen substituiert.

$$ArH + H_2SO_4 \Leftrightarrow ArSO_3H + H_2O \tag{3}$$

Da es sich bei der Sulfonierung um eine reversible Reaktion handelt, empfiehlt sich die Entfernung des gebildeten Reaktionswassers [126].

Wird nur eine Sulfonsäuregruppe je Aromatenring angelagert, spricht man von einer *Monosulfonierung*. Ist die Anzahl Sulfonsäuregruppen je Aromatenring > 1 wird dies als *Polysulfonierung* bezeichnet.

Eine vollständige Sulfonierung der gesamten Matrix (aller Benzenringe) ist wichtig, da es andernfalls bei der Pyrolyse im Inneren der Copolymerkügelchen zur Abspaltung von Monomeren und damit zu Gasausbrüchen kommt. Dadurch kann einerseits die äußere Schale der Kügelchen aufplatzen, andererseits sinkt die Koksausbeute. Um Styren/DVB-Copolymere zu einer Aktivkohle zu verarbeiten, muss der Kohlenstoff in der Polymermatrix ausreichend fixiert werden [56,108,119]. Durch die eingebaute Sulfonsäuregruppe wird das π -Elektronensystem des aromatischen Rings (Ar) stabilisiert. MATSUDA et al. [219] bestätigen dies durch ihre Untersuchungen an sulfonierten und unsulfonierten Styren/Divinylbenzen-Copolymeren. Während das unsulfonierte Copolymer bei der Pyrolyse bis 500°C quasi keinen festen Rückstand (< 10 Ma.-%) bildete, betrug die Ausbeute an Pyrolysekoks beim sulfonierten Einsatzmaterial 50 Ma.-%.

Neben der Erzielung hoher Koksausbeuten ist die Unschmelzbarkeit des Materials sicherzustellen um damit ein Anbacken der Kügelchen bei der thermischen Behandlung zu verhindern. Als Grund für die bessere thermische Beständigkeit sulfonierter Copolymere geben MATSUDA et al. [219] die Bildung von Sulfonylgruppen (R-SO₂-R) zwischen den Polymeren an. Einige dieser Verbindungen bilden im weiteren Verlauf der Pyrolyse infolge von Deoxidationsreaktionen die noch stabileren Schwefelbrücken (R-S-R). Auch KLOSE et al. [220] fanden, dass Kokse ohne Anteile an Schwefel schneller schmelzen als solche mit einem bestimmten Schwefelanteil. Steigende Anteile an Schwefel verhindern dabei mehr und mehr die Schmelzbarkeit.

Übliche Reagenzien für den Prozess der Sulfonierung sind SO₃, Oleum, Chlorsulfonsäure oder Schwefelsäure in hohen Konzentrationen (70 bis 98%). Die Auswahl des Sulfonierungsmittels ist von der jeweiligen Aufgabenstellung und vom einzusetzenden Rohstoff abhängig. Im vorliegenden Fall wurde auf konzentrierte Schwefelsäure (96%-ig) als Sulfonierungsmittel zurückgegriffen, da es als Massenprodukt preisgünstig verfügbar und leicht zu handhaben ist.

Hinweise aus der Literatur [25,56,70,79,106,116] zur Sulfonierung von Benzen besagen, dass

- eine Polysulfonierung des Benzenringes bei Schwefelsäureüberschuss sowie bei höheren Temperaturen (ca. 200 °C) zu erzielen ist,
- die Bildung von Sulfonen (Sulfonylbrücken zwischen den Aromaten), d.h. dass Sulfonsäuregruppen selbst als Sulfonierreagenz wirksam werden, ebenfalls bei höheren Temperaturen eintritt (wobei Schwefelsäureüberschuss vermieden werden muss) und
- ebenfalls bei erhöhter Temperatur der oxidative Abbau durch direkten Angriff der konzentrierten Schwefelsäure unter Freisetzung von SO₂ und CO eintritt.

Wichtig für die Herstellung maßgeschneiderter Adsorbentien ist die Frage, wie über die Vorbehandlung Einfluss auf die Produkteigenschaften genommen werden kann.

Obwohl zahlreiche Veröffentlichungen zur Thematik [56,69,70,71,73,79,107], insbesondere in Form von Patenten, existieren, ist festzustellen, dass bezüglich des Einflusses der Vorbehandlungsstufe noch erhebliche Wissenslücken bestehen. Zwar konnte gezeigt werden, dass polysulfonierte Polymere für die Herstellung kohlenstoffhaltiger Adsorbentien besser geeignet sind als monosulfonierte (siehe dazu Tabelle 8). Möglichkeiten zur gezielten Beeinflussung der Porenstruktur über die Sulfonierungsbedingungen sind jedoch nicht genannt.

| Polysulfonierung | Pyrolysetemperatur | Koksausbeute* | BET-Oberfläche |
|------------------|--------------------|---------------|----------------|
| | [°C] | [Ma%] | [m²/g] |
| ja | 800 | 45,0 | 693 |
| nein | 800 | 20,8 | 469 |
| nein | 500 | 23,6 | 489 |

Tabelle 8: Einfluss einer Polysulfonierung von Styren/DVB-Copolymeren auf das karbonisierte Endprodukt [68]

*bezogen auf sulfoniertes Copolymer

3.3 Pyrolyse synthetischer polymerer Ausgangsstoffe

3.3.1 Prozessverlauf

Pyrolyse ist der Oberbegriff für alle physikalischen und chemischen Prozesse, die bei Wärmeeinwirkung auf organische Materialien oberhalb 300°C und damit verbundener thermischer Zersetzung ablaufen [127]. Bei der Pyrolyse erfolgt die Überführung großer komplexer oder vernetzter Moleküle in wasserstoffreichere Molekülbruchstücke und wasserstoffärmere feste Rückstände [129,130]. Die organischen Stoffe zersetzen sich dabei gemäß Bild 5 in die verschiedenen festen, flüssigen und gasförmigen Produkte [128].



20

Bild 5: Produkte der Pyrolyse von organischen Materialien

Die Art und Menge der anfallenden Produkte ist dabei abhängig vom eingesetzten Rohstoff sowie von den Prozessparametern

- Temperatur,
- Aufheizgeschwindigkeit,
- Gasatmosphäre und
- Ausstehzeit (Haltezeit).

Analog zum Graphit besteht Aktivkohle aus Kohlenstoff - Sechsring - Flächen, doch sind diese wahllos gegeneinander verschoben und weisen keine Ausrichtung um die gemeinsame Senkrechte auf. Bei der Aktivkohle liegt der Schichtabstand zwischen 0,344 und 0,365 nm und ist somit etwas größer als der Abstand von 0,3354 nm beim Graphit. Der Durchmesser der Kohlenstoff - Sechsring - Flächen wird mit 2,0 bis 2,5 nm pro Ebene angegeben. Es können drei bis vier Ebenen übereinander angeordnet sein, die eine Gesamthöhe von 1,1 bis 1,5 nm aufweisen (siehe Bild 6). Diese werden als Mikrokristallite bezeichnet. Die komplexe Porenstruktur der Aktivkohle entsteht durch die wahllose Anordnung von amorphem Kohlenstoff und den Mikrokristalliten. Zwischen den Partikelchen existieren Zwischenräume (Spalte, Klüfte). Diese bilden die Poren. Die Poren der Aktivkohle liegen nicht zylinderförmig vor, sondern es sind V-förmige Poren und/oder schlitzartige Poren, die unregelmäßig verzweigt sind [83,125].





a) regelmäßige Struktur im Graphit Bild 6: Möglichkeit der Anordnungsstruktur von Graphitschichten [125]

b) unregelmäßige Struktur in der Aktivkohle

Bei der Pyrolyse entweichen die flüchtigen Bestandteile des Ausgangsmaterials. Es entsteht eine Präporenstruktur. Dies ist erforderlich, damit im nachfolgenden Prozessschritt, der Aktivierung, das Aktivierungsmittel in die Matrix des Materials eindringen kann. Nur so kann die gewünschte Kohlenstoffteilvergasung im Inneren der Partikel stattfinden und das Porensystem angelegt werden [91]. Ebenso wie bei den klassischen Materialien (Kohle, Torf, Biomassen) stellt die Pyrolyse auch bei der Herstellung von Aktivkohle aus polymeren Materialien eine notwendige Prozessstufe dar. Ein spezielles Anliegen dieser Arbeit soll es sein, die Beeinflussbarkeit der Kokseigenschaften (Porenstruktur, Partikelformbeständigkeit, Fließfähigkeit, Koksausbeute) durch die Prozessparameter zu untersuchen.

Umfangreiche Untersuchungen zur Pyrolyse von synthetischen Polymeren auf Basis Styren/ DVB wurden von NEELY [107,116] angestellt. Ein sulfonierter, makroporöser Ausgangsstoff (Polystyren mit 20 Ma.-% DVB-Anteil, Durchmesser der Copolymerkügelchen 0,25 – 0,85 mm, sulfoniert mit 96%-iger H₂SO₄ über 180 min. bei 122°C) wurde in einer inerten Atmosphäre (4,4 $I_{N2}/(h \cdot g_{CP})$) aufgeheizt. Die Haltezeit bei Maximaltemperatur betrug jeweils 60 Minuten, die Aufheizrate bei allen Versuchen weniger als 30 K/min. Interessanterweise bleibt die makroporöse Struktur des Ausgangsmaterials auch im pyrolysierten Produkt erhalten. Mit steigender Temperatur laufen endotherme Reaktionen ab (Bild 7).

Dies beginnt mit einem Masseverlust im Bereich von 100 bis 200°C, verursacht durch Restwasser der Hydration von jeder Sulfonsäuregruppe, gefolgt von einer Desulfonierung zwischen 200 und 300°C und letztlich einer Karbonisierung bei Temperaturen oberhalb 300°C.



Bild 7: TGA und DSC-Analyse eines pyrolysierten, sulfonierten Styren/DVB-Copolymers [107]

Die Pyrolysereaktionen für organische Substanzen, untersucht wurden u.a. Ionenaustauscherharze, zellulosehaltige Materialien, Holz und verschiedene Kohlen, können nach Temperaturbereichen unterteilt werden [7,92,114,130,137,140]. Tabelle 9 gibt eine Aufstellung dieser Temperaturbereiche mit den dazugehörigen Reaktionen.

| Temperatur | Einsatzgut | Physikalisch / chemische Vorgänge | Quelle |
|------------|-----------------|---|--------|
| bis 120°C | org. Stoffe | Trocknung, Abspaltung hygroskopischen Wassers | [114] |
| | Kunststoffe | | [140] |
| bis 150°C | Zellulose, Holz | Desorption physikal. gebundenes Wasser, Trocknung | [92,7] |
| bis 250°C | org. Stoffe | Desoxydation, Desulfonierung | [114] |
| | | Abspaltung von Reaktionswasser, CO und CO_2 | |
| | Zellulose | Abspaltung von Wasser durch Kondensation der | [92] |
| | | Hydroxylgruppen | |
| ab 250°C | org. Stoffe | Depolymerisation, Abspaltung von H ₂ S | [114] |
| | Kunststoffe | Spaltung C-S Bindungen, Abspaltung CO ₂ | [140] |
| bis 275°C | Holz | Zersetzung beginnt, Änderung chem. Zusammensetzung | [7] |
| | | verminderte mech. Festigkeit, Bildung CO, CO ₂ , | |
| | | CH₃COOH | |
| bis 320°C | Polystyren | Zerfall, Bruch der aliphatischen Brücken | [139] |
| ab 340°C | org. Stoffe | Bruch aliphatischer Bindungen | [114] |
| | Kunststoffe | Beginn der Abspaltung von CH₄ und Aliphaten | [140] |
| bis 400°C | Zellulose | Kettenspaltung oder Depolymerisation | [92] |
| ab 400°C | org. Stoffe | Bruch der C-O- und C-N- Bindungen | |
| | Kunststoffe | Aromatenbildung durch Dehydriervorgänge | [140] |
| bis 450°C | Holz | Hauptentgasung, Erhöhung C-, Verminderung O-Gehalt | [7] |
| | Polystyren | Material hat abreagiert ohne Koksbildung, | [139] |
| bis 500°C | Biomassen | Ende der Hauptentgasung | [91] |
| bis 550°C | Holz | Holzzersetzung abgeschlossen, weitere Reduzierung | [7] |
| | | des Flüchtigengehaltes | |
| bis 600°C | org. Stoffe | Crackung von Bitumen zu temperaturbeständigen | [114] |
| | | Stoffen | |
| | | (gasförmige kurzkettige Kohlenwasserstoffe und Graphit) | |
| über 600°C | org. Stoffe | Aromatisierung von Olefinen zu Benzen und höher | [114] |
| | Zellulose | kondensierten Aromaten | [139] |
| | Kunststoffe | Pyrolyserückstand mit hohem C/H-Verhältnis | [140] |

| ganischer Stoffe |
|------------------|
| g |

Der Pyrolyseprozess von sulfonierten Styren/DVB-Copolymeren kann in 3 Hauptabschnitte unterteilt werden, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll [107].

Temperaturbereich bis 300°C

Bis 300°C bestehen die Reaktionen im wesentlichen aus Desulfonierungen. Die Desulfonierung wird von einer Wasserstoffabspaltung vom Grundgerüst begeleitet, bedingt durch das Vorhandensein des SO₃H – Radikals. Die resultierende Struktur setzt eine Reihe von Radikalrekombinationen und Ringbildungen voraus (Bild 8). Das Reaktionsgas besteht hauptsächlich aus Schwefeldioxid und Wasser. Vom eingebrachten Schwefel werden ca. 75 Ma.-% freigesetzt. Vom verbliebenen Schwefel liegen ca. 50% in Form von Sulfonsäuregruppen R-(O=S=O)-R vor.



Bild 8: Strukturveränderung bei der Pyrolyse eines sulfonierten Styren/DVB-Copolymers im Temperaturbereich bis 300°C [107]

Temperaturbereich bis 500°C

Steigt die Temperatur von 300 auf 500°C (Bild 9), gehen 70 Ma.-% des noch enthaltenen Schwefels in die Gasphase über, vornehmlich als SO₂. Von dem Kohlenstoff des Ausgangsstoffes gehen ca. 30% in Form von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich Toluen und Styren, verloren. Der im Feststoff verbliebene Schwefel liegt in Form von Sulfonylgruppen vor.



Bild 9: Strukturveränderung bei der Pyrolyse eines sulfonierten Styren/DVB-Copolymers im Temperaturbereich von 300 bis 500°C [107]

Temperaturbereich bis 1200°C

Bei Temperaturen über 500°C finden thermische Aromatisierungsreaktionen durch Wasserstoffabspaltung statt (Bild 10). Diese führen zu neuen Kohlenstoff - Kohlenstoff - Bindungen, die höher aromatisierte Strukturen ergeben. Erst ab Temperaturen von 800°C kommt es zu einer weitgehenden Aromatisierung der Kohlenstoffstruktur im Koks, jedoch sind bis zu dieser Temperatur Anteile an aliphatisch gebundenen Kohlenstoff vorhanden.



Bild 10: Strukturveränderung bei der Pyrolyse eines sulfonierten Styren/DVB-Copolymers im Temperaturbereich von 500 bis 1200°C [107]

Der hauptsächliche Masseverlust bei Temperaturen von 300 bis 1200°C ist auf Wasserstoffabspaltung zurückzuführen. Die wahre Dichte steigt an (Bild 11), und bei Temperaturen im Bereich von 1000°C ist die Dichte ähnlich der von Graphit (2,25 g/cm³). Die Änderungen der

Elementarzusammensetzung des Einsatzstoffes sind aus der Darstellung in Bild 12 ersichtlich. Die Massenanteile an Schwefel, Sauerstoff und Kohlenstoff ändern sich nur im geringeren Maß.



Bild 11: Reindichte und C/H-Atomverhältnis des sulfonierten und pyrolysierten Styren/DVB-Copolymers [107]



Bild 12: Elementaranalyse des sulfonierten und pyrolysierten Styren/DVB-Copolymers [107]

Die Aromatizität der pyrolysierten Strukturen kann sowohl aus der Dichte als auch aus dem C/H-Atomverhältnis abgeleitet werden. Mit steigender Aromatizität nehmen beide zu (Tabelle 10) [141].

| Name | Struktur | Dichte in g/cm ³ | C/H-Atomverhältnis |
|-------------|--------------------|-----------------------------|--------------------|
| Benzen | \bigcirc | 0,879 | 1 |
| Biphenyl | $\hat{\mathbb{O}}$ | 0,866 | 1,25 |
| Naphtalin | | 1,025 | 1,25 |
| Phenanthren | | 0,980 | 1,4 |
| Anthracen | | 1,283 | 1,4 |
| Pyren | | 1,271 | 1,6 |
| Perylen | | 1,350 | 1,5 |
| Coronen | | 1,377 | 2 |

Tabelle 10: Struktur, Dichte und C/H-Atomverhältnis verschiedener mehrkerniger Aromaten [141]

Der Anstieg der Pyrolysetemperatur führt zu einem Anstieg des C/H-Atomverhältnisses des Kokses (Tabelle 11).

| Tabelle 11: Einfluss der Pyrolysetemperatu | r auf das C/H- Atomverhältnis [7 | '9] |
|--|----------------------------------|-----|
|--|----------------------------------|-----|

| Zusammensetzung des Ausgangsmaterials | maximale | C/H- Atomverhältnis |
|---------------------------------------|--------------------|---------------------|
| | Pyrolysetemperatur | des Kokses |
| Styren/ Divinylbenzen Copolymer | - | 1 |
| Styren/ Divinylbenzen (sulfoniert) | 400°C | 1,66 |
| Styren/ Divinylbenzen (sulfoniert) | 500°c | 2,20 |
| Styren/ Divinylbenzen (sulfoniert) | 600°C | 2,85 |
| Styren/ Divinylbenzen (sulfoniert) | 800°C | 9,00 |
| Aktivkohle | - | > 30 |

3.3.2 Prozesskinetik

WESTERHOUT et al. [133] trugen in einer Übersicht die von verschiedenen Autoren ermittelten kinetischen Parameter für die Pyrolyse von Polystyren zusammen. Tabelle 12 gibt einen Überblick über die ermittelten Parameterwerte. Um die Polystyrenpyrolyse in einem breiten Temperaturbereich zu beschreiben, so wird von den Autoren bemerkt, sind mehrere verschiedene Modelle anzuwenden.

| Temperaturbereich | Umsatz | Reaktions- | k ₀ | E _A |
|-------------------|--------|------------|--|----------------|
| [°C] | [Ma%] | ordnung | [s ⁻¹] | [kJ/mol] |
| 246-430 | 0-10 | 0 | | 193 |
| 246-430 | 15-95 | 1 | | 231-273 |
| 200-600 | 0-50 | 1,1 | 8,3E ¹⁹ | 310 |
| 355-810 | k.A. | 0 | | 83 |
| 355-810 | k.A. | 1 | | 90 |
| 394 | k.A. | 1 | 5,0E ²⁴ | 323 |
| 348-400 | k.A. | 0 | 1,0E ^{13,1} | 188 |
| 290-390 | 50-90 | 0 | | 134 |
| 200-500 | k.A. | 1 | | 100-140 |
| 200-500 | k.A. | 1 | | 190-230 |
| 310-390 | k.A. | 1 | 1,8E ¹¹ | 152 |
| 335-355 | k.A. | 1 | 9,0E ¹⁵ | 244 |
| 180-390 | k.A. | 1 | | 189-440 |
| 200-700 | k.A. | 1 | 1,0E ^{14,5} -1,0E ¹⁵ | 219-229 |
| 500-800 | k.A. | 1 | | 92 |
| 200-600 | k.A. | 1 | 3,6E ¹³ | 176 |
| 100-600 | k.A. | 0,75 | 3,5E ¹¹ | 177 |
| 367-487 | k.A. | 0,5 | 5,0E ¹⁰ | 173 |
| 365-400 | 70-90 | 1 | 3,3E ¹³ | 204 |

Tabelle 12: Ermittelte kinetische Parameter für die Pyrolyse von Polystyren [133]

3.3.3 Produkteigenschaften

Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass aufgrund der homogenen Struktur der Polymere eine einheitliche Porenstruktur entwickelt werden kann. Der Zusammenhang zwischen der Ausgangsgröße und Porosität des Einsatzmaterials und der daraus hergestellten Aktivkohle ist jedoch noch nicht vollständig aufgeklärt [110]. So vertreten einige Autoren die Ansicht, dass die Struktur des Ausgangspolymers nur von sekundärer Bedeutung ist, während die Art und Weise der Pyrolyse das entscheidende Element darstellt [142]. Andere Untersuchungen kamen zu dem Ergebnis, dass die sterische Struktur des Polymers im Wesentlichen die Eigenschaften des resultierenden Kokses bestimmt [143].

Bei der Behandlung eines sulfonierten Styren/DVB-Copolymers im Temperaturbereich von 300 -900°C werden die Mikroporen geschaffen. Mit steigender Temperatur nimmt die Reindichte aufgrund des ansteigenden C/H-Atomverhältnisses zu. Das vom Gerüst eingenommene Volumen, das heißt der Reziprokwert der Reindichte, nimmt mit steigender Temperatur ab. Das Mikroporenvolumen nimmt linear zu, wenn das Volumen des Kohlenstoffgerüstes in gleichem Maße abnimmt [107]. Die effektive Größe der Mikroporen nimmt mit steigender Pyrolysetemperatur ab. Bei Temperaturen über 600°C sind die Mikroporen so klein, dass sie die Aufgabe eines Molekularsiebes erfüllen können. Das Porenvolumen für Poren mit einem Durchmesser von 0,43 bis 0,6 nm erreicht im Temperaturbereich zwischen 700 und 800°C ein Maximum. Bei Temperaturen von 1200°C liegen nahezu alle Mikroporen im Bereich von 0,25 bis 0,43 nm [107]. Chlor bewirkt bei Einsatz eines Copolymers auf Styren/DVB-Basis einen Anstieg der BET-Oberfläche [134].

Eine weitere Möglichkeit der Porenbeeinflussung besteht in der Zugabe von bestimmten Metallionen zum Ausgangsmaterial (Ionenaustauscherharz). So bilden mit di- oder trivalenten Kationen (Ca, Cu, Zn, Fe, Ni) behandelte lonenaustauscherharze größere Poren als solche mit univalenten Kationen (H, Na, K). Man fand heraus, dass Sulfonsäure-Gruppen in den Harzen mit di- oder trivalenten Kationen erst bei höheren Temperaturen zersetzt werden als die Sulfonsäuregruppen in der H-Form. Kokse aus den erstgenannten Harzen besitzen hohe Anteile an Schwefel in Form von Metallsulfiden. Ausgehend von diesem Ergebnis wurde gemutmaßt, dass die Metallsulfide und/oder Metalle die Rolle von Pfeilern zwischen den Kohlenstoffschichten spielen. Die Anwesenheit solcher Pfeiler verhindert das Schrumpfen der Mikroporen während der Karbonisierung. Im Bild 13 ist dieses Phänomen illustriert. Liegen nur Sulfonsäuregruppen vor (linke Seite des Bildes), so werden diese bei Temperaturen um 350°C vollständig zersetzt und es bleiben lediglich die Polystyrenketten übrig. Diese schrumpfen bei weiterer thermischer Behandlung. Die Mikroporen gehen dadurch verloren. Liegen in der Matrix aber Metallionen vor (Zn²⁺ im rechten Teil des Bildes), so werden jeweils zwei Sulfongruppen über das Zink vernetzt. Dadurch erhöht sich die thermische Stabilität. Bei der Zersetzung dieses Materials im Bereich höherer Temperaturen bilden das Zink bzw. die Zinksulfide Pfeiler zwischen den Polystyrenketten. Das verhindert das Zusammenschrumpfen und die Poren bleiben erhalten [221].



Bild 13: Schematische Darstellung zur Ausbildung von Sulfidpfeilern bei der Pyrolyse von sulfonsauren Ionenaustauscherharzen (Styren/DVB-Basis) [221]

Eine weitere Variante der Porenstrukturbeeinflussung ist die Karbonisierung von Polymermischungen. Dabei werden Polymere mit verschiedenen Eigenschaften, z.B. unterschiedlicher thermischer Beständigkeit, miteinander gemischt, zu einem Produkt verarbeitet und anschließend karbonisiert. Das Polymer mit der geringeren thermischen Beständigkeit geht bei Überschreiten der entsprechenden Temperatur in die Gasphase über und hinterlässt Fehlstellen.

Durch diese Wechselwirkungen der Polymere untereinander wird das Mesoporenvolumen gebildet und beeinflusst [226]. Dieses Verfahren kommt dabei ohne Aktivierungsprozess aus und bietet Freiheitsgrade in Bezug auf die Porengröße und -form. TAKEICHI et al. [227] zeigten, dass mit dieser Methode auch makroporöse Kohlenstoffmaterialien herstellbar sind. Eine weitere Variante, mesoporöse Materialien herzustellen, ist die Karbonisierung organischer Gele [221] sowie die sogenannte "Matrizen"-Karbonisierung [221]. Die "Matrizen-Methode" basiert auf der Karbonisierung einer organischen Komponente im Zwischenraum einer aus anorganischem Material bestehenden Matrize. Die Matrize wird nach der Karbonisierung entfernt und hinterlässt die auf diese Weise ausgebildeten Poren. Es können sowohl die Porengröße als auch die Porenform eingestellt werden.

Untersuchungen von LI et al. [23] zeigten, dass eine Voroxidation eines Styren/DVB-Copolymers in Luft bzw. der Kontakt mit Oxidantien [116] vor der Pyrolyse dazu führt, dass die Ausbeute ansteigt. Eine Pyrolyse unter Vakuum senkt die Koksausbeute [7]. Gemäß NEELY [116] steigt bei Einsatz eines Styren/DVB-Copolymers die Koksausbeute mit zunehmendem Vernetzungsgrad (Anteil DVB).

3.3.4 Fazit

Ausgehend von den Literaturinformationen zur gezielten Pyrolyse von synthetischen Polymeren muss festgestellt werden, dass es gemessen an den Informationen zu den klassischen Einsatzstoffen bedeutend weniger Angaben gibt. Es bestehen noch erhebliche Wissenslücken bezüglich des Einflusses der verschiedenen Prozessparameter auf die Produktqualität. In einigen Arbeiten wird zwar die Möglichkeit der Porenstrukturbeeinflussung behandelt, allerdings fehlen Angaben in welchem Spektrum die Eigenschaften variierbar und ob die Qualitäten gezielt einstellbar sind. Ebenso fehlen Aussagen dazu, ob und wie die Koksausbeute, die Sinterneigung und Kornformbeständigkeit beeinflussbar sind.

Aufgrund dieser Tatsache soll im folgenden Kapitel auf die Ergebnisse der Untersuchungen an organischen Einsatzstoffen zurückgegriffen werden. anderen Die dabei gefundenen Zusammenhänge sollten grundsätzlich auch auf die synthetischen Polymere übertragbar sein. Grund ist die Tatsache, dass bei synthetischen ebenso wie bei natürlichen Polymeren (z.B. Holz) oder anderen organischen Materialien (z.B. Steinkohle) der Kohlenstoff in vergleichbarer Weise gebunden vorliegt. Demzufolge dürften auch ähnliche Prozesse bei der thermischen Behandlung ablaufen. Unterschiede gibt es dagegen in der weiteren stofflichen Zusammensetzung der Rohstoffe, die letztlich zu veränderten Produktgualitäten führen. Zu beachten sind zudem die spezifischen Eigenheiten synthetischer Polymere, wie z.B. die Tatsache, dass die Pyrolysehauptreaktion auf ein enges Temperaturintervall konzentriert ist. Daraus ergeben sich besondere Anforderungen an den Pyrolyseprozess (z.B. langsame Aufheizraten, schnelle Produktgasabführung).

3.4 Pyrolyse organischer Ausgangsstoffe

HESCHEL und KLOSE [97] stellten fest, dass es bei Biomassen in Form von Fruchtkernen und Nussschalen trotz Volumenschrumpfung des Materials bei der Pyrolyse zu einer Zunahme der großen Poren während der Pyrolyse kommt. Eine Korrelation zwischen der Ausgangsporosität und der chemischen Zusammensetzung der Ausgangsstoffe konnte nicht ermittelt werden. Das Gesamtporenvolumen des Kokses steigt mit steigender Rohstoffporosität. Das Porenwachstum hängt allein vom ansteigenden Makroporenvolumen ab. Die Porosität in Koksen aus zellulosehaltigem Material ist eine Funktion des Gehaltes an amorpher und kristalliner Zellulose des Ausgangsmaterials [99]. Kokse aus Kunstseidefasern mit hohen Anteilen amorphen Materials sind mikroporös mit einer engeren Verteilung als jene aus Materialien mit höherem kristallinen Anteil [99].

Wie in vielen Studien gezeigt wurde, beeinflusst die Temperatur während der Pyrolyse die Porenstruktur des Kokses [144,145,146]. So führt nach KURTZ [147] eine höhere Pyrolysetemperatur beim Einsatz von Braunkohlen zu einer Zunahme an Mikroporen. Die Porosität und die Rohdichte nehmen dagegen bei Temperaturen > 800°C ab.

Es gibt vielfältige Ansätze, der Aufheizrate einen entscheidenden Einfluss zuzuschreiben [144]. Geringe Aufheizraten auf hohe Temperaturen führen zu kleineren Porenöffnungen als höhere Aufheizraten. Nach MERAIKIB et al., KURTZ und BORN [147,148,169] führt eine erhöhte Aufheizrate zu einem Anstieg der spezifischen Oberfläche. Dem widersprechen die Ergebnisse von HESCHEL et al. [149], die genau das Gegenteil belegen. MACKAY et al. [91] zeigten, dass insbesondere bei Einsatz lignozellulosehaltigen Materials das spezifische Mikroporenvolumen relativ unabhängig von der Aufheizrate bei der Pyrolyse ist. HESCHEL et.al sowie PASTOR et al. [97,99] ermittelten bei hohen Aufheizraten ein sinkendes Mikro- und zunehmendes Makroporenvolumen.

GERGOVA et al. [102] untersuchten die Aktivkohleherstellung aus Aprikosenkernen. Sie beobachteten, dass mit einem einstufigen Pyrolyse/Aktivierungsverfahren höhere Mikro- und Mesoporenvolumina erzeugt werden können als bei voneinander getrennten Prozessstufen. Interessanterweise führt die Anwesenheit von Dampf während der Pyrolyse zu einer vollkommen anderen Porenstruktur als die Dampfaktivierung des entsprechenden Kokses bei gleicher Temperatur. Gleichzeitig wird bei Anwendung des einstufigen Verfahrens eine gut entwickelte Porenstruktur bereits bei niedrigeren Temperaturen erzielt als beim zweistufigen Prozess.

Bei Braunkohleeinsatz ist eine Modifikation der Porenstruktur möglich, wenn durch Zusatz von verdampfbaren Kohlenwasserstoffen zum Rohstoff vor der thermischen Behandlung ca. 10 Ma.-% pyrolytischer Kohlenstoff in den Poren abgeschieden wird. Bei Einsatz von Holz zur AK-Herstellung kann eine Variation der Porengrößenverteilung erreicht werden, indem während der Pyrolyse Dampf zugegeben wird. Bei niedrigen Kokstemperaturen bewirkt die Dampfzugabe die Entstehung von Mikroporen, im Bereich höherer Temperatur entstehen vorwiegend Meso- und Makroporen. KLOSE et al. [150] kamen zu der Auffassung, dass bei Einsatz von Biomassen aufgrund der Struktur des Einsatzmaterials (Holz) keine Variation der Porenstruktur bzw. der spezifischen Oberfläche möglich ist. Den Einfluss der bei der Pyrolyse herrschenden Gasatmosphäre
untersuchten zahlreiche Autoren. Dabei wurde festgestellt, dass Wasserdampf die Porosität [151] und CO₂ die Reaktivität [152] erhöht.

Nach WEGENER [153] bewirkt eine lange Haltezeit bei der jeweiligen Pyrolysetemperatur einen Anstieg der Mikroporen.

Bezüglich der Kornform der Kokspartikel ist von MERAIKIB et al. [148] festgestellt worden, dass eine hohe Aufheizrate dazu führt, dass der Druck im Porengefüge ansteigt und die Partikel zerstört werden. PASTOR et al. [99] bestätigt dies durch Untersuchungen an Kunstseide. Durch eine Reduzierung der Aufheizgeschwindigkeit konnte eine Zunahme der Festigkeit beobachtet werden.

Nach KYOTANI [221] gibt es zwei Möglichkeiten zur Beeinflussung der Mikroporenstruktur (hier zur Herstellung von CMS). Zum einen ist dies die Pyrolyse kohlenstoffhaltiger Ausgangsstoffe. Zum anderen ist es die Modifizierung bestehender poröser Materialien. MIURA et al. [222] stellten bei der Pyrolyse von Mischungen aus Kohle und organischen Additiven fest, dass die Porengröße über die Anteile der Additive steuerbar ist. Weiter fanden sie heraus, dass bei der Pyrolyse von organischen Harzen aus Ein-Ring-Verbindungen kleinere Poren entstehen als aus Zwei–Ring-Verbindungen.

Eine zweite Möglichkeit ist die Beeinflussung bestehender poröser Kohlenstoffmaterialien. KAWABUCHI et al. [223,224] untersuchten in diesem Zusammenhang die Technik der Behandlung mit Dampf. Dabei wird das Ausgangsmaterial Benzendampf ausgesetzt. Die Benzenmoleküle werden an den Porenwänden adsorbiert und karbonisiert. Dadurch nimmt das Porenvolumen ab. Je länger die Behandlung dauert, desto kleiner werden die Porendurchmesser. Versuche von HAYASHI et al. [225] zeigten, dass das Mikroporenvolumen durch die Behandlung mit Luft (Oxidation) zunahm, während die prozentuale Porenvolumenverteilung unverändert blieb.

Bezüglich der Mesoporenbeinflussung gibt es die Möglichkeit der katalytischen Aktivierung. Verschiedene Autoren [221] untersuchten den Einfluss unterschiedlicher Katalysatoren (Fe, Ni, Phosphorsäure, Borsäure, TiO₂,Co) und kamen zu dem Schluss, dass über die Art und Menge der zugegebenen Katalysatoren die Mesoporosität beeinflussbar ist.

Werden Einsatzstoffe mit Alkalimetallen und Oxiden von Eisen, Magnesium, Kalzium und anderen Metallen imprägniert, entwickeln sich hauptsächlich die Meso- und Makroporen. Die Mikroporenbildung wird praktisch nicht beeinflusst. Dies wird darauf zurückgeführt, dass der Katalysator nicht in die Mikroporen eindringen kann. Die anfänglich hochdispers verteilten katalytisch wirkenden Verbindungen agglomerieren während der Pyrolyse bzw. der anschließenden Aktivierung. Der Umsatz des Kohlenstoffs erfolgt überwiegend in der Nähe dieser Agglomerate, was zu Meso- und Makroporenbildung führt. Eine zusätzliche Erklärung für dieses Ergebnis wäre, dass für die katalysierte Vergasung die chemische Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist [96,170 bis 175].

Nach WIENHAUS [7] nimmt bei der Pyrolyse von Holz die Koksausbeute mit steigender Temperatur ab. Von wesentlichem Einfluss ist dabei die Aufheizrate. So wurde von zahlreichen Autoren festgestellt, dass mit zunehmender Aufheizrate die Koksausbeute abnimmt. Die Untersuchungen wurden dabei an so unterschiedlichen Materialien wie Steinkohle, Braunkohle, Steinkohle-Teerpech, Zellulose bzw. Lignozellulose und Kunstseidefasern durchgeführt [91,92, 99,128,148,154 bis 159]. Die Ursache für den ermittelten Effekt liegt darin begründet, dass die Teerausbeute mit der Aufheizrate ansteigt, da durch eine kürzere Verweilzeit der Flüchtigen im Korn Kondensations- und Rekombinationsreaktionen zu Koks unterbleiben. Da die gebildeten Produkte nur über eine kurze Zeitspanne in der Reaktionszone verweilen, werden daher Sekundärreaktionen mit Teerkoksbildung weitgehend unterbunden. Dieser Effekt kann nur durch eine verlängerte Haltezeit bei der maximalen Pyrolysetemperatur herbeigeführt werden [153,158,159].

Die Koksausbeute wird ebenfalls durch die Zusammensetzung des Spülgases bei der Pyrolyse beeinflusst. KRABIELL [155] fand, dass unter Inertgaspyrolyse bei langsamen Aufheizraten mit zunehmendem Druck geringere Mengen an Teer gebildet werden. Durch die Siedepunktserhöhung für den gebildeten Teer und die damit verbundene erhöhte Verweilzeit der Primärprodukte im Korn werden sekundäre Pyrolyseschritte wie Kondensations- und Rekombinationsreaktionen zu höhermolekularen Verbindungen begünstigt. Diese verbleiben als Koks im Korn. Bei der Hydropyrolyse (H₂ im Spülgas) nimmt dagegen die Teer- und BTX- Ausbeute mit steigendem Druck zu. Unterhalb von etwa 550°C bleiben Teer- und BTX- Bildung vom Wasserstoffdruck nahezu unbeeinflusst, es werden im wesentlichen Aliphatenketten gespalten. Oberhalb dieser Temperatur werden vornehmlich Aromaten gebildet, die das Kohlekorn verlassen und als Teer abdestillieren. Prinzipiell ähnliche Ergebnisse fanden ARENDT et al. [157].

Bei Verwendung lignozellulosehaltigen Materials ist die Koksausbeute vom Ligninanteil abhängig. Je höher dieser ist, desto höher fällt die Koksausbeute aus [7,90,97].

Von BEGIN et al. [156] wird ausgesagt, dass eine Möglichkeit zur Erhöhung der Koksausbeute darin besteht, dem Ausgangsstoff Katalysatoren (FeCl₃, Na₂CO₃, CuCl₂) zuzusetzen. Auch ZnCl₂ und AlCl₃ lassen die Koksausbeute ansteigen und die Teerbildung sowie die Bildung von Methan und leichten Kohlenwasserstoffen abnehmen.

3.5 Aktivierung von Koksen synthetischer polymerer Ausgangsstoffe

Letzter Schritt bei der Herstellung einer Aktivkohle ist der Aktivierungsprozess. Bei der Aktivierung wird der Kohlenstoff selektiv durch eine chemische Umsetzung mit dem Aktivierungsmittel zu CO₂ und CO umgesetzt. Neben der Primärreaktion zwischen dem Kohlenstoff und dem Aktivierungsmittel kommt es zu Sekundärreaktionen. Zu diesen Sekundärreaktionen gehören sowohl die Reaktionen der Produktgase untereinander als auch die Reaktionen zwischen Produktgasen und Kohlenstoff [118]. Die wesentlichsten bei der Teilvergasung möglichen Reaktionen sind in den nachfolgenden Gleichungen aufgeführt:

| С | + | H ₂ O | \leftrightarrow | $CO + H_2$ | ∆H = + 118,5 kJ/mol |
|----|---|------------------|-------------------|-----------------|---------------------|
| С | + | CO_2 | \leftrightarrow | 2 CO | ∆H = + 162,0 kJ/mol |
| С | + | $2 H_2$ | \leftrightarrow | CH ₄ | ∆H = - 87,5 kJ/mol |
| СО | + | H_2O | \leftrightarrow | CO_2 + H_2 | ∆H = - 42,3 kJ/mol |
| со | + | $3 H_2$ | \leftrightarrow | CH_4 + H_2O | ∆H = - 206,0 kJ/mol |
| С | + | ½O2 | \leftrightarrow | СО | ∆H = - 123,0 kJ/mol |

Die Struktur der Aktivkohle kann praktisch durch jeden Prozessparameter gezielt beeinflusst werden. Den stärksten Einfluss übt der sogenannte Aktivierungsgrad aus. Darunter versteht man den auf die Masse des Kokses bezogenen Stoffverlust (auch als Abbrand bezeichnet) [23]. Weitere Prozessparameter, durch deren Variation die Struktur des Produktes beeinflusst werden kann, sind der Druck und die Temperatur sowie das Aktivierungsmittel [118].

Bezüglich des Wissensstandes zur Aktivierung von Koksen aus synthetischen Polymeren trifft dasselbe zu wie für die Aussagen zur Pyrolyse. Auch hier liegen nur wenige Informationen vor. Lediglich in den einschlägigen Patentschriften [25,56,69,70,79] sind einige Angaben zu entnehmen. Es fehlen allerdings Informationen zum Einfluss der verschiedenen Parameter hinsichtlich der Möglichkeit der gezielten Porenstrukturbeeinflussung. Somit muss in diesem Fall ebenfalls auf die Untersuchungsergebnisse an anderen Rohstoffen zurückgegriffen werden. Die generelle Übertragbarkeit der qualitativen Aussagen ist dabei gegeben, da die Strukturen der verschiedenen zu aktivierenden Kokse nicht erheblich voneinander abweichen. Zu beachten sind allerdings auch hier wieder die spezifischen Eigenheiten der Polymerkokse, wie z.B. die geringere Reaktivität aufgrund der im allgemeinen fehlenden mineralischen Bestandteile.

3.5.1 Einfluss des Aktivierungsgrades (Abbrandes)

WIENHAUS und SELLNOW et al. [7,36] bestätigen die Ansicht, dass mit steigendem Abbrand die Mikro- und Mesoporen aufgeweitet werden. Das Makroporenvolumen bleibt bis zum Erreichen der maximalen BET-Oberfläche auf gleichem Niveau. Nimmt die innere Oberfläche wegen der Aufweitung der Mikro- und Mesoporen ab, steigt das Makroporenvolumen entsprechend an. Übereinstimmend wurde von mehreren Autoren gefunden, dass die innere Oberfläche mit dem Aktivierungsgrad zunimmt So wird von ADAMS et al. [161] von einem Anstieg der inneren Oberfläche bei der CO₂-Aktivierung eines Steinkohlen-Kokses bis zu einem Aktivierungsgrad von ca. 40% berichtet. Darüber hinaus nimmt die auf die Masse des eingesetzten Kohlenstoffes bezogene Oberfläche ab. Diesen durch ein Maximum gehenden Verlauf der inneren Oberfläche findet man selbst bei der Verwendung so unterschiedlicher Materialien wie Kokse auf Polymerbasis [162] oder Torf [163]. Die maximale Oberfläche wird jeweils zwischen 40 bis 60 % Aktivierungsgrad erreicht [163].

3.5.2 Einfluss des Aktivierungsmediums und der Präporenstruktur im Koks

Von Bedeutung ist die Art des Aktivierungsmittels. Nach TOMKOW et al. und HOPPE et al. [164,165] erzielt man mit H₂O als Aktivierungsmittel eine größere Oberfläche als mit CO₂ oder O₂. Bei der Aktivierung mit O₂ wird schon bei Aktivierungsgraden oberhalb von 25% keine merkliche Veränderung sowohl der inneren Oberfläche als auch des Mikroporenvolumens mehr erzielt. Die Verfasser erklären dies damit, dass zu Beginn der Aktivierung der die Mikroporen blockierende Teerkoks umgesetzt wird. Durch eine zunehmende Chemisorption von Sauerstoff werden im

weiteren Verlauf der Aktivierung die Mikroporeneingänge blockiert. Der Kohlenstoffumsatz findet nun hauptsächlich in den Meso- und Makroporen statt. Eine weitere Erklärung ist möglicherweise der Umstand, dass die Chemisorption von Sauerstoff an Kohlenstoff stark exotherm ist. Dadurch kann es innerhalb des Kokskorns zu einer Temperaturerhöhung und damit zu einer Vergrößerung der Umsatzgeschwindigkeit kommen. Dies wiederum führt dazu, dass der Kohlenstoffumsatz nicht mehr in den Mikro- sondern in den Meso- und Makroporen stattfindet. Wegen der Unterschiede in der Reaktivität und der Molekulardimensionen kombiniert mit den Diffusionsraten nimmt der Durchmesser der effektiv zugänglichen Poren in der Ordnung $O_2 - CO_2 - H_2O$ ab. Dies bedeutet, dass die bestentwickelte Mikroporenstruktur mit Wasserdampf erzielt wird [15,163].

RODRIGUEZ-REINOSO et al. [175] fanden, dass eine Aktivierung mit H_2O bzw. CO_2 bis zu einem Aktivierungsgrad von etwa 30% zu fast identischen Oberflächen führt, da die Aktivierungsgeschwindigkeit für beide Vergasungsmittel gleiche Werte liefert. Darüber hinaus erfolgt mit H_2O ein schnellerer Umsatz, was zu einer im Vergleich zur CO_2 -Vergasung bevorzugten Mesoporenbildung führt und damit den Aussagen anderer Autoren widerspricht.

3.5.3 Einfluss der Temperatur

Nach HESCHEL et al. [167] ist die innere Oberfläche so lange keine Funktion der Aktivierungstemperatur wie die Kinetik der chemischen Reaktion für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend ist. Bei Temperaturen, bei denen Porendiffusion vorherrscht, bewirkt eine Zunahme der Aktivierungstemperatur eine Abnahme der Oberfläche. Das Mikroporenvolumen nimmt ab, während das Mesoporenvolumen ansteigt. Ähnliche Ergebnisse fanden SEEWALD et al. [168]. Sie stellten fest, dass bei der Aktivierung mit Wasserdampf im Bereich der Porendiffusion die Bildung größerer Poren in den Vordergrund rückt. Mit steigender Aktivierungstemperatur erhöht sich die Geschwindigkeit der heterogenen Vergasungsreaktionen wesentlich schneller als die Diffusionsgeschwindigkeit. Dadurch entsteht ein Konzentrationsgradient für das Aktivierungsmittel über den Partikelradius [169]. Bezüglich der Modifizierung der Porenstruktur führt der differierende Anstieg von Reaktions- und Diffusionsgeschwindigkeit dazu, dass mit zunehmender Aktivierungstemperatur die Reaktionsfront zu größeren Poren bzw. in die Randzone des Kokspartikels verschoben wird. Die Entwicklung von Mikro- und Mesoporen wird im Kernbereich der Partikel unterdrückt [169,168].

Von Bedeutung für die Porenstrukturentwicklung ist die Aktivierungsgeschwindigkeit. Nach PIS et al. [176] ergeben zunehmende Aktivierungsgeschwindigkeiten eine Abnahme der inneren Oberfläche. Ebenso wird von RODRIGUEZ-REINOSO et al. [177] von einer Abnahme der Oberfläche mit steigender Aktivierungstemperatur und damit steigender Aktivierungsgeschwindigkeit berichtet. Nach SELLNOW [36] bleibt das Makroporenvolumen bis zum Erreichen der maximalen inneren Oberfläche auf konstantem Niveau, bevor es dann weiter zunimmt.

Gezielte Porenstrukturen können durch Pyrolyse/Aktivierung von Mischkoksen aus Steinkohlen oder Anthrazit mit rezenten Brennstoffen oder ihren Koksen hergestellt werden [149].

3.6 Zusammenfassung

Ausgehend von den in der Literatur veröffentlichten Erkenntnissen ist festzustellen, dass die Herstellung von Adsorbentien aus synthetischen polymeren Materialien möglich ist und auch großtechnisch realisiert wird (z.B. Herstellung der Adsorbentien vom Typ "Ambersorb" der Fa. Rohm &Haas). Haupteinsatzmaterial sind dabei gelförmige bzw. makroporöse Copolymere auf Basis Styren/Divinylbenzen. Ausführlichen Angaben, in denen die gezielte Beeinflussung bzw. Steuerung der Produkteigenschaften, insbesondere der Porenstruktur, offenbart wird, sind nicht zu finden. Ebenso fehlen Aussagen dazu, wie die Kornformbeständigkeit bzw. die Sinterfreiheit der hergestellten Adsorbentien erzielt werden kann. Generell erfolgt die Adsorbentienherstellung aus synthetischen Polymeren über die Prozessstufen Vorbehandlung, Pyrolyse und Aktivierung.

In der Vorbehandlung wird das Copolymer vernetzt und unschmelzbar gemacht, meist durch den Prozess der Sulfonierung. Während aus der Literatur zu entnehmen ist, dass eine Polysulfonierung günstige Ergebnisse bezüglich der Koksausbeute erwarten lässt, werden keine Angaben zum Einfluss der anderen Prozessparameter (Temperatur, Dauer (Haltezeit), Masseneinsatzverhältnis Copolymer zu Sulfonierungsmittel) gemacht.

Bezüglich der Pyrolyse und Aktivierung gibt es zahlreiche Veröffentlichungen, die sich mit dem Einfluss der einzelnen Prozessgrößen (Temperatur, Aufheizrate, Gasatmosphäre, Abbrand) auf die Ausbeute und die Porenstruktur befassen. Die Untersuchungen konzentrieren sich dabei hauptsächlich auf die klassischen Rohstoffe wie Holz, Biomassen oder Kohle. Angaben zu synthetischen Polymeren sind im Vergleich dazu nur spärlich vorhanden. Wissenslücken bestehen vor allem in der Frage der maßgeschneiderten Einstellung der Produkteigenschaften über die Prozessbedingungen. In dieser Beziehung ist man auf die Untersuchungsergebnisse an anderen Rohstoffen angewiesen, die prinzipiell auch auf synthetische Polymere übertragbar sind. Allerdings bleiben auch dabei noch einige Fragen offen.

4. Versuche mit kommerziellen lonenaustauscherharzen

4.1 Methodik und Ziel

Ausgehend vom Stand des Wissens ergeben sich eine Reihe von Fragestellungen, die durch eigene Untersuchungen beantwortet werden sollen. Neben der Auswahl geeigneter und für einen wirtschaftlichen Einsatz in Frage kommender Einsatzstoffe betrifft dies die Möglichkeiten der gezielten Beeinflussung der Produkteigenschaften. Dazu sind die Prozessgrößen der einzelnen Verfahrensstufen zu betrachten. Ausgehend von diesen Ergebnissen können Anforderungen bezüglich der technischen Umsetzung formuliert werden. Die bekannten Herstellungstechnologien sind auf ihre Eignung hin zu untersuchen und gegebenenfalls weiterzuentwickeln. Das Schema im Bild 14 soll die experimentelle Vorgehensweise veranschaulichen.



Bild 14: Schema der experimentellen Vorgehensweise

4.2 Untersuchungsmethoden

Bei der Charakterisierung der Proben (Kokse, Aktivate) wird auf bekannte Verfahren zurückgegriffen. Teilweise handelt es sich dabei um Standardverfahren, die in der einschlägigen Literatur aufgeführt sind. Zur besseren Übersichtlichkeit sind in diesem Kapitel alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden aufgeführt.

Thermogravimetrie

Mit der thermogravimetrischen Untersuchung lässt sich der Pyrolyseverlauf quantitativ über den interessierenden Temperaturbereich erfassen. So können die kritischen Temperaturzonen, in denen hohe Zersetzungsraten auftreten, bestimmt und in Zusammenhang mit den Eigenschaften des entstehenden Koksrückstandes gebracht werden.

Für die Untersuchungen stand eine Thermowaage der Fa. Netzsch (Typ STA-409) zur Verfügung. Die Einwaage belief sich auf ca. 30 mg. Als Spülgas diente Reinststickstoff. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 5 und 20 K/min. Außer der Masseänderung wurde die DTA-Kurve aufgenommen. Als Referenzsubstanz wurde Al₂O₃ verwendet. Aus der gemessenen Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenzsubstanz lässt sich die Art der Wärmetönung (exo- oder endotherm) der Zersetzungsreaktion bestimmen. Vom Gerät werden die Datenplots der prozentualen Masseabnahme, der Masseänderungsgeschwindigkeit und der DTA-Messung ausgegeben.

BET-Oberfläche (DIN 66131)

Die BET-Oberfläche zur Charakterisierung der spezifischen Oberfläche wurde aus der Adsorptionsisotherme von Stickstoff bei 77,4 K ermittelt. Die Auswertung beruht auf der Annahme einer monomolekularen Bedeckung der äußeren und inneren Oberfläche der Partikel, woraus die zahlenmäßige Größe der Oberfläche berechnet werden kann (BET-Methode). Die Aufnahme der Isotherme erfolgte mit einem Oberflächenmeßgerät der Firma QUANTACHROME. Die Berechnung der Oberfläche beruht auf der BET-Isothermengleichung für drei Punkte im Druckbereich von pi/ps < 0,1 [125].

Die BET-Methode ist anwendbar, wenn die experimentell aufgenommenen Adsorptionsisothermen einen deutlichen Übergang von bevorzugter Monoschichtadsorption zur Mehrschichtadsorption erkennen lassen (Adsorptionsisothermen vom Typ II und IV). Besitzt der zu untersuchende Stoff wie im vorliegenden Fall einen merklichen Anteil an Mikroporen (Adsorptionsisothermen vom Typ I), so ist die Anwendung der BET-Methode umstritten, da die Ausbildung einer vollständigen Monoschicht angezweifelt werden muss. Grund ist die Tatsache, dass sich die Poren, deren Durchmesser nur wenig größer ist als die Moleküle des Messgases, spontan mit dem kondensierten Messgas füllen und demzufolge kein sequentieller Mehrschichtaufbau erfolgt.

Um ähnliche Proben miteinander zu vergleichen, sind die Ergebnisse der BET-Messungen verwendbar. Unter dieser Maßgabe wurden die Messwerte im Rahmen dieser Arbeit zur Auswertung herangezogen.

Porenvolumen/Porosität/Porenradienverteilung

Das Gesamtporenvolumen wurde aus Roh- und Reindichte der einzelnen zu untersuchenden Proben berechnet:

$$PV_{ges} = \frac{1}{\rho_{Roh}} - \frac{1}{\rho_{Rein}}$$
(4)

Zur Bestimmung der Porenradienverteilung im Meso- und Makroporenbereich wird die Quecksilberporosimetrie angewandt. Diese Methode basiert darauf, dass flüssiges Quecksilber Kohlenstoffoberflächen nicht benetzt. Es dringt nur unter Einwirkung eines äußeren Druckes in Poren ein. Dieser Druck ist eine Funktion der Porengröße [125]. Die Bestimmung der prozentualen Aufteilung des Gesamtporenvolumens in Mikro-, Meso- und Makroporen erfolgte im vorliegenden Fall mit dem Porosimeter 2000 der Firma FISON INSTRUMENTS. Bei diesem Verfahren wird Quecksilber von annähernd Vakuum bis zu einem Druck von 2000 bar in die Poren der zu untersuchenden Probe gedrückt und die aufgenommene Menge bei den einzelnen Drücken registriert und aufgezeichnet. Da ein Zusammenhang zwischen Druck und Porenradius besteht, kann die genaue Verteilung des Porenvolumens ermittelt werden [125]. Aufgrund des möglichen Maximaldruckes von 2000 bar können nur Poren mit einem Durchmesser größer 7,6 nm erfasst werden. Abweichend von der IUPAC-Norm werden die Porenbereiche (Durchmesser) wie folgt festgelegt:

Mikroporen < 7,6 nm Mesoporen 7,6 - 50 nm Makroporen > 50 nm

Der Mikroporenanteil wird aus der Differenz des Gesamtporenvolumens und des durch Quecksilberporosimetrie erfassten Volumens (Meso- und Makroporen) gebildet.

$$PV_{Mikro} = PV_{ges.} - (PV_{Makro} + PV_{Meso})$$
(5)

<u>Stoßhärte</u>

Zur Charakterisierung der mechanischen Festigkeit der Verkokungsrückstände wurde die Stoßhärte herangezogen. Hierzu wurde eine abgemessene Koksprobe (ca. 9 cm³) in ein genormtes Stahlrohr (520 mm Länge, 27 mm Durchmesser) eingefüllt. Die Probe wurde anschließend mit einem Fallstempel (328,3 g Gewicht, 95 mm Länge) durch 8 Stöße (415 mm Fallhöhe) mechanisch beansprucht. Nach jeweils zwei Stößen wurde die Koksfüllung über ein 0,1 mm-Sieb von Hand abgesiebt. Als Maß für die Stoßhärte wird der Siebrückstand nach 8 Stößen in Prozent der Einwaage angegeben.

Als Index der Stoßhärte gilt:

Stoßhärte =
$$\frac{M_{Aus}}{M_{Ein}} \cdot 100\%$$
 (6)

Methylenblautiterwert (MBT)

Die Methylenblauadsorption ist ein Bestimmungsverfahren für die Adsorptionskapazität einer Aktivkohle. Erfasst werden Poren mit einem Durchmesser größer 3 nm. Die Bestimmung erfolgt

nach dem ehemaligen Fachbereichsstandard TGL 36 030/18 [180] und ist vergleichbar mit der Anleitung im Deutschen Arzneimittelbuch 6 (DAB 6) [181]. Der Methylenblautiter (MBT) gibt an, wieviel Milliliter einer 0,12 %-igen Lösung innerhalb von 5 min von 100 mg Aktivkohle entfärbt werden.

Rüttel- und Fülldichte (DIN 53149)

Die Rütteldichte ist die unter definierten Bedingungen verdichtete Probeschüttung. Für die Bestimmung der Rütteldichte wird eine bestimmte Menge der Probe abgewogen und in einen Messzylinder gefüllt. Das Verdichten der Schüttung erfolgt mittels eines Stampfvolumeters nach DIN 53149. Die Dauer der Verdichtungszeit ist mit 10 min festgelegt. Im Anschluss wird das verdichtete Probevolumen gemessen [125]. Die Rütteldichte wird nach der Formel (Glg. 7) berechnet.

$$\rho_{\text{Rütt}} = \frac{m_{\text{Füll}}}{V_{\text{Rütt}}}$$
(7)

Die Fülldichte wird ermittelt, indem man die Probe unter definierten Bedingungen in einen Messzylinder einfüllt und die lose Schüttung in einem vordefinierten Volumen auswiegt [125]. Die Fülldichte wird nach der Formel (Glg. 8) berechnet.

$$\rho_{\text{Full}} = \frac{m_{\text{Full}}}{V_{\text{Full}}} \tag{8}$$

Roh- und Reindichte

Die Rohdichte (auch scheinbare Dichte genannt) ist die Masse eines Milliliters Aktivkohle ohne Zwischenkornvolumen [125]. In den Zahlenwert geht die Partikelporosität ein. Für hohe Porositätswerte liegt der Zahlenwert für die Rohdichte niedrig und umgekehrt. Die Bestimmung der Rohdichte erfolgt mit einem Quecksilberporosimeter 2000 der Firma FISON INSTRUMENTS. Dabei füllt das Quecksilber den Zwischenraum zwischen den Partikeln der Probe vollständig aus. Die Rohdichte ergibt sich aus dem Quotient der eingewogenen Masse und dem bei Umgebungsdruck gemessenen Partikelvolumen (Glg. 9).

$$\rho_{\text{Roh}} = \frac{m_{\text{Probe}}}{V_{\text{Probe}}} \tag{9}$$

Die Reindichte (auch wahre Dichte genannt) ist die Dichte des Kohlenstoffgerüstes der Aktivkohle. Die Bestimmung erfolgt mit dem Dichtemessgerät ACCU PYC 1330 der Firma Micromeritics GmbH. Das Messprinzip beruht auf einer Druckausgleichsmessung. Dazu muss das Volumen zweier miteinander in Verbindung stehender Teilsysteme bekannt sein. Die Probekammer des Gerätes wird mit Helium unter einem definierten Druck gefüllt. Danach wird das Helium entspannt und das Gas dehnt sich in einem genau bekannten Volumen aus, wobei der verminderte Druck gemessen wird. Aus dem Verhältnis der Drücke lässt sich das Probevolumen (Glg. 10) und damit die Reindichte (Glg. 11) berechnen

$$V_{\text{Probe}} = \frac{V_{\text{Zelle}} - V_{\text{Expandiert}}}{(p_1 / p_2) - 1}$$
(10)

$$\rho_{\text{Rein}} = \frac{m_{\text{Probe}}}{V_{\text{Probe}}} \tag{11}$$

Granulometrische Bestimmung (DIN 22019)

Die granulometrische Bestimmung der Kokse und Aktivate wird mit Hilfe einer Korngrößenanalyse (Siebanalyse) vorgenommen. Die Analyse wurde mit einer Siebmaschine durchgeführt, wofür ein Satz abgestufter Drahtsiebe verwendet wurde. Nach der DIN 4188 sind die Öffnungsweiten der Drahtsiebe genormt. Der Vorgang der Siebung dauert 10 min, danach werden die einzelnen Kornfraktionen ausgewogen. Die Kornfraktionen ergeben sich aus den verwendeten Drahtsieben. Die mittlere Korngröße wurde aus den Ergebnissen der Siebanalyse nach folgender Formel (Glg. 12) berechnet.

$$\mathbf{d}_{m} = \sum \mathbf{x}_{i} \mathbf{d}_{m_{i}} \tag{12}$$

Aus den mittleren Korngrößen kann die relative Volumenschrumpfung nach der Formel (Glg. 13) berechnet werden.

$$\Delta V_{\text{rel}} = \frac{d_{m_0}^3 - d_{m_1}^3}{d_{m_0}^3} \cdot 100\%$$
(13)

Mikroskopische Begutachtung

Um die Oberflächenbeschaffenheit und die Geometrie der Proben zu beurteilen, wurden diese mittels verschiedener optischer Vergrößerungsverfahren begutachtet. Es erfolgten Aufnahmen mit einem Stereomikroskops TYP SV 11 der Firma Zeiss sowie mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) PHILIPS XL

Elementaranalyse

Die Elementaranalyse erfolgte gemäß den DIN-Vorschriften 51721 (für C), 51722 (für N), 51724 (für S) mit einem Analysator (Typ Vario EL) der Fa. Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau. Die Elementaranalyse bezüglich S wurde von einem Fremdlabor durchgeführt.

Immediatanalyse

Die Immediatanalyse wurde nach den geltenden DIN Vorschriften durchgeführt. Im einzelnen sind dies:

| Bestimmung des Wassergehaltes: | DIN 51718 |
|------------------------------------|-----------|
| Bestimmung des Aschegehaltes: | DIN 51719 |
| Bestimmung des Flüchtigengehaltes: | DIN 51720 |

Gasanalyse

Analysen von Prozessgasen erfolgten mit einem Gaschromatografen vom Typ Dani 86.10HAT der Firma DANI.

4.3 Untersuchungen zur Rohstoffeignung (Screening)

4.3.1 Einsatzstoffe

Ausgehend vom Stand des Wissens sind vor allem synthetische Polymere auf Basis Polystyren/Divinylbenzen für die Adsorbentienherstellung geeignet. Ein weiterer Vorteil dieser Materialien ist ihre mengenmäßig hohe und damit preisgünstige Verfügbarkeit, da sie u.a. für die Herstellung von Ionenaustauscherharzen zur Wasserreinigung bzw. als Katalysatoren in verschiedenen industriellen Prozessen eingesetzt und demzufolge massenhaft produziert werden. Entsprechende Copolymere können sich, wie bereits ausführlich beschrieben, in der Art der vorhandenen funktionellen Gruppen (Ankergruppe), in der Art der zum Ionenaustausch befähigten Ionen (Lieferform) und im Gehalt an Vernetzungsmittel (hier Ma.-% DVB) unterscheiden. Um eine möglichst große Bandbreite in Frage kommender Rohstoffe zu untersuchen, wurden insgesamt zwölf verschiedene Ionenaustauscherharze für die Screening-Versuche eingesetzt. Alle Materialien stammen aus dem Lieferprogramm der BAYER[®]-AG, Leverkusen. Die Angaben zu den einzelnen Stoffen sind der Tabelle13 zu entnehmen.

| Probe | Typ | Struktur | Funkt, Gruppe | Matrix | Lieferform | Vernetzung |
|----------|------------------|------------|---------------|------------|------------|------------|
| | - 76 | | | | | [Ma-% DVB] |
| S100 | stark sauer | gelförmig | Sulfonsäure | Polystyren | Na⁺ | 8 |
| SP112 | stark sauer | makroporös | Sulfonsäure | Polystyren | Na⁺ | 12 |
| SP112MBH | stark sauer | makroporös | Sulfonsäure | Polystyren | H⁺ | 12 |
| M500 | stark basisch | gelförmig | Amin | Polystyren | CI | 7 |
| MP500 | stark basisch | makroporös | Amin | Polystyren | CI | 7 |
| MP62 | schwach basisch | makroporös | Amin | Polystyren | freie Base | 7 |
| MP64 | schwach basisch | makroporös | Amin | Polystyren | freie Base | 7 |
| OC1052 | stark sauer | makroporös | Sulfonsäure | Polystyren | H^{+} | 5 |
| K2431 | stark sauer | makroporös | Sulfonsäure | Polystyren | H^{+} | 8 |
| K2621 | stark sauer | makroporös | Sulfonsäure | Polystyren | H⁺ | 18 |
| K1431 | stark sauer | gelförmig | Sulfonsäure | Polystyren | H⁺ | 8 |
| K1221 | stark sauer | gelförmig | Sulfonsäure | Polystyren | H^{+} | 4 |
| K1131 | stark sauer | gelförmig | Sulfonsäure | Polystyren | H+ | 2 |
| CPg | reines Copolymer | gelförmig | keine | Polystyren | keine | 7,5 |
| CPm | reines Copolymer | makroporös | keine | Polystyren | keine | 80 |

Tabelle 13: Daten der für die Screening-Versuche eingesetzten Materialien*

*Produkte der BAYER® AG, Leverkusen

4.3.2 Vorgehensweise

Die Proben wurden in einem elektrisch beheizten Muffelofen unter Luftausschluss (N₂-Spülung) von Umgebungstemperatur auf die Pyrolyseendtemperatur von 650°C aufgeheizt. Die Aufheizung erfolgte mit einer Rate von 5 K/min. Die jeweilige Probeeinwaage betrug ca. 10 g. Das zu untersuchende Material wurde vor der Pyrolyse in einem Trockenschrank bei 80°C bis zu Restfeuchtegehalten \leq 5% getrocknet.

4.3.3 Bewertungskriterien

Zielgrößen und damit gleichzeitig Bewertungskriterien für die Koksproben sind folgende Parameter:

- die maximale Koksausbeute,
- die Partikelform (hier Erhalt der Kugelform des Ausgangsmaterials),
- die minimale Sinterneigung,
- die maximale Rohdichte und
- die optimale Porenstruktur bzw. Porosität.

Die Porenstruktur sollte dabei so beschaffen sein, dass sie neben einem hohen Anteil Mikroporen (>80%) nur über wenig Makroporen (<10%) verfügt. Der gewünschte Makroporenanteil wird in der nachfolgenden Prozessstufe, der Aktivierung, durch Aufweitung, Koaleszenz bzw. Neubildung von Poren geschaffen.

4.3.4 Ergebnisse

Bei den ermittelten Koksausbeuten (Bild 15) weisen die Anionenaustauscher die mit Abstand niedrigsten Werte auf. Sie liegen bezüglich wasserfreien Einsatzmaterials alle im Bereich von nur 20 %. Aus wirtschaftlicher Sicht sind diese Produkte daher als ungeeignet einzuschätzen. Die höchsten Koksausbeuten (>65 %) weisen die in der Na⁺-Form vorliegenden stark sauren Kationenaustauscher auf. Die Materialien in der H⁺-Form liegen mit Ausbeuten von 40 bis 50 % im



akzeptablen Bereich. Beachtenswert ist der Umstand. dass mit den gelförmigen Produkten etwas höhere Ausbeuten erreicht werden als mit den makroporösen Stoffen. Bei den makroporösen Materialien nimmt mit steigendem Vernetzungsgrad die Koksausbeute ab, wohingegen bei den gelförmigen Harzen der Vernetzungsgrad offensichtlich keinen signifikanten Einfluss auf die Koksausbeute ausübt. Insofern können die Literaturangaben (Kapitel 3) zum Einfluss des Vernetzungsgrades auf die Koksausbeute nicht bestätigt werden.

Bild 15: Koksausbeuten (wf) der untersuchten Proben

Bei den aus Gaszusammensetzung und Elementaranalyse von Ausgangsstoff bzw. Koks berechneten H/C-Atomverhältnissen (Tabelle 14) kann festgestellt werden, dass die Werte für den Pyrolysekoks deutlich niedriger liegen als für den Ausgangsstoff, das heißt während der Pyrolyse wird bevorzugt Wasserstoff abgespalten, der Kohlenstoff dagegen reichert sich im Koks an. Diese Disproportionierung kann auch bei den klassischen Ausgangsstoffen, wie Kohle, Holz und Biomassen beobachtet werden und ist eine Voraussetzung für die nachfolgende Aktivierung. Hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang, dass bei den Proben OC1052, K2431 und K1431 der Sauerstoff im Ausgangsmaterial überwiegend als Zersetzungswasser und nicht als CO₂ oder CO abgespalten wird (siehe Übersicht in Tabelle A-1). Dadurch erhöht sich die Ausbeute an festem Kohlenstoff. Auch die Tatsache, dass erhebliche Wasserstoffgehalte (> 60 Vol.-%) im Pyrolysegas nachweisbar sind, wirkt sich günstig auf die Kohlenstoffverteilung aus. Der ermittelte relativ hohe Bilanzfehler (siehe Tabelle 1) im Bereich zwischen 6,3 und 18,6 Ma.-% ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, dass verschiedene Komponenten (z.B. SO₂, H₂S, NH₃) aus messtechnischen Gründen nicht mit erfasst werden konnten.

| Probe | Gasphase | | Koks | | Ausgangsstoff | | | |
|--------|----------|------|------|------|---------------|------|------|------|
| | H/C | O/C | N/C | H/C | N/C | H/C | O/C | S/C |
| S100 | 1,64 | 1,09 | 0,04 | - | - | - | - | - |
| SP112 | 1,43 | 1,22 | 0,04 | - | - | - | - | - |
| M500 | 5,58 | 0,03 | 0,11 | - | - | - | - | - |
| MP500 | 4,90 | 0,03 | 0,06 | - | - | - | - | - |
| MP64 | 4,94 | 0,02 | 0,09 | - | - | - | - | - |
| MP62 | 4,61 | 0,02 | 0,08 | - | - | - | - | - |
| OC1052 | 5,97 | 0,26 | 0,03 | 0,23 | 8,30E-04 | 1,01 | 0,42 | 0,21 |
| K2431 | 7,64 | 0,27 | 0,11 | 0,24 | 1,07E-04 | 1,09 | 0,43 | 0,22 |
| K1431 | 6,47 | 0,39 | 0,27 | 0,23 | 9,20E-04 | 1,05 | 0,45 | 0,22 |

Tabelle 14: Atomverhältnisse im Ausgangsstoff, Pyrolysekoks und -gas

Die stark sauren Kationenaustauscher vom Typ S100 und SP112 bildeten nach der Verkokung sehr feste Sinterkörper. Gleiches gilt für die basischen Anionenaustauscher vom Typ M500, MP500, MP62 und MP64, welche zudem stark aufgebläht waren. Die Sinterkörper waren allerdings nicht ganz so fest wie bei den sauren Ionenaustauschertypen. Es konnten teilweise noch einzelne Kügelchen aus dem Sinterprodukt herausgelöst werden. Bei den Produkten OC1052, K1431 und K2431 blieb nach der Verkokung die Kugelstruktur voll erhalten, und es bildete sich kein versinterter oder aufgeblähter Körper. Bei den erwähnten Produkten handelt es sich um Einsatzstoffe vom stark sauren Typ. Sie liegen in der H⁺- Form vor. Dies wirkt sich offensichtlich günstig auf die Verkokung aus. Das unbehandelte Copolymer, bestehend aus Polystyren mit einem Anteil von 7,5 Ma.-% (CPg) bzw. 80 Ma.-% (CPm) Divinylbenzen (DVB), bildete keinen festen Pyrolyserückstand und ging vollständig in die Gasphase über. Dies bestätigt die Angaben von ZIPPI et al. [109], die bei der Untersuchung von Styren/DVB-Copolymeren einen vollständigen Masseverlust bei Temperaturen oberhalb 440°C verzeichneten.

Zur Beurteilung der Beschaffenheit der verkokten Proben (Risse auf Oberfläche, Versinterungen) wurden diese mittels eines Stereomikroskops bei 80-facher sowie mittels Elektronenmikroskops bei 100-facher Vergrößerung begutachtet.



Bild 16: Koks aus S100



Bild 17: Koks aus K1431

Bei den sauren Ionenaustauschern (S100 und SP112) ist zu erkennen, dass das Material starke Risse und Unebenheiten aufweist. Zum Teil ist es zu einem Aufplatzen der Kügelchen gekommen bzw. wurde die Kugelstruktur völlig zerstört (Bild 16). Bei den Anionenaustauschern (M500, MP500, MP62 und MP 64) wurde die Kugelstruktur ebenfalls geschädigt. Die Kugeloberflächen weisen Risse auf, und vereinzelt ist es zu

einem starken Verschmelzen und Versintern mehrerer Kügelchen gekommen. Zum Teil entstanden infolge der plötzlichen Masseentbindung Hohlkörper. Die günstigsten Ergebnisse präsentieren wiederum die eingesetzten stark sauren Kationenaustauscher in der H⁺-Form (OC1052, K1431 und K2431). Die Kugelform blieb bei allen Materialien sehr gut erhalten. Die Oberflächen der Kügelchen sind glatt und weisen keinerlei bzw. nur geringe Risse oder Unebenheiten auf (Bild 17). Ebenso sind keine Verschmelzungen bzw. Versinterungen einzelner Kügelchen untereinander festzustellen.

Zur Bestimmung der Korngrößenverteilung und verschiedener granulometrischer Parameter wurden die Proben K1431, K2431 und OC1052 unter Anwendung eines Bildverarbeitungsprogrammes ausgewertet. Dazu wurden die einzelnen Partikel mittels einer Kamera abgebildet. Die so erhaltenen Darstellungen wurden digitalisiert und anschließend mit dem Bildverarbeitungsprogramm IMAGE C/MICRO ausgewertet. Der dabei berechnete Kornformfaktor f_{KF} mit

$$f_{KF} = \frac{d_A}{d_U} \cdot 100$$
(14)

mit Werten von >90 (ideal 100) besagt, dass die Teilchen praktisch Kugelform besitzen. Die Werte für die Ausgangsstoffe und die verkokten Proben zeigen dabei keine signifikanten Unterschiede. Es kann deshalb geschlussfolgert werden, dass die verkokten Produkte ebenfalls den gleichen Annäherungsgrad an die Kugelform aufweisen.

Die Korngrößenverteilung wurde an jeweils etwa 200 Einzelkugeln bestimmt (Tabelle 15). Bei den verkokten Materialien verschieben sich die Anteile hin zu den kleineren Kornklassen. Dabei sind die Änderungen bei den Produkten OC1052 und K1431 nur gering. Bei dem Einsatzstoff K2431 hat dagegen eine deutliche Verfeinerung der Körnung stattgefunden. Während hier im Ausgangsstoff über 80% der Partikel im Korngrößenbereich von 0,6 bis 0,8 mm vorlagen, sind es im verkokten Produkt nur noch ca. 12%. Dagegen liegen hier fast 85% der untersuchten Stichprobe im

Korngrößenbereich von 0,4 bis 0,6 mm. Dies wird auch durch die berechnete relative Volumenschrumpfung mit einem Wert von über 66% bestätigt.

| Kornklasse | Anteile in % | | | | | | |
|--------------------------|--------------|-------|---------|-------|---------|-------|--|
| | OC105 | 2 | K243 | 51 | K143 | K1431 | |
| [mm] | Ausgang | Koks | Ausgang | Koks | Ausgang | Koks | |
| > 1 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | |
| 0,9 - 1 | 2,49 | 0,00 | 2,33 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | |
| 0,8 - 0,9 | 7,73 | 0,83 | 11,92 | 0,18 | 1,59 | 0,00 | |
| 0,7 - 0,8 | 16,85 | 8,94 | 33,43 | 2,57 | 12,70 | 2,78 | |
| 0,6 - 0,7 | 36,74 | 39,07 | 46,51 | 9,19 | 29,37 | 26,85 | |
| 0,5 - 0,6 | 21,55 | 31,62 | 5,81 | 31,99 | 30,95 | 43,06 | |
| 0,4 - 0,5 | 11,33 | 17,55 | 0,00 | 50,74 | 17,06 | 22,22 | |
| 0,3 - 0,4 | 3,04 | 1,82 | 0,00 | 5,33 | 1,19 | 3,24 | |
| < 0,3 | 0,28 | 0,17 | 0,00 | 0,00 | 7,14 | 1,85 | |
| dm | 0,64 | 0,59 | 0,71 | 0,50 | 0,55 | 0,54 | |
| $\Delta V_{Schrumpfung}$ | 219 | 6 | 660 | 6 | 5% | 0 | |

Tabelle 15: Ergebnisse der Korngrößenverteilungsanalyse



Bild 18: Rohdichtewerte der Pyrolysekokse

Ungeeignet in Bezug auf die Erzielung hoher Mikroporenvolumina und akzeptabler Rohdichtewerte (entsprechend hohe Werte volumenbezogenen der Adsorptionskapazität) sind die Ausgangsproben S100, SP112, M500, MP500, MP62 und MP64. Die größten Werte für die Rohdichte erzielen die gelförmigen Proben in der H⁺-Form (Bild 18). Wie aus der Darstellung im Bild 19 zu erkennen ist, zeichnen sich die Proben OC1052 und K2431 durch ein hohes Mikroporenvolumen (>180 mm³/g) bei gleichzeitig geringem Makroporenvolumen

(< 20 mm³/g) aus. Die Produkte M500 und MP64 verfügen ebenso über ein hohes Mikroporenvolumen, allerdings liegt hier der Anteil an Makroporen (>200 mm³/g) deutlich höher. Die anderen Materialien sind gemäß Aufgabenstellung als ungeeignet einzuschätzen, da sie über sehr hohe Makroporenvolumina verfügen und der Mikroporenanteil gering ist.



Bild 19: Porenvolumenanteile der Pyrolysekokse (Auswahl)

| Probe | BET-Oberfläche |
|--------|----------------|
| | [m²/g] |
| S100 | 198,1 |
| SP112 | 159,0 |
| M500 | kein Ergebnis |
| MP500 | 53,5 |
| MP62 | 29,4 |
| MP64 | 93,6 |
| OC1052 | 1,5 |
| K2431 | 8,9 |
| K1431 | kein Ergebnis |

Tabelle 16: BET-Oberflächen

Mittels der BET-Methode wurde die spezifische innere Oberfläche der Koksproben ermittelt (Tabelle 16). Demnach weisen die stark sauren Kationenaustauscher S100 und SP112 mit 198,1 bzw. 159 m²/g die größten Oberflächenwerte auf. Beim Produkt OC1052 bzw. K2431 liegen die Werte äußerst niedrig (1,5 bzw. 8,9 m²/g), was wahrscheinlich auf eine schlechte Zugänglichkeit der Mikroporen zurückzuführen ist.

Zur Beurteilung des Pyrolyseverlaufes erfolgten thermogravimetrische Untersuchungen. Ermittelt wurden dabei:

- der gesamte Masseverlust bis 800°C,
- die Anzahl, Lage und Intensität der Zersetzungspeaks (Maxima der Masseabnahmegeschwindigkeit) und
- die den Zersetzungspeaks zugeordneten Masseverluste.

Die Masseabnahmegeschwindigkeit r_t in %/min kann durch Division mit der Aufheizgeschwindigkeit (K/min) auch als Masseabnahme je Temperaturänderung r_T in %/K ausgedrückt werden. In Tabelle 17 sind beide Größen aufgeführt. Weiterhin bedeuten T_P die dem Zersetzungspeak entsprechende Temperatur, $\Delta T_{0,5}$ ist die Halbwertsbreite des Peaks, Δm_P der zugeordnete Masseverlust, Δm_g bedeutet die bis 800°C gemessene gesamte Masseabnahme infolge Pyrolyse. Einem Vorschlag von JÜNTGEN [182] folgend, wurden für die den Hauptpeaks zugrunde liegenden Zersetzungsreaktionen scheinbare Aktivierungsenergien ermittelt. Die Zahlenwerte gehen ebenfalls aus Tabelle 17 hervor.

| Prohe | T _n | ۸۲۰۰ | r. | r- | ۸m | F. | ۸m |
|--------|----------------|------|-----------|---------|-----|----------------|-----|
| 11050 | [°C] | [K] | [% / min] | [% / K] | [%] | [kJ / mol] | [%] |
| S100 | 445 | 10,0 | 5,9 | 1,18 | 12 | 254 | 40 |
| SP112 | 452 | 11,4 | 6,8 | 1,36 | 18 | 300 | 48 |
| M500 | 299 | 21,0 | 4,2 | 0,84 | 28 | n.b. | - |
| | 403 | 39,0 | 4,8 | 0,96 | 45 | 50 | 90 |
| MP500 | 294 | 13,0 | 5,5 | 1,10 | 20 | n.b. | - |
| | 421 | 35,5 | 4,8 | 0,96 | 33 | 51 | 83 |
| MP64 | 242 | 64,0 | 1,0 | 0,20 | 14 | n.b. | - |
| | 417 | 42,0 | 5,8 | 1,20 | 52 | 95 | 78 |
| MP62 | 389 | 54,0 | 6,4 | 1,30 | 70 | 21 | 82 |
| CNP80 | 419 | 81,0 | 2,7 | 0,55 | 40 | 73 | 80 |
| OC1052 | 107 | 31,0 | 1,6 | 0,32 | 25 | n.b. | - |
| | 293 | 32,4 | 2,6 | 0,50 | 20 | 38 | 65 |
| K2431 | 121 | 68,0 | 1,0 | 0,20 | 20 | n.b. | - |
| | 289 | 30,0 | 3,2 | 0,64 | 28 | 41 | 62 |
| K1431 | 112 | 64,0 | 1,4 | 0,28 | 22 | n.b. | - |
| | 288 | 30,0 | 3,0 | 0,60 | 23 | 32 | 62 |

Tabelle 17: Charakteristische Daten aus der thermogravimetrischen Analyse¹ der Einsatzstoffe

¹Aufheizrate 5 K/min, unter N₂

Wie zu erwarten, zeigen die chemisch relativ einfach aufgebauten Ionenaustauscherharze einen strukturierten Zersetzungsverlauf, das heißt, dass die Abspaltreaktionen in verhältnismäßig schmalen Temperaturbereichen ablaufen und mit erheblichen Masseänderungen einhergehen. Diese in einigen Fällen (S100, SP112 siehe Bild 20a) mit sehr hoher Geschwindigkeit ablaufende Zersetzung führt dann in der Regel zum Aufplatzen der Einzelteilchen, zumindest aber bilden sich Risse.

Die Anzahl und Intensität der Zersetzungspeaks steht im Zusammenhang mit der Aufspaltung energetisch unterschiedlicher Bindungen im Makromolekül. Danach lassen sich die untersuchten Proben wie folgt einordnen:

| - 1 Peak: | S100, SP112, MP62, MP64 |
|-----------------------------|-------------------------|
| - 2 gleichwertige Peaks: | M500, MP500 |
| - 2 unterschiedliche Peaks: | OC1052, K2431,K1431 |

In den Bildern 20a bis 20c sind für jeweils eine Probe aus jeder Gruppe die ermittelten TGA-Kurven stellvertretend für die restlichen Proben dargestellt. Die Kurvenverläufe für die Proben einer Gruppe weichen nur minimal voneinander ab. Die Unterschiede liegen in den Temperaturen, die den Zersetzungspeaks zuzuordnen sind. Diese Differenzen liegen dabei im Bereich von \pm 10 K.

Je geringer die Halbwertsbreite und je größer die Masseabnahmegeschwindigkeit, um so langsamer sollte der jeweilige kritische Temperaturbereich durchlaufen werden, das heißt, die Aufheizrate sollte klein sein bzw. eine Haltezone vorgesehen werden. Bei den Proben S100 und SP112 tritt eine merkliche Masseabnahme erst bei ca. 445°C ein, dann jedoch mit einer hohen Geschwindigkeit. Die dieser Zersetzungsreaktion zugeordnete scheinbare Aktivierungsenergie zwischen 250 und 300 kJ/mol stimmt gut mit Literaturangaben über die Polystyrenzersetzung überein [182]. Demgegenüber wurden für die Hauptpeaks der anderen Proben deutlich geringere

Aktivierungsenergien ermittelt. Kennzeichnend für die Anionenaustauscher (M500, MP500, MP64, MP62) ist der sehr hohe Masseverlust. Schon aus diesem Grund käme ein Einsatz dieser Produkte für die Aktivkohleherstellung nicht in Frage. Charakteristisch für die Vorzugsproben OC1052, K2431 und K1431 ist, dass der erste Peak bereits zwischen 100 und 120°C auftritt und stark endotherm ist. Möglicherweise wird hier adsorptiv gebundenes Wasser ausgetrieben.

Der Hauptzersetzungspeak liegt bei knapp 300°C, die Aktivierungsenergie ist mit ca. 40 kJ/mol für chemische Reaktionen ungewöhnlich gering. Dies belegt ein Vergleich mit Literaturangaben zu Bindungsenergien, die in Tabelle 18 aufgeführt sind. Die Zersetzungsgeschwindigkeiten liegen mit 2,5 bis 3 %/min, entsprechend 0,5 bis 0,64 %/K, offensichtlich in einem Bereich, der zusammen mit den zugeordneten Masseverlusten von nur 20 bis 28 %, ein Aufplatzen der Kügelchen bzw. Rissbildung verhindert. Ein dritter, kleiner Peak wird bei Temperaturen um 390°C beobachtet. Bei diesem Wert beginnt nach Literaturangaben die Zersetzung des Polystyrens.

| Bindungsform | Bindungsenergie (kJ/mol) |
|---|--------------------------|
| H - H | 436 |
| C _{aliphatisch} - C _{aliphatisch} | 298 |
| C _{aliphatisch} - C _{aromatisch} | 332 |
| Caromatisch - Caromatisch | 407 |
| C = C | 610 |
| C ≡ C | 836 |
| C _{aliphatisch} - H | 392 |
| C _{aromatisch} - H | 426 |
| C - O | 348 |
| C - S | 260 |
| S - S | 213 |

| Tabelle 18: Bindungenergien f | für ausgewählte Beispiele [135,136] |
|-------------------------------|-------------------------------------|
|-------------------------------|-------------------------------------|



Bilder 20a-20c: Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen (ausgewählte Beispiele)

Bilanzierungsversuche hatten zum Ziel, die Anteile an festen, flüssigen und gasförmigen Produkten - einschließlich der Gaszusammensetzung - bei der Pyrolyse festzustellen. Die Versuche wurden in einer Laborretorte vorgenommen. Für den Versuch wurden jeweils 30 g getrocknetes Material eingewogen. Der Restfeuchtegehalt betrug nach 4 h Trocknung bei 106°C unter N₂ jeweils weniger als 5%) Nach Einbringen der Probe wurden die Retorte, das Kondensatsammelgefäß sowie die Zuleitungen bis zum Gassammelbehälter mit Helium luftfrei gespült. Die Aufheizung der Probe annähernd linear mit 5 K/min bis zur Endtemperatur von 750°C. erfolgte Die Gaszusammensetzung wurde gaschromatografisch bestimmt. Die Gasmasse wurde aus dem während des Versuches gemessenen Gasvolumen und der aus der Gaszusammensetzung berechneten Gasdichte ermittelt. Die flüssigen Produkte wurden in einer Kühlfalle aufgefangen und getrennt nach Zersetzungswasser und kondensierbaren Kohlenwasserstoffen (Teer) mengenmäßig erfasst. Die Ergebnisse der Pyrolyseversuche sind im Bild 21 grafisch dargestellt.



Bild 21: Produktverteilung nach der Pyrolyse ausgewählter Ionenaustauscherharze

Bei der Zusammensetzung des Pyrolysegases ist festzustellen, dass der Hauptanteil von den Komponenten Wasserstoff und Methan gebildet wird (Tabelle A-1). Eine Ausnahme bilden hier nur die stark sauren Ionenaustauscher S100 und SP112, wo neben Wasserstoff vor allem Kohlendioxid und Kohlenmonoxid im Produktgas enthalten sind. Zur weiteren Charakterisierung wurde für die sulfonsauren Proben der Schwefelgehalt im Pyrolysegas bestimmt (Meßmethode gemäß VDI-Richtlinie 2462, H₂O₂-Thorin-Methode). Es wurde die Annahme getroffen, dass der Schwefel nur in Form von SO₂ und nicht als H₂S freigesetzt wird. Die dabei ermittelten Gesamtschwefelmengen liegen relativ hoch. Im Einzelnen wurden gemessen:

- OC1052: $2,1 \cdot 10^{-2} \text{ g}_{\text{S}}/\text{g}_{\text{Einwaage}}$ bzw. 0,29 g_S/l_{Gas,i.N}
- K2431: $4,4 \cdot 10^{-2} \text{ g}_{\text{S}}/\text{g}_{\text{Einwaage}}$ bzw. 0,47 g_S/I_{Gas,i.N}
- K1431: $4,9 \cdot 10^{-2} \text{ g}_{\text{S}}/\text{g}_{\text{Einwaage}}$ bzw. 0,46 g_S/l_{Gas,i.N}

1

Der Schwefel tritt im Gas als SO₂ auf, zum Teil liegt dieses gelöst im Zersetzungswasser vor. Mit den im Ausgangsmaterial und Koks bestimmten Schwefelgehalten lässt sich der flüchtig werdende Anteil berechnen und der im Pyrolysegas nachgewiesenen Menge gegenüberstellen.

$$S_{\text{flüchtig}} = S_{\text{Aus}} - m_{\text{Koks}} \cdot S_{\text{Koks}} \left[g_{\text{S}} / g_{\text{Aus}} \right]$$
(15)

$$S_{Gas} = m_{S, Gas} \cdot \rho_{Gas}^{-1} \cdot m_{Gas} [g_S/g_{Aus}]$$
(16)

Tabelle 19: Ermittelte S-Gehalte

| | S _{flüchtig} [Ma%] | S _{gas} [Ma%] |
|--------|--------------------------------|---------------------------|
| OC1052 | 13,7 | 9,2 |
| K2431 | 12,2 | 25,2 |
| K1431 | 10,9 | 15,2 |

Unter der Voraussetzung, dass der Sauerstoffgehalt im Koks vernachlässigt werden darf, ergeben sich gemäß Tabelle 19 die Zahlenwerte für den flüchtig werdenden Anteil des Schwefels (in Ma.-% des wasserfreien Ausgangsmaterials). Aufgrund der in die Berechnung eingehenden unterschiedlichen Messgrößen und des Bilanzfehlers beim

Pyrolyseversuch waren Abweichungen der Werte für $S_{flüchtig}$ und S_{Gas} zu erwarten. Wichtig ist die Tatsache, dass zwischen 80 und 90 Ma.-% des Schwefels in die Gasphase übergehen. Der Rest verbleibt im Pyrolysekoks. Damit bestätigen sich die Angaben in der Literatur zum Pyrolyseablauf bei Einsatz eines derartigen Rohstoffes (Kapitel 3).

Zur Beurteilung der mechanischen Festigkeit der Koksproben wurde die Stoßhärte ermittelt. Im einzelnen ergaben sich für die untersuchten Proben folgende Werte (Idealwert: 100):

| OC 1052: | 93,7% |
|----------|-------|
| K 1431: | 93,3% |

K 2431: 94,8%

Aufgrund der geringen Abweichungen vom Idealwert kann die mechanische Festigkeit der verkokten Materialien als sehr gut eingeschätzt werden.

4.3.5 Zusammenfassung des Screenings

Ausgehend von den weiter oben angeführten Beurteilungskriterien werden die Produkte in Form eines Rankings bewertet (siehe Tabelle 20). Dabei bedeutet Note 1 die beste und Note 12 die schlechteste Bewertung. Anhand der Kriterien ergeben sich für die Produkte K1431 K1221 und OC1052 die besten Werte. Die einzelnen Kriterien wurden mit gleichem Wichtungsfaktor betrachtet.

| Kriterium | | Bewertungsnoten | | | | | | | | | | |
|-------------------|------|-----------------|------|-------|------|------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
| | S100 | SP112 | M500 | MP500 | MP64 | MP62 | SP112H | K1221 | K1131 | OC1052 | K2431 | K1431 |
| Mikroporenvolumen | 5 | 4 | 3 | 10 | 7 | 6 | 11 | 9 | 8 | 1 | 2 | 9 |
| Makroporenvolumen | 10 | 9 | 7 | 8 | 11 | 6 | 4 | 2 | 2 | 3 | 5 | 1 |
| Rohdichte | 8 | 10 | 6 | 11 | 12 | 4 | 5 | 2 | 3 | 9 | 7 | 1 |
| Sinterwirkung | 12 | 12 | 12 | 12 | 6 | 12 | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Rißfreiheit | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Koksausbeute | 1 | 2 | 11 | 12 | 10 | 9 | 8 | 3 | 6 | 5 | 7 | 4 |
| Formfaktor | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2 | 1 | 2 |
| Durchschnittsnote | 8,0 | 8,2 | 8,5 | 10,8 | 9,7 | 8,2 | 5,3 | 3,0 | 3,5 | 3,1 | 3,4 | 2,7 |

Tabelle 20: Bewertungsergebnis der untersuchten Proben

<u>Fazit</u>

Als Ergebnis des Screenings wurde festgestellt, dass für die Adsorbentienherstellung nur Produkte aus der Palette der sauren Austauscherharze in der H⁺-Form mit mittleren bis geringen Vernetzungsgraden in Frage kommen.

Diese Produkte zeichnen sich aus durch:

- eine Koksausbeute (bezogen auf wasserfreies Einsatzmaterial) von 38 bis 50 %,
- den Erhalt der Kugelform nach der Verkokung,
- hohe Rohdichtewerte,
- eine günstige Porenstruktur mit einem hohen Anteil Mikroporen und
- eine hohe mechanische Festigkeit.

Aufgrund dieser Ergebnisse könnten kommerziell verfügbare Ionenaustauscherharze für die Adsorbentienherstellung eingesetzt werden. Der Handelspreis für derartige Materialien liegt nach Herstellerangaben zwischen 2,50 und 4,50 DM/kg (Lieferzustand) [183]. Da die Ionenaustauscherharze im Lieferzustand über Wassergehalte zwischen 40 und 80 Ma.-% verfügen, ergeben sich bezogen auf den wasserfreien Rohstoff entsprechend höhere Produktpreise. Die Nutzung von gebrauchten Ionenaustauscherharzen erscheint nicht sinnvoll, da diese aufgrund der langen Standzeit nicht ständig in großen Mengen verfügbar sind. Außerdem kann keine einheitliche Qualität gewährleistet werden, da das gebrauchte Produkte mit einer Vielzahl für den Herstellungsprozess unerwünschter Substanzen beladen ist. Dies dürfte nicht nur die Produktqualität negativ beeinflussen, sondern sich auch beim Herstellungsprozess (Werkstoffbeanspruchung, Schadstoffemissionen) als problematisch erweisen.

4.4 Untersuchungen zur Pyrolyse und Aktivierung des Ionenaustauscherharzes OC1052[®]

4.4.1 Zielstellung

Ausgehend vom Ergebnis der Screening-Versuche wurden systematische Versuche zur Pyrolyse bzw. Aktivierung durchgeführt. Dabei sollte besonders der Einfluss der Prozessparameter Temperatur, Aufheizrate/Haltezeit und Spülgaszusammensetzung untersucht werden. Mit den eigenen Versuchen sollten dabei einerseits Angaben aus der Literatur überprüft und andererseits bestehende Wissenslücken geschlossen werden. Dies betrifft in erster Linie die Suche nach Möglichkeiten, die Porenstruktur der Aktivkohlen gezielt zu beeinflussen.

4.4.2 Versuchsapparaturen und Versuchsdurchführung

Als Einsatzstoff für die Untersuchungen wurde das Produkt OC1052 ausgewählt (Tabelle 13). Die Pyrolyseversuche wurden in der im Bild 22 schematisch dargestellten elektrisch beheizten Laborretorte durchgeführt.



Bild 22: Schema der Pyrolyseapparatur

Die Einwaage an getrocknetem Material (Restfeuchte < 15%) betrug 1000 g. Nach Erreichen der gewünschten Endtemperatur (Aufheizung gemäß gewähltem Regime) wurde diese für ca. 5 min gehalten (Haltezeit). Anschließend erfolgte die Abkühlung der Probe. Während des gesamten Versuches wurde kontinuierlich mit Stickstoff gespült, um einen Zutritt von Luftsauerstoff zu vermeiden. Das Spülgas entsprechend der gewünschten wurde Zusammensetzung (N₂, H₂O_D oder Luft) der

Retorte über Lanzen zugeführt. Nach dem vollständigen Abkühlen (Probentemperatur < 50°C) wurde die Probe der Retorte entnommen und untersucht bzw. für weitere Versuche eingesetzt. Zum Aktivieren der einzelnen Koksproben wurden diese in einen Drehrohrofen (schematische Darstellung im Bild 23) eingesetzt.



Bild 23: Schematische Darstellung der Labor-Drehrohrofenapparatur

Die Kokseinwaage je Versuch betrug 70g. Das Aktivierungsgas in der gewünschten Zusammensetzung (N₂, CO₂, H₂O_D) wurde jeweils in einer Menge von 1,6 $I_N/(g_K \cdot h)$ zugegeben. Der Ofen bewegt sich mit einer Drehzahl von 0,4 min⁻¹.Die Beheizung erfolgt elektrisch. Über ein

Thermoelement wird die Temperatur im Reaktionsraum erfasst. Der Reaktionsraum ist mittels zweier Distanzscheiben auf eine Länge von 200 mm begrenzt und besitzt einen Durchmesser von 70 mm. Messungen ergaben für den Reaktionsraum eine temperaturkonstante Zone von 15 cm. Nach Versuchsende dauerte die Stickstoffspülung bis zur Abkühlung der Probe an.

Zur besseren Übersicht werden im weiteren Text und in den einzelnen Darstellungen die verschiedenen untersuchten Verkokungsbedingungen gemäß nachfolgender Tabelle 21 mit römischen Ziffern bezeichnet.

| Modus | Temperatur | Aufheizung | Spülgasz | usammen | setzung | Spülgasmenge | Haltezeit |
|-------|------------|------------|----------------|------------------|--------------------|--------------------------------------|-----------|
| | °C | K/min | N ₂ | H ₂ O | O ₂ [%] | I _№ /(g _{IA} ·h) | min |
| | 400 | 5 | 100 | 0 | 0 | 0.06 | 5 |
| | 500 | 5 | 100 | 0 | 0 | 0,06 | 5 |
| III | 750 | 5 | 100 | 0 | 0 | 0,06 | 5 |
| IV | 850 | 5 | 100 | 0 | 0 | 0,06 | 5 |
| V | 750 | 5 | 65 | 35 | 0 | 0,09 | 5 |
| VI | 850 | 5 | 65 | 35 | 0 | 0,09 | 5 |
| VII | 750 | 20 | 65 | 35 | 0 | 0,09 | 5 |
| VIII | 750 | 5 | 65 | 35 | 0 | 0,15 | 5 |
| IX | 750 | 5 | 60 | 35 | 5* | 0,09 | 5 |

Tabelle 21: Versuchsbedingungen bei der Pyrolyse in der ruhenden Schüttung (Laborretorte)

* Voroxidation bis 250°C; Haltezeit 4h

Die Aktivierungsbedingungen sind in nachfolgender Tabelle 22 aufgelistet. Variiert wurde die Aktivierungsdauer und damit der Aktivierungsgrad.

| Tabelle 22: | Aktivierungsbe | dingungen | im Labordr | ehrohrofen |
|-------------|----------------|-----------|------------|------------|
| | 9 | | | |

| Modus | Temperatur | Aufheizung | Spülgaszusammensetzung | | | Spülgasmenge | Dauer |
|-------|------------|------------|------------------------|-----|-----|-------------------------------------|-----------|
| | °C | K/min | N ₂ | H₂O | CO2 | I _N /(g _κ ·h) | min |
| Α | 960 | 2,2 | 55% | 35% | 10% | 1,6 | 135 - 270 |

4.4.3 Ergebnisse der Pyrolyse

Von den unterschiedlich hergestellten Koksen wurden zur weiteren Charakterisierung folgende Kenngrößen ermittelt:

- die Koksausbeute,
- die Roh- und Reindichte,
- die Porenradienverteilung und das Porenvolumen,
- die spezifische, innere Oberfläche (BET),
- die Elementaranalyse,
- der Restflüchtigengehalt,
- die mittlere Korngröße sowie
- die Stoßhärte.

Koksausbeute

Aus der grafischen Darstellung im Bild 24 sind die Werte der Koksausbeute zu entnehmen.



Bild 24: Koksausbeute in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur

Mit steigender Verkokungstemperatur kommt es zur Abnahme der Koksausbeute. Grund ist die Freisetzung von Restflüchtigen (siehe Tabelle 23). Im Bereich höherer Temperaturen ist der Gradient der Koksabnahme dabei deutlich geringer als bei der Verkokung im Temperaturbereich unterhalb von 750°C. Dies geht auch aus dem abnehmenden H/C-Atomverhältnis hervor. (Tabelle 22). Das ermittelte Verhalten bestätigt damit die in der Literatur getroffenen Aussagen zum Einfluss der Verkokungstemperatur auf die Koksausbeute. Zum Einfluss der Spülgaszusammensetzung ist festzustellen, dass die Anwesenheit von Wasserdampf im Spülgas zu einer geringfügigen Zunahme (2...3 Ma.-%) der Koksausbeute führt, wie dies in der Literatur bereits ausgesagt wurde.

| Modus | Flüchtige | Atomverhältnisse | | | Koksausbeute |
|-------|-------------|------------------|-------|-------|--------------|
| | [Ma-% (wf)] | H/C | S/C | O/C | [Ma%] |
| I | 20,9 | 0,590 | 0,033 | 0,003 | 53,6 |
| II | 13,3 | 0,500 | 0,024 | 0,004 | 47,2 |
| III | 2,4 | 0,220 | 0,016 | 0,016 | 42,4 |
| IV | 1,6 | 0,123 | 0,012 | 0,009 | 41,4 |
| V | n.b. | 0,201 | 0,029 | 0,005 | 45,0 |
| VI | n.b. | 0,087 | 0,013 | 0,009 | 44,2 |
| VII | 3,3 | 0,209 | 0,021 | 0,011 | 43,9 |
| VIII | 2,7 | 0,228 | 0,032 | 0,014 | 45,6 |
| IX | 3,3 | 0,232 | 0,010 | 0,013 | 44,3 |

Tabelle 23: Restflüchtige und Atomverhältnisse

Gemäß den Feststellungen anderer Autoren kann die Koksausbeute auch durch eine Voroxidation des Einsatzstoffes erhöht werden [23,135]. Dies konnte anhand der Versuchsergebnisse nicht erhärtet werden, da die Koksausbeute (Modus IX: 44,3 Ma.-%) gegenüber der nicht voroxidierten

45 Pyrolyse (Modus V: Ma.-%) geringfügig abnahm. Die Erhöhung der sogar Aufheizgeschwindigkeit bei der Verkokung von 5 auf 20 K/min (Modus V und VII) führte zu einer minimalen Verringerung der Koksausbeute von 45 auf 43,9 Ma.-%. Da diese Differenz sehr gering ausfällt, und sie in erster Linie auf Messfehler zurückzuführen ist, muss ein signifikanter Einfluss bezweifelt werden. In diesem Zusammenhang sind auch die Ergebnisse der Versuche zur Reproduzierbarkeit (Tabelle 24) am Ende des Kapitels zu betrachten. Hier ergab der Wiederholungsversuch nach Modus VII eine Koksausbeute von 45,4 Ma.-%. Eine Erhöhung der feuchten Spülgasmenge von 0,09 $I_N/(g\cdot h)$ auf 0,15 $I_N/(g\cdot h)$ hatte ebenfalls keinen signifikanten Einfluss. Der Schwefelgehalt im Koks sinkt mit steigender Pyrolyseendtemperatur. Ebenso wirkt sich eine Voroxidation des Einsatzmaterials zusätzlich schwefelreduzierend aus.

Roh- und Reindichte



Bild 25 zeigt die Rohbzw. Reindichtewerte der Kokse. Es wurde eine geringe Zunahme der Roh- und ein stärkerer Anstieg der Reindichte mit der Temperatur beobachtet. Die Zugabe von Wasserdampf zum Spülgas ergab ebenso wenig eine signifikante Änderung der Roh- und Reindichte wie Erhöhung der die Spülgasmenge bzw. der Aufheizrate. Die Voroxidation des Pyrolysegutes führte dagegen zu

Bild 25: Roh- und Reindichtewerte der Pyrolysekokse

einer 10%-igen Abnahme der Rohdichte. Bei der Reindichte tritt dieser Einfluss nicht so deutlich hervor.



Korngrößenanalyse und mechanische Festigkeit

Sämtliche Werte der Stoßhärtebestimmung (Bild 26) liegen bei über 98%. Lediglich beim Koks aus der beschleunigten Aufheizung (VII) fällt der Wert etwas ab. Dies deutet auf Defekte in der Kugelstruktur hin. Bezüglich der mittleren Korngröße (Bild 26) der Partikel ist eine geringfügige Abnahme mit steigender Pyrolysetemperatur festzustellen. Am wenigsten beeinflusst wird die mittlere Korngröße durch die Voroxidation und die Erhöhung der Spülgasmenge. Insgesamt

Bild 26: Stoßhärte und Korngröße der Pyrolysekokse kann die mechanische Festigkeit der Pyrolysekokse als sehr gut eingeschätzt werden.



Porenvolumen





Bild 27: Porenvolumenanteile der Pyrolysekokse

Bild 28: Porenvolumenanteile der Pyrolysekokse



Mit Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit (VII) die Makrosteigen und Mesoporenanteile an (Bild 29). Dies ist auf Porenaufweitung und -koaleszenz zurückzuführen, da sich die Mikroporen vermindern. Keine nennenswerten Veränderungen der Porenvolumenanteile sind durch die Steigerung der Spülgasmenge (VIII) zu verzeichnen. Bei den voroxidierten Produkten (IX) liegt der Mikroporenanteil von allen Koksen am höchsten. Der Gehalt an Makro- und Meso-

Bild 29: Porenvolumenanteile der Pyrolysekokse

poren liegt deutlich unter dem der Probe ohne Voroxidation (V). Das lässt den Schluss zu, dass die Voroxidation vornehmlich zur Neubildung von Mikroporen führt und die größeren Porenbereiche nicht beeinflusst werden (siehe Grafik in Bild 30).

59

Durch die Zugabe von Wasserdampf (V,VI) während der Verkokung (Bild 28) nimmt der Gehalt an Mikroporen zu, der Makroporenanteil verringert sich. Das Mesoporenvolumen bleibt nahezu unbeeinflusst.



Interessanterweise scheint der Schwefel entscheidende Rolle bei eine der Herausbildung der Porenstruktur zu spielen. Wie man aus der Darstellung im Bild 30 erkennen kann, korreliert das Mikroporenvolumen des Kokses mit dem Schwefelgehalt im Koks. Je mehr Schwefel dem Feststoffverband herausgelöst aus wird, desto höher wird der Anteil der Mikroporen. Möglicherweise wird dies verursacht durch Fehlstellen, die durch das Herauslösen des Schwefels im Gefüge entstehen. Demnach sind für die Erzeugung

Bild 30: Zusammenhang zwischen Schwefelgehalt im Koks und dem Mikroporenvolumen

einer ausgeprägten Mikroporosität solche Bedingungen zu wählen, die den in der Feststoffmatrix eingebauten Schwefel am besten herauslösen. Geeignet dafür ist besonders die Pyrolyse mit Voroxidation.

Um den Zusammenhang zwischen der freigesetzten Schwefelmenge und dem entstandenen Mikroporenvolumen zu untermauern, soll folgende rechnerische Abschätzung dienen. Geht man davon aus, dass der Schwefel als SO₂ freigesetzt wird (Zersetzung der Sulfonylgruppe), dann kann der Platzbedarf für SO₂ als entstandener Porenraum zugrunde gelegt werden. In diesem Fall und unter der Annahme, dass sich der Sauerstoff unmittelbar am Schwefelatom befindet, ergibt sich ein Wert für das vom SO₂ eingenommene und bei Temperaturerhöhung von 400°C auf 850°C durch Schwefelumsetzung (Schwefelgehalt im Koks sinkt von 7,5 auf 3 Ma.-%) freigewordene Volumen von 0,12 cm³/g_{Koks}. Stellt man diesem Wert das bei der Temperaturerhöhung von 400°C auf 850 °C (Modus I auf Modus IV) neu entstandene Mikroporenvolumen von 0,09 cm³/g_{Koks} gegenüber, so ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung zwischen diesen Werten.

Reproduzierbarkeit der Pyrolyseversuche

Zum Nachweis der Reproduzierbarkeit wurden für ausgewählte Bedingungen Wiederholungsversuche durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 24 aufgeführt.

Die Auswertung der Wiederholungsversuche bestätigt, dass insgesamt eine gute Reproduzierbarkeit gegeben ist. Auftretende geringfügige Abweichungen werden durch Fehler bei der Messung, Probenahme und der Auswertung (Messgerät) verursacht. Da Rohstoffe aus unterschiedlichen Herstellungschargen eingesetzt wurden, ist die Reproduzierbarkeit auch für die in bestimmten Spannen zulässigen Schwankungen der Rohstoffqualität gegeben.

| Modus | Spülgas | | Ausbeute | ρ _{Rüttel} | ρ_{Roh} | ρ_{Rein} | V _{p,ges.} |
|-------|------------------------------|--------------------------------|-----------|----------------------|--------------|----------------------|---------------------|
| | Menge [I _N /h] | Anteil H ₂ O [%] | wf [%] | [g/cm [°]] | [g/cm °] | [g/cm [°]] | [cm³/g] |
| ш | 60 | 0 | 42,4 | 0,744 | 1,160 | 1,703 | 0,270 |
| Ш | 60 | 0 | 42,7 | 0,730 | 1,151 | 1,719 | 0,287 |
| VII | 90 | 35 | 43,9 | 0,744 | 1,166 | 1,836 | 0,313 |
| VII | 90 | 35 | 45,4 | 0,715 | 1,167 | 1,678 | 0,261 |
| VIII | 150 | 35 | 45,6 | 0,757 | 1,150 | 1,734 | 0,293 |
| VIII | 150 | 35 | 45,6 | 0,755 | 1,116 | 1,751 | 0,325 |

Tabelle 24: Ergebnisse der Reproduzierversuche

4.4.4 Folgerungen aus den Pyrolyseuntersuchungen

Die gewünschte Erhöhung der Koksausbeute lässt sich nur in sehr begrenztem Umfang realisieren. So kann z.B. durch die Zugabe von Wasserdampf während der Pyrolyse die Ausbeute erhöht werden. Allerdings fällt diese sehr gering (1..3 Ma.-%) aus. Eine Pyrolyse bei niedrigen Temperaturen (<500°C) ist trotz hoher Koksausbeuten nicht empfehlenswert, da die Restflüchtigengehalte zu hoch sind (>13 Ma.- $\%_{wf}$).

Um hohe volumenbezogene Kapazitäten (hohe volumenbezogene BET-Oberflächen) zu erzielen, sollten die Rohdichtewerte möglichst große Werte annehmen. Mit den Pyrolysebedingungen sind im untersuchten Bereich keine erheblichen Steigerungen zu erzielen. Durch Voroxidation nimmt die Rohdichte ab.

Die mechanische Festigkeit der Kokse unterscheidet sich nicht signifikant. Charakterisiert ist dies durch hohe Stoßhärte-Zahlen.

Bezüglich der Koksporenstruktur sind verschiedene Einflüsse festzustellen. So kann durch die Wahl der Pyrolysebedingungen das Porenvolumen und die –verteilung in bestimmten Bereichen variiert werden.

- Durch die Temperaturerhöhung über den Bereich der Hauptentgasung hinaus (>500°C) werden Mikroporen geschaffen. Meso- und Makroporen bleiben konstant.
- Wird dem Spülgas Wasserdampf zugegeben, nehmen die Mikroporen zu und die Makroporen ab.
- Wird die Aufheizrate der Pyrolyse erhöht, nehmen die Mikroporen ab, Meso- und Makroporen steigen an.
- Die Voroxidation bei der Pyrolyse lässt die Mikroporen in erheblichem Maße ansteigen. In gleichem Ausmaß nehmen die Meso- und Makroporen ab.

Im Ausgangsmaterial in Form von Sulfonsäure- bzw. Sulfonylgruppen eingebauter Schwefel beeinflusst die Porenstruktur der Kokse. Das Mikroporenvolumen steigt mit zunehmender Schwefelfreisetzung während der Pyrolyse an.

4.4.5 Ergebnisse der Aktivierung

Die Aktivate wurden in Abhängigkeit vom Aktivierungsgrad anhand folgender Eigenschaften charakterisiert:

- Roh- und Reindichte,
- Porenradienverteilung und Porenvolumen,
- Methylenblautiter,
- spezifische, innere Oberfläche (BET) sowie
- mittlere Korngröße.

Der Aktivierungsgrad (infolge Aktivierung) unterscheidet sich vom Masseverlust, der sich aus Koksein- und Aktivatauswaage berechnet und immer höher ausfällt. Grund ist der im Aktivierungsreaktor vor Beginn der eigentlichen Aktivierung einsetzende Masseverlust infolge Nachentgasung des Einsatzstoffes bei dessen Aufheizung auf Aktivierungstemperatur. Dieses Verhalten tritt auf, wenn die Aktivierungstemperatur höher ist als die Verkokungstemperatur bzw. der Koks unvollständig ausgegast ist. Der Aktivierungsgrad (infolge Aktivierung) lässt sich definieren als der durch Teilvergasung eingetretene Masseverlust, bezogen auf die verbliebene Koksmasse bei Aktivierungstemperatur und berechnet sich nach Gleichung 17.

$$\Lambda_{Akt.} = 1 - (1 - \Lambda_{ges.}) \frac{f_{K}(T_{Pyr.})}{f_{K}(T_{Akt.})}$$
(17)

Der Gesamtabbrand berechnet sich gemäß Gleichung 18.

١

$$\Lambda_{\text{ges.}} = 1 - \frac{m_{\text{Aktivat}}}{m_{\text{Koks}}}$$
(18)

Die Aktivatausbeute kann nach Gleichung 19 aus dem Aktivierungsgrad berechnet werden.

$$\mathbf{f}_{\mathsf{Aktivat}} = (1 - \Lambda_{\mathsf{Akt.}})\mathbf{f}_{\mathsf{K}}(\mathsf{T}_{\mathsf{Akt.}}) \tag{19}$$

Im Folgenden ist mit dem Aktivierungsgrad immer der Abbrand infolge Aktivierung gemeint.

Werden die erzielten Eigenschaftswerte auf die Aktivatmasse bezogen, erhält man Aussagen über die maximal erzielbaren Produktqualitäten. Mitunter ist es aber sinnvoll, die Ergebnisse auf eine einheitliche Basis zu beziehen, um unter ökonomischen Aspekten die erzielbaren Parameter beurteilen zu können. Aus diesem Grunde werden bei den nachfolgend aufgeführten Ergebnissen ausgewählte Daten auf die Koksmasse bezogen. Dadurch kann eingeschätzt werden, wie gut der Rohstoff ausgenutzt wird. Außerdem durchlaufen die Eigenschaftswerte bei dieser Auswertungsvariante zumeist ein Maximum, was Aussagen zum optimalen Aktivierungsgrad und damit zu den optimalen Aktivierungsbedingungen ermöglicht. Die Umrechnung erfolgt nach Gleichung 20.

$$Z_{\text{Koksmasse}} = Z_{\text{Aktivatmasse}} \cdot (1 - \Lambda_{\text{Akt.}})$$
(20)

Um die erzielten Ergebnisse besser einordnen zu können, werden sie mit den Daten von Wettbewerbsprodukten verglichen. Es handelt sich dabei um eine Kugelaktivkohle der Fa. Kureha,

Japan mit der Bezeichnung SAR-0 sowie um eine Kugelaktivkohle der Fa. Rohm & Haas, USA mit der Bezeichnung Ambersorb. Diese Kugelaktivkohlen besitzen die in Tabelle 25 aufgeführten Parameter. Rohstoff für diese Kohlen ist ein Pech aus der Erdölverarbeitung (SAR-0) bzw. ein Ionenaustauscherharz auf Basis Styren/Divinylbenzen (Ambersorb).

| Merkmal | | Ambersorb | <u>SAR-0</u> |
|-----------------------|----------------------|-----------|--------------|
| BET-Oberfläche | [m²/g] | 1126 | 1319 |
| (bezgl. Rütteldichte) | [m²/cm³] | 543 | 776 |
| MBT | [ml/0,1g] | 23,5 | 24,5 |
| Rütteldichte | [g/cm ³] | 0,482 | 0,589 |
| Rohdichte | [g/cm ³] | 0,708 | 0,901 |
| Reindichte | [g/cm ³] | 2,139 | 1,969 |
| Gesamtporenvolumen | [mm³/g] | 945 | 602 |
| Mikroporenvolumen | [mm³/g] | 381 | 509 |
| Mesoporenvolumen | [mm³/g] | 532 | 53 |
| Makroporenvolumen | [mm³/g] | 32 | 34 |

Tabelle 25: Daten der Referenzprodukte

Methylenblau-Titer (MBT)

Die Werte des Methylenblautiter (MBT), sind in den Bildern 31a (bezogen auf Koksmasse) und 31b (bezogen auf Aktivatmasse) für ausgewählte Proben grafisch dargestellt.





Bild 31a: MBT-Werte (bezüglich Koksmasse) ausgewählter Aktivate



Aus den Darstellungen ist erkennbar, dass mit zunehmendem Aktivierungsgrad die MBT-Werte zunächst ansteigen. Im Bereich eines Aktivierungsgrades von 50-60% wird ein Maximum bezogen auf die eingesetzte Koksmasse (Bild 31a) erreicht, danach fällt der Wert ab. Für die resultierende Porenstruktur bedeutet dies, dass nach Überschreitung dieses optimalen Aktivierungsgrades die Ausbeute an Poren mit einem Durchmesser größer 2 nm nicht mehr zu steigern ist. Günstig auf das Erreichen hoher MBT-Werte wirkt sich die Anwesenheit von Wasserdampf im Spülgas während der Pyrolyse (V) sowie eine entsprechend hohe Spülgasmenge (VIII) aus. Zwischen den

anderen Proben sind keine signifikanten Abweichungen feststellbar. Bei Aktivierungsgraden unter 40 % können mit dem Pyrolysekoks nach Modus VII (erhöhte Aufheizrate) die höchsten MBT-Werte (bezogen auf die Aktivatmasse) erreicht werden (Bild 31 b).





Bild 32a: BET-Werte (bezüglich Koksmasse) ausgewählter Aktivate

Bild 32b: BET-Werte (bezüglich Aktivatmasse) ausgewählter Aktivate

Für die BET-Oberfläche ergaben sich die im Bild 32a bzw. 32b dargestellten Werte. Auch hier steigt die innere Oberfläche zunächst mit wachsendem Aktivierungsgrad an. Nach Erreichen des Maximums im Aktivierungsradbereich zwischen 40 und 50 % (Bild 32a) fallen die Werte bezogen auf eingesetzte Koksmasse wieder ab. Zur Erzielung der höchsten Ausbeute an Oberfläche sollte demnach der Aktivierungsgrad nicht größer als 50% betragen.

Bezogen auf die maximal erzielbaren Oberflächenwerte (Bild 32b) ist mit zunehmendem Aktivierungsgrad im untersuchten Aktivierungsgradbereich ein linearer Anstieg zu beobachten. Die mit Abstand höchsten Oberflächen werden mit dem Material aus der beschleunigten Pyrolyse (VII) erhalten. Daneben liefern im Aktivierungsgradbereich > 40% (Bild 32b) die Produkte der Pyrolyse in Wasserdampfatmosphäre (V) bzw. mit höherer Spülgasmenge (VIII) die größten inneren Oberflächen.

Rohdichteverhältnis

Aus dem Verhältnis der Rohdichten von Aktivat und Koks kann auf die Güte der Aktivierung geschlossen werden. Die Abhängigkeit des Verhältnisses vom Aktivierungsgrad kann durch eine analytische Beziehung entsprechend Glg. (21) approximiert werden [131].

$$\rho_{\text{Aktivat}} / \rho_{\text{Koks}} = 1 - \text{K} \cdot \Lambda_{\text{ges.}} / 100$$
(21)

Für den Koeffizienten K ergeben sich Werte zwischen 0 und 1. Dabei bedeutet K=0, dass es sich nur um äußeren (schalenförmigen) Abbrand handelt. Nimmt K Werte größer 0 an, so bedeutet dies, dass ein Übergang vom vorwiegend äußeren zum vorwiegend inneren Abbrand stattfindet. Ausschließlich innerer Abbrand (Idealfall) entspricht einem Regressionskoeffizientem von K=1.



In den Bildern 33 und 34 sind für die aus den verschieden verkokten Materialien hergestellten Aktivate diese Verhältnisse grafisch aufgetragen. Der Koeffizient K wurde durch lineare Regression aus der Steigung der sich ergebenden Geraden ermittelt.

Aus den Ergebnissen ist abzuleiten, dass bei den unter niedrigen Temperaturen verkokten Produkten (I, II) der Abbrand eher im äußeren Bereich der Partikel abläuft als im Inneren. Die Erhöhung der Verkokungstemperatur auf 750°C (III) bzw.

Bild 33: Rohdichteverhältnis ausgewählter Aktivate

850°C (IV) führt bei den entsprechenden Aktivaten zu geringeren Rohdichten. Das spiegelt sich in den größeren Werten für K (0,38 bzw. 0,51) wider und ist ein Hinweis darauf, dass mit einer Temperaturerhöhung bei der Pyrolyse der Übergang zu einem verstärkten inneren Abbrand erfolgt.



Grund ist eine bessere Zugänglichkeit des Porensystems. Keinen Einfluss erbringt die Erhöhung der Spülgasmenge während der Pyrolyse (VIII). Eine Voroxidation des Ausgangsmaterials bei der Pyrolyse (IX) verschlechtert dagegen das Aktivierungsverhalten (K=0,31). Dies kann auf den hohen Anteil Mikro- und den niedrigen Gehalt an Makroporen zurückgeführt werden, da dadurch die Zugänglichkeit zum Porensystem gering ist bzw. behindert wird. Der Koks aus der schnellaufgeheizten Verkokung (VII) liefert

Bild 34: Rohdichteverhältnis ausgewählter Aktivate

das beste Ergebnis. Hier ergibt sich für K ein Wert von 0,62. Damit ist hier der geringste äußere Abbrand zu verzeichnen. Dieses Resultat konnte anhand der ermittelten Porengrößenverteilungen der Kokse (vgl. Bild 29) erwartet werden, da besagter Koks über den höchsten Anteil an Meso- und Makroporen verfügt und somit für das Aktivierungsmedium am besten zugänglich ist.

Als Resümee zur Auswertung der Aktivierungsversuche ist festzustellen:

- Eine beschleunigte Aufheizung sowie die Wasserdampfzugabe während der Pyrolyse verbessern die Zugänglichkeit des Porensystems des Kokses und begünstigen damit den Diffusionstransport in das Partikelinnere. Die Durchaktivierung des Materials wird ebenfalls besser.
- Durch die Voroxidation des Einsatzmaterials bei der Pyrolyse wird die Zugänglichkeit der Poren vermindert. Die Durchaktivierung ist nicht mehr gegeben und der äußere Abbrand nimmt zu.

 Die Pyrolyse bei niedrigen Temperaturen ist f
ür die nachfolgende Aktivierung ung
ünstig, da bei den entsprechenden Koksen die Aktivierung dann vorwiegend im
äußeren Partikelbereich abl
äuft.

Porenstruktur



Das Gesamtporenvolumen der untersuchten Aktivate nimmt mit steigendem Aktivierungsgrad zu und erreicht bei ca. 30% ein Maximum, welches damit den optimalen Aktivierungsgrad kennzeichnet (Bild 35). Bis dahin ist der innere Abbrand und damit die Porenneubildung dominierend. Nach Überschreitung des Maximums nimmt das Gesamtporenvolumen infolge des zunehmend stärker dominierenden äußeren Porenneubildung und Porenverlust durch

Bild 35: Gesamtporenvolumen ausgewählter Aktivate Abbrandes ab. Im Maximum halten sich

äußeren Abbrand die Waage. Das höchste Gesamtporenvolumen erzielt das Aktivat aus dem beschleunigt aufgeheizten Koks (VII). Dieses Verhalten war nach Auswertung der Rohdichteverhältnisse Koks der Aufheizung unter (s.o.) zu erwarten. Der aus Wasserdampfatmosphäre (V) erzielte bis zu einem Aktivierungsgrad von 50% noch keinen Maximalwert. Hier sind in höheren Aktivierungsgradbereichen demnach noch Steigerungsraten bezüglich des Gesamtporenvolumens zu erwarten. Der Absolutwert liegt allerdings bei diesem Material deutlich niedriger als beim Koks VII. Hohe Gesamtporenvolumina erbrachten auch die Aktivate aus dem voroxidierten Koks (IX) bzw. dem Koks aus der Pyrolyse mit erhöhter Spülgasmenge (VIII).

Betrachtet man das Porenvolumen getrennt für die einzelnen Porenbereiche so ist folgendes festzuhalten:



Bezüglich des Makroporenvolumens (Bild 36) weisen die Aktivate aus den Koksen der Niedertemperaturpyrolyse (]. II) keine Veränderungen mit dem Aktivierungsgrad auf. Mit steigender Pyrolysetemperatur (III, IV) nimmt auch das Makroporenvolumen der entsprechenden Aktivate zu. Steigt der das Aktivierungsgrad, sinkt Makroporenvolumen jedes betrachteten Aktivates ab. Grund ist der zunehmende äußere Abbrand bzw. die schalenförmig in

Bild 36: Makroporenvolumen ausgewählter Aktivate

der Partikel ablaufende Aktivierung. Die höchsten Werte konnten durch den Einsatz des Kokses aus der beschleunigten Pyrolyse (VII) erzielt werden. Bei den anderen Materialien liegen die erzielten Makroporenvolumina niedriger. Im Aktivierungsgradbereich von 20 bis 30 % wird in der Regel ein Maximum erreicht. Ausnahme ist der unter Wasserdampfatmosphäre hergestellte Koks, der im betrachteten Aktivierungsgradbereich noch kein Maximum durchläuft. Als besonders ungeeignet für die Erzielung hoher Makroporengehalte erwies sich der voroxidierte Koks.



des Bei der Betrachtung Mesoporenvolumens (Bild 37) fällt auf, dass zunächst mit steigendem Aktivierungsgrad das Mesoporenvolumen abnimmt. Es erhöht sich danach leicht und pegelt sich auf nahezu gleichbleibende Werte ein. Große Unterschiede zeigen nur die Aktivate aus dem schnellaufgeheizt hergestellten Koks (VII) und dem Koks der Pyrolyse mit erhöhter Spülgasmenge (VIII). Während bei dem einen Material (VII) nach Durchlaufen eines Minimums bei einem Aktivierungsgrad von ca. 20% das Mesoporenvolumen rasant

ansteigt, nimmt beim Material VIII das Mesoporenvolumen nach Überschreitung eines Maximums ebenso rapide ab. Das Aktivat aus dem Koks V zeigt als Einziges wiederum kein Maximum. Hier nimmt das Mesoporenvolumen mit steigendem Aktivierungsgrad im untersuchten Bereich stetig zu.



Mikroporenvolumen Beim (Bild 38) durchlaufen alle untersuchten Aktivate mit Ausnahme der aus den Koksen V, VIII und IV hergestellten Aktivate einen Maximalwert bei Aktivierungsgraden im Bereich von 30 bis 40%. Die zahlenmäßig größten Werte das Aktivat der Pyrolyse mit erzielt Voroxidation(IX). Bereits im Koks wurde bei diesem Material das höchste Mikroporenvolumen Beim gemessen. Material der beschleunigten Pyrolyse (VII) ergibt sich bei Aktivierungsgraden > 40%

das geringste Mikroporenvolumen. Dies stimmt ebenfalls mit den ermittelten Mikroporenvolumina der Kokse (Bild 29) überein.

Wie die Auswertung der Ergebnisse zeigt, sind insbesondere bei den Aktivaten aus den Koksen der Pyrolysemodi III, V, VII und VIII Veränderungen bezüglich der Porenstruktur zu beobachten. Betrachtet man für diese vier ausgewählten Aktivattypen die Porenvolumenverteilung (bezogen auf die Aktivatmasse) in Abhängigkeit vom Aktivierungsgrad (Bild 39), so ist zu konstatieren:
- Wesentliche Veränderungen finden hauptsächlich beim Mikroporenvolumen statt, wodurch sich im gleichem Maße das Gesamtporenvolumen erhöht.
- Ab einem Aktivierungsgrad von ca. 40% sind nur noch geringe Zuwächse bezüglich des Porenvolumens zu beobachten.
- Die Meso- und Makroporenvolumina bleiben über den Aktivierungsgrad quasi konstant.
 Das absolute Volumen der Meso –und Makroporen der Kokse bleibt erhalten, durch die Aktivierung erfolgt keine weitere Zunahme.



Bild 39: Porenvolumenverteilungen ausgewählter Aktivate bezogen auf die eingesetzte Koksmasse

Bild 40 stellt vergleichend die Porengrößenverteilungen der verschiedenen Aktivate dar. Aufgeführt sind jeweils Aktivate bei einem Aktivierungsgrad von 37,5 ± 0,5 Ma.-%. Anhand der Darstellung wird deutlich, dass die Pyrolyse bei erhöhter Aufheizrate (VII) nicht nur das größte Gesamtporenvolumen liefert, auch der Anteil an Makroporen liegt bei diesem Produkt am höchsten. Demgegenüber fällt auf, dass eine Voroxidation beim Pyrolyseprozess (IX) zu deutlich höheren Anteilen an Mikroporen führt, während die Gehalte an Meso- und Makroporen sehr niedrig ausfallen. Die Zugabe von Wasserdampf (III, V) macht sich in erster Linie in zunehmenden Mesoporenanteilen bemerkbar.



Bild 40: Porengrößenverteilungen ausgewählter Aktivate bei gleichem Aktivierungsgrad

4.4.6 Resümee

Ausgehend von den Ergebnissen der Untersuchungen erweisen sich die Aktivate aus den Koksen, welche unter Wasserdampfatmosphäre (V), beschleunigter Aufheizung (VII) bzw. mit erhöhter Spülgasmenge (VIII) hergestellt wurden, als am besten geeignet für eine Aktivkohleherstellung gemäß Aufgabenstellung. Die Aktivierbarkeit dieser Produkte war besser als bei allen anderen Koksen. Es kann festgestellt werden:

- (1) Je reaktiver der Koks ist, desto niedriger muss (kann) die Aktivierungstemperatur gewählt werden
- (2) Die Zugänglichkeit des Porensystems ist entscheidend für den Grad der Durchaktivierung. Je besser zugänglich (makroporöser) das Porensystem ist, um so höher kann bei gleichem Grad der Durchaktivierung die Aktivierungstemperatur gewählt werden. Allerdings ist zu beachten, dass der Makroporenanteil im Koks zu Lasten der Mikroporen geht.

Hinsichtlich der Qualitätsparameter der erzeugten Aktivate kann festgestellt werden, dass problemlos eine mit den Referenzproben vergleichbare Aktivkohle hergestellt werden kann. Durch variation der Prozessparameter bei der Pyrolyse bzw. Aktivierung kann die Porenstruktur gezielt beeinflusst werden. Bei den Meso- und Makroporen sind kaum Änderungen durch den Aktivierungsprozess möglich. Lediglich der Mikroporenanteil kann während der Aktivierung erhöht werden. Entscheidend für die Porenstruktur der Aktivate ist die im Rohstoff vorhandene und durch den Pyrolyseprozess aufgeprägte Porenstruktur. So kann durch eine erhöhte Aufheizrate während der Pyrolyse eine vorwiegend grobporige, durch eine Voroxidation eine überwiegend engporige Aktivkohle erzeugt werden.

Wegen des hohen Feuchtegehaltes der Ionenaustauscherharze ergeben sich relativ hohe Rohstoffverbräuche wie die Angaben in Tabelle 26 belegen.

| Produkt | Wassergehalt | Faktor | | Schüttdichte | Einsatzfaktor |
|---------|--------------|-------------------------------------|--------------|--------------|-------------------------------------|
| | [Ma%] | kg _{naß} /kg _{wf} | Durchschnitt | [g/l] | kg _{naß} /kg _{AK} |
| OC1052 | 65 - 75 | 2,9 - 4 | 3,4 | 750 | 13,6 |
| K1431 | 48 - 54 | 1,9 - 2,2 | 2,1 | 870 | 8,4 |
| K1411 | 48 - 54 | 1,9 - 2,2 | 2,1 | 870 | 8,4 |
| K1221 | 65 - 70 | 2,9 - 3,3 | 3,1 | 800 | 12,4 |
| K1131 | 70 - 75 | 3,3 - 4 | 3,6 | 760 | 14,4 |
| K2431 | 60 - 65 | 2,6 - 2,9 | 2,7 | 770 | 10,8 |

Tabelle 26: Rohstoffeinsatzfaktoren bei der Herstellung von Kugelkohlen (Beispiel: Koksausbeute 50%; Aktivierungsgrad 50%)

Ausgehend von Rohstoffeinstandspreisen zwischen 3,50 bis 5,50 DM/kg_{lonenaustauscher} [183] ergeben sich Produktkosten bezüglich des Rohstoffeinsatzes von > 30 DM/kg_{AK}. Rechnet man die Herstellungskosten hinzu, ergibt sich ein Endpreis, mit dem ein derartiges Produkt am Markt nicht bestehen kann. Verbesserungen bezüglich des Verfahrens sind kaum realisierbar, da bei der Pyrolyse bereits der überwiegende Teil des Ausgangskohlenstoffes als Koks erhalten bleibt und somit keine weiteren Ausbeutesteigerungen möglich sind.

Um dennoch ein maßgeschneidertes und preisgünstiges Produkt zu erzeugen, ist es erforderlich, die Rohstoffeinstandspreise zu reduzieren. In diesem Zusammenhang bieten sich die Vorprodukte der Ionenaustauscherfertigung, das heißt die reinen synthetischen Copolymere ohne funktionelle Gruppen, an. Diese liegen als trockenes, rieselfähiges Produkt preisgünstig vor. Allerdings macht sich bei Einsatz derartiger Materialien aufgrund der fehlenden funktionellen Gruppe eine Vorbehandlung erforderlich. Ziel ist dabei die Vernetzung der Copolymermatrix, um dadurch die thermische Beständigkeit des Rohstoffes zu gewährleisten und die Ausbeute an festen Produkten (Koks) zu maximieren. Weiterhin ist zu vermuten, dass bereits im Vorbehandlungsschritt durch die Art und Weise der Reaktionsführung die Grundlagen für eine maßgeschneiderte Porenstruktur geschaffen werden.

5. Versuche mit oxidierten sowie sulfonierten Copolymeren

5.1 Vorbetrachtungen und Zielstellung

Wie im vorhergehenden Kapitel bereits erörtert, sollen durch die Vorbehandlung des für die Pyrolyse einzusetzenden Rohstoffes gezielt die Produkteigenschaften beeinflusst werden. Zielstellung ist dabei:

- die Maximierung der Koksausbeute,
- die gezielte Einstellung der Porenstruktur sowie
- der Erhalt der Sinterfreiheit (Rieselfähigkeit) des Rohstoffes.

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen wurde ein Copolymer der BAYER AG, Leverkusen eingesetzt. Bei dem Copolymer handelt es sich um ein Vorprodukt der Ionenaustauscherharzfertigung. Es weist gegenüber Ionenaustauscherharzen keine zum Ionenaustausch befähigten Gruppen auf. Die Molekülstruktur wird durch eine 3-dimensionale Vernetzung des Styrenbausteins mit Divinylbenzen geprägt (Bild 41).



Bild 41: Bindungsstruktur des Styren-Divinylbenzen-Copolymers [190]

Die Zusammensetzung bzw. die Elementeverteilung hängt vom Vernetzungsgrad (Maschenweite) ab. Der Grad für die räumliche Vernetzung wird durch das Mengenverhältnis von Brückenbildner zur gesamten Monomerenmenge angegeben. Bei handelsüblichen Copolymeren liegt der Divinylbenzengehalt zwischen 2 und 12 Ma.-% [190]. Das für die Untersuchungen eingesetzte gelförmige Material weist einen DVB-Anteil von 7,5 % auf.

Mittels verschiedener Verfahren der Flüssigphasenoxidation sowie über den Verfahrensschritt der Sulfonierung mit konzentrierter Schwefelsäure und der Oxidation in der Gasphase sollten die Auswirkungen auf die Produkteigenschaften untersucht werden.

Das Copolymer wurde zunächst durch folgende Verfahren in der flüssigen Phase oxidiert:

- UV/ O₃/H₂O₂ Verfahren [138,160,184,185],
- Fenton Prozess [186,187] und
- Fenton ähnlicher Prozess [188].

Ziel der Oxidationsversuche sollte es sein, den Sauerstoff als funktionelle Gruppe an einen Benzenring zu binden, wie es analog bei der Sulfonierung des Styren-Divinylbenzen-Copolymerisates mit den Sulfonsäuregruppen geschieht.

Für die Oxidationsversuche in der Gasphase wurde das Copolymerisat mit Sauerstoff bei erhöhter Temperatur behandelt.

Bei den Versuchen zur Sulfonierung wurde der Rohstoff mit 96 %-iger Schwefelsäure versetzt. Auf den Einsatz anderer Sulfonierungsreagenzien wurde verzichtet.

5.2 Experimente zur Flüssigphasenoxidation

Die für die Versuche eingesetzte UV-Oxidationsanlage (Bild 42) besteht aus folgenden Haupt-Anlagenkomponenten:

- Ozonisator: Ozongenerator OZ 502 der Firma Fischer; 0-10g O₃/h
- · UV-Strahler: TQ 718 der Firma Heraeus
 - Breitbandstrahler im UV-Bereich mit Tauchrohr und Sromversorgung
 - Erzeugung von monochromatischen UV-Licht
- · UV-Reaktor: Srömungsreaktor aus Glas, Einzelanfertigung
- \cdot H₂O₂-Dosierung: Glasbehälter mit Skalierung und Ventil

· Copolymer-Dosierung: Glasbehälter mit Skalierung und Ventil



Bild 42: UV-Oxidationsanlage

| Technische Daten (Ozongenerator OZ502) | | | | | |
|--|----------------------------|--|--|--|--|
| Ozonleistung: | 10g/h bei O ₂ , | | | | |
| | 5g/h bei Luft | | | | |
| Sauerstoffbedarf: | 500l/h | | | | |
| Betriebsdruck: | 1,5bar | | | | |
| Anschlussleistung: | 0,5kW | | | | |
| UV-Strahler | | | | | |
| Quecksilber-Mitteldruckstrahler, | | | | | |
| breitbandiges Spektrum | | | | | |
| Leuchtenlänge: | 97mm | | | | |
| Anschlussleistung: | 700W | | | | |
| | | | | | |

Nach der Flüssigphasenoxidation wurden die behandelten Proben unter folgenden Bedingungen einer Pyrolyse in der ruhenden Schicht unterzogen:

| · Pyrolyseendtemperatur | 750°C |
|--------------------------|-------------------------------------|
| · Aufheizgeschwindigkeit | 10 K/min |
| ·Haltezeit | 5 min |
| · Spülgaszusammensetzung | N_2 |
| · Spülgasmenge | N ₂ 90 l _N /h |

Während der Pyrolyse wurden alle Proben vollständig thermisch zersetzt. Dies bedeutet, dass eine Oxidation weder an den Seitenketten noch an den Benzenringen des Copolymers stattgefunden hat. Die gewünschte Vernetzung ist nicht eingetreten. Somit erweist sich Flüssigphasenoxidation für den vorliegenden Anwendungsfall als ungeeignet und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

5.3 Experimente zur Gasphasenoxidation

Die Oxidationsversuche lehnen sich an die Angaben in der Deutschen Offenlegungsschrift DE 4328219 A1 [69] an. Darin wird von der oxidativen Vernetzung eines Styren/DVB-Copolymers berichtet.

Bei den selbst durchgeführten Versuchen wurde das Copolymer zunächst unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre auf eine Temperatur von 280°C aufgeheizt. Der Sauerstoffgehalt wurde dabei im Bereich zwischen 1 bis 10 Vol.-% variiert. Die Haltezeit bei Endtemperatur betrug zwischen 1 und 12 Stunden. Anschließend erfolgte eine Schwelung des Materials unter reiner Stickstoffatmosphäre bei 330 bzw. 400°C für eine Dauer zwischen 2 bis 6 Stunden. Das so behandelte Produkt wurde danach einer Pyrolyse bei 750°C unterzogen.

Als Ergebnis musste festgestellt werden, dass die gewünschte oxidative Vernetzung unter den eingestellten und untersuchten Bedingungen nicht eingetreten ist, da alle Proben während der Pyrolyse quasi vollständig in die Gasphase übergingen. Ein fester Pyrolyserückstand konnte nicht gewonnen werden.

5.4 Experimente zur Sulfonierung des Copolymers

Da die Versuche zur Flüssigphasenoxidation keinen Erfolg brachten, wurde die Sulfonierung als Vorbehandlungsmaßnahme näher untersucht. Erste Ansätze zur Einflussnahme auf die Produktqualität sind bereits aus der Literatur (siehe Kapitel 3) bekannt. Damit konnte sich in den Versuchen auf die Prozessparameter

- Sulfoniertemperatur,
- Sulfonierdauer (Haltezeit bei Sulfonierendtemperatur) und
- Masseeinsatzverhältnis von Schwefelsäure zu Copolymer (MEV) konzentriert werden.

die

5.4.1 Versuchsapparatur und -durchführung

Die praktischen Untersuchungen zur Sulfonierung wurden in einem handelsüblichen Rotationsverdampfer (Rotavapor R114 der Firma Büchi) durchgeführt. Er besitzt einen elektrischen Ofen zum Beheizen des Reaktionsgefäßes. Eine schematische Darstellung zeigt Bild 43.



Zu erkennen sind die Hauptbestandteile Rotationsverdampfer und elektrisch der beheizte Lafettenofen. Technische Daten des Versuchssystems Unterdruck: 35 bis >500 mbar max. 300°C Ofentemperatur: Heizleistung des Ofens: 7,5 kW Sulfonierdauer: variabel 10 bis 60 min Abkühlphase: Atmosphäre: Luft Maximales Füllvolumen: 2 Liter

Bild 43: Schema der Sulfonieranlage

In einem separaten Arbeitsschritt werden das Copolymer und die konzentrierte Schwefelsäure im gewünschten Ansatzverhältnis (MEV) in den Sulfonierreaktor (3 Liter Glaskolben) dosiert. Anschließend wird der Glaskolben über einen Normschliff und eine Metallgabelklemme mit Feststellschraube mit dem RVD verbunden und über den elektrischen Antrieb in Rotation versetzt. Der vorgeheizte Lafettenofen wird über den Glaskolben gefahren und mit einem Wärmeschutzdeckel verschlossen. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird über ein Thermoelement erfasst. Dieses befindet sich direkt in der Mischung. Der bei der Sulfonierung frei werdende Wasserdampf wird mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe aus dem Reaktionskolben abgesaugt und passiert dabei den nachgeschalteten Wasserkühler. Die sich im Wasserdampf befindlichen Restanteile an H₂SO₄ und SO₃ werden auskondensiert und im Sumpf aufgefangen. Nach Ablauf der definierten Versuchszeit (Sulfonierungszeit) wird der Ofen vom Reaktor entfernt und das Reaktionsprodukt abgekühlt. Anschließend wird der Glaskolben vom RVD getrennt, die Auswaage bestimmt und das sulfonierte Produkt (SP) in einen entsprechenden Vorratsbehälter gegeben.

Als Sulfonierungszeit wird die Haltezeit bei konstanter Endtemperatur (isothermer Zustand) definiert. Im Rahmen der Sulfonierungsversuche wurden folgende Parameter (Tabelle 27) variiert:

| Haltezeit (Sulfonierdauer) | [min] | 20 90 |
|----------------------------|--|---------|
| Sulfonierungstemperatur* | [°C] | 180 300 |
| Masseneinsatzverhältnis | [m _{H2SO4} : m _{Copolymer}] | 2:1 1:1 |

Tabelle 27: Variierte Parameter während der Sulfonierung

*Ofentemperatur (Probentemperatur liegt entsprechend niedriger)

Die Pyrolyse der sulfonierten Proben erfolgte gemäß den Ausführungen unter Punkt 4.4.2 unter inerten Bedingungen in einer Laborretorte in der ruhenden Schicht. Die Pyrolyseparameter:

| - Endtemperatur | 750 °C, |
|---------------------|---------------------|
| - Haltezeit | 5 min, |
| - Spülgasatmosphäre | 100% N ₂ |

wurden bei allen Versuchen konstant gehalten. Variiert wurde die Aufheizrate im Bereich zwischen 3 und 50 K/min.

Ausgewählte Koksproben wurden nach der Pyrolyse aktiviert. Dadurch sollten Rückschlüsse auf den Einfluss verschiedener Sulfonierparameter auf die Aktivatqualität, insbesondere bezüglich der resultierenden Porenstruktur, gezogen werden. Aktiviert wurde in einem Wirbelschicht-Quarzglasreaktor (Bild 44).



Die zu aktivierende Probe befand sich auf einer Fritte im temperaturkonstanten Bereich des Reaktors. Von unten wurde das Trägerbzw. Aktivierungsgas zugeführt. Beheizt wurde der Reaktor mit einem elektrischen Ofen. Aufgrund der notwendigen großen Gasmengen konnte im Versuchsbetrieb nur eine minimal fluidisierte Wirbelschicht realisiert werden. Die zugeführte Gasmenge reichte jedoch aus, um die Probe aufzulockern. Um vergleichbare Aussagen

Bild 44: Wirbelschicht-Quarzglasreaktor

zu erhalten, wurden die Bedingungen nur hinsichtlich der Aktivierungsdauer und der Aktivierungstemperatur variiert. Die Aktivierungsgaszusammensetzung blieb bei allen Versuchen konstant. Die eingestellten Aktivierungsbedingungen sind nachfolgender Tabelle 28 zu entnehmen.

| Aktivierungstemperatur | [°C] | 900 960 |
|---|---------------------|--|
| Aktivierungsgaszusammensetzung | [Vol%] | N ₂ (55%), H ₂ O(35%), CO ₂ (10%) |
| Aktivierungsgasmenge | [l _N /h] | 60 |
| Aktivierungsdauer | [min] | 30 240 |
| Aufheizgeschwindigkeit | [K/min] | 10 |
| Leerquerschnittsgeschwindigkeit (960°C) | [cm/s] | 5,7 |
| Wirbelpunktgeschwindigkeit (960°C) | [cm/s] | 4 |
| Aktivierungsgaszugabe ab T _{Reaktor} | [°C] | 500 |

Tabelle 28: Aktivierungsbedingungen beim Einsatz sulfonierter Copolymere

5.4.2 Berechnete Größen

Aus den gemessenen Werten wurden die Koksausbeuten α und β , die Kohlenstoffausbeute X, die Sinterneigung ω , die Porosität ϵ_P und das Gesamtporenvolumen V_{Pges.}, einschließlich Makro-, Meso- und Mikroporenvolumenanteile ermittelt. Berechnet wurden die einzelnen Werte wie folgt:

(1) Koksausbeute (α) bezogen auf die eingesetzte Copolymermasse

$$\alpha = \frac{m_{\rm K}}{m_{\rm CP}} \cdot 100 \qquad [Ma.-\%] \tag{22}$$

(2) Koksausbeute (β) bezogen auf die eingesetzte Menge an sulfonierten Produkt

$$\beta = \frac{m_{K}}{m_{SP}} \cdot 100 \qquad [Ma.-\%]$$
(23)

Das Verhältnis α/β stellt folglich das Massenverhältnis von sulfoniertem Produkt (SP) zu eingesetztem Copolymer (CP) dar und ist gleichzeitig ein Maß für den erzielten Sulfonierungsgrad.

(3) Kohlenstoffausbeute

$$X = \alpha \cdot (1 - \frac{S_{K}}{100})$$
 [%] (24)

X gibt die Kohlenstoffausbeute bezogen auf das eingesetzte Copolymer an. Dabei wird angenommen, dass im Verkokungsprodukt nur noch Kohlenstoff und Schwefel vorliegen.

(4) Sinterneigung ω

$$\omega = \left(1 - \frac{m_{\text{Durchgang}}}{m_{\text{Gesamt}}}\right) \cdot 100 \qquad [\%]$$
(25)

Der Wert für die Sinterneigung
wird über die Siebanalyse ermittelt. Es werden die Probenanteile größer 1mm prozentual erfasst und als Bewertungskriterium verwendet, da die Korngrößen des Copolymers und des Pyrolysekokse deutlich unter 1 mm liegen.

Die Porosität und das Gesamtporenvolumen werden in bekannter Weise aus den gemessenen Roh- bzw. Reindichtewerten berechnet. Von den erhaltenen Aktivaten wurden weiterhin die BET-Oberfläche und die Elementarzusammensetzung ermittelt.

5.4.3 Stöchiometrie der Sulfonierung

Ein Molekül des für die Versuche eingesetzten Copolymers besteht, wie im Bild 41 dargestellt, aus den Einzelbausteinen Polystyren und Divinylbenzen (DVB). Die Summenformel sowie die daraus berechnete Elementarzusammensetzung der beiden Bausteine sind der Tabelle 29 zu entnehmen.

| | <u>Polystyren</u> | DVB |
|----------------------|---|---|
| Formel | [C ₈ H ₈] _x | [C ₁₀ H ₁₀] _x |
| Molmasse je Baustein | 104 | 130 |
| C in (Ma%) Gesamt | 92,3 | 92,3 |
| Aliphatisch | 23,1 | 36,9 |
| Aromatisch | 69,2 | 55,4 |
| H in (Ma%) Gesamt | 7,7 | 7,7 |
| Aliphatisch | 2,9 | 4,6 |
| Aromatisch | 4,8 | 3,1 |

Tabelle 29: Berechnete Strukturdaten des Styren sowie des DVB-Copolymer-Bausteins

Für unterschiedliche Vernetzungsgrade, d.h. Anteile an DVB, ergeben sich die Werte gemäß Tabelle 30.

| Tabelle 30: Gehalte an Kohlensto | und Wasserstoff in | Abhängigkeit vom | Vernetzungsgrad |
|----------------------------------|--------------------|------------------|-----------------|
|----------------------------------|--------------------|------------------|-----------------|

| Anteil DVB in Ma% | 2 | 4 | 7,5 | 8% | 80 |
|--------------------------|------|------|------|------|------|
| Kohlenstoffgehalte [Ma%] | | | | | |
| gesamt | 92,3 | 92,3 | 92,3 | 92,3 | 92,3 |
| aliphatisch gebunden | 23,4 | 23,7 | 24,1 | 24,2 | 34,1 |
| aromatisch gebunden | 68,9 | 68,6 | 68,2 | 68,1 | 58,2 |
| Wasserstoffgehalte [Ma%] | | | | | |
| gesamt | 7,7 | 7,7 | 7,7 | 7,7 | 7,7 |
| aliphatisch gebunden | 2,9 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 4,3 |
| aromatisch gebunden | 4,8 | 4,7 | 4,7 | 4,7 | 3,4 |

Für den entsprechenden Baustein ergeben sich die nachfolgend in Tabelle 31 aufgeführten theoretischen Molmassen und Molekülformeln. Bei den ermittelten Molekülformeln handelt es sich nur um hypothetische Werte. Da in der Natur natürlich keine gebrochenen Molekülanteile vorkommen, empfiehlt sich die Umwandlung in ganzzahlige Zahlenverhältnisse. Dazu wird die Annahme getroffen, dass das Einheitsmolekül aus 100 Aromatenringen besteht. Damit ergeben sich die entsprechenden Molekülformeln.

| Anteil DVB in Ma% | 2 | 4 | 7,5 | 8 | 80 |
|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Molmasse | 104,4 | 104,8 | 105,5 | 105,7 | 124,8 |
| x _{PS} [mol/mol] | 0,984 | 0,967 | 0,942 | 0,935 | 0,240 |
| x _{DVB} [mol/mol] | 0,016 | 0,033 | 0,058 | 0,065 | 0,768 |
| Formel | C _{8,03} H _{8,03} | $C_{8,07}H_{8,07}$ | $C_{8,12}H_{8,12}$ | $C_{8,13}H_{8,13}$ | $C_{9,6}H_{9,6}$ |
| (für N _{Ar} =1) | | | | | |
| Formel | C ₈₀₃ H ₈₀₃ | C ₈₀₇ H ₈₀₇ | C ₈₁₂ H ₈₁₂ | C ₈₁₃ H ₈₁₃ | C ₉₆₀ H ₉₆₀ |
| (für N _{Ar} =100) | | | | | |

Tabelle 31: Berechnete Molmassen und Molekülformeln des Styren/DVB-Copolymers

Für die Bruttoreaktionsgleichung der Sulfonierung mit reiner Schwefelsäure (100 %-ig) gilt

$$C_{x}H_{y} + v_{ss}H_{2}SO_{4} \rightarrow v_{w}H_{2}O + C_{x}H_{[y-(1+a)vss]} (SO_{(3-a)}H_{(1-a)})_{vss}$$
(26)

Die umgeformte Bruttoreaktionsgleichung (26) ergibt

$$C_xH_y + v_{ss}H_2SO_4 \rightarrow v_wH_2O + C_xH_{[y-2avss]}(SO_{(3-a)})_{vss}$$
(27)

Die Summenformel des sulfonierten Copolymers wird in den Ausdruck $C_xH_uS_zO_v$ umgeformt, wobei sich die Koeffizienten aus der durch Messung bekannten Elementarzusammensetzung berechnen lassen.

$$x_{SCP} = w_C / M_C$$
(28)

$$u_{\rm SCP} = w_{\rm u}/M_{\rm H,} \tag{29}$$

$$z_{\rm SCP} = w_{\rm S}/M_{\rm S},\tag{30}$$

$$v_{\rm SCP} = w_{\rm O}/M_{\rm O} \tag{31}$$

Der in der Bruttoreaktionsgleichung (26 bzw. 27) enthaltene Term a kennzeichnet die Schwefelbindungszahl, für die ein Bereich $0 \le a \le 1$ gilt.

Aus der Schwefelbindungszahl a können Rückschlüsse auf die Art der Schwefelbindungsform gezogen werden. Wird der Schwefel nur in Form von Sulfonsäuregruppen (-SO₃H) in das Copolymer eingebracht, so spricht man von Primärsulfonierung. Die Schwefelbindungszahl a ist in diesem Fall definitionsgemäß gleich 0. Kommt es durch Weiterreaktion zur Ausbildung der stabileren Sulfonylverbindungen (-SO₂-) zwischen den Ringen im Copolymer, wird von Sekundärsulfonierung gesprochen. In diesem Fall wird a gleich 1.

Aus der Summenformel des sulfonierten Produktes kann die Schwefelbindungszahl a wie folgt abgeleitet werden:

Anteil Sulfonylgruppen (SO₂):
$$a = 3 - \frac{V_{SCP}}{Z_{SCP}}$$
 (32)

Anteil Sulfonsäuregruppen (SO₃H):
$$1-a = \frac{V_{SCP}}{Z_{SCP}} -2$$
 (33)

Nachfolgend lassen sich weitere Kenngrößen bestimmen:

(1) Stöchiometrischer Koeffizient für H₂SO₄

$$v_{\rm ss} = z_{\rm SCP} \tag{34}$$

(2) Stöchiometrischer Koeffizient für Reaktionswasser

$$v_{\rm w} = z_{\rm SCP} (1+a)$$
 (35)

(3) Umgesetzte H₂SO₄-Menge

$$\mathbf{m}_{ss} = \mathbf{v}_{ss} \frac{\mathbf{M}_{ss}}{\mathbf{c}_{ss}} \cdot \frac{\mathbf{m}_{CP}}{\mathbf{M}_{CP}} \qquad [g] \tag{36}$$

$$n_{ss} = \frac{m_{ss}}{M_{ss}}$$
 [mol] (37)

(4) Theoretisches Masseeinsatzverhältnis

$$MEV_{theo} = v_{ss} \cdot \frac{M_{ss}}{c_{ss} \cdot M_{CP}} \quad [g_{SS}/g_{CP})$$
(38)

(5) Menge sulfoniertes Produkt

$$m_{SP} = \frac{M_{SP}}{M_{CP}} m_{CP} \qquad [g] \qquad (39)$$

(6) Menge Reaktionswasser

$$m_{w} = v_{ss} \frac{M_{w}}{M_{CP}} m_{CP} \qquad [g] \qquad (40)$$

(7) Gesamtwassermenge (incl. Säurefeuchtigkeit)

$$\mathbf{m}_{w,ges.} = \frac{v_{ss}}{M_{CP}} \left[\mathbf{M}_{w} + (\frac{1 - c_{ss}}{c_{ss}}) \mathbf{M}_{ss} \right] \cdot \mathbf{m}_{CP} \quad [g]$$
(41)

Eine Möglichkeit, die theoretische Anzahl an Substituenten je Aromatenring zu berechnen, besteht darin, dies über das ermittelte Molzahlverhältnis der an der Reaktion beteiligten Stoffe zu tun.

$$n_{\text{Subst.,Ar}} = \frac{n_{\text{SS}} \cdot (1+a)}{n_{\text{CP}}}$$
(42)

Aus der Anzahl der Substituenten kann darauf geschlossen werden, ob eine Mono- oder Polysulfonierung erfolgt ist. Betrachtet werden dabei die Grenzfälle:

- a) Vollständige Primärsulfonierung (nur Sulfonsäuregruppen vorhanden) und
- b) Vollständige Sekundärsulfonierung (nur Sulfonylgruppen vorhanden).

Da die Summenformel des Copolymer-Einheitsmoleküls auf ganzzahlige Werte (Annahme 100 Aromatenringe je Einheitsmolekül) korrigiert wurde, ist es erforderlich, die Koeffizienten der Summenformel des sulfonierten Copolymers ebenfalls entsprechend zu korrigieren. Dazu wird nach Glg. 43 ein Multiplikator F gebildet und mit diesem die einzelnen Koeffizienten der Summenformel des sulfonierten Copolymers multipliziert.

$$F = \frac{X_{CPEM}}{X_{SCP}}$$
(43)

Nunmehr lassen sich berechnen:

dia Anzahl dar Substituantan

- die Anzahl der Schwefelgruppen im Einheitsmolekül

$$n_{SGEM} = F \cdot z_{SCP}$$
 (44)

im Einheitsmolekül
$$n_{\text{Subst.,EM}} = F \cdot z_{\text{SCP}} \cdot (1 + a)$$
 (45)
je Aromatenring $n_{\text{Subst.,Ar}} = \frac{n_{\text{Subst.,EM}}}{N_{\text{Ar}}}$ (46)

Theoretische Betrachtungen zum sulfonierten Copolymer

Ausgehend von den oben angeführten Betrachtungen sollen im Folgenden für das eingesetzte Styren/DVB-Copolymer mit einem Anteil DVB von 7,5 Ma.-% die Kenngrößen berechnet und die theoretische Zusammensetzung bestimmt werden. Es ist zu beachten, dass bei den Betrachtungen von einem vollständigen Umsatz der eingesetzten Schwefelsäure ausgegangen wird. Die Resultate sollen dabei Vergleichszwecken dienen, da der reale Prozess von den hier angestellten theoretischen Betrachtungen abweicht.

Bei der Sulfonierung des Rohstoffes wird von einem Masseeinsatzverhältnis von 480g H_2SO_4 (96 %-ig) zu 300g Copolymer (Verhältnis 1,6 : 1) ausgegangen.

Die Summenformel des Copolymers lautet gemäß Tabelle 31 $C_{8,12}H_{8,12}$ bzw. für ein ganzzahliges Einheitsmolekül bei 100 Aromatenringen $C_{812}H_{812}$.

Nach Gleichung (42) wird die Anzahl der Substituenten berechnet. Es ergeben sich

- für a=0: $n_{Subst.,Ar}$ = 1,65; bzw. für die Summenformel: $C_{8,12}H_{8,12}(SO_3)_{1,65}$

- für a=1: n_{Subst.,Ar} = 3,30; bzw. für die Summenformel: C_{8,12}H_(8,12-3,30)(SO₂)_{1,65}

Für a=0 bzw. a=1 lassen sich aus den Gleichungen (43 bis 46) die Kenngrößen berechnen und eine theoretische Zusammensetzung des Sulfproduktes angeben. Berechnet werden kann diese über folgende Gleichungen :

$$w_{\rm C} = \frac{M_{\rm C} \cdot x_{\rm SCP}}{M_{\rm SPEM}} \tag{47}$$

$$w_{\rm H} = \frac{M_{\rm H} \cdot u_{\rm SCP}}{M_{\rm SPFM}} \tag{48}$$

$$w_{\rm S} = \frac{M_{\rm S} \cdot z_{\rm SCP}}{M_{\rm SPEM}} \tag{49}$$

$$w_{O} = \frac{M_{O} \cdot v_{SCP}}{M_{SPEM}}$$
(50)

Zusammengefasst ergeben sich für die beiden betrachteten Fälle die in Tabelle 32 aufgeführten Zahlenwerte.

| Kennwert | Einheit | Symbol | Primärsulfonierung | Sekundärsulfonierung |
|------------------------------------|----------------------------------|------------------------|--------------------|----------------------|
| Molmasse Sulfprodukt | | M _{SP} | 237,7 | 207,9 |
| Multiplikator | | F | 237,9 | 207,8 |
| C-Gehalt | Ma% | W _C | 41,0 | 46,9 |
| H-Gehalt | Ma% | W _H | 3,4 | 2,3 |
| S-Gehalt | Ma% | W _S | 22,3 | 25,4 |
| O-Gehalt | Ma% | W _O | 33,3 | 25,4 |
| Massenverhältnis (α/β) | g _{SP} /g _{CP} | MV | 2,25 | 1,97 |
| Kohlenstoffausbeute | % | Х | 92,3 | 92,3 |
| bezüglich CP | | | | |
| Koksausbeute bezüglich | Ma% | β | 63,3 | 72,3 |
| sulfoniertes Produkt ¹⁾ | | | | |
| Koksausbeute bezüglich | Ma% | α | 142,4 | 142,6 |
| eingesetztes Copolymer | | | | |
| H/O-Verhältnis | | | 1,63 | 1,95 |
| Schwefelgruppen im EM | | n _{SGEM} | 166 | 166 |
| Substituenten je EM | | n _{Subst.,EM} | 166 | 332 |
| Substituenten je Ring | | n _{Subst.,Ar} | 1,66 | 3,32 |

Tabelle 32: Theoretisch berechnete Kennwerte für das sulfonierte Styren/DVB-Copolymer

¹⁾Annahme einer Schwefelflüchtigkeit von 0 (sämtlicher Schwefel bleibt im sulfonierten Copolymer)

Tatsächlich ist bei der Sulfonierungsreaktion die Schwefelflüchtigkeit ungleich 0. Nimmt man für diesen Fall beispielsweise an, dass im Koks ein Schwefelgehalt von 8 % vorhanden ist, so ergeben sich folgende theoretische maximale Koksausbeuten:

| (1) Primärsulfonierung: | β = 44,5 Ma% |
|---------------------------|--------------|
| (2) Sekundärsulfonierung: | β = 50,9 Ma% |

Ausgehend von den theoretischen Betrachtungen ist festzustellen:

- Eine zunehmende Sekundärsulfonierung begünstigt, bezogen auf gleichen Schwefelgehalt, die Koksausbeute
- Bei Sekundärsulfonierung wird f
 ür gleiche Anzahl von Substitutionen theoretisch weniger H₂SO₄ benötigt als bei Prim
 ärsulfonierung
- In beiden Fällen wird eine Polysulfonierung erreicht, da die Anzahl der Substituenten je Ring > 1 ist
- 4) Da das Molverhältnis H/O < 2 ist, wird nicht sämtlicher vorhandener O als Wasser abgespalten, sondern teilweise in Form von CO oder CO_2 (bedeutet sinkende Koksausbeute)
- 5) Im praktischen Prozess wird ein Teil des Schwefels freigesetzt (Schwefelflüchtigkeit ≠ 0), wodurch die theoretisch berechnete maximale Koksausbeute sinkt.

5.5 Ergebnisse der Experimente mit sulfoniertem Copolymer

5.5.1 Einfluss der Sulfonierbedingungen auf die Kokseigenschaften

Koksausbeute

Im Bild 46 ist die Abhängigkeit der Koksausbeute α (bezogen auf eingesetztes Copolymer vom Typ Lewapol mit 7,5% DVB) und des Verhältnisses α/β von der Sulfoniertemperatur aufgetragen. Als zusätzliche Größe wurde der Schwefelgehalt des Kokses mit in die Darstellung integriert. Der Einfluss der Sulfoniertemperatur wurde im Bereich zwischen 140 und 288°C Probentemperatur untersucht. Im Gegensatz zur gemessenen Probentemperatur lag die Temperatur des Lafettenofens in der Regel um 10 bis 20 K höher.



Bild 46: Koksausbeute in Abhängigkeit von der Sulfoniertemperatur

Die Koksausbeute nimmt zunächst mit steigender Sulfonierungstemperatur zu und erreicht im Bereich von ca. 200°C ein Maximum. Danach fällt die Ausbeute um ca. 10 % ab und pegelt sich auf einen konstanten Wert ein. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung wird es durch die Oxidation der Schwefelsäure zu einem Abbau des Kohlenstoffs kommen, was letztlich zum Absinken der Koksausbeute führt. Das α/β Verhältnis steigt ebenfalls mit zunehmender Temperatur bis zu einem Maximalwert bei ca. 200°C an und fällt dann stark ab. Interessanterweise wurde festge-

stellt, dass der Schwefelgehalt des Kokses sehr gut mit der Koksausbeute korrelieren. Aus Bild 46 geht hervor, dass zur Erzielung einer höchstmöglichen Koksausbeute bezogen auf eingesetztes Copolymer (> 90 Ma.-%) der Schwefelgehalt im Koks mindestens 7 Ma.-% betragen sollte. Zur Erzielung der genannten Schwefelgehalte bedarf es Temperaturen bei der Sulfonierung im Bereich zwischen 190 und 250°C. Hohe Sulfoniertemperaturen (> 200°C) fördern theoretisch einerseits die angestrebte Mehrfachsulfonierung (bei ausreichendem Schwefelsäureangebot), andererseits sinkt bei Überschreitung der Sulfoniertemperatur von 200°C die Ausbeute an sulfoniertem Produkt (α/β -Wert sinkt), hervorgerufen durch die Zersetzung bereits gebildeter Sulfonsäuregruppen und Oxidation des Copolymers durch die Schwefelsäure. Das Ergebnis deutet darauf hin, dass bei erhöhten Sulfoniertemperaturen verstärkt Sulfonylgruppen gebildet werden, d.h. nicht jeder Benzenring der Polymermatrix wird mit einer Sulfonsäuregruppe (Monosulfonierung) versehen, sondern es bilden sich Sulfonylbrücken zwischen benachbarten Benzenringen aus. Das theoretisch berechnete Masseeinsatzverhältnis (Schwefelsäure zu Copolymer) um alle Benzenringe der Matrix zu stabilisieren und letztendlich zu einem vollständigen Koksgerüst umzuwandeln, beträgt für eine Monosulfonierung ca. 1,6 :1 (vgl. Tabelle 32).



Für Sulfoniertemperaturen von 215 und 235°C wurde die Sulfonierdauer variiert (30 bis 90 min). Das Masseeinsatzverhältnis von Schwefelsäure zu Copolymer betrug für alle untersuchten Proben jeweils 2:1. Bei den betrachteten Sulfoniertemperaturen bleibt die Koksausbeute α guasi konstant und zeigt keine signifikante Abhängigkeit von der Sulfonierdauer (Bild 47). Die α/β -Werte fallen mit zunehmender Sulfonierdauer geringfügig ab. Der Schwefelgehalt des Kokses zeigt keine signifikanten Schwankungen und liegt bei allen Proben

zwischen 6 und 7 Ma.-%. Für den praktischen Fall bedeutet dies, dass unter den gewählten Bedingungen bereits bei geringen Sulfonierzeiten der Prozess abgeschlossen ist.

Ausgehend von den theoretischen Betrachtungen war zu vermuten, dass mit steigendem Masseeinsatzverhältnis mehr Schwefel in das Copolymer eingebracht wird und demzufolge die Koksausbeute zunimmt. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde das Masseeinsatzverhältnis bei sonst gleichen Versuchsbedingungen (Sulfoniertemperatur 210°C, Haltezeit 20 min) variiert.



Darstellung im Bild 48 wird Aus der ersichtlich, dass das Einsatzverhältnis Schwefelsäure Copolymer problemlos von 2:1 auf 1,5:1 reduziert werden kann, ohne dass eine signifikante Verringerung der Koksausbeute α eintritt. Erst bei weiterer Absenkung des Schwefelsäureeinsatzes auf Werte < 1,5:1 kommt es zu einem deutlichen Ausbeuteverlust bei der Pyrolyse. Hinsichtlich Verhältnisses des α/β ist festzuhalten. dass der theoretisch erforderliche Wert von 2,25 (siehe Tabelle 32) für eine vollständige Monosulfonierung

Bild 48: Koksausbeute in Abhängigkeit vom MEV

(eine Sulfonsäuregruppe je Aromatenring) bei einem Masseeinsatzverhältnis im Bereich zwischen 1,5:1 und 1,6:1 erzielt wird. Der zur Erzielung maximaler Koksausbeuten erforderliche Schwefelgehalt im Koks wird bei einem Masseeinsatzverhältnis größer 1,3 erreicht und ändert sich danach trotz erhöhtem Angebots an Schwefelsäure kaum noch.

Sinterneigung

Um ein rieselfähiges Produkt (Sinterneigung < 20%) zu erhalten, sind Schwefelgehalte im Koks von \geq 6 Ma.-% erforderlich (Bild 49). Dies bedeutet, dass Temperaturen unter 170°c zu vermeiden sind. Die Sulfonierdauer (für Sulfoniertemperaturen von 215 bzw. 235°C) beeinflusst die Sinterneigung nicht, da im untersuchten Bereich die Schwefelgehalte des Kokses im günstigen Bereich von über 6 Ma.-% lagen. Für das Masseeinsatzverhältnis gilt, dass die Sinterneigung ab einem Verhältnis von > 1,5:1 quasi 0 ist. Bei geringerem Masseeinsatzverhältnis nimmt die Sinterneigung zu. Dies wird durch den fallenden Schwefelanteil im Koks belegt (Bild 50).



Bild 49: Sinterneigung in Abhängigkeit von der Bild 50: Sinterneigung in Abhängigkeit vom MEV Sulfoniertemperatur

Koksporenstruktur

Bezüglich der Abhängigkeit der Porenstruktur von der Sulfoniertemperatur (Bild 51) wurde im untersuchten Bereich (190-290°C) festgestellt, dass mit steigender Temperatur das Makro- und Mikroporenvolumen geringfügig abnimmt. Die Mesoporen bleiben quasi unverändert. Der Schwefelgehalt im Koks ändert sich analog zum Mikroporenvolumen und liegt im betrachteten Temperaturabschnitt bei Werten im Bereich von 7 \pm 0,5 Ma.-%.

Wie die im Bild 52 aufgetragenen Porenvolumenverteilungen ausgewählter Proben für den Porenradienbereich zwischen 3,8 und 7300 nm belegen, werden bei höherer Temperatur weniger Poren im Radienbereich oberhalb 109 nm gebildet. Insgesamt erhält man bei niedrigen Temperaturen die höchsten Porenvolumina im Koks.











Bild 54: Schwefelgehalte (absolut) in Abhängigkeit von der Sulfoniertemperatur





Einen weiteren Beleg dafür, dass sich die Sulfoniertemperatur bei den betrachteten Bedingungen nicht signifikant auf die Qualität der Porenstruktur auswirkt, geben die relativen Porengrößenverteilungen in Bild 53. Der überwiegende Anteil (>85%) entfällt jeweils auf die Mikroporen. Der Makroporenanteil fällt sehr gering aus, wobei die Produkte der niedrigen Sulfoniertemperaturen etwas höhere Makroporenanteile aufweisen.

Falls sich herausstellen sollte, dass der Schwefel ursächlich mit der Bildung von Poren zu tun hat (z.B. könnte die Hydrierung des Schwefels zu H_2S atomare Hohlräume als Vorläufer von Mikroporen schaffen), müsste die Sulfoniertemperatur auf ≥ 200 °C eingestellt werden, da hier die höchsten Schwefelgehalte im sulfonierten Produkt bzw. im Koks erreicht werden (Bild 54). Die Sulfonierdauer, d.h. der Kontakt der Schwefelsäure mit dem Copolymer bei der gewählten Endtemperatur, beeinflusst im wesentlichen die Makroporenbildung. Die grafische Darstellung in Bild 55 zeigt die gemessenen Porenvolumina für zwei ausgewählte Sulfoniertemperaturen (215 und 235°C) in Abhängigkeit von der Sulfonierdauer. Während die Makroporenvolumenanteile mit steigender Sulfonierdauer deutlich abnehmen, sind beim Mikro- und Mesoporenvolumen kaum Änderungen zu verzeichnen. Eine Korrelation zwischen dem Schwefelgehalt des Kokses und dem abnehmenden Makroporenvolumen ist nicht zu beobachten. Bezüglich des Schwefelgehaltes im Koks sind keine signifikanten Änderungen mit der Sulfonierdauer zu erkennen. Für die ausgewählten Proben sind im Bild 56 die Porenvolumenverteilungen für die betrachteten Porenradienbereiche (3,8 bis 7300 nm) aufgetragen. Auffällig ist die Tatsache, dass bei langen Sulfonierzeiten (90 min) kaum Poren im Bereich >109 nm gebildet werden. Bei niedrigen Temperaturen und kurzen Sulfonierzeiten entstehen zunehmend größere Poren.

Die relativen Porengrößenverteilungen in Bild 57 zeigen, dass der überwiegende Anteil des Porenvolumens(>80%) wiederum auf die Mikroporen entfällt. Der Makroporenanteil fällt bei den kurzen Sulfonierzeiten (30 min) am höchsten aus. Bei den anderen Proben unterscheiden sich die Porenvolumenverteilungen kaum voneinander.



Bild 55: Porenvolumen und Schwefelgehalte in Abhängigkeit von der Sulfonierdauer





Bild 56: Porenvolumengehalte je Porenklasse für Bild 57: Porenvolumenverteilung im Koks in ausgewählte Koksproben



Sulfonierdauer [min]

Das Masseneinsatzverhältnis von Schwefelsäure zu Copolymer wurde im Bereich von 1:1 bis 2:1 untersucht. Änderungen der Porenvolumenanteile bei den Meso- und Makroporen sind kaum zu



verzeichnen (Bild 58). Lediglich das Mikroporenvolumen weist im Bereich geringer MEV und damit verbundener niedriger Schwefelgehalte im Koks eine leicht steigende Tendenz auf. Interessant ist das korrelierende Verhalten von Mikroporenanteil und Schwefelgehalt im die Koks. Dies leat Vermutung nahe, dass der Schwefel in der Tat für die Mikroporenbildung verantwortlich gemacht werden kann.

Bild 58: Porenvolumen im Koks in Abhängigkeit vom Masseneinsatzverhältnis

Die für verschiedene Porenklassen aufgetragenen Porenradienverteilungen im Bild 59 zeigen, dass beim kleinsten untersuchten Masseeinsatzverhältnis (MEV 1:1) im Porenklassenbereich > 1130 nm die höchsten Anteile erzielt werden. Ebenso ergeben sich bei diesem MEV die höchsten Gehalte an Poren im Bereich < 3,8 nm. In den dazwischenliegenden Porenradien liegen dagegen kaum Poren vor. Wird das MEV verdoppelt (2:1), ergeben sich über den gesamten betrachteten Porenklassenbereich hohe Volumenteile, die abgesehen von Poren mit einem Durchmesser kleiner 10,6 nm, vergleichbare absolute Werte aufweisen.

Die Porengrößenverteilungen im Bild 60 belegen die geringen Unterschiede zwischen den einzelnen Proben. Unabhängig vom gewählten Masseeinsatzverhältnis werden überwiegend Mikroporen (Anteil jeweils > 85%) gebildet. Im Bereich großer MEV (> 1,7:1) liegen mehr Makroals Mesoporen vor, bei kleineren MEV ist dies genau umgekehrt.



Pyrolyse: 750°C, 20 K/min 100% 90% 80% 70% Makroporen 60% Mesoporen 50% Mikroporen 40% 30% 20% 10% 0% 1,7:1 έ ŗ. ω, ö 20.5 ö Masseeinsatzverhältnis H₂SO₄ zu Copolymer

Sulfonierung: 210°C, 20 min



Einfluss überschüssiger Schwefelsäure

Wie bereits ausgeführt, besitzen die sulfonierten Copolymere nach der Sulfonierungsreaktion noch überschüssige Schwefelsäure. Diese wurde z.B. durch Quellung in die Matrix des Materials eingelagert. Dabei hat sie aber keine Schwefelverbindungen mit dem Copolymer gebildet. Die Menge ist dabei von den Bedingungen bei der Sulfonierung abhängig. Es ist zu vermuten, dass diese überschüssige Schwefelsäure in der nachfolgenden Pyrolyse abdampft bzw. weitere Reaktionen mit der Copolymermatrix eingeht. Wahrscheinlich ordnet sich der Schwefel bei höherer Temperatur (> 200°C) zunehmend in der Form von Sulfonylgruppen (SO₂) zwischen jeweils zwei Benzenringen an. Folglich ist er damit stärker gebunden. Wahrscheinlich ist auch die Verknüpfung von zwei Sulfonylgruppen über eine Sauerstoffbrücke miteinander (Anhydritbindung). Diese Konfiguration dürfte zur Stabilität der Kohlenstoffmatrix und zu einer erhöhten Koksausbeute beitragen.

Um diesen Fakt näher zu beleuchten, wurden einige Proben nach der Sulfonierung gewaschen und von überschüssiger Schwefelsäure befreit. Anschließend erfolgte die Verkokung. Von den gewaschenen sulfonierten Proben sollte die Art der Schwefelbindungsform bestimmt werden. Dafür wurden verschiedene Untersuchungsmethoden herangezogen.

(a) <u>Chemisch-analytische Bestimmung</u>

Dazu wurde die Probe zunächst mit Natronlauge versetzt und ein Ionenaustausch (Na+ \leftrightarrow H+) initiiert. Da das Natrium dabei ausschließlich mit den Sulfonsäuregruppen reagiert, kann auf diese Weise (Ermittlung der Menge nicht verbrauchter Natronlauge) Rückschluss auf die im Benzenring vorliegende Schwefel-Bindungsform gezogen werden. Aus der Ermittlung der Differenz S_{Diff}

$$S_{\text{Diff}} = S_{\text{EA}} - S_{\text{KATIA}}$$
(51)

kann dann auf die Art der vorliegenden Bindungsform geschlossen werden. Es gilt, je größer S_{Diff} desto weniger SO₃H-Gruppen liegen im Copolymer vor.

Die ermittelten Werte, dargestellt in Tabelle 33, belegen, dass die gefundenen Differenzen nur gering ausfallen. Das bedeutet, dass bei der Sulfonierung unter den untersuchten Bedingungen der Schwefel keine andere Bindungsformen angenommen hat. Dieses Ergebnis ist unerwartet, da die gewählten Sulfonierbedingungen mit 253°C und Haltezeiten von über 30 Minuten bei einem Einsatzverhältnis von 1,6:1 die Bildung von Sulfonverbindungen und damit größere Differenzen der ermittelten Schwefelgehalte vermuten ließen. Der größte Wert für S_{Diff} (1,7 Ma.-%) wurde bei der Probe C gefunden. Hier ist zu vermuten, dass bezüglich der Schwefelbindungsform erste Veränderungen eingetreten sind.

| Probe | DVB- | | Sulfonier | Analyse | | | | |
|-------|--------|---------------|-----------|---------|-------|----------|--------------------|-------|
| | Anteil | Temperatur °C | | MEV | Dauer | S_{EA} | S _{KATIA} | SDIFF |
| | [Ma%] | Ofen | Probe | | min | Ma% | Ma% | Ma% |
| А | 2 | 300 | 224 | 1,9:1 | 36 | 14,76 | 14,04 | 0,72 |
| В | 7,5 | 300 | 199 | 1,6:1 | 19 | 13,21 | 13,29 | -0,08 |
| С | 2 | 300 | 251 | 1,6:1 | 37 | 14,05 | 12,34 | 1,71 |
| D | 7,5 | 300 | 235 | 1,4:1 | 6 | 13,91 | 13,59 | 0,32 |
| Е | 7,5 | 300 | 212 | 1,9:1 | 7 | 14,34 | 13,43 | 0,91 |

Tabelle 33: Ermittelte Schwefelgehalte ausgewählter Proben

(b) XPS-Analyse



Bild 61: Ergebnis der XPS-Analyse

Eine weitere Bestätigung für das nahezu ausschließliche Vorhandensein von liefert das Sulfonsäuregruppen Ergebnis einer dankenswerter Weise vom Institut für physikalische und theoretische Chemie der ΤU Leipzig durchgeführten photoelektronenspektroskopischen Analyse (XPS) der Proben B und C. Beide Proben wiesen die erwarteten deutlichen Schwefelsignale auf. Nach Aussage des Leipziger Institutes wurden insgesamt 6 bzw. 5 Atom-% Schwefel sowie 22,5 bzw. 23 Atom-% Sauerstoff gefunden. Dies und auch die ermittelte Bindungsenergie von 168,8 eV spricht für die vorhandenen Sulfonsäuregruppen. Zwar ist bei Probe C eine leichte Verbreiterung der S2p-Linie zu erkennen (vgl. Bild 61), die Änderung ist aber zu ableitend geringfügig, um daraus auf das Vorhandensein anderer Schwefelspezies schließen zu können. Ähnliche Bindungsenergien wurden auch von MATSUDA et al. [219] bei Pyrolyseversuchen mit einem

sulfonierten Styren/DVB - Copolymer gemessen. Für das Ausgangsmaterial vor der Pyrolyse ergab sich eine Bindungsenergie von 168,8 eV. Das entspricht dem Wert der eigenen Messungen und ist charakteristisch für Benzensulfonsäure ($C_6H_5SO_3H$). Weiter ermittelten MATSUDA et al. 167,9 eV für Diphenylsulfon (C_6H_5)₂SO₂ bzw. 164,2 eV für Phenylsulfid Polymer (C_6H_5S)_n. Ähnliche Werte wurden mit den eigenen Proben nicht ermittelt, so dass auch die entsprechenden Schwefelbindungen nicht nachgewiesen werden konnten.

(c) <u>Thermogravimetrie</u>

Auch die ermittelten DTA/TG-Kurven (Bild 62) zeigen für die gewaschene und die ungewaschene Probe nahezu den gleichen Verlauf. Dies bedeutet, dass die anhaftende Schwefelsäure offensichtlich keinen signifikanten Einfluss während der thermischen Behandlung ausübt und somit auch nicht die Bindungsform des eingebauten Schwefels beeinflusst.



Bild 62: Ergebnis der thermogravimetrischen Analyse der gewaschenen und ungewaschenen Probe (sulfoniertes Styren/DVB-Copolymer)

<u>Resümee</u>

Für die Herstellung eines nicht versinterten Materials sind Schwefelanteile im Koks größer 6 % anzustreben. Um derartige Schwefelgehalte zu realisieren, muss ein α/β -Verhältnis von > 2,5 erreicht werden.

Die erforderliche Sulfonierungdauer (Haltezeit) verkürzt sich mit steigender Sulfonierungstemperatur.

Das Verhältnis α/β durchläuft ein Maximum. Das bedeutet, dass dem Einbau von Sulfonsäuregruppen Grenzen gesetzt sind, was letztendlich durch die chemische Struktur des Materials bedingt ist. Auch die Sulfonierungstemperatur ist nicht unbegrenzt zu erhöhen. Der Grund liegt in der Tatsache, dass die Schwefelsäure ab einer bestimmten Temperatur als Oxidationsmittel wirkt und dann den im Polymer vorhandenen Kohlenstoff gemäß der Gleichung

$$C + H_2 SO_4 \rightarrow CO + SO_2 + H_2 O \tag{52}$$

oxidiert ("vergast"). Als optimale Temperatur sind 200°C anzusehen.

Ein Einfluss der nach dem Sulfonierungsprozess noch vorhandenen nicht umgesetzten überschüssigen Schwefelsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

5.5.2 Hypothesen zum Einfluss des Sulfonierunsprozesses

Zu vermuten war, dass sich Sulfonverbindungen (R-SO₂-R) bei höheren Temperaturen bzw. bei langen Sulfonierzeiten bzw. bei ausreichend vorhandenem Schwefelangebot bilden werden. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden die gewaschenen Proben (siehe Tabelle 33) untersucht. Die Ergebnisse sind in der Übersicht in Tabelle 34 zusammengefasst.

| Probe | с | н | S | ο | S/O | C/H | α | β | α/β | а | F | n _{sgem} | n _{Subst.,Ar} |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|------|-------|-------------------|------------------------|
| | [Ma%] | [Ma%] | [Ma%] | [Ma%] | | | [Ma%] | [Ma%] | | | | | |
| А | 45,34 | 4,71 | 14,76 | 35,19 | 1/3,9 | 1/1,0 | 104,5 | 54,5 | 1,9 | -1,8 | 214,9 | 99 | 0,99 |
| В | 48,44 | 5,12 | 13,21 | 33,23 | 1/4,9 | 1/1,3 | 96,3 | 49,5 | 1,9 | -2,0 | 201,2 | 83 | 0,83 |
| С | 50,22 | 4,82 | 14,05 | 30,91 | 1/3,3 | 1/1,0 | 87,9 | 55,1 | 1,6 | -1,4 | 194,0 | 85 | 0,85 |
| D | 47,94 | 5,22 | 13,91 | 32,93 | 1/4,7 | 1,1,3 | 91,2 | 45,2 | 2 | -1,7 | 203,3 | 88 | 0,88 |
| E | 47,2 | 5,13 | 14,34 | 33,33 | 1/4,6 | 1/1,3 | 110,3 | 47,1 | 2,3 | -1,6 | 206,4 | 93 | 0,93 |

Tabelle 34: Untersuchungsergebnisse der gewaschenen Proben

Eine Berechnung mittels Gleichungen 28 und 29 ergab für die Schwefelbindungszahl a einen Wert kleiner 0. Dies deutet darauf hin, dass keine Sulfonylgruppen gebildet wurden und möglicherweise Restschwefelsäure in der sulfonierten Probe vorlag. Unterstützt wird diese Aussage durch die gemessenen Schwefelgehalte der sulfonierten Copolymere. Diese weichen deutlich (vgl Werte in Tabelle 33) vom theoretischen Wert (22,25%) ab, der für eine 100% ige Primärsulfonierung berechnet wurde.





Vergleicht man die Darstellung in Bild 63 so zeigt sich. dass mit steigender Sulfoniertemperatur die Anzahl an Substituenten (berechnet nach Glg. 42 bzw. 46) ie Aromatenring zurückgeht. Offensichtlich geschieht das Abdampfen der Schwefelsäure schneller als der Schwefeleinbau in das Copolymer erfolgt bzw. werden bereits eingebaute Sulfonsäuregruppen wieder abgespalten. Dafür spricht auch das mit steigender Temperatur zunehmende O/S-Atomverhältnis, während das H/O-Verhältnis im betrachteten Temperaturbereich konstant bei Werten größer 2 bleibt.

Beachtet werden muss die Tatsache, dass das O/S-Atomverhältnis Werte größer 3 annimmt. Theoretisch ist dies nicht möglich, da sich bei 100%-iger Primärsulfonierung maximal ein Wert von 3 ergeben würde. In Anbetracht dessen ist anzunehmen, dass es durch die Waschprozedur nicht möglich war, sämtliche überschüssige Schwefelsäure aus der Polymermatrix zu entfernen bzw. es zur Bildung anderer Schwefelverbindungen (Perschwefelsäure) gekommen ist.

Die Hypothese der Bildung von Sulfonylbrücken konnte demnach nicht bestätigt werden. Trotz der Realisierung von zum Teil extremen Sulfonierbedingungen (Temperatur > 250°C, Dauer > 30 min) konnte der Nachweis nicht erbracht werden, dass sich entsprechende Verbindungen gebildet haben. Eine rechnerische und analytische (Titration, XPS) Prüfung führte zu dem Schluss, dass sich der Schwefel nur in Form von Sulfonsäuregruppen an das Copolymer angelagert hat.



Bild 64: Koks- und Kohlenstoffausbeute in Abhängigkeit der Anzahl eingebauter Substituenten

Anzahl Die der eingebrachten Sulfonsäuregruppen, insbesondere eine Polysulfonierung wirkt sich positiv auf die Koksausbeute aus [107]. Da unter den untersuchten Bedingungen offenbar keine Polysulfonierung erreicht werden konnte (Anzahl Substituenten je Aromatenring < 1) können nur Aussagen zum Einfluss der Sulfonsäuregruppen im Bereich einer Monosulfonierung gemacht werden. Im Bild 64 ist die Koksausbeute α sowie die erzielte Kohlenstoffausbeute in Abhängigkeit von den eingebrachten Sulfonsäuregruppen dargestellt. Wie zu erkennen ist, nimmt mit steigender Anzahl eingebrachter

Sulfonsäuregruppen (Substituenten) die Ausbeute zu. Damit kann die Feststellung bestätigt werden, dass zur Erzielung hoher Ausbeuten eine ausreichende Sulfonierung des Rohstoffes erfolgen muss. Die Tatsache, dass die Koksausbeute den theoretischen Wert von 92,5 Ma.-% deutlich übersteigt ist darauf zurückzuführen, dass bei der Bestimmung der Ausbeute nur der Kohlenstoff und Schwefel im Koks, nicht aber Sauerstoff und Wasserstoff berücksichtigt wurden.

5.5.3 Einfluss der Pyrolyse- und Aktivierungsbedingungen auf die Eigenschaften von Koks und Aktivat

Um Tauglichkeit der sulfonierten Copolymere und die Übertragbarkeit der am die lonenaustauscherharz gefundenen Zusammenhänge zu überprüfen, waren systematische Versuche zur Pyrolyse und Aktivierung erforderlich. Die produzierten Proben sind dabei einerseits mit den Aktivkohlen aus kommerziell verfügbaren lonenaustauscherharzen und andererseits mit den Referenzproben zu vergleichen gewesen. Die Versuchsdurchführung sowie die verwendeten Versuchsanlagen entsprechen den Angaben in Kapitel 4. Es wurden zwei verschiedenartig Einfluss parallel zum sulfonierte Copolymere eingesetzt, um der Pyrolyseund Aktvierungsbedingungen auch den Einfluss der Sulfonierungsstufe untersuchen zu können. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit sind die beiden Sulfprodukte im Text wie folgt gekennzeichnet:

- 93
- SP1: Sulfonierung bei 150°C (240 min Haltezeit bei Sulfonierendtemperatur; Aufheizrate 3 K/min)
- SP2: Sulfonierung bei 200°C (0 min Haltezeit bei Sulfonierendtemperatur; Aufheizrate 6 K/min)

Das Masseeinsatzverhältnis (H₂SO₄ zu Copolymer) lag bei beiden Proben bei 2:1

5.5.3.1 Einfluss der Pyrolysebedingungen

Die Aufheizgeschwindigkeit bei der Pyrolyse in der ruhenden Schicht wurde im Bereich zwischen 3 und 50 K/min variiert. Temperatur (750°C), Haltezeit (5 min) sowie Spülgasmenge (60 I_N/h) und – zusammensetzung (N_2) blieben bei allen Versuchen konstant.



Bezüglich der Koksausbeute ist festzustellen, mit dass zunehmender Aufheizgeschwindigkeit die Werte absinken (Bild 65). Die hohen Aufheizgeschwindigkeiten sind dagegen günstig für die Herstellung eines nicht versinterten Materials. Der Darstellung ist zu entnehmen, dass die Sinterneigung bei Aufheizraten >20 K/min sehr niedrig liegt, weil die kritische Phase der oberflächlichen Erweichung bei höherer Aufheizgeschwindigkeit schneller durchlaufen wird.

Bild 65: Ausbeute und Sinterneigung in Abhängigkeit von der Pyrolyse-Aufheizrate

Günstig wirken sich die hohen Aufheizgeschwindigkeiten auf die entstehende Koksporosität aus (Bild 66). Hier führt die Steigerung der Aufheizrate zur Erhöhung der resultierenden Koksporosität. Das wirkt sich auf den nachfolgenden Aktivierungsprozess vorteilhaft aus, da die Diffusion der Aktivierungsgase in das Kokskorn dadurch beschleunigt abläuft. Ursache für die erhöhte Porosität sind die Zunahme des Makro- und Mikroporenvolumens. Der Schwefelgehalt des Kokses nimmt dagegen mit zunehmender Aufheizrate ab. Dies bekräftigt die Annahme, dass der Schwefel eine entscheidende Rolle bei der Porenstrukturbildung spielt. Das Mesoporenvolumen bleibt bei beiden pyrolysierten Materialien über die Aufheizrate unverändert. Dies bestätigen die Porenvolumenanteile in den betrachteten Porenklassen im Bild 67. Während im mittleren Porenbereich kaum Änderungen zu beobachten sind, weisen die Produkte der Pyrolyse mit hoher Aufheizrate deutlich das größere Makroporenvolumen auf. Auch bei den Mikroporen ist diese Aussage zutreffend. Die Unterschiede zwischen den Proben sind allerdings geringer. Generell ergeben sich aus dem bei 150°C sulfonierten Copolymer höhere Porenvolumina als aus dem Produkt bei 200°C Sulfoniertemperatur.



Bild 66: Porenvolumen und Schwefelgehalt in Abhängigkeit der Pyrolyse-Aufheizrate





5.5.3.2 Einfluss der Aktivierungsbedingungen



Der grafischen Darstellung im Bild 68 kann entnommen werden, dass eine Erhöhung der Aufheizrate bei der Pyrolyse eine Zunahme des Aktivierungsgrades bei sonst gleichen Aktivierungsbedingungen bewirkt. Verursacht wird dieser Effekt durch die bei der beschleunigten Pyrolyse geschaffene höhere Makroporosität, die die Zugänglichkeit des Porensystems und damit die Aktivierbarkeit verbessert.

Bild 68: Aktivierungsgrad in Abhängigkeit von Aktivierungsdauer und Pyrolyseaufheizrate

Von entscheidender Bedeutung für den Einsatz eines Adsorbens ist dessen Adsorptionskapazität, die möglichst groß sein sollte. Charakterisiert wird sie u.a. durch die BET-Oberfläche, das Porenvolumen und den MB-Titer. Im vorliegenden Fall sind im Bild 69 die erzielten BET- bzw. MBT-Werte in Abhängigkeit von der umgesetzten Schwefelmenge aufgetragen. Die umgesetzte Schwefelmenge berechnet sich dabei wie folgt:

$$S_{Umsatz} = \left[1 - (1 - \Lambda) \cdot \left(\frac{S_A}{S_K}\right)\right] \cdot 100\%$$
(53)

Es zeigt sich, dass mit Zunahme der umgesetzten Schwefelmenge die BET-Oberfläche und der MBT-Wert ansteigen. Betrachtet man die einzelnen Porenanteile (Bild 70), so ist festzustellen,

2500

2000

1500

1000

500

0

50

BF1

MB1

60

BET-Oberfläche [m²/g]



dass mit Zunahme der umgesetzten Schwefelmenge insbesondere das Mikroporenvolumen stark ansteigt. Meso- und Makroporen nehmen ebenfalls zu, aber nur in geringem Umfang.

Bild 69: BET und MBT in Abhängigkeit vom Schwefelumsatz

70

Bild 70: Porenvolumen in Abhängigkeit vom Schwefelumsatz

Durch diese Tatsache wird die Vermutung unterstützt, dass neben der Kohlenstoffvergasung auch der umgesetzte Schwefel zur Porenbildung beiträgt. Ursache dafür sind die durch das Herauslösen der Schwefelatome aus der Kohlenstoffmatrix entstehenden Fehlstellen, die den Ausgangspunkt für weitere Mikroporen darstellen. Ein hoher Schwefelgehalt im Verkokungsrückstand verbunden mit einer hohen Schwefelumsetzung (beeinflussbar beispielsweise durch Einsatz von H₂ als Aktvierungsmedium und damit verbundener Förderung der Bildung von H₂S) beim Aktivierungsprozess dürfte neben der Kohlenstoffvergasung die Bildung entsprechend vieler Mikroporen zur Folge haben. Dies wird auch durch die Porenradienverteilungen ausgewählter



Bild 71: Porenvolumengehalte je Porenklasse für ausgewählte Proben

Proben, dargestellt im Bild 71, bestätigt. Mit zunehmenden Schwefelumsatz erhöht sich deutlich der Anteil an Mikroporen, während der Makroporenanteil quasi unverändert bleibt.

Es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass die Kohlenstoffteilvergasung nach wie vor der dominierende Prozess bei der Porenbildung ist.

Hinsichtlich des späteren Einsatzes sind neben den massebezogenen vor allem die volumenbezogenen Angaben von Bedeutung. Im Bild 72 sind die volumenbezogenen BET-Oberflächen aufgetragen. Sie dokumentieren die Abhängigkeit der BET-Oberfläche pro Partikelvolumen bzw. pro Partikelschüttung als Funktion des Aktivierungsgrades. Wie man erkennen kann, durchlaufen beide Kurven bei einem Aktivierungsgrad von ca. 70 % ein Maximum. Bezüglich der BET-Oberfläche und des Gesamtporenvolumens entspräche dies Werten von 1800 m²/g_{Aktivat} bzw. 1000 mm³/g_{Aktivat}. Erstaunlicherweise steigen sowohl die BET-Oberfläche als auch das Gesamtporenvolumen bis zu hohen Aktivierungsgraden unvermindert an (Bild 73). Das bedeutet, dass es auch im hohen Aktivierungsgradbereich noch zur Porenneubildung kommt, was bei Anwendung anderer Materialien (Kohle, Biomasse) nicht der Fall ist. Damit sind auf diese Weise Aktivate mit sehr hohen Oberflächen (> 2500 m²/g) produzierbar und können für Spezialanwendungen relativ preisgünstig hergestellt werden.



Aktivierungsgrad



5.6 Folgerungen aus den Versuchsergebnissen

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Variante der Sulfonierung eines DVB-Copolymers mit nachfolgender Pyrolyse und Aktivierung eine von der erreichbaren Aktivkohlequalität und den zu erwartenden Kosten her günstige Alternative zur Verwendung von kommerziellen Ionenaustauscherharzen darstellt. Die ermittelten Zusammenhänge für Ionenaustascherharze (Kapitel 4) haben ebenso für sulfonierte Copolymere Gültigkeit.

Die Versuchsergebnisse belegen, dass durch definierte Variation der Prozessparameter beim Sulfonieren, der Pyrolyse und Aktivierung gezielt die Aktivateigenschaften beeinflusst werden können.

In Tabelle 35 sind verschiedene Ausführungsbeispiele dargestellt, die den Variationsbereich der erzeugten Aktivkohle belegen sollen. Zum Vergleich wurden Proben ausgewählt, die den gleichen Aktivierungsgrad aufweisen.

| Sulfonierung | | | Pyrol | yse | Aktivierung | | | | | |
|--------------|-------|-------|------------|-------------|-------------|------|--------|-------|--------|--|
| Temperatur | Dauer | MEV | Temperatur | Aufheizrate | Aktgrad | BET | Makro- | Meso- | Mikro- | |
| | | | | | | | poren | poren | poren | |
| °C | min | | °C | K/min | Ma% | m²/g | mm³/g | mm³/g | mm³/g | |
| 250 | 30 | 2,0:1 | 750 | 20 | 39 | 1204 | 11 | 35 | 454 | |
| 200 | 30 | 1,5:1 | 750 | 50 | 39 | 1092 | 73 | 83 | 433 | |
| 200 | 15 | 1,5:1 | 750 | 50 | 40 | 1249 | 116 | 199 | 445 | |

Tabelle 35: TACT-Variationsbereich (Rohstoff: Styren/DVB-Copolymer; Anteil DVB: 7,5 Ma.-%)

Wie zu erkennen ist, lassen sich Aktivkohlen mit einem übereinstimmenden absoluten Mikroporenvolumen und nahezu übereinstimmender BET-Oberfläche herstellen. Sie weisen jedoch stark voneinander abweichende absolute Makro- und Mesoporenanteile auf. Da die Makroporen für den Stofftransport der abzuscheidenden Gase in die Aktivkohlekügelchen hinein verantwortlich sind, ist es auf diese Weise möglich, gezielt Einfluss auf die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit von Aktivkohlen mit übereinstimmender Beladungskapazität zu nehmen.

Die nachfolgende Übersicht in Tabelle 36 soll der Abschätzung der Herstellungskosten bezüglich der einzusetzenden Rohstoffe dienen. Verglichen wird dabei die Variante der Sulfonierung von polymeren Ausgangsprodukten mit der Variante bei Einsatz kommerzieller Ionenaustauscherharze. Für die Sulfonierungsvariante wird von einem Masseneinsatzverhältnis von m_{SS}:m_{CP} von 2:1 ausgegangen.

| | TACT | Ausbeute bzgl. | Ionenaustauscher | Ausbeute bzgl. |
|---------------|------------------------------------|----------------|------------------------------------|----------------------|
| | | Copolymer | (IA) | Ionenaustauscherharz |
| Ausgangsstoff | Copolymer | 100 % | Ionenaustauscher | 100 % |
| | | | (Handelsware) | |
| Sulfonierung | H ₂ SO ₄ | 100 % | - | - |
| Trocknung | - | - | Ionenaustauscher | 50 % |
| | | | (wf) | |
| Pyrolyse | Koks | 90 % | Koks | 25 % |
| | (90% Ausbeute) | | (50% Ausbeute) | |
| Aktivierung | Aktivkohle | 45 % | Aktivkohle | 12,5 % |
| | (50% Ausbeute) | | (50% Ausbeute) | |
| Einsatzfaktor | kg _{CP} /kg _{AK} | 2,2 | kg _{iA} /kg _{AK} | 8,0 |

Tabelle 36: Rohstoffeinsatzfaktoren bei der Herstellung von Kugelaktivkohlen nach der TACT- und der Ionenaustauscher (IA) Variante (Beispiel: Aktivierungsgrad von 50%)

Die geringeren Rohstoffkosten und die verbesserte Qualität der TACT's lassen, da bei gleichen Adsorptionsleistungen weniger Aktivkohle eingesetzt werden muss, eine deutliche Kostenreduzierung im jeweiligen Einsatzgebiet erwarten.

Neben den bereits genannten Produkten der Firmen Kureha und Rohm&Haas gibt es noch zahlreiche Spezialaktivkohlen anderer Hersteller (z.B. Chemviron, Norit, Carbotech, AUG u.a.), die zwar nicht in Kugelform vorliegen, aber bezüglich ihrer Eigenschaften ebenfalls für bestimmte Anwendungsgebiete maßgeschneidert sind und dementsprechend hervorragende Qualitätsmerkmale aufweisen. Genauere Angaben zu den Herstellungsparametern und – technologien sind aus Gründen der Geheimhaltung nicht verfügbar. Ebenso können keine exakten Angaben über die Preise für entsprechende Hochleistungs-Aktivkohlen gemacht werden, da die Hersteller dies u.a. von der Abnahmemenge abhängig machen. Der Preis pro Kilogramm Spezial-Aktivkohle wird sich aber im Preissegment von 10 bis 50 € bewegen.

Im Vergleich mit der Herstellung von Kugelaktivkohlen aus kommerziellen Ionenaustauscherharzen zeigen die nach der vorgeschlagenen Variante produzierten TACT's deutliche Vorteile und Eigenschaften auf, die mit keiner anderen bekannten Aktivkohle in dieser Form bisher erzielt worden sind:



Bild 74: BET und Porenvolumen in Abhängigkeit vom Aktivierungsgrad

2) Während bei den TACT's bei gleichen Aktivierungsgraden (und damit Ausbeuten) differenzierte Porenstrukturen erzeugbar sind, ist dies bei Kugelaktivkohlen aus Ionenaustauscherharzen nicht der Fall. Mit den TACT's sind sehr hohe Adsorptionskapazitäten erreichbar. Dabei konnte die Makro- und Mikroporenbildung entkoppelt werden, so dass die Zunahme des Makroporenanteils durch erhöhten Aktivierungsgrad nicht zwangsläufig zu einer Reduzierung des absoluten Mikroporenanteils führt (siehe Tabelle 38). Der Grund für diese Eigenschaft ist die Homogenität des Ausgangsmaterials und eine entsprechende Wahl der Sulfonierungs- und Pyrolysebedingungen. 3) Mit den TACT's sind hohe Qualitätsparameter (BET, Porenvolumen) erzielbar, die sonst nur von z.B. Aktivkohlefasern bekannt sind. Tabelle 37 gibt für die erzielbaren Eigenschaftswerte der TACT's einige Beispiele an.

| Aktgrad | BET | Rohdichte | PVges. | Makroporen | Mesoporen | Mikroporen | d _m |
|---------|------|-----------|--------|------------|-----------|------------|----------------|
| Ma% | m²/g | g/cm³ | mm³/g | mm³/g | mm³/g | mm³/g | mm |
| 72 | 2237 | 0,663 | 1083 | 103 | 165 | 815 | 0,48 |
| 69 | 2114 | 0,750 | 888 | 80 | 103 | 705 | 0,40 |
| 67 | 2034 | 0,721 | 931 | 65 | 109 | 757 | 0,41 |
| 62 | 1828 | 0,839 | 726 | 45 | 87 | 594 | 0,45 |
| 58 | 1760 | 0,851 | 712 | 66 | 78 | 568 | 0,46 |

Tabelle 37: Beispiele für TACT's mit maximalen Parameterwerten

- Bezüglich der aufzuwendenden Rohstoffkosten führt die Nutzung der Copolymere zu den niedrigeren Kostenfaktoren.
- 5) Ein technisches Herstellungsverfahren würde unter ökonomisch günstigen Bedingungen ablaufen, da
 - · eine Rückgewinnung der Schwefelsäure erfolgen kann (z.B. Kontaktverfahren) [166,178],
 - · die Ausbeute an Verkokungsprodukt bezogen auf Masse eingesetztes Copolymer fast 100% beträgt (vgl.dazu Steinkohle: 65%; Braunkohle:50%; Biomassen: < 30%).

Neben diesen Vorzügen und dem günstigen Kostenfaktor der Sulfonierungsvariante steht als Nachteil ein erhöhter technischer Aufwand zur Abscheidung des freigesetzten SO₂ und für dessen Aufarbeitung in konzentrierte Schwefelsäure gegenüber. Andererseits lassen sich dadurch die Rohstoffkosten niedrig halten. Für die SO₂-Abscheidung und -umwandlung in konzentrierte H₂SO₄ stehen technisch bewährte Verfahren (u.a. Doppelkontaktverfahren, Feuchtgaskatalyseverfahren, Bleikammerverfahren) zur Verfügung [166,178].

Hinsichtlich der Erzielung hervorragender Eigenschaftswerte sind rohstoffbedingt Grenzen gegeben. So lässt sich die innere Oberfläche nur auf Werte von maximal 3300 m²/g erhöhen, wenn man annimmt, dass jede Wand zwischen zwei Poren aus mindestens einer monomolekularen Schicht von Kohlenstoffatomen bestehen muss. Nimmt man für diese Schicht eine graphitische Struktur an, so lässt sich der o.g. theoretische Grenzwert als Maximalwert für die innere Oberfläche abschätzen [189] Diesen Wert erreicht man mit der Aktivkohle aus der Sulfonierungsvariante bereits zu zwei Drittel, wenngleich in diesem Fall die Ausbeuten entsprechend niedrig ausfallen.

Vergleicht man die mit dem neuen Verfahren hergestellten Produkte mit den wichtigsten Wettbewerbsprodukten (Tabelle 38), so stellt man fest, dass die Qualitätsparameter der Wettbewerbsprodukte nicht nur erreicht, sondern teilweise sogar deutlich übertroffen werden. Bemerkenswert ist der Umstand, dass innere Oberfläche und Mikroporenvolumen bis zu hohen Aktivierungsgraden zunehmen und so Produkte für spezielle Anwendungen (spezifisch leichte Flächenware) herstellbar sind. Dies bedeutet auch, dass für gleiche Adsorptionsleistungen weniger Aktivkohle benötigt wird, und folglich geringere Kosten bei ihrem Einsatz entstehen.

| | | TACT | TACT | TACT | TACT | SAR-0 | Ambersorb |
|--------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| Aktivierungsgrad | % | 44,5 | 51,4 | 60,8 | 73,2 | k.A. | k.A. |
| Ausbeute bzgl. CP | % | 51,0 | 44,7 | 36,1 | 24,7 | k.A. | k.A. |
| BET | m²/g | 1387 | 1383 | 1746 | 2235 | 1319 | 1126 |
| Rohdichte | g/cm³ | 0,938 | 0,957 | 0,78 | 0,637 | 0,901 | 0,708 |
| Rütteldichte | g/cm³ | 0,553 | 0,560 | 0,480 | 0,374 | 0,589 | 0,482 |
| BET · Rohdichte | m²/cm³ | 1309 | 1324 | 1362 | 1424 | 1188 | 797 |
| BET · Rütteldichte | m²/cm³ | 771 | 776 | 838 | 836 | 777 | 543 |
| PVgesamt | mm³/g | 602 | 592 | 822 | 1125 | 596 | 945 |
| V _{Mi} | mm³/g | 526 | 491 | 621 | 864 | 509 | 381 |
| V _{Me} | mm³/g | 21 | 46 | 98 | 136 | 53 | 532 |
| V _{Ma} | mm³/g | 55 | 55 | 103 | 125 | 34 | 32 |

Tabelle 38: Vergleich der neuentwickelten Kugelkohlen vom Typ TACT mit Wettbewerbsprodukten

5.7 Resümee und Rückschlüsse für die technische Realisierung

Wie die Untersuchungen belegen, stellen synthetische polymere Materialien eine geeignete Rohstoffquelle für die Erzeugung hochleistungsfähiger Aktivkohlen dar.

Eigene Versuche konnten belegen, dass die grundlegenden Einflüsse der einzelnen Prozessparameter (Temperatur, Aufheizrate, Gasatmosphäre) bei den verschiedenen Herstellungsstufen (Pyrolyse, Aktivierung) analog denen sind, die bei anderen Einsatzstoffen (Kohle, Biomasse) beobachtet wurden. Dies erleichtert die Wahl und die Optimierung des Verfahrensablaufes.

Wie gezeigt werden konnte, ist durch die Wahl der Prozessparameter und deren definierte Einstellung gezielt die Qualität der resultierenden Aktivkohle steuerbar. Um dies technisch umzusetzen, sind Lösungen erforderlich, die sich von den bekannten Technologien unterscheiden.

Da die Ausbeute an Aktivkohle (wirtschaftlicher Aspekt) und die Porenstruktur der Aktivkohle (anwendungsspezifischer Aspekt) die wichtigsten Zielgrößen darstellen, sind insbesondere die diese Parameter beeinflussenden Größen bei einer technischen Umsetzung zu beachten. Im folgenden Kapitel wird eine dazu erarbeitete Lösung vorgestellt.

6. Vorbereitung zur technischen Umsetzung der Erkenntnisse

6.1 Zielstellung

Ausgehend von den schon beschriebenen Resultaten der Untersuchung des Einflusses verschiedener Prozessparameter auf den Verfahrensablauf und die Qualität der resultierenden Aktivkohle versteht es sich von selbst, dass diese Ergebnisse bei einer technischen Realisierung des Herstellungsverfahrens berücksichtigt werden müssen.

Aufgrund der Spezifik des Einsatzstoffes, sulfonierte synthetische Polymere mit aromatischen Kernen, ergeben sich spezielle Anforderungen an den Reaktionsapparat für die Pyrolyse als eine der Hauptprozessstufen.

- I. Wegen des Einflusses der Aufheizrate auf die Produktqualität sind im Prozess Bedingungen zu vermeiden, die zu einem Thermoschock des Rohstoffes führen. Eine definierte Aufheizrate (Realisierung eines axialen Temperaturgradienten) ist für die Einstellung der gewünschten Produktqualität unerlässlich. Dies und die Tatsache, dass der Prozess bei hohen Temperaturen (T> 650°C) ablaufen muss, spricht für die Realisierung einer kontinuierlichen Verfahrenslösung.
- II. Zur Gewährleistung einer einwandfreien Produktqualität sind radiale Temperaturgradienten in der Feststoffschicht und das Zusammenbacken von Partikeln zu vermeiden. Dafür sind eine ausreichende Durchmischung und ein gerichteter Transport des Feststoffes erforderlich. Bezüglich des Feststofftransportes im Reaktor sollte nahezu Pfropfenströmung erzielt werden.
- III. Wegen der im Pyrolyseprozess freigesetzten Komponenten (hoher Flüchtigengehalt des Einsatzstoffes), insbesondere sind hier SO₂ und durch Reaktion mit H₂ entstehendes H₂S zu nennen, macht sich eine zügige Gasabführung erforderlich. Außerdem können bei zu langer Verweilzeit der freigesetzten Gaskomponenten Sekundärreaktionen der freigesetzten KW-Verbindungen auftreten, die die Produktqualität negativ beeinflussen.

Mit einer entsprechenden Vorrichtung soll es zudem möglich sein, Pyrolyse und Aktivierung gleichzeitig, d.h. in einem Verfahrensschritt, durchzuführen. Dazu ist es erforderlich, an geeigneter Stelle das Aktivierungsmedium in den Reaktor zuzuführen sowie die Verweilzeit des Feststoffes im Reaktor deutlich (auf mehrere Stunden) zu erhöhen. Weiterhin bedarf es für diesen Anwendungsfall eines guten Gas-Feststoff-Kontaktes, um die Teilvergasung optimal ablaufen zu lassen.

Die Aufgabe bestand nun darin, ein geeignetes Reaktorsystem zu entwerfen und dessen Tauglichkeit unter o.g. Gesichtspunkten zu überprüfen.

Bezüglich der Entwicklung eines geeigneten Reaktionssystems für die Herstellung maßgeschneiderter Hochleistungsaktivkohlen waren zusammenfassend die folgenden Anforderungen zu beachten und zu realisieren.

- 1. Kontinuierlicher Betrieb, d.h. stetiger Feststoffein- und -austrag bzw. Gasdurchfluss,
- Sehr guter Kontakt der Feststoffpartikel mit dem durchströmenden Gas sowie der beheizten Wand des Reaktors,
- 3. Einheitliche Verweilzeit der Feststoffpartikel beim Transport durch den Reaktor,
- 4. Ausreichende (intensive) Durchmischung der Feststoffpartikel, um radiale Temperatur- und Konzentrationsgradienten in der Partikelschicht und ein Zusammensintern der Partikel zu vermeiden,
- 5. Hohe Feststoffkonzentration im Reaktionsraum, um eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute des Reaktors zu sichern,
- Definierte Gasströmung im Gasraum des Reaktors mit der Möglichkeit der Zu- und Abführung von Reaktionsgasen bzw. Produktgas,
- Nutzung des Gasraumes f
 ür die Durchf
 ührung exothermer Gasphasereaktionen, insbesondere f
 ür die Teilverbrennung von entstehendem Produktgas zur Deckung des Reaktionsw
 ärmebedarfes.

6.2. Stand der Technik

Für die thermische Behandlung bzw. thermisch-chemische Stoffwandlung (z.B. Pyrolyse, Aktivierung) körniger Feststoffe werden verschiedene Reaktoren eingesetzt (z.B. Schachtöfen, Fließbett-, Wanderbett- und Wirbelschichtöfen, Etagen-, Herd- und Drehrohröfen sowie Flugstromreaktoren) [190]. Mit keinem der genannten Reaktoren sind die o.g. Anforderungen zu erfüllen.

In Schachtreaktoren kommt es zur Versinterung der Polymerpartikel während der Pyrolyse; in Wirbelschichtreaktoren werden diese infolge der unvermeidlichen Schockaufheizung zerstört; bei Drehrohr-, Etagen- und Herdöfen sind der ungenügende Gas-Feststoff-Kontakt und die zu geringe Feststoffdurchmischung nachteilig; Flugstromreaktoren haben eine zu geringe Feststoffkonzentration. Wanderbettreaktoren erreichen zwar hohe Durchsätze, dafür können aber die Reaktionsbedingungen wegen der ungleichmäßigen Gas-Feststoff Kontaktierung nicht exakt eingestellt werden. Schwierig ist zudem die gekoppelte Pyrolyse/Aktivierung zu realisieren.

Ein oft eingesetzter Reaktor für die Pyrolyse ist der Drehrohrofen. Er besitzt eine hohe Flexibilität bezüglich der wichtigsten Betriebsparameter Temperatur und Gas- Feststoffverweilzeit sowie eine hohe Toleranz gegenüber wechselnden Guteigenschaften [98]. Untersuchungen zeigten, dass es dadurch bei der Pyrolyse von Biomassen (hier von Mais) möglich ist, gezielt die Produktverteilung zu beeinflussen [191]. Nachteilig sind allerdings die hohen Gasphasenverweilzeiten im Reaktor und vor allem das uneinheitliche Bewegungsverhalten des Feststoffes. Möglichkeiten, das Feststoffverweilzeitspektrum einzuengen, bestehen darin, in das Drehrohr Einbauten einzubringen [192].

In der Übersicht in Tabelle 39 werden die für den Anwendungsfall in Frage kommenden Reaktorarten vergleichend gegenübergestellt.

| | Wirbelschicht | Wanderbett | Festbett | Drehrohr | |
|----------------------|------------------|-------------------------|------------------|--------------------------------------|------------|
| | | Trancorbott | lootbott | Ohne | Mit |
| | | | | Einbauten | Einbauten |
| Schema | | | | | |
| Schema | Feststoff Gas | Gas Feststoff Gas | Feststoff Gas | Gas Feststoff Gas Feststoff | |
| Wirkprinzip | Gleichstrom | Gleichstrom | Durchströmte | Gleichstrom/G | Gegenstrom |
| | | Gegenstrom | Schicht | Überströmte S | Schicht |
| Einsatzgut | Homogen | Inhomogen | Inhomogen | Inhomogen | |
| Kontakt Feststoff- | Intensiv | Schlecht | Sehr schlecht | Schlecht | Gut |
| Gas | | | | | |
| Wärmeübertragung | Sehr gut | Sehr schlecht | Sehr schlecht | Gut | Sehr gut |
| Durchmischung | Sehr gut | Sehr schlecht | Keine | Schlecht | Sehr gut |
| Temperaturgradient | | | | | |
| Radial | Gering | Hoch | Sehr Hoch | Hoch | Gering |
| Axial | Gering | Einstellbar | Einstellbar | Einstellbar | |
| Betriebsweise | Diskont. | Kontinuierlich | Diskont. | Kontinuierlich | |
| | Kontinuierlich | | | | |
| Raum-Zeit-Ausbeute | Hoch | Hoch | Gering | Gering | |
| Bewegungsimpuls | Sehr Hoch | Gering | Nein | Gering | Sehr hoch |
| der Einzelpartikel | | | | | |
| Verweilzeitverhalten | Uneinheitlich | Einheitlich | Einheitlich | Breites | Engeres |
| Feststoff | bei 1-stufiger | Enges | Kein | Spektrum | Spektrum |
| | Ausführung | Spektrum | Spektrum | | |
| Transport | Gerichtet | Gerichtet | Keiner | Gerichtet | |
| Gas/Feststoff | | | | | |
| Mechanische | Hoch | Gering | Keine | Gering | |
| Beanspruchung | | | | | |
| Wärmebedarf | Sehr hoch | Hoch | Hoch | Gering | |

| T = h = 11 = | | مرجله واللواجات برمرجاه | | |
|--------------|------------------|-------------------------|---------------|---------------------------------------|
| I ADOLO KU | i inersiont zi i | den wichtigsten | Reaktoren der | |
| | | | | ARTINGINGINGINGINGING |
| | | | | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · |

(Quellen: 16,98,129,149,190 bis 196,228])
6.3 Schlussfolgerungen

Ausgehend vom Stand der Technik und den Anforderungen an einen Pyrolyse/Aktivierungsreaktor zur Herstellung von Aktivkohle aus synthetischen rieselfähigen Polymeren ist festzustellen, dass mit den bekannten Technologien immer nur einige der oben genannten Anforderungen erfüllt werden können. Durch Weiter- und Neuentwicklungen konnte in einigen Fällen eine verbesserte Arbeitsweise von Gas-Feststoff-Reaktoren erreicht werden [197,198.]. Dennoch ist bisher keine Ausführung bekannt, die die Vorteile der bekannten Lösungen in sich vereint und sämtliche Nachteile weitestgehend umgeht.

Zur Erfüllung der gestellten Anforderungen ist zunächst vom Prinzip des Wanderbettes auszugehen. Um den Nachteil des ungünstigen Stoff- und Wärmeaustausches zu begegnen, ist eine intensive Durchmischung erforderlich. Dies kann zweckmäßigerweise durch geeignete Mischelemente erfolgen. Eine variable Prozessregelung ist durch Aufprägung eines bestimmten Temperaturprofils sowie durch die gestufte Zugabe von Spül- bzw. Reaktionsgas möglich. Weiterhin erforderlich sind ein kontinuierlicher Betrieb und eine einstellbare einheitliche Verweilzeit der Partikel im Reaktor.

Alle Überlegungen führen letztlich zum Prinzip eines Mischers mit rotierenden Mischwerkzeugen. Eine entsprechende technologische Lösung ist in [199] aufgeführt. Aufgabe in diesem Fall ist allerdings ein optimales Mischergebnis. Für die Umsetzung in Form eines Reaktors für die Durchführung der Pyrolyse/Aktivierung muss neben der Durchmischung gleichzeitig ein gerichteter Transport der Partikel erfolgen. Erforderlich ist dafür eine geeignete konstruktive Gestaltung der Misch- bzw. Transportwerkzeuge.

Die Nutzung des Prinzips eines Drehrohres mit Hubschaufeln [192] ist für den vorliegenden Fall nicht geeignet, da damit keine ausreichende Variation des Füllungsgrades und damit der Verweilzeit möglich ist.

Um das geforderte axiale Temperaturprofil realisieren zu können, sind über die Reaktorlänge verteilt mehrere getrennt voneinander regelbare Heizzonen vorzusehen

7. Technische Umsetzung

7.1 Reaktorgestaltung

Die gestellte Aufgabe konnte erfolgreich mit einer Reaktorausführung –im nachfolgenden Text als Paddelwellenreaktor (PWR) bezeichnet- gelöst werden, die im Wesentlichen aus einem liegenden Reaktionsrohr mit einer darin befindlichen drehbar gelagerten Welle besteht [200]. Über den Umfang der Welle verteilt sind Misch- und Transportelemente (sogen. Paddel) angebracht. Im Einund Auslaufteil besitzt die Welle jeweils eine Transportschnecke für den Guttransport (Bild 75).



Bild 75: Schematische Darstellung des Paddelwellenreaktors (PWR)

Die Transport- und Mischpaddel haben die Aufgabe, den Feststoff durch den Reaktor zu transportieren und dabei für eine ausreichende Durchmischung zu sorgen, ohne jedoch das Verweilzeitspektrum für den Feststoff zu verbreitern. Durch entsprechende konstruktive Gestaltung und Anordnung der Paddel gelingt es, die Durchmischung der Partikel zonenweise lokal zu begrenzen. Darüber hinaus wird durch die zur Wellenachse geneigt angeordneten Transportpaddel die Gasströmung verwirbelt. Sie verleihen ähnlich wie Schaufelgitter in Strömungsmaschinen der Gasströmung einen Querimpuls zur Strömungsrichtung, was die Verwirbelung zur Folge hat. Dadurch wiederum wird die Gasgrenzschicht, die sich um jede Partikel bildet, örtlich aufgerissen oder zumindest reduziert, was letztlich den Stoffübergang beschleunigt.

In der gewählten Anordnung stehen sich jeweils ein Transportpaddel (Neigungswinkel zur Wellenachse 15°) und ein Mischpaddel (Neigungswinkel zur Wellenachse 0°) bzw. zwei Mischpaddel gegenüber. Der Neigungswinkel der Paddel bestimmt die Transportgeschwindigkeit und die Transportrichtung. Durch einen unterschiedlichen Neigungswinkel der Transportpaddel kann der Füllungsgrad lokal verändert werden, wodurch es möglich wird, die Verweilzeit des Feststoffes in bestimmten Zonen des Reaktors zu beeinflussen. Im Ausführungsbeispiel weisen die Paddel am Wellenende eine zur Transportrichtung entgegengesetzte Neigung von 15° auf (sogenannte Rücktransportpaddel), was den Partikelstrom aufstaut und den Füllungsgrad bzw. die Verweilzeit im hinteren Abschnitt des Reaktionsrohres erhöht.



Bild 76: Paddelanordnung und Kenngrößen

In Förderrichtung aufeinanderfolgende Transportpaddel sind um einen Winkel α versetzt angeordnet ($0 < \alpha < 360^{\circ}$). In Bild 76 ist $\alpha = 90^{\circ}$, d.h. der aus dem Segment (k - 1) in das nachfolgende Segment k transportierte Feststoff verbleibt dort über eine drei Viertel Umdrehung der Welle und wird während dieser Zeit einmal durchmischt. Mehrere Mischpaddel je Segment erhöhen die Mischintensität. Je

größer (kleiner) der Winkel α , desto schneller (langsamer) wird der Feststoff durch den Reaktor transportiert.

Die auf der Welle starr befestigten Schaufeln (Paddel) können sich in Form, Anzahl und dem Anstellwinkel zur Wellenachse unterscheiden. Sie dienen dann entweder zum Durchmischen des Feststoffes oder zu dessen Transport. So können sich in einer Ebene über den Wellenumfang verteilt sogenannte Mischpaddel und Transportpaddel abwechseln. Der Winkel zwischen der Ebene Transportpaddel und der Wellenachse (Anstellwinkel) der bestimmt die Transportgeschwindigkeit und die Transportrichtung. Durch unterschiedliche Anstellwinkel der Transportpaddel wird lokal der Füllungsgrad im Reaktionsrohr verändert, wodurch es möglich wird, die Verweilzeit des Feststoffes in bestimmten Temperaturzonen des Reaktors zu beeinflussen. Es kann für einzelne Transportpaddel ein negativer Anstellwinkel gewählt werden, was den Füllungsgrad lokal ansteigen lässt.

Die Anordnung der Transportpaddel kann in einer gedachten aufsteigenden oder absteigenden Spirale entlang der Wellenachse erfolgen. Bei aufsteigender Spirale wird die geringste, bei absteigender Spirale die höchste Transportgeschwindigkeit bei sonst gleichen Einstellungen (Drehzahl, Feststoffdurchsatz) erzielt.

Von der Anzahl der auf dem Wellenumfang angeordneten Mischpaddel hängt es ab, wie oft und intensiv der Feststoff durchmischt wird. Aufgrund der Tatsache, dass die Paddel den Feststoff lokal begrenzt durchmischen, das heißt jeweils nur ein geringes Feststoffvolumen beteiligt ist, wird eine praktisch einheitliche Verweilzeit der Partikel gewährleistet (Längsvermischung wird weitgehend vermieden).

Über die Form der Mischpaddel (gerade oder gewölbte Fläche, ohne oder mit Schlitzen sowie seitlichen Kanten etc.) kann unabhängig von der Drehzahl der Welle die Mischintensität beeinflusst werden. Diese Möglichkeit ist dann von Bedeutung, wenn zur Versinterung neigendes Material behandelt werden soll oder ein intensiver Kontakt mit dem Gas hergestellt werden muss, um chemische Reaktionen ablaufen zu lassen. Bei flachen und eventuell geschlitzten Paddeln dominiert der "Rühreffekt", und der Feststoff böscht ab. Es bildet sich eine Kaskadenzone aus, wie sie auch bei der Feststoffbewegung in langsam bewegten Drehrohren beobachtet wird.

Gewölbte, das heißt schaufelförmig ausgebildete Mischpaddel befördern den Feststoff über die Welle hinweg, so dass dieser als Partikelsträhne in innigen Kontakt mit dem Gas kommt, vergleichbar mit der Kataraktzone bei schnell umlaufenden Drehrohren.

Der Reaktor kann indirekt über die Rohrwand oder direkt durch Heißgase oder durch Verbrennung von Gas im Reaktionsraum beheizt werden. Reaktionen können gesteuert werden, indem neben der Temperaturführung die gasförmigen Reaktionspartner an verschiedenen Stellen längs des Reaktionsrohres zugegeben werden. Bei Gas-Feststoff-Reaktionen (wie z.B. beim Aktivieren von kohlenstoffhaltigem Materialien [125]) geschieht dies vorzugsweise von unten, so dass die Gase in innigen Kontakt mit dem Feststoff in der entsprechenden Zone des Reaktionsraumes kommen.

Zur Durchführung homogener, das heißt in der Gasphase ablaufender Reaktionen, werden die gasförmigen Reaktionspartner von oben, das heißt in den Gasraum über dem Feststoff, eingebracht. Zwingend notwendig ist dies, um die Innenbeheizung des Reaktors durch Oxidation brennbarer Gase zu realisieren.

Die Zuführung des Feststoffes in den Apparat geschieht über ein geeignetes Dosiergerät (Dosierteller, Zellenrad u.s.w.), mit dem die Durchsatzleistung der Anlage eingestellt und geregelt werden kann. Für eine bestimmte geometrische Ausführung der Misch- und Transportwelle können die Feststoffverweilzeit und die Mischintensität, ferner die Kontaktzeit des Feststoffes an der beheizten (oder gekühlten) Reaktorwand durch den Feststoffdurchsatz, die Wellendrehzahl und die Neigung des Reaktionsrohres beeinflusst werden. Zum Beispiel lässt sich die Gesamtverweilzeit dadurch erhöhen (verringern), indem bei konstantem Durchsatz die Drehzahl der Welle vermindert (erhöht) wird. Darüber hinaus lässt sich die Verweilzeit des Feststoffes in den einzelnen Zonen des Reaktors durch Neigung des Rohres verändern. Eine Abwärtsneigung hat eine Zunahme des Füllungsgrades in Bewegungsrichtung, eine Aufwärtsneigung dagegen eine Abnahme zur Folge. Bei konstantem Durchsatz erhöht sich mit dem Füllungsgrad des Reaktionsrohres die Verweilzeit des Feststoffes. Mit der Neigung des Rohres verändert sich gleichzeitig der wirksame Anstellwinkel der Transport- und der Mischpaddel, so dass zusätzlich über eine solche Maßnahme Einfluss auf den Vermischungs- und Bewegungsablauf des Feststoffes genommen werden kann.

Als nachteilig bei der hier vorgestellten Reaktorvariante erweisen sich der begrenzte Füllungsgrad (maximal möglich sind 50%) sowie der Umstand, dass keine direkte Durchströmung der Partikelschicht erfolgt. Hohe Anforderungen an den Maschinenbau stellen die im Inneren des Reaktors befindlichen rotierenden Teile.

7.2 Modellierung des Partikeltransportes im Paddelwellenreaktor

Gemäß der oben vorgestellten Reaktorausführung sollen im Folgenden die Bewegung der Feststoffpartikel im Reaktor beschrieben und entsprechende Gleichungen aufgestellt werden. Dabei werden folgende Annahmen getroffen:

- Die Strömungsgeschwindigkeiten des Gases sind so niedrig, dass sie den Feststofftransport nicht beeinflussen (kein Impulsaustausch zwischen den Phasen),
- Die chemischen Reaktionen haben keinen Einfluss auf das Bewegungsverhalten des Feststoffes,
- Der Wärmeübergang Gas-Feststoff beeinflusst die Partikelbewegung nicht.

Eine niedrige Transportgeschwindigkeit wird erreicht, wenn jeweils nur ein Transportpaddel pro Segment vorgesehen wird. Nach Bild 76 ergibt sich die Zahl der Transportpaddel für eine vorgegebene Länge des Reaktors L_R zu:

$$z_{\rm TP} = \frac{L_{\rm R}}{s_{\rm eff}}$$
(54)

bzw. für eine weitere Verringerung der Transportgeschwindigkeit (eine Transportpaddel in jedem zweiten Segment)

$$z_{\rm TP} = \frac{1}{2} \cdot \frac{L_{\rm R}}{s_{\rm eff}}$$
(55)

mit der für den Partikeltransport effektiven Paddelbreite seff:

$$\mathbf{s}_{\text{eff}} = \mathbf{s} - \Delta \mathbf{s} \tag{56}$$

wobei s die Breite eines Segments ist. In der gewählten Ausführung überlappen sich die Paddel um die Strecke Δ s, was ein günstigeres Verweilzeitverhalten des Feststoffes zur Folge hat. Die geometrische Breite der Transportpaddel ergibt sich aus dem gewählten Neigungswinkel β zu

$$s' = \frac{s}{\cos \beta_{\rm P}} \tag{57}$$

Ist je Segment nur ein Transportpaddel vorhanden und wird vorausgesetzt, dass die im Segment befindliche Feststoffmenge während einer Umdrehung der Welle vollständig in das nächstfolgende Segment transportiert wird, dann gilt für die Verweilzeit des Feststoffes in einem Reaktor mit insgesamt z_{TP} Transportpaddel:

$$\tau_{s, th} = z_{TP} \left[1 - \frac{\alpha}{360} \right] n^{-1}$$
 (58)

Bei bekanntem Füllungsgrad ϕ befindet sich im Reaktor das Feststoffvolumen:

$$V_{s,R} = A_{f} \phi L_{R}$$
(59)

Die maximale Eintauchtiefe h_P der Paddel in den Feststoff kann bei Kenntnis von $V_{s,R}$ und damit $A_{s,R}$ bestimmt werden:

$$\mathbf{h}_{\mathsf{P}} = (\mathsf{R}_{\mathsf{R}} + \mathsf{r}_{\mathsf{R}}) \cdot (1 - \cos\frac{\omega}{2}) \tag{60}$$



Aus den Gleichungen (54), (57) und (59) folgt daraus für den stationären Zustand (Füllungsgrad zeitlich konstant) der theoretische Feststoffvolumendurchsatz:

$$\dot{V}_{s, th, PW} = A_f \phi s_{eff} n \left[1 - \frac{\alpha}{360} \right]^{-1}$$
 (61)

Im Vergleich dazu gilt für eine Förderschnecke (α =0):

$$\hat{V}_{s,th,FS} = A_f \phi h n \text{ mit } h = s_{eff}$$
 (62)

und somit gilt

$$\dot{V}_{s,th,PW} = \dot{V}_{s,th,FS} \left[1 - \frac{\alpha}{360} \right]^{-1}$$
(63)

Das bedeutet, dass bei gleicher Geometrie und gleichem Füllungsgrad φ im Paddelwellenreaktor ein größerer theoretischer Feststoffvolumendurchsatz erreicht wird als in der reinen Förderschnecke.

Bei bekannter Schüttdichte ρ_b ist der Massedurchsatz des Reaktors:

$$\dot{\mathbf{m}}_{\mathrm{s,th}} = \mathbf{A}_{\mathrm{f}} \, \boldsymbol{\varphi} \, \mathbf{s}_{\mathrm{eff}} \, \mathbf{n} \, \boldsymbol{\rho}_{\mathrm{b}} \left[1 - \frac{\alpha}{360} \right]^{-1}$$
(64)

Der sich tatsächlich einstellende Volumen- bzw. Massendurchsatz der Paddelwelle ist geringer, da sich - im Gegensatz zu einer Förderschnecke - keine Zwangsförderung erreichen lässt, d.h. nur ein Teil des im Segment befindlichen Feststoffes wird jeweils weitertransportiert. Der andere Teil weicht der Schubbewegung der Transportpaddel nach den Seiten hin aus bzw. fließt über die hintere Paddelkante (abhängig von Winkel β und Paddelform) zurück. Berücksichtigt man den geförderten Anteil formal durch einen Transportfaktor, dann gilt für das praktisch durchgesetzte Feststoffvolumen pro Zeiteinheit:

$$\dot{V}_{s} = \eta_{T} \dot{V}_{s, th}$$
(65)

Der Transportfaktor berechnet sich somit aus

$$\eta_{T} = \frac{\dot{V}_{s,prak}}{\dot{V}_{s,th}} bzw.$$
(66)

$$\eta_{\rm T} = \frac{\tau_{\rm th}}{\tau_{\rm prak}} \tag{67}$$

Der Transportfaktor η_T hängt von der Paddelgeometrie und vom Füllungsgrad sowie von den Fließeigenschaften des Feststoffes ab und kann nur durch Messung bestimmt werden. Begründet wird dies durch die Tatsache, dass die Bewegung der Feststoffpartikel durch viele Parameter beeinflusst wird, die einzeln nicht zu quantifizieren sind und daher in einer Größe - hier der Transportfaktor - zusammengefasst werden. Derartige die Bewegung beeinflussende Größen sind u.a. Reibungseinflüsse zwischen Partikel und Wand bzw. Paddel sowie der Partikel untereinander und Kollisionen zwischen den Partikeln. Daher ist es unmöglich, die Bewegungsgleichung der Partikel aus den unmittelbaren Krafteinwirkungen auf die Partikel aufzustellen. Zu ähnlichen

Aussagen kam MOLERUS [202] bei seinen Untersuchungen zu Transportprozessen in kontinuierlich betriebenen Apparaturen.

Bei einer Ausführung der Paddelwelle mit einer Einzugs- bzw. Austragswendel gilt:

$$\tau_{s, th}^{*} = \tau_{s, th} + \left(\frac{L_{E}}{h_{E}} + \frac{L_{A}}{h_{A}}\right) n^{-1}$$
 (68)

Die sich praktisch einstellenden mittleren Verweilzeiten ergeben sich aus den theoretischen Werten nach Beziehung (68) und dem als bekannt vorausgesetzten Transportfaktor:

$$\tau_{\rm s} = \frac{\tau_{\rm s, th}^*}{\eta_{\rm T}} \tag{69}$$

Die Relation setzt voraus, dass der aus der Momentenmethode erhaltene Verweilzeitmittelwert der für eine Kolbenströmung gültigen Verweilzeit entspricht:

$$\tau_{s} = \frac{V_{s,R}^{*}}{\dot{V}_{s}}$$
(70)

In $V_{S,R}^*$ sind die Feststoffvolumina in den beiden Transportschnecken miterfasst:

$$V_{s,R}^{*} = A_{f} \left(\varphi L_{R} + \varphi_{E} L_{E} + \varphi_{A} L_{A} \right)$$
(71)

Die unbekannten (fiktiven) Füllungsgrade der beiden Transportschnecken ϕ_E und ϕ_A lassen sich für den stationären Fall aufgrund der dann konstanten Volumendurchsätze von Paddelwelle und Transportschnecken mittels Beziehung (72) eliminieren:

$$\dot{V}_{s,th} \equiv A_f \phi_E h_E n = A_f \phi_A h_A n$$
(72)

Die praktische Verweilzeit wird berechnet aus dem Verhältnis von V_R / V_{prak} bzw. m_R / \dot{m}_{prak} .



Bild 77: Segmenteinteilung des betrachteten Reaktors

Für den Feststofftransport im Reaktor muss die Gültigkeit der Bilanzgleichungen gegeben sein. Unter stationären Betriebsbedingungen gilt demnach

$$\dot{V}_{Ein} = \dot{V}_{Aus}$$
 (Feststoffvolumen, Korngröße = const.) (73)

Maßgebend für den Transport ist das Feststoffvolumen. Wenn sich dieses reaktionsbedingt erhöht (Dilatation) oder vermindert (Kontraktion/Schrumpfung), dann gilt für die Volumenbilanz und stationären Betriebszustand

$$\dot{V}_{\text{Ein}} = \dot{V}_{\text{Aus}} + \dot{V}_{\text{Ein}} \cdot \Delta V_{\text{Schrumpfung,gesamt}}$$
(74)

bzw. für die Segmente gemäß Bild 77:

$$\dot{V}_{k} = \dot{V}_{k-1} \cdot (1 - \Delta v_{k}) \tag{75}$$

$$\dot{V}_{k+1} = \dot{V}_k \cdot (1 - \Delta v_{k+1}) \text{ usw.}$$
(76)

Für die Volumenschrumpfung des Einsatzstoffes (sulfoniertes Produkt SP) während der Pyrolyse zu Koks gilt:

absolut:

$$\Delta \mathsf{V} = \mathsf{V}_{\mathsf{SP}} - \mathsf{V}_{\mathsf{Koks}} = \frac{\mathsf{M}_{\mathsf{SP}}}{\rho_{\mathsf{Full},\mathsf{SP}}} - \frac{\mathsf{M}_{\mathsf{Koks}}}{\rho_{\mathsf{Full},\mathsf{Koks}}} = \frac{\mathsf{M}_{\mathsf{SP}}}{\rho_{\mathsf{Full},\mathsf{SP}}} - \mathsf{f}_{\mathsf{K}} \frac{\mathsf{M}_{\mathsf{SP}}}{\rho_{\mathsf{Full},\mathsf{Koks}}}$$
(77)

$$f_{\rm K} = \frac{m_{\rm Koks}}{m_{\rm SP}}$$
(78)

$$\Delta V = m_{SP} \left(\frac{1}{\rho_{F\ddot{u}II,SP}} - \frac{f_{K}}{\rho_{F\ddot{u}II,Koks}} \right)$$
(79)

relativ:

$$\Delta \mathbf{V} = \frac{\Delta \mathbf{V}}{\mathbf{V}_{\mathsf{SP}}} = 1 - f_{\mathsf{K}} \frac{\rho_{\mathsf{F}\ddot{\mathsf{u}}\mathsf{I},\mathsf{SP}}}{\rho_{\mathsf{F}\ddot{\mathsf{u}}\mathsf{I},\mathsf{Koks}}}$$
(80)

Damit ergibt sich für die Volumenströme aus dem 1. bis n-ten Segment:

$$\dot{V}_{1} = \dot{V}_{0}(1 - \Delta V_{1}) = \dot{V}_{0}f_{K,k1}\frac{\rho_{F\ddot{u}I,SP}}{\rho_{F\ddot{u}I,k1}}$$
(81)

bis

$$\dot{V}_{n} = \dot{V}_{n-1} (1 - \Delta v_{n}) = \dot{V}_{0} f_{K,kn} \frac{\rho_{F\ddot{u}II,SP}}{\rho_{F\ddot{u}II,kn}}$$
(82)

Ausgehend von der Reaktortransportgleichung (62) gilt für jedes Segment k:

$$\dot{\mathbf{V}}_{k} = \mathbf{A}_{f} \ \boldsymbol{\varphi}_{k} \ \mathbf{s}_{eff} \ \mathbf{n} \left[1 - \frac{\alpha}{360} \right]^{-1} \boldsymbol{\eta}_{\mathsf{T},k}$$
(83a)

$$\dot{V}_{k} = C\phi_{k}\eta_{T,k}$$
(83b)

$$\varphi_{k}\eta_{T,k} = \frac{\dot{V}_{SP}}{C} f_{K,k} \frac{\rho_{F\ddot{u}II,SP}}{\rho_{F\ddot{u}II,k}}$$
(84)

$$C = A_{f} s_{eff} n \left[1 - \frac{\alpha}{360} \right]^{-1}$$
(85)

Für das Volumen in jedem Segment k ist zu rechnen

$$V_{k} = V_{SP} f_{K,k} \frac{\rho_{Full,SP}}{\rho_{Full,k}}$$
(86)

Damit ergibt sich das gesamte Feststoffvolumen im Reaktor aus

$$V_{\mathsf{R}} = \sum_{k=1}^{n} V_{k} \tag{87}$$

Für die Verweilzeit gilt:

im k-ten Segment
$$au_{k} = \frac{V_{k}}{\dot{V}_{k,Aus}}$$
 (88)

$$\tau_{\mathsf{R}} = \frac{\mathsf{V}_{\mathsf{R}}}{\dot{\mathsf{V}}_{(\mathsf{k}=\mathsf{n}),\mathsf{Aus}}} \tag{89}$$

Bei Einsatz eines Materials mit auftretender Volumenschrumpfung nimmt in jedem Segment das Volumen ab. Dadurch verringern sich der Füllungsgrad, die Paddeleintauchtiefe und somit der Transportfaktor. Das transportierte Feststoffvolumen würde dadurch abnehmen. Dem steht entgegen, dass die Volumenstrombilanz (74) erfüllt sein muss, d.h. der Füllungsgrad (Paddeleintauchtiefe) wird gerade soweit ansteigen, dass diese Bedingung erfüllt wird. Es tritt eine (selbstregulierende) Vergleichmäßigung des Füllungsgrades ein.

7.3 Versuche zur Validierung des Modells

7.3.1 Versuchseinrichtung

Zur Überprüfung der Modellvorstellungen zum Partikeltransport und zur Ermittlung des Einflusses der geometrischen Gestaltung der Paddelwelle auf das Transport- (Bewegungs-) - und Verweilzeitverhalten des Feststoffes wurden zunächst Versuche mit einem Modellreaktor aus Plexiglas unter Umgebungsbedingungen durchgeführt.

Der Innendurchmesser des Reaktor- (Plexiglas-) rohres beträgt 80mm (Kleinmodell), der der Paddelwellenachse 42mm. Der paddelbesetzte Teil der Welle erstreckte sich über eine Länge von 900 mm. Auf der Paddelwelle befinden sich, auf vier Seiten verteilt, insgesamt 60 Paddel. Die Breite der Paddel betrug jeweils 40 mm, die Länge ca.19 mm.

Weitere zu untersuchende Einflussgrößen waren neben der Drehzahl der Paddelwelle auch der Füllungsgrad des Reaktors.

Ein wesentlicher und für die Beurteilung des Reaktorverhaltens zwingend erforderlicher Punkt ist das Verweilzeitverhalten des Feststoffes im Reaktionsraum. Dadurch machten sich Verweilzeitmessungen erforderlich

7.3.2 Versuchsplanung/Versuchsdurchführung

Der Einfluss der Paddelanordnung wurde durch die in Tabelle 40 aufgeführten Varianten zur Paddelanordnung untersucht.

| Paddelstellung | Anordnung (Schema) | Ergebnisse |
|------------------|--|--|
| Variante A1 - | | Enges Verweilzeitspektrum – |
| Variante A2 - | | Erhöhung der Verweilzeit _Füllungsgrad im hinteren Reaktordrittel zu niedrig |
| Variante B | Reaktor nach unten geneigt | Verweilzeit geht erheblich zurück |
| - | | _ |
| Variante C | | Sehr hohe Verweilzeiten Sehr breites Verweilzeitspektrum |
| Variante D | | Erhöhung der Verweilzeit |
| | | Enges Verweilzeitspektrum Gleichmäßiger Füllungsgrad, im hinteren Reaktordrittel leicht erhöhter Füllungsgrad |
| Variante E | Sperrscheibe (Öffnungsspalt= 3·d _{Partikel}) | Material staut sich vor |
| | | Sperrscheide auf Ungleichmäßiger Austrag Breites Verweilzeitspektrum |
| Variante E1 | Öffnungsspalt 25% Reaktorquerschnitt | Keine Unterschiede zu |
| | | Variante D |

Tabelle 40: Übersicht der untersuchten Paddelwellenvarianten

Erste Untersuchungen wurden mit der Paddelanordnung gemäß Variante A1 durchgeführt. Im Ergebnis zeigte sich, dass sehr enge Verweilzeitspektren für die Bewegung des Feststoffes ermittelt werden konnten. Für die mittleren Verweilzeiten ergaben sich Werte bis zu 90 Minuten. Dieser Wert ist für die Realisierung eines Pyrolyseprozesses durchaus ausreichend. Für die Realisierung einer kombinierten Pyrolyse und Aktivierung sind allerdings erheblich höhere Verweilzeiten (mehrere Stunden) erforderlich. Aus diesem Grunde wurden weitere Versuche mit veränderten Paddelanordnungen durchgeführt. Ziel war es, unter sonst gleichen Bedingungen (Drehzahl, Feststoffdurchsatz, Füllungsgrad) die mittlere Verweilzeit bei einem gleichbleibenden engen Verweilzeitspektrum zu erhöhen.

Im Ergebnis der Untersuchung oben aufgeführter Varianten erwies sich dafür die gewählte Paddelstellung D als die geeignetste. Der Unterschied zur Paddelvariante A1 besteht darin, dass die Anzahl der Transportpaddel um die Hälfte reduziert wurde. Aus Gründen der Übersichtlichkeit

wird an dieser Stelle auf die ausführliche Darstellung der Versuchsergebnisse mit der Paddelvariante A1 verzichtet. Die nachfolgend dargestellten Zusammenhänge für die Anordnung nach Variante D gelten prinzipiell auch für die Variante A1. Es ergeben sich lediglich andere Werte für den Transportfaktor. An entsprechender Stelle werden diese im Vergleich dargestellt.

Die Modellversuche wurden so durchgeführt, dass einerseits die Drehzahl der Welle, andererseits die Feststoffzugabemenge variiert wurde. Dabei wurden bei jeder gewählten Drehzahl Versuche bei mindestens drei verschiedenen Füllungsgraden absolviert. Als Modellsubstanz dienten Polystyrolkügelchen, die bezüglich der Korngröße und der Rohdichte mit dem Einsatzstoff für die Pyrolyse/Aktivierung (sulfoniertes Copolymer bzw. Ionenaustauscherharz) vergleichbar sind.

Zur Bestimmung des Zusammenhanges zwischen Paddelanordnung, Drehzahl der Welle, Füllungsgrad im Reaktor und Verweilzeit der Materialien im Reaktionsrohr, sowie zur Ermittlung des Transportfaktors und für die Charakterisierung des Verweilzeitverhaltens wurden Verweilzeitmessungen durchgeführt. Zwischen dem Verweilzeitverhalten und der Durchmischung der Phasen besteht ein enger Zusammenhang. Mit Hilfe von Verweilzeituntersuchungen können wichtige verfahrenstechnische Parameter ermittelt werden, s.u.a. [203]

- Strömungsgeschwindigkeit und Aufenthaltszeiten
- Makroskopisches Strömungsverhalten
- Kennwerte von Modellen

Unter den zahlreichen Methoden und Verfahren der Ermittlung von Verweilzeitverteilungen hat sich die instationäre Testmethode als geeignet erwiesen. Dabei wird ein beliebiges Testsignal am Eingang des Systems erzeugt und die Signalantwortfunktion am Ausgang registriert. Damit kann neben der Untersuchung der Durchmischung mit Hilfe von Verweilzeitmodellen auch die mittlere Verweilzeit, die Strömungsgeschwindigkeit, der Holdup und Strömungsanomalien (Toträume, Kurzschlussströmungen usw.) bestimmt werden.

Im untersuchten Fall wurde die Verweilzeitverteilung durch Auswertung einer Stoßmarkierung ermittelt. Das heißt, dass die gesamte Tracermenge zum Zeitpunkt t=0 innerhalb eines sehr kurzen Zeitintervalls (hier Δ t<2 sec.) am Eingang in den Volumenstrom zu geben ist. Am Ausgang des Systems wird das Austragen des Tracers registriert und als Zeitfunktion ermittelt.

Als Tracerkomponente kamen schwarz eingefärbte Polystyrolkügelchen zum Einsatz. Diese wiesen einen geringfügig größeren Korndurchmesser als die weißen Kügelchen auf und konnten leicht durch Siebung abgetrennt werden. Dabei erfüllten sie die Anforderungen, die an einen Markierungsstoff für die Verweilzeitanalyse gestellt werden. Als Anforderungen sind hierbei zu nennen:

- Gleiche physikalische Eigenschaften von Tracer und Stoffstrom,
- gute Vermischung zwischen Tracer und Stoffstrom,
- keine Teilnahme an chemischer Reaktion,
- keine Störung des stationären Betriebszustandes,
- Tracerkonzentration als Funktion der Zeit kontinuierlich messbar.

Aus den Messwerten (ausgetragene Tracermenge je Zeit) wurden nach der Momentenmethode [203 bis 206] die mittlere Verweilzeit (1. Anfangsmoment), die Standardabweichung (Breite der Verweilzeitverteilung; 2. Zentralmoment) der Schiefeindex (Asymmetrie der Verweilzeitverteilung, 3. Moment) und der Exzess (Überhöhung der Kurve, 4. Moment) bestimmt. Da die Verweilzeitkurve nie vollständig erfasst wurde, kann die Anwendung der Momentenmethode nur dazu dienen, die beschreibenden Kenngrößen aus dem Anfangs- bzw. Zentralmomenten abzuschätzen. Das 3. Moment charakterisiert dabei die Abweichung der ermittelten Verweilzeitverteilung von der Gauß'schen Normalverteilung (β =0 für symmetrische Kurven). Das 4. Moment beschreibt die Überhöhung der Kurve bezüglich der Normalverteilung (ϵ =0). Das 3. und 4. Moment sind allerdings nur begrenzt anwendbar, da sie die vollständige Erfassung der gesamten zugegebenen Tracermenge erfordern. Dies konnte im vorliegenden Fall nicht realisiert werden, da dies unverhältnismäßig lange Versuchszeiten erfordert hätte. Für eine grobe Abschätzung sind diese Kennwerte unter diesen Bedingungen dennoch nutzbar.

Die Berechnungsgleichungen für die einzelnen Momente sind in Tabelle 41 zusammengefasst:

| Moment | Aussage | Berechnungsgleichung | GlgNr. |
|------------------|---|---|--------|
| 1. Anfangsmoment | Mittlere Verweilzeit | $\tau = \frac{\sum_{i} (t_{mi} \cdot p_{mi}) \Delta t}{\sum_{i} p_{mi} \cdot \Delta t} = \mu_{1}^{'}$ | 90 |
| 2. Zentralmoment | Streuung um Mittelwert (Varianz) | $S^{2} = \frac{\sum_{i} (t_{mi} - \tau)^{2} \cdot p_{mi} \cdot \Delta t}{\sum_{i} p_{mi} \cdot \Delta t} = \mu_{2}$ | 91 |
| | | Kontrollrechnung: $\mu_{2} = \mu'_{2} - (\mu'_{1})^{2}$ $\sum t_{mi}^{2} \cdot p_{mi} \cdot \Delta t$ | 92 |
| | | $\mu'_{2} = \frac{\sum_{i}^{i} p_{mi} \cdot \Delta t}{\sum_{i}^{i} p_{mi} \cdot \Delta t}$ | 93 |
| 3. Moment | Schiefe der Verteilung | $\beta_1 = \frac{\mu_3}{\mu_2^{3/2}}$ | 94 |
| | | $\mu_{3} = \frac{\sum_{i} (t_{mi} - \tau)^{\circ} \cdot p_{mi} \cdot \Delta t}{\sum_{i} p_{mi} \cdot \Delta t}$ | 95 |
| 4. Moment | Exzess (Überhöhung) der Verteilungskurve | $\epsilon = \frac{\mu_4}{\mu_3^2} - 3$ | 96 |
| | | $\mu_{4} = \frac{\displaystyle\sum_{i} (t_{mi} - \tau)^{4} \cdot p_{mi} \cdot \Delta t}{\displaystyle\sum p_{mi} \cdot \Delta t}$ | |
| | | i | 97 |

Tabelle 41: Berechnungsgleichungen für Momente aus Verweilzeitmessungen [203 bis 206, 210]

Die mittlere Verweilzeit der Feststoffpartikel wurde zusätzlich über den Quotienten aus der im Reaktor akkumulierten Feststoffmenge und dem sich einstellenden Mengendurchsatz bei stationären Betriebszustand bestimmt.

$$\tau = \frac{m_{st.,R}}{\dot{m}_{st.}} = \frac{V_{st.,R}}{\dot{V}_{st.}}$$
(98)

Für bestimmte Fälle können charakteristische Kenngrößen von Strömungsmodellen (Zellenmodell, Dispersionsmodell) aus den Kennwerten der Verweilzeitmessung abgeschätzt werden. Der axiale Dispersionskoeffizient erfasst die Effekte, die Abweichungen von einer gleichmäßigen Strömungsfront verursachen. Solche Effekte können zum Beispiel durch Reibung oder durch Behinderung der Teilchenbewegung durch Einbauten o.ä. auftreten. Der axiale Dispersionskoeffizient wird als ortsunabhängig, d.h. im ganzen Reaktionsraum als konstant, betrachtet.

Im Folgenden soll auf das einparametrische Zellen- bzw. Dispersionsmodell und deren Anwendung für den vorliegenden Fall eingegangen werden

Zellenmodell

Beim Zellenmodell wird davon ausgegangen, dass alle Zellen gleich groß sind und jeweils nur einen Ein- und Ausgang besitzen. Diese werden von den Partikeln nur einmal passiert (Bild 78a).



Dies bedeutet, dass zwischen benachbarten Zellen keine Rückvermischung sowie zwischen beliebigen Zellen keine äußere Rezirkulation besteht. In den einzelnen Zellen soll vollständige konvektive Durchmischung herrschen und sich kein Konzentrationsgradient ausbilden [207].

Die Anzahl der Zellen bestimmt die Form der Verweilzeitverteilung. Je größer die Anzahl der Zellen desto enger wird die Verweilzeitverteilung [208].

Für das Modell der Reihenschaltung von gleich großen Zellen ohne inneren und äußeren Rückfluss gibt es für durchströmte Apparate endlicher Größe zwei typische Grenzfälle:

- (1) vollkommene Durchmischung für N=1 und
- (2) reine Pfropfenströmung für $N \rightarrow \infty$

Die Durchmischungscharakteristik verfahrenstechnischer Apparate liegt in der Regel zwischen diesen Grenzfällen [207].

Zur Abschätzung des Anpassungsparameters N dient das 2.Zentralmoment. Es gilt:

$$N \approx \frac{1}{\mu_2} (\dot{\mu_1})^2$$
 (99)

Dispersionsmodell

Dem eindimensionalen Dispersionsmodell liegt die Vorstellung zugrunde, dass dem konvektiven axialen Transport, charakterisiert durch eine mittlere axiale Transportgeschwindigkeit, eine

Mischbewegung, charakterisiert durch den axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax}, überlagert ist. Der Durchmischungszustand lässt sich durch die dimensionslose Bodensteinzahl Bo beschreiben, deren Zahlenwert das Verweilzeitverhalten charakterisiert [208]. Es lassen sich folgende Grenzfälle formulieren:

- (1) vollkommene Durchmischung (idealer Rührkessel) für Bo=0 und
- (2) reine, ideale Pfropfenströmung für Bo $\rightarrow \infty$

Die Bodensteinzahl ist definiert über die Beziehung

$$Bo = \frac{u \cdot L}{D_{ax}}$$
(100)

Wobei L die charakteristische Länge des Reaktors darstellt.

Die Bo-Zahl beschreibt das Verhältnis von Konvektionsstrom zu axialem Dispersionsstrom. Je größer die Bodensteinzahl, desto kleiner ist der axiale Dispersionskoeffizient und umso enger die Verweilzeitverteilung [205].

Beim Dispersionsmodell unterscheidet man drei Zustände (Bild 78b)



Bild 78b: Schema der Dispersionsmodelle

Im vorliegenden Fall handelt es sich um ein geschlossenes bzw. näherungsweise um ein halboffenes System. Die Annahme eines halboffenen Systems ist insofern gerechtfertigt, da der Tracer nicht unmittelbar am Reaktoranfang zugegeben wird. Die Partikel können sich somit in alle Richtungen bewegen. Am Reaktoraustritt trifft dies allerdings nicht mehr zu, da die Partikel nach Verlassen des Reaktionsraumes nicht mehr zurückgelangen können. Für den Fall des geschlossenen Systems existiert keine analytische Lösung zur Bestimmung der Antwortfunktion.

Im Bereich kleiner Bodensteinzahlen empfiehlt es sich auf das Zellenmodell zurückzugreifen. Als Grenze zwischen dem Verweilzeitverhalten einer Rohrströmung (Dispersionsmodell) und dem Rührkesselverhalten (Zellenmodell) wird in der Praxis Bo=7 angegeben [205].

Für den Anpassungsparameter Bo-Zahl gilt folgende Abschätzung:

Bo
$$\approx \frac{2}{\mu_2} (\mu'_1)^2$$
 bzw. N $\approx \frac{1}{2} \cdot Bo$ (101)

Zunächst wurde die Drehzahl der Paddelwelle eingestellt und danach die gewünschte Feststoffdosiermenge zugegeben. Nach Einstellung des stationären Betriebszustandes ($\dot{m}_{Ein} = \dot{m}_{Aus} = const.$) wurde am Einlauf die entsprechende Tracermenge in Form einer Stoßmarkierung (annähernd Dirac-Impuls) zugegeben. Da technisch die Indikatorzugabe in einer endlichen Zeit T_d erfolgt, kann die Forderung einer Delta-Funktion nicht erfüllt werden. Nach PIPPEL [204] ist der dadurch auftretende relative Fehler zu vernachlässigen, da der Gesamtvorgang entsprechend länger dauert als die Indikatorzugabe. Für die Abschätzung des relativen Fehlers gilt:

$$\frac{\Delta E_{\rm B}(t)}{E(t)} = \frac{1}{2} \frac{T_{\rm d}}{E(t)}$$
(102)

Für einen Wert T_d von 2 s und einer erwarteten mittleren Verweilzeit von 60 min ist der relative Fehler sehr klein und damit zu vernachlässigen.

Das Transport- und Vermischungsverhalten wurde visuell durch die Plexiglaswand des Reaktors beobachtet. Kurz vor Ankunft der ersten Tracerpartikel am Auslauf erfolgte der Start der kontinuierlichen Probenahme. Dazu wurde das ausgetragenen Material in jeweils gleichen Zeitintervallen aufgefangen und der Anteil Tracer je Probe mittels Siebung ermittelt. Die Probenahme wurde beendet, nachdem der Anteil Tracer je Probe mindestens einen Wert von <1% erreicht hatte und zu diesem Zeitpunkt der Gesamtanteil des ausgetragenen gegenüber dem eingebrachten Tracer >99% betrug. Anschließend wurden die Feststoffdosierung und die Paddelwellendrehung gleichzeitig gestoppt. Somit konnte die Feststoffmenge ermittelt werden, die unter stationären Bedingungen im Reaktor vorhanden ist.

7.3.3 Versuchsauswertung

Neben den bei den Versuchen direkt gewonnenen Werten wie

- Volumen- und Mengendurchsatz bei stationärem Betrieb (V_{prak};m_{prak})
- Volumen und Menge an Einsatzgut (V_R, m_R) im Reaktor und
- Füllungsgrad (φ)

wurden aus den Messwerten berechnet:

- die theoretische Verweilzeit τ_{theo.}
- der theoretische Volumendurchsatz \dot{V}_{theo}
- der Transportfaktor η_T
- die maximale Eintauchtiefe der Paddel in den Feststoff h_P

Bei Apparaten, in denen die mischende Bewegung durch drehende Elemente erzeugt wird, ist die Froude-Zahl (das Verhältnis von Fliehkraft zu Schwerkraft) eine entscheidende charakterisierende Größe. Für die Froude–Zahl gilt die Beziehung [199]

$$Fr = \frac{R \cdot \omega^2}{g} mit$$
 (103)

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot \mathbf{n} \tag{104}$$

Die Froude-Zahl stellt hier eine dimensionslose Kreisfrequenz dar. In ihr kommt keine Stoffeigenschaft vor. Daher ist sie nur geeignet, unterschiedliche Betriebszustände eines Apparates zu vergleichen, sie beschreibt keinen Strömungszustand [209]

Für die kritische Drehzahl eines Mischers gilt [199]

$$n_{kr} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{R}}$$
(105)

Bei n_{kr} befinden sich Schwer- und Zentrifugalkraft gerade im Gleichgewicht, für den Übergang zur Kataraktbewegung ist eine Drehzahl nahe n_{kr} erforderlich. Wird die kritische Drehzahl erreicht bzw. überschritten, kommt es durch die Wirkung der Zentrifugalkraft zur Mitnahme des Feststoffes am Reaktormantel und ein Abwerfen tritt nicht mehr auf. Da für den vorliegenden Fall eine Kataraktbewegung erwünscht ist (intensiver Gas-Feststoff-Kontakt), müssten bei Verwendung eines Drehrohres hohe Drehzahlen realisiert werden, die aber unterhalb n_{kr} liegen. Durch die Variante des Paddelwellenreaktors wird diese intensive Kontaktierung bereits bei geringen Drehzahlen erreicht, denn das Gut wird durch die Paddel ständig im Sinne einer Kataraktwirkung bewegt.

Für die Berechnung der charakteristischen Kenngrößen Bodensteinzahl und Zellenzahl werden in der Literatur vielfältige Bestimmungs- und Berechnungsverfahren angegeben [203 bis 206]. Im vorliegenden Fall wurde auf die in Glg. (101) angegebenen Näherungslösungen zurückgegriffen Eine weitere Methode zum Bestimmen der Bo-Zahl ist die Nutzung eines grafischen Verfahrens. Dazu wird in der Verweilzeitsummenkurve im Punkt t/ τ =1 die Steigung ermittelt. Diese ist mit der Bodensteinzahl über die Beziehung [205]

$$\tan \alpha = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Bo}{\pi}}$$
(106)

verknüpft. Durch Anlegen der Tangente an die Verweilzeit-Summenkurve an der o.g. Stelle lässt sich somit D_{ax} und Bo bestimmen. Dieses Verfahren wurde im vorliegenden Fall für Kontrollzwecke genutzt.

Darüber hinaus gibt es zahlreiche weitere grafische, grafisch-analytische und rein analytische Verfahren, über die mit mehr oder weniger Aufwand und Genauigkeit die Parameterwerte bestimmt werden können. Für eine Näherungslösung, wie im vorliegenden Fall erforderlich, sind aber die gewählten Varianten ausreichend.

Die Intensitätsfunktion zum Nachweis von Strömungsanomalien ist aus der Statistik übernommen. Man unterscheidet zwei typische Formen [203]

- (1) Die Intensitätsfunktion fällt ab <u>bevor</u> die mittlere Verweilzeit erreicht wird. Dies ist auf Kurzschluss- oder Bypassströme zurückzuführen.
- (2) Die Intensitätsfunktion fällt ab <u>nachdem</u> die mittlere Verweilzeit erreicht wird. In diesem Fall liegt die Ursache in vorhandenen Toträumen.

Die Intensitätsfunktion berechnet sich aus

$$\lambda(t) = \frac{\mathsf{E}(t)}{1 - \mathsf{F}(t)} \tag{107}$$

oder

$$\lambda(\Theta) = \frac{\mathsf{E}(\Theta)}{1 - \mathsf{F}(\Theta)} = \frac{\mathsf{E}(t) \cdot \mu_1}{\mathsf{F}_{\infty} - \mathsf{F}(t)}$$
(108)

Zur weiteren Charakterisierung der Verweilzeitverteilung erfolgt die Anpassung der gemessenen Werte an ein entsprechendes Verweilzeitmodell. Im vorliegenden Fall wird dabei auf das jeweils einparametrische Zellen- bzw. Dispersionsmodell zurückgegriffen. Nach BAERNS [206] nehmen die Abweichungen zwischen geschlossenen und offenen Systemen bezüglich der Varianzen bei gleichen Bo-Zahlen mit steigenden Werten für Bo ab. Bei Bo=50 beträgt der Fehler maximal 8%. Da im untersuchten Fall die ermittelten Bo-Zahlen alle in diesem Bereich liegen, ist der Fehler für eine Abschätzung zu vernachlässigen und demzufolge die Gleichung zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung des offenen Systems anwendbar. Es gilt dabei:

$$E(\Theta) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{BO}{\pi \cdot \Theta}} \cdot \exp\left[-BO \frac{(1-\Theta)^2}{4\Theta}\right]$$
 für das Dispersionsmodell und (109)

$$\mathsf{E}(\Theta) = \frac{\mathsf{N}(\mathsf{N} \cdot \Theta)^{\mathsf{N}-1}}{(\mathsf{N}-1)!} \cdot \exp(-\mathsf{N} \cdot \Theta) \qquad \text{für das Zellenmodell.}$$
(110)

Die obige Gleichung gilt nur für ganzzahlige Zellenzahlen. Eine Erweiterung [210] ist erforderlich. Hierfür wird die Fakultät (N-1)! durch die Gammafunktion ersetzt:

Aus dem Vergleich der Kurvenverläufe für die gemessenen und die berechneten Werte kann abgeleitet werden, ob das gewählte Modell das reale Verhalten hinreichend genau beschreibt. Hilfreich ist dabei auch die Angabe des Restfehlersummenquadrates, welches möglichst klein sein soll.

Im Anhang der Arbeit ist anhand eines Fallbeispieles die Vorgehensweise bei der Auswertung der Verweilzeitmessung erläutert.

Im Einzelnen wurden Versuche bei Paddelwellendrehzahlen von 0,5; 1 und 2 min⁻¹ durchgeführt. Die konkret eingestellten Parameter sowie die gemessenen Werte sind der Übersicht in Tabelle 42 zu entnehmen.

Die Paddeleintauchtiefe, der Füllungsgrad und der Transportfaktor wurden nach den Gleichungen (60,61,66,67) berechnet.

Die kritische Drehzahl beträgt für die gewählte Reaktorausführung nach Gleichung (105) 150 min⁻¹. Dann gilt für die untersuchten Paddelwellendrehzahlen

$$0.5 \text{ min}^{-1} \rightarrow n/n_{kr} = 0.0033$$

 $1,0 \text{ min}^{-1} \rightarrow n/n_{kr} = 0,0066$

 $2,0 \text{ min}^{-1} \rightarrow n/n_{kr} = 0,013$

Anlagenbedingt konnte das Verhältnis von n/n_{kr}=1 nicht untersucht werden.

| VersNr. | Drehzahl | Neigung | Paddel- | Fgrad | Durchsatz | bei stat. Bed | |
|---|---|--|---|--|--|--|--|
| | . 1 | Reaktor | stellung | | | | |
| | min" | 0 | | % | g/h | cm³/h | |
| VKM-13 | 0,5 | 0 | D | 15,2 | 58 | 93 | |
| VKM-14 | 0,5 | 0 | D | 23,3 | 118 | 189 | |
| VKM-15 | 0,5 | 0 | D | 33,5 | 235 | 377 | |
| VKM-12 | 1 | 0 | D | 10,1 | 59 | 95 | |
| VKM-09 | 1 | 0 | D | 16,8 | 123 | 197 | |
| VKM-08 | 1 | 0 | D | 22,9 | 247 | 396 | |
| VKM-18 | 1 | 0 | D | 32,8 | 464 | 744 | |
| VKM-19 | 2 | 0 | D | 9,4 | 116 | 186 | |
| VKM-16 | 2 | 0 | D | 15,4 | 243 | 389 | |
| VKM-17 | 2 | 0 | D | 21,7 | 468 | 750 | |
| VKM-20 | 2 | 0 | D | 29,1 | 834 | 1337 | |
| | | | | , | | | |
| VersNr. | Drehzahl | Feststoff i | m Reaktor | Mittlere Ve | erweilzeit | Eintauchtiefe | Transport- |
| VersNr. | Drehzahl | Feststoff i | m Reaktor | Mittlere Ve gemessen ¹ | erweilzeit berechnet ² | Eintauchtiefe der Paddel | Transport- faktor |
| VersNr. | Drehzahl <i>min</i> ⁻¹ | Feststoff i g | m Reaktor cm³ | Mittlere Ve gemessen ¹ <i>min</i> | erweilzeit berechnet ² <i>min</i> | Eintauchtiefe der Paddel <i>cm</i> | Transport- faktor |
| VersNr. VKM-13 | Drehzahl <i>min</i> ⁻¹ 0,5 | Feststoff i g 398 | m Reaktor cm ³ 638 | Mittlere Ve gemessen ¹ <i>min</i> 344 | berechnet ² <i>min</i> 412 | Eintauchtiefe der Paddel <i>cm</i> 1,34 | Transport- faktor 0,14 |
| VersNr. VKM-13 VKM-14 | Drehzahl <i>min⁻¹</i> 0,5 0,5 | Feststoff i <i>g</i> 398 610 | m Reaktor <i>cm</i> ³ 638 978 | Mittlere Ve gemessen ¹ min 344 217 | berechnet ² <i>min</i> 412 310 | Eintauchtiefe der Paddel <i>cm</i> 1,34 1,81 | Transport- faktor 0,14 0,20 |
| VersNr. VKM-13 VKM-14 VKM-15 | Drehzahl <i>min</i> ⁻¹ 0,5 0,5 0,5 | Feststoff i g 398 610 877 | m Reaktor <i>cm</i> ³ 638 978 1405 | Mittlere Ve gemessen ¹ min 344 217 166 | berechnet ² min 412 310 224 | Eintauchtiefe der Paddel <i>cm</i> 1,34 1,81 2,34 | Transport- faktor 0,14 0,20 0,26 |
| VersNr. VKM-13 VKM-14 VKM-15 VKM-12 | Drehzahl <i>min⁻¹</i> 0,5 0,5 0,5 1 | Feststoff i g 398 610 877 263 | m Reaktor cm ³ 638 978 1405 421 | Mittlere Ve gemessen ¹ min 344 217 166 254 | berechnet ² min 412 310 224 267 | Eintauchtiefe der Paddel <i>cm</i> 1,34 1,81 2,34 1,01 | Transport- faktor 0,14 0,20 0,26 0,10 |
| VersNr. VKM-13 VKM-14 VKM-15 VKM-12 VKM-09 | Drehzahl <i>min⁻¹</i> 0,5 0,5 0,5 1 1 | Feststoff i g 398 610 877 263 439 | m Reaktor cm ³ 638 978 1405 421 704 | Mittlere Ve gemessen ¹ min 344 217 166 254 193 | rweilzeit berechnet ² min 412 310 224 267 214 | Eintauchtiefe der Paddel <i>cm</i> 1,34 1,81 2,34 1,01 1,44 | Transport- faktor 0,14 0,20 0,26 0,10 0,15 |
| VersNr. VKM-13 VKM-14 VKM-15 VKM-12 VKM-09 VKM-08 | Drehzahl <i>min</i> ⁻¹ 0,5 0,5 0,5 1 1 1 | Feststoff i g 398 610 877 263 439 518 | m Reaktor cm ³ 638 978 1405 421 704 830 | Mittlere Ve gemessen ¹ 344 217 166 254 193 115 | erweilzeit berechnet ² min 412 310 224 267 214 145 | Eintauchtiefe der Paddel <i>cm</i> 1,34 1,81 2,34 1,01 1,44 1,61 | Transport- faktor 0,14 0,20 0,26 0,10 0,15 0,19 |
| VersNr. VKM-13 VKM-14 VKM-15 VKM-12 VKM-09 VKM-08 VKM-18 | Drehzahl <i>min</i> ⁻¹ 0,5 0,5 0,5 1 1 1 1 1 | Feststoff i g 398 610 877 263 439 518 859 | m Reaktor <u>cm</u> ³ <u>638</u> 978 1405 421 704 830 1377 | Mittlere Ve gemessen ¹ 344 217 166 254 193 115 86 | erweilzeit berechnet ² min 412 310 224 267 214 145 111 | Eintauchtiefe der Paddel <i>cm</i> 1,34 1,81 2,34 1,01 1,44 1,61 2,30 | Transport- faktor 0,14 0,20 0,26 0,10 0,15 0,19 0,25 |
| VersNr. VKM-13 VKM-14 VKM-15 VKM-12 VKM-09 VKM-08 VKM-18 VKM-19 | Drehzahl <i>min</i> ⁻¹ 0,5 0,5 1 1 1 1 2 | Feststoff i g 398 610 877 263 439 518 859 246 | m Reaktor <u>cm</u> ³ 638 978 1405 421 704 830 1377 394 | Mittlere Ve gemessen ¹ min 344 217 166 254 193 115 86 102 | erweilzeit berechnet ² min 412 310 224 267 214 145 111 126 | Eintauchtiefe der Paddel <i>cm</i> 1,34 1,81 2,34 1,01 1,44 1,61 2,30 0,96 | Transport- faktor 0,14 0,20 0,26 0,10 0,15 0,19 0,25 0,09 |
| VersNr. VKM-13 VKM-14 VKM-15 VKM-12 VKM-09 VKM-08 VKM-18 VKM-19 VKM-16 | Drehzahl <i>min</i> ⁻¹ 0,5 0,5 1 1 1 1 2 2 | Feststoff i g 398 610 877 263 439 518 859 246 402 | m Reaktor <u>cm³</u> 638 978 1405 421 704 830 1377 394 644 | Mittlere Ve gemessen ¹ min 344 217 166 254 193 115 86 102 86 | rweilzeit berechnet ² min 412 310 224 267 214 145 111 126 99 | Eintauchtiefe der Paddel <i>cm</i> 1,34 1,81 2,34 1,01 1,44 1,61 2,30 0,96 1,35 | Transport- faktor 0,14 0,20 0,26 0,10 0,15 0,19 0,25 0,09 0,14 |
| VersNr. VKM-13 VKM-14 VKM-15 VKM-12 VKM-09 VKM-08 VKM-18 VKM-18 VKM-16 VKM-17 | Drehzahl <i>min</i> ⁻¹ 0,5 0,5 1 1 1 1 2 2 2 | Feststoff i g 398 610 877 263 439 518 859 246 402 567 | m Reaktor <u>cm</u> ³ 638 978 1405 421 704 830 1377 394 644 909 | Mittlere Ve gemessen ¹ min 344 217 166 254 193 115 86 102 86 59 | rweilzeit berechnet ² min 412 310 224 267 214 145 111 126 99 73 | Eintauchtiefe der Paddel <i>cm</i> 1,34 1,81 2,34 1,01 1,44 1,61 2,30 0,96 1,35 1,72 | Transport- faktor 0,14 0,20 0,26 0,10 0,15 0,19 0,25 0,09 0,14 0,19 |

Tabelle 42: Ergebnisse der Versuche mit dem Kleinmodell (D=80mm)

¹gemessen mittels Momentenmethode

² berechnet nach Glg. (93)

7.3.3.1 Abhängigkeit des Volumendurchsatzes und der mittleren Verweilzeit von Drehzahl und Füllungsgrad

Aus den gemessenen Werten wurde zunächst für verschiedene Drehzahlen die sich einstellende mittlere Partikelverweilzeit bzw. der bei stationärem Zustand gemessene Volumendurchsatz über dem Füllungsgrad abgetragen. Die sich ergebenden Kurven sind den Bildern 79 und 80 zu entnehmen.

Die Messwerte zeigen, jeweils für eine gewählte Drehzahl, einen funktionalen Zusammenhang, der durch einen hohen Wert des Bestimmtheitsmaßes (> 0,97) gesichert ist. Basierend auf den ermittelten Zusammenhängen wurden für jede Drehzahl und verschiedene Füllungsgrade (10, 15, 20 und 30%) die entsprechenden Partikelverweilzeiten und Volumendurchsätze berechnet. Daraufhin ergaben sich die Darstellungen in den Bildern 81 und 82.







keit von Paddelwellendrehzahl und Reaktorfüllungsgrad







Reaktorfüllungsgrad

Deutlich erkennbar ist die lineare Abhängigkeit der sich einstellenden Volumendurchsätze von der Drehzahl. Dies bestätigt den bereits beim Vergleich der theoretischen Volumendurchsätze erkannten Zusammenhang, wenn auch die theoretischen Werte absolut gesehen deutlich höher liegen als die experimentell ermittelten Werte. Hinsichtlich der Partikelverweilzeit und der Drehzahl der Paddelwelle ergibt sich ein Zusammenhang, der durch eine Potenzfunktion beschrieben werden kann.

Wie der Tabelle 43 zu entnehmen ist, ergeben gleiche Füllungsgrade unabhängig von der gewählten Drehzahl gleiche Transportfaktoren. Dabei führen die beiden unterschiedlichen Berechnungswege (Bestimmung über Verweilzeitmessung bzw. Volumendurchsatzmessung) zu gleichen Transportfaktoren.

| Paddelvariante D | | | | | | | | |
|-----------------------|-----------|-----------|------------------|------|------------------|------|------------------|------|
| | 10% Füllu | ungsgrad | 15% Füllungsgrad | | 20% Füllungsgrad | | 30% Füllungsgrad | |
| Drehzahl | τ | v | τ | v | τ | v | τ | v |
| 0,5 min ⁻¹ | 0,10 | 0,09 | 0,14 | 0,13 | 0,17 | 0,16 | 0,24 | 0,22 |
| 1,0 min ⁻¹ | 0,11 | 0,09 | 0,14 | 0,13 | 0,18 | 0,16 | 0,25 | 0,23 |
| 2,0 min ⁻¹ | 0,12 | 0,10 | 0,16 | 0,14 | 0,20 | 0,18 | 0,27 | 0,25 |
| | Paddelva | riante A1 | | | | | | |
| 0,5 min ⁻¹ | 0,24 | 0,22 | 0,34 | 0,32 | 0,41 | 0,39 | 0,59 | 0,54 |
| 1,0 min ⁻¹ | 0,27 | 0,22 | 0,34 | 0,32 | 0,44 | 0,39 | 0,61 | 0,56 |
| 2,0 min ⁻¹ | 0,29 | 0,24 | 0,39 | 0,34 | 0,49 | 0,44 | 0,66 | 0,61 |

Tabelle 43: Ermittelte Transportfaktoren (Kleinmodell)

Die berechneten mittleren Transportfaktoren für die Paddelvariante D betragen für die entsprechenden Füllungsgrade (Klammerwerte) 0,10 (10%), 0,14 (15%), 0,17 (20%) und 0,24 (30%). Die Zunahme erklärt sich daraus, dass die Partikel bei einem höheren Feststoffanteil im Rohr weniger nach den Seiten und nach rückwärts ausweichen können als bei einem geringeren Füllungsgrad und demzufolge stärker in Transportrichtung bewegt werden.

Ein Transportfaktor kleiner Eins bedeutet hinsichtlich des Verweilzeitverhaltens, dass sich gegenüber dem theoretischen Wert nach den oben angeführten Beziehungen eine entsprechend längere Verweildauer für den Feststoff ergibt, die zusätzlich vom Füllungsgrad abhängt.

Der Transportfaktor hat offenbar einen entscheidenden Einfluss auf das Verweilzeitverhalten. Im Folgenden sollen die Parameter betrachtet werden, die diesen Faktor beeinflussen.

Allgemein gilt, dass ein niedriger Transportfaktor hohe Verweilzeiten nach sich zieht. Da die Paddelanordnung konstant bleiben soll, lässt sich somit nur über den Füllungsgrad im Reaktor, d.h. über die Eintauchtiefe der Paddel in den Feststoff, Einfluss auf den resultierenden Transportfaktor nehmen.

Den Zusammenhang zwischen Füllungsgrad und Eintauchtiefe gibt Bild 83 wieder. Die ermittelten Messwerte zeigen eine gute funktionale Abhängigkeit, die mittels einer polynomischen Funktion zweiten Grades beschrieben werden kann. Gleiches gilt für die in Bild 84 dargestellte Abhängigkeit des Transportfaktors vom Füllungsgrad.











Betrachtet den Zusammenhang man zwischen sich einstellenden dem Transportfaktor und der Eintauchtiefe der Paddel, so ergibt sich die in Bild 85 aufgezeigte Abhängigkeit. Die daraus abgeleitete polynomische Funktion sagt aus, dass der Transportfaktor nur von der Paddeleintauchtiefe abhängt und Drehzahl unabhängig und von Volumendurchsatz ist.

Bild 85: Zusammenhang zwischen Paddeleintauch-





gemessenen Partikelverweilzeiten

Kombiniert man die Beziehungen (54), (58), (61) und (65) mit Gleichung (70), dann ergibt sich die Gleichung (69), die in Bild 86 ausgewertet wurde. Aufgetragen sind die auf diese Weise berechneten Verweilzeiten gegen die aus den Tracerexperimenten erhaltenen Messwerte. Es ist zu erkennen, dass die Abweichungen nur gering ausfallen. Damit lässt sich aus der einfacher durchzuführenden Messuna des Volumenstromes (einschließlich Füllungsgrad) unter Verwendung der Beziehungen (65) bis (69) auf die mittlere Partikelverweilzeit schließen.

7.3.3.2 Charakterisierung des Verweilzeitverhaltens

Obwohl das einzelne Transportpaddel immer nur einen Teil des Feststoffinhaltes je Segment weiterbewegt, ergaben sich überraschenderweise verhältnismäßig enge Partikelverweilzeitverteilungen. Die Bilder 87a,87b und 87c zeigen für ausgewählte Beispiele die gemessenen Verteilungsdichten und die sich nach Anpassung an das Zellen- bzw. Dispersionsmodell berechneten Kurvenverläufe.

1,50

1,00

0,50

0,00

0

0,5



Dargestellt sind die Verläufe für gleiche Füllungsgrade (87a/87c) und unterschiedliche Paddelwellendrehzahlen sowie die Kurven für verschiedene Füllungsgrade (87a/87b) bei einer

> Drehzahl von 1 min⁻¹ (n/n_{kr}= 0,0066). Aus den Bildern ist ersichtlich, dass das Verweilzeitverhalten gut mit den gewählten Modellen beschrieben werden kann. Dabei beeinflussen weder Drehzahl noch Füllungsgrad grundsätzliche das Strömungsverhalten. Es ist zu erkennen, dass das Ausmaß der Rückvermischung im untersuchten Bereich nicht vom Füllungsgrad abhängt.



Bo: 59

1,5

Restfehlerquadrat-

2

summe: 0,254

Bild 87a: Vergleich zwischen gemessenen Werten



Bild 87b: Vergleich zwischen den gemessenen

1

normierte Verweilzeit t/τ

Bild 87c: Vergleich zwischen den gemessenen Werten und dem Zellen- bzw. Dispersionsmodell Werten und dem Zellen- bzw. Dispersionsmodell

Bild 88 zeigt hierzu, dass sowohl die Bo-Zahl als auch die äquivalente Zellenzahl trotz unterschiedlicher Füllungsgrade auf gleichem Niveau liegen.

2,5



Bild 88: Abhängigkeit der Anpassungsparameter

Bodenstein- und Zellenzahl vom Reaktorfüllungsgrad

Die in den Bildern 89a bis 89c dargestellten Intensitätsfunktionen lassen keine Anomalien beim Partikeltransport mit der gewählten Paddelanordnung erkennen. Die Kurvenverläufe deuten weder auf vorhandene Kurzschlussströmungen noch auf das Vorhandensein von Toträumen hin. Geringe Abweichungen im Kurvenverlauf sind messfehlerbedingt.



Bilder 89a bis 89c: Berechnete Intensitätsfunktionen zu den ausgewählten Versuchseinstellungen und Darstellungen in den Bildern 87a bis 87c

Auch die ermittelten axialen Dispersionskoeffizienten, die allesamt sehr niedrig ausfallen, deuten auf eine nur geringe Rückvermischung hin. Über die Minimierung der Restfehlerquadratsumme ergeben sich durchweg höhere Bodensteinzahlen (Bo korrigiert). Die allesamt auf niedrigem Niveau liegenden Zahlenwerte für die Schiefe der Verteilung (β) sagen aus, dass die Kurven nahezu symmetrisch verlaufen. Dies kann in erster Linie auf den Umstand der Pfropfenströmung bei geringer axialer Vermischung zurückgeführt werden. Gleiches gilt auch für die Werte des 4. Momentes, d.h. für die Überhöhung der Kurve, die ebenfalls zumeist sehr niedrig liegt und damit nur geringfügig von der Normalverteilung abweicht.

Als Vergleichswert für die eigenen Messungen sei ein Wert aus der Literatur genannt. Von SASSE et al. [194] wurden als Ergebnis von Modellversuchen an einem Rohrreaktor mit innerem Feststofftransport (Transportwendel) Bodensteinzahlen im Bereich zwischen 2,3 bis 6,5 ermittelt. Damit schneidet dieser Reaktor bezüglich des Bewegungsverhaltens der Feststoffpartikel deutlich schlechter ab.

Die in den Modellversuchen ermittelten Kennzahlen sind in Tabelle 44 zusammengefasst.

| VersNr. | n | τ | S ² | β | 3 | Во | Во | Ν | D _{ax} | η_T |
|---------|-------------------|-----|----------------|-------|-------|----|------------|----|-----------------|----------|
| | min ⁻¹ | min | min² | min³ | min⁴ | | korrigiert | | cm²/s | |
| VKM-13 | 0,5 | 344 | 4737 | -0,06 | 0,61 | 50 | 55 | 25 | 0,014 | 0,14 |
| VKM-14 | 0,5 | 217 | 1730 | -0,12 | 0,61 | 55 | 84 | 27 | 0,020 | 0,20 |
| VKM-15 | 0,5 | 166 | 1112 | 0,25 | 1,80 | 49 | 80 | 25 | 0,030 | 0,26 |
| VKM-12 | 1 | 254 | 2256 | -0,11 | -0,08 | 57 | 62 | 28 | 0,017 | 0,10 |
| VKM-09 | 1 | 193 | 1165 | 0,10 | 0,32 | 64 | 66 | 32 | 0,019 | 0,15 |
| VKM-08 | 1 | 115 | 432 | 0,17 | 0,41 | 61 | 65 | 31 | 0,034 | 0,19 |
| VKM-18 | 1 | 86 | 251 | 0,09 | 1,38 | 59 | 82 | 30 | 0,047 | 0,25 |
| VKM-19 | 2 | 102 | 559 | 0,19 | 0,25 | 37 | 25 | 19 | 0,063 | 0,09 |
| VKM-16 | 2 | 86 | 405 | 0,19 | 0,82 | 37 | 47 | 18 | 0,075 | 0,14 |
| VKM-17 | 2 | 59 | 122 | -0,12 | 0,62 | 57 | 114 | 29 | 0,071 | 0,19 |
| VKM-20 | 2 | 45 | 62 | 0,27 | 0,80 | 64 | 97 | 32 | 0,084 | 0,23 |

Tabelle 44: Ergebnisse der Modellversuche zum Verweilzeitverhalten

Als Fazit der Kaltversuche an einem Reaktormodell kann festgehalten werden:

Eine Einflussnahme auf das Verweilzeitverhalten des Feststoffes kann über die Einstellung des Transportfaktors erfolgen. Geändert werden kann der Transportfaktor nur durch die Paddeleintauchtiefe (Füllungsgrad). Über die Drehzahl und den Feststoffvolumendurchsatz ist bei gleicher Paddelgeometrie und –anordnung keine Beeinflussung des Transportfaktors zu erzielen.

Ausgehend von den ermittelten Korrelationen gilt, dass hohe Verweilzeiten niedrige Transportfaktoren erfordern und umgekehrt.

Bezüglich des Feststoffbewegungsverhaltens im Reaktor konnte eine gute Anpassung an das einparametrische Zellen- bzw. das axiale Dispersionsmodell erzielt werden. Die Auswertung der Intensitätsfunktion ergab, dass keine Bewegungsanomalien (Toträume, Kurzschlussströme) festzustellen sind.

8. Versuche unter Betriebsbedingungen

8.1 Aufbau Laboranlage



Bild 90: Komplettansicht Labor-KPA (PWR)

Basierend auf den Ergebnissen der Kaltversuche wurde von der Firma Umwelttechnik Freiberg GmbH (UTF) eine kontinuierliche Pyrolyseanlage (KPA) zur Durchführung der Versuche unter Betriebsbedingungen konstruiert und gebaut. Eine Ansicht der Laborapparatur zeigt das Bild 90.



Bild 91: Heizelemente der KPA



Bild 92: Untere Gaszufuhr- und Temperaturmessstellen

Kernstück der Anlage ist ein aus Edelstahl gefertigtes liegendes Reaktionsrohr. Die Beheizung des Reaktors erfolgt indirekt durch 6 Heizhalbschalen. Dabei sind immer zwei Heizschalen diametral zueinander angeordnet, so dass sich insgesamt drei getrennt regelbare Heizzonen ergeben (siehe Bild 91). Zur Vermeidung von Wärmeverlusten ist der beheizte Teil der Anlage mit Dämmmaterial und einem Gehäuse umgeben. Zur Temperaturmessung sind insgesamt 7 Thermoelemente (4 an der Oberseite, 3 an der Unterseite) angebracht worden. Diese sind bündig mit der Reaktorinnenwand angeordnet, so dass die gemessenen tatsächlich Temperaturen den im Reaktionsraum herrschenden Zustand widerspiegeln.

An der Unter- und Oberseite des Reaktionsrohres besteht zudem die Möglichkeit, an unterschiedlichen Stellen ein Inert- oder Reaktionsgas zuzuführen (Bild 92). Eine weitere Möglichkeit der Zugabe ist stirnseitig am Reaktoreintritt gegeben. Die verschiedenen Gase werden Druckgasflaschen entnommen. Die Zugabemengen werden mittels Massendurchflussregler (MFC) über die entsprechenden Steuergeräte eingestellt.

Entstehende Reaktionsgase werden gemeinsam mit dem Spülgas über einen Abgasstutzen am Reaktorende aus der Anlage abgeführt. Zur Vermeidung vorzeitiger Kondensation werden Abgasstutzen und Zuleitung zur Kondensationseinheit beheizt. Die abgeführten Gase gelangen zunächst in hintereinander geschaltete Intensivkühler, wo die kondensierbaren Gasbestandteile abgeschieden werden (Bild 93). Gekühlt wird mit Leitungswasser. Die Gase gelangen nach den Kühlern über eine PVC-Leitung in den Kamin und von da ins Freie. Zuvor werden die Gase noch mit Luft verdünnt, um die untere Explosionsgrenze des brennbaren Gasgemisches sicher zu unterschreiten.

Der in der Versuchsanlage einzusetzende Feststoff wird über ein liegend angeordnetes Zellenrad dem Reaktionsraum zugeführt. Das Zellenrad wird über eine Mechanik pneumatisch angetrieben. Über dem Zellenrad befindet sich ein Vorratsbunker, in welchem eine für mehrere Versuche ausreichende Menge Einsatzmaterial gelagert werden kann. Über ein Sichtfenster kann der Füllstand des Bunkers kontrolliert werden. (Bild 94). Um einen Kontakt des Einsatzstoffes mit Luft bzw. mit den Reaktionsgasen zu vermeiden, wird dem Bunker eine gewisse Menge Stickstoff als





Bild 93: Gaskühlung zur Kondensation der KPA-Reaktionsgase

Bild 94: Bunker und Dosiereinrichtung der KPA

Am Ende des Reaktors wird das Pyrolyseendprodukt (Koks) ausgetragen. Dabei fällt das Material durch ein von außen beheiztes Rohr in den Auffangbehälter (Bild 92). Der Zugang zum Auffangbehälter kann mittels eines Schiebers verschlossen werden. Im Bereich des Auffangbehälters wird wie beim Bunker Stickstoff als Schutzgas zugegeben. Dies ist wichtig, um

eine Beeinträchtigung des Pyrolysekokses durch auskondensierende Reaktionsgase zu vermeiden.

Ein vor dem Kamin angeordneter Saugzugventilator gewährleistet, dass in der Anlage stets ein geringer Unterdruck herrscht und eine Gefährdung der Umwelt durch austretende Reaktionsgase verhindert wird. Über verschiedene Thermoelemente und eine entsprechende Messdatenerfassung werden die Temperaturen im Reaktor jederzeit kontrolliert und registriert.

In der folgenden Übersicht sind die technischen Daten der Anlage zusammengestellt:

| - Druck: | Umgebungsdruck bzw. 1 mbar Unterdruck |
|---------------------------------|--|
| - Maximale Temperatur: | 800°C |
| - Maximaler Feststoffdurchsatz: | 1250 cm³/h |
| - Heizleistung der Öfen: | 6 kW |
| - Spülgas: | $N_2,N_2\!/H_2O,N_2\!/H_2O\!/CO_2\text{und}$ wahlweise andere Gase |
| - Betriebsweise: | intermittierend oder Dauerbetrieb |

Bei den Versuchen unter Betriebsbedingungen (Heißversuche) an der kleintechnischen Laborapparatur waren drei Schwerpunkte zu betrachten.

- 1. die Eignung des Anlagenkonzeptes für die Pyrolyse bzw. die kombinierte Pyrolyse/Aktivierung
- 2. die Qualität des in der neuentwickelten Anlage hergestellten Kokses/Aktivates
- 3. die Gültigkeit der in den Modellversuchen ermittelten Zusammenhänge und Korrelationen

Basierend auf diesen Ergebnissen sollten die Tauglichkeit des Anlagenkonzeptes dargestellt und daraus resultierende Schlussfolgerungen für ein Scaling Up angeführt werden.

8.2. Pyrolyseversuche im Paddelwellenreaktor (PWR)

Für die Untersuchungen kam zunächst ein handelsüblicher Ionenaustauscher zum Einsatz. Im vorliegenden Fall handelte es sich um die gelförmigen, stark sauren Kationenaustauscher der Firma BAYER AG, Leverkusen mit der Bezeichnung Lewatit K1431 bzw. Lewatit K1421.

Das im Reaktionsapparat herrschende Temperaturprofil wurde mittels der im Reaktor befindlichen Thermoelemente aufgenommen. Die Spül-/Reaktionsgase wurden an verschiedenen Stellen zugeführt.

Im Bild 95 sind die Temperaturmess- sowie die Gaszuführungsstellen der KPA eingezeichnet und markiert.



Bild 95: Schematische Darstellung der Temperaturmess- und Gaszuführungsstellen am PWR

Die Materialien kamen - wie bei der Pyrolyse in der ruhenden Schicht (Retorte) - im getrockneten Zustand zum Einsatz (Restfeuchtegehalt nach Trocknung: 13,3 ... 15,9 %).

Nach Versuchsende wurden die Ausbeute sowie die Füll- und Rütteldichte der einzelnen Koksproben bestimmt.

In der nachfolgenden Tabelle 45 sind die Pyrolysebedingungen der KPA-Versuche aufgeführt. Die Befeuchtung des N₂-Teilstromes (60 I_N/h) erfolgte bei einer Sättigungstemperatur von 60 °C.

| | | | | | | | Spülg | as |
|---------|------|------|------|-------------|-------------|----------------|------------------|-------------------|
| VersNr | HZ 1 | HZ 2 | HZ 3 | Verweilzeit | Aufheizrate | N ₂ | H ₂ O | Menge |
| | °C | °C | °C | min | K/min | % | % | l _N /h |
| KPA I | 502 | 744 | 689 | 80 | 27 | 90 | 10 | 145 |
| KPA II | 492 | 742 | 686 | 80 | 27 | 94 | 6 | 138 |
| KPA III | 483 | 736 | 710 | 60 | 35 | 94 | 6 | 138 |

Tabelle 45: Bedingungen der KPA-Pyrolyseversuche

KPA I: Einsatzmaterial K1431 KPA II / III: Einsatzmaterial K1421

Die einzelnen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 46 aufgelistet. Zum Vergleich wurden die Ergebnisse der Retortenverkokungen (Spülgas: 90 I_N/h N_2 ; Pyrolysetemperatur: 750°C; Aufheizrate: 5 K/min) der Materialien K1421 und K1431 mit in die Übersicht aufgenommen.

| Parameter | | K1431 | K1421 | K1431 | K1421 | K1421 |
|----------------------|-------|-----------|-----------|---------|----------|-----------|
| | | (Retorte) | (Retorte) | (KPA I) | (KPA II) | (KPA III) |
| Koksausbeute (wf) | % | 50,2 | 49,8 | 48,3 | 49,9 | 47,5 |
| Fülldichte | g/cm³ | 0,821 | 0,818 | 0,878 | 0,857 | 0,854 |
| Rütteldichte | g/cm³ | 0,858 | 0,869 | 0,911 | 0,901 | 0,899 |
| Rohdichte | g/cm³ | 1,407 | 1,388 | 1,435 | 1,424 | 1,390 |
| Reindichte | g/cm³ | 1,695 | 1,693 | 1,890 | 1,855 | 1,782 |
| Mittlere Korngröße | mm | 0,46 | 0,45 | 0,50 | 0,48 | 0,51 |
| $\Delta V_{relativ}$ | % | 41,5 | 45,2 | 24,9 | 29,3 | 20,3 |
| Porenvolumen | % | 17 | 18 | 24 | 23 | 22 |
| Porenvolumen | cm³/g | 0,12 | 0,13 | 0,17 | 0,16 | 0,16 |

Tabelle 46: Ergebnisse der KPA-Pyrolyseversuche

Beim Vergleich der Werte fällt auf, dass mit der KPA die Ergebnisse der Retortenverkokungen gut reproduziert werden können. Die etwas geringere Koksausbeute beim Versuch KPA III kann mit der höheren Aufheizgeschwindigkeit bei diesem Versuch erklärt werden. Ähnliches wurde auch schon bei den Untersuchungen zum Material-Screening (Kapitel 3) festgestellt.

Bezüglich des erreichten Porenvolumens kann bei den KPA-Koksen ebenfalls eine Verbesserung gegenüber den Retortenkoksen verzeichnet werden. Dies ist auf den Anteil Wasserdampf im Spülgas zurückzuführen und dürfte für die anschließende Aktivierungsstufe von Vorteil sein, weil sich dadurch die Aktivierbarkeit der Kokse durch die bessere Zugänglichkeit des Porensystems verbessert. Die Porenvolumenverteilungen im Bild 96 unterstreicht ebenso diese Aussage wie die bei den KPA-Koksen kleiner ausfallende Volumenschrumpfung der Partikel. Aus der Porenvolumenverteilung geht hervor, dass die KPA-Kokse größere Anteile im Bereich der gröberen Poren (> 220 nm) aufweisen.

Wie Bild 97 belegt blieb die Kornform vollständig erhalten, aufgeplatzte oder zerstörte Kokskügelchen wurden nicht festgestellt Das Material fiel durchweg körnig und fließfähig an. Kleinere Verklumpungen, Verkrustungen bzw. leichte Versinterungen, wie bei den Koksen aus der Retortenverkokung, wurden nicht beobachtet. Die Festigkeit der Kokskügelchen kann als ausgezeichnet eingeschätzt werden, da durch entsprechende Siebanalysen praktisch kein durch Abrieb oder Zerstörung entstandener Feinkornanteil im Bereich < 0,2 mm nachgewiesen werden konnte.



Acc.V Spot Magn Det WD Exp 250 IV 4.0 50x SE 11.0 3890

Bild 96: Porenvolumengehalte je Porenklasse für ausgewählte Retorten- und KPA-Kokse

Bild 97: REM-Aufnahme einer KPA-Koksprobe

Um die in der KPA hergestellten Kokse hinsichtlich ihrer Aktivierbarkeit zu untersuchen, wurden diese nachfolgend im Drehrohrofen behandelt. Die erhaltenen Aktivate wurden hinsichtlich verschiedener Kriterien bewertet und mit denen aus den Koksen der Retortenverkokung verglichen.

Die eingestellten Aktivierungsbedingungen entsprechen denen in Tabelle 22 (Kapitel 4). Variiert wurden die Aktivierungstemperatur und die Aktivierungsdauer. Damit ließen sich Aktivierungsgrade von 15 bis 53% erzielen

Neben dem Gesamtmasseverlust wurde von den einzelnen Aktivaten auch der Masseverlust infolge Aktivierung (Aktivierungsgrad) berechnet.

8.2.1 Ergebnisse der Pyrolyse-/Aktivierungsversuche

(1) Bei den MBT-Werten erfolgt eine Wert der Annäherung an den Referenzprobe SAR-0 von 24,5 ml/0,1gerst bei höheren Aktivierungsgraden (>40%). Dabei zeigen die in der KPA erzeugten Materialien bessere Ergebnisse. Die in der ruhenden Schicht verkokten Stoffe liegen deutlich unter den Werten der KPA-Kokse. So ergeben sich bei einem Aktivierungsgrad von 40 % für die KPA-Materialien durchweg Werte > 20 ml/0,1g. Die



Bild 98: MBT in Abhängigkeit vom Aktivierungsgrad

Aktivate der Kokse aus der Retortenverkokung liefern dagegen bei gleichem Aktivierungsgrad nur Werte < 18 ml/0,1g. Gleiches gilt auch für die volumenbezogenen Werte, das heißt, für die MBT-Werte bezüglich Aktivatschüttung und bezüglich Partikelvolumen. Erwähnenswert ist hierbei, dass bei Aktivierungsgraden von ca. 40% der Referenzprobenwert mit den KPA-Materialien schon deutlich übertroffen wird (Bild 98).

(2) Hinsichtlich der BET-Oberfläche werden bei gleichen Aktivierungsgraden (ca. 40%) mit dem KPA-Material höhere Oberflächen erreicht (> 1200 m²/g) als mit den Aktivaten aus den Retortenkoksen (ca. 1000 m²/g). Der Wert der Referenzprobe von 1319 m²/g wird allerdings erst bei höheren Aktivierungsgraden (>45%) erreicht (Bild 99). Bezogen auf Aktivatschüttung bzw. Partikelvolumen gilt, dass bereits bei unteren Aktivierungsgraden (ca. 35%) eine gute Annäherung an die Werte der Referenzprobe SAR-0 erfolgt bzw. diese Werte bereits überschritten werden Oberhalb 40 % Aktivierungsgrad nimmt die volumenbezogene BET-Oberfläche wieder ab (Bild 100).



Bild 99: BET-Oberfläche (massebezogen) in Abhängigkeit vom Aktivierungsgrad

Bild 100: BET-Oberfläche (volumenbezogen) in Abhängigkeit vom Aktivierungsgrad

(2) Bezüglich der Dichtewerte ist festzustellen, dass die Unterschiede zwischen den Aktivaten der Retorten- bzw. KPA-Verkokung nur gering (± 3%) sind. Ein Einfluss des Pyrolyseregimes (bewegte oder ruhende Schüttung) auf die erzielten Rüttel-, Roh- und Reindichten konnte nicht nachgewiesen werden. Gemäß dem Vorgehen in Kapitel 4 wurde auch hier basierend auf dem Rohdichteverhältnis von Koks und Aktivatprobe der Wert für den Regressionskoeffizienten bestimmt. Tabelle 47 enthält die ermittelten Werte.

Tabelle 47: Ermittelte Regressionskoeffizienten auf Basis des Rohdichteverhältnis

| Probe | R-1 | R-2 | K-1 | K-2 | K-3 |
|---------------------------|---------|---------|------|------|------|
| Kokserzeugung | Retorte | Retorte | KPA | KPA | KPA |
| Regressionskoeffizient K. | 0,49 | 0,54 | 0,65 | 0,61 | 0,78 |

Aus den Ergebnissen ist abzuleiten, dass die Aktivierung der in der KPA hergestellten Kokse günstiger verläuft, da hier der Abbrand eher im Inneren der Partikel stattfindet und damit die Durchaktivierung des Materials verbessert wird (K-Wert ist größer). Die Aktivierung der Kokse aus der Retorte verläuft dagegen ungünstiger (stärkerer äußerer Abbrand), was sich in niedrigeren Anstiegen der Regressionsgeraden zeigt.

8.2.2 Folgerungen aus den Pyrolyseversuchen

Es konnte nachgewiesen werden, dass mit der KPA ein Koks von gleichbleibender Qualität erzeugt werden kann. Die Koksqualität ist dabei besser als aus der Pyrolyse in der ruhenden Schicht. Der KPA-Koks ist aufgrund seiner Eigenschaften besser aktivierbar und erreicht die geforderten Referenzwerte bereits bei niedrigen Aktivierungsgraden (\leq 40%). Das bedeutet eine höhere Ausbeute und somit einen positiven wirtschaftlichen Effekt. Zusammenfassend kann zu den Versuchen mit der KPA festgehalten werden:

- (1) Die Entwicklung und Erprobung des neuartigen Reaktorsystems als wesentlicher Bestandteil der Verfahrenstechnologie zur Herstellung von Hochleistungs-Aktivkohle konnten erfolgreich abgeschlossen werden
- (2) Eine Gegenüberstellung von Qualitätsparametern für die nach der herkömmlichen und der neuartigen Technologie hergestellten Versuchsmuster ist in Tabelle 46 gegeben und belegt die Vorteile der neuartigen Technologie.
- (3) Die erzielten Steigerungsraten betragen gegenüber der herkömmlichen Technologie (Festbettpyrolyse/Drehrohrofen) 15% bei der BET-Oberfläche und 24% beim MB-Titer.

Tabelle48: Nach der herkömmlichen (Festbettpyrolyse /Drehrohrofen) und der neuartigenTechnologie(KPA-Bewegtbettpyrolyse/Drehrohrofen)erzielteAktivkohleeigenschaftenimVergleich zu den Wettbewerbsprodukten Ambersorb und SAR-0

| Variante | spezifische | | Adsorptionskennzahl | Rütteldichte |
|--------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|--------------|
| | Obei | rfläche | | |
| | m²/g ^(I) | m²/cm³ ^(II) | MB-Titer | g/cm³ |
| herkömmliche Technologie | 1207 | 797 | 21 | 0,66 |
| neuartige Technologie | 1394 | 864 | 26 | 0,62 |
| Ambersorb (Rohm & Haas) | 1087 | 533 | 17 | 0,49 |
| SAR-0 (Kureha) | 1319 | 778 | 25 | 0,59 |

(I): bezogen auf Aktivkohlemasse

(II): bezogen auf Aktivkohleschüttung

8.3 Aktivierungsversuche im PWR

Aus verfahrenstechnischer und wirtschaftlicher Sicht günstig ist die Realisierung eines einstufigen Pyrolyse/Aktivierungsprozesses. Um die Durchführbarkeit mit der KPA zu untersuchen wurde ein entsprechender Versuch durchgeführt. Notwendig für eine Aktivierung ist neben der Zugabe eines Aktivierungsmittels und der Realisierung einer entsprechenden Aktivierungstemperatur (T_{Akt}>850°C) eine ausreichend lange Partikelverweilzeit. Ohne Veränderung der Paddelanordnung ist dies über die Drehzahl und damit verbunden über die Feststoffdosierung bzw. den Reaktorfüllungsgrad einzustellen.

Als Einsatzmaterial kam sulfoniertes Copolymer (Styren/DVB-Copolymer mit 7,5 % DVB) zum Einsatz. Die Sulfonierung erfolgte mit einem Masseeinsatzverhältnis H_2SO_4 zu Copolymer von 1,6 : 1, bei einer Ofentemperatur von 300°C und einer Gesamtsulfonierdauer von 20 min.

m vorliegenden Fall wurden folgende Einstellparameter gewählt:

| - | Temperatur: | 850 °C (max. an heißester Stelle) |
|---|---------------------------|---|
| - | Drehzahl: | 0,5 min ⁻¹ |
| - | Zugabevolumen Einsatzgut: | 181 cm³/h |
| - | Spülgas: | gesamt: 200 l _N /h |
| | | davon: 60 l _N /h N ₂ / 40 l _N /h H ₂ O / 120 l _N /h Luft |

Aus der eingestellten Drehzahl und Feststoffzugabemenge ergab sich eine mittlere Partikelverweilzeit im Reaktor von 300 min.

Die Zugabe von Luft geschah mit der Maßgabe, entstehende Pyrolysegase bereits im Reaktor zu verbrennen. Eine negative Beeinflussung der Produktqualität durch diese Maßnahme wurde nicht festgestellt.

Die auf diese Weise hergestellten Aktivate verfügen über ausgezeichnete Qualitätsparameter. Die ermittelten Daten sind nachfolgend in Tabelle 49 aufgeführt

| Parameter | Einheit | Wert |
|--------------------|---------|-------|
| Fülldichte | g/cm³ | 0,64 |
| Rütteldichte | g/cm³ | 0,67 |
| Rohdichte | g/cm³ | 1,066 |
| Reindichte | g/cm³ | 2,072 |
| Ausbeute bzgl. SCP | % | 24 |
| Porosität | % | 48,6 |
| Gesamtporenvolumen | mm³/g | 455 |
| Makroporen | mm³/g | 17 |
| Mesoporen | mm³/g | 24 |
| Mikroporen | mm³/g | 455 |
| BET-Oberfläche | m²/g | 1058 |

Tabelle 49: Ergebnisse der kombinierten Pyrolyse/Aktivierung

Es konnte anhand der erzielten Ergebnisse nachgewiesen werden, dass die Anlage auch für die kombinierte Pyrolyse/Aktivierung geeignet ist. Es konnte eine Aktivkohle mit hervorragenden Parametern hergestellt werden. Nachteilig in diesem Zusammenhang sind aufgrund der zu realisierenden langen Verweilzeiten die geringen Durchsatzleistungen. Ein weiteres Problem stellt sich werkstoffseitig, da die eingesetzten Edelstahlsorten (1.4841, 2.4889) für eine Dauerbeanspruchung bei hohen Temperaturen und korrosiver Beanspruchung durch die freigesetzten Schwefelverbindungen nicht geeignet sind. Die Darstellungen in den Bildern 101 und 102 belegen dies anhand der zerstörten Anlagenteile Reaktorrohr und Paddelwelle nach 700 bzw. 450 Betriebsstunden.





Bild 102: Zerstörte Paddelwelle

Bild 101: Zerstörtes Reaktorrohr

8.4 Überprüfung der Modellierungsergebnisse

Ein weiteres Ziel der Heißversuche mit der KPA bestand darin, die mittels der Kaltversuche ermittelten Zusammenhänge (siehe Kapitel 7) auf ihre Gültigkeit für den Betriebszustand hin zu überprüfen. Dazu wurden bei verschiedenen Versuchseinstellungen mittels der Tracermethode das Verweilzeitverhalten bzw. die Verweilzeitverteilung ermittelt.

Folgende in Tabelle 50 aufgeführte Versuchseinstellungen wurden gewählt:

| Tabelle 50: Einstellparameter für | [·] Überprüfungsversuche | unter Betriebsbedingungen |
|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| | | |

| Drehzahl Paddelwelle | | 0,5 min⁻¹ | 1 min ⁻¹ | 2 min ⁻¹ |
|-------------------------|-------|-----------|---------------------|---------------------|
| Eintragsmassestrom | g/h | 580 | 492 | 780 |
| Eintragsvolumenstrom | cm³/h | 652 | 559 | 876 |
| Austragsmassestrom | g/h | 220 | 185 | 350 |
| Austragsvolumenstrom | cm³/h | 256 | 215 | 407 |
| Masse im Reaktor | g | 900 | 580 | 550 |
| Berechnete Verweilzeit | min | 245 | 188 | 94 |
| Füllungsgrad im Reaktor | % | 24,1 | 15,7 | 14,7 |

Als Tracerkomponente wurde eine Kugelaktivkohle zugegeben, die einen geringfügig größeren Korndurchmesser als die erzeugte Aktivkohle aufweist und damit leicht durch Siebung abgetrennt werden kann. Das Vorgehen zur Ermittlung der Kennwerte erfolgte analog dem in Kapitel 7 beschriebenen Verfahren.

Für die untersuchten Betriebspunkte wurden nach Auswertung der Verweilzeitmessungen Bodensteinzahlen > 20 ermittelt (Einzelergebnisse siehe Tabelle 51). Entsprechend dazu ergeben sich für die Zellenzahlen Werte > 10. Dieses Ergebnis deutet daraufhin, dass auch für die realen Versuchsbedingungen die Annahmen aus Kapitel 7 (Kaltversuche mit einem Reaktormodell) zum Bewegungs-/Durchmischungsverhalten Gültigkeit besitzen. Wie die Darstellungen in den Bildern 103a,103b,103c belegen, kann auch für den vorliegenden Fall von einer guten Anpassung der Messwerte an das einparametrische Zellen bzw. das axiale Dispersionsmodell ausgegangen werden. Lediglich beim Versuch mit höherer Drehzahl liegt das Kurvenmaxima der berechneten Kurve deutlich unter dem Maximum aus der Messung.

Die Zahlenwerte für den axialen Dispersionskoeffizienten liegen durchweg sehr niedrig und sind Beleg für die Gültigkeit der angenommenen Pfropfenströmung.

Ausgehend von den ermittelten Intensitätsfunktionen, aufbereitet in den Bildern 104a, 104b, 105c, ist zu schlussfolgern, dass Bewegungsanomalien fehlen und somit das angenommene und gewünschte Bewegungsverhalten bestätigt werden kann.

| Drehzahl Paddelwelle | | 0,5 min⁻¹ | 1 min ⁻¹ | 2 min ⁻¹ |
|--------------------------------|-------|-----------|---------------------|---------------------|
| Bodensteinzahl | | 24 | 22 | 24 |
| Zellenzahl | | 12 | 11 | 12 |
| Axialer Dispersionskoeffizient | cm²/s | 0,043 | 0,060 | 0,141 |

|--|



Bilder 103a/b/c: Vergleich zwischen den gemessenen Werten und dem Zellen- bzw. Dispersionsmodell

Bilder 104a/b/c: Berechnete Intensitätsfunktionen für die Versuchseinstellungen gemäß den Bildern 103a bis 103c

Unter Zugrundelegung der ermittelten Versuchsdaten sowie bei Nutzung der ermittelten Korrelationen und Kenntnis der erforderlichen Parameter des Einsatzgutes ist gemäß nachfolgendem Schema (Bild 105) eine Vorausberechnung der einzustellenden Betriebsparameter möglich. Ein ausführliches Berechnungsbeispiel ist im Anhang der Arbeit zu finden.


Bild 105: Schema zur Vorgehensweise bei Parametereinstellung bezüglich TACT-Herstellung

8.5 Fazit aus den Versuchen unter Betriebsbedingungen

Speziell für die Pyrolyse/Aktivierung von rieselfähigen, feinkörnigen Materialien wurde ein Reaktor entwickelt, der sich durch ein schmales Partikelverweilzeitspektrum bei gleichzeitig guter Feststoffdurchmischung auszeichnet. Durch eine für den jeweiligen Anwendungsfall optimierte Größe, Anzahl und Anordnung der Paddel kann näherungsweise Kolbenströmung erzielt werden, der eine durch die Paddelgeometrie gegebene lokal begrenzte Teilchenrückvermischung überlagert ist. In der Regel genügen Durchsatzversuche an einem Kaltmodell, um die Paddelwelle zu optimieren und den zur Dimensionierung erforderlichen Transportfaktor zu bestimmen. Wie Versuche zur Pyrolyse von Ionenaustauscherharz zeigten, lassen sich die im Modellversuch erhaltenen Zusammenhänge auf die Verhältnisse unter Reaktionsbedingungen übertragen, auch wenn sich die granulometrischen Eigenschaften des Feststoffes ändern (z. B. Korngröße, Dichte).

Auf der Grundlage der aufgeführten Beziehungen ist eine Grobdimensionierung des Reaktors möglich. Bei Reaktionen mit starker Volumenänderung des Feststoffes ist die Kenntnis des entsprechenden Kontraktions- bzw. Dilatationsfaktors erforderlich.

9. Scale up des Reaktorprinzipes

9.1 Allgemeines

Die in den Modell- und Heißversuchen am "kleinen" Paddelwellenreaktor gewonnenen Ergebnisse sollen als Kriterium für eine Übertragung der Versuchseinrichtung in einen größeren Maßstab dienen. Um eine Übertragung durchführen zu können ist unbedingt geometrische Ähnlichkeit zwischen der Modell- und der Hauptausführung erforderlich. HAMM [129] untersuchte in diesem Zusammenhang das Verhalten eines Drehrohrofens zur Pyrolyse von Kunststoffabfällen. Da der PWR mit einem Drehrohrofen prinzipiell vergleichbar ist, lassen sich die gefundenen Zusammenhänge übertragen. Das Ähnlichkeitsverhalten lässt sich einteilen in:

- a) die thermische Ähnlichkeit
- b) die kinematische Ähnlichkeit
- c) die chemische Ähnlichkeit

Für den PWR ist die thermische Ähnlichkeit gegeben, da das Aufheizverhalten und die Temperaturverteilung im Reaktor bei Klein- und Großmodell ähnlich sind. Grund ist das bei beiden Reaktoren eingesetzte identische Einsatzgut sowie die Möglichkeit über die getrennte Heizzonenregelung das Temperaturprofil an die Erfordernisse anpassen zu können.

Chemische Ähnlichkeit ist ebenfalls gegeben, da die in beiden Reaktorausführungen ablaufenden Prozesse identisch und unabhängig von der Reaktordimensionierung sind.

Hinsichtlich der kinetischen Ähnlichkeit können unmittelbar keine Aussagen getroffen werden. Dazu sollen im Folgenden Untersuchungen angestellt werden, die das Bewegungsverhalten in einer vergrößerten Reaktorausführung zum Gegenstand haben. Sollten sich die im Kleinmodell gefundenen Zusammenhänge auf die vergrößerte Ausführung übertragen lassen, dann ist die kinetische Ähnlichkeit gegeben und die Übertragbarkeit möglich.

WIEST [16] und KLOSE et al. [229] untersuchten ausführlich den Drehrohrreaktor zur Pyrolyse von Biomassen. Im Mittelpunkt stand dabei u.a. die mathematische Modellierung. Die getroffenen Aussagen zu den Bilanzgleichungen sowie zum Wärmetransport können prinzipiell auch auf den hier untersuchten Paddelwellenreaktor (PWR) übertragen werden. Unterschiede gibt es aber bezüglich des Feststoffbewegungsverhaltens, so dass dieser Punkt hier näher betrachtet werden soll.

9.2 Versuche zum Scale up

Bedingung für die Übertragung der in den Modellversuchen am Kleinmodell erzielten Versuchsergebnisse auf andere Geometrien ist ein mathematisches Modell, das den Transport und die Durchmischung des Feststoffes während des Aufenthalts im Reaktor gut beschreibt. Entsprechende Zusammenhänge wurden für das Kleinmodell ermittelt und unter realen Betriebsbedingungen bestätigt. Aufgabe ist es nun die Gültigkeit dieses Modell für veränderte Anlagengeometrien zu überprüfen.

Zur Ermittlung von Aussagen zum Scaling Up der entwickelten Reaktorvariante wurden weitere Untersuchungen mit einem vergrößerten Modellreaktor angestellt. Das Großmodell weist dabei gegenüber dem Kleinmodell nur Änderungen bezüglich der Durchmesser von Reaktionsrohr (300 mm) und Paddelwellenachse (159 mm) auf. Die Paddelbreite wurde ebenso nicht verändert wie die Länge des paddelbesetzten Teiles der Welle (900 mm). Die Länge der Paddel war den neuen Größenverhältnissen angepasst worden.

Das Großmodell war zudem austragsseitig nicht mit einer Transportschnecke ausgestattet. Der Austrag erfolgte an der hinteren Stirnfläche über einen Öffnungsschlitz.

Um mögliche Einflussfaktoren gering zu halten, wurden die geometrischen Größenverhältnisse vom kleinen auf das große Modell übertragen, d.h. das Verhältnis des Durchmessers vom Reaktionsrohr zum Durchmesser der Paddelwellenachse wurde konstant gelassen. Ebenso wurden die Paddelanordnung und die Paddelbreite zunächst beibehalten. Lediglich die Paddellänge erhöhte sich aufgrund des auf 300 mm vergrößerten Rohrdurchmessers entsprechend (ca. 110 mm).

Nach Absolvierung der entsprechenden Anzahl von Versuchen wurde die oben aufgeführte Paddelanordnung variiert, indem die Paddelbreite der Transportelemente vergrößert und der Anstellwinkel in Förderrichtung erhöht wurde. Auf diese Weise sollten Aussagen zum Einfluss der Paddelgeometrie gewonnen werden.

Bei den Versuchen am Großmodell wurden wiederum drei verschiedene Drehzahleinstellungen untersucht. Im einzelnen waren dies 0,5, 1 und 2 min⁻¹. Da die kritische Drehzahl für das vergrößerte Modell gemäß Gleichung 105 einen Wert von 78 min⁻¹ ergibt, gilt für die Drehzahlverhältnisse n/n_{kr}

 $0,5 \text{ min}^{-1} \rightarrow 0,0064$ $1,0 \text{ min}^{-1} \rightarrow 0,013$ $2,0 \text{ min}^{-1} \rightarrow 0,026$

Damit wird auch beim Großmodell die kritische Drehzahl nicht erreicht.

Nach MÜLLER [211] wird von Maschinen-Herstellern beim Scaling up von Mischern mit umlaufenden Werkzeugen die Regel befolgt, dass die Umfangsgeschwindigkeit für beide Ausführungen konstant ist.

BEEK et al. [212] untersuchten das Verweilzeitverhalten von Sand in einem Modelldrehrohr. Dabei ermittelten sie Dispersionsfaktoren zwischen 0,03 und 0,12 cm²/s. Da diese so gering ausfallen, ist demnach die Verteilungsdichte der Aufenthaltszeiten einzelner Teilchen beim Entwurf einer Großanlage vernachlässigbar. Ähnliches trifft auch für den vorliegenden Fall zu.

9.2.1 Versuchsdurchführung

Bezüglich der Durchführung wurden die Versuche mit dem Großmodell analog zu denen mit dem Kleinmodell absolviert.

Bei den ersten Versuchen wurde der Materialaustrag am Reaktorende über einen Bodenauslauf bzw. über einen Öffnungsschlitz realisiert, welcher mittels eines beweglichen Wehres teilweise verschlossen werden konnte. Beide Varianten erwiesen sich als untauglich, da entweder das Material zu schnell aus dem Reaktor herausfloss bzw. es durch den sich einstellenden Totraum unmittelbar vor dem Wehr zu erheblichen Austragsschwankungen (sehr breites Verweilzeitspektrum) kam. Für die systematischen Versuche wurde daher der Austrag über den unverschlossenen Öffnungsschlitz (Wehrhöhe=0) am Reaktorende realisiert.

Für die Versuche mit dem größeren Anstellwinkel der Transportpaddel wurde die Breite s der betreffenden Paddel von 4 auf 5,6 cm vergrößert. Dadurch änderte sich die effektiv genutzte Paddelbreite s_{eff} gegenüber den Versuchen mit dem Kleinmodell nicht.

9.2.2 Ergebnisse der Versuche zum Scale up

Als Kennwerte wurden dieselben Größen gemessen und berechnet, die bereits in Kapitel 7 erwähnt sind. Die ermittelten Daten sind in Tabelle 52 aufgeführt.

| VersNr. | n | Paddel- | φ | Durchsatz stat. Bed | | Menge in Reakto | |
|--|---|--|---|--|--|-----------------|-----------------|
| | | stellung | | | | | |
| | min ⁻¹ | | % | g/h | cm³/h | g | ст ³ |
| VGM-03 | 1 | D1 | 7,0 | 1330 | 2131 | 2010 | 3221 |
| VGM-04 | 1 | D1 | 9,0 | 2503 | 4011 | 2570 | 4119 |
| VGM-05 | 1 | D1 | 12,2 | 4541 | 7277 | 3501 | 5611 |
| VGM-09 | 1 | D1 | 17,4 | 9470 | 15176 | 5013 | 8034 |
| VGM-06 | 2 | D1 | 8,3 | 4530 | 7260 | 2386 | 3824 |
| VGM-07 | 2 | D1 | 11,6 | 8460 | 13558 | 3298 | 5285 |
| VGM-08 | 2 | D1 | 6,5 | 2380 | 3814 | 1857 | 2976 |
| VGM-11 | 0,5 | D1 | 16,6 | 4824 | 7731 | 4729 | 7579 |
| VGM-10 | 0,5 | D1 | 12,0 | 2408 | 3859 | 3428 | 5494 |
| VGM-12 | 0,5 | D1 | 9,6 | 1401 | 2245 | 2761 | 4425 |
| VGM-14 | 1 | F | 6,7 | 2365 | 3790 | 1921 | 3079 |
| VGM-15 | 1 | F | 9,2 | 4485 | 7188 | 2654 | 4253 |
| VGM-16 | 1 | F | 13,4 | 9498 | 15221 | 3861 | 6188 |
| VGM-17 | 2 | F | 5,0 | 2357 | 3777 | 1415 | 2268 |
| VGM-18 | 2 | F | 6,7 | 4798 | 7689 | 1909 | 3059 |
| VGM-19 | 2 | F | 9,5 | 10047 | 16101 | 2719 | 4357 |
| VGM-20 | 0.5 | F | 14,0 | 5094 | 8163 | 4002 | 6413 |
| VGM-21 | 0.5 | F | 10,0 | 2491 | 3992 | 2867 | 4595 |
| VGM-22 | 0,5 | F | 7,2 | 1388 | 2224 | 2083 | 3338 |
| VersNr. | n | mittlere Ver | weilzeit | h _P | η_T | | |
| | | gemessen ¹ | berechnet ² | | | | |
| | min ⁻¹ | min | min | ст | | | |
| VGM-03 | 1 | 61 | 91 | 2,95 | 0,30 | 1 | |
| VGM-04 | 1 | 45 | 62 | 3,48 | 0,34 | | |
| VGM-05 | 1 | 36 | 46 | 4,31 | 0,53 | | |
| VGM-09 | 1 | 25 | 32 | E E O | | | |
| VGM-06 | 2 | | ~- | 5,5∠ | 0,75 | 1 | |
| VGM_07 | | 22 | 32 | 5,5∠ 3,31 | 0,75 0,36 | 0 | |
| | 2 | 22 17 | 32 23 | 5,52 3,31 4,13 | 0,75 0,36 0,50 | | |
| VGM-07 VGM-08 | 2 | 22 17 29 | 32 23 47 | 5,52 3,31 4,13 2,79 | 0,75 0,36 0,50 0,28 | | |
| VGM-08 VGM-11 | 2 2 0,5 | 22 17 29 49 | 32 23 47 59 | 5,52 3,31 4,13 2,79 5,30 | 0,75 0,36 0,50 0,28 0,71 | | |
| VGM-08 VGM-08 VGM-11 VGM-10 | 2 2 0,5 0,5 | 22 17 29 49 75 | 32 23 47 59 85 | 5,52 3,31 4,13 2,79 5,30 4,25 | 0,75 0,36 0,50 0,28 0,71 0,52 | | |
| VGM-07 VGM-08 VGM-11 VGM-10 VGM-12 | 2 2 0,5 0,5 0,5 | 22 17 29 49 75 85 | 32 23 47 59 85 118 | 5,52 3,31 4,13 2,79 5,30 4,25 3,66 | 0,75 0,36 0,50 0,28 0,71 0,52 0,41 | | |
| VGM-07 VGM-08 VGM-11 VGM-10 VGM-12 VGM-14 | 2 2 0,5 0,5 0,5 1 | 22 17 29 49 75 85 35 | 32 23 47 59 85 118 49 | 3,31 4,13 2,79 5,30 4,25 3,66 2,86 | 0.75 0.36 0.50 0.28 0.71 0.52 0.41 0.46 | | |
| VGM-08 VGM-11 VGM-10 VGM-12 VGM-14 VGM-15 | 2 2 0,5 0,5 0,5 1 1 | 22 17 29 49 75 85 35 29 | 32 23 47 59 85 118 49 36 | 5,52 3,31 4,13 2,79 5,30 4,25 3,66 2,86 3,56 | 0.75 0.36 0.50 0.28 0.71 0.52 0.41 0.46 0.63 | | |
| VGM-08 VGM-11 VGM-10 VGM-12 VGM-14 VGM-15 VGM-16 | 2 2 0,5 0,5 0,5 1 1 1 | 22 17 29 49 75 85 35 29 20 | 32 23 47 59 85 118 49 36 24 | 3,31 4,13 2,79 5,30 4,25 3,66 2,86 3,56 4,61 | 0.75 0.36 0.50 0.28 0.71 0.52 0.41 0.46 0.63 0.92 | | |
| VGM-08 VGM-11 VGM-10 VGM-12 VGM-14 VGM-15 VGM-16 VGM-17 | 2 0,5 0,5 1 1 1 2 | 22 17 29 49 75 85 35 29 20 22 | 32 23 47 59 85 118 49 36 24 36 | 3,31 4,13 2,79 5,30 4,25 3,66 2,86 3,56 4,61 2,32 | 0,75 0,36 0,50 0,28 0,71 0,52 0,41 0,46 0,63 0,92 0,34 | | |
| VGM-08 VGM-08 VGM-11 VGM-10 VGM-12 VGM-12 VGM-14 VGM-15 VGM-16 VGM-17 VGM-18 | 2 0,5 0,5 1 1 1 2 2 2 2 2 | 22 17 29 49 75 85 35 29 20 20 22 17 | 32 23 47 59 85 118 49 36 24 36 24 | 3,31 4,13 2,79 5,30 4,25 3,66 2,86 3,56 4,61 2,32 2,84 | 0,75 0,36 0,50 0,28 0,71 0,52 0,41 0,46 0,63 0,92 0,34 0,46 | | |
| VGM-08 VGM-08 VGM-11 VGM-10 VGM-12 VGM-12 VGM-14 VGM-15 VGM-15 VGM-16 VGM-17 VGM-18 VGM-19 | 2 2 0,5 0,5 1 1 1 2 2 2 2 | 22 17 29 49 75 85 35 29 20 20 22 17 13 | 32 23 47 59 85 118 49 36 24 36 24 36 24 16 | 5,52 3,31 4,13 2,79 5,30 4,25 3,66 2,86 3,56 4,61 2,32 2,84 3,62 | 0,75 0,36 0,50 0,28 0,71 0,52 0,41 0,46 0,63 0,92 0,34 0,46 0,65 | | |
| VGM-08 VGM-08 VGM-11 VGM-10 VGM-12 VGM-12 VGM-14 VGM-15 VGM-15 VGM-16 VGM-16 VGM-17 VGM-18 VGM-19 VGM-20 | 2 0,5 0,5 1 1 2 2 2 2 2 0,5 | 22 17 29 49 75 85 35 29 20 20 22 17 13 38 | 32 23 47 59 85 118 49 36 24 36 24 36 24 16 47 | 5,52 3,31 4,13 2,79 5,30 4,25 3,66 2,86 3,56 4,61 2,32 2,84 3,62 4,72 | 0,75 0,36 0,50 0,28 0,71 0,52 0,41 0,46 0,63 0,92 0,34 0,46 0,65 0,96 | | |
| VGM-08 VGM-11 VGM-10 VGM-12 VGM-12 VGM-14 VGM-15 VGM-15 VGM-15 VGM-16 VGM-17 VGM-18 VGM-19 VGM-20 VGM-21 | 2 0,5 0,5 1 1 2 2 2 2 0,5 0,5 | 22 17 29 49 75 85 35 29 20 22 17 13 38 55 | 32 23 47 59 85 118 49 36 24 36 24 36 24 36 24 16 47 69 | 5,52 3,31 4,13 2,79 5,30 4,25 3,66 2,86 3,56 4,61 2,32 2,84 3,62 4,72 3,76 | 0,75 0,36 0,50 0,28 0,71 0,52 0,41 0,46 0,63 0,92 0,34 0,46 0,65 0,96 0,69 | | |
| VGM-08 VGM-08 VGM-11 VGM-10 VGM-12 VGM-12 VGM-14 VGM-15 VGM-15 VGM-15 VGM-16 VGM-16 VGM-17 VGM-18 VGM-20 VGM-21 VGM-22 | 2 0,5 0,5 1 1 2 2 2 0,5 0,5 0,5 | 22 17 29 49 75 85 35 29 20 22 17 13 38 55 67 | 32 23 47 59 85 118 49 36 24 36 24 36 24 36 24 36 24 36 24 47 69 90 | 3,31 4,13 2,79 5,30 4,25 3,66 2,86 3,56 4,61 2,32 2,84 3,62 4,72 3,76 3,02 | 0.75 0.36 0.50 0.28 0.71 0.52 0.41 0.46 0.63 0.92 0.34 0.46 0.65 0.96 0.69 0.69 0.49 | | |

Tabelle 52: Ergebnisse der Versuche am Großmodell (D=300mm)

¹gemessen mittels Momentenmethode

² berechnet aus Glg (98)

Aus den gemessenen Werten wurde zunächst wieder die sich einstellende mittlere Partikelverweilzeit bzw. der bei stationären Zustand gemessene Volumendurchsatz bei verschiedenen Drehzahlen über dem Füllungsgrad abgetragen (Bilder 106 und 107).





Bild 106: Partikelverweilzeit in Abhängigkeit vom Reaktorfüllungsgrad

Abhängigkeit vom Reaktorfüllungsgrad

Wie bei den Versuchen mit dem Kleinmodell zeigen auch hier die Messwerte den erwarteten funktionalen Zusammenhang. Ausgehend von den ermittelten Regressionsfunktionen wurden wiederum für verschiedene Füllungsgrade die entsprechenden Partikelverweilzeiten und Volumendurchsätze berechnet. Daraufhin ergaben sich die in Tabelle 53 aufgeführten Werte. Eine grafische Auswertung der Ergebnisse zeigen die Darstellungen in den Bildern 108 und 109.

| Paddelvariante D-Großmodell (Paddelbreite 4 cm) | | | | | | | | |
|---|---|---|------|------|------|-----------|----------|------|
| | 5% Füllur | lungsgrad 10% Füllungsgrad 15% Füllungsgrad 2 | | | | 20% Füllu | ungsgrad | |
| Drehzahl | τ | V | τ | V | τ | V | τ | V |
| 0,5 min ⁻¹ | 0,14 | 0,17 | 0,41 | 0,41 | 0,68 | 0,68 | 0,95 | 0,96 |
| 1,0 min ⁻¹ | 0,18 | 0,18 | 0,39 | 0,39 | 0,61 | 0,61 | 0,83 | 0,87 |
| 2,0 min ⁻¹ | 0,20 | 0,17 | 0,41 | 0,41 | 0,63 | 0,69 | 0,85 | 0,92 |
| | Paddelvariante F-Großmodell (Paddelbreite 5,6 cm) | | | | | | | |
| 0,5 min ⁻¹ | 0,33 | 0,34 | 0,67 | 0,68 | 1,02 | 1,01 | 1,36 | 1,33 |
| 1,0 min ⁻¹ | 0,35 | 0,34 | 0,69 | 0,69 | 1,04 | 1,05 | 1,39 | 1,41 |
| 2,0 min ⁻¹ | 0,32 | 0,31 | 0,74 | 0,74 | 1,16 | 1,24 | 1,57 | 1,78 |

Tabelle 53: Ermittelte Transportfaktoren bei Einsatz des Großmodells

Auch beim Großmodell ergibt sich analog der Ergebnisse an der kleinen Ausführung eine lineare Abhängigkeit der sich einstellenden Volumendurchsätze von der Drehzahl. Hinsichtlich der Partikelverweilzeit und der Drehzahl der Paddelwelle ergibt sich ebenfalls wie beim Kleinmodell ein Zusammenhang, der mittels Potenzfunktion gut beschrieben werden kann.





Bild 108: Partikelverweilzeit in Abhängigkeit von Paddelwellendrehzahl und Reaktorfüllungsgrad

Bild 109: Feststoffvolumendurchsatz in Abhängigkeit von Paddelwellendrehzahl und Reaktorfüllungsgrad

Wie Tabelle 53 zu entnehmen ist, führen, unabhängig von der gewählten Drehzahl, gleiche Füllungsgrade zu gleichen Transportfaktoren. Auch hier konnten über die verschiedenen Berechnungswege wieder gleiche Werte für die Transportfaktoren bestimmt werden, was die Genauigkeit der Messungen belegt. Im Einzelnen ergaben sich die in nachfolgender Tabelle 54 aufgeführten mittleren Transportfaktoren.

Tabelle 54: Ermittelte Transportfaktoren des Großmodells

| Paddelbreite / Anstellwinkel in Austragsrichtung | Füllungsgrad | | | |
|--|--------------|------|------|------|
| | 10 % | 15 % | 20 % | 25 % |
| 4 cm / 15° (Paddelstellung D) | 0,17 | 0,40 | 0,65 | 0,89 |
| 5,6 cm / 45° (Paddelstellung F) | 0,33 | 0,70 | 1,03 | 1,37 |



Bild 110: Zusammenhang zwischen Paddeleintauchtiefe und Reaktorfüllungsgrad

Die Ergebnisse belegen, dass sich beim Großmodell gegenüber dem Kleinmodell ein beträchtlich höherer Transportfaktor (bei gleichen Füllungsgraden) ergibt, was sich in erheblich verringerten Partikelverweilzeiten widerspiegelt. Dieser Umstand ist auf die bereits bei geringen Füllungsgraden wirkenden größeren Paddeleintauchtiefen zurückzuführen, wie in der Darstellung auf Bild 110 erkennbar ist. Zudem konnte nachgewiesen werden, dass eine Erhöhung des Anstellwinkels der Transportpaddel bei gleicher effektiv genutzter Paddelbreite zu einem weiteren Anstieg der Transportfaktoren führt.



Reaktorfüllungsgrad und dem Transportfaktor

Betrachtet man die im Bild 111 aufgezeigte Abhängigkeit des Transportfaktors vom Füllungsgrad, so kann geschlussfolgert werden, dass bei der Variante mit größerem Anstellwinkel bei gleichen Füllungsgraden höhere Transportfaktoren erzielt werden, sofern die effektive Paddelbreite konstant bleibt. Das bedeutet, dass weniger Material einem Rückvermischungseinfluss ausgesetzt ist und nahezu der gesamte im Segment befindliche Feststoff weitergefördert wird. Auch für das Großmodell gilt, dass der Transportfaktor nur von der Paddeleintauchtiefe abhängt

und unabhängig von Drehzahl und Volumendurchsatz ist (vgl. Bild 112).

Betrachtet man die im Bild 113 dargestellte Abhängigkeit der Verweilzeit vom Transportfaktor, so ist deutlich zu erkennen, dass die geometrische Gestaltung und Anordnung der Paddel keinen Einfluss haben. Für gleiche Drehzahlen liegen alle Messwertpunkte auf einer Kurve, egal ob aus den Versuchen mit 4 cm oder 5,6 cm breiter Transportpaddel.









9.2.3 Charakterisierung des Verweilzeitverhaltens beim Scale up

Analog den Untersuchungen am Kleinmodell wurden auch bei der größeren Ausführung Verweilzeitmessungen zur Charakterisierung des Verweilzeitverhaltens durchgeführt.

Im Ergebnis ist festzustellen, dass bei allen untersuchten Parametereinstellungen hohe Bodenstein- bzw. Zellenzahlen ermittelt wurden. Damit kann auch für die vergrößerte Anlage die Annahme einer Kolbenströmung bei intensiver radialer Vermischung mit Berechtigung angewandet werden. Dafür sprechen ebenso die ermittelten Zahlenwerte für den axialen Dispersionskoeffizienten, die allesamt auf niedrigen Niveau liegen. Eine komplette Übersicht der einzelnen Werte gibt Tabelle 55.

| VersNr. | n | Paddel- | φ | Во | Zellenzahl | D _{ax} |
|---------|-------|----------|------|-----|------------|-----------------|
| | | stellung | | | | |
| | min⁻¹ | | % | | | cm²/s |
| VGM-03 | 1 | D | 7,0 | 47 | 24 | 0,064 |
| VGM-04 | 1 | D | 9,0 | 90 | 45 | 0,041 |
| VGM-05 | 1 | D | 12,2 | 54 | 27 | 0,086 |
| VGM-09 | 1 | D | 17,4 | 66 | 33 | 0,101 |
| VGM-06 | 2 | D | 8,3 | 74 | 37 | 0,102 |
| VGM-07 | 2 | D | 11,6 | 83 | 41 | 0,118 |
| VGM-08 | 2 | D | 6,5 | 60 | 30 | 0,096 |
| VGM-11 | 0,5 | D | 16,6 | 81 | 41 | 0,042 |
| VGM-10 | 0,5 | D | 12,0 | 60 | 30 | 0,037 |
| VGM-12 | 0,5 | D | 9,6 | 107 | 53 | 0,019 |
| VGM-14 | 1 | F | 6,7 | 64 | 32 | 0,074 |
| VGM-15 | 1 | F | 9,2 | 44 | 22 | 0,131 |
| VGM-16 | 1 | F | 13,4 | 47 | 24 | 0,177 |
| VGM-17 | 2 | F | 5,0 | 40 | 20 | 0,189 |
| VGM-18 | 2 | F | 6,7 | 58 | 29 | 0,169 |
| VGM-19 | 2 | F | 9,5 | 48 | 24 | 0,267 |
| VGM-20 | 0,5 | F | 14,0 | 69 | 34 | 0,064 |
| VGM-21 | 0,5 | F | 10,0 | 47 | 24 | 0,064 |
| VGM-22 | 0,5 | F | 7,2 | 92 | 46 | 0,027 |

Tabelle 55: Ergebnisse der Versuche zum Verweilzeitverhalten am Großmodell

Im Vergleich zu den Ergebnissen mit dem Kleinmodell konnte auch mit dem Großmodell eine gute Übereinstimmung mit der Modellfunktion für das einparametrische Zellen- bzw. axiale Dispersionsmodell erzielt werden. Die Bilder 114a/b/c illustrieren beispielhaft diesen Umstand. Die Maxima der berechneten Kurven des Verweilzeitspektrums liegen allerdings geringfügig unter dem der gemessenen Werte. Auch die ermittelten Intensitätsfunktionen (Bilder 115a/b/c) unterstreichen, dass bei Verwendung des Großmodells verstärkt Bewegungsanomalien (Toträume) zu registrieren sind.















Bilder 115a/b/c: Berechnete Intensitätsfunktionen für die Versuchseinstellungen gemäß den Bildern 114a bis 114c



Weiterhin ist festzuhalten, dass die axiale Dispersion mit zunehmender Paddeleintauchtiefe (=zunehmender Füllungsgrad) und auch mit zunehmender Drehzahl ansteigt. Dabei ist eine lineare Abhängigkeit der Dispersion von der Paddeleintauchtiefe festzustellen. Die Reaktorgröße spielt dabei, bei gleicher Paddelanordnung und -geometrie, keine Rolle, wie die Darstellung in Bild 116 belegt. Ursache dieses Verhaltens dürfte zum Einen der Umstand sein, dass den Partikeln bei größerer Drehzahl ein stärkerer axialer Bewegungsimpuls verliehen wird. Das führt

Bild 116: Axialer Dispersionskoeffizient in Abhängigkeit von der Paddeleintauchtiefe

zu höheren Dispersionskoeffizienten. Ebenso wird bei höheren Füllungsgraden mehr Material von dem einzelnen Paddel bewegt und weitertransportiert. Letztlich trägt das zu einer stärkeren axialen Durchmischung bei.

Wird die Paddelgeometrie verändert, hier ausgeführt durch eine Verbreiterung der Paddel, dann wird bei Beibehaltung der gleichen effektiven Paddelbreite und dem damit verbundenen größeren Anstellwinkel der Transportpaddel auf der Welle, das Material stärker in axialer Richtung transportiert. Dies schlägt sich in höheren Werten bei den berechneten axialen Dispersionskoeffizienten nieder (vgl. Tabelle 55). Das Verhalten erklärt sich daraus, dass die steiler angestellte Paddel eine stärker in Transportrichtung gerichtete Partikelbewegung bewirkt, was einen höheren lokalen Volumendurchsatz zur Folge hat. Dieser Volumenfluss staut im nachfolgenden Segment auf, wodurch mehr Feststoff wieder zurückfließt als bei einer weniger steil angestellten Transportpaddel, die dann stärker lokal durchmischt aber weniger intensiv transportiert.

9.2.4 Resümee der Versuche zum Scale up

Die Kaltversuche am Großmodell haben gezeigt, dass für diese Variante prinzipiell die gleichen Abhängigkeiten Gültigkeit besitzen wie beim Kleinmodell. Durch die Versuche konnte nachgewiesen werden, dass die Partikelverweilzeit vom Transportfaktor und damit wesentlich vom Füllungsgrad bzw. von der Paddeleintauchtiefe abhängt. Der sich einstellende Transportfaktor ist bei gleichem Füllungsgrad wiederum unabhängig von der Drehzahl.

Untersucht wurde weiterhin der Einfluss der Geometrie bzw. des Anstellwinkels der Paddel. So konnte gezeigt werden, dass eine Vergrößerung des Transportpaddelanstellwinkels, bei gleichbleibender effektiv genutzter Paddelbreite, zu einem erheblichen Anstieg des resultierenden Transportfaktors führt.

Für die Praxis bedeutet dies, dass bei einem Scaling Up die Anlage so konstruiert werden muss, dass hohe Transportfaktoren vermieden werden. Dies kann in erster Linie nur über die Realisierung von geringen Paddeleintauchtiefen erfolgen.

9.2.5. Vergleich Kleinmodell-Großmodell

Wichtig für Aussagen zum Scaling Up der im Labormaßstab existierenden KPA ist die Auswertung der in den Kaltversuchen an beiden Modellen gewonnenen Daten bezüglich auf allgemeingültige Abhängigkeiten. Aus diesem Grunde wurden verschiedene Ergebnisse aus den Kaltversuchen mit dem Klein- bzw. Großmodell miteinander kombiniert und ausgewertet.

Vergleicht man die im Bild 117 grafisch dargestellte Abhängigkeit des Transportfaktors von der Paddeleintauchtiefe so ist festzustellen, dass für gleiche Paddelanordnungen (Anstellwinkel, Aufeinanderfolge von Misch- und Transportpaddel) und -geometrien gleiche Abhängigkeiten gelten, unabhängig von der Größe des Reaktors. So liegen die Punkte für das Großmodell mit 4 cm Paddelbreite und für das Kleinmodell auf einer Kurve (Kurve A). Eine Veränderung der Paddelgeometrie und des Anstellwinkels, wie beim Großmodell geschehen, führt trotz gleicher effektiver Paddelbreite von 3 cm, zu einer anderen funktionalen Abhängigkeit, die durch die entsprechende Kurve (Kurve B) im Diagramm ausgedrückt ist.



Bild 117: Zusammenhang zwischen Paddeleintauchtiefe und Transportfaktor für verschiedene Reaktorgrößen und Paddelgeometrien



Bild 118: Zusammenhang zwischen Transportfaktor und Partikelverweilzeit

Von wesentlicher Bedeutung für die Gestaltung der Verfahrensstufe KPA ist die Partikelverweilzeit, die wie weiter oben bereits ausgeführt, vom Transportfaktor abhängt. Trägt man die Werte für die verschiedenen Modelle und Varianten auf. so ergibt sich die Darstellung gemäß Bild 118. Auffällig hierbei ist die Tatsache, dass für gleiche Drehzahlen aleiche Abhängigkeiten gelten. Dies ist dabei völlig unabhängig von der Größe des Reaktors und von der Gestaltung der Paddelwelle (Anordnung und Geometrie der Paddel).

Bemerkenswert ist weiterhin die Tatsache, dass die Weglänge, den die Paddel durch den Feststoff zurücklegt, keinen Einfluss ausübt. Obwohl beim großen Modell dieser Weg aufgrund des größeren Umfanges deutlich länger ist als beim Kleinmodell, waren keine signifikanten Einflüsse feststellbar.

Zusammenfassend kann für das Scaling Up der Laboranlage festgehalten werden:

- grundsätzliche Zusammenhänge gelten unabhängig von der Reaktorgröße,
- die resultierende Partikelverweilzeit ist bei konst. Drehzahl nur vom Transportfaktor abhängig,
- der Transportfaktor wird beeinflusst durch Paddeleintauchtiefe und Paddelanordnung bzw. geometrie (Breite, Anstellwinkel),
- der Transportfaktor ist bei gleichem Füllungsgrad unabhängig von der Drehzahl der Welle.

Versuche im Labormaßstab zeigten, dass für eine Voraktivierung des Einsatzgutes Partikelverweilzeiten von ca. 180 min erforderlich sind. Um diese hohen Verweilzeiten in einer halbtechnischen Anlage realisieren zu können, sind unter Beachtung der ermittelten Abhängigkeiten niedrige Transportfaktoren zu realisieren. Dies bedeutet allerdings, dass die Paddeleintauchtiefen im Reaktor gering gehalten werden müssen, was sich wiederum auf die Durchsatzleistung negativ auswirkt. Dieser Umstand wird in Bild 119 grafisch dargestellt. Hier ist für verschiedene Paddeleintauchtiefen bei einer Drehzahl von 1 min⁻¹ die sich ergebende Partikelverweilzeit bzw. der sich einstellende Volumendurchsatz dargestellt. Es wurden verschiedene Reaktorlängen und –durchmesser berücksichtigt. Deutlich erkennbar ist der Umstand, dass hohe Verweilzeiten niedrige Durchsätze nach sich ziehen und umgekehrt. Dies kann nur über die konstruktive Gestaltung der Anlage noch beeinflusst werden, d.h. große Reaktorlängen bewirken hohe Verweilzeiten, große Durchmesser hingegen erhöhen die Durchsatzleistung. Allerdings sind auch hier Grenzen gegeben, sowohl aus konstruktiver als auch aus ökonomischer Sicht.





10. Abgrenzung der neuen Reaktorausführung vom Stand der Technik

Das hier vorgestellte Reaktorprinzip ist ähnlich dem eines Horizontalförderers mit rotierender Schneckenwendel (Förderschnecke). Wie bekannt, kann die Schneckenwendel über die Länge eine veränderliche Steigung aufweisen, wodurch sich die Transportgeschwindigkeit des Feststoffes abschnittsweise variieren lässt. Förderschnecken mit konstanter oder variabler Steigung der Schneckenwendel sind Zwangsförderer. Eine Durchmischung der zu transportierenden Partikelschüttung findet nicht oder nur in einem sehr geringen Ausmaß statt. Der Transport des Feststoffes erfolgt als Pfropfen und mit einer (angestrebt) geringen Verweilzeit im Förderer. Die Verweilzeit ist durch den Füllungsgrad einerseits und die Drehzahl andererseits festgelegt. Aufgrund der Tatsache, dass

- die Verweilzeit des Feststoffes nicht unabhängig von Drehzahl und Füllungsgrad bzw. Feststoffdurchsatz einstellbar ist sowie
- keine Durchmischung des Feststoffes stattfindet (Feststoff bewegt sich als Pfropfen, keine Bewegungsfreiheitsgrade des Feststoffes) sowie
- keine Gasdurchströmung möglich ist (da der Querschnitt von der Schneckenwendel ausgefüllt wird)

sind Reaktoren nach dem Prinzip einer Förderschnecke für die vorliegende Aufgabe, d.h. die Durchführung der Pyrolyse und Aktivierung mit notwendigen Verweilzeiten von mehreren Stunden, ungeeignet.

Variationen der Schneckenwendel in der Weise, dass sie in Form von Schaufeln, Paddeln und dergleichen mit einem bestimmten Winkel zur Wellenachse (um eine Förderwirkung zu erzielen) ausgeführt sind, werden in den entsprechenden Schriften [213 bis 218] offenbart. Im Vordergrund stehen dabei jedoch die Funktionen des Vermischens des Einsatzmaterials bzw. dessen Zerkleinerung [213, 214, 217, 218]. Für die vorliegende Aufgabe muss eine Zerkleinerungswirkung (hohe mechanische Beanspruchung) vermieden werden. Damit sind die in den entsprechenden Schriften [213, 214, 215, 218] ersichtlichen Misch- und Transportelemente ungeeignet. Keine der offengelegten Vorrichtungen erlaubt eine definierte Durchmischung des Feststoffes bei gleichzeitiger Einhaltung einer gleich großen Verweilzeit für alle Partikel. Auch besteht mit den vorgeschlagenen Einrichtungen nicht die Möglichkeit einer über die Reaktorlänge einstellbaren variablen Verweilzeit. Eine Übersicht in Tabelle A-2 führt die erwähnten Schriften bezüglich der wichtigsten Merkmale auf und stellt diesen vergleichend die Besonderheiten der in dieser Arbeit vorgestellten Reaktorentwicklung gegenüber. Aus dieser Zusammenstellung geht recht deutlich hervor, dass sich das Prinzip und die Einsatzaufgabe des PWR deutlich von den anderen Reaktortypen unterscheidet.

11. Zusammenfassung

Die Nutzung der Adsorptionstechnik im Umweltschutz und der Bedarf an kohlenstoffhaltigen Adsorbentien haben sich in den vergangenen Jahren stark ausgeweitet. Ursachen dafür sind neben verschärften Anforderungen an den Umweltschutz und die Nutzung adsorptiver Stofftrennprozesse für unkonventionelle Verfahren auch neuartige Anwendungsgebiete. Letztere erfordern kein Massenprodukt sondern auf den Anwendungsfall optimierte Adsorbentien [5]. Das Einsatzgebiet ist dabei nicht nur auf industrielle Bereiche beschränkt, sondern erstreckt sich zunehmend auch auf Anwendungen des täglichen Lebens wie z.B. als Trockenmittel in Babywindeln oder in Filtern im Raumluft- und PKW-Bereich [6].

Der steigende Bedarf erfordert daher einerseits die Entwicklung neuer Adsorbentien mit spezifischen Eigenschaften und andererseits die Suche nach geeigneten und preisgünstigen Herstellungsverfahren und Rohstoffen.

Unter diesen Aspekten beschäftigt sich die vorgelegte Arbeit mit der Möglichkeit polymere Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Hochleistungsaktivkohlen mit definiert aufgeprägter Porenstruktur zu nutzen. Zielgrößen sind dabei neben der maßgeschneiderten Porenstruktur auch die erzielbaren Ausbeuten sowie die Kornformbeschaffenheit (Rissfreiheit, Sinterfreiheit) der resultierenden Aktivkohle.

In einem weiteren Punkt befasst sich die Arbeit mit der technischen Umsetzung des Herstellungsverfahrens unter Anwendung eines neuentwickelten und auf die Eigenschaften der speziellen Einsatzstoffe angepassten Pyrolysereaktors. Im Vordergrund stand dabei die Beschreibung des Feststoffbewegungsverhaltens. Ziel war die Auffindung allgemeingültiger Zusammenhänge, um den Versuchsaufwand bei der Reaktorauslegung zu minimieren. Bei Versuchen unter Betriebsbedingungen sollte die Tauglichkeit der Apparatur nachgewiesen werden.

Zunächst wird in der Arbeit auf die Möglichkeiten der Nutzung synthetischer, polymerer Materialien für die Adsorbentienherstellung eingegangen. Es werden verschiedene Produkte, vornehmlich lonenaustauscherharze, und deren Verhalten bei der Pyrolyse vorgestellt und auf der Grundlage anwendungsspezifischer Kriterien im Rahmen eines Screenings untersucht und bewertet. Im Ergebnis werden die für den vorgesehenen Einsatz geeignetsten Materialien ausgewählt. Es handelt sich dabei um saure Kationenaustauscherharze auf Basis Styren/Divinylbenzen. Mit derartigen Produkten können kugelförmige Adsorbentien mit relativ hohen inneren Oberflächen (BET: bis 1400 m²/g) hergestellt werden, eine gezielte Steuerung der Produkteigenschaften (Koksausbeute, Porenstruktur) ist jedoch nicht möglich. Die Nutzung von Ionenaustauscherharzen erweist sich auch aus ökonomischen Gründen als unvorteilhaft, da aufgrund der hohen Wassergehalte dieser Produkte sehr hohe Rohstoffkosten aufzubringen sind. Unter diesen Gesichtspunkten wird im Weiteren die Einsatzmöglichkeit von Ionenaustauschervorprodukten, das heißt Styren/DVB-Copolymeren, untersucht. Derartige Materialien liegen als trockener, rieselfähiger und preisgünstiger Rohstoff vor.

Die Nutzung von derartigen Copolymeren schließt zumeist eine Vorbehandlung derselben ein. Unter den verschiedenen Methoden ist die Sulfonierung ein weit verbreiteter Prozess, um die Polymere unschmelzbar zu machen. Wie in zahlreichen Versuchen nachgewiesen werden konnte haben die bei der Sulfonierung mittels konzentrierter Schwefelsäure wirkenden Parameter einen entscheidenden Einfluss auf die resultierende Koks- und Aktivkohlequalität. Es ist mit dieser Verfahrensvariante möglich, Adsorbentien mit genau definierter Porenstruktur herzustellen. Die Rolle der Sulfonierungs- und Pyrolyseparameter für die Aktivkohlequalität wurde anhand systematischer Versuche ermittelt. Im Ergebnis der Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Sulfonierungsparameter

- Temperatur,
- Haltezeit bei Endtemperatur und
- Masseeinsatzverhältnis Schwefelsäure zu Copolymer

entscheidend die spätere Aktivkohlequalität beeinflussen. Bei der Pyrolyse sind es neben der Temperatur vor allem die Aufheizrate und die Spülgaszusammensetzung, die die Produkteigenschaften bestimmen.

Vergleicht man die mit dem vorgeschlagenen Verfahren (Sulfonierung polymerer Ausgangsstoffe auf Basis Styren/DVB mit anschließender Pyrolyse/Aktivierung) hergestellten Produkte mit den wichtigsten Wettbewerbsprodukten, so kann festgestellt werden, dass die Qualitätsparameter der Wettbewerbsprodukte nicht nur erreicht, sondern teilweise sogar deutlich übertroffen werden.

Bemerkenswert ist der Umstand, dass innere Oberfläche und Mikroporenvolumen bis zu hohen Abbränden zunehmen und so Produkte für spezielle Anwendungen (spezifisch leichte Flächenware) herstellbar sind. Dies bedeutet auch, dass für gleiche Adsorptionsleistungen weniger Aktivkohle benötigt wird, und folglich geringere Kosten bei ihrem Einsatz entstehen. Die Makround Mikroporenbildung konnte entkoppelt werden, so dass die Zunahme des Makroporenanteils durch erhöhten Aktivierungsgrad nicht zwangsläufig zu einer Reduzierung des absoluten Mikroporenanteils führt. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu den klassischen Einsatzstoffen wie Kohle oder Biomasse.

Entscheidend für die Realisierung der erforderlichen Prozessparameter ist die technische Umsetzung in einem geeigneten Reaktorsystem. Zu diesem Zwecke wurden bekannte Reaktorprinzipien auf ihre Eignung hin überprüft. Im Ergebnis wurde ein Pyrolysereaktor entwickelt, der die vom Pyrolyseverhalten der Polymere ausgehenden spezifischen Anforderungen erfüllt. Der Reaktor zeichnet sich durch ein schmales Partikelverweilzeitspektrum bei gleichzeitig guter Feststoffdurchmischung aus. Kernstück ist eine im Inneren des Reaktionsrohres befindliche drehbar gelagerte Welle mit darauf befindlichen Elementen (Paddel) zum Durchmischen und Transportieren des Feststoffes.

Durch eine für den jeweiligen Anwendungsfall optimierte Größe, Anzahl und Anordnung der Paddel kann näherungsweise Kolbenströmung erzielt werden, der eine durch die Paddelgeometrie gegebene lokal begrenzte Teilchenrückvermischung überlagert ist. In der Regel genügen Durchsatzversuche an einem Kaltmodell, um die Paddelwelle zu optimieren und den zur Dimensionierung erforderlichen sogenannten Transportwirkungsgrad zu bestimmen.

In umfangreichen Versuchen wurde das Verweilzeitspektrum für den Feststoff aufgenommen. Als Tracerkomponente wurde hierfür eine geringfügig gröbere Fraktion (0,63-0,7 mm) der als Modellstoff benutzten Polystyrolkugelmischung von 0,5-0,63 mm Körngröße eingesetzt, die sich leicht durch Klassierung abtrennen ließ und zur optischen Kontrolle zusätzlich eingefärbt war. Die Tracerzugabe erfolgte annähernd in Form eines Diracimpulses. An die gemessene Verweilzeitdichtefunktion wurde das axiale Dispersionsmodell sowie das einparametrische Zellenmodell angepasst. Zur Ermittlung von eventuellen Bewegungsanomalien wurde die Intensitätsfunktion bestimmt.

Obwohl das Transportpaddel immer nur einen Teil des Feststoffinhaltes je Segment weiterbewegt, ergab sich überraschend eine verhältnismäßig enge Partikelverweilzeitverteilung. Wie zu erwarten, hängt das Ausmaß der Rückvermischung vom Füllungsgrad ab. So werden sowohl die Bo-Zahl als auch die äquivalente Zellenzahl mit abnehmender Füllung des Reaktors schnell kleiner.

Versuche zur Pyrolyse von sulfonierten Styren/DVB-Copolymeren zeigten, dass sich die im Modellversuch erhaltenen Zusammenhänge auf die Verhältnisse unter Reaktionsbedingungen übertragen, auch wenn sich die granulometrischen Eigenschaften des Feststoffes ändern (z. B. Korngröße, Dichte).

Auf der Grundlage der aufgeführten Beziehungen ist eine Grobdimensionierung des Reaktors möglich. Bei Reaktionen mit starker Volumenänderung des Feststoffes ist die Kenntnis des entsprechenden Kontraktions- bzw. Dilatationsfaktors erforderlich.

Durch Kaltversuche an einem entsprechenden Modell (Vergrößerungsfaktor 3,7) konnte nachgewiesen werden, dass die ermittelten Zusammenhänge auch bei einer Anlagenvergrößerung (Scale Up) Gültigkeit besitzen.

Zusammenfassend können folgende Abhängigkeiten für die neuentwickelte Reaktorausführung festgehalten werden:

- Grundsätzliche Zusammenhänge gelten unabhängig von der Reaktorgröße,
- Die resultierende Partikelverweilzeit ist bei konstanter Drehzahl nur vom Transportfaktor abhängig,
- Der Transportfaktor wird beeinflusst durch Paddeleintauchtiefe (Füllungsgrad des Reaktors) und Paddelanordnung bzw. –geometrie (Breite, Anstellwinkel),
- Der Transportfaktor ist bei gleichem Füllungsgrad unabhängig von der Drehzahl der Welle.

Grundlegende Ergebnisse dieser Arbeit konnten in zwei Patentschriften umgesetzt werden, die einerseits das Verfahren [200] und andererseits die Reaktorausführung [201] zum Inhalt haben.

Symbolverzeichnis

Abkürzungen

| А | Aktivat |
|-------|--------------------------------|
| AK | Aktivkohle |
| CP | Copolymer |
| DVB | Divinylbenzen |
| EA | Elementaranalyse |
| EM | Einheitsmolekül |
| F | Multiplikator |
| FS | Förderschnecke |
| HZ | Heizzone |
| IA | Ionenaustauscher |
| К | Koks |
| KATIA | Kationenaustausch |
| KPA | Kontinuierliche Pyrolyseanlage |
| MEV | Masseneinsatzverhältnis |
| Mikro | Mikroporen |
| Meso | Mesoporen |
| Makro | Makroporen |
| PS | Polystyren |
| PV | Porenvolumen |
| PW | Paddelwelle |
| PWR | Paddelwellenreaktor |
| SCP | Sulfoniertes Copolymer |
| SF | Sulfonierfaktor |
| SG | Schwefelgruppen |
| SP | Sulfoniertes Produkt |
| Subst | Substituenten |
| SS | Schwefelsäure |
| TVB | Trivinylbenzen |
| | |

Größen

| А | Querschnitt | Cm ² |
|----------------|---|-----------------|
| а | Schwefelbindungszahl | - |
| α | Koksausbeute bezogen auf eingesetzte Masse Copolymer | g/g |
| Во | Bodensteinzahl | - |
| β | Neigungswinkel der Paddel | 0 |
| β | Koksausbeute bezogen auf eingesetzte Masse sulfoniertes Copolymer | g/g |
| β ₁ | Schiefe der Verteilung | - |

| с | Konzentration | % |
|---------------------|--|---------|
| D _{ax} | Axialer Dispersionskoeffizient | cm²/s |
| d _A | Durchmesser (abgeleitet aus eingenommener Grundfläche) | mm |
| d _P | Porendurchmesser | nm |
| d _m | Mittlerer Partikeldurchmesser | mm |
| d _U | Durchmesser (abgeleitet aus Umfang) | mm |
| EA | Aktivierungsenergie | kJ/kmol |
| 3 | Exzess | - |
| ε _P | Porosität | % |
| f _K | Koksausbeute | g/g;% |
| f _{KF} | Kornformfaktor | - |
| φ | Füllungsgrad | % |
| h _P | Paddeleintauchtiefe | cm |
| ηT | Transportfaktor | - |
| К | Koeffizient | - |
| k | Segment | - |
| L | Länge | cm |
| Λ_{Akt} | Aktivierungsgrad | % |
| Λ_{ges} | Gesamtabbrand | % |
| M | Molmasse | kg/kmol |
| m | Masse | g |
| MBT | Methylenblau-Titer | ml/0,1g |
| MP | Mischpaddel | - |
| n | Drehzahl | min⁻¹ |
| n | Molzahl | - |
| n | Anzahl | - |
| Ν | Zellenzahl | - |
| Ν | Anzahl | - |
| ρ_{roh} | Rohdichte | g/cm³ |
| $ ho_{rein}$ | Reindichte | g/cm³ |
| Prüttel | Rütteldichte | g/cm³ |
| ρ _{füll} | Fülldichte | g/cm³ |
| R | Radius Reaktor | cm |
| r | Radius Paddelwelle | cm |
| S | Breite Segment | cm |
| Δs | Überlappung | cm |
| S _{eff} | Effektive Paddelbreite | mm |
| S² | Streuung | |
| τ | Verweilzeit | min⁻¹ |
| т | Temperatur | °C |

| TP | Transportpaddel | - |
|--------------|-------------------------------|---------|
| ν | Stöchiometrischer Koeffizient | - |
| V | Volumen | cm³ |
| $V_{P,ges.}$ | Gesamtporenvolumen | cm³/g |
| w | Masseanteil | g/g |
| ω | Sinterneigung | % |
| Х | Kohlenstoffausbeute | g/g |
| x,u,z,v | Koeffizienten in Summenformel | - |
| x | Molanteil | mol/mol |
| Y | Ausbeute | g/g; % |
| Z | Zahlenwert Parameter | - |
| z | Anzahl | - |

Tiefgestellte Indizes

| A | Austritt |
|----------|----------------------------|
| А | Aktivat |
| AR | Aromatenringe |
| Aus | Ausgangszustand |
| E | Eintritt |
| EM | Einheitsmolekül |
| flüchtig | Flüchtig gewordener Anteil |
| gas | bezogen auf Gasphase |
| ges. | gesamt |
| i | Klasse |
| kr. | kritisch |
| К | Koks |
| Pyrol. | Pyrolyse |
| R | Reaktor |
| rel. | relativ |
| S | Feststoff |
| S | Schwefel |
| SG | Schwefelgruppen |
| SS | Schwefelsäure |
| st. | stationär |
| theo. | theoretisch |
| th. | theoretisch |
| wf | wasserfrei |
| Subst. | Substituenten |
| 0 | Ausgangszustand |

Literaturverzeichnis

- [1] Heschel, W.; Müller, D.
 Kohlenstoffadsorbentien-Stand und Entwicklungsrichtungen In: Freiberger Forschungshefte: A 845: Energietechnik; 1998, Seite 19 43
- [2] Menig, H.; Krill, H.; Jüstel, K.
 Abgasreinigung durch Adsorption-Die Richtlinie VDI 3674 als Spiegel einer Technik f
 ür den Umweltschutz
 In: Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft, (56), Springer-Verlag, 1996, S. 81-85
- [3] siehe [1]
- [4] Meyer, J.
 - Die Adsorption: ein klassisches Trenn- und Reinigungsverfahren Wissenschaftlicher Aufsatz (unveröffentlicht), Universität Oldenburg, 1995
- [5] Heschel W. und Klose, E.
 Herstellung hochwertiger Aktivkohle aus Aschexylit nach dem Wirbelschichtverfahren
 In: Chem. Tech. (43) 1991, Nr. 9, S. 336-343
- [6] Koch, K.

Verbesserte Methoden zur Charakterisierung von Adsorbenzien auf der Grundlage von Tieftemperaturadsorptionsdaten Dissertation, Universität Leipzig, 1998

- [7] Wienhaus, O.
 Die thermisch-chemische Veredlung von Holzresten zu Holz- und Aktivkohlen
 Dissertation B, Technische Universität Dresden, 1984
- [8] Vartapetayan, R.S.; Voloshchuk, A. M.; Petukhova, G. A.; Radeke, K.-H. Die Anwendung von Aktivkohlen zur Wasser- und Luftreinigung
 In: Tagungsband zur Fachtagung "Adsorptionsverfahren für die Stofftrennung und im Umweltschutz", FHTW Berlin vom 21.-23. September 1995, S.86-94
- [9] Neffe, S.; Stankiewicz, R.
 Activated Carbon Fibers-New promising adsorbents for advanced chemical and environmental Technology
 In: Tagungsband zur Fachtagung "Adsorptionsverfahren für die Stofftrennung und im Umweltschutz", FHTW Berlin vom 21.-23. September 1995, S.147-154
- Brückner, P.; Reichert, F.
 Adsorptive Filter-Ein leistungsfähiges Konzept zur Reinigung der Luft von Schad- und Geruchsstoffen bei raumlufttechnischen Anwendungen
 In: Tagungsband zur Fachtagung "Adsorptionsverfahren für die Stofftrennung und im Umweltschutz", FHTW Berlin vom 21.-23. September 1995, S.155-165
- Kölsch, P.; Noack, M.; Caro, J.; Wittrich, H.; John, W.
 Separation by Molecular Sieve Membranes-Zeolite crystals in a metal matrix
 In: Tagungsband zur Fachtagung "Adsorptionsverfahren für die Stofftrennung und im Umweltschutz", FHTW Berlin vom 21.-23. September 1995, S. 166-170

[12] Augustin, Th.; Wagner, R. Neue Entwicklungen von Adsorberharzen und deren Einsatzgebiete für die Abreicherung von organischen Stoffen aus gewerblichen und industriellen Abwässern In: Tagungsband zur Fachtagung "Adsorptionsverfahren für die Stofftrennung und im Umweltschutz", FHTW Berlin vom 21.-23. September 1995, S. 171-181 [13] Garcia, A.B.; Alonso, A.M.; Leon, C.A. and Tascon, J.M.D. Modification of the surface properties of an activated carbon by oxygen plasma treatment In: Fuel 77 (1998), No.6, pp. 613-624 [14] Pimenov, A.V. and Lieberman, A.I. Accelerated Adsorption with Activated Carbon Fiber In: Seperation Science and Technology, 30 (1995), No.16, pp. 3183-3194 [15] Garrido, J.; Linares-Solano, A.; Martin-Martinez, J.M.; Molina-Sabio, M.; Rodriguez-Reinoso, F. and Torregrosa, R. The Effect of Gasification by Air (623 K) or CO_2 (1098 K) in the Development of Microporosity in Activated Carbons In: J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 83 (1987), pp. 1081-1088 [16] Wiest, W. Zur Pyrolyse von Biomasse im Drehrohrreaktor Dissertation, Universität Gesamthochschule Kassel, 1998 [17] Klose, W. Zur Pyrolyse- und Verbrennungskinetik organischer Natur- und Kunststoffpartikeln Dissertation, TU Berlin, 1972 [18] Schröder, H.; Radeke, K.-H. Porenstruktur und Adsorptionsgleichgewichte als basis für eine optimale Auswahl von Adsorbenzien In: Tagungsband zur Fachtagung "Adsorptionsverfahren für die Stofftrennung und im Umweltschutz", FHTW Berlin vom 21.-23. September 1995, S. 13-22 [19] Knoblauch, K.; Richter, E. Umweltschutz und Wertstoffgewinnung mit kohlenstoffhaltigen Adsorptionsmitteln In: Erdöl und Kohle-Erdgas, 39 (1996), Nr. 6, S. 276-282 [20] Lahaye, J.; Nanse, G.; Bagreev, A.; Strelko, V. Porous structure and surface chemistry of nitrogen containing carbons from polymers In: Carbon 37 (1999), pp. 585-590 [21] Vyas, S.N.; Patwardhan, S.R.; Vijayalakshmi, S. and Gangadhar, B. Synthesis of carbon molecular sieves by activation and coke deposition In: Fuel, 72 (1993), No.4, pp. 551-555 [22] Berger, L.-M.; Klusin, V. und Rodionov, A. Stand und Perspektiven der Nutzung von Abprodukten zur Aktivkohleherstellung

In: Chem. Techn., 40 (1988), Nr. 4, S. 143-149

| [23] | Weijtong, L.; Semones, T.R.; Jianping, L.; Jenkins, R. |
|------|--|
| | Preparation and Charakterization of Bimodal Porous Carbons derived from a Styrene- |
| | Divinylbenzene Copolymer |
| | In: Adsorption 3 (1996), pp. 67-79 |
| [24] | Nguyen C. and Do. D.D. |
| | Preparation of Carbon Molecular Sieves from Macdamia Nut Shells |
| | In: Carbon 33 (1995), pp. 1717-1725 |
| [25] | Schutzrecht BP 1 525 420 |
| [26] | Bäßler, C.; Fischwasser, K. |
| | Desorption mittels Ultraschall |
| | In: Tagungsband zur Fachtagung "Adsorptionsverfahren für die Stofftrennung und im |
| | Umweltschutz", FHTW Berlin vom 2123. September 1995, S. 103-113 |
| [27] | Marutovskij, R. |
| | Engineering of adsorptive water purification processes |
| | In: Tagungsband zur Fachtagung "Adsorptionsverfahren für die Stofftrennung und im |
| | Umweltschutz", FHTW Berlin vom 2123. September 1995, S. 120-122 |
| [28] | Sachmann, E.; Seeger, R. |
| | Reaktivierung von beladenen Aktivkohlen |
| | In: Tagungsband zur Fachtagung "Adsorptionsverfahren für die Stofftrennung und im |
| | Umweltschutz", FHTW Berlin vom 2123. September 1995, S. 197-206 |
| [29] | Hauck, W.; Grevilloz, G. und Lamine, AS. |
| | Induktionsheizung: Anwendung auf die Regenerierung von beladenen Aktivkohle-Festbetten |
| | In: ChemIngTech. 69 (1997), Nr.8, S. 1138-1142 |
| [30] | Bathen, D.; Schmidt-Traub, H. |
| | Untersuchungen zur Desorption durch Mikrowellenenergie |
| | In: ChemIngTech. 68 (1996), Nr.4, S. 434-437 |
| [31] | Fischer, K. |
| | Die weitergehende Abwasserreinigung mit Hilfe von Aktivkohlefiltern unter besonderer |
| | Berücksichtigung der biologischen Regeneration |
| | Kommissionsverlag R. Oldenbourg, München, 1984 |
| [32] | Suzin, Y.; Buettner, L.C.; LeDuc, C.A. |
| | Characterizing the ignition process of Activated Carbon |
| | In: Carbon 37 (1999), pp. 335-346 |
| [33] | Brückner, P.; Großmann, A.; Thiede, E.; Schmidt, HD.; Billig, F.; Leppin, M.; Seltmann, U. |
| | Verbesserung der Adsorptionsleistung von Aktivkohle zur Gasreinigung |
| | In: Chem. Tech., 43 (1991), Nr. 2, S. 54-57 |
| [34] | Huschenbrett, R.; Kümmel, R.; Winkler, F. und Möbius, R. |
| | Zur Charakterisierung von Adsorptionsmitteln aus einheimischen Kohlenstoffträgern |
| | In: Chem. Tech., 42 (1990), Nr.8, S. 331-335 |
| [35] | Otten, W.; Gail, E.; Frey, Th. |

In: Chem.-Ing.-Tech. 64 (1992), Nr.8, S. 915 - 925

| [36] | Sellnow, B.; Luft, G. und Schadow, E. |
|------|---|
| | Charakterisierung des Abbrandzustandes von Aktivkoks durch Mikrostrukturuntersuchungen |
| | In: ChemIngTech. 68 (1996), Nr.4, S. 437-441 |
| [37] | Kümmel, R.; Worch, E. |
| | Adsorption aus wässrigen Lösungen |
| | Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990 |
| [38] | Gabel, P. |
| | Charakterisierung von Adsorbentien für einen Einsatz in der Kaffeetechnologie |
| | Dissertation, TU Braunschweig, 1988 |
| [39] | siehe [1] |
| [40] | Adsorptionsverfahren für die Stofftrennung und im Umweltschutz |
| | Tagungsband zur Fachtagung, FHTW Berlin vom 2123. September 1995 |
| [41] | Krill, H. |
| | Adsorptive Abgasreinigung-eine Bestandsaufnahme |
| | VDI-Berichte Nr. 1034, 1993, S.341-371 |
| [42] | Wildman, J.; Derbyshire, F. |
| | Origins and functions of macroporosity in activated carbons from coal and wood precursors |
| | In: Fuel 70 (1991), No.5, pp. 655-661 |
| [43] | Manual of Definations, terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry |
| | IUPAC-Sekretariat, 1972 |
| [44] | Ruthven, D. M. (Hrsg.): |
| | Encyclopedia of separation technology. Vol. I, (S. 79) |
| [45] | Henning, KD. and Degel, J. |
| | Arbeitsgemeinschaft Adsorption, Bericht Jahrestreffen (Februar 1996), Frankfurt/M. |
| [46] | Feldman, D. and Sinmaz, F. |
| | Carbon Fibers and Composites-A Review Part I |
| | In: Polymer News 22 (1997), pp. 90-97 |
| [47] | Radeke, KH.; Riedel, V. |
| | Adsorptive Verfahren für die Entfernung halogenierter Kohlenwasserstoffe (CKW, FCKW |
| | und HFCKW) aus Abluftströmen |
| | In: Tagungsband zur Fachtagung "Adsorptionsverfahren für die Stofftrennung und im |
| | Umweltschutz", FHTW Berlin vom 2123. September 1995, S. 95-102 |
| [48] | Jüntgen, H.; Knoblauch, K.; Zündorf, D. |
| | Technische Erprobung von Aktivkoks aus Steinkohle für eine adsorptive |
| | Abgasentschwefelung mit integrierter thermischer Regeneration |
| | In: ChemIngTech. 45 (1973), S. 1148 - 1151 |
| [49] | Kurtz, R. |
| | Feinkoksherstellung aus Braunkohle |
| | In: Braunkohle 27 (1975),Nr. 11, S. 352 - 356 |
| [50] | Information der Rheinbraun Brennstoff GmbH, Stand Juli 1999 |
| [51] | Geschäftsbericht des DEBRIV, Geschäftsjahr 1998/99, S.36 |

- [52] Suckow, M.; Lutz, W.; Schlicht, B.
 Erdgasentschwefelung an Molekularsieben-H₂S-Adsorption oder COS-Bildung?
 In: Tagungsband zur Fachtagung "Adsorptionsverfahren für die Stofftrennung und im Umweltschutz", FHTW Berlin vom 21.-23. September 1995, S. 23-37
- [53] Schutzrecht US 4 267 055 (1981-12-05)
- [54] Schutzrecht DE 40 31 580 A1 (1992-09-04)
- [55] Suzuki, M.
 Activated carbon fiber: Fundamentals and applications
 In: Carbon 32 (1994), pp. 577 586
- [56] Schutzrecht DE 196 25 069 (1998-02-01)
- [57] Yang M.-C.; Yu D.-G.
 Influence of Precursor Structure on the Properties of Polyacrylonitrile-Based Activated Carbon Hollow Fiber
 In: Journal of Applied Polymer Science, 59 (1996), pp. 1725-1731
- [58] Ozaki, J.; Endo, N.; Ohizumi, K.; Igarashi, M.; Nakahara, M. and Oya, A. Novel preparation method for the production of mesoporous carbon fiber from a polymer blend In: Carbon 35 (1997), pp. 1031-1033
- [59] Feldman, D. and Sinmaz, F.
 Carbon Fibers and Composites-A Review Part II
 In: Polymer News 22 (1997), pp. 271-279
- [60] Kubo, S.; Uraki, Y. and Sano, Y.
 Preparation of carbon fibres from softwood lignin by atmospheric acetic acid pulping In: Carbon 36 (1998), pp. 1119-1124
- [61] Parker, I.; Hughes, D.
 Activated Carbon
 Environmental Information Managment, Civil Engineering Dept., Virginia Tech. (1998)
- [62] Monge, J.; Amoros, D.; Linares-Solano, A.
 Effect of the activating gas on tensile strength and pore structure of pitch based carbon fibers
 In: Carbon 32 (1994), pp. 1277-1283
- [63] Schutzrecht EP 0 400 526-A1 (1990-28-05)
- [64] Schutzrecht WO 9910572 (1999-03-04)
- [65] Schutzrecht DE 2 338 416 (1972-03-08)
- [66] Reichert, F.; de Ruiter, E.
 Adsorptive Luftfilter zur Senkung der Geruchs- bzw. Schadstoffkonzentrationen bei der Luftfiltration in "Raumlufttechnischen Anlagen" (RLT)
 In: F & S Filtrieren und Separieren, 8 (1994), Nr. 8, S. 107-114
- [67] Schutzrecht DE 196 50 414 A1 (1998-26-02)
- [68] Schutzrecht US 4 957 897 (1990-18-09)
- [69] Schutzrecht DE 43 28 219 A1 (1995-23-02)

[70] Schutzrecht US 4 839 331 (1989-13-06)

| [71] | Schutzrecht DE 196 53 238 A1 (1998-25-06) |
|------|---|
| [72] | Henning, KD. and Schäfer, S. |
| | Impregnated activated carbon for environmental protection |
| | Information der CarboTech-Aktivkohlen GmbH, Essen |
| [73] | Schutzrecht DE 42 15 907 A1 (1993-18-11) |
| [74] | Winkler, K.; Radeke, KH.; Stach, H. |
| | Adsorption und Desorption organischer Wasserschadstoffe unter dem Aspekt der Kopplung |
| | mit biotechnologischen Verfahren |
| | In: Tagungsband zur Fachtagung "Adsorptionsverfahren für die Stofftrennung und im |
| | Umweltschutz", FHTW Berlin vom 2123. September 1995, S.114-118 |
| [75] | Aster, D.; Guhl, E. |
| | Untersuchungen zur adsorptiven Reinigung eines Plasmaätzabwassers |
| | In: Tagungsband zur Fachtagung "Adsorptionsverfahren für die Stofftrennung und im |
| | Umweltschutz", FHTW Berlin vom 2123. September 1995, S.136-146 |
| [76] | Hesekamp, D.; Broecker, H. und Pahl, M. |
| | Chemo-Rheologie vernetzender Polymere |
| | In: ChemIngTech. 70 (1998), Nr. 3, S. 286-290 |
| [77] | Puziy, A.M.; Matynia, T.; Gawdzik, B. and Poddubnaya, O.P. |
| | Synthetic Carbon Derived from Polyimide |
| | In: Adsorption Science and Technology 16 (1998), No.3, pp. 225-234 |
| [78] | Schröder, H. und Radeke, KH. |
| | Porenstrukturuntersuchungen von Adsorberpolymeren zum Einsatz in der |
| | Abwasserreinigung |
| | In: ChemIngTech. 67 (1995), Nr.1, S. 93-96 |
| [79] | Schutzrecht US 4 063 912 (1977-20-12) |
| [80] | Schutzrecht EP 0 326 271 B1 (1989-18-01) |
| [81] | Schutzrecht DE 30 41 116 A1 (1981-21-05) |
| [82] | Schutzrecht DE 38 01 457 A1 (1989-03-08) |
| [83] | Keibel, T. |
| | Herstellung von Aktivkoks |
| | Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, 1991 |
| [84] | Jüntgen, H. |
| | Aktivkohleverfahren |
| | Fortschr. Verfahrenstechnik, Abt. C, Düsseldorf 15 (1977), S. 205-247 |
| [85] | Wienhaus, O. |
| | Verfahren zur Aufbereitung von zerkleinerten Zellulose- und Lignozellulosematerialien |
| | WP D 21 B/204 982 (ehem. DDR) |
| [86] | Heschel, W. |
| | Eignung von Reststoffen aus der Holzvergasung für einen Einsatz als Adsorptionsmittel |
| | Forschungsbericht (unveröffentlicht), TU Bergakademie Freiberg, 1995 |

- [87] Tancredi, N.; Cordero, T.; Mirasol, J.-R. and Rodriguez J.J. Activated carbons from Uruguayan eucalyptus wood In: Fuel 75 (1996), No. 15, pp. 1701-1706
- [88] Lopez, M.; Labady, M. and Laine, J. Preperation of activated carbon from wood monolith Information paper (1996)
- [89] Warhurst, A.M.; Fowler, G.D.; McConnachie, G.L. and Pollard S.J.T. Pore structure and adsorption characteristics of steam pyrolysis carbons from Moringa Oleifera In: Carbon 35 (1997), pp. 1039-1045
- [90] Mackay, D.M. and Roberts, P.V.
 The dependence of char and carbon yield on lignocellulosic precursor composition In: Carbon 20 (1982), pp. 87-94
- [91] Mackay, D.M. and Roberts, P.V.
 The influence of pyrolysis conditions on yield and microporosity of lignocellulosic chars
 In: Carbon 20 (1982), pp. 95-104
- [92] Christner, L.G. and Walker, P.L.
 Molecular sieve character of carbons derived from cellulosic precursors
 In: Carbon 31 (1993), pp. 1149-1158
- [93] Gonzalez, J.C.; Gonzalez, M.T.; Molina-Sabio, M.; Rodriguez-Reinoso, F. Porosity of activated carbons prepared from different lignocellulosic materials In: Carbon 33 (1995), pp. 1175-1188
- [94] Merchant, A.A. and Petrich, M.A.
 Preparation and characterization of activated carbons from scrap tires, almond shells, and Illinois coal
 In: Chem. Eng. Comm. 118 (1992), pp. 251-263
- [95] Eulert, T.
 Optimierung der Herstellungsbedingungen für Aktivkohle aus Biomassen
 Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, 1993
- [96] Leboda, R.; Zieba, J.S. and Grzegorczyk, W.
 Effect of calcium catalyst loading procedure on the porous structure of active carbon from plum stones modified in the steam gasification process
 In: Carbon 36 (1998), pp. 417-425
- [97] Heschel, W. and Klose, E.
 On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon In: Fuel 74 (1995), No. 12, pp. 1786-1791
- [98] Klose, W. und Wiest, W.
 Höherwertige Stoffe aus Mais durch Pyrolyse im Drehrohrreaktor
 In: Eröl, Erdgas, Kohle, 113 (1997), Nr. 1, S. 42-46

- [99] Pastor, A.C.; Rodriguez-Reinoso, F.; Marsh, H.; Martinez, M.A.
 Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part I. Carbonization procedures In: Carbon 37 (1999), pp. 1275-1283
- [100] Gerkova, K.; Galushko, A.; Petrov, N. and Minkova, V. Investigation of the porous structure of activated carbons prepared by pyrolysis of agricultural by-products in a stream of water vapor In: Carbon 30 (1992), pp. 721-727
- [101] Gergova, K.; Petrov, N. and Eser, S.
 Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural byproducts by steam pyrolysis
 In: Carbon 32 (1994), pp. 693-702
- [102] Gergova, K. and Eser, S.
 Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones In: Carbon 34 (1996), pp. 879-888
- [103] Rodriguez-Reinoso, F and Sabio, M.M.
 Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview
 In: Carbon 30 (1992), pp. 1111-1118
- [104] Schutzrecht DE 42 34 785 C2 (1994-23-06)
- [105] Schutzrecht DE 2 228 416 (1974-14-02)
- [106] Schutzrecht US 4 040 990 (1977-09-08)
- [107] Neely, J.; Isacoff, E. Carbonaceous Adsorbents for the Treatment of Ground and Surface Waters Marcel Dekker, INC., New York and Basel, 1982
- [108] Dorfner, K.
 - Ionenaustauscher

Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1970, 3. Auflage

- [109] Zippi, E.M. and Kabalka, G.W.
 Synthesis, characterisation and pyrolysis of Poly-(Styrene/Divinylbenzene) derivatives
 In: Carbon 34 (1996), pp. 1539-1542
- [110] Youssef, A.M.; Alaya, M.N. and Nawar, N. Adsorption Properties of Activated Carbons Obtained from Polymer Wastes University of Mansoura, Egypt, 1994
- [111] Kokotov, J.A. Ionenaustauscher und Ionenaustausch Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1984, 1. Auflage
- [112] Collin, G.; Grigoleit, G. und Bracker, G.-P.
 Pyrolytische Rohstoff-Rückgewinnung aus Sonderabfällen In: Chem.-Ing.-Tech. 50 (1978), Nr. 11, S. 836-841

| [113] | Williams, P.T.; Besler, S. and Taylor, D.T. |
|-------|---|
| | The pyrolysis of scrap automotive tyres |
| | In: Fuel 69 (1990), No.12, pp. 1474-1482 |
| [114] | Kaminsky, W.; Rößler, H. und Sinn, H. |
| | Pyrolyse von Elastomeren und Gummi zur Wertstoffrückgewinnung |
| | In: Kautschuk+Gummi-Kunststoffe, 44 (1991), Nr. 9, S.846-851 |
| [115] | Bansal, R. C.; Donnet, JB.; Stoeckli, F.: |
| | Active Carbon |
| | Marcel Dekker, 1988 |
| [116] | Neely, J. W. |
| | Characterization of Polymer Carbons derived from porous sulfonated Polystyrene |
| | In: Carbon 19 (1981), pp. 27 - 36 |
| [117] | Klose, E.; Heschel, W.; Born, M. |
| | Tendenzen bei der Entwicklung und Charakterisierung von Adsorbentien aus Braunkohle |
| | Freiberger Forschungshefte A 816, 1990, S. 7 - 21 |
| [118] | Große-Allermann, St. |
| | Untersuchungen zur Beeinflussung der Hohlraumstruktur von Aktivkohlen durch die |
| | Aktivierungsbedingungen |
| | Dissertation, Universität Essen, 1994 |
| [119] | Helfferich, F. |
| | Ionenaustauscher Grundlagen |
| | Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1959, Band 1 |
| [120] | Beyer, H. und Walter, W. |
| | Lehrbuch der Organischen Chemie |
| | S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 22. Auflage, 1991 |
| [121] | Brandrup, J.; Bittner, M.; Michaeli, W.; Menges, G. |
| | Die Wiederverwertung von Kunststoffen |
| | Carl Hanser Verlag, München, 1995 |
| [122] | Echte, A. |
| | Handbuch der Technischen Polymerchemie |
| | VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993 |
| [123] | Howard, G.; Knutton, J. |
| | In: J. Appl. Polymer Sci. 19 (1975), pp. 683 - 697, 2629 - 2633 |
| [124] | Kun, K.; Kunin, R. |
| | In: J. Appl. Polymer Sci. 6 (1968), pp. 2689 -2697 |
| [125] | von Kienle, H.; Bäder, E. |
| | Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung |
| | Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1980 |
| [126] | Gilbert, E.E. |
| | Sulfonation and related reactions |
| | Robert E. Krieger Publishing Co., Huntington, New York, 1977 |

| [127] van Heek, K.H. | |
|---|--|
| Die Pyrolyse als Schlüsselprozess der Kohlenumwandlung | |
| Glückauf-Forschungsheft, 124, 1988, S. 259 ff. | |
| [128] Klose, E.; Toufar, W. | |
| Grundlagen der Kohlepyrolyse | |
| Lehrbriefe, Bergakademie Freiberg, 1. Auflage, 1986 | |
| [129] Hamm, M. | |
| Stoffliches Recycling von Shredderleichtgut durch Pyrolyse im Drehrohrofen | |
| Dissertation, Universität Essen, 1993 | |
| [130] Franck, J. | |
| Pyrolyse ausgewählter Kunststoffe in einer indirekt beheizten Wirbelschicht | |
| Dissertation, Universität Hamburg, 1993 | |
| [131] Heschel, W. | |
| Beitrag zur Modellierung des Aktivierungsprozesses bei der Herstellung von Aktivkohle | |
| Dissertation B, TU Bergakademie Freiberg, 1990 | |
| [132] Minkova, V.; Razvigorova, M.; Goronova, M.; Ljutzkanov, L. and Angelova, G. | |
| Effect of water vapour on the pyrolysis of solid fuels | |
| In: Fuel 70 (1991) pp. 713 | |
| [133] Westerhout, R.W.J.; Waanders, J.; Kuipers, J.A.M. and van Swaaij, W.P.M. | |
| Kinetics of the Low-Temperature Pyrolysis of Polyethene, Polypropene, and Polystyrene | |
| Modeling, Experimental Determination, and Comparison with Literature Models and Data | |
| Ind. Eng. Chem. Res. (36), 1997, pp. 1955-1964 | |
| [134] Schutzrecht 4 265 768 (1981-05-05) | |
| [135] Pauling, L. | |
| Die Natur der chemischen Bindung | |
| Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1962 | |
| [136] Eriks, W.I.; Rasina, M.G.; Rudin, M.G. | |
| Chemie und Technologie der Flüssigkeiten und Gase | |
| Verlag Chemie, Leningrad, 1977 | |
| [137] Howard, J.B. | |
| Fundamental of coal pyrolysis and hydropyrolysis | |
| Elliot, M.A.: Chemistry of coal utilization, J. Wiley & Sons, New York 1981 | |
| [138] Fehn, H:; Held, J. | |
| Oxidation biologisch schwer abbaubarer Stoffe mit Ozon | |
| In: GWF Wasser-Abwasser 6 (1995), S.136 | |
| [139] Kirschstein, J. | |
| Pyrolyse von Steinkohlen und kohlestrukturrelevanten Polymeren | |
| Dissertation, Universität Gesamthochschule Essen, 1989 | |

| [140] | Pasel, C.; Wanzl, W. |
|-------|--|
| | Reaktionsablauf und Produktspektrum im Vergleich mit dem thermochemischen Verhalten |
| | von festen Brennstoffen |
| | In: Erdöl Erdgas Kohle 114 (1998), Nr. 9, S. 449-454 |
| [141] | Handbook of Chemistry and Physics |
| | 51 st Edn by Weast. Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1970 |
| [142] | Franklin, R.E. |
| | In: Proc. R. Soc. London, A209, 1951, pp. 196 |
| [143] | Ivanov, L.S.; Grabchak, S.L.; Yakovleva, I.V.; Vasilchenko, N.V. and Strupinskii, V.A. |
| | In: Ukr. Khim. Zh. 49 (1983), pp. 1254 |
| [144] | Brunner, P.H. and Roberts, P.V. |
| | The significance of heating rate on char yield and char properties in the pyrolysis of cellulose |
| | In: Carbon 18 (1980), pp. 217 |
| [145] | McEnaney, B. and Dovaston, N. |
| | The development of porosity in heat-treated polymer carbons upon activation by carbon |
| | dioxide |
| | In: Carbon 13 (1975), pp. 515 |
| [146] | Nandi, S.P., Ramadass, V. and Walker, P.L. |
| | Changes in the ultrafine structure of anthracites upon heat treatment |
| | In: Carbon 2 (1964), pp. 199 |
| [147] | Kurtz, R. |
| | Chemisch-physikalische Aspekte der Braunkohlenverkokung |
| | In: Braunkohle 17 (1984), S. 163 ff. |
| [148] | Meraikib, M.; Franke, F.H. |
| | Zur Schwelung von Braunkohle |
| | In: Braunkohle 4 (1971), S. 123 ff. |
| [149] | Heschel, W.; Krzack, St.; Wuntschoff, T. |
| | Untersuchungen zur Feinkoksherstellung aus Mitteldeutscher Braunkohle |
| | Forschungsbericht (unveröffentlicht), TU Bergakademie Freiberg, 1994 |
| [150] | Klose, W.; Aechtner, W. |
| | Carbonization and Activation of Biomass |
| | In: Proc. Intern. Conference on Carbon, 0308.07.1994, Granada (E), pp. 230 |
| [151] | Minkova, V.; Razigorova, M.; Gergova, K.; Goranova, M.; Ljutzkanov, L. |
| | Effect of water vapour on the pyrolysis of solid fuels |
| | In: Fuel 71 (1992), pp. 263 |
| [152] | Krzack, S. |
| | Rohstoffliche und verfahrenstechnische Einflußfaktoren für die Aktivkoksherstellung aus |
| | Braunkohle |

Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 1997

[153] Wegener, I.

Charakterisierung des Pyrolyseverhaltens von Kohlenmischungen im Hinblick auf die Verkokung

Dissertation, Universität Essen, 1994

[154] Chitsora, Ch.T.

The influence of coal pyrolysis conditions on the reactivity of the subsequent char in steam and carbon dioxide

Dissertation, Universität Essen, 1986

[155] Krabiell, K.

Zum Ablauf der Sekundärreaktionen während der Pyrolyse von Steinkohle bei niedrigen Aufheizgeschwindigkeiten

Forschungsbericht, Bergbau-Forschung GmbH Essen, 1986

[156] Begin, D.; Alain, E.; Furdin, G.; Mareche, J.F.

*Pyrolysis of coal tar pitch and its mixtures with a graphite-FeCl*₃ *intercalated compound* In: Fuel 74 (1995), pp. 139 ff.

[157] Arendt, P.; van Heek, K.H.

Comparative investigations of coal pyrolysis under inert gas and H_2 at low and high heating rates and pressures up to 10 MPa In: Fuel 60 (1981), pp. 779 ff.

[158] Masek, P.

Experimente und Modellrechnungen zur Pyrolyse und Vergasung rheinischer Braunkohle in einem umlaufenden Rohr Dissertation, RWTH Aachen, 1983

Dissertation, RWTT Addren

[159] Kurtz, R

Schwelung und Verkokung von Braunkohle

Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie , Band 14, 4. Auflage, 1972, S. 491 ff.

[160] Oelschläger, H.F. Reaction of ozone with organic compounds

Press International, New York 1978

[161] Adams, K.E.; Glasson, D.R.

Development of porosity during the combustion of coals and cokes

In: Carbon 27 (1989), pp. 95

[162] Marsh, H.; Rand, B.

The process of activation of carbons by gasification with CO_2 -1. Gasification of pure polyfurfuryalcohol carbon

In: Carbon 9 (1971), pp. 47

[163] Wigmans, T.

Industrial aspects of production and use of activated carbons In: Carbon 27 (1989), pp. 13 [164] Tomkow, K.; Sieminiewska, T.; Czechowski, F.; Jankowska, A.

Formation of porous structures in activated brown coal chars using O_2 , CO_2 and H_2O as activating agents

In: Fuel 56 (1977), pp. 121

[165] Hoppe, H.R.; Huschenbett, R.; Winkler, F.
 Aktivkohlen aus Braunkohlenhochtemperaturkoks für die Wasserreinigung
 In: Chem. Tech. 33 (1981), Nr. 9, S. 473 ff.

[166] Winnacker, Küchler*Chemische Technologie*Carl Hanser Verlag München Wien, 4. Aufl., Band 2, 1982

- [167] Heschel, W.; Klose, E. Auswirkungen des Porendiffusionswiderstandes bei der Gasaktivierung auf die Größe der spezifischen Oberfläche der Aktivkohle Freiberger Forschungshefte, A 793, 1989
- [168] Seewald, H.; Jüntgen, H.
 Studies on pore structure as a function of reaction conditions for partially gasified char
 In: Proc. 14th Biennal Conference on Carbon, Pennsylvania State University, 1979
- [169] Born, M.; Klose, E.
 Calculation of the Limit Pore Ranges of the Reaction of Porous Carbon Materials with CO₂
 In: Fuel 62 (1983), pp. 482
- [170] Marsh, H.; Rand, B. The process of activation of carbons by gasification with CO₂-2.The role of catalytical impurities
 In: Cerbon 10 (1071), pp. 62

In: Carbon 19 (1971), pp. 63

- [171] Cazorola-Amoros, D.; Ribes-Perez, D.; Roman-Martinez, M.C. and Linares-Solano, A. Selective Porosity Development by Calcium-Catalyzed Carbon Gasification
 In: Carbon 34 (1996), pp. 869-878
- [172] Liu, Z.; Ling, L.; Qiao, W.; Lu, C.; Wu, D.; Liu, L.
 Effects of various metals and theit loading methods on the mesopore formation in pitch based sperical activated carbon
 In: Carbon 37 (1999), pp. 1333-1335
- [173] Kasaoka, S.; Sakata, Y.; Yamashita, H.; Nishino, T.
 Effects of catalysis and composition of inlet gas on gasification of carbon and coal In: Int. Chem. Eng. 21 (1981), pp. 419
- [174] Holmes, J.; Emmett, P.H.In: J. Phys. Colloid Chem. 57 (1947), pp. 1276
- [175] Rodriguez-Reinoso, F.; Linares-Solano, A.; Molina-Sabio, M.; Perez-Lledo, I.
 Steam versus CO₂ activation in the development of the porous texture of activated carbons
 In: Proc. 17th Biennal Conference on Carbon, Pennsylvania State University, 1979

[176] Pis, J.J.; Fuertes, A.; Perez, A.; Mendioroz, S.; Pajares, J.A. Activation of different Spanish coals by carbon dioxide In: Coal Science (1989), pp. 587 [177] Rodriguez-Reinoso, F. Controlled gasification of carbon and pore structure development NATO Workshop-Fund. Issues in control of carbon gasification reactivity, Cadarache 1990 [178] Büchel, K.-H.; Moretto, H.-H.; Woditsch, P. Industrielle Anorganische Chemie Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1999, 3. Auflage [179] Wildemann, St. Herstellung sphärischer Aktivkohle zur Luftreinhaltung TU Bergakademie Freiberg, Studienarbeit, 1993 [180] Fachbereichsstandard (ehem. DDR) TGL 36 030/18 Prüfung von Aktivkohle, Bestimmung des Methylenblautiters Fassung von 1989 [181] Deutsches Arzneimittelbuch Deutscher Apotheker Verlag, Stuttgart [182] Jüntgen, H. und van Heek, K.-H. Reaktionsabläufe unter nichtisothermen Bedingungen In: Fortschr. d. chem. Forschung 13 (1970), Nr. 3 / 4, S. 601 ff. [183] Information der Bayer AG, Leverkusen Vertriebsorganisation Deutschland, GB Org. Chemikalien, Stand: 16.08.1996 [184] Mayer, R. UV-Oxidationsverfahren Forschungsbericht (unveröffentlicht), TU Bergakademie Freiberg, 1998 [185] Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, M. Photochemical Processes for water treatment Chemical. Review 1993 [186] Seymour, R.B. Introduction to polymer chemistry McGraw-Hill Book Company, United States of America 1971 [187] Hoff, van't H.A. Erfahrungen bei der industriellen Abwasserbehandlung mit Fenton's Reagenz Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH 2. Fachtagung Naßoxidative Abwasserbehandlung, CUTEC Schriftreihe Nr.20 (1995) [188] Kim, Soo-Myung Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton Reaction TU-Clausthal, Institut für Thermische Verfahrenstechnik Fachtagung Naßoxidative Abwasserbehandlung, CUTEC Schriftreihe Nr.20 (1995)

| [189] | Linares-Solano, A.; Lopez-Gonzalez, J.; Molina-Sabio, M.; Rodriguez-Reinoso, F. |
|-------|---|
| | Active carbon from almond shells as adsorbents in gas and liquid phases |
| | In: J. Chem. Tech. Biotechnol. 30 (1980), pp. 65 |
| [190] | Ulimann |
| | Encyklopädie der technischen Chemie |
| | Verlag Chemie, Weinheim, New York, 4. Auflage, Band 1-3, 1972 |
| [191] | Klose, W.; Wiest, W. |
| | Experiments and mathematical modeling of maize pyrolysis in a rotary kiln |
| | In: Fuel 78 (1999), pp. 65-72 |
| [192] | Blumberg, W.; Schlünder, EU. |
| | Transversale Schüttgutbewegung und konvektiver Stoffübergang in Drehrohren. Teil 2: Mit |
| | Hubschaufeln |
| | In: Chemical Engineering and Processing 35 (1996), pp. 405-411 |
| [193] | Dalai, A.K.; Zaman, J.; Hall, E.S. and Tollefson, E.L. |
| | Preparation of activated carbon from Canadian coals using a fixed-bed reactor and a |
| | spouted bed kiln system |
| | In: Fuel 75 (1996), No. 2, pp. 227-237 |
| [194] | Sasse, F. und Emig, G. |
| | Chemisches Recycling von Kunststoffen |
| | In: Chem- Ing. Tech., 70 (1998), Nr. 3, S. 233-245 |
| [195] | Blumberg, W.; Schlünder, EU. |
| | Transversale Schüttgutbewegung und konvektiver Stoffübergang in Drehrohren. Teil 1: |
| | Ohne Hubschaufeln |
| | In: Chemical Engineering and Processing 35 (1996), pp. 395-404 |
| [196] | Warnecke, R.; Erz, M. |
| | Pyrolyseatlas-Überblick über Verfahren zur pyrolytischen Abfallbehandlung |
| | Institut für Umwelttechnologie und Umweltanalytik e.V. (IUTA), Duisburg, 1991 |
| [197] | siehe [192] |
| [198] | Kunii, D.; Chisaki, T. and Levenspiel, O. |
| | Novel rotary gas/solid contactor |
| | In: Powder Technology 96 (1998), pp. 1 - 5 |
| [199] | Ullmann |
| | Encyklopädie der technischen Chemie |
| | Verlag Chemie, Weinheim, New York, 4. Auflage, Band 2, 1972; S. 301 ff. |
| [200] | Schutzrecht DE 197 52 593 A1 (1999-01-07) |
| [201] | Schutzrecht DE 197 07 438 A1 (1998-27-08) |
| [202] | Molerus, O. |
| | Über die Axialvermischung bei Transportprozessen in kontinuierlich betriebenen |
| | Apparaturen |
| | In: ChemIngTech. 38 (1966), Nr. 2, S. 137-145 |
| [203] | Kattanek, S. |
|-------|---|
| | Experimente in der Verfahrenstechnik, Teil 8 |
| | Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1983 |
| [204] | Pippel, W. |
| | Verweilzeitanalyse in technologischen Strömungssystemen |
| | Akademie-Verlag, Berlin, 1978 |
| [205] | Hagen, J. |
| | Chemische Reaktionstechnik |
| | VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993 |
| [206] | Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A. |
| | Chemische Reaktionstechnik-Band 1 |
| | Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 2. Auflage, 1992 |
| [207] | Kardos, J. |
| | Darstellung und Auswertung von Verweilzeitverteilungen nach dem Zellenmodell |
| | In: Chem. Techn. 21 (1969), Nr. 4, S. 216-220 |
| [208] | Kwade, A. |
| | Axialer Transport der Produktsuspension in Rührwerkmühlen |
| | Veröffentlichter Aufsatz im Internet (http://www.kieswerke.de) |
| [209] | Weinekötter, R.; Gericke, H. |
| | Mischen von Feststoffen |
| | Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1995 |
| [210] | Klose, E.; Heschel, W. |
| | Zur Messung der Partikelverweilzeitverteilung in Wirbelschichten mit Gas-Feststoff-Reaktion |
| | In: Chem. Techn. 37 (1985), S. 149-155 |
| [211] | Müller, W. |
| | Methoden und derzeitiger Kenntnistand für Auslegungen beim Mischen von Feststoffen |
| | In: ChemIngTech. 53 (1981), Nr. 11, S. 831-844 |
| [212] | Beek, W.J.; de Ridder, H.J. |
| | Residence-time distributions in laminar flows and during the passage of granular solids |
| | throug rotary kilns |
| | Proceedings of a symposium, Prague, 21-25. November 1966 |
| [213] | Schutzrecht DE 31 04 769 A1 (1982-16-09) |
| [214] | Schutzrecht EP 0 441 994 A1 (1990-12-02) |
| [215] | Schutzrecht DE 44 29 244 A1 (1996-22-02) |
| [216] | Schutzrecht US 5 480 070 (1996-02-01) |
| [217] | Schutzrecht EP 0 356 419 A2 (1989-07-02) |
| [218] | Schutzrecht EP 0 664 087 A1 (1994-19-12) |
| [219] | Matsuda, M. and Funabashi, K. |
| | Influence of Functional sulfonic Acid Groups on Styrene-Divinylbenzene Copolymer |
| | Pyrolysis |
| | In: Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 25 (1987), pp. 669-673 |

| Klose, W. and Reufer, F. L. |
|---|
| Dissolutionand reaction of artificial "coke" (char) in the presence of sulphur |
| Conf. Carbon, June 23-28, 1991, Santa Barbara (USA) |
| Kyotani, T. |
| Control of pore structure in carbon |
| In: Carbon 38 (2000), pp. 296-286 |
| Miura, K.; Hayashi, J.; Hashimoto, K. |
| Production of molecular sieving carbon through carbonization of coal modified by organic |
| additives |
| In: Carbon 29 (1991), pp. 653-660 |
| Kawabuchi, Y.; Kawano, S.; Mochida, I. |
| Molecular sieving selectivity of active carbons and active carbon fibers improved by chemical |
| vapour deposition of benzene |
| In: Carbon 34 (1996), pp. 711-717 |
| Kawabuchi, Y.; Oka, H.; Kawano, S.; Mochida, I.; Yoshizawa, N. |
| The modification of pore size in activated carbon fibers by chemical vapor deposition and its |
| effects on molecular sieve selectivity |
| In: Carbon 36 (1998), pp. 377-382 |
| Hayashi, J.; Yamamoto, M.; Kusakabe, K.; Morooka, S. |
| In: Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995), pp. 4364-4370 |
| Ozaki, J.; Endo, N.; Ohizumi, W., Igarashi, K.; Nakahara, M.; Oya, A. |
| Novel preparation method for the production of mesoporous carbon fiber from a polymer |
| blend |
| In: Carbon 35 (1997), pp. 1031-1033 |
| |

- [227] Takeich, T.; Zuo, M.; Ito, A.*Extended Abstracts. In: Internatinal Symposium on carbon.*Tokyo, Japan: Carbon Society of Japan, 1998, pp. 34-35
- [228] Klose, W.; Wiest, W.
 Comparison of Biomass Rotary kiln Pyrolysis to Coal Pyrolysis In: Proceedings of the 8th International Conference on Coal Science, Oviedo, 10-15.09.1995, pp.881-884
- [229] Klose, W.; Schinkel, A.-P.
 Wärmetransportbestimmte Karbonisierung von Biomasse im Drehrohrreaktor
 Wärmeaustauch und Erneuerbare Energiequellen, 07.-09.09.1998, Swinoujscie (Polen),
 S.187-194

Tabellenverzeichnis

| | | Seite |
|-------------|---|-------|
| Tabelle 1: | Ausgewählte Eigenschaften von Kohlenstoffadsorbentien | 5 |
| Tabelle 2: | Hauptanwendungsbereiche für Kohlenstoffadsorbentien | 6 |
| Tabelle 3: | Übersicht zu Verfahren zur Adsorbentienherstellung aus | |
| | synthetischen Polymeren | 12 |
| Tabelle 4: | Ergebnisse von Pyrolyseversuchen mit verschiedenen Polymeren | 15 |
| Tabelle 5: | Einfluss der Vorbehandlung auf die Pyrolyse von Polystyren | 15 |
| Tabelle 6: | Bruchfestigkeit makroporöser pyrolysierter Polymere und | |
| | anderer Adsorbentien | 16 |
| Tabelle 7: | Einfluss der Ankergruppen auf das karbonisierte Endprodukt | 16 |
| Tabelle 8: | Einfluss einer Polysulfonierung von Styren/DVB-Copolymeren | |
| | auf das karbonisierte Endprodukt | 19 |
| Tabelle 9: | Physikalisch-chemische Vorgänge bei der Pyrolyse verschiedener | |
| | organischer Stoffe | 22 |
| Tabelle 10: | Struktur, Dichte und C/H-Atomverhältnis verschiedener | |
| | mehrkerniger Aromaten | 26 |
| Tabelle 11: | Einfluss der Pyrolysetemperatur auf das C/H- Atomverhältnis | 26 |
| Tabelle 12: | Ermittelte kinetische Parameter für die Pyrolyse von Polystyren | 27 |
| Tabelle 13: | Daten der für die Screening-Versuche eingesetzten Materialien | 43 |
| Tabelle 14: | Atomverhältnisse im Ausgangsstoff, Pyrolysekoks und –gas | 45 |
| Tabelle 15: | Ergebnisse der Korngrößenverteilungsanalyse | 47 |
| Tabelle 16: | BET-Oberflächen | 48 |
| Tabelle 17: | Charakteristische Daten aus der thermogravimetrischen Analyse | 49 |
| Tabelle 18: | Bindungenergien für ausgewählte Beispiele | 50 |
| Tabelle 19: | Ermittelte S-Gehalte | 53 |
| Tabelle 20: | Bewertungsergebnis der untersuchten Proben | 53 |
| Tabelle 21: | Versuchsbedingungen bei der Pyrolyse in der ruhenden | |
| | Schüttung (Laborretorte) | 56 |
| Tabelle 22: | Aktivierungsbedingungen im Labordrehrohrofen | 56 |
| Tabelle 23: | Restflüchtige und Atomverhältnisse | 57 |
| Tabelle 24: | Ergebnisse der Reproduzierversuche | 61 |
| Tabelle 25: | Daten der Referenzprodukte | 63 |
| Tabelle 26: | Rohstoffeinsatzfaktoren bei der Herstellung von Kugelkohlen | |
| | (Beispiel: Koksausbeute 50%; Aktivierungsgrad 50%) | 70 |
| Tabelle 27: | Variierte Parameter während der Sulfonierung | 74 |
| Tabelle 28: | Aktivierungsbedingungen beim Einsatz sulfonierter Copolymere | 75 |
| Tabelle 29: | Berechnete Strukturdaten des Styren sowie des | |
| | DVB-Copolymer-Bausteins | 77 |
| Tabelle 30: | Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff in Abhängigkeit | |
| | vom Vernetzungsgrad | 77 |

| Tabelle 31: | Berechnete Molmassen und Molekülformeln des | |
|--------------|---|-----|
| | Styren/DVB-Copolymers | 77 |
| Tabelle 32: | Theoretisch berechnete Kennwerte für das sulfonierte | |
| | Styren/DVB-Copolymer | 81 |
| Tabelle 33: | Ermittelte Schwefelgehalte ausgewählter Proben | 89 |
| Tabelle 34: | Untersuchungsergebnisse der gewaschenen Proben | 91 |
| Tabelle 35: | TACT-Variationsbereich (Rohstoff: Styren/DVB-Copolymer; DVB: 7,5 Ma%) | 97 |
| Tabelle 36: | Rohstoffeinsatzfaktoren bei der Herstellung von Kugelaktivkohlen | |
| | nach der TACT- und der Ionenaustauscher (IA) Variante | |
| | (Beispiel: Aktivierungsgrad von 50%) | 97 |
| Tabelle 37: | Beispiele für TACT's mit maximalen Parameterwerten | 99 |
| Tabelle 38: | Vergleich der neuentwickelten Kugelkohlen vom Typ TACT | |
| | mit Wettbewerbsprodukten | 100 |
| Tabelle 39: | Übersicht zu den wichtigsten Reaktoren der Aktivkohleherstellung | 103 |
| Tabelle 40: | Übersicht der untersuchten Paddelwellenvarianten | 113 |
| Tabelle 41: | Berechnungsgleichungen für Momente aus Verweilzeitmessungen | 115 |
| Tabelle 42: | Ergebnisse der Versuche mit dem Kleinmodell | 121 |
| Tabelle 43: | Ermittelte Transportfaktoren (Kleinmodell) | 123 |
| Tabelle 44: | Ergebnisse der Modellversuche zum Verweilzeitverhalten | 127 |
| Tabelle 45: | Bedingungen der KPA-Pyrolyseversuche | 131 |
| Tabelle 46: | Ergebnisse der KPA-Pyrolyseversuche | 132 |
| Tabelle 47: | Ermittelte Regressionskoeffizienten auf Basis des | |
| | Rohdichteverhältnis | 134 |
| Tabelle 48: | Nach der herkömmlichen (Festbettpyrolyse /Drehrohrofen) und der | |
| | neuartigen Technologie (KPA-Bewegtbettpyrolyse/Drehrohrofen) | |
| | erzielte Aktivkohleeigenschaften im Vergleich zu den | |
| | Wettbewerbsprodukten Ambersorb und SAR-0 | 135 |
| Tabelle 49: | Ergebnisse der kombinierten Pyrolyse/Aktivierung | 136 |
| Tabelle 50: | Einstellparameter für Überprüfungsversuche unter Betriebsbedingungen | 137 |
| Tabelle 51: | Ermittelte Kenngrößen zur Charakterisierung des Verweilzeitverhaltens | 138 |
| Tabelle 52: | Ergebnisse der Versuche am Großmodell | 144 |
| Tabelle 53: | Ermittelte Transportfaktoren bei Einsatz des Großmodells | 145 |
| Tabelle 54: | Ermittelte Transportfaktoren des Großmodells | 146 |
| Tabelle 55: | Ergebnisse der Versuche zum Verweilzeitverhalten am Großmodell | 148 |
| Tabelle A-1: | Ergebnisse der Pyrolyseversuche | |
| | (Pyrolysetemperatur: 750°C, Aufheizgeschwindigkeit: 5 K/min) | A-1 |
| Tabelle A-2: | Gegenüberstellung relevanter Merkmale des Standes der Technik | |
| | und der neuentwickelten Reaktorausführung (PWR) | A-2 |
| Tabelle A-3: | Ergebnisse der Berechnung zum Einfluss der Volumenänderung | A-8 |
| Tabelle A-4: | Ergebnisse der Vorausberechnungen für | |
| | verschiedene Betriebseinstellungen des PWR | A-9 |

Bilderverzeichnis

| | | Seite |
|-----------|---|-------|
| Bild 1: | Historische Entwicklung der Adsorptionstechnik | 2 |
| Bild 2: | Porenradienverteilungen verschiedener Kohlenstoffadsorbentien | 5 |
| Bild 3: | Schematische Darstellung der Vernetzung von Polytyrenketten | 13 |
| Bild 4: | Struktureller Aufbau gelförmiger und makroporöser lonenaustauscherharze | 14 |
| Bild 5: | Produkte der Pyrolyse von organischen Materialien | 20 |
| Bild 6: | Möglichkeit der Anordnungsstruktur von Graphitschichten | 20 |
| Bild 7: | TGA und DSC-Analyse eines pyrolysierten, sulfonierten | |
| | Styren/DVB-Copolymers | 21 |
| Bild 8: | Strukturveränderung bei der Pyrolyse eines sulfonierten | |
| | Styren/DVB-Copolymers im Temperaturbereich bis 300°C | 23 |
| Bild 9: | Strukturveränderung bei der Pyrolyse eines sulfonierten | |
| | Styren/DVB-Copolymers im Temperaturbereich von 300 bis 500°C | 24 |
| Bild 10: | Strukturveränderung bei der Pyrolyse eines sulfonierten | |
| | Styren/DVB-Copolymers im Temperaturbereich von 500 bis 1200°C | 24 |
| Bild 11: | Reindichte und C/H-Atomverhältnis des sulfonierten und | |
| | pyrolysierten Styren/DVB- Copolymers | 25 |
| Bild 12: | Elementaranalyse des sulfonierten pyrolysierten, Styren/DVB-Copolymers | 25 |
| Bild 13: | Schematische Darstellung zur Ausbildung von Sulfidpfeilern bei der | |
| | Pyrolyse von sulfonsauren lonenaustauscherharzen (Styren/DVB-Basis) | 29 |
| Bild 14: | Schema der experimentellen Vorgehensweise | 38 |
| Bild 15: | Koksausbeuten der untersuchten Proben | 44 |
| Bild 16: | Koks aus S100 | 46 |
| Bild 17: | Koks aus K1431 | 46 |
| Bild 18: | Rohdichtewerte der Pyrolysekokse | 47 |
| Bild 19: | Porenvolumenanteile der Pyrolysekokse (Auswahl) | 48 |
| Bild 20: | Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen | |
| (a bis c) | (ausgewählte Beispiele) | 51 |
| Bild 21: | Produktverteilung nach der Pyrolyse ausgewählter Ionenaustauscherharze | 52 |
| Bild 22: | Schema der Pyrolyseapparatur | 55 |
| Bild 23: | Schematische Darstellung der Labor-Drehrohrofenapparatur | 55 |
| Bild 24: | Koksausbeute in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur | 57 |
| Bild 25: | Roh- und Reindichtewerte der Pyrolysekokse | 58 |
| Bild 26: | Stoßhärte und Korngröße der Pyrolysekokse | 58 |
| Bild 27: | Porenvolumenanteile der Pyrolysekokse | 59 |
| Bild 28: | Porenvolumenanteile der Pyrolysekokse | 59 |
| Bild 29: | Porenvolumenanteile der Pyrolysekokse | 59 |
| Bild 30: | Zusammenhang zwischen Schwefelgehalt im Koks | |
| | und dem Mikroporenvolumen | 60 |
| Bild 31a: | MBT-Werte (bezüglich Koksmasse) ausgewählter Aktivate | 63 |

| Bild 31b: | MBT-Werte (bezüglich Aktivatmasse) ausgewählter Aktivate | 63 |
|-----------|--|----|
| Bild 32a: | MBT-Werte (bezüglich Koksmasse) ausgewählter Aktivate | 64 |
| Bild 32b: | MBT-Werte (bezüglich Aktivatmasse) ausgewählter Aktivate | 64 |
| Bild 33: | Rohdichteverhältnis ausgewählter Aktivate | 65 |
| Bild 34: | Rohdichteverhältnis ausgewählter Aktivate | 65 |
| Bild 35: | Gesamtporenvolumen ausgewählter Aktivate | 66 |
| Bild 36: | Makroporenvolumen ausgewählter Aktivate | 66 |
| Bild 37: | Mesoporenvolumen ausgewählter Aktivate | 67 |
| Bild 38: | Mikroporenvolumen ausgewählter Aktivate | 67 |
| Bild 39: | Porenvolumenverteilungen ausgewählter Aktivate | 68 |
| Bild 40: | Porengrößenverteilungen ausgewählter Aktivate bei gleichem | |
| | Aktivierungsgrad | 69 |
| Bild 41: | Bindungsstruktur des Styren-Divinylbenzen-Copolymers | 71 |
| Bild 42: | UV-Oxidationsanlage | 72 |
| Bild 43: | Schema der Sulfonieranlage | 74 |
| Bild 44: | Wirbelschicht-Quarzglasreaktor | 75 |
| Bild 46: | Koksausbeute in Abhängigkeit von der Sulfoniertemperatur | 82 |
| Bild 47: | Koksausbeute in Abhängigkeit von der Sulfonierdauer | 83 |
| Bild 48: | Koksausbeute in Abhängigkeit vom MEV | 83 |
| Bild 49: | Sinterneigung in Abhängigkeit von der Sulfoniertemperatur | 84 |
| Bild 50: | Sinterneigung in Abhängigkeit vom MEV | 84 |
| Bild 51: | Porenvolumen in Abhängigkeit von der Sulfoniertemperatur | 85 |
| Bild 52: | Porenradienverteilungen ausgewählter Koksproben | 85 |
| Bild 53: | Porenvolumenverteilung in Abhängigkeitvon der Sulfoniertemperatur | 85 |
| Bild 54: | Schwefelgehalte (absolut) in Abhängigkeitvon der Sulfoniertemperatur | 85 |
| Bild 55: | Porenvolumen und Schwefelgehalte in Abhängigkeit von der | |
| | Sulfonierdauer | 86 |
| Bild 56: | Porenvolumengehalte je Porenklasse für ausgewählte Koksproben | 86 |
| Bild 57: | Porenvolumenverteilung in Abhängigkeit von der Sulfonierdauer | 86 |
| Bild 58: | Porenvolumen in Abhängigkeit vom Masseneinsatzverhältnis | 87 |
| Bild 59: | Porenvolumengehalte je Porenklasse für ausgewählte Koksproben | 87 |
| Bild 60: | Porenvolumenverteilung in Abhängigkeitvom Masseeinsatzverhältnis | 87 |
| Bild 61: | Ergebnis der XPS-Analyse | 89 |
| Bild 62: | Ergebnis der thermogravimetrischen Analyse der gewaschenen | |
| | und ungewaschenen Probe (sulfoniertes Styren/DVB-Copolymer | 90 |
| Bild 63: | Anzahl Substituenten je Aromatenring und O/S; | |
| | H/O-Atomverhältnis in Abhängigkeit von der Sulfoniertemperatur | 91 |
| Bild 64: | Koks- und Kohlenstoffausbeute in Abhäng- igkeit der Anzahl | |
| | eingebauter Substituenten | 92 |
| Bild 65: | Ausbeute und Sinterneigung in Abhängigkeit von der | |
| | Pyrolyse-Aufheizrate | 93 |

| Bild 66: | Porenvolumen und Schwefelgehalt in Abhängigkeit von der | |
|----------------------|--|-----|
| | Pyrolyse-Aufheizrate | 94 |
| Bild 67: | Porenvolumengehalte je Porenklasse für ausgewählte Proben | 94 |
| Bild 68: | Aktivierungsgrad in Abhängigkeit von Aktivierungsdauer | |
| | und Pyrolyseaufheizrate | 94 |
| Bild 69: | BET und MBT in Abhängigkeit vom Schwefelumsatz | 95 |
| Bild 70: | Porenvolumen in Abhängigkeit vom Schwefelumsatz | 95 |
| Bild 71: | Porenvolumengehalte je Porenklasse für ausgewählte Proben | 95 |
| Bild 72: | BET-Oberfläche in Abhängigkeit vom Aktivierungsgrad | 96 |
| Bild 73: | Porenvolumen in Abhängigkeit vom Aktivierungsgrad | 96 |
| Bild 74: | BET und Porenvolumen in Abhängigkeit vom Aktivierungsgrad | 98 |
| Bild 75: | Schematische Darstellung des Paddelwellenreaktors (PWR) | 105 |
| Bild 76: | Paddelanordnung und Kenngrößen | 106 |
| Bild 77: | Segmenteinteilung des betrachteten Reaktors | 111 |
| Bild 78a: | Reihenschaltung gleichgroßer Zellen | 116 |
| Bild 78b: | Schema der Dispersionsmodelle | 117 |
| Bild 79: | Mittlere Partikelverweilzeit in Abhängigkeit vom Reaktorfüllungsgrad | 122 |
| Bild 80: | Feststoffvolumendurchsatz in Abhängigkeit vom Reaktorfüllungsgrad | 122 |
| Bild 81: | Mittlere Partikelverweilzeit in Abhängigkeit von Paddelwellendrehzahl | |
| | und Reaktorfüllungsgrad | 122 |
| Bild 82: | Feststoffvolumendurchsatz in Abhängigkeit von Paddelwellendrehzahl | |
| | und Reaktorfüllungsgrad | 122 |
| Bild 83: | Zusammenhang zwischen Reaktorfüllungsgrad und Paddeleintauchtiefe | 123 |
| Bild 84: | Zusammenhang zwischen Reaktorfüllungsgrad und Transportfaktor | 123 |
| Bild 85: | Zusammenhang zwischen Paddeleintauchtiefe und Transportfaktor | 124 |
| Bild 86: | Vergleich der vorausberechneten und gemessenen Partikelverweilzeiten | 124 |
| Bild 87: | Vergleich zwischen den gemessenen Werten und dem | |
| (a bis c) | Zellen- bzw. Dispersionsmodell | 125 |
| Bild 88: | Abhängigkeit der Anpassungsparameter Bodenstein- und Zellenzahl | |
| | vom Reaktorfüllungsgrad | 125 |
| Bild 89: | Berechnete Intensitätsfunktionen zu den ausgewählten | |
| (a bis c) | Versuchseinstellungen und Darstellungen in den Bildern 87a bis 87c | 126 |
| Bild 90: | Komplettansicht Labor-KPA (PWR) | 128 |
| Bild 91: | Heizelemente der KPA | 128 |
| Bild 92: | Untere Gaszufuhr- und Temperaturmessstellen | 128 |
| Bild 93: | Gaskühlung zur Kondensation der KPA-Reaktionsgase | 129 |
| Bild 94: | Bunker und Dosiereinrichtung der KPA | 129 |
| Bild 95: | Schematische Darstellung der Temperaturmess- und Gaszuführungsstellen am PWR | 131 |
| Bild 96 [.] | Porenvolumengehalte je Porenklasse für ausgewählte Retorten- und | 101 |
| | KPA-Kokse | 132 |

| Bild 97: | REM-Aufnahme einer KPA-Koksprobe | 132 |
|-----------|--|-----|
| Bild 98: | MBT in Abhängigkeit vom Aktivierungsgrad | 133 |
| Bild 99 | BET-Oberfläche (massebezogen) in Abhängigkeit vom Aktivierungsgrad | 134 |
| Bild 100: | BET-Oberfläche (volumenbezogen) in Abhängigkeit vom Aktivierungsgrad | 134 |
| Bild 101: | Zerstörtes Reaktorrohr | 137 |
| Bild 102: | Zerstörte Paddelwelle | 137 |
| Bild 103: | Vergleich zwischen gemessenen Werten und dem | |
| (a bis c) | Zellen- bzw. Dispersionsmodell | 139 |
| Bild 104: | Berechnete Intensitätsfunktionen für die Versuchseinstellungen | |
| (a bis c) | gemäß den Bildern 103a bis 103c | 139 |
| Bild 105: | Schema zur Vorgehensweise bei Parameterwahl bezüglich TACT-Herstellung | 140 |
| Bild 106: | Partikelverweilzeit in Abhängigkeit vom Reaktorfüllungsgrad | 145 |
| Bild 107: | Feststoffvolumendurchsatz in Abhängigkeit vom Reaktorfüllungsgrad | 145 |
| Bild 108: | Partikelverweilzeit in Abhängigkeit von Paddelwellendrehzahl | |
| | und Reaktorfüllungsgrad | 146 |
| Bild 109 | Feststoffvolumendurchsatz in Abhängigkeit von Paddelwellendrehzahl | |
| | und Reaktorfüllungsgrad | 146 |
| Bild 110: | Zusammenhang zwischen Paddeleintauchtiefe und Reaktorfüllungsgrad | 144 |
| Bild 111: | Zusammenhang zwischen Reaktorfüllungsgrad und dem Transportfaktor | 147 |
| Bild 112: | Zusammenhang zwischen Paddeleintauchtiefe und dem Transportfaktor | 147 |
| Bild 113: | Zusammenhang zwischen dem Transportfaktor und der Partikelverweilzeit | 147 |
| Bild 114: | Vergleich zwischen den gemessenen Werten und dem Zellen- | |
| (a bis c) | bzw. Dispersionsmodell | 149 |
| Bild 115: | Berechnete Intensitätsfunktionen für die Versuchseinstellungen | |
| (a bis c) | gemäß den Bildern 114a bis 114c | 149 |
| Bild 116: | Axialer Dispersionskoeffizient in Abhängigkeit von der Paddeleintauchtiefe | 150 |
| Bild 117: | Zusammenhang zwischen Paddeleintauchtiefe und Transportfaktor | |
| | für verschiedene Reaktorgrößen und Paddelgeometrien | 151 |
| Bild 118: | Zusammenhang zwischen Transportfaktor und Partikelverweilzeit | 152 |
| Bild 119 | Zusammenhang zwischen Paddeleintauchtiefe, Feststoffvolumendurchsatz | |
| | und Partikelverweilzeit für verschiedene Reaktorabmessungen | 153 |
| Bild A-1 | Ermittelte Verweilzeitverteilung für ausgewähltes Berechnungsbeispiel | A-4 |
| Bild A-2 | Ermittelte Verweilzeitverteilung für ausgewähltes Berechnungsbeispiel | A-5 |
| Bild A-3 | Ermittelte Intensitätsfunktion für ausgewähltes Berechnungsbeispiel | A-5 |
| Bild A-4 | Vergleich zwischen gemessenen und nach dem Dispersionsmodell | |
| | angepassten Werten | A-5 |
| Bild A-5 | Vergleich zwischen gemessenen und nach dem Zellenmodell angepassten | |
| | Werten | A-5 |
| Bild A-6 | Volumenschrumpfung des Einsatzgutes in Abhängigkeit von der | |
| | Pyrolysetemperatur | A-8 |
| Bild A-7 | Temperaturprofil im Pyrolysereaktor | A-8 |

| ~ |
|---|
| S |
| ÷ |
| e e |
| dig |
| 'n. |
| ş |
| SC |
| ge |
| eï. |
| f |
| ۶ |
| ن |
| ° |
| 75 |
| Ľ |
| atı |
| ē |
| dr |
| fel |
| se/ |
| ≥ |
| 0 |
| yro |
| (Pyro |
| he (Pyro |
| uche (Pyro |
| ersuche (Pyro |
| eversuche (Pyro |
| yseversuche (Pyro |
| olyseversuche (Pyro |
| ^D yrolyseversuche (Pyro |
| er Pyrolyseversuche (Pyro |
| der Pyrolyseversuche (Pyro |
| se der Pyrolyseversuche (Pyro |
| nisse der Pyrolyseversuche (Pyro |
| sbnisse der Pyrolyseversuche (Pyro |
| rgebnisse der Pyrolyseversuche (Pyro |
| : Ergebnisse der Pyrolyseversuche (Pyro |
| 1: Ergebnisse der Pyrolyseversuche (Pyro |
| P-1: Ergebnisse der Pyrolyseversuche (Pyro |
| elle A-1: Ergebnisse der Pyrolyseversuche (Pyro |

| I abelle A-1. Ergebrilsse Bezeichnung | e der Fyroly | seversuct | ie (ryiuiy | selemperatur | 30 C, AU | Ineizgeson Pr | iwinugke obe | | | | | | | |
|--|--------------|-----------|------------|--------------|----------|------------------|-----------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | S100 | SP112 | SP112MBH | M500 | MP500 | MP64 | MP62 | OC1052 | K2431 | K2621 | K1431 | K1221 | K1131 |
| Koks | [Ma%] | 49,6 | 45,4 | 39,5 | 15,7 | 16,1 | 24,9 | 21,2 | 25,3 | 33,5 | 34,0 | 44,1 | 42,2 | 40,5 |
| Zersetzungswasser | [Ma%] | 17,3 | 14,5 | 15,2 | 9,5 | 6,8 | 2,3 | 1,4 | 45,1 | 27,3 | 15,5 | 20,7 | 24,6 | 23,2 |
| Kondensat | [Ma%] | 6,5 | 10,4 | 12,4 | 38,1 | 36,5 | 40,1 | 46,0 | 10,0 | 13,7 | 12,6 | 9,5 | 15,8 | 8,9 |
| Gas² | [Ma%] | 16,9 | 16,5 | 15,2 | 20,9 | 22,0 | 21,9 | 22,2 | 13,0 | 19,2 | 20,1 | 14,8 | 10,7 | 14,8 |
| Differenz | [Ma%] | 9,7 | 13,2 | 17,7 | 15,8 | 18,6 | 10,8 | 9,2 | 6,6 | 6,3 | 17,8 | 10,9 | 6,7 | 12,6 |
| Gesamt | | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| | | | | | | Gaszusai | nmenset | bunz | | | | | | |
| Wasserstoff | [Vol%] | 35,6 | 34,1 | 57,8 | 49,5 | 46,3 | 43,9 | 34,6 | 63,8 | 67,4 | 53,8 | 62,1 | 62,4 | 65,8 |
| Methan | [Vol%] | 3,8 | 3,8 | 30,9 | 42,2 | 43,1 | 45,9 | 55,7 | 25,0 | 25,5 | 34,5 | 23,8 | 22,7 | 22,7 |
| Kohlendioxid | [Vol%] | 24,5 | 25,7 | 4,6 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 4,5 | 3,5 | 5,0 | 6,2 | 9,0 | 8,6 |
| Stickstoff | [Vol%] | 1,4 | 1,5 | 3,0 | 2,8 | 1,9 | 2,7 | 2,8 | 0,7 | 1,6 | 1,9 | 4,7 | 2,6 | 1,2 |
| Kohlenmonoxid | [Vol%] | 27,6 | 31,4 | 2,6 | 1,7 | 1,7 | 1,4 | 1,3 | 1,8 | 1,5 | 2,2 | 1,4 | 1,8 | 1,7 |
| Sauerstoff | [Vol%] | 0,0 | 0,0 | 0,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,4 | 0,0 | 0,0 | 1,8 | 0,0 | 0,0 |
| C2H4 | [Vol%] | 7,1 | 3,5 | 0,8 | 1,4 | 1,5 | 1,1 | 1,3 | 1,2 | 0,0 | 1,2 | 0,0 | 1,3 | 0,0 |
| C2H6 | [Vol%] | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,4 | 3,2 | 3,4 | 3,1 | 0,6 | 0,5 | 1,4 | 0,0 | 0,2 | 0,0 |
| C3H6 | [Vol%] | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,6 | 1,0 | 0,6 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| C3H8 | [Vol%] | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,7 | 0,6 | 0,6 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Gesamt | | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,1 | 100,0 |
| Gasdichte ¹ | [kg/m³] | 0,996 | 1,022 | 0,449 | 0,454 | 0,503 | 0,511 | 0,564 | 0,411 | 0,358 | 0,481 | 0,449 | 0,472 | 0,428 |
| ¹ im Norm intend | | | | | | | | | | | | | | |

 1 im Normzustand 2 Gaskomponenten SO_2, H_2S, NH_3 nicht erfasst

| Merkmal | | | | | | 12181 | Firene Anmeldung [201] |
|---------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|------------------------------------|
| Transnort/ | Bührschnacka | Förderschnecke | kain narichtatar | Eörderschnecke | Schwarkraft | Förderschnecke | Paddal hastimmtar Gaomatria II |
| | | | | | OULIWEINIAIL | ר טומפו אט ווופטעפ | |
| Transport- | Förderschnecke | vertikal | Transport | horizontal mit | | | Anordnung auf Welle, gerichteter |
| organe | horizontal, vertikal | | | unterbrochener Wendel | | | Transport |
| Füllung/ | gleichmäßig über | gering, nicht | mittel bis hoch, | gleichmäßig über | gering | vollständige Füllung, | lokal einstellbar, über |
| Füllungsgrad | Fördervolumen | steuerbar | nicht differenziert | Fördervolumen | | konstant | Reaktorlänge differenziert je nach |
| | | | im Volumen | | | | gewünschter Verweilzeit |
| Mischung/ | nicht definiert, | nicht definiert | nicht definiert | ohne bis geringfügig, | homogen | nicht definiert, | definiert, lokal zonenweise |
| Mischorgane | Rührschnecke | | | nicht definiert | (Suspension) | gering, da | begrenzt, dadurch einheitliche |
| | | | | | | Pressverdichtung | Verweilzeit |
| Zerkleinerung | beabsichtigt | beabsichtigt | Hauptzweck | ohne | ohne | beabsichtigt | Zerkleinerung muss vermieden |
| des | | | | | | | werden |
| Feststoffes | | | | | | | |
| Verweilzeit | abhängig von | abhängig von | einstellbar | gering (abhängig von | prozessabhängig | prozessabhängig | prozessabhängig zonenweise |
| | Reaktionsfortschritt | Zerkleinerungserfolg | | Förderlänge) | einstellbar | einstellbar | einstellbar über |
| | | | | | | | Füllungsgradvariation |
| Verweilzeit- | uneinheitlich | uneinheitlich | extrem uneinheitlich | einheitlich (nahe | uneinheitlich | einheitlich | einheitlich |
| spektrum | | | Durchmischung ges | Pfropfenförderung) | | | |
| | | | Behälterinhalt | | | | |
| Gas- | gering | prozessbedingt nicht | prozessbedingt | geringfügig (Gas- | prozessbedingt nicht | prozessbedingt nicht | intensiv infolge |
| Feststoff- | | erforderlich | nicht erforderlich | strömung wird | vorhanden | vorhanden | Feststoffdurchmischung u. |
| Kontakt | | | | unterdrückt) | | | Gasverwirbelung |
| Prozess | mikrobielle | mechanisch | mechanisch | ohne | mechanisch | mechanisch | kontrollierte Gas-Feststoff- |
| | Reaktionen | (Mischen, Zerkl.) | (Mischen, Zerkl.) | | (Trennen) | (Verdichten) | Reaktion (bei defin. Temperatur, |
| | | | | | | | Kontaktzeit, Gasatmosphäre) |
| Reaktanden | Luftzufuhr | ohne | ohne | ohne | ohne | ohne | definierte Gaszufuhr |
| Betriebsweise | Kreislauf | kontinuierlich | kontinuierlich | kontinuierlich bzw. | kontinuierlich | kontinuierlich | kontinuierlich |
| | intermittierender | | | intermittierend | | | |
| | Feststoffaustrag | | | | | | |

Tabelle A-2: Gegenüberstellung relevanter Merkmale des Standes der Technik und der neuentwickelten Reaktorausführung (PWR)

Anhang

I

Berechnungsbeispiel zur Auswertung der VWZ-Messung

Folgende Betriebsparameter wurden eingestellt:

| Drehzahl: | 1 min ⁻ ' |
|--|----------------------|
| Feststoffdurchsatz im stationären Betrieb: | 247 g/h |
| Zugegebene Tracermenge: | 20 g |
| Messintervall bei kontinuierlicher Probenahme: | 6 min |
| Gesamtzeit der Probenahmemessungen: | 120 min |

Nach Versuchsende wurde die im Reaktor akkumulierte Feststoffmenge bzw. das Feststoffvolumen bestimmt. Diese ergab sich zu

 m_R = 598 g bzw. V_R = 958 cm³

Aus der Feststoffmenge bzw aus dem Feststoffvolumen wurde der Füllungsgrad des Reaktors ermittelt. Für den vorliegenden Fall ergab sich demnach

φ=0,229 oder 22,9%.

Mit Kenntnis des Feststofffüllungsgrades konnte nunmehr die Paddeleintauchtiefe berechnet werden. Diese ergab einen Wert von

h_P=1,61 cm

Aus dem ermittelten Feststoffvolumen im Reaktor und dem Feststoffdurchsatz bei stationärem Betrieb wurde die mittlere Partikelverweilzeit berechnet. Der Wert beträgt

τ = 145 min.

Da für jedes Probenahmeintervall der Anteil an ausgetragenem Tracer bestimmt wurde können aus diesen Werten gemäß der Momentenmethode die entsprechenden Kennwerte berechnet werden. Dabei ergaben sich für

- die mittlere Verweilzeit: 115 min
- die Streuung (Varianz): 432 min²
- die Standardabweichung: 21 min
- die Schiefe der Verteilung: 0,17
- den Exzess: 0,41

Grafisch dargestellt ist das Ergebnis in der Verweilzeitverteilungskurve in Bild A-1, wo der Erwartungswert der Verteilung über der normierten Zeit abgetragen ist sowie in der im Bild A-2 dargestellten Verweilzeitsummenkurve.

Gemäß dem in Kapitel 7 beschriebenen Vorgehen werden aus den ermittelten Daten zur Bestimmung der Charakteristik des Verweilzeitverhaltens die Kennwerte Zellenzahl und Bodensteinzahl ermittelt. Zum Nachweis von eventuellen Strömungsanomalien wird zudem noch die Intensitätsfunktion berechnet.

Für den vorliegenden Fall ergeben sich dabei folgende Zahlenwerte:

- Bodensteinzahl: Bo=61
- Zellenzahl: N=31

Die Überprüfung anhand der grafischen Auswertung ergab für den Steigungswinkel der Tangente einen Wert von:

 $\alpha = 65^{\circ}$.

Daraus berechnet sich eine Bodensteinzahl von:

Bo = 58.

Für den axialen Dispersionskoeffizienten wurde berechnet:

 $D_{ax} = 0.03 \text{ cm}^2/\text{s}.$

Nach Ermittlung der Intensitätsfunktion ergibt sich die grafische Darstellung gemäß Bild A-3. Wie zu erkennen ist, tritt bis Θ = 1,2 keine Abweichung vom theoretischen Verlauf auf, so dass hier keine Strömungsanomalien ausgewiesen werden können. Abweichungen oberhalb dieses Wertes können einerseits auf die Ungenauigkeit der numerischen Integration zurückgeführt werden. Andererseits kann das Vorhandensein von kleineren Toträumen für den Verlauf verantwortlich gemacht werden. Das Nebenmaxima im Bereich Θ = 1,3 deutet darauf hin, dass ein kleiner Teil der Partikel den Reaktor zu einem früheren Zeitpunkt verlassen hat.

Zur Überprüfung der Gültigkeit des einparametrischen Zellen bzw. Dispersionsmodells wurden die Erwartungswerte gemäß Glg. 99 und 100 (bzw.101) berechnet. Im Bild A-4 und A-5 sind die gemessenen Werte als Vergleich zu den berechneten Werten aufgetragen. Es ist eine gute Übereinstimmung gegeben, so dass die Gültigkeit des angenommenen Modells bestätigt wird. Untermauert wird diese Feststellung durch den kleinen Wert des Fehlersummenquadrates von 0,086 für das Zellenmodell bzw.0,35 für das Dispersionsmodell.



Bild A-1: Ermittelte Verweilzeitverteilung für ausgewähltes Berechnungsbeispiel









Bild A-3: Ermittelte Intensitätsfunktion für ausgewähltes Berechnungsbeispiel



Bild A-5: Vergleich zwischen gemessenen und nach dem Zellenmodell angepassten Werten

Berechnungsbeispiel zur Ermittlung des Transportfaktors unter Beachtung der Volumenschrumpfung

1. Schritt

Bei vorgegebener Geometrie (L_R, D_R, d_{PW}, s_{eff}, Padelstellung, α) wird die Partikelverweilzeit ebenso vorgegeben wie der Feststoffdurchsatz und die Drehzahl der Paddelwelle. Um die Berechnungen nachfolgend überschaubarer zu machen wird der Reaktor in k Segmente eingeteilt, die alle eine konstante Abmessung aufweisen.

Für den Beispielfall sind demnach folgende Parameter vorgegeben:

| - Länge Reaktor: | L _R =110 cm |
|----------------------------|-----------------------------|
| - Durchmesser Reaktor | D _R =8,0 cm |
| - Durchmesser Paddelwelle: | d _{PW} =3,8 cm |
| - Drehzahl: | 1 min ⁻¹ |
| - Feststoffeintrag: | V _{ein} =559 cm³/h |
| - Anzahl Segmente: | k=9 |
| - Länge je Segment: | I _k =12,2 cm |
| - Paddelvariante: | D |
| - Feststoffverweilzeit: | τ = 188 |

Die angegebene Reaktorlänge von 110 cm ergibt sich aus 90 cm paddelbesetzten Teil und einem Anteil im Ein- und Auslaufbereich des Reaktors. Hier sind für den Feststofftransport Schneckenwendel angebracht, was aber bei den nachfolgenden Berechnungen nicht gesondert betrachtet wird. Es wird statt dessen davon ausgegangen, dass quasi über die gesamte Länge Paddel verteilt sind. Mit Kenntnis dieser Daten können die freie Reaktorquerschnittsfläche sowie das Feststoffvolumen im Reaktor bzw. im einzelnen Segment berechnet werden.

Für den vorliegenden Fall ergeben sich:

- Freier Rohrquerschnitt: A_f=39 cm2
- Feststoffvolumen Reaktor: V_R=1752 cm³
- Feststoffvolumen Segment: V_k=195 cm³

2. Schritt

Nun wird aus dem ermittelten Feststoffvolumen iterativ die Paddeleintauchtiefe h_P bestimmt.

Man erhält für die Paddeleintauchtiefe folgende Werte:

- Paddeleintauchtiefe im Reaktor: h_{P,R}=2,83 cm
- Paddeleintauchtiefe je Segment: h_{P,k}=2,84 cm

3. <u>Schritt</u>

Aus der im Schritt 2 zwangsläufig zu ermittelnden Querschnittsfläche des Kreisabschnittes A (= vom Feststoff ausgefüllte Querschnittsfläche) wird der Feststofffüllungsgrad im Reaktor berechnet. Es ergibt sich:

| - Füllungsgrad im Reaktor: | φ _R =40,92% |
|----------------------------|------------------------------|
| - Füllungsgrad je Segment: | φ _k=41,06% |

4. Schritt

Mit Hilfe der ermittelten Füllungsgrade und Paddeleintauchtiefen kann gemäß der Zusammenhänge aus den Modellversuchen ein Transportfaktor bestimmt werden. Für das vorliegende Beispiel ergibt sich ein Wert von:

- Transportfaktor: $\eta_T=0,29$

5. Schritt

Beim realen Versuchsbetrieb ist zu beachten, dass das Einsatzmaterial während der thermischen Behandlung eine Volumenschrumpfung erfährt.

Demzufolge kommt es zu lokalen Änderungen des Füllungsgrades und damit der Paddeleintauchtiefe und des Transportfaktores.

Um die Volumenschrumpfung in die Berechnungen integrieren zu können, ist es erforderlich, vorab den Volumenschrumpfungsfaktor zu bestimmen.

Ist dieser bekannt, so kann bei Kenntnis des herrschenden Temperaturprofiles im Reaktor jedem Segment ein Volumenschrumpfungsfaktor zugeordnet werden.

Für das untersuchte Beispiel ergibt sich bezüglich der Pyrolysetemperatur die in Bild A-6 dargestellte Abhängigkeit. Umgesetzt auf das herrschende Temperaturprofil (Bild A-7) lassen sich für die einzelnen Segmente die in Tabelle A-3 aufgeführten Werte für die Volumenschrumpfung ermitteln.



Bild A-6: Volumenschrumpfung des Einsatzgutes



In Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur

| Segment k | Temperatur | ΔV | V _{s,k} | A _{s,k} | φ _k | h _{P,k} | η _{τ,k} | V _{s,k} | τ _k |
|-----------|------------|-----------------------|------------------|------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|----------------|
| Nr | °C | ст³/ст³ _{SP} | ст³ | ст² | % | ст | | cm³/h | min |
| 1 | 285 | 0,405 | 116,0 | 9,51 | 24,4 | 1,96 | 0,180 | 410,2 | 17,0 |
| 2 | 414 | 0,442 | 108,8 | 8,62 | 22,1 | 1,87 | 0,169 | 350,3 | 18,0 |
| 3 | 521 | 0,483 | 100,7 | 8,25 | 21,2 | 1,77 | 0,158 | 312,8 | 19,3 |
| 4 | 607 | 0,523 | 93,0 | 7,62 | 19,6 | 1,67 | 0,147 | 268,7 | 20,8 |
| 5 | 671 | 0,557 | 86,5 | 7,09 | 18,2 | 1,59 | 0,138 | 235,3 | 22,1 |
| 6 | 714 | 0,581 | 81,8 | 6,70 | 17,2 | 1,53 | 0,132 | 212,0 | 23,1 |
| 7 | 735 | 0,593 | 79,3 | 6,50 | 16,7 | 1,5 | 0,129 | 198,0 | 23,7 |
| 8 | 735 | 0,593 | 79,3 | 6,50 | 16,7 | 1,5 | 0,129 | 198,0 | 23,7 |
| 9 | 714 | 0,581 | 81,8 | 6,50 | 16,7 | 1,5 | 0,129 | 198,0 | 23,7 |
| | | | | | | | | Σ | 191.3 |

Tabelle A-3: Ergebnisse der Berechnung zum Einfluss der Volumenänderung

6. Schritt

Da unter stationären Bedingungen gelten muss

$$\dot{V}_{k,\text{Ein}} = \dot{V}_{k,\text{Aus}} + \Delta V_k$$
 (G-1)

kann bei Kenntnis von ΔV das Volumen in jedem Segment bestimmt werden. Daraus ergibt sich dann der Füllungsgrad sowie die vom Feststoff ausgefüllte Querschnittsfläche und die Paddeleintauchtiefe. Aus der Paddeleintauchtiefe kann der Transportfaktor für jedes Segment berechnet werden. Über die Reaktortransportgleichung

$$\dot{V}_{k} = A_{f} \cdot \phi_{k} \cdot s_{eff} \cdot (1 - \frac{\alpha}{360})^{-1} \cdot n \cdot \eta_{T,k}$$
 (G-2)

ergibt sich dann der Feststoffvolumenstrom je Segment. Die Summe aller V_{k_i} ergibt das V_R .

Daraus lässt sich wiederum die Verweilzeit τ_k je Segment bestimmen. Die Summe dieser τ_k ist die gesamte Partikelverweilzeit im Reaktor. Eine detaillierte Übersicht der Berechnungsergebnisse zeigt Tabelle T-3. Es ergibt sich für das Beispiel:

- Partikelverweilzeit im Reaktor: $\tau_R = 191 \text{ min}$

- Volumenstrom Austrag: $V_{aus} = 198 \text{ cm}^3/\text{h}$

Vergleicht man die berechneten Ergebnisse mit den gemessenen Daten, so ist eine gute Annäherung festzustellen. Tabelle A-4 gibt einen Überblick über die bei den einzelnen Versuchen ermittelten Werte und die berechneten Ergebnisse.

| | | 0,5 min⁻¹ | 0,5min⁻¹ | 1min ⁻¹ | 1min ⁻¹ | 2min⁻¹ | 2min⁻¹ |
|---------------------|-------|-----------|-----------|--------------------|--------------------|----------|-----------|
| | | gemessen | berechnet | gemessen | berechnet | gemessen | berechnet |
| Partikelverweilzeit | min | 245 | 255 | 188 | 191 | 94 | 99 |
| Feststoffaustrag | cm³/h | 256 | 228 | 256 | 198 | 407 | 360 |
| Füllungsgrad | % | 24,1 | 30,3 | 15,7 | 19,2 | 14,7 | 18,4 |

Tabelle A-4: Ergebnisse der Vorausberechnungen für verschiedene Betriebseinstellungen des PWR

Da die Abweichungen nur gering ausfallen kann geschlussfolgert werden, dass die bei den Modellversuchen gewonnenen Ergebnisse auch für den realen Versuchsbetrieb zutreffen. Das bedeutet, dass bei vorgegebener Partikelverweilzeit und Drehzahl bzw. bei vorgegebener Drehzahl und Feststoffeintragsmenge die erforderliche Eintragsmenge an Feststoff bzw. die resultierende Partikelverweilzeit vorausberechnet werden können. Voraussetzung ist allerdings, dass das Schrumpfungsverhalten des Einsatzstoffes bekannt ist.