Untersuchung der Porenbildung in biogenen kohlenstoffhaltigen Rückständen zur PAK-Adsorption im Produktgas von Vergasungsprozessen

vorgelegt von
Dipl.-Ing.
Omid-Henrik Elhami

an der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
– Dr.-Ing. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. Dietmar Auhl
Gutachter:	Prof. Dr. rer. nat. Frank Behrendt
Gutachterin:	Jun.-Prof. Dr.-Ing. Alba Dieguez Alonso

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 22. Oktober 2021

Berlin 2022

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im „Fachgebiet Energieverfahrenstechnik und Umwandlungstechniken regenerativer Energien“ am Institut für Energietechnik der Technischen Universität Berlin.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Behrendt für die Betreuung und vertrauensvoll gewährte Freiheit bei der inhaltlichen Gestaltung der Arbeit danken. Frau Jun.-Prof. Dieguez Alonso danke ich für die Übernahme des Korreferats und für die wertvollen Hinweise und lehrreichen Diskussionen zum Thema Porenanalyse. Ferner gilt mein Dank Herrn Prof. Auhl für die Übernahme des Vorsitzes des Promotionsausschusses.

Meine Arbeit sowie die finanziellen Mittel für die Versuchsstände und die experimentellen Untersuchungen wurden durch die vom BMBF geförderte Nachwuchsforschergruppe (NWG TCKON) ermöglicht. Mein besonderer Dank gilt dabei auch Herrn Dr.-Ing. Neubauer, dem Nachwuchsgruppenleiter, der mir in seinem Projekt diese interessante Aufgabenstellung überlassen hat. Die zahlreichen und unermüdlichen fachlichen Gespräche, Ratschläge und Anmerkungen sowie sein stets förderndes Interesse am Fortschritt dieser Dissertation unterstützten mich bei der Bearbeitung der Aufgaben und boten mir die Gelegenheit, als Wissenschaftler zu wachsen.

Unseren Labormitarbeitern, insbesondere Frau Susanne Hoffmann, danke ich für die Durchführung der vielen Analysen. Ohne sie hätten die Versuche nie in dieser Quantität und Qualität bearbeitet werden können. Mein Dank gilt auch Frau Sandra Walther, deren Vorarbeit bei der Installation und Inbetriebnahme der Gaschromatographen maßgeblich zum Gelingen der Adsorptionsmessungen beigetragen hat. Des Weiteren möchte ich Frau Giulia Ravenni von der Dänischen Technischen Universität (DTU) für die gelungene Zusammenarbeit im Rahmen eines Doktorandenaustausches im SYNFUEL Projekt danken.

Ganz besonders danke ich meiner Kollegin, Frau Marie-Theres Scharl, für die vielen nicht-wissenschaftlichen und motivierenden Gespräche und die moralische Unterstützung, die mir die nötige Kraft zur Vollendung meiner Dissertation gegeben hat.

Ludwigshafen am Rhein, im August 2021 Omid-Henrik Elhami

Abstract

Biomass gasification is considered a versatile approach for bioenergy utilization with plenty of options for product gas use. But the formation of organic condensable species (mono aromatics, PAH) – referred to as "tar" – remains a major technical implementation and economic challenge in emerging these technologies.

Various technological process steps were undertaken to control the tar issues, e. g. catalytic conversion of tar species and gas scrubbing. However, most of these technologies are relatively expensive for small, decentralized gasification plants or are not well matured in some aspects. Adsorption of the tar compounds on activated carbon is a possible alternative, but it fails due to the high cost of the required activated carbon and the logistics. Therefore, the focus of this work is on material that is abundantly available at the site of a biomass gasification plant or can be produced readily on site. The aim is to produce adsorbents from this „onboard" available material with little effort and to use them to adsorb tar components from the hot product gas. The production of adsorbents can, thus, take place cost-effectively on site, especially considering that the underlying process steps of thermal activation and gasification are very similar. Furthermore, the use of adsorbents in the hot product gas allows a higher thermal efficiency and increases the efficiency of the whole process.

To examine the possible routes in this work, a carbonaceous precursor is produced from biogenic feedstock (wood chips) by pyrolysis. In a subsequent activation process, a number of activated carbons are produced from this precursor, varying the reaction conditions. Besides, chars produced by incomplete gasification reaction in biomass gasifiers (process char) are used as an alternative to the precursor and activated carbon. The pore structure of the mentioned material is extensively characterized and the effect of reaction conditions on pore development and porosity is investigated. Finally, the produced activated carbons and the collected process chars are used for adsorption of tar model components (toluene, naphthalene) from a hot gas stream and the adsorption capacities are determined via evaluation of the breakthrough curves. A commercially available wood-based activated carbon is used as a reference in all experiments.

This work reveals the effect of the gasification agent and the carbon burn-off on the development of pore structure and pore size distribution in the studied carbonaceous material and thus provides the basis for targeted development of porous systems in biogenic process chars.

Furthermore, the impact of the different pore classes with respect to the adsorption capacity of the investigated chars for toluene and naphthalene as tar model

components is discussed. It can be concluded that the process chars from biomass gasifiers can be upgraded into an effective tar adsorbent in a targeted activation process, providing a cost-effective alternative to conventional activated carbon.

Kurzfassung

Die Biomassevergasung wird als eine vielseitige Methode zur Nutzung der Bioenergie betrachtet, aber trotz technologischer Fortschritte konnte sie die kritischen Hürden für einen konventionellen Einsatz nicht überwinden. Eine wesentliche technische Herausforderung bei der wirtschaftlichen Umsetzung der Biomassevergasung ist nach wie vor die Bildung von kondensierbaren organischen Bestandteilen (ein- und mehrkernigen Aromaten) – der sogenannte „Teer“.

Zur Beherrschung der Teerproblematik wurden verschiedene Technologien wie z. B. die katalytische Konversion der Teerkomponenten oder die Gaswäsche angewendet. Die meisten dieser Technologien sind jedoch für kleine, dezentrale Anlagen überproportional teuer bzw. in mancher Hinsicht nicht ausgereift. Die Adsorption des Teers an Aktivkohle ist zwar eine denkbare Alternative, scheitert aber an der Logistik und dem hohen Preis der nötigen Aktivkohle. Daher liegt der Fokus dieser Arbeit auf Materialien, die am Standort einer Biomassevergasungsanlage reichlich vorhanden sind bzw. relativ einfach erzeugt werden können. Es wird der Ansatz verfolgt, aus diesen Materialien, mit wenig Aufwand, Adsorptionsmittel herzustellen und diese zur Adsorption von Teer-Komponenten aus dem heißen Produktgas einzusetzen. Die Herstellung der Adsorptionsmittel kann so kosteneffizient vor Ort stattfinden, zumal die zugrunde liegenden Verfahrensschritte der thermischen Aktivierung und der Vergasung sehr ähnlich sind. Der Einsatz des Adsorptionsmittels im heißen Produktgas ermöglicht zudem einen höheren thermischen Wirkungsgrad und steigert die Effizienz des Gesamtprozesses.

Zur Prüfung des oben beschriebenen Ansatzes wird in dieser Arbeit aus einem biogenen Brennstoff (Holzspäne) durch Pyrolyse ein kohlenstoffhaltiges Vorprodukt erzeugt. Hieraus werden in einem nachfolgenden Aktivierungsverfahren unter Variation der Reaktionsbedingungen eine Reihe von Aktivkohlen hergestellt. Ferner werden kohlenstoffhaltige Materialien, die durch unvollständige Vergasungsreaktionen in Biomassevergasungsanlagen anfallen, als Alternative zum Vorprodukt bzw. zur Aktivkohle herangezogen. Die Porenstruktur der genannten Materialien wird umfangreich charakterisiert und der Einfluss von Reaktionsbedingungen auf die Porenbildung untersucht. Anschließend werden die erzeugten Aktivkohlen zur Adsorption von Teer-Modellkomponenten (Toluol, Naphthalin) aus der Gasphase bei erhöhter Temperatur eingesetzt und die Adsorptionskapazitäten über Auswertung der Durchbruchskurven ermittelt. Als Referenz dient bei allen Experimenten eine kommerziell erhältliche holzbasierte Aktivkohle.

Diese Arbeit zeigt den Einfluss des Vergasungsmittels und des Abbrands auf die Entwicklung der Porenstruktur und der Porengrößenverteilung in den untersuchten

kohlenstoffhaltigen Materialien und bietet so die Grundlage für gezielte Aktivierungsverfahren. Ferner wird die Bedeutung der verschiedenen Porenklassen hinsichtlich der Adsorptionskapazität der untersuchten Kohlenstoffmaterialien für Toluol und Naphthalin als Teer-Modellkomponenten erörtert. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass sich das prozesseigene kohlenstoffhaltige Material aus Biomassevergasern in einem gezielten Aktivierungsprozess zum effektiven Teer-Adsorptionsmittel verarbeiten lässt und dadurch eine günstige Alternative zur herkömmlichen Aktivkohle darstellt.

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur **11**

1 Einleitung **15**

1.1 Motivation und Zielsetzung 15

1.2 Gliederung der Arbeit 18

2 Allgemeine Grundlagen **21**

2.1 Teer in Biomassevergasungsanlagen 21

2.2 Entfernung von Teer aus dem Produktgas der Vergasungsanlagen . . 24

2.3 Aktivkohle und Herstellung von aktiviertem Kohlenstoffmaterial . . . 26

2.3.1 Grundlagen 26

2.3.2 Literaturübersicht zur Aktivierung von biogenem Kohlenstoffmaterial 28

2.4 Adsorption von aromatischen Kohlenwasserstoffen 31

2.4.1 Grundlagen 31

2.4.2 Literaturübersicht zur Adsorption von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Kohlenstoffmaterial 35

3 Grundlagen der Charakterisierung von porösem Material **39**

3.1 Sorptionsisotherme 39

3.2 BET-Methode 44

3.3 α_s-Methode 46

3.4 DFT-Methode 48

4 Eingesetzte analytische Methoden **51**

4.1 Immediat- und Elementaranalyse 51

4.2 Oberflächen- und Porencharakterisierung 52

4.3 Gasanalytik und Bestimmung der Adsorptionskapazität 57

5 Präparation des Kohlenstoffmaterials 61

5.1 Pyrolyseversuchsstand 61

5.2 Herstellung von Kohlenstoffmaterial im Pyrolyseversuchsstand 63

5.3 Kohlenstoffmaterial aus Biomassevergasern 65

5.4 Referenzmaterial 67

6 Aktivierungsexperimente 69

6.1 Einleitung 69

6.2 Thermowaage 69

6.3 Einzelkorn-Aktivierung in der Thermowaage 71

6.4 Ergebnisse und Diskussion 73

6.4.1 Änderung der Makroporenstruktur durch Aktivierung 73

6.5 Aktivierungsversuchsstand 79

6.6 Aktivierung des Kohlenstoffmaterials im Aktivierungsversuchsstand . 81

6.7 Ergebnisse und Diskussion 84

6.7.1 Massenverlust und Abbrand bei der Aktivierung 84

6.7.2 Einfluss der Aktivierung auf die Partikeloberfläche 86

6.7.3 Einfluss der Aktivierung auf das Porenvolumen 88

7 Adsorptionsexperimente 93

7.1 Adsorptionsversuchsstand 93

7.2 Teer-Modellkomponenten 94

7.3 Adsorption von Teer-Modellkomponenten mit aktiviertem Kohlenstoffmaterial 97

7.4 Ergebnisse und Diskussion 99

7.4.1 Einfluss der Porenstruktur auf die Adsorptionskapazität 99

8 Zusammenfassung und Ausblick 105

Anhang 109

A. Kurvenanpassung an die Adsorptionsmessdaten 109

B. Kalibrierung des Schneckenpyrolysereaktors 112

C. Produktdatenblatt - Silcarbon Aktivkohle W48 114

Literaturverzeichnis 114

Nomenklatur

Lateinische Buchstaben

Zeichen	Beschreibung	Einheit
A_σ	effektive Querschnittsfläche des adsorbierenden Moleküls	nm^2
a_{BET}	spezifische BET-Oberfläche	m^2/g
a_{ext}	spezifische äußere Oberfläche (außerhalb der Mikroporen)	m^2/g
a_{ref}	spezifische BET-Oberfläche des Referenzmaterials	m^2/g
C	BET-Konstante	-
d_i	Innendurchmesser	mm
d_p	innere Porenweite, Porendurchmesser	nm
E	Adsorbat/Adsorbens-Wechselwirkungsenergie	J
L	Avogadro-Konstante	1/mol
M	molare Masse	kg/mol
M_s	Masse des unbeladenen Adsorbens	g
n	Stoffmenge	mol
n^a	spezifische adsorbierte Gasmenge	µmol/g
n^a_{ref}	spezifische adsorbierte Gasmenge am Referenzmaterial	µmol/g
$(n^a_{ref})_{0,4}$	spez. ads. Gasmenge am Referenzmaterial bei $p/p_0 = 0,4$	µmol/g
n_m	spezifische Monoschichtkapazität	µmol/g
p	Druck	mbar
p_0	Sättigungsdampfdruck des reinen Adsorptivs	mbar
s_s	Steigung der α_s-Gerade	mol/g
t	Zeit	s
t_{DB}	Durchbruchszeit	s
t_s	Sättigungszeit	s
T	Temperatur	K
T_b	Siedepunkt	°C
V_m	molares Volumen	cm^3/mol

Zeichen	Beschreibung	Einheit
$\dot{V}_0$	Volumenstrom am Eintritt	l/s
$V_{0-0,7}^{CO_2}$	spezifisches Volumen der Ultramikroporen mit $0 < d_p < 0{,}7\,\text{nm}$, basierend auf Auswertung der CO_2-Isotherme	cm^3/g
$V_{0,7-1,5}^{CO_2}$	spezifisches Volumen der schmalen Supermikroporen mit $0,7 < d_p < 1{,}5\,\text{nm}$, basierend auf Auswertung der CO_2-Isotherme	cm^3/g
$V_{0-2}^{N_2}$	spezifisches Volumen der Mikroporen mit $0 < d_p < 2\,\text{nm}$, basierend auf Auswertung der N_2-Isotherme	cm^3/g
$V_{2-33}^{N_2}$	spezifisches Volumen der Mesoporen mit $2 < d_p < 33\,\text{nm}$, basierend auf Auswertung der N_2-Isotherme	cm^3/g
w	Masse	g
w_0	Masse des Ausgangsmaterials	g
$X_{i,ads}$	Gleichgewichtsbeladung der Komponente i auf dem Adsorbens	g/g
$X_{i,DB}$	Durchbruchsbeladung der Komponente i auf dem Adsorbens	g/g

Griechische Buchstaben

α_s	normierte spezifische adsorbierte Gasmenge an einem Referenzmaterial	-
ρ_i	Massenkonzentration der Komponente i	g/l
$\rho_{i,0}$	Massenkonzentration der Komponente i am Eintritt	g/l
σ	kinetischer Durchmesser des Moleküls	nm

Indizes

0	Anfangswert, Eintrittswert
ads	Adsorption
DB	Durchbruch
daf	dry and ash-free
$fixC$	gebundener Kohlenstoff
i	allgemeine Bezeichnung für eine Komponente
n	Normbedingungen (0 °C, 1,013 bar)

Abkürzungen und Zeichen

Ads.	Adsorption
Akt.	Aktivierung
BET	S. Brunauer, P.H. Emmet und E. Teller
BJH	Barrett, Joyner und Halenda
CGC	Cold Gas Cleaning
daf	Dry and Ash-Free
DBK	Durchbruchskurve
DFT	Density Functional Theory
DR	Dubinin-Radushkevich
FID	Flammenionisationsdetektor
fixC	gebundener Kohlensstoff
GC	Gaschromatograph
GCMC	Grand Canonical Monte Carlo
HGC	Hot Gas Cleaning
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KD	Kohlendioxid
LUB	Length of Unused Bed
MC	Monte Carlo
MTZ	Massentransferzone
N/A	not available, not applicable
NLDFT	Nonlocal Density Functional Theory
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
QSDFT	Quenched Solid Density Functional Theory
REM	Rasterelektronenmikroskop
SPS	speicherprogrammierbare Steuerung
TGA	thermogravimetrische Analyse
VOC	Volatile Organic Compounds
Vol.%	Volumenprozent
WD	Wasserdampf
WGC	Warm Gas Cleaning
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
WSV	Wirbelschicht-Vergasungsanlage
wt%	Massenanteil

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation und Zielsetzung

Erneuerbare Energien leisten einen stetig steigenden Beitrag zu Deutschlands Energieversorgung. So ist der Anteil der erneuerbaren Energien am Bruttoenergieverbrauch von 7,1 % im Jahr 2005 auf 17,1 % im Jahr 2019 gestiegen [20]. Abbildung 1.1 zeigt die Entwicklung der Investitionssummen in die Errichtung von Erneuerbaren-Energien-Anlagen in diesem Zeitraum. Es ist zu beobachten, dass die Investitionssumme in Energie aus Biomasse im niedrigen Bereich verharrt, während in der Wind- und Solar-Energie zumindest zeitweise hohe Investitionen getätigt wurden. Dabei hat Biomasse gegenüber einigen anderen regenerativen Energien u. a. den Vorteil als Energieträger gespeichert werden zu können und erlaubt dadurch eine kontinuierliche Nutzbarkeit. Darüber hinaus sind eine Vielzahl von Verfahren zur energetischen Nutzung der Biomasse vorhanden und ein wichtiger Aspekt dieser Verfahren ist die Möglichkeit der Schaffung neuer Einkommensquellen in ländlichen Regionen und damit die Stärkung strukturschwacher, landwirtschaftlich geprägter Lebensräume. Neben der Wertschöpfung durch Energieerzeugung aus vorhandenen Reststoffen wie z. B. Durchforstungsholz, löst der Bau und Betrieb der entsprechenden Anlagen, durch die Nachfrage nach Personal, Strom (Hilfsenergie) und Ersatzteilen, wirtschaftliche Impulse in anderen Branchen aus [6].

Die Biomassevergasung wird als eine effektive Methode zur Nutzung der Bioenergie betrachtet. Aber trotz technologischer Fortschritte konnte die Vergasungstechnologie die kritischen Hürden für einen konventionellen Einsatz nicht überwinden [75]. Im Vergleich zu der bewährten und ausgereiften Verbrennungstechnologie hat die Vergasung immer noch mit Herausforderungen wie Teer und anderen Spurenverunreinigungen im Produktgas zu kämpfen, die für nachgeschaltete Gasverwertungsprozesse Betriebsprobleme verursachen. Zum Beispiel bei der Nutzung des Produktgases in Turbinen und Gasmotoren oder wenn Katalysatoren zur Reformierung des Produktgases verwendet werden [58]. Die erforderliche Aufbereitung des Produktgases in diesen Prozessen verursacht zusätzliche Kosten. Bei kleinen, dezentralen Vergasern ist der Kostenanteil der Gasreinigung tendenziell sehr hoch. Es werden Vergasungsanlagen benötigt, die sauberes Gas ohne erhebliche Investitionen in die Gasreinigung und vor allem ohne große externe Abfallströme liefern können [58].

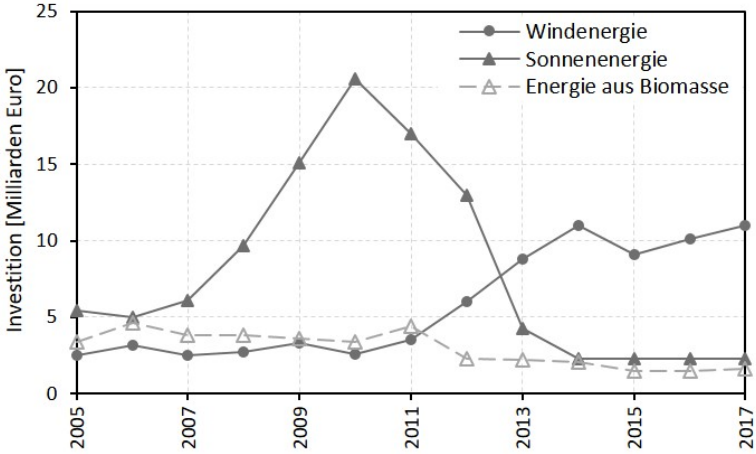


Abbildung 1.1: *Investitionen in die Errichtung von Erneuerbaren-Energien-Anlagen in Deutschland [66]*

Ein potenzieller Lösungsansatz für die nachgeschaltete Gasreinigung der Biomassevergaser ist die Verwendung von Aktivkohle. Aktivkohlen und kohlenstoffhaltige Adsorbenzien im Allgemeinen gehören zu den technisch wichtigsten Adsorbenzien und haben bereits eine breite Anwendung in der Luftreinhaltung, insbesondere Abluft- und Gasreinigung gefunden [78]. Aktivkohlefilter stellen jedoch eine recht kostenintensive Gasreinigungsoption dar, weil die Aktivkohlen teuer sind und diese dazu noch mit Aufwand entsorgt oder regeneriert werden müssen.

Ziel dieser Arbeit ist es, aus den prozesseigenen Materialien der Biomassevergasungsanlagen, in einem einfachen Aktivierungsverfahren kohlenstoffhaltige Adsorbenzien herzustellen und diese zur Gasreinigung einzusetzen. Die Nutzung dieser prozesseigenen Kohlenstoffstrukturen zur Gasaufbereitung kann eine günstige Alternative oder zumindest eine sinnvolle Ergänzung zu den gebräuchlichen Gasreinigungsverfahren darstellen. Die Herstellung der Adsorptionsmittel kann so kosteneffizient vor Ort stattfinden, zumal die zugrunde liegenden Verfahrensschritte der thermischen Aktivierung und der Vergasung sehr ähnlich sind. Außerdem können so die Anschaffungs- und Logistikkosten für Betriebsmittel der Gasreinigungsprozesse auf ein Minimum reduziert werden. Nach Adsorption des Teers aus dem Produktgasstrom kann das beladene Adsorptionsmittel in einem weiteren Teilschritt verbrannt werden, um Wärme für die Dampferzeugung zu gewinnen. So kann zum einen der externe Abfallstrom minimiert werden und zum anderen geht das Brennstoffpotential der Teer-Komponenten nicht verloren.

In dieser Arbeit werden zwei Ansätze verfolgt. Einerseits wird ein Teil des eingesetzten biogenen Brennstoffs in einem separaten Prozess thermisch aktiviert und es wird untersucht, bei welchen Bedingungen optimale Porenstrukturen für die Adsorption von relevanten Teer-Komponenten erzeugt werden können. Andererseits wird geprüft, ob das im Prozess durch unvollständige Vergasung anfallende kohlenstoffhaltige poröse Material als Teer-Adsorptionsmittel geeignet ist und ohne (bzw. nach) einer Aktivierung eingesetzt werden kann. Abbildung 1.2 veranschaulicht die zwei beschriebenen Ansätze am Beispiel eines Wirbelschicht-Vergasungsprozesses.

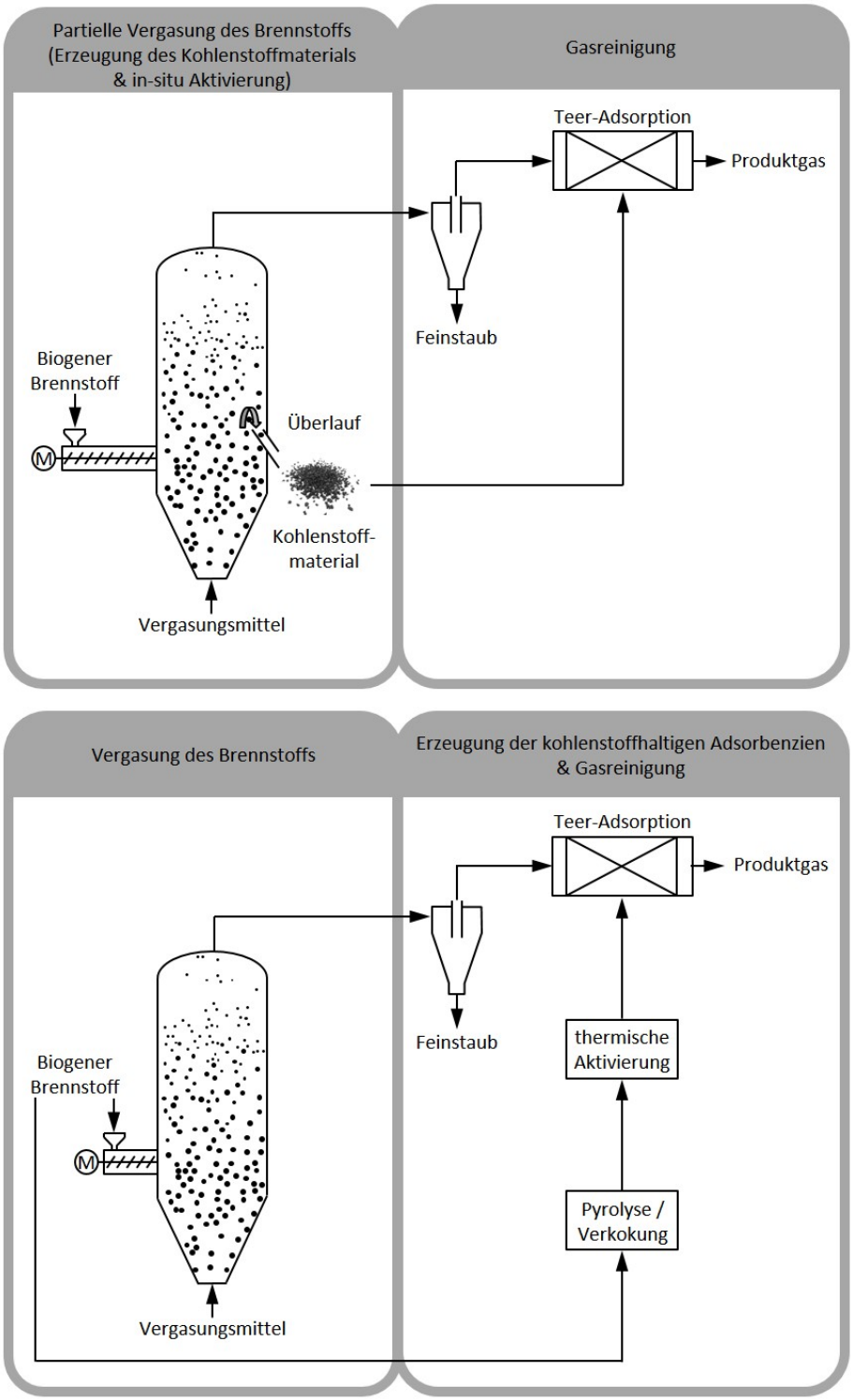


Abbildung 1.2: *Zwei Ansätze zur Entfernung von Teer-Komponenten aus dem Rohgas der Biomassevergasung mithilfe von porösem Kohlenstoffmaterial: Einsatz des im Vergasungsprozess anfallenden Kohlenstoffmaterials als Adsorptionsmittel (oben), Erzeugung eines Adsorptionsmittels mit optimalen Eigenschaften aus einem Teil des biogenen Brennstoffs in einem Nebenprozess (unten)*

1.2 Gliederung der Arbeit

Das 2. Kapitel beschäftigt sich mit den Grundlagen verschiedener Themenfelder, die in dieser Arbeit Anwendung finden. Im ersten Unterkapitel wird zunächst der Begriff „Teer“ definiert, die Teer-Komponenten werden klassifiziert und die Entstehung dieser Komponenten während der Vergasungsreaktion näher betrachtet. Im zweiten Unterkapitel werden die gängigsten Gasreinigungstechnologien kategorisiert und die Vor- und Nachteile jeder Kategorie bei der Teer-Entfernung erläutert. Die Gasreinigung mit Aktivkohle wird dabei als ein Verfahren vorgestellt, das sowohl bei niedrigen als auch moderaten Temperaturen eingesetzt werden kann. Das dritte Unterkapitel beschäftigt sich mit Aktivkohlen und porösem Kohlenstoffmaterial im Allgemeinen. Hier werden, neben der Begriffsdefinitionen, verschiedene Aktivierungsverfahren vorgestellt. Ferner werden die Erkenntnisse aus der Literatur zu Einflussfaktoren beim Aktivierungsprozess zusammengefasst. Das vierte Unterkapitel befasst sich mit der Adsorption. Neben der Definition grundlegender Begriffe wird der Verlauf eines Adsorptionsprozesses anhand der Durchbruchskurve beschrieben. Außerdem wird eine Übersicht der Erkenntnisse aus der Literatur zur Adsorption von Teer-Komponenten mit porösen Kohlenstoffmaterialien gegeben.

Im 3. Kapitel wird näher auf poröse Adsorbenzien eingegangen und die Gas-Sorptionsmethode vorgestellt, eine weit verbreitete Messmethode zur Charakterisierung der Oberfläche und Porenstruktur von porösem Material. Anschließend werden drei grundlegend unterschiedliche Methoden zur Auswertung der Gas-Sorptionsdaten beschrieben. Die BET-Methode als eine klassische mathematische Methode mit vereinfachenden thermodynamischen Modell-Annahmen. Die α_s-Methode als eine empirische Methode und schließlich die DFT-Methode als eine moderne simulationsbasierte Methode mit einem auf der molekularen Ebene basierenden Modell-Ansatz. Diese Methoden ergänzen sich gegenseitig und deren Kombination erlaubt in den nachfolgenden Kapiteln eine umfangreiche Charakterisierung der untersuchten porösen Materialien.

Nach der Einleitung und die Einführung in die Grundlagen der relevanten Themen werden in Kapitel 4 die in dieser Arbeit angewendeten analytischen Methoden vorgestellt. Dabei wird die Vorgehensweise bei der Datenerfassung und Datenauswertung im Detail beschrieben. Dazu gehört zum einen die Anwendung der im dritten Kapitel vorgestellten Methoden zur Auswertung von Messdaten der Experimente und zum andern die Auswertungsmethode der semi-kontinuierlich erhobenen GC-Messdaten zur Bestimmung von Adsorptionskapazitäten.

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die einzelnen Prozessschritte, von der Präparation der Ausgangsmaterialien über die Herstellung von Aktivkohlen aus diesen Ausgangsmaterialien bis hin zum Einsatz der hergestellten Aktivkohlen zur Adsorption von Teer-Komponenten, behandelt.

In Kapitel 5 wird das Verfahren zur Präparation der Ausgangsmaterialien vorgestellt. Dabei werden die Versuchsapparatur zur Pyrolyse von Holz (Pyrolyseversuchsstand), relevante Versuchsbedingungen und die Vorgehensweise bei der Durchführung der Pyrolyse-Experimente beschrieben. Des Weiteren wird der Ursprung der untersuchten Kohlenstoffmaterialien aus Biomassevergasern erläutert. Schließlich werden die

Charakterisierungsergebnisse dieser Ausgangsmaterialien übersichtlich in Tabellen dargestellt.

Kapitel 6 befasst sich mit der Aktivierung der Ausgangsmaterialien. Dieses Kapitel ist zweigeteilt. Im ersten Teil wird die Aktivierung von einzelnen Partikeln des Ausgangsmaterials in einer Thermowaage beschrieben und der Einfluss der Aktivierungsbedingungen auf die Makroporenstruktur des Materials untersucht. Im zweiten Teil wird die Aktivierung des Ausgangsmaterials in einem Aktivierungsversuchsstand beschrieben und der Einfluss der Aktivierungsbedingungen auf die Porengrößenverteilung untersucht. In jedem Teil werden anfangs die Versuchsapparatur, relevante Versuchsbedingungen sowie die Vorgehensweise bei der Durchführung der Aktivierungsexperimente beschrieben. Anschließend werden die Ergebnisse zusammengefasst, dargestellt und diskutiert.

Kapitel 7 befasst sich mit der Adsorption von Teer-Modellkomponenten aus der Gasphase mithilfe der zuvor vorgestellten Aktivkohlen bzw. Kohlenstoffmaterialien. Die Versuchsapparatur für Adsorptionsexperimente (Adsorptionsversuchsstand) wird vorgestellt, relevante Versuchsbedingungen sowie die Vorgehensweise bei der Durchführung der Adsorptionsexperimente beschrieben und die Ergebnisse zusammengefasst. Durch Vergleich der Porenstruktur der Adsorbenzien und den ermittelten Adsorptionskapazitäten wird der Einfluss der verschiedenen Porenklassen auf die Adsorptionseigenschaften dargestellt und diskutiert.

In Kapitel 8 werden schließlich die Erkenntnisse der Arbeit zusammengefasst und interessante Fragestellungen für weiterführende Untersuchungen angesprochen.

Kapitel 2

Allgemeine Grundlagen

2.1 Teer in Biomassevergasungsanlagen

Vergasung ist ein thermochemischer Prozess, bei dem ein fester Brennstoff wie Biomasse oder Kohle in einem Vergasungsreaktor mit verschiedenen Vergasungsmitteln wie reinem Sauerstoff, Luft oder Wasserdampf unterstöchiometrischen Oxidations- und Reduktionsreaktionen unterzogen wird. Dabei entsteht ein Gasgemisch aus nicht kondensierbaren Gasen wie Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan und Wasserstoff (sowie Stickstoff im Falle des Einsatzes von Luft als Vergasungsmittel). Zusammen mit diesen Gasen entstehen Wasserdampf sowie Stickstoff- und Schwefelkomponenten (z. B. NH_3, H_2S) [62]. Aufgrund physikalischer Einschränkungen und der Tatsache, dass Gleichgewichtszustände der chemischen Gleichgewichtsreaktionen meist nicht erreicht werden, können im Reaktor nicht alle Produkte der thermischen Zersetzung vollständig in die genannten Gasen konvertiert werden. Deshalb enthält das Produktgas (Rohgas) unterschiedliche Mengen verschiedener höher siedender Kohlenwasserstoffverbindungen (Teer) sowie feste kohlenstoffhaltige Rückstände [29, 69]. Eine zusammenfassende Gesamtreaktion, ohne Beachtung der Stöchiometrie, kann nach Gleichung 2.1 geschrieben werden [38].

$$\begin{aligned} \text{Biomasse} + \mathrm{O_2}\,(\text{oder}\,\mathrm{H_2O}) \longrightarrow\ & \mathrm{CO} + \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{H_2} + \mathrm{CH_4} \\ & + \text{leichte Kohlenwasserstoffe} + \text{Teer} \\ & + \text{Kohlenstoffmaterial} + \text{Asche} \\ & + \text{Schwefelverbindungen} + \mathrm{NH_3} + \mathrm{HCl} + \mathrm{HCN} \end{aligned} \tag{2.1}$$

Teer ist eine komplexe Mischung aus Kohlenwasserstoffverbindungen (teils mit Heteroatomen) und entsteht infolge der pyrolytischen Zersetzung von biogenen Festbrennstoffen und anschließenden Gasphasenreaktionen. Im Allgemeinen werden darunter alle Komponenten mit einer molaren Masse größer als Benzol (78 g/mol) verstanden. Teilweise wird auch eine durchschnittliche Siedetemperatur (z. B. 300 °C) zur Beschreibung von Teer herangezogen [29]. Abbildung 2.1 zeigt die Zusammensetzung der Teer-Fraktion eines Biomassevergasers.

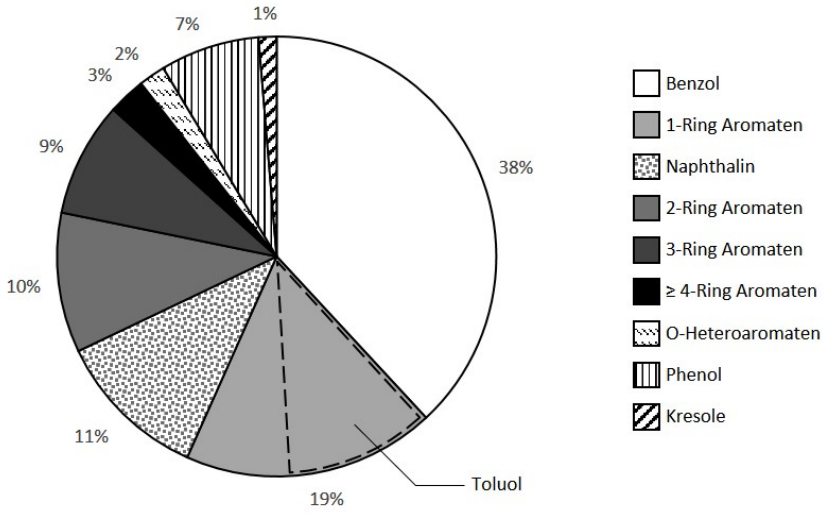


Abbildung 2.1: *Typische Zusammensetzung der Teer-Fraktion eines Biomassevergasers in wt% (Wirbelschicht-Vergasung von Holzspänen mit Luft bei 800 °C) [67]*

Teer war in diesem Zusammenhang lange Zeit ein betriebstechnisch definierter Parameter und beschrieb eine überwiegend aus organischen Stoffen bestehende Masse, die unter den Betriebsbedingungen von Kesseln in Transferleitungen und Einlassvorrichtungen kondensierte [57]. Teer-Komponenten führen aufgrund ihrer Kondensation insbesondere dort zu Ablagerungen und Verstopfungen, wo das Gas vor der Nutzung kühle Anlagenteile durchströmt. In nachgeschalteten katalytischen Prozessschritten kann Teer zur Deaktivierung des Katalysators führen [29]. Darüber hinaus macht die in den kondensierbaren Komponenten enthaltene Energie etwa 10 % der Energie im Brennstoff aus [26]. Dementsprechend sollte Teer unter dem Gesichtspunkt seiner Auswirkung auf den Kaltgaswirkungsgrad sowie auf die Leistung der dem Vergaser nachgeschalteten Systemkomponenten betrachtet werden. In diesem Zusammenhang ist bekannt, dass die Leistung der nachgeschalteten Prozesse meist nicht mit dem Gesamtteergehalt (in g_{Teer}/m^3 ausgedrückt) korreliert, sondern dass Probleme lediglich durch bestimmte Teer-Fraktionen oder Teer-Komponenten verursacht werden [31]. Daher ist eine umfassende Definition bzw. Klassifizierung von Teer unerlässlich, wenn es um die Vergasung von Biomasse und der Bewertung der Produktgasqualitäten geht.

Für Teer gibt es zwei Klassifizierungsmöglichkeiten. Milne et al. [57] beziehen sich bei der Klassifizierung auf die Prozessbedingungen im Vergaser, unter denen Teer-Komponenten gebildet werden und teilen diese in vier Gruppen: primär, sekundär und Alkyl-tertiäre Verbindungen sowie tertiäre Kondensate. Primäre Teer-Komponenten werden bei der Pyrolyse durch die Zersetzung von Biomasse-Bausteinen gebildet und bestehen aus von Cellulose abgeleiteten Produkte wie Levoglucosan, Glycolaldehyd und Furfural sowie analogen Produkten, die von Hemicellulose abgeleitet sind, und von Lignin abgeleitete Methoxyphenole. Sekundäre Teer-Komponenten entstehen bei der Umstrukturierung des primären Teers infolge eines Temperaturanstiegs über 500 °C unter Bildung schwererer Moleküle wie Olefine und Phenolverbindungen. Die Alkyl-tertiären Verbindungen umfassen Methyl-Derivate aromatischer Verbindungen, wie z. B. Methyl-Acenaphthylen, Methylnaphthalin und Toluol. Tertiäre Kondensate

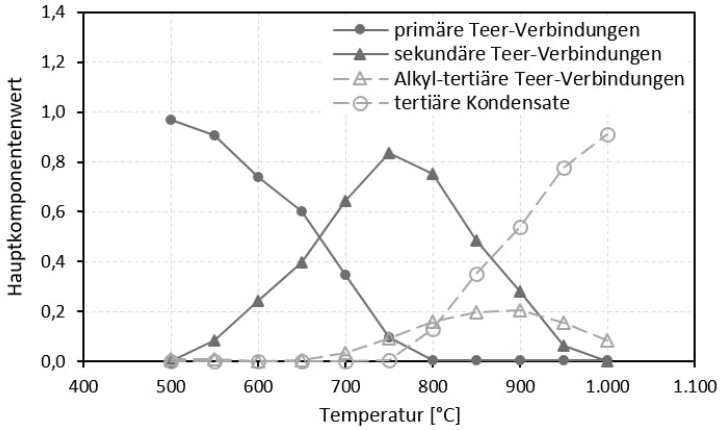


Abbildung 2.2: *Einfluss der Temperatur auf die Verteilung der vier Teer-Klassen nach Milne et al. bei 300 ms Verweilzeit eines Biomasse-Pyrolysegases in der heißen Vergasungszone [18]*

hingegen bestehen aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) ohne Substituenten. Hierzu gehören Verbindungen wie Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren und Pyren. Diese Art von tertiärem Teer kann auch aus primärem Teer entstehen. Abbildung 2.2 zeigt die Verteilung der vier Teer-Klassen als Funktion der Temperatur am Beispiel der thermischen Konversion von Pyrolysegas. In diesem Klassifizierungssystem ist die Unterscheidung zwischen sekundärem und tertiärem Teer nicht immer klar und die chemischen Verbindungen der zwei Gruppen überlappen sich teilweise.

Vom „Energy Research Center of Netherlands“ (ECN) und deren Partnern ist ein zweites Klassifikationssystem entwickelt worden, das auf den physikalischen Eigenschaften des Teers und der Anzahl der Ringe im Molekül basiert und eine Klassifizierung des Teers auf der Grundlage der Löslichkeit und Kondensationsfähigkeit der verschiedenen Teer-Komponenten vorschlägt. Tabelle 2.1 zeigt diese Klassifizierung. Die beiden beschriebenen Klassifikationssysteme sind gleichermaßen wichtig und ergänzen sich gegenseitig [69].

Tabelle 2.1: *Teer-Klassifizierung auf Basis der physikalischen Eigenschaften und der Ring-Zahl der Verbindungen nach ECN [31]*

Teer-Klasse	Bezeichnung	Eigenschaften	typische Komponenten
1	gaschromatografisch nicht messbare Teere	Sehr schwere Teerverbindungen, die mit einem GC-FID oder GC-MS mit einer unpolaren Säule nicht nachgewiesen werden können.	-
2	Heteroaromaten	Teerverbindungen, die Heteroatome enthalten; gut wasserlösliche Verbindungen.	Pyridin, Phenol, Kresol, Quinolin
3	leichte Aromaten (1-Ring)	Leichte Kohlenwasserstoffe mit einem Ring, die bei Fragen der Kondensation und Wasserlöslichkeit keine Rolle spielen.	Toluol, Ethylbenzol, Xylen, Styren
4	leichte PAK (2- oder 3-Ringe)	Leichte PAK, die erst bei relativ hohen Konzentrationen und mittleren Temperaturen auskondensieren.	Naphtalin, Fluoren, Phenanthren, Inden Anthracen
5	schwere PAK (4- bis 7-Ringe)	Schwere PAK, die bereits bei geringen Konzentrationen und hohen Temperaturen kondensieren.	Fluoranthen, Pyren, Chrysen, Benzopyren

2.2 Entfernung von Teer aus dem Produktgas der Vergasungsanlagen

Die Menge an Teer, ganz zu schweigen von seiner chemischen Zusammensetzung, im Produktgas eines bestimmten Biomassevergasers wird von der Temperatur, Verweilzeit der Partikel und Gase in der heißen Vergasungszone, den Eigenschaften der Biomasse sowie vom Vergasertyp und Vergasungsmittel beeinflusst [29, 57, 69]. Tabelle 2.2 zeigt typische Teer- und Partikelgehalte im Rohgas verschiedener Vergasungssysteme. Tabelle 2.3 enthält Daten über die Toleranzwerte der Teer- und Partikelgehalte für verschiedene Gasanwendungen. Aus dem Vergleich der Daten in Tabelle 2.2 und 2.3 ist ersichtlich, dass die Produktgase aus den heute verfügbaren Vergasungssystemen Teer- und Partikelgehalte aufweisen, die für die meisten Anwendungen als nicht akzeptabel zu bezeichnen sind. Mit Ausnahme des Einsatzes in Verbrennungsmotoren erfordern deshalb alle übrigen Anwendungen von Produktgasen eine wirkungsvolle Gasreinigung zur Abscheidung von Partikeln und Teerverbindungen und teilweise auch weiterer Verunreinigungen aus dem Produktgas [29].

Tabelle 2.2: *Partikel- und gravimetrische Teergehalte im ungereinigten Produktgas aus verschiedenen Vergasungssystemen (Angaben bezogen auf trockenes Gas und Normbedingungen; Werte in Klammern geben jeweils einen typischen Wert an) [29]*

Vergaser-Typ	Partikelgehalt [g/m³]	C-Gehalt in Partikeln	Teergehalt [g/m³]
Gegenstrom-Festbettvergaser	0,1 – 3 (1)	gering	10 – 150 (50)
Gleichstrom-Festbettvergaser	0,1 – 8 (1)	sehr hoch	0,1 – 6 (0,5)
stationäre Wirbelschicht	1 – 100 (4)	gering	1 – 23 (12)
zirkulierende Wirbelschicht	8 – 100 (20)	hoch	2 – 30 (8)
Zweibett-Wirbelschicht	10 – 50 (20)	hoch	0,5 – 5 (2)
Flugstromvergaser	< 0,05	sehr gering	< 0,1
mehrstufige Vergaser	N/A	sehr hoch	< 0,1

Tabelle 2.3: *Toleranzwerte für Teer- und Partikelgehalte bei verschiedenen Gasanwendungen (Angaben bezogen auf Normbedingungen) [2]*

Gasanwendung	Partikelgehalt [g/m³]	Teergehalt [g/m³]
direkte Verbrennung	N/A	N/A
Synthesegasproduktion	0,02	0,1
Gasturbine	0,1 – 120	0,05 – 5
Verbrennungsmotor	30	50 – 100
Brennstoffzelle	N/A	< 1,0
Transport via Gasnetz	N/A	50 – 500 (für Kompressoren)

Gasreinigungstechnologien zur Abscheidung von Partikeln und Teerverbindungen aus dem Produktgas werden praktischerweise nach dem Prozesstemperaturbereich klassifiziert: Heißgasreinigung (Hot Gas Cleaning, HGC), Warmgasreinigung (Warm Gas Cleaning, WGC) und Kaltgasreinigung (Cold Gas Cleaning, CGC). Diese Definitionen sind nicht eindeutig und es gibt keine festgelegten Grenzen zwischen den Kategorien. Die Kaltgasreinigung beschreibt im allgemeinen Prozesse, die nahe der Umgebungstemperatur ablaufen, während Heißgasreinigung zur Beschreibung von Prozessen verwendet wird, die zwischen ca. 400 °C bis 1300 °C ablaufen. Warmgasreinigungsverfahren liegen im Zwischenbereich [88].

Charakteristisch für Kaltgasreinigungstechnologien ist der Einsatz von flüssigen Adsorptionsmitteln in Gaswäschern und Nassabscheidern. Die obere Temperaturgrenze dieser Prozesse ist durch den Siedepunkt bzw. Kondensationspunkt der eingesetzten Waschflüssigkeit gegeben. Nasswäscher können sowohl Teer als auch Partikel im gleichen Prozess entfernen. Auch wenn manche Teer-Komponenten nicht in der Waschflüssigkeit löslich sind, senkt die Nasswäsche die Gastemperatur so weit ab, dass viele teerhaltige Dämpfe als feine Aerosole kondensieren und in der Waschflüssigkeit zurückbleiben. Ein allgemeiner Nachteil dieser Kaltgasreinigungstechnologien besteht darin, dass die kühleren Temperaturen auch den thermischen Wirkungsgrad und die Effizienz des Gesamtprozesses senken. Insbesondere dann, wenn das Produktgas bei hohen Temperaturen weiter verwendet werden kann, wie z. B. beim Einsatz in Gasturbinen. Die Behandlung des Waschmediums bei diesen „nassen“ Technologien ist ebenfalls mit zusätzlichen Kosten verbunden, allein um die geltenden Umweltstandards zu erfüllen. Dessen ungeachtet werden Kaltgasreinigungstechnologien weiterhin eine sehr wichtige Rolle für die erfolgreiche kommerzielle Umsetzung der Vergasung spielen. Sie bilden den zentralen Baustein für die Entfernung der meisten Verunreinigungen im Rohgas, einschließlich des Teers [88].

Bei Heißgasreinigungstechnologien, wie z. B. dem thermischen Cracken, wird versucht durch Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zersetzung von Teer dem chemischen Gleichgewicht näherzukommen. Das chemische Gleichgewicht sagt die Abwesenheit von teerartigen Verbindungen unter Vergasungsbedingungen voraus [88]. Oft wird angenommen, dass Teerkomponenten bei steigender Temperatur in CO, H_2 und leichte Kohlenwasserstoffe zerfallen. Zwar gilt dies beim Cracken von primären Teer-Komponenten (nach dem Klassifizierungssystem von Milne et al.) und ermöglicht CO-Ausbeuten von 50 wt%, jedoch nicht für tertiäre Kondensate. Die Molekülmasse der tertiäre Kondensate wächst mit der Intensität der Reaktion [57]. Zum Beispiel zeigen Evans et al. [18], dass das Verhältnis von Pyren (4 Ringe) zu Naphthalin (2 Ringe) im Produktgas sowohl mit der Temperatur als auch mit der Gas-Verweildauer steigt. Simell et al. [80] finden in ihrer Studie zur Holz-Vergasung mit Luft in einer Wirbelschicht, dass der relative Anteil schwerer PAK im Teer bei steigender Temperatur steigt. In der Literatur wird auf das Dilemma hingewiesen, dass hohe Temperaturen einerseits hohe Reaktionsraten und eine hohe Effizienz begünstigen, auf der anderen Seite aber zur Bildung stabilerer Teer-Verbindungen führen [57]. Trotz der konzeptionellen Einfachheit des thermischen Crackens von Teer hat sich dieser Prozess als schwierig und teuer in der Umsetzung erwiesen [88].

Katalytisches Cracken ist ein weiterer Ansatz der Heißgasreinigung und bereits umfangreich in der Literatur beschrieben [12, 1, 59]. Das katalytische Cracken erfolgt

bei niedrigeren Temperaturen als das thermische Cracken, indem die Aktivierungsenergie für die Zersetzung von Teer-Komponenten gesenkt wird und verringert so die Nachteile des thermischen Crackens. Anderseits stellen Katalysatoren durch die Anfälligkeit gegenüber Kohlenstoffablagerungen und Katalysatorvergiftung andere betriebliche Herausforderungen dar [4].

Die Warmgasreinigungstechnologien, wie z. B. das OLGA-Verfahren (70–380 °C) [91], funktionieren bei Temperaturen, die höher sind als die Umgebungstemperatur, aber niedriger als die der Heißgasreinigung. Diese Techniken versuchen, die ökologischen und wirtschaftlichen Vorteile der Heiß- und Kaltgasreinigungstechnologien zu kombinieren, ohne ihren Nachteilen zu erliegen. Obwohl einige dieser Prozesse auch bei hohen Temperaturen funktionieren, werden sie aufgrund mehrerer Verfahrensvorteile häufig bei moderateren Temperaturen eingesetzt. So werden die mit extremen Betriebsbedingungen verbundenen Risiken sowie höhere Materialkosten vermieden [88].

Ein potenzieller Lösungsansatz für die nachgeschaltete Teer-Entfernung ist die Verwendung von Aktivkohle bzw. porösem Kohlenstoffmaterial. Während die Adsorption eine der meistverbreiteten Kaltgasreinigungsverfahren für flüchtige organische Verbindungen (Volatile Organic Compounds, VOC) ist [90], wird die PAK-Adsorption mit Aktivkohle bei erhöhten Temperaturen (Warmgasreinigung) nur in seltenen Fällen und erst seit Ende der 90er Jahre in der Literatur erwähnt [57, 11, 10, 52]. Aktivkohlen haben den Vorteil bis ca. 300 °C thermisch stabil zu sein und auch bei stark schwankender Eintrittskonzentration bleibt die Austrittskonzentration eines Aktivkohle-Adsorptionsbetts im Allgemeinen bis zum Durchbruch konstant [22, 90]. Aktivkohle bzw. poröses Kohlenstoffmaterial kann auch bei hohen Temperaturen eingesetzt werden (Heißgasreinigung). Wenn die Temperatur im Gasreinigungsprozess hoch genug ist, kann der Chemisorption von Teer-Komponenten eine katalytische Zersetzungsreaktion folgen, die zur Kohlenstoffabscheidung mit Freisetzung von Produkten wie H_2, CO oder CO_2 führt (je nach Reaktionsatmosphäre). Dabei scheinen die im Ausgangsmaterial von Natur aus enthaltenen anorganischen Stoffe (Alkali- und Erdalkalimetalle, Fe, Al) die katalytischen Eigenschaften zu verstärken, wenn sie an zugänglichen Stellen auf der Oberfläche gut verteilt sind [64]. Beim Einsatz von Kohlenstoffmaterial zur Gasreinigung liegt der Übergang von reiner Teer-Adsorption zur Teer-Adsorption mit katalytischer Zersetzungsreaktion im Temperaturbereich von 400–600 °C. Auf diesen Sachverhalt wird in Kapitel 2.4 näher eingegangen.

2.3 Aktivkohle und Herstellung von aktiviertem Kohlenstoffmaterial

2.3.1 Grundlagen

Aktivkohle (aktivierter Kohlenstoff) ist eine Sammelbezeichnung für veredelte kohlenstoffhaltige Materialien mit einer porösen Struktur und einer großen inneren Oberfläche. Aktivkohlen können ein breites Spektrum von Substanzen adsorbieren; das heißt, sie sind in der Lage, Moleküle an ihrer inneren Oberfläche festzuhalten, und werden deshalb als Adsorbenzien bezeichnet. Das Porenvolumen von aktiviertem

Kohlenstoff ist im Allgemeinen größer als $0{,}2\,\mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$ und die innere Oberfläche größer als $400\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ [17].

Die industrielle Produktion von Aktivkohle begann in den frühen Jahren des 20. Jahrhunderts als Entfärbungsmittel. Während des Ersten Weltkriegs wurde die Produktion weiter entwickelt und erheblich gesteigert, da Aktivkohle als Adsorbens in Gasmasken zum Einsatz kam. Gegenwärtig liegen die Hauptanwendungen unter anderem in der Wasseraufbereitung, Gasreinigung und Goldgewinnung [23].

Wichtige Faktoren, die die Adsorptionseigenschaften eines aktivierten Kohlenstoffs bestimmen, sind neben dem Porenvolumen und der Größe der inneren Oberfläche, die Porengrößenverteilung sowie die Art der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche (Oberflächenoxide) [23]. Dabei werden Poren nach der inneren Porenweite (d_p) klassifiziert:

Mikroporen	$d_p < 2\,\mathrm{nm}$
Mesoporen	$2\,\mathrm{nm} < d_p < 50\,\mathrm{nm}$
Makroporen	$d_p > 50\,\mathrm{nm}$

Mikroporen sind für die Adsorption von kleinen Molekülen wie Gasen und Lösungsmitteln relevant. Mesoporen sind für die Adsorption von größeren Molekülen wie Peptiden, Proteinen und einige Farbstoffe von Bedeutung. Neben der Bereitstellung von Adsorptionsfläche dienen Mesoporen zusammen mit Makroporen als Transportwege für die Moleküle ins Innere der Kohlenstoffmatrix und letztlich zu den Mikroporen [36].

Es ist oft nützlich, zwischen schmalen Mikroporen (auch Ultramikroporen genannt) und breiten Mikroporen (auch Supermikroporen genannt) zu unterscheiden [83].

Ultramikroporen	$d_p < 0{,}7\,\mathrm{nm}$
Supermikroporen	$0{,}7\,\mathrm{nm} < d_p < 2\,\mathrm{nm}$

Eine „Aktivierung“ des Kohlenstoffmaterials wird vorgenommen, um die Eigenschaften der Aktivkohle an die jeweilige Anwendung anzupassen. Grundsätzlich lassen sich zwei Methoden der Aktivierung unterscheiden. Die „chemische Aktivierung“ bezeichnet eine Form chemischer Behandlung des meist nicht karbonisierten Ausgangsmaterials mit Chemikalien wie Phosphorsäure oder Zinkchlorid. Diese Methode beruht auf der dehydrierenden Wirkung dieser Chemikalien [23] und wird hier nicht näher betrachtet, da sie in dieser Arbeit nicht zur Anwendung kommt. Die „thermische Aktivierung“, auch physische Aktivierung genannt, bezeichnet den Prozess der selektiven Vergasung (Entfernung) von Teilen des Kohlenstoffmaterials bei erhöhter Temperatur [45]. Die Aktivkohle wird dabei meist in zwei Schritten hergestellt. Im ersten Schritt wird der Rohstoff in einer inerten Atmosphäre pyrolysiert, was zur Bildung von einem Kohlenstoffmaterial als Vorprodukt führt. Rohstoffe, wie zum Beispiel Holz oder Nussschalen, die aus organischem Material mit einem makromolekularen Netzwerk aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin bestehen, verlieren bei der Pyrolyse flüchtige Moleküle wie Wasser und Kohlendioxid sowie eine Reihe von aliphatischen Säuren, Carbonylgruppen und Alkoholen. Mit zunehmender Temperatur wird die Struktur kohlenstoffhaltiger und die Aromatizität steigt. Es entwickeln sich Cluster von zerknitterten defektreichen Mikro-Graphen-Schichten, die durch zufällige Verbindungen untereinander ein dreidimensionales Netzwerk bilden (Abbildung 2.3). Die restlichen

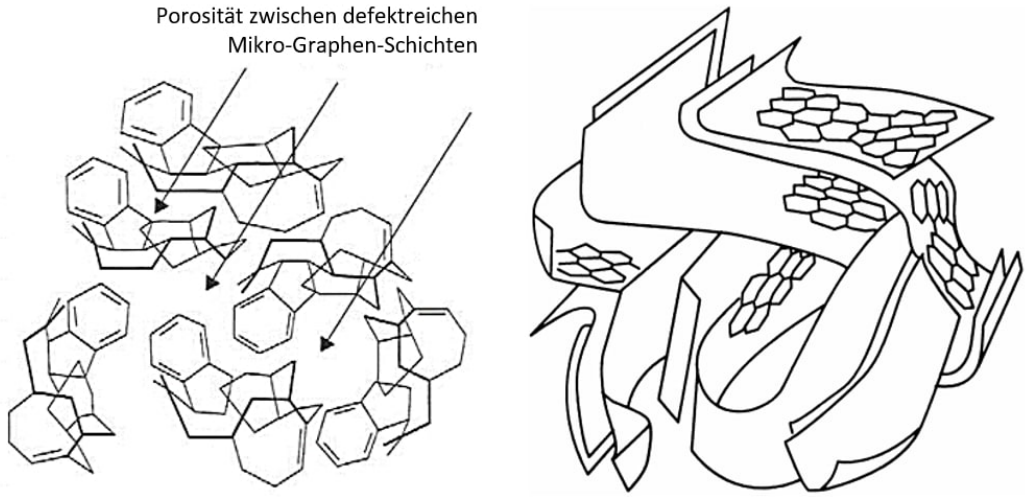


Abbildung 2.3: *Beispielhafte Darstellung des defektreichen Kohlenstoffmaterials mit Mikroporen zwischen den vernetzten Fragmenten (links) [45] und schematische Darstellung der Aktivkohle-Struktur (rechts) [71]*

Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome sowie Stickstoff und Schwefel reichern sich an den Rändern der Mikro-Graphen-Schichten an. Die entstandenen Zwischenräume zwischen den Clustern bilden die Mikroporosität des Kohlenstoffmaterials und können als schlitzförmige Poren betrachtet werden, auch wenn dies nicht zwangsläufig für alle Poren zutrifft [45, 71].

Die Mikroporen des Kohlenstoffmaterials können durch Teere und andere Zersetzungsprodukte der Pyrolyse mit ungeordnetem Kohlenstoffmaterial gefüllt oder teilweise verstopft sein und daher für die meisten Anwendungen nicht zur Verfügung stehen [86]. Um a) das Volumen dieser Mikroporen erreichbar zu machen, b) weitere Porosität zu schaffen und c) die Poren zu erweitern sowie d) die Porenoberfläche zu modifizieren, wird in einer zweiten Stufe das Vorprodukt mit geeigneten Gasen wie Wasserdampf, Kohlendioxid oder deren Mischung aktiviert [45].

Die Aktivierungsbedingungen sind für die Herstellung der Aktivkohle entscheidend, um die Porenbildung im Inneren des Materials kontrollieren zu können. Wesentliche Faktoren, die die Eigenschaften der Aktivkohle beeinflussen können, sind neben der Art des Rohstoffs, im ersten Produktionsschritt die Pyrolysebedingungen und im zweiten Produktionsschritt vor allem der Abbrand, das Vergasungsmittel und die Aktivierungstemperatur [27, 55].

2.3.2 Literaturübersicht zur Aktivierung von biogenem Kohlenstoffmaterial

Meyer et al. [55] untersuchten eine breite Palette an Biomassen, wie diverse Nussschalen, Fruchtkerne und Holz, auf dessen Eignung zur Aktivkohleherstellung. Die Ergebnisse belegen, dass die Eignung einer Biomasse für die Herstellung von Aktivkohle in erster Linie von der Morphologie der Pflanzenzelle (d. h. der Anteil von Cellulose, Hemicellulose und Lignin und die Art der Vernetzung) sowie den Eigenschaften der daraus hergestellten Kohle abhängt. Cagnon et al. [7] untersuchten den Beitrag

der Zell-Bestandteile zur Porenbildung in der resultierenden Aktivkohle. Es zeigte sich, dass zwar Lignin den Hauptanteil in der Pyrolyskohle (dem Vorprodukt der Aktivierung) darstellt, jedoch ausgehend vom Vorprodukt jeder dieser Komponenten (Cellulose, Hemicellulose und Lignin), unabhängig von seinem Gewichtsanteil, zur Porosität der Aktivkohle beiträgt.

Den Einfluss der Pyrolyse bei zweistufiger thermischen Aktivierung untersuchten Linares et al. [40] und Gergova et al. [19]. Sie verglichen die Eigenschaften der Aktivkohle aus direkter thermischen Aktivierung mit denen aus einer zweistufigen Aktivierung. Die direkte Aktivierung des Ausgangsmaterials unter Zugabe von Kohlenstoffdioxid bzw. Wasserdampf führte dabei zu einem größeren Porenvolumen als die konventionelle Pyrolyse in inerter Atmosphäre mit anschließender Aktivierung. Zurückgeführt wird dieser Effekt auf die Unterdrückung der Teer-Zersetzung und Sekundärkoksbildung in der Anfangsphase der Reaktion. Dies führt zu freibleibenden Mikroporenzugängen bei einer direkten Aktivierung.

Wie bereits erwähnt, können in der Pyrolysestufe blockierte Mikroporen in einer nachgeschalteten Aktivierungsstufe wieder zugänglich gemacht und auch erweitert werden. Der Grad der Aktivierung wird dabei durch den Abbrand charakterisiert. Als Abbrand wird nach Gleichung 2.2 die auf der eingesetzten Pyrolysekohlemenge bezogene Massenabnahme infolge einer thermischen Aktivierung bezeichnet.

$$Abbrand\,(wt\%\ daf) = \frac{w_{0,daf} - w_{daf}}{w_{0,daf}} \cdot 100 \tag{2.2}$$

Wobei w_0 und w die Masse des Ausgangsmaterials bzw. des Produkts darstellen und daf (dry and ash-free) den trockenen und aschefreien Zustand bezeichnet. Es ist zu beachten, dass der Gewichtsverlust nicht vollständig auf die Reaktion des Aktivierungsgases mit dem Kohlenstoffmaterial zurückzuführen ist, sondern zum Teil dem Entweichen flüchtiger Bestandteile bei erhöhter Temperatur geschuldet ist. Um diesen Effekt zu eliminierten, kann der Abbrand, wie in Gleichung 2.3, auf den gebundenen Kohlenstoff im Material bezogen werden:

$$Abbrand\,(wt\%\ fixC) = \frac{w_{0,fixC} - w_{fixC}}{w_{0,fixC}} \cdot 100 \tag{2.3}$$

Wobei $fixC$ (fixed carbon) für den gebundenen Kohlenstoff steht.

Rodriguez et al. [70] zeigten, dass bei der Aktivierung von Fruchtkern- und Nussschalenkohle bei Temperaturen zwischen 800 °C und 850 °C mit CO_2 oder Wasserdampf das Mikroporenvolumen der Aktivkohle hauptsächlich durch den Grad des Abbrands bestimmt wird, während die Porengrößenverteilung eher durch das Aktivierungsgas beeinflusst wird. So führt die Aktivierung mit CO_2 in der Anfangsphase der Reaktion zu einer Zunahme des Ultramikroporenvolumens (Abbildung 2.4 links). Bei Abbränden oberhalb von 30–40 % dominiert die Porenvergrößerung bei den Mikroporen ohne eine bemerkenswerte Zunahme der Mesoporen (Abbildung 2.4 rechts). Hingegen entstehen bei der Aktivierung mit Wasserdampf kaum Ultramikroporen. Die Porenvergrößerung der vorhandenen Poren beginnt bereits bei niedrigem Abbrand und führt bei höherem Abbrand zu einer Zunahme des Mesoporenvolumens. Bei

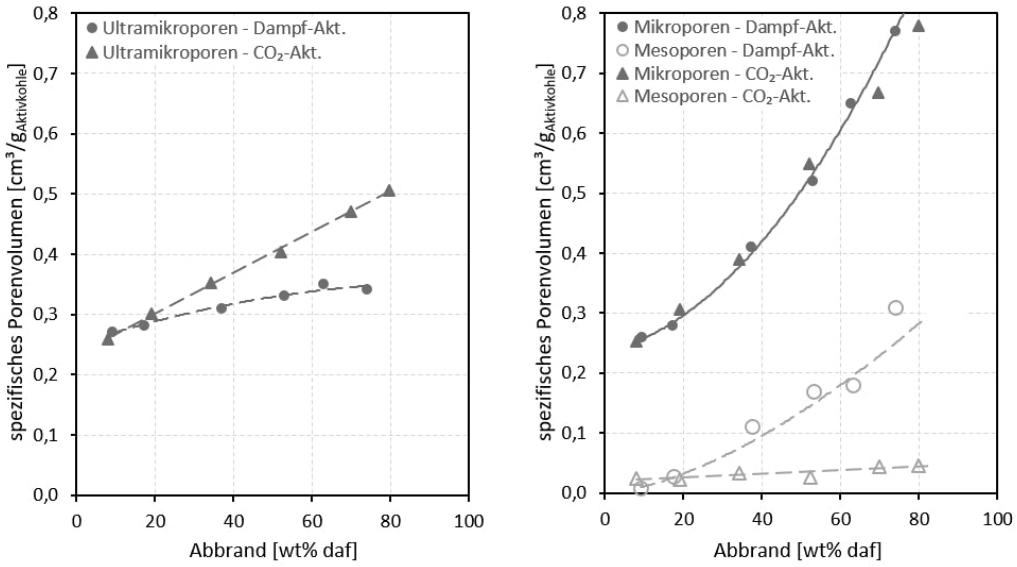


Abbildung 2.4: *Entwicklung des Porenvolumens als Funktion des Abbrands für Wasserdampf-Aktivierung (bei 800 °C) bzw. CO_2-Aktivierung (bei 825 °C): Ultramikroporenvolumen mittels CO_2 – Adsorption (links) Mikroporen- und Mesoporenvolumen mittels N_2 – Adsorption (rechts) (in Anlehnung an [72])*

Aktivierung mit Luft, auch wenn dies nicht ein übliches Aktivierungsgas ist, zeigt sich eine starke Zunahme des Mikroporenvolumens bei geringem Abbrand ($< 20\,\%$) gefolgt von einer drastischen Abnahme bei fortschreitendem Abbrand [72]. Wigmans et al. [86] merkten an, dass während eines Aktivierungsprozesses zunächst (bis zu einem Abbrand von 10–20 %) die ungeordneten Kohlenstoffablagerungen entfernt werden, bevor die Oberfläche der Mikro-Graphen-Schichten der Wirkung des Aktivierungsgases ausgesetzt werden.

Hohe Aktivierungstemperaturen (> 850–$900\,°C$) bewirken, dass sich die Kohlenstoffvergasung in die Randschicht der Partikel verlagert und der äußere Abbrand gegenüber dem inneren Abbrand zunimmt [55]. So führt die Aktivierung bei höherer Temperatur aber gleichem Abbrand zu einer breiteren Porengrößenverteilung. CO_2-Aktivierungsexperimente bei verschiedenen Temperaturen zeigten, dass bei steigender Reaktionstemperatur Aktivkohlen mit nur geringfügig größerem Mikroporenvolumen, aber deutlich größerem Mesoporenvolumen entstehen [70].

In der jüngsten Zeit beschäftigten sich mehrere Forschungsgruppen mit der Aktivierung von Biomasse-Reststoffen und biomassebasiertem Kohlenstoffmaterial. So nutzten Liu et al. [41] Spreu und Maiskolben als Ausgangsmaterial der Aktivierung, Siipola et al. [79] untersuchten die Aktivierung von Kiefernrinde und Castro et al. [9] verwendeten für ihre Untersuchungen Obstbaum-Sägespäne. Die Charakterisierung von Kohlenstoffmaterial aus verschiedenen Biomassevergasern und der Vergleich dieser Reststoffe mit Aktivkohle ist Gegenstand einer Studie von Benedetti et al. [3].

Beim Vergleich und der Bewertung der Entwicklung von Porenstrukturen in Aktivkohlen spielt die Auswertungs- und Charakterisierungsmethode eine entscheidende Rolle. Dieser Aspekt wird im Kapitel 3 näher betrachtet.

2.4 Adsorption von aromatischen Kohlenwasserstoffen

2.4.1 Grundlagen

Adsorption bezeichnet die selektive Anlagerung von bestimmten Komponenten (Adsorptiv) aus einer fluiden Phase an die äußere und insbesondere innere Oberfläche poröser Feststoffe (Adsorbens) [78]. Die zu adsorbierende Komponente heißt in der fluiden Phase Adsorptiv und im adsorbierten Zustand Adsorpt. Dieses Adsorpt kann in erster Näherung als dünner Flüssigkeitsfilm auf der Porenoberfläche betrachtet werden. Die gesamte Grenzflächenphase, bestehend aus Adsorpt und der für die Adsorption verantwortlichen dünnen Adsorbens-Schicht, wird als Adsorbat definiert, wie in Abbildung 2.5 dargestellt [21].

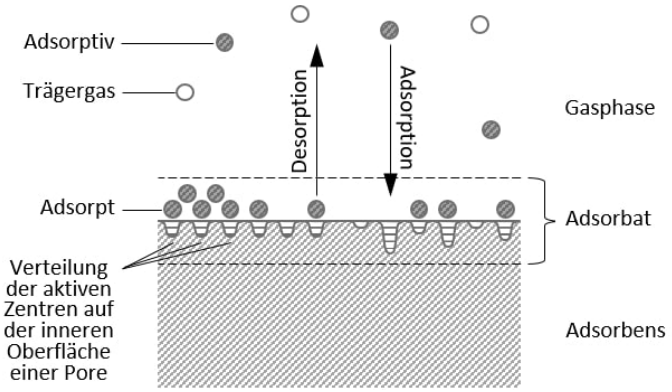


Abbildung 2.5: *Grundbegriffe der Adsorption [84]*

Der Stofftransport bei der Adsorption erfolgt in vier Schritten (Abbildung 2.6), wobei die Konvektion in der fluiden Phase ($1 \rightarrow 2$) nicht der Kinetik der Adsorption zugerechnet wird. Zur Stofftransportkinetik zählen:

- Stofftransport durch die den Partikel umgebende Grenzschicht ($2 \rightarrow 3$)
- Stofftransport in den Poren des Adsorbens ($3 \rightarrow 4$)
- Adsorption (4)

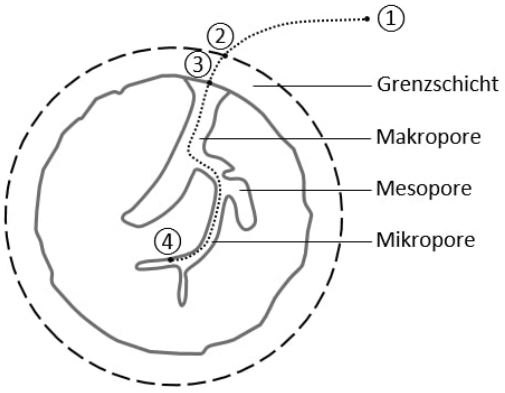


Abbildung 2.6: *Stofftransportvorgänge bei der Adsorption [21]*

Die Adsorption (4) und die Freisetzung der Adsorptionsenthalpie können in technischen Systemen in der Regel vernachlässigt werden, da sie sehr schnell erfolgen [21]. Bei größeren Anströmgeschwindigkeiten der Abgeber-Phase stellt sich ein dünnerer Grenzfilm ein, sodass der Grenzschichtdiffusionswiderstand kleiner wird. In diesem Fall ist die Porendiffusion geschwindigkeitsbestimmend, die insbesondere von der Porenstruktur des Adsorbens abhängt [78]. Häufig bestimmen die größeren Makroporen über 50 nm die Adsorptionskinetik, während Mikroporen den überwiegenden Anteil der Adsorptionsoberfläche liefern [54].

In technischen Festbettabsorbern bestimmen alle Transportvorgänge, d. h. die äußeren Stoff- und Wärmetransportmechanismen am Einzeladsorbenskorn, die inneren Stoff- und Wärmetransportmechanismen im Porensystem des Einzelkorns sowie der Stoff und Wärmetransport im Adsorbensbett den zeitlichen Verlauf der Adsorption. Durch den Stofftransport infolge von Dispersion bzw. Diffusion entsteht eine zeitliche und örtliche Konzentrationsänderung des Adsorptivs in der Fluidphase. Diese Konzentrations- bzw. Beladungsfront wird Massentransferzone (MTZ) genannt. Sie wandert in Strömungsrichtung durch den Adsorber und führt zur Ausbildung von drei Zonen innerhalb des Festbetts (Abbildung 2.7):

- Gleichgewichtszone 1: In diesem Teil ist das Adsorbens vollständig unbeladen. Die Adsorptiv-Massenkonzentration (ρ_i) in der fluiden Phase ist Null. Erst mit fortschreitender Zeit ist die Kapazität des vorgelagerten Adsorbens erschöpft und es kommt zur Adsorption in diesem Segment. Zu Beginn des Prozesses nimmt dieser Bereich den gesamten Adsorber ein.
- Massentransferzone: In diesem Bereich findet die Adsorption statt.
- Gleichgewichtszone 2: Das Adsorbens ist in diesem Bereich entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht vollständig beladen. Die Adsorptiv-Massenkonzentration in der fluiden Phase entspricht der Adsorptiv-Massenkonzentration am Eingang des Adsorbers ($\rho_{i,0}$). Am Ende des Prozesses erstreckt sich die Gleichgewichtszone 2 über den gesamten Adsorber.

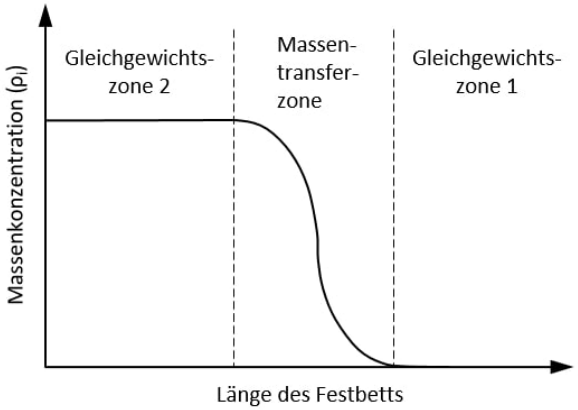


Abbildung 2.7: *Axiales Konzentrationsprofil in einem Adsorber [84]*

Das in Abbildung 2.7 dargestellte Profil der MTZ stellt sich erst nach einer gewissen Anlaufzeit und -strecke ein und kann sich im Verlauf der Adsorption ändern. Dabei

ist das MTZ-Profil abhängig von der Thermodynamik und Kinetik der Adsorption, sowie der Dispersionsvorgänge über die Höhe des Festbetts [78].

Eine Durchbruchskurve (DBK) verläuft spiegelbildlich zu dem jeweiligen Konzentrationsprofil innerhalb der MTZ. In Abbildung 2.8 ist die zeitliche Wanderung der MTZ und die zugehörige Ausbildung der DBK dargestellt. Der Durchbruch beginnt zur realen Durchbruchszeit t_{DB}, wenn die vordere Grenze der MTZ den Austritt des Festbettadsorbers erreicht hat. Die Adsorptiv-Massenkonzentration steigt ab $t = t_{DB}$ signifikant an und erreicht im Fall der Einkomponentenadsorption maximal die Eintritt-Massenkonzentration. In der technischen Praxis wird der Adsorptionszyklus mit Beginn des Durchbruchs beendet und das Festbett regeneriert [78]. Da die exakte experimentelle Ermittlung des Durchbruchs schwierig ist, wird in der Praxis als Durchbruchszeit die Zeit definiert, bei der $\rho_i/\rho_{i,0} = 0,05$ ist. Als Sättigungszeit (t_s) gilt die Zeit, bei der $\rho_i/\rho_{i,0} = 0,95$ [56, 65].

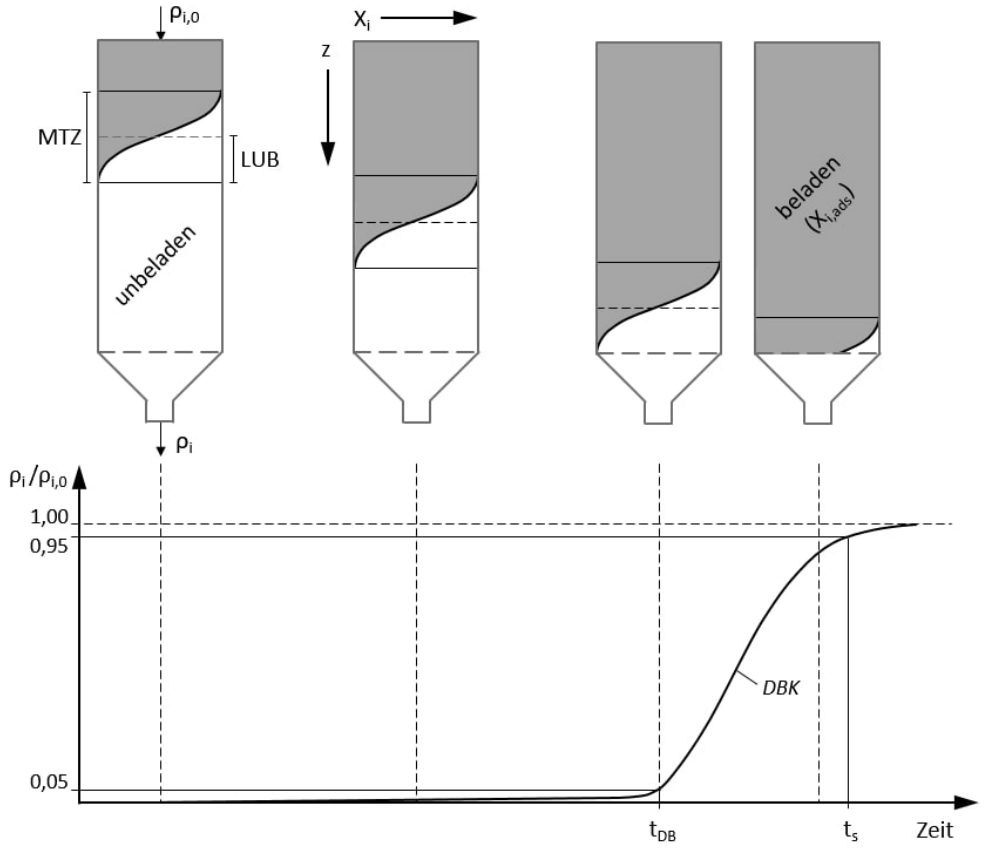


Abbildung 2.8: *Wanderung der Massentransferzone in einem Festbettadsorber und die sich ausbildende Durchbruchskurve [78]*

Aus Abbildung 2.8 geht hervor, dass nach Ablauf der Beladedauer bereits Adsorptiv durchzubrechen beginnt. In der MTZ wird die Adsorptionskapazität des Adsorbens nur noch unvollständig ausgenutzt, d. h. es ist nur noch teilbeladen. Es ist zweckmäßig eine (formale) Zerlegung der teilbeladenen MTZ in einen vollständig beladenen Bereich und in einen vollständig unbeladenen Bereich LUB (length of unused bed) vorzunehmen. Dies ist in Abbildung 2.8 durch eine gestrichelte Linie in der MTZ dargestellt. Ein kurzer LUB-Teil bzw. eine kurze MTZ und eine steile DBK sind

wünschenswert, da sie es ermöglichen, dass ein Großteil der Adsorptionskapazität des Gesamtbetts voll ausgenutzt wird [76].

Bei bekanntem Verlauf der DBK lässt sich die Gleichgewichtsbeladung ($X_{i,ads}$), auch Gleichgewichtsadsorptionskapazität genannt, grafisch, d. h. als Fläche oberhalb der DBK, ermitteln. Für konstante Eintrittsbeladung sowie für vernachlässigbare Volumenstromänderungen kann zur Berechnung von $X_{i,ads}$ Gleichung 2.4 genutzt werden.

$$X_{i,ads} = \frac{\dot{V}_0 \cdot \rho_{i,0}}{M_s} \int_0^{t_s} (1 - \frac{\rho_i(t)}{\rho_{i,0}})\, dt \tag{2.4}$$

Wobei $\dot{V}_0$ der Volumenstrom am Eintritt des Adsorbers und M_s die Masse des unbeladenen Adsorbens ist. Die Durchbruchsbeladung ($X_{i,DB}$) kann mit Gleichung 2.5 berechnet werden.

$$X_{i,DB} = \frac{\dot{V}_0 \cdot \rho_{i,0}}{M_s} \int_0^{t_{DB}} (1 - \frac{\rho_i(t)}{\rho_{i,0}})\, dt \tag{2.5}$$

Bei Mehrkomponenten-Adsorption liegen komplexere Verhältnisse vor. Abbildung 2.9 zeigt die Durchbruchskurven einer Zweikomponentenadsorption im Festbett, wobei sich im inerten Trägerstrom eine gut adsorbierbare Komponente A und eine schlecht adsorbierbare Komponente B befinden. Schlecht adsorbierbar heißt gleichzeitig leicht desorbierbar, sodass folgender Effekt beobachtet werden kann: In der ersten Schicht nach dem Eintritt wird bevorzugt die Komponente A adsorbiert. In der nachfolgenden Zone adsorbiert B wie ein reiner Stoff. Im Laufe der Zeit wird Komponente A den Konkurrenten B längs der Schüttung teilweise verdrängen und vor sich herschieben, da sie besser adsorbiert. Dadurch kann die Konzentration der Komponente B beim Durchbruch über die Eingangskonzentration ansteigen, weil Komponente B nicht mehr adsorbiert und gleichzeitig durch Komponente A vom Adsorbens verdrängt wird. Es tritt das sogenannte Überschwingen statt [21]. Bei Mehrkomponentensystemen unbekannter Zusammensetzung ist allein eine Gesamt-DBK messbar, sodass die Verdrängungseffekte nicht deutlich erkennbar sind [78].

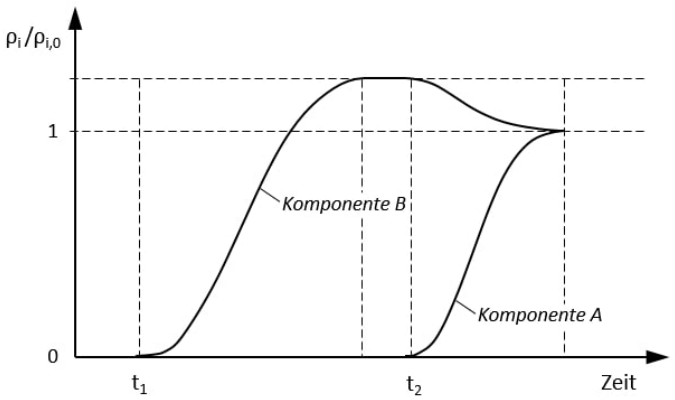


Abbildung 2.9: *Verdrängungseffekte bei der Zweikomponentenadsorption im Festbett [21]*

Die Vielfalt der Anwendungsgebiete erfordert Adsorbenzien mit unterschiedlichen Eigenschaften. Als technische Adsorbenzien werden im wesentlichen Silicagel, Tonerdegel, Aktivkohle und Molekularsiebe eingesetzt [54]. Aktivkohlen sind dabei das am häufigsten verwendete technische Adsorbens [21]. Wegen ihres hydrophoben Charakters sind Aktivkohlen besonders geeignet, unpolare organische Stoffe zu adsorbieren. Aromaten, zum Beispiel, werden aufgrund von π-Elektronen-Wechselwirkungen bevorzugt von Aktivkohlen adsorbiert. Ihre Affinität für Wasser ist hingegen bei niedrigen Partialdrücken nur wenig ausgeprägt, sodass Koadsorption aus der Gasphase bis zu einer relativen Feuchte von ca. 50–60 % in den meisten Anwendungsfällen vernachlässigt werden kann [84]. An Aktivkohle können jedoch auch Oberflächenoxide erzeugt oder funktionelle Gruppen eingebaut werden, sodass sich der hydrophobe Charakter ändert [54].

2.4.2 Literaturübersicht zur Adsorption von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Kohlenstoffmaterial

Lillo-Ródenas et al. [39] untersuchten die Adsorption von Benzol-Toluol Gemischen bei Raumtemperatur (Kaltgasreinigung) an einer Reihe von thermisch und chemisch aktivierten Aktivkohlen. Die Ergebnisse heben die Bedeutung der Ultramikroporen bei der Adsorption von reinen VOCs sowie Benzol-Toluol Mischungen mit niedrigen Konzentrationen hervor. Je höher das Volumen der Ultramikroporen einer Aktivkohle ist, desto länger dauerte die Durchbruchszeit (Zeit bis zum Beginn des Durchbruchs). Ferner zeigen chemisch aktivierte Aktivkohlen eine höhere Adsorptionskapazität als thermisch aktivierte. Koytsoumpa et al. [34] untersuchten die Adsorption von Toluol und Naphthalin an Aktivkohlen bei 100–200 °C (Warmgasreinigung) und zeigen, dass Aktivkohle auch bei höheren Temperaturen ein vielversprechendes Adsorbens für Teer-Komponenten ist. Hu et al. [25] verwendeten aromatische Kohlenwasserstoffe mit Ein- und Zwei-Ringsystemen als Teer-Modellkomponenten für Adsorptionsexperimente bei 150–300 °C. Die Ergebnisse zeigen, dass eine große spezifische Oberfläche, niedrige mittlere Partikeldurchmesser und ein geeigneter Porendurchmesser für die effektive Adsorption der Komponenten erforderlich ist. Komponenten mit Methyl-Gruppen werden im Vergleich zu solchen ohne Methyl-Gruppen effektiver adsorbiert. Es ergibt sich folgende Reihenfolge bei der Einkomponenten-Adsorptionskapazität der untersuchten Stoffe: Phenol < o-Kresol < Naphthalin < 1-Methylnaphthalin.

Umfangreiche Untersuchungen zur Adsorption von Zweiring- bis Fünfring-Aromaten an Aktivkohle bei 150 °C wurden am „Instituto de Carboquímica“ (ICB) in Zaragoza/Spanien durchgeführt. Im Einkomponentensystem zeigen Mastral et al. [48, 46] mittels Adsorptionsexperimenten an einer Reihe von Aktivkohlen, dass die Adsorptionskapazität mit dem Mikroporenvolumen korreliert. Ferner begünstigt eine steigende Ringzahl des Adsorptivs die Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkung und somit die Kapillarkondensation in Poren, was den Einfluss der Mikroporosität auf die Adsorptionskapazität reduziert. In Zweikomponenten-Adsorptionsmessungen mit Naphthalin als flüchtigere Komponente zeigen Mastral et al. [53], dass neben des Mikroporenvolumens auch die Mikroporengrößenverteilung der Aktivkohle entscheidend ist. Es wird vermutet, dass die kleineren Naphthalin-Moleküle in Poren eindringen, die von größeren PAK-Molekülen nicht besetzt werden können. Dadurch wird die

Mehrschichtadsorption der größeren PAK-Moleküle in den breiteren Mikroporen nicht behindert. Aktivkohlen mit breiter Mikroporengrößenverteilung zeigen sich so auch vorteilhaft bei der Komponenten-Trennung [51].

In weiteren Studien untersuchten Mastral et al. [49, 50] den Einfluss der Koadsorption von CO_2 bzw. Wasserdampf auf die Phenanthren-Adsorptionskapazität von Aktivkohlen. Die Anwesenheit von CO_2 in der Gasphase mindert die Phenanthren-Adsorptionskapazität der Aktivkohle durch die Konkurrenz um den Zugang zu Adsorptionsstellen, ohne den Phenanthren-Adsorbtionsmechanismus zu beeinflussen. Wasserdampf reduziert die Adsorptionskapazität hingegen durch Behinderung der Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen, die der Mehrschichtadsorption zugrunde liegen. In einer späteren Arbeit veröffentlichten Mastral et al. [52] Ergebnisse einer mit Aktivkohle durchgeführten Gasreinigungsstudie am realen Produktgas eines Biomassevergasers. Während die Adsorption von Teer-Modellsubstanzen in vorausgegangenen Untersuchungen in Poren mit der 1- bis 2-fachen Molekülgröße stattfand (das entspricht den Supermikroporen), erfolgte die PAK-Adsorption unter realen Bedingungen hauptsächlich in Poren, die mehr als doppelt so groß waren. Die hohe Konzentration von kleinen Molekülen im Produktgas im Vergleich zu den PAK-Konzentrationen ermöglicht es ihnen, die meisten Mikroporen zu füllen.

Andere Forscher untersuchten die Kombination von thermischer Spaltung und Adsorption zum Reduzieren der Produktgas-Teerfracht (Heißgasreinigung). Phuphuakrat et al. [60] nutzten eine thermische Reformierung des Produktgases mit Wasserdampf bzw. Luft bei 600–800 °C vor der Adsorptionsstufe. Hierdurch konnte der Anteil schwerer Teer-Komponente deutlich reduziert werden, während der Anteil leichter Teer-Komponente (Pyren, Phenanthren, Naphthalin u. Ä.) im Produktgas anstieg. Im darauffolgenden Adsorptionsprozess konnten sowohl VOC als auch PAK effektiv aus dem Produktgas entfernt werden. Di Gregorieo et al. [14] verfolgten den Ansatz der Heißgasfilteration (750–900 °C) zur Teer-Entfernung, eine Kombination aus Adsorption und Cracking an aktiviertem Kohlenstoff. Seine Untersuchungen an verschiedenen Aktivkohlen mit Naphthalin als Teer-Modellsubstanz zeigen eine hohe Effizienz des Verfahrens bei der Gasreinigung. Die Entstehung von Wasserstoff während der Experimente zeigt den Beitrag der Cracking-Reaktionen zur Naphthalin-Entfernung. Das Entweichen von Naphthalin bei der Aktivkohle-Regeneration nach den Experimenten zeigt, dass bei der Gasreinigung unter den Experiment-Bedingungen auch die Adsorption eine Rolle spielt. Ravenni et al. [63] zeigt durch Messungen über einen weiten Temperaturbereich mit Toluol und Naphthalin als Modellsubstanzen, dass aktivierter Kohlenstoff bei mittleren Temperaturen (250–400 °C) die Modellsubstanzen ausschließlich adsorbiert. Cracking-Reaktionen sind erst ab 600 °C zu registrieren.

Yang et al. [89] fassen den Stand der Forschung zur PAK-Adsorption aus der Gasphase in einem Review-Artikel zusammen. Eine breite Porengrößenverteilung wird dort als Schlüsselfaktor für gute PAK-Adsorption angegeben. Mikroporosität ist für die Adsorption von PAK bei niedrigen Konzentrationen entscheidend, aber zu viele enge Mikroporen führen zu Diffusionsstörungen beim Stofftransport. Die Bedeutung des Mesoporenvolumens nimmt mit zunehmendem PAK-Molekulargewicht zu. Mesoporöse Materialien zeigen für PAK mit höherer Ringzahl eine höhere Adsorptionskapazität. Der Effekt der funktionellen Oberflächengruppen auf die PAK-Adsorption wird hingegen als niedrig eingeschätzt, insbesondere für Moleküle mit höherer Symmetrien

wie Naphthalin und Pyren. Auch Mastral et al. [47] konnten keinen nennenswerten Zusammenhang zwischen der Adsorptionskapazität von thermisch aktivierter Aktivkohle und der funktionellen Oberflächengruppen feststellen.

Wegen der Relevanz für der vorliegenden Arbeit ist hier nur die Literatur zur Adsorption von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Aktivkohle aus der Gasphase zusammengefasst worden. Lamichhane et al. [37] geben in einem Review-Artikel einen umfassenden Überblick zur Adsorption von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus der flüssigen Phase mittels Aktivkohle.

Kapitel 3

Grundlagen der Charakterisierung von porösem Material

3.1 Sorptionsisotherme

Zur Charakterisierung der Porengröße und Oberfläche von porösen Materialien stehen viele experimentelle Methoden zur Verfügung. Unter anderem Gasadsorption, Quecksilberporosimetrie, Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) und Elektronenmikroskopie (REM, TEM). Die „International Union of Pure and Applied Chemistry“ (IUPAC) hat in einem Fachbericht eine Übersicht verschiedener Methoden zur Porencharakterisierung und dem jeweiligen Anwendungsbereich veröffentlicht [73]. Gasadsorption ist dabei die gängigste Methode der Porencharakterisierung, da sie die Untersuchung einer weiten Bandbreite von Porengrößen, einschließlich der gesamten Bandbreite der Mikroporen und Mesoporen und sogar Teile der Makroporen erlaubt (Porendurchmesser von 0,35 nm bis weit über 100 nm). Ferner sind Gasadsorptionstechniken relativ einfach in der Anwendung und auch nicht so kostenintensiv wie manch andere der oben genannten Methoden [42]. Mit dieser Methode wird die von einer Probe adsorbierte Gasmenge gemessen. Die spezifische adsorbierte Gasmenge (n^a) durch das Adsorptionsmittel hängt von der Temperatur (T), dem Gleichgewichtsdruck (p) und dem Wechselwirkungspotenzial (E) zwischen Gas (Adsorptiv) und Feststoff (Adsorbens) ab. Folglich ergibt sich Gleichung 3.1 [74].

$$n^a = f(p, T, E) \tag{3.1}$$

Üblicherweise wird die adsorbierte Gasmenge bei konstanter Temperatur und in einem bestimmten Gas-Feststoffsystem gemessen, so dass die Gleichung 3.1 sich zur Gleichung 3.2 vereinfachen lässt:

$$n^a = f(p) \cdot T \tag{3.2}$$

Ein Diagramm, in dem n^a über p bei konstanter Temperatur aufgetragen ist, wird als Sorptionsisotherme der jeweiligen Gas-Feststoff-Grenzfläche bezeichnet [42]. Abbildung 3.1 stellt beispielhaft den Verlauf einer Sorptionsisotherme dar.

Bei Gasadsorptionsmanometrie, eine Messmethode der Gasadsorption, wird ein Druckprogramm vorgegeben und die Isotherme Punkt für Punkt aufgenommen,

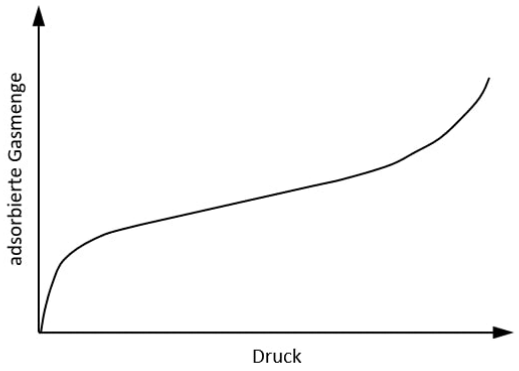


Abbildung 3.1: *Beispielhafte Darstellung einer Sorptionsisotherme*

indem schrittweise abgemessene Gasvolumina dem Probenraum zugegeben und die sich einstellenden Gleichgewichtsdrücke aufgezeichnet werden. Aus diesen Werten wird die adsorbierte Gasmenge berechnet. Abbildung 3.2 zeigt den Aufbau einer Apparatur zur Gasadsorptionsmanometrie. Folgende Teilschritte gehören zur Aufnahme eines einzelnen Messpunktes einer Adsorptionsisotherme:

Schritt 1. Das System (auch der Probenraum) ist bereits temperiert und evakuiert. Die Ventile V_1, V_2 und V_3 sind geschlossen.

Schritt 2. V_1 wird geöffnet und eine bestimmte Gasmenge strömt in das System. Am Manometer wird der Druck (p_1) gemessen. Hieraus lässt sich über verschiedene Gleichungen, z. B. der idealen Gasgleichung, die Stoffmenge (n_1) berechnen, die in das System gelangt ist.

Schritt 3. V_1 wird geschlossen und V_2 geöffnet. Es kommt zu einer Umverteilung der Stoffmenge n_1. Nach der Einstellung des Gleichgewichtes wird der neue (bei Adsorption geringere) Druck (p_2) gemessen. Hieraus lässt sich die Stoffmenge (n_2) berechnen, die sich noch in der Gasphase befindet. Wobei postuliert wird, dass die Gasdichte bis an den Festkörper heran konstant ist.

Schritt 4. Aus der Differenz der Stoffmengen vor der Adsorption und im Adsorptionsgleichgewicht ($n_1 - n_2$) erhält man eine Stoffmenge (n).

Streng genommen ist die experimentell durch Adsorptionsmanometrie bestimmte Stoffmenge n ein Oberflächenüberschuss und nicht gleich der adsorbierten Stoffmenge an der Probe. Dieser Sachverhalt wird in [74] ausführlich erklärt. Für die Adsorption von Gasen unter 0,1 MPa (1 atm), können jedoch diese zwei Werte als nahezu identisch angesehen werden, sofern bei der Adsorptionsmanometrie das Hohlraumvolumen der Messzelle sehr genau bestimmt wird [83].

Bei der Gasadsorptionsmethode wird versucht, bei Drücken unterhalb des Sättigungsdampfdrucks des Adsorptivs, eine durch Van-der-Waals-Kräfte bedingte Physisorption der Gasmoleküle an der Probenoberfläche herbeizuführen. Kondensation würde das Messergebnis verfälschen, findet aber nicht statt, solange der Sättigungsdampfdruck

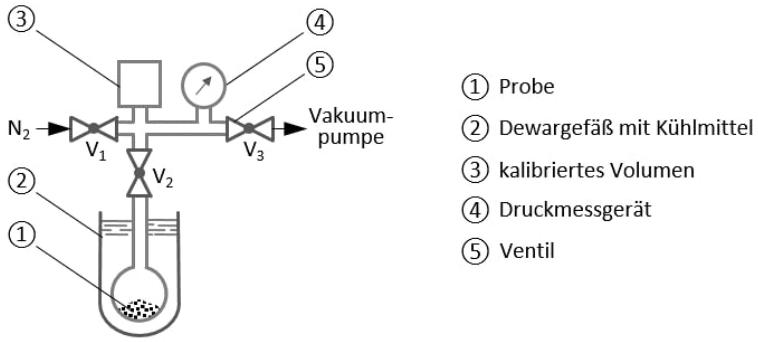


Abbildung 3.2: *Schematischer Aufbau einer Apparatur zur Gasadsorptionsmanometrie (in Anlehnung an [15])*

nicht erreicht wird. Um eine Porengrößenanalyse des gesamten Mikroporen- und Mesoporenbereichs mit einer Messung abdecken zu können, muss die Gasadsorptionsmessung bei extrem niedrigen Drücken unter 1 Pa (0,01 mbar) beginnen und bis kurz vor dem Erreichen des Sättigungsdampfdrucks fortgesetzt werden [83, 87]. Die Physisorption ist durch vollständige Reversibilität gekennzeichnet. Anschließende Verringerung des Drucks innerhalb der Apparatur löst einen Teil der adsorbierten Gasmenge von der Oberfläche (Desorption). Dadurch kann der Desorption-Ast der Sorptionsisotherme ermittelt werden.

Stickstoff (bei 77 K) ist das von IUPAC empfohlene Messgas zur Bestimmung der Oberfläche und der Mesoporengrößenverteilung von Adsorbenzien [73]. Zu den Vorteilen von Stickstoff als Adsorptiv zählen die leichte Verfügbarkeit des Gases in sehr reinem Zustand sowie eine starke Tendenz, bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff, der ebenfalls leicht verfügbar ist, auf Oberflächen zu kondensieren [87]. Es zeigt sich jedoch, dass, für die Beurteilung der Mikroporengrößenverteilung, Stickstoff kein völlig zufriedenstellendes Adsorptiv ist. Im sehr niedrigen Realtivdruckbereich sind relativ wenig Gasmoleküle im Gasraum vorhanden. Die niedrige Temperatur von 77 K bei der Stickstoffadsorption schränkt zudem die Beweglichkeit der wenigen Adsorptivmoleküle ein. So ist die Wahrscheinlichkeit niedriger, dass ein Stickstoffmolekül pro Zeiteinheit in einen der engen Poreneingänge eintritt. Für die Charakterisierung von schmalen Mikroporen bietet sich daher zum Beispiel die Adsorption von Kohlendioxid bei 273 K an. Die Moleküle sind nicht sehr unterschiedlich groß; der kinetische Durchmesser von N_2 beträgt 0,36 nm und der von CO_2 0,33 nm [33]. Die höheren Temperaturen bei CO_2-Adsorptionsmessungen führen jedoch zu einer größeren kinetischen Energie der CO_2-Moleküle, und diese können in die engen Poren eindringen, wodurch die oben erwähnten Diffusionsprobleme vermieden werden [43].

Klassifizierung der Isothermen

Um den Vergleich der Sorptionsdaten zu erleichtern, wird von IUPAC empfohlen, Sorptionsisothermen grafisch darzustellen. Die spezifische adsorbierte Gasmenge soll vorzugsweise in mol/g gegen den Gleichgewichtsrelativdruck (p/p_0) aufgetragen werden, wobei p_0 für den Sättigungsdampfdruck des reinen Adsorptivs bei der Messtemperatur steht [81]. Experimentell ermittelte und so dargestellte Isothermen

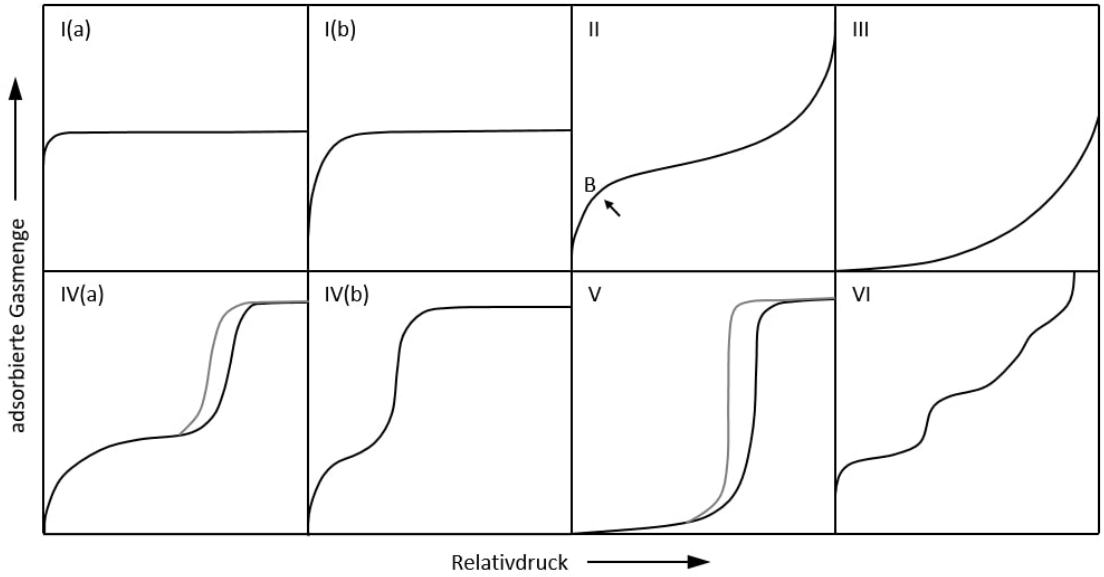


Abbildung 3.3: *Klassifizierung der Sorptionsisothermen nach IUPAC [83]*

vieler verschiedener Gas-Feststoff-Systeme haben unterschiedliche charakteristische Formen. Diese Formen sind wichtig, da sie nützliche Vorinformationen über die Porenstruktur der Probe geben, noch bevor genaue Berechnungen durchgeführt wurden. Die Mehrzahl dieser Sorptionsisothermen können einer der 6 von IUPAC veröffentlichen Gruppen zugeordnet werden (siehe Abbildung 3.3 und die Beschreibung der Isothermentypen, beides aus [83] und [28]). Andere Formen kommen manchmal vor, diese können jedoch in der Regel als eine Kombination von zwei oder mehr der vorgegebenen Gruppen interpretiert werden [74].

Typ-I-Isothermen steigen im niedrigen relativen Druckbereich stark an und erreichen schnell ein nahezu horizontales Plateau. Der Anstieg wird einer ausgeprägten Absorbens-Adsorbat Wechselwirkung in Mikroporen von molekularen Dimensionen zugeschrieben (Mikroporenfüllung) und wird durch die Zugänglichkeit der Mikroporen begrenzt. Isothermen des Typs-I sind typisch für mikroporöse Materialien wie einige Aktivkohlen, Molekularsieb-Zeolithe und bestimmte poröse Oxide. Typ-I(a)-Isothermen ergeben sich bei Messung mikroporöser Materialien mit überwiegend schmalen Mikroporen ($d_p < \sim 1\,\text{nm}$) und Typ-I(b)-Isothermen bei Materialien mit Porengrößenverteilungen über einen größeren Bereich, einschließlich größerer Mikroporen und möglicherweise schmale Mesoporen ($d_p < \sim 2{,}5\,\text{nm}$).

Typ-II-Isothermen verlaufen zunächst konkav zur p/p_0-Achse, dann nahezu linear und schließlich konvex zur p/p_0-Achse. Die Form ist das Ergebnis einer uneingeschränkten Monoschicht-Mehrschicht-Adsorption bis zu hohem p/p_0. Die starke Beugung am Punkt „B“ zu dem mittleren, nahezu linearen, Abschnitt der Kurve entspricht in der Regel dem Abschluss der Monoschichtbedeckung und dem Beginn der Mehrschichtadsorption. Die Schichtdicke bei der Mehrschichtadsorption scheint bei $p/p_0 \rightarrow 1$ unbegrenzt zu steigen. Typ-II-Isothermen sind typisch für die physikalische Absorption der meisten Gase an nicht porösen oder makroporösen Adsorptionsmittel.

Typ-III-Isothermen sind über den gesamten Druckbereich konvex zur p/p_0-Achse und weisen deshalb keinen Punkt „B“ auf. Hier gibt es keine identifizierbare Mono-

schichtbildung. Absorbens-Adsorbat Wechselwirkungen sind relativ schwach und die adsorbierten Moleküle konzentrieren sich um die günstigen Stellen auf der Oberfläche. Typ-III-Isothermen ergeben sich bei Messung bestimmter nicht poröser oder makroporöser Feststoffe. Im Gegensatz zur Typ-II-Isotherme bleibt die adsorbierte Menge beim Sättigungsdruck (d. h. bei $p/p_0 = 1$) jedoch endlich.

Typ-IV-Isothermen sind typisch für Adsorptionsmittel mit Mesoporen. Das Adsorptionsverhalten in Mesoporen wird dabei durch die Adsorbens-Adsorptiv Wechselwirkungen und auch durch die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im kondensierten Zustand bestimmt. Dieser Isothermen-Typ ähnelt im niedrigen relativen Druckbereich durch Monoschichtbildung den Typ-II-Isothermen. Bei höheren Drücken steigt die Kurve oft steil an. Dieser Anstieg basiert auf dem Phänomen der Porenkondensation. Wenn der Porendurchmesser eine bestimmte kritische Maße überschreitet, zeigt die Isotherme eine Hysterese wie bei der Isotherme vom Typ-IV(a). Der kritische Durchmesser hängt von dem Adsorptionssystem und der Temperatur ab. Bei Stickstoff- oder Argon-Adsorption in zylindrischen Poren bei 77 K bzw. 87 K beginnt die Hysterese bei Poren breiter als ca. 4 nm. Bei Adsorptionsmittel mit schmaleren Poren wären die Isothermen, wie bei Typ-IV(b), vollständig reversibel. Ein typisches Merkmal der Typ-IV-Isothermen ist ein Endsättigungsplateau von variabler Länge.

Typ-V- und **Typ-VI-Isothermen** sind relativ selten. Typ-V entspricht im niedrigen relativen Druckbereich Typ-III, d. h. auch hier gibt es schwache Adsorbens-Adsorbat Wechselwirkungen, doch kommt es zu einem Anstieg und einer Hysterese im höheren Druckbereich, was wie im Falle von Typ-IV auf den Mechanismus des Porenfüllens und –leerens hinweist. Isothermen vom Typ V werden z. B. bei der Wasseradsorption an hydrophoben mikroporösen und mesoporöse Adsorptionsmittel beobachtet. Die stufenförmigen Typ-VI-Isothermen sind mit der Adsorption an stark uniformen Oberflächen verbunden, wobei sich die schrittweise Adsorption Schicht für Schicht in der Isotherme zu erkennen gibt.

Nicht nur der Verlauf der Sorptionsisotherme, sondern auch die Form der Hystereseschleife gibt nützliche Vorinformationen über die Porenstruktur der Probe. IUPAC hat die Hysteresetypen der Sorptionsisothermen klassifiziert und in einem Fachbericht veröffentlicht. Wegen der Relevanz für diese Arbeit wird hier die Typ-H4-Hystereseschleife erläutert [83]. Dieser Hysteresetyp wird oft bei Aktivkohlen mit Mikro- und Mesoporen, aggregierte Zeolith-Kristallen und einige mesoporöse Zeolithen beobachtet. Abbildung 3.4 zeigt die Typ-H4-Hystereseschleife nach IUPAC-Klassifizierung. Der Adsorptionszweig ist eine Kombination der Typ-I und Typ-II Isothermen. Der starke Anstieg im niedrigen Druckbereich wird der Mikroporenfüllung zugeschrieben. Das Merkmal des Desorptionsastes ist ein starker Abfall in einem engen relativen Druckbereich. Dieser Bereich hängt vom jeweiligen Adsorptiv und der Temperatur ab und ist auf Kavitationseffekte in den Poren zurückzuführen. Für Stickstoffadsorption bei 77 K fällt der Desorptionsast des H4-Typs bei p/p_0 Werten im Bereich 0,4–0,5.

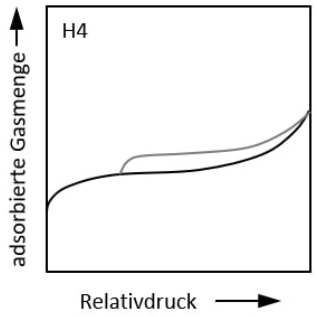


Abbildung 3.4: *H4-Hysteresetyp der Sorptionsisothermen nach IUPAC [83]*

3.2 BET-Methode: Klassische mathematische Methode zur Bestimmung der Feststoffoberfläche

Als Monoschichtkapazität wird die Menge an Adsorbat definiert, die in einer vollständig gefüllten einzelnen Molekularschicht, einer Monoschicht, auf der Oberfläche der Masseneinheit des Feststoffs aufgenommen werden kann. Um die Monoschichtkapazität aus der Isotherme zu erhalten, ist es notwendig, die Isotherme quantitativ zu interpretieren. Zu diesem Zweck wurden eine Reihe von Theorien aufgestellt. Im Langmuir-Modell wird von der Adsorption auf einer ebenen Oberfläche ausgegangen, die nur eine Art von Adsorptionsstellen aufweist und an jedem dieser Adsorptionsstellen nur ein Molekül adsorbiert werden kann. Es ist offensichtlich, dass das vereinfachte Modell von Langmuir weder Porosität noch Mehrschichtadsorption zulässt und eher eine ideale Form der Chemisorption darstellt [74]. Daher wird dieser Ansatz hier nicht weiter ausgeführt. Das Langmuir-Modell liefert jedoch einen Ansatz für die Entwicklung anderer, präziserer Modelle. Brunauer et al. [5] haben das Langmuir-Modell auf die Mehrschichtadsorption erweitert. Nach dem BET-Modell (nach S. Brunauer, P.H. Emmett und E. Teller) können die adsorbierten Moleküle in einer Schicht als Adsorptionsstelle für Moleküle in der nächsten Schicht dienen. Daraus folgt, dass die adsorbierte Schicht nicht gleichmäßig dick sein muss, sondern aus zufälligen Molekülstapeln bestehen kann. Basierend auf diesem Modell ergibt sich eine Isothermengleichung, die einen Zusammenhang zwischen dem Relativdruck (p/p_0) und der spezifischen adsorbierten Gasmenge (n^a) darstellt; die sogenannte BET-Gleichung (Gleichung 3.3).

$$\frac{n^a}{n_m} = \frac{C \cdot (p/p_0)}{(1 - p/p_0) \cdot (1 - p/p_0 + C \cdot (p/p_0))} \tag{3.3}$$

Wobei C eine Konstante, n^a die spezifische adsorbierte Gasmenge beim Gleichgewichtsdruck p und n_m die Monoschichtkapazität ist. Wie Abbildung 3.5 anhand eines Beispiels verdeutlicht, bildet die BET-Gleichung den Verlauf empirisch ermittelter Typ-II-Isothermen relativ gut ab.

Die spezifische BET-Oberfläche (a_{BET}) wird mithilfe der Monoschichtkapazität durch

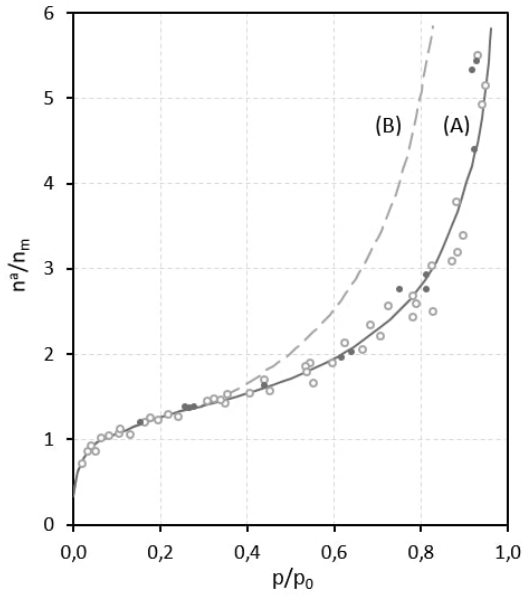


Abbildung 3.5: *(A) Stickstoff-Adsorptionsisothermen bei 77 K auf nicht porösem Quarz mit einer BET-Oberfläche im Bereich 2,6–11,5 m^2/g (hell markierte Messpunkte) und auf Alumina mit einer BET-Oberfläche im Bereich 58–153 m^2/g (dunkel markierte Messpunkte) (B) mit der Gleichung 3.3 berechnete Adsorptionsisotherme mit C-Werten im Bereich 100-200 [74]*

Gleichung 3.4 berechnet [74].

$$a_{BET} = n_m \cdot L \cdot A_\sigma \tag{3.4}$$

Wobei L die Avogadro-Zahl und A_σ die durchschnittliche Fläche darstellt, die jedes Adsorptiv-Molekül in der gebildeten Monoschicht einnimmt.

Untersuchungen haben gezeigt, dass der Beginn des mittleren (fast linearen) Abschnitts einer Typ-II-Isotherme (Punkt B, Abbildung 3.3-II), am ehesten dem Abschluss der Monoschichtbildung und Beginn der Mehrschichtadsorption entspricht. So kann durch das Einsetzen der am Punkt B adsorbierten Gasmenge in Gleichung 3.4 die BET-Oberfläche der Probe mithilfe dessen Sorptionsisotherme bestimmt werden.

Das BET-Modell basiert auf einer Reihe von vereinfachenden Annahmen. Unter anderem, dass die Adsorptionsstellen an der Oberfläche energetisch identisch sind. Ferner werden die Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle untereinander vernachlässigt. Es wurden eine Reihe von Weiterentwicklungen an dem BET-Modell vorgenommen. Nichtsdestotrotz ist die BET-Gleichung die am weitesten verbreitete Adsorptionsisothermen-Gleichung und hat sich als international anerkannte Methode zur Charakterisierung von Adsorbenzien durchgesetzt. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die ermittelte BET-Oberfläche eines mikroporösen Materials zwar ein nützlicher Hinweis auf seine adsorbierende „Wirkung“ ist, dieser Wert sollte jedoch nicht als die wahre Oberfläche oder als eine Stoffeigenschaft betrachtet werden, sondern lediglich als ein charakteristischer Wert des Adsorptionsmittels [74].

3.3 α_s-Methode: Empirische Methode zur Bestimmung der Feststoffoberfläche und Identifizierung der Porenfüllmechanismen

Angesichts der Komplexität der realen Gas-Feststoff-Grenzflächen und der verschiedenen Mechanismen, die zur Physisorption beitragen können, ist es kaum verwunderlich, dass keines der Adsorptionsmodelle in der Lage ist, eine mathematische Beschreibung der experimentellen Isotherme über ihren gesamten Relativdruckbereich zu liefern. In der Praxis werden empirische Methoden zur Überwindung dieses Problems angewandt. Empirische Methoden nutzen das Konzept der Standard-Adsorptionsisothermen, die mit ausgewählten nicht porösen Referenzmaterialien erzeugt werden und bieten so einen unabhängigen Ansatz für die Analyse der Oberflächenbeschaffenheit. Eine dieser Methoden zur Abschätzung der Oberfläche und des Mikroporenvolumens, ist die sogenannte α_s-Methode. Diese kann grundsätzlich auf jedes Gas-Feststoff-Physisorptionssystem, unabhängig vom Isothermen-Typ, angewendet werden und wird von IUPAC empfohlen [83]. Mit dem Verfahren können die Adsorptions- und Porenfüllmechanismen wie die Monoschicht-Mehrschicht-Adsorption, primäre und sekundäre Mikroporenfüllung oder Kapillarkondensation identifiziert werden [74]. Bevor die α_s-Methode angewendet werden kann, muss die Standardadsorptionsisotherme des nicht porösen Referenzmaterials in eine dimensionslose Form, der α_s-Form, gebracht werden. Hierzu wird die spezifische adsorbierte Gasmenge am Referenzmaterial bei jedem Relativdruck (n^a_{ref}) mit der spezifischen adsorbierten Gasmenge am Referenzmaterial bei $p/p_0 = 0,4$ ($n^a_{ref,\,0,4}$) normiert (Gleichung 3.5).

$$\alpha_s = \frac{n^a_{ref}}{(n^a_{ref})_{0,4}} \tag{3.5}$$

Die Isotherme eines porösen Materials kann dann in einem α_s-Diagramm dargestellt werden, indem n^a über α_s aufgetragen wird. Der hierbei entstehende Graph wird α_s-Graph genannt.

In den letzten 30 Jahren wurden α_s-Graphen aus N_2-Isothermen einer Vielzahl von porösen Materialien erstellt. Die Eigenschaften der verschiedenen hypothetischen α_s-Graphen sind in Abbildung 3.6 dargestellt und nach den jeweils zugrundeliegenden Isothermentypen klassifiziert. Es muss darauf hingewiesen werden, dass eine eindeutige Interpretation des α_s-Graphen nur möglich ist, wenn die Oberflächenchemie des Referenzadsorbens mit der des zu untersuchenden porösen Materials übereinstimmt [82].

Die einfachste Form eines α_s-Graphs ist die einer typische Typ-II-Isotherme für ein nicht poröses Material (Typ-(II)a in Abbildung 3.6). Der große lineare Bereich und der Achsenschnittpunkt am Ursprung sind das Ergebnis einer uneingeschränkten Monoschicht-Mehrschicht-Adsorption an einem nicht-porösen Festkörper mit einer sehr ähnlichen Oberflächenstruktur wie die des Referenzmaterials. Offensichtlich sind in diesem Fall die Formen der experimentellen und der Standardisotherme nahezu identisch. Ein α_s-Graph vom Typ-(II)b oder (II)c liegt vor, wenn der Mehrschicht-Adsorptionsbereich der experimentellen Isotherme mit dem der Standardisotherme

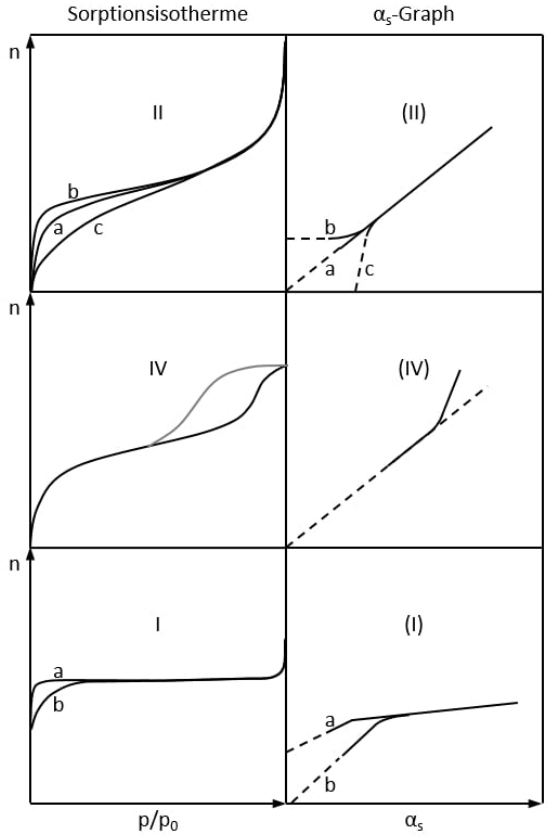


Abbildung 3.6: *Hypothetische α_s-Graphen (rechts) und entsprechende Adsorptionsisothermen (links): nicht-poröses Material (oben), mesoporöses Material (Mitte), mikroporöses Material (unten) [74]*

übereinstimmt, der Monoschicht-Adsorbtionsabschnitt jedoch unterschiedlich ist. Die Form von Typ-(II)b weist auf relativ starke Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen hin, während Typ-(II)c mit deutlich schwächeren Wechselwirkungen assoziiert wird.

Isothermen vom Typ-IV, die normalerweise durch die Kapillarkondensation innerhalb der Mesoporenstruktur erzeugt werden, ergeben im allgemeinen α_s-Graphen vom Typ-(IV). In diesem Fall stimmt der Anfangsteil der Isotherme, der der Monoschicht-Mehrschicht-Adsorption an den Wänden der Mesoporen entspricht, mit der Standardisotherme überein. Die Abweichung nach oben ist auf die beginnende kapillare Kondensation im porösen Material zurückzuführen.

Die α_s-Graphen vom Typ-(I)a und (I)b sind typisch für mikroporöse Adsorptionsmittel. Wenn sicher ist, dass es keine Komplikationen im Zusammenhang mit unterschiedlichen chemischen Oberflächenstrukturen gibt, kann der Unterschied zwischen den Formen der beiden α_s-Graphen Typ-(I)a und (I)b sicher auf die Auswirkungen der primären und sekundären Mikroporenfüllung zurückgeführt werden. Die Form von Typ-I(a) ist dann auf die Verzerrung der Isotherme im Monoschichtbereich zurückzuführen, die ihrerseits mit den verstärkten Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen in den Poren mit molekularen Dimensionen verbunden ist (primäre Mikroporenfüllung). Der anfängliche lineare Abschnitt von Typ-I(b), der auf den Ursprung zurück extrapoliert werden kann, wird auf eine Reihe unverzerrter Schicht für Schicht-Adsorptionen an den Wänden breiterer Mikroporen zurückgeführt (sekundäre Mikroporenfüllung).

3.4 DFT-Methode: Rechnergestützte Methode zur Porenstrukturanalyse

Zur Interpretation der an mikroporösen Materialien gemessenen Sorptionsisothermen wurden verschiedene Methoden und Theorien entwickelt. Die sogenannten „klassischen Methoden“ basieren auf makroskopischen, thermodynamischen Annahmen. Sie gehen davon aus, dass das in den Poren adsorbierte Fluid in der flüssigen Phase ist und somit homogene Materialeigenschaften besitzt. Dadurch berücksichtigen diese Methoden nicht den Einfluss der Mikroporengröße und –form auf die molekulare Packungsdichte des Adsorbats. Im Gegensatz zu den makroskopischen Ansätzen bieten Methoden wie die „Density Functional Theory“ (DFT) oder die Molekularsimulation (z. B. Monte Carlo Simulation) nicht nur ein mikroskopisches Modell der Adsorption, sondern führen auch zu einer besseren Beurteilung der thermodynamischen Eigenschaften der Porenflüssigkeit. Diese auf der statistischen Mechanik basierenden Methoden beschreiben die Verteilung der adsorbierten Moleküle in den Poren auf molekularer Ebene und liefern so detaillierte Informationen über die lokale Fluid-Dichte in der Nähe der Adsorptionsoberfläche. Sie verbinden somit die makroskopischen Eigenschaften mit dem molekularen Verhalten und ermöglichen eine wesentlich realistischere Beschreibung der Mikroporenfüllung, was die Voraussetzung für eine genaue und umfassende Porengrößenanalyse ist [42, 83].

Die GCMC-Technik (Grand Canonical Monte Carlo) simuliert die Situation einer adsorbierten Flüssigkeit (oder eines Gemischs) im Gleichgewicht mit einem Flüssigkeitsbehälter, was normalerweise die Situation widerspiegelt, die bei experimentellen Studien in geschlossenen Systemen auftritt. Ein Zufallszahlengenerator wird verwendet, um die simulierten Moleküle in zufälliger Weise zu bewegen und zu drehen, was zu einer bestimmten Konfiguration führt. Solche Bewegungen und die daraus resultierenden Konfigurationen werden dann nach thermodynamischen Kriterien (auf der Grundlage der Temperatur und des chemischen Potenzials) übernommen oder verworfen. Nachdem eine lange Sequenz solcher Bewegungen erzeugt wurde (typischerweise in der Größenordnung von mehreren Millionen), werden diese mit Gleichungen der statistischen Mechanik gemittelt, um die Gleichgewicht-Dichteprofile und folglich die Adsorptionsisothermen zu erhalten. In der DFT-Methode wird ein Satz von solchen theoretischen Isothermen (der sogenannte Kernel, die Modelldatenbank) für ein bestimmtes Adsorptiv/Adsorbens-Paar mit einer gegebenen Porenform und in einem gegebenen Porengrößenbereich berechnet (z. B. N_2-Adsorption auf Silica mit zylindrischen Poren der Größe 0,35–100 nm bei 77 K). Es wird angenommen, dass die Gesamtisotherme aus der Gesamtzahl einzelner Einzelporen-Isothermen besteht, die mit ihrer relativen Verteilung über einen Bereich von Porengrößen multipliziert wird. Die Porengrößenverteilung wird dann aus der numerischen Lösung der allgemeinen Adsorptionsisothermengleichung abgeleitet [42].

Die DFT und Monte-Carlo-Simulation (MC) haben sich zu leistungsfähigen Methoden zur Beschreibung des Adsorptions- und Phasenverhaltens von in Porenstrukturen eingeschlossenen Fluiden entwickelt. Ansätze wie die zweidimensionale DFT und QSDFT (Quenched Solid Density Functional Theory) wurden entwickelt, um der Heterogenität der meisten Adsorptionsmittel Rechnung zu tragen. Inzwischen sind für viele Adsorptionssysteme DFT-basierte Methoden verfügbar, die zur Porengrößen-

und Porenvolumenanalyse nanoporöser Materialien angewendet werden. Diese Methoden sind in kommerziellen Software integriert und werden auch in internationalen Standards (wie z. B. ISO 15901-3) verwendet [83].

Abschließend muss betont werden, dass die Anwendung moderner, auf DFT und Molekularsimulation basierender Methoden nur dann zu einer einigermaßen genauen Bewertung der Porengrößenverteilung führen kann, wenn das untersuchte poröse System mit dem gewählten DFT/MC-Kernel kompatibel ist. Wenn der gewählte Kernel nicht mit dem experimentellen Adsorbens-Adsorptiv System kompatibel ist, kann die abgeleitete Porengrößenverteilung signifikant fehlerhaft sein [83].

Kapitel 4

Eingesetzte analytische Methoden

4.1 Immediat- und Elementaranalyse

Die Immediatanalyse dient zur Bestimmung des Wasser- und Aschegehalts sowie der flüchtigen Bestandteile des kohlenstoffhaltigen Materials. Der Wassergehalt wird mithilfe des Trockenschrankverfahrens nach DIN 51718 bestimmt. Dabei wird die Probe 90 Minuten bei 106 °C (±2 °C) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Wassergehalt aus der Massendifferenz vor und nach der Trocknung ermittelt. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen wird nach DIN 51720 ermittelt. Hierzu wird die Probe unter Luftausschluss 7 Minuten bei 900 °C erhitzt, wobei die gas- und dampfförmigen Zersetzungsprodukte des kohlenstoffhaltigen Materials entweichen. Zur Bestimmung des Aschegehalts wird nach DIN 51719 verfahren. Dabei wird die Probe in einem offenen Tiegel ausgehend von der Umgebungstemperatur in 60 Minuten auf 500 °C und anschließend auf 815 °C in einem Ofen aufgeheizt und für 60 Minuten bei der finalen Temperatur gehalten. Der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff ergibt sich durch Subtrahieren der Gehalte an Wasser, Asche und flüchtige Bestandteile von 100 wt%.

Die organischen Elemente C, H, N und S werden mit einem Elementaranalysesystem (Vario EL III, Fa. Elementar Analysesysteme GmbH) bestimmt. Die getrocknete und zerkleinerte Probe wird dafür in einer Zinnkapsel verpackt, wobei Lufteinschluss vermieden wird. Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip der katalytischen Rohrverbrennung unter Sauerstoffzufuhr, wobei der Zinnbehälter exotherm verbrennt und die Probe dadurch mit einer hohen Initialisierungstemperatur verbrennen kann. Die Verbrennungsgase werden von störenden Fremdgasen gereinigt. Die Messkomponenten werden mithilfe von spezifischen Adsorptionssäulen voneinander getrennt und nacheinander mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) bestimmt. Die Adsorptionssäulen und die jeweiligen Trennbedingungen sind spezifisch auf die jeweiligen Gaskomponenten abgestimmt. Als Spül- und Trägergas dient Helium. Ausgehend von einer trockenen Probe wird der Gehalt an Sauerstoff durch Subtrahieren der Gehalte an C, H, N, S und Asche von 100 wt% berechnet.

4.2 Oberflächen- und Porencharakterisierung

Für die Charakterisierung der Oberflächen und Porensysteme der zu untersuchenden kohlenstoffhaltigen Materialien wird die Methode der Gasadsorption angewendet. Die Grundlagen dieser Messmethode und einige Verfahren zur Auswertung der Messdaten sind in Kapitel 3 vorgestellt worden. Hier wird die Vorgehensweise zur Vorbereitung und Durchführung der Messungen im Detail beschrieben und die Auswertungsverfahren konkretisiert.

Jede für Gasadsorptionsmessung vorgesehene Probe wird im Labor in einer Kugelmühle auf Korngröße unter 160 µm gemahlen, bei 106 °C für 90 min in einem Ofen getrocknet und anschließend in einen Probenbehälter gefüllt und bis zur Messung im Exsikkator aufbewahrt. Vor der Gasadsorptionsmessung wird ein Teil der gemahlenen Probe in einen Gaspyknometer (Multi Pycnometer MVP-1, Fa. Quantachrome Instruments) zur Bestimmung der Feststoffdichte eingesetzt, da der Gassorptionsanalysator die Feststoffdichte als Eingabewert vor der Messung benötigt. Die Feststoffdichte jeder Probe wird aus dem Mittelwert von mindestens 5 Messwiederholungen bestimmt wobei die Standardabweichung des Mittelwerts nicht größer als 0,01 sein darf.

Für die Gasadsorptionsanalyse wird ein automatischer Sorptionsanalysator (NOVA2200, Fa. Quantachrome Instruments) eingesetzt. Die gemahlene Probe (je nach Material 0,03 bis 1 mg) wird zunächst für 6 h bei 150 °C unter Vakuum ausgeheizt. Es folgt die Sorptionsmessung im Druckbereich 200 bis 10^5 Pa mit Stickstoff bei 77 K (48 Adsorption- und 25 Desorption-Messpunkte) bzw. mit Kohlendioxid bei 273 K (40 Adsorption- und 23 Desorption-Messpunkte). Abbildung 4.1 zeigt beispielhaft eine so ermittelte N_2- bzw. CO_2-Sorptionsisotherme.

Zur Steuerung des Gassorptionssystems sowie zur Auswertung der Messdaten wird die Software NovaWin (Version 11.03, Fa. Quantachrome) genutzt. Diese Software ermöglicht Porenauswertungen nach allen klassischen Methoden wie BET, BJH und DR, aber auch den aktuellen rechnergestützten Methoden wie DFT und GCMC. Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht der in dieser Arbeit angewendeten Auswertungsmethoden zur Berechnung der wichtigsten Eigenschaften poröser Materialien.

Tabelle 4.1: *In dieser Arbeit angewendete Auswertungsverfahren zur Ermittlung der Eigenschaften poröser Materialien*

Eigenschaft	Kürzel	Auswertungsverfahren
BET-Oberfläche	a_{BET}	Multipoint-BET
äußere Oberfläche (Oberfläche außerhalb der Mikroporen)	a_{ext}	α_s-Methode
Ultramikroporenvolumen	$V^{CO_2}_{0-0,7}$	NLDFT (CO_2-Isotherme)
Supermikroporenvolumen (nur Poren mit 0,7 < d_p< 1,5 nm)	$V^{CO_2}_{0,7-1,5}$	NLDFT (CO_2-Isotherme)
Mikroporenvolumen	$V^{N_2}_{0-2}$	QSDFT (N_2-Isotherme)
Mesoporenvolumen (nur Poren mit 2 < d_p< 33 nm)	$V^{N_2}_{2-33}$	QSDFT (N_2-Isotherme)

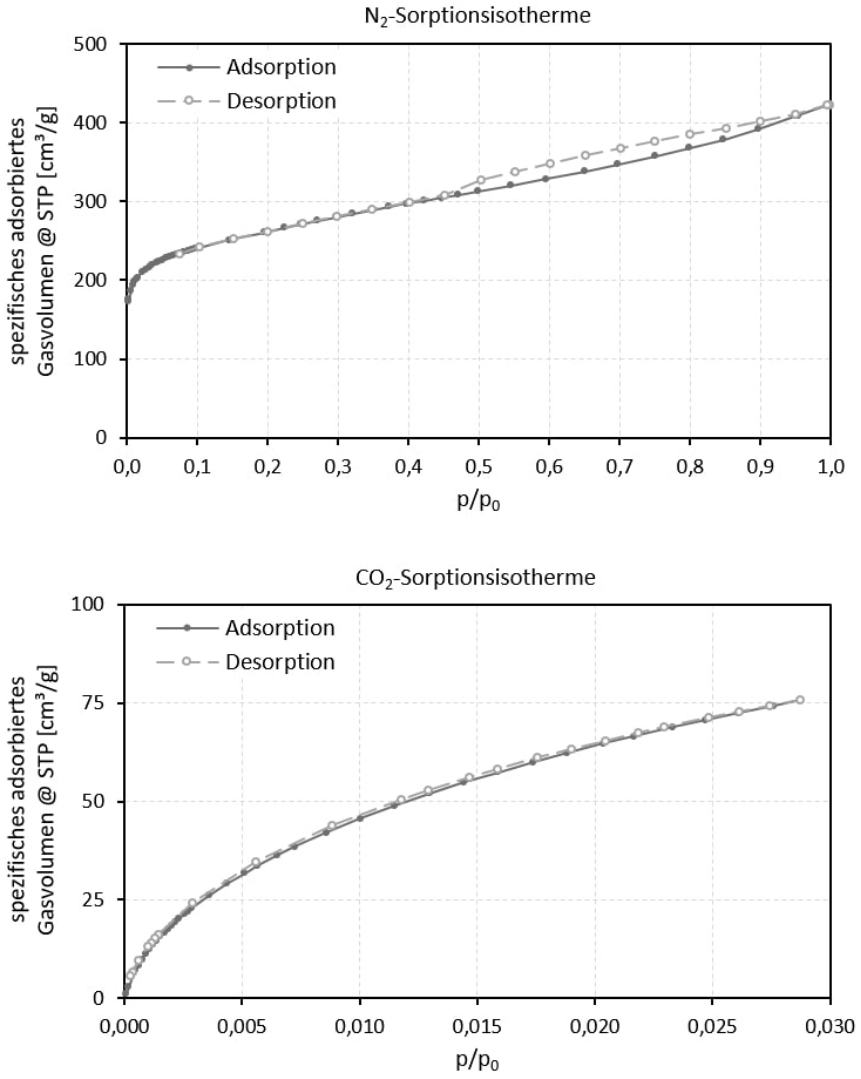


Abbildung 4.1: *Ermittelte N_2-Sorptionsisotherme (oben) und CO_2-Sorptionsisotherme (unten) der Probe WD55_BOTTOM*

BET-Oberfläche nach der Multipoint-BET-Methode

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Proben wird die BET-Methode angewendet. Zunächst wird die experimentell ermittelte Sorptionsisotherme in einen „BET-Graphen“ transformiert. Hierzu wird Gleichung 3.3 in linearer Form zur Gleichung 4.1 umgeschrieben.

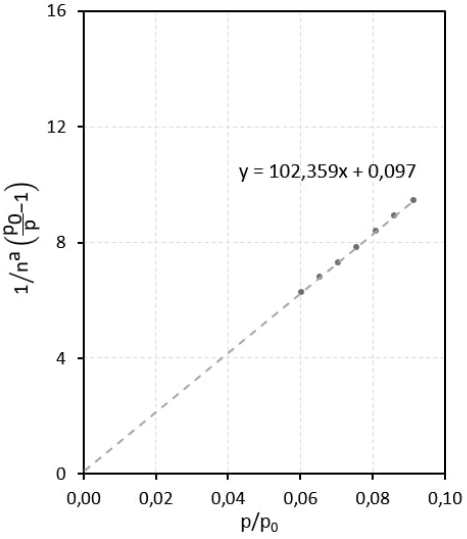
$$\frac{1}{n^a \cdot ((p_0/p) - 1)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C-1}{n_m \cdot C}\left(\frac{p}{p_0}\right) \tag{4.1}$$

Anschließend wird die linke Seite dieser Gleichung in einem Diagramm über p/p_0 aufgetragen. Anhand der folgenden, von der IUPAC empfohlenen Kriterien, wird ein geeigneter linearer Bereich des entstandenen Graphen mit mindestens sechs Messpunkten ermittelt und daraus die BET-Monoschichtkapazität (n_m) abgeleitet.

- Der Wert der C-Konstante im untersuchten Bereich muss positiv sein.
- Die Anwendung der BET-Gleichung ist auf den Bereich beschränkt, in dem der Term $n^a \cdot (1 - p/p_0)$ kontinuierlich mit p/p_0 ansteigt.
- Der p/p_0-Wert, bei dem die Monoschichtkapazität ermittelt wird, muss innerhalb des gewählten linearen Bereichs liegen.

Schließlich wird die BET-Oberfläche (a_{BET}) aus der BET-Monoschichtkapazität (n_m) und dem entsprechenden Wert der Adsorptiv-Molekularquerschnittsfläche (A_σ) nach Gleichung 3.4 berechnet. Bei der Auswertung wird die Adsorptiv-Molekularquerschnittsfläche für Stickstoff bei 77 K mit 0,162 nm^2 und für CO_2 bei 273 K mit 0,163 nm^2 angenommen.

Abbildung 4.2 zeigt beispielhaft den BET-Graphen aus der in Abbildung 4.1 dargestellten N_2-Adsorptionsisotherme im linearen Bereich und die daraus errechneten Kennzahlen.



Steigung $(\frac{C-1}{n_m \cdot C})$	$= 102,359\ g/mol$
Achsenabschnitt $(\frac{1}{n_m \cdot C})$	$= 0,097\ g/mol$
C-Konstante	$= 1056$
BET-Oberfläche (a_{BET})	$= 952\ m^2/g$

Abbildung 4.2: *Ermittelter BET-Graph und die errechneten Kennzahlen aus der N_2-Sorptionsmessung der Probe WD55_BOTTOM*

Externe Oberfläche nach der α_s-Methode

Bei Sorptionsdaten deren α_s-Graph im Mehrschichtadsorptionsbereich (d. h. bei mittleren α_s-Werten) einen langen linearen Abschnitt aufweist, kann die Steigung der α_s-Gerade in diesem Bereich zur Bestimmung der spezifischen „externen Oberfläche“ (a_{ext}) des Materials genutzt werden. „Externe Oberfläche“ bezeichnet in diesem Fall die Oberfläche des Materials außerhalb der Mikroporen [74]. Wie bereits in Kapitel 3.3 erläutert, basiert die α_s-Methode auf dem Vergleich der Sorptionsdaten mit der normierten Standardsorptionsisotherme eines nicht-porösen Referenzmaterials. Daraus ergibt sich Gleichung 4.2.

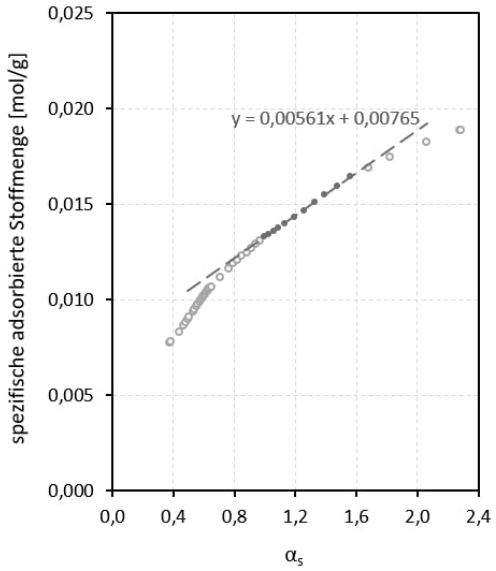
$$\frac{a_{ext}}{a_{ref}} = \frac{n^a/(n^a_{ref})_{0,4}}{n^a_{ref}/(n^a_{ref})_{0,4}} \tag{4.2}$$

Wobei $n^a_{ref}/(n^a_{ref})_{0,4} = \alpha_s$. Mit der Definition $n^a/\alpha_s = s_s$ ergibt sich Gleichung 4.3.

$$a_{ext} = \frac{a_{ref}}{(n^a_{ref})_{0,4}} \cdot s_s \tag{4.3}$$

Hier steht s_s für die Steigung der α_s-Gerade im linearen Bereich und a_{ref} für die spezifische BET-Oberfläche des Referenzmaterials.

Abbildung 4.3 zeigt den resultierenden α_s-Graphen aus der in Abbildung 4.1 dargestellten N_2-Adsorptionsisotherme sowie die lineare Regression des Mehrschichtadsorptionsbereichs. Die aus diesen Daten resultierende äußere Oberfläche der Probe wird neben dem Diagramm gezeigt. Der Berechnung ist ein nicht-poröses Referenzmaterial mit $a_{ref}/(n^a_{ref})_{0,4} = 64,07 \cdot 10^3$ m^2/mol zugrunde gelegt [8].



Steigung (s_s)	$= 0,00561\ mol/g$
$\frac{a_{ref}}{(n^a_{ref})_{0,4}}$	$= 64,07 \cdot 10^3\ m^2/mol$
äußere Oberfläche (a_{ext})	$= 359\ m^2/g$

Abbildung 4.3: *Ermittelter α_s-Graph und die errechnete externe Oberfläche von der N_2-Sorptionsmessung der Probe WD55_BOTTOM*

Hier wird darauf hingewiesen, dass nur bei einem α_s-Graph vom Typ-I(b) (Abbildung 3.6), bei dem der anfängliche lineare Abschnitt auf den Ursprung zurück extrapoliert werden kann, auch die interne Oberfläche (d. h. die Oberfläche der Mikroporen) mit dieser Methode bestimmt werden kann.

Porenvolumen und Porengrößenverteilung nach der DFT-Methode

Bei der DFT-Methode wird das Dichteprofil des in den Poren befindlichen Adsorbats zur Berechnung des Porenvolumens berücksichtigt. Die NovaWin Software bietet hierzu eine Vielzahl von Kernel für verschiedene Adsorbens-Adsorbat-Paare bei unterschiedlichen Messtemperaturen an. In dieser Arbeit wird, mit Berücksichtigung der untersuchten Materialien, zur Auswertung der N_2-Isotherme das Modell „N_2-Adsorption bei 77 K auf Kohlenstoff mit Schlitzporen und zylindrischen Poren nach dem QSDFT-Modell“ angewendet. Das QSDFT-Modell (Quenched Solid Density Functional Theory) bietet gegenüber anderen üblichen DFT-Methoden den Vorteil, dass es explizit die Auswirkungen von Oberflächenrauhigkeit und –heterogenität des Materials berücksichtigt. Dadurch kann die Genauigkeit der DFT-

Porengrößenverteilungsanalyse von geometrisch und chemisch ungeordneten kohlenstoffhaltigen Materialien aus Niedertemperatur-N_2-Adsorptionsisothermen signifikant verbessert werden [61]. Der Adsorptionsast der Messungen ist für die Auswertung gewählt worden, da, wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt, bei der Desorption die Ergebnisse durch Kavitationseffekte beeinflusst werden. Die hier verwendete QSDFT-Methode kann zur Auswertung von Poren mit Durchmessern zwischen 0,35 und 40 nm angewendet werden. Allerdings erlaubt der erreichte minimale Relativdruck ($p/p_0 \approx 0,002$) bei den N_2-Adsorptionsmessungen nicht die Bestimmung der Mikroporengrößenverteilung. Für die Bestimmung der Mikroporengrößenverteilung wird die CO_2-Isotherme genutzt und das Modell „CO_2-Adsorption bei 273 K auf Kohlenstoff mit Schlitzporen nach dem NLDFT-Modell“ angewendet (Nonlocal Density Functional Theory). Diese Methode kann zur Auswertung von Poren mit Durchmessern zwischen 0,35 und 1,5 nm angewendet werden. Abbildung 4.4 zeigt die mit der QSDFT- und NLDFT-Methode errechneten Porengrößenverteilungen aus der in Abbildung 4.1 dargestellten Isothermen.

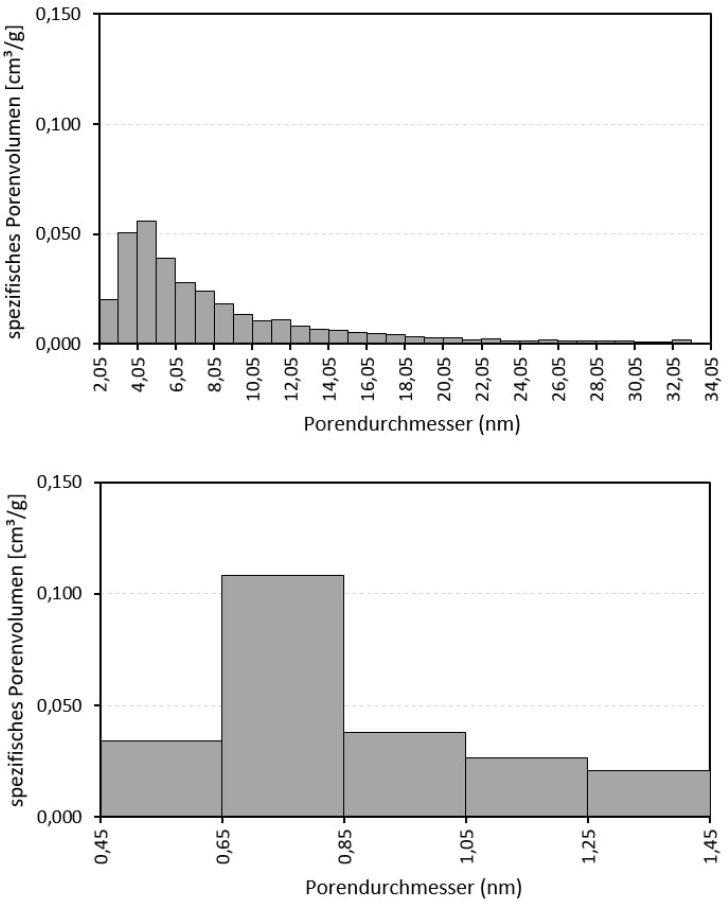


Abbildung 4.4: *Mit der QSDFT-Methode ermittelte Porengrößenverteilung der Mesoporen basierend auf N_2-Isotherme (oben) und mit der NLDFT-Methode ermittelte Porengrößenverteilung der Mikroporen basierend auf CO_2-Isotherme (unten) der Probe WD55_BOTTOM*

Wie bereits erwähnt, kann mithilfe der QSDFT-Methode und der gemessenen N_2-Adsorptionsisothermen zwar das gesamte Mikroporenvolumen jeder Probe bestimmt werden, die Porengrößenverteilung der Mikroporen (d_p = 0–2 nm) jedoch nicht. Des Weiteren kann mit der DFT-Methode und der gemessenen CO_2-Adsorptionsisotherme

nur das Porenvolumen und die Porengrößenverteilung von Poren mit einem Durchmesser bis zu 1,5 nm erfasst werden. Somit werden die breiten Mikroporen mit Durchmesser zwischen 1,5 und 2 nm von keinem dieser zwei Methoden separat erfasst. Ein Subtrahieren des mit CO_2 ermittelten Mikroporenvolumens von dem mit N_2 ermittelten Mikroporenvolumen ist nicht zulässig, da sowohl das Messgas als auch die Auswertungsmethode verschieden sind. Daher werden in dieser Arbeit die auf CO_2-Adsorption und N_2-Adsorption basierenden Auswertungsergebnisse jeweils nur unter dergleichen betrachtet.

4.3 Gasanalytik und Bestimmung der Adsorptionskapazität

Bei der Untersuchung von der Teer-Adsorption mithilfe von porösem Kohlenstoffmaterial werden Toluol und Naphthalin als Teer-Modellsubstanzen verwendet. Die Auswahl der Modellsubstanzen für diese Arbeit wird in Kapitel 7.2 begründet.

Gasanalytik

Die Gasanalytik-Einheit zur Messung der Teer-Modellsubstanzen besteht aus einem Gaschromatographen (8610C, Fa. SRI Instruments) mit einer Silphenylenpolymer beschichteten Trennsäule (30 m FS-Supreme-5ms CS 25507-42, Fa. CS - Chromatographie Service GmbH) und einem Flammenionisationsdetektor (FID). Der Gaschromatograph (GC) besteht aus zwei getrennten und beheizten Kammern. Das Messgas wird über eine beheizte Leitung in die erste Kammer, die auf 250 °C temperiert ist, geführt. Hier wird der Gasstrom gesplittet und ein kleiner Teil des Gases wird zu einem Mehrwegeventil geführt. Der Aktuator des Mehrwegeventils ist so programmiert, dass während einer Messung jede zweite Minute ein Probevolumen des Gases in die GC-Trennsäule geleitet wird, die sich in der zweiten Kammer befindet. Die Säule in der zweiten Kammer ist konstant auf 180 °C temperiert. Diese Messmethodik ist auf die Messung von Toluol-Naphthalin-Gasmischungen abgestimmt. Unter diesen Bedingungen wird die leicht-siedende Komponente des Gases (Toluol) ca. eine Minute nach Injektion detektiert, die schwer-siedende Komponente (Naphthalin) ca. zwei Minuten nach Injektion. Das Messprogramm ist so optimiert, dass die Leerlauf-Dauer zwischen zwei aufeinanderfolgenden Gasanalysen minimal ist. Eine Messung besteht aus einer Analyse-Sequenz von 10 Gasanalysen von je ca. 2 min. Abbildung 4.5 zeigt das Chromatogramm einer Messung (Analyse-Sequenz) während der eine Gaskonzentrationsänderung zu beobachten ist. Die Messung einer Analyse-Sequenz dauert inklusive Vor- und Nachlaufzeit ca. 25 min. Beim Starten einer neuen Analyse-Sequenz benötigt die Software ca. 4 min für die Initialisierung. Diese Messmethode ermöglicht eine quasi-kontinuierliche Messung der Gaskonzentration.

Bestimmung der Adsorptionskapazität

Zur Bestimmung der Adsorptionskapazität der untersuchten Proben werden die aufgezeichneten Chromatogramme ausgewertet. Hierzu wird das Signal des FIDs

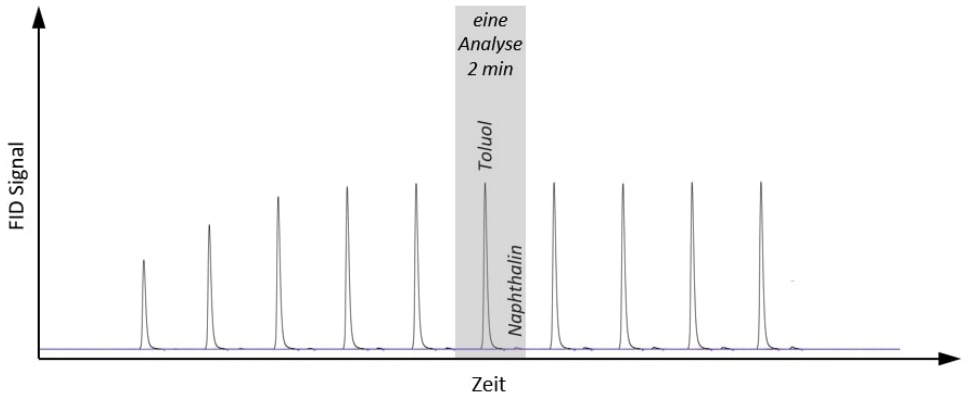


Abbildung 4.5: *Gaschromatogramm einer Analysesequenz mit 10 Einzelanalysen*

durch Messung einer Gas-Probe mit bekannter Zusammensetzung und Massenkonzentration kalibriert. Anschließend werden alle Messwerte in Massenkonzentrationen (ρ_i) umgerechnet, mit der Eintrittsmassenkonzentration normiert ($\rho_i/\rho_{i,0}$) und in einem Diagramm über die Messdauer aufgetragen. Eine solche Auftragung ergibt eine Durchbruchskurve des Adsorptionsversuchs. Abbildung 4.6 zeigt eine so erstellte Durchbruchskurve.

An den Messpunkten wird eine S-förmige Kurve (nach Ricketts und Head [68]) angepasst. Dafür werden mit dem Excel-Solver durch Minimierung der R^2-Summe die optimalen Parameter für die Gleichung ermittelt. Abbildung 4.7 zeigt eine so angepasste Kurve. Die S-förmige Kurve nach Ricketts und Head wird in Anhang A genauer erläutert.

Zur Berechnung der Adsorptionskapazität wird Gleichung 2.4 in Gleichung 4.4 umgeschrieben und das Integral für die Toluol- bzw. Naphthalin-Durchbruchskurve mithilfe der Trapezen-Regel numerisch gelöst.

$$X_{i,ads} = \frac{\dot{V}_0 \cdot \rho_{i,0}}{M_s} \left[t_s - \int_0^{t_s} \frac{\rho_i(t)}{\rho_{i,0}}\, dt \right] \tag{4.4}$$

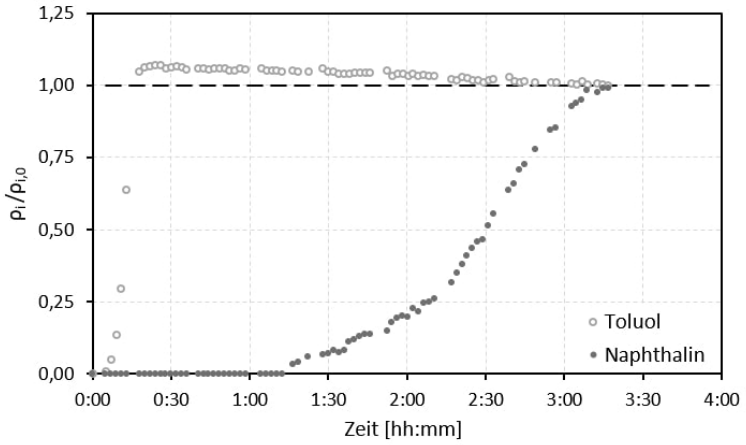


Abbildung 4.6: *Ermittelte Durchbruchskurve des Adsorptionsversuchs mit der Probe WD55*

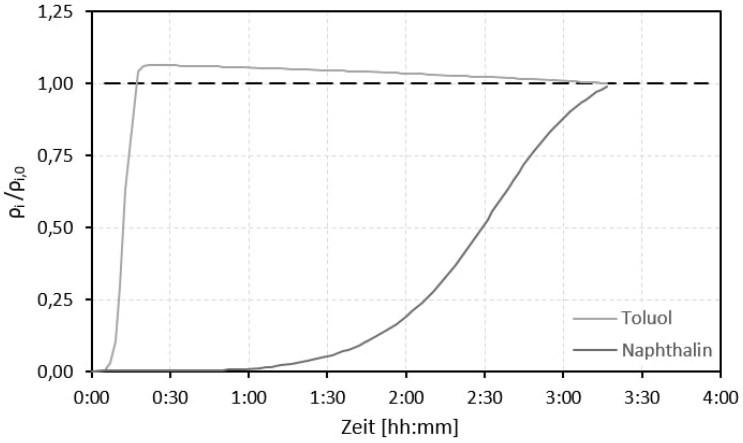


Abbildung 4.7: *Angepasste Kurve an den Datensatz des Adsorptionsversuchs mit der Probe WD55*

Kapitel 5

Präparation des Kohlenstoffmaterials

5.1 Pyrolyseversuchsstand

Eine wesentliche Aufgabe im Rahmen der Nachwuchsforschergruppe TCKON ist die Schaffung grundlegender Voraussetzungen für eine wissenschaftliche Bearbeitung des Forschungsthemas. Dafür sind mehrere neue Versuchsstände zur Durchführung zielgerichteter Experimente aufgebaut worden. Da diese Versuchsstände zur Untersuchung einzelner Verfahren von einer Gesamtprozesskette eingesetzt werden, muss die Menge der erzeugten Produkte in einem Verfahren (d. h. in einem Versuchsstand) sowohl für Laboranalysen als auch für den Einsatz im nächsten Prozessschritt ausreichen. Aus diesem Grund sind die Versuchsstände im Technikumsmaßstab errichtet worden, statt kleine Labor-Versuchsreaktoren einzusetzen.

Um im Rahmen dieser Arbeit eine gleichmäßige Qualität des Kohlenstoffmaterials als Vorprodukt der Experimente zu gewährleisten, wird Pyrolysekohle in einem einheitlichem Pyrolyseverfahren vor Ort erzeugt. Hierzu ist ein Pyrolyseversuchsstand neu aufgebaut worden. In diesem Versuchsstand wird das Ausgangsmaterial über eine Dosiereinheit in den Pyrolysereaktor eingetragen und dort in einer heißen Zone unter Ausschluss von Sauerstoff pyrolysiert. Die anfallende Pyrolysekohle wird in einem Behälter aufgefangen, während die entstehenden Pyrolysedämpfe abgeführt und thermisch entsorgt werden. Abbildung 5.1 zeigt schematisch den Aufbau des Pyrolyseversuchsstandes. Abbildung 5.2 zeigt ein Bild der Anlage.

Die Dosiereinheit des Pyrolyseversuchstandes besteht aus einem Vorlagebehälter und einer kleinen motorbetriebenen Dosierschnecke (K2-MV-S60, Fa. Coperion K-Tron), die zusammen auf einer Waage (Combics 1 CAW2S, Fa. Sartorius) stehen. Die Dosierschnecke ist mit einem flexiblen Schlauch mit dem Eingang des Pyrolysereaktors verbunden. Die Dosierrate des Ausgangsmaterials wird über die Massenabnahme der Dosiereinheit überwacht und anhand der Motordrehzahl eingestellt bzw. geregelt. Der Vorlagebehälter hat ein Volumen von 20 Litern und kann luftdicht verschlossen werden. Eine Nachfüllung des Behälters während eines laufenden Experimentes ist nicht möglich, da es dabei zum Eindringen von Luft in den Pyrolysereaktor und zur Entzündung der brennbaren Pyrolysedämpfe kommen kann. Somit ist ein Pyrolyseexperiment durch die Einfüllmenge des Einsatzmaterials limitiert.

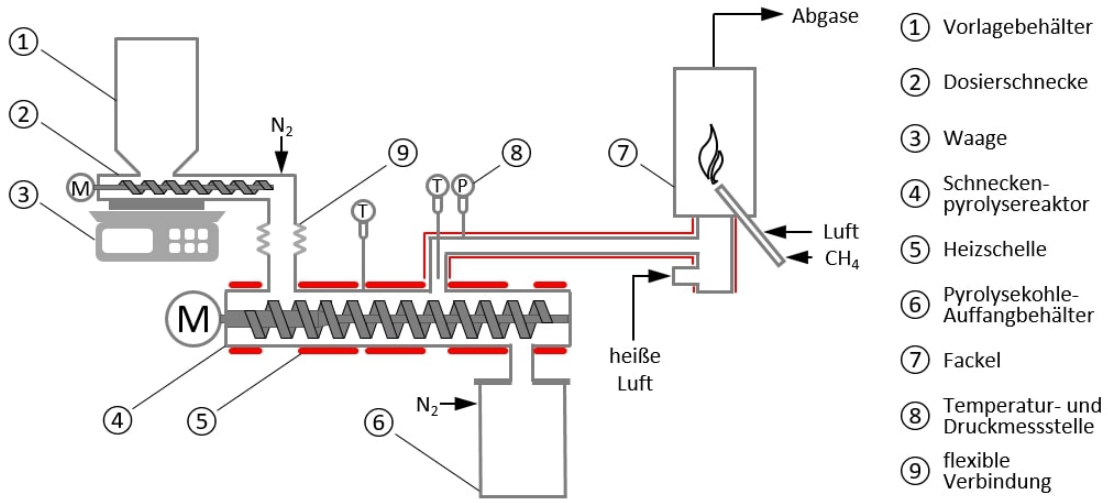


Abbildung 5.1: *Schematische Darstellung des Pyrolyseversuchsstandes*

Abbildung 5.2: *Foto des Pyrolyseversuchsstandes*

Der Pyrolysereaktor ist im Wesentlichen ein beheizter Schneckenförderer. Das Ausgangsmaterial wird am Eingang des Reaktors über die Dosiereinheit eingetragen und mithilfe einer motorbetriebenen Schnecke durch ein Rohr ($d_i = 80\,\mathrm{mm}$) zum Austrag gefördert. Das Rohr ist mit mehreren Heiz-Schellen versehen und kann auf Temperaturen bis zu 450 °C beheizt werden. Während des Transports durch die beheizten Zonen pyrolysiert das Ausgangsmaterial. Dabei entweichen Pyrolysegase, bestehend aus flüchtige Bestandteile und Zersetzungsprodukte des Ausgangsmaterials sowie Wasserdampf. Diese werden über eine Öffnung oberhalb der Schnecke abgeführt. Hier wird die Temperatur und der Druck des Pyrolysegases überwacht. Die Zugabe eines Spülgases am Reaktoreingang unterstützt den Abtransport der Pyrolysegase. Die zurückbleibende Pyrolysekohle fällt am Ende des Schneckenförderers durch eine Öffnung nach unten in einen Auffangbehälter. Der Auffangbehälter wird mit einem Inertgas gespült. Dies kühlt zum einen die Pyrolysekohle und verhindert Folgereaktionen der Kohle im Behälter. Zum anderen verhindert es das Eindringen der Pyrolysegase in den Auffangbehälter.

Das Pyrolysegas enthält eine beträchtliche Fracht Pyrolyseöldämpfe, die zur Kondensation neigen und zur Verstopfung der Abgasleitungen führen können. Daher wird das Pyrolysegas direkt vom Schneckenpyrolysereaktor über beheizte Rohrleitungen zu einer Gasfackel geführt und verbrannt. Die nötige Verbrennungsluft wird in Rohrleitungen an der Außenwand der Gasfackel vorgeheizt und dem Pyrolysegas beigemischt. Eine Zündflamme im Innenraum der Brennkammer sorgt für permanente Verbrennung der Pyrolysegase. Die Abgase werden über ein Kamin abgeleitet.

Der Pyrolyseversuchsstand ist nach der Inbetriebnahme in umfangreichen Vorversuchen charakterisiert und kalibriert worden und die Ergebnisse sind auf Reproduzierbarkeit geprüft worden. Eine detaillierte Beschreibung der Kalibrierung befindet sich im Anhang B.

5.2 Herstellung von Kohlenstoffmaterial im Pyrolyseversuchsstand

Der Vorlagebehälter des Versuchsstands wird mit Buchenholzspänen im Kornbereich 2,5–3,5 mm (RÄUCHERGOLD® KL 1-4, Fa. J. Rettenmaier & Söhne GmbH) gefüllt, wobei die Feuchte der Holzspäne jeweils am Tag des Experiments bestimmt wird. Der Pyrolysereaktor und die Rohrleitungen werden mit Stickstoff gespült und bei einem N_2-Spülgas-Volumenstrom von 2 L/min auf 400 °C geheizt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wird die Dosierung des Ausgangsmaterials in den Reaktor gestartet. Die Pyrolyseschnecke wird so lange betrieben, bis der Vorlagebehälter entleert ist. Anschließend werden die Heizungen abgeschaltet und die Anlage heruntergefahren. Der Reaktor und das erzeugte Produkt kühlen über Nacht ab. Die Pyrolysekohle wird am nächsten Tag gewogen und die Ausbeute des Experiments bestimmt sowie eine Immediatanalyse der Pyrolysekohle durchgeführt.

Die Dosierrate während der Versuche wird so eingestellt, dass der Schneckenpyrolysereaktor mit ca. 50 % des maximal möglichen Durchsatzes betrieben wird. Die Verweilzeit der Partikel im Reaktor wird mithilfe der Schneckendrehzahl eingestellt

und ist im Voraus durch Experimente mit gefärbten Partikeln ermittelt worden. Die Methode zur Bestimmung der Partikelverweilzeit im Schneckenpyrolysereaktor wird in Anhang B näher erläutert. Um die vollständige Verkokung des Holzes bei der gegebenen Temperatur sicherzustellen, ist in einer Versuchsreihe die Verweilzeit der Partikel im Reaktor zwischen 10–45 Minuten variiert worden. Es zeigt sich, dass ab 30 Minuten Verweilzeit der Anteil an flüchtigen Bestandteilen in der Pyrolysekohle nicht weiter abnimmt.

Für einige weiterführende Experimente wird ein Vorprodukt (Pyrolysekohle) mit niedrigem Anteil an flüchtigen Bestandteilen benötigt, um den Einfluss dieser Bestandteile auf den Abbrand zu minimieren. Zu diesem Zweck wird ein Teil der im Pyrolyseversuchsstand erzeugten Pyrolysekohle einer thermischen Nachbehandlung unterzogen. Dabei wird die Pyrolysekohle in einem Festbettreaktor unter Stickstoff bei 140 °C für 30 min getrocknet. Danach wird die Temperatur auf 900 °C erhöht und für 20 min konstant gehalten und die Pyrolysekohle anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Diese „ausgeheizte“ Pyrolysekohle wird im weiteren als NN00 bezeichnet, wobei die zwei Buchstaben das im Verfahren verwendete Gas (hier N_2) und die zwei Ziffern den Abbrand des gebundenen Kohlenstoffs in der Verfahrensstufe wiedergeben.

Das Ausgangsmaterial (Buchenholzspäne), die erzeugte Pyrolysekohle bei 400 °C und 30 Minuten Verweilzeit (Pyr.K) sowie die bei 900 °C ausgeheizte Pyrolysekohle (NN00) sind mithilfe der Immediat- und Elementaranalyse charakterisiert worden. Tabelle 5.1 zeigt die Ergebnisse dieser Charakterisierung. Der Tabelle ist zu entnehmen, dass die Pyrolysekohle ca. 25% flüchtige Bestandteile besitzt, während die ausgeheizte Pyrolysekohle durch die thermische Nachbehandlung den Großteil der flüchtigen Bestandteile verloren hat und hauptsächlich aus gebundenem Kohlenstoff besteht.

Tabelle 5.1: *Ergebnisse der Immediat- und Elementaranalyse des Ausgangsmaterials, der bei 400 °C erzeugten Pyrolysekohle und der bei 900 °C ausgeheizten Pyrolysekohle (Werte auf Trockenbasis)*

Bezeichnung	Immediatanalyse [wt%]			Elementaranalyse [wt%]				
	flüchtige Bestandteile	Asche	Fix-C	C	H	N	S	O
Buchenholzspäne	85,3	0,6	14,1	47,7	6,4	0,1	<0,1	45,1
Pyr.K (A)	25,2	2,0	72,8	79,2	3,7	0,3	0,3	14,5
NN00	2,4	2,7	94,9	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

Um Pyrolysekohle (Pyr.K) in ausreichender Menge für die weiterführenden Experimente zu produzieren, sind mehrere Chargen Ausgangsmaterial mit 30 Minuten Verweilzeit und unter gleichen Bedingungen pyrolysiert worden. Tabelle 5.2 gibt einen Überblick der produzierten Pyrolysekohle-Chargen. Sowohl die Pyrolysekohlen als auch die ausgeheizten Pyrolysekohlen sind gesiebt und nur die Fraktion 1,4–2,8 mm jeder Charge ist für weiterführende Experimente verwendet worden.

Die Unterschiede in den Analyseergebnissen der verschiedenen Chargen in Tabelle 5.2 sind auf die normalen Schwankungen in der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials (Holzhackschnitzel) zurückzuführen. Zur besseren Lesbarkeit wird im weiteren

Verlauf dieser Arbeit bei Verwendung der Pyrolysekohle, ohne Angabe des Chargen-Kennbuchstabens, das Akronym „Pyr.K“ genutzt. Für Berechnungen sind aber jeweils die Immediatanalyse der verwendeten Charge genutzt worden, auch wenn dies nicht explizit erwähnt wird.

Tabelle 5.2: *Übersicht der bei 400°C hergestellten Pyrolysekohle-Chargen aus Buchenholzspänen mit 30-minütiger Verweilzeit im Pyrolysereaktor (Werte auf Trockenbasis)*

Bezeichnung	flüchtige Bestandteile [wt%]	Asche [wt%]	Fix-C [wt%]	Ausbeute [wt%]
Pyr.K (A)	25,2	2,0	72,8	28,3
Pyr.K (B)	25,1	1,9	73,0	27,9
Pyr.K (C)	24,4	2,0	73,6	26,8
Pyr.K (D)	25,0	2,0	73,0	27,4
Pyr.K (E)	25,1	2,2	72,7	28,1
Pyr.K (F)	24,9	2,6	72,5	28,3

5.3 Kohlenstoffmaterial aus Biomassevergasern

Neben der erzeugten Pyrolysekohle ist in dieser Arbeit auch Kohlenstoffmaterial aus Biomassevergasungsanlagen als Vorprodukt für einige Experimente eingesetzt worden. Konkret sind vier Kohlenstoffmaterialien aus drei Biomassevergasern genutzt worden, die hier kurz erläutert werden und in Tabelle 5.3 zusammengefasst sind.

Tabelle 5.3: *Übersicht der verwendeten Kohlenstoffmaterialien aus Biomassevergaser (Werte auf Trockenbasis)*

Bezeichnung	Vergasungs-mittel	Immediatanalyse [wt%]			Elementaranalyse [wt%]				
		flüchtige Bestandteile	Asche	Fix-C	C	H	N	S	O
CBlu	Wasserdampf	15,0	7,1	77,9	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
L-WSV	Luft	3,4	3,7	92,9	92,9	0,5	0,6	0,3	2,0
WD-WSV	Wasserdampf	5,0	14,9	80,1	82,8	0,7	0,4	0,1	1,1
Viking	Luft	6,8	9,4	83,8	87,6	0,6	0,1	< 0,1	2,3

Kohlenstoffmaterial aus dem Concord Blue Vergaser (ehemals Blauer Turm)

Der Concord Blue Vergaser basiert auf ein Vergasungsverfahren, bei dem wesentliche Reaktionsschritte der Vergasung räumlich voneinander getrennt ablaufen. Daher wurde ursprünglich für diesen Prozess der Begriff „gestufte Reformierung“ geprägt. In einem ersten Schritt wird das Ausgangsmaterial einem Pyrolysereaktor zugeführt

und mit heißen Aluminiumoxid-Kugeln (Wärmeträger) und Wasserdampf in Kontakt gebracht. Das Material wird so bei Temperaturen um ca. 550 °C thermisch zersetzt. Es entsteht ein Pyrolysegas (ca. 80 wt%) und ein kohlenstoffhaltiges Material (ca. 20 wt%). Die abgekühlten Wärmeträger werden in einem Trennprozess von dem Kohlenstoffmaterial getrennt. Das Pyrolysegas wird in einer zweiten Stufe (der Reformierungsstufe) mit Wasserdampf bei einer Temperatur von etwa 950 °C umgesetzt [16].

Im Technikum der Concord Blue GmbH werden der Pyrolyseprozess und das Trennverfahren in einem Versuchsstand nachgebildet. Die Probe „CBlu“ stammt aus einem Pyrolyse-Experiment mit Mischholz-Hackschnitzel aus Mitteldeutschland als Ausgangsmaterial und Pyrolysebedingungen ähnlich der Pyrolysestufe des Concord Blue Vergasers. Die Probe ist im Technikum der Concord Blue GmbH hergestellt und für die Experimente zur Verfügung gestellt worden. Die Probe ist zerkleinert und gesiebt worden und die Partikelfraktion 1,4–2,8 mm ist für die Analyse verwendet worden.

Kohlenstoffmaterial aus einem Wirbelschichtvergaser

Am Fachgebiet „Energieverfahrenstechnik und Umwandlungstechniken regenerativer Energien“ (EVUR) der TU Berlin wird eine Wirbelschicht-Vergasungsanlage (WSV) zum Forschungszweck betrieben. Hier wird das Reaktionsverhalten von Kohlenstoffmaterial unter praxisrelevanten Prozessbedingungen, der Teergehalt des Produktgases sowie der Einfluss des Vergasungsmittels (Luft, Luft/Wasserdampf, Wasserdampf) auf die Produktgaszusammensetzung und den Eigenschaften der Prozesskohle untersucht. Die Anlage ist im Technikumsmaßstab ausgeführt und bietet die Möglichkeit zur Ankopplung verschiedener Messgeräte und nachgeschaltete Prozessschritte zur gezielten Beeinflussung der Reaktionen am Prozesskoks. Dabei wird die Wirbelschicht zur Bereitstellung relevanter teerbeladener Realgase und als Prozesskokslieferant eingesetzt.

Mit dem Ziel der Entnahme von Kohlenstoffmaterial aus dem Wirbelbett der Anlage sind zwei Experimente durchgeführt worden. Die WSV ist dabei mit kommerziell verfügbaren, vorgetrockneten Holzhackschnitzeln aus Landschaftspflegeholz (thermochip®, Fa. Biotherm Services GmbH) als Einsatzstoff und Wasserdampf bzw. Luft als Vergasungsmittel betrieben worden. Beim Erreichen eines stabilen und stationären Zustands der Vergasung ist der Wirbelschichtreaktor mit Stickstoff geflutet und zügig abgekühlt worden. Die Proben „WD-WSV“ und „L-WSV“ sind aus dem verbliebenen Bettmaterial der Vergasungsexperimente mit Wasserdampf (WD) bzw. Luft (L) entnommen worden. Diese Proben sind gesiebt worden und die Partikelfraktion 2–2,8 mm ist für die Analyse bzw. weiterführende Experimente verwendet worden.

Kohlenstoffmaterial aus dem „Viking“-Vergaser

Der „Viking“-Vergaser an der Technischen Universität Dänemark (DTU) ist eine Biomassevergasungsanlage mit einem zweistufigen Prozess. In der ersten Prozessstufe wird das Einsatzmaterial in einem horizontalen Schneckenpyrolysereaktor pyrolysiert.

Der Ausgang des Schneckenpyrolysereaktors ist direkt mit dem Kopf eines vertikalen Gleichstrom-Festbettvergasungsreaktors verbunden, der die zweite Prozessstufe bildet. Die in der ersten Stufe entstandenen Pyrolysedämpfe und die Pyrolysekohle werden direkt in den oberen Teil des Vergasungsreaktors gefördert. In der Vergasungszone wird Luft unterstöchiometrisch zugeführt, was zu einer partiellen Oxidation der Pyrolyseprodukte führt. Kohlenstoffmaterial, das in der Oxidationszone teilvergast ist, bildet im unteren Teil des Reaktors eine Schüttung. Dieses Material wird durch Förderschnecken aus dem Reaktor in einen Sammelbehälter geführt. Eine genaue Beschreibung der Anlage ist in der Veröffentlichung von Henriksen et al. [24] zu finden. Die Probe „Viking“ stammt aus dem Sammelbehälter des ausgeschleusten Kohlenstoffmaterials. Die Probe ist zerkleinert und gesiebt worden und die Partikelfraktion 1,4–2 mm ist für die Analyse verwendet worden.

5.4 Referenzmaterial

Zur Beurteilung der Eigenschaften der untersuchten Kohlenstoffmaterialien und der in weiteren Verfahrensschritten erzeugten Aktivkohlen wird eine kommerziell verfügbare Aktivkohle als Referenzmaterial herangezogen. Die Aktivkohle mit der Bezeichnung „W48“ ist von der Firma Silcarbon Aktivkohle GmbH zur Verfügung gestellt worden. Sie wird aus Restholz von Sägewerken oder Möbelherstellung durch eine thermische Aktivierung mit Wasserdampf für 120 min bei 800 °C hergestellt. Das Produktdatenblatt dieser Aktivkohle befindet sich in Anhang C. Tabelle 5.4 zeigt die Analyseergebnisse des Materials.

Tabelle 5.4: *Ergebnisse der Immediat- und Elementaranalyse des eingesetzten Referenzmaterials (Werte auf Trockenbasis)*

Bezeichnung	Immediatanalyse [wt%]			Elementaranalyse [wt%]				
	flüchtige Bestandteile	Asche	Fix-C	C	H	N	S	O
Silcarbon (W48)	4,4	4,9	90,7	88,9	0,2	0,3	<0,1	5,7

Kapitel 6

Aktivierungsexperimente

6.1 Einleitung

Einige Ausgangsmaterialien für die Erzeugung von Aktivkohle, wie z. B. Holz, besitzen von Natur aus bereits ein ausgeprägtes Makroporensystem aus Tracheiden bzw. Tracheen, die in der Biomasse u. a. für den Transport von Wasser zuständig sind. Durch die thermische Aktivierung kann die Struktur dieser Makroporen durch partielle Umsetzung der Zellwände beeinflusst werden.

Der Einfluss des Aktivierungsprozesses auf die Makroporenstruktur wird in dieser Arbeit mithilfe der Mikroskopie untersucht. Hierfür werden Einzelkorn-Aktivierungsexperimente in einer Thermowaage durchgeführt und das Produkt unter einem Rasterelektronenmikroskop betrachtet. Der Einfluss des Aktivierungsprozesses auf die Mikroporenstruktur wird hingegen mithilfe der Gasadsorptionsmethode (Kapitel 3.1) untersucht. Da die geringe Probenmenge bei der Einzelkorn-Aktivierung für die Gasadsorptionsmessungen und weiterführende Experimente nicht ausreicht, ist für die Herstellung von größeren Mengen Aktivkohle zur Untersuchung des Porensystems ein Aktivierungsversuchsstand aufgebaut worden. Beide Systeme werden in diesem Kapitel näher beschrieben.

6.2 Thermowaage

Im Rahmen thermogravimetrischer Messungen wird die Massenänderung der Probensubstanz erfasst, während sie in einem Ofen mit definierter Atmosphäre auf einer sehr präzisen Waage liegt und einem geregelten Temperatur-Zeit-Programm unterworfen ist. So kann unter anderem der Abbrand einer kohlenstoffhaltigen Substanz zu jedem Zeitpunkt während der Reaktion bestimmt werden.

Abbildung 6.1 zeigt schematisch den Aufbau eines thermogravimetrischen Messsystems. Abbildung 6.2 zeigt ein Bild der in dieser Arbeit verwendeten Thermowaage. Das in dieser Arbeit verwendete Thermowaagensystem (STA PT1600, Fa. Linseis Messgeräte GmbH) setzt sich aus einem Ofen mit Temperatursteuerung und einem

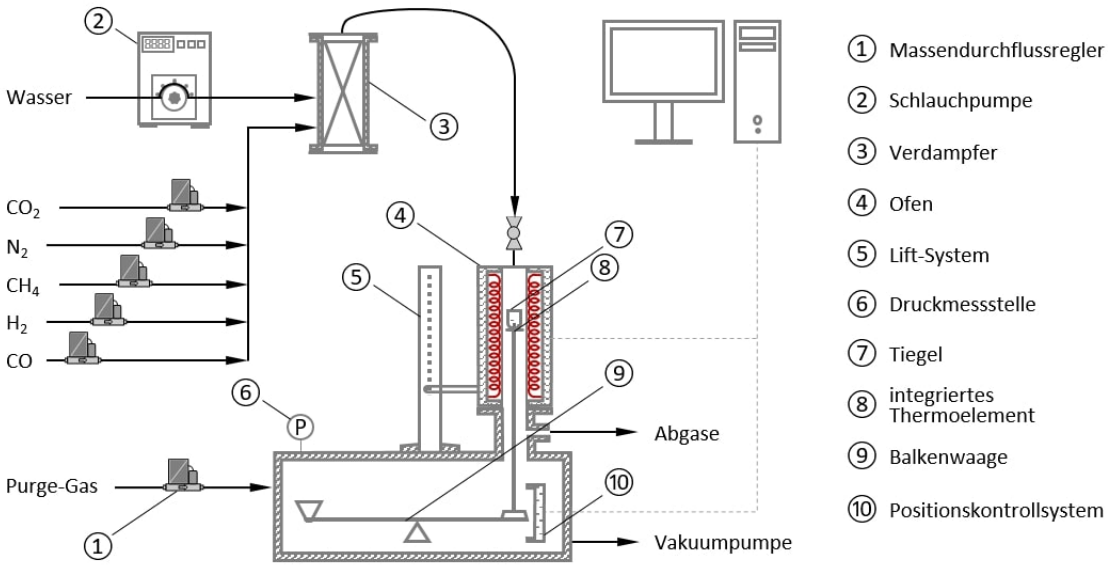


Abbildung 6.1: *Schematische Darstellung des Thermowaagesystems*

Abbildung 6.2: *Foto des Thermowaagesystems mit hochgefahrenem Ofen*

Wägesystem zusammen. Im Ofen kann mithilfe einer Vakuumpumpe und einer Gas-Dosiereinheit eine definierte Atmosphäre erzeugt werden. Die Dosiereinheit besteht, neben mehreren Massendurchflussreglern für die Dosierung von Gasen, aus einer Schlauchpumpe und einem Verdampfer für die Erzeugung und Dosierung von Wasserdampf. Das in der Dosiereinheit erzeugte Vergasungsmittel wird über eine flexible Leitung von oben in den Ofen eingeleitet. Der Ofen ist an einem automatischen Lift-System befestigt und ermöglicht im hochgefahrenen Zustand den Zugang zum Messsystem.

Das thermogravimetrische Messsystem besteht aus einem speziellen Tiegelstellplatz mit integriertem Thermoelement, welcher mittig auf einem Al_2O_3-Stab angeordnet ist. Dieses thermogravimetrisches Messsystem hält den Tiegel mit der Probe in der beheizten Zone und misst stetig die Temperatur des Tiegels. Am unteren Ende wird der Al_2O_3-Stab im Wägeraum der Thermowaage durch eine Steckverbindung auf einer Seite des Wägebalkens befestigt. Durch Auflegen von Gewichtsstücken auf der anderen Seite des Wägebalkens wird das System in Gleichgewichtslage gebracht. Eine Auslenkung des Wägebalkens aus der Gleichgewichtslage bei einer Massenänderung wird mithilfe eines Positionskontrollsystems erfasst und elektromagnetisch kompensiert. Das Mess-Signal der jeweiligen Messung wird aus den Kompensationsstromänderungen, die zur Rückstellung des Waagebalkens in die Gleichgewichtsposition erforderlich sind, berechnet. Der Messbereich des Wägesystems der Thermowaage beträgt 0–2500 mg bei einer Auflösung von 0,5 µg.

Um eine Schädigung des Wägesystems durch reaktive Gase, Wasserdampf und feine Partikel zu verhindern, wird während den Messungen ein sogenanntes „Purge-Gas“ (Spül-Gas) durch den Wägeraum geleitet. Das von oben kommende Vergasungsmittel bzw. Produktgas der Reaktion und das von unten kommende Purge-Gas werden auf der mittleren Höhe des Ofens über ein dünnes Keramikrohr abgeführt.

6.3 Einzelkorn-Aktivierung in der Thermowaage

Als Vorprodukt für die Einzelkorn-Aktivierungsexperimente wird die in Kapitel 5.2 beschriebene ausgeheizte Pyrolysekohle (NN00) verwendet. Hierdurch ist der Einfluss der flüchtigen Bestandteile auf diese Aktivierungsexperimente reduziert und einheitliche Eigenschaften der eingesetzten Proben sichergestellt. Die Partikel der ausgeheizten Pyrolysekohle werden in der Thermowaage stufenweise bei 750 °C aktiviert. Die Änderung der Mikrostruktur des Kohlenstoffmaterials wird nach jeder Aktivierungsstufe mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht.

Für Einzelkorn-Aktivierungsexperimente werden Partikel der Fraktion 1,4–2,8 mm verwendet. Diese werden unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet und an jedem Partikel werden mehrere Stellen mit deutlichen Merkzeichen zur weiteren Untersuchung gewählt. Von diesen Stellen werden mit verschiedenen Vergrößerungsfaktoren REM-Bilder aufgenommen. Anschließend werden in der Thermowaage einige der Partikel mit Wasserdampf (WD) und einige mit Kohlenstoffdioxid (KD) bei einem definierten Temperaturprogramm aktiviert, wobei zum Erreichen eines bestimmten Abbrands die Aktivierungsdauer angepasst wird. Abbildung 6.3 zeigt

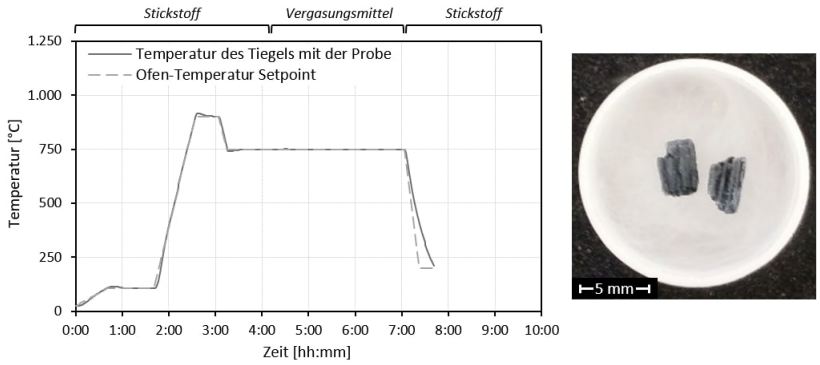


Abbildung 6.3: *Temperaturprogramm eines Einzelkorn-Aktivierungsexperimentes in der Thermowaage (links) und Foto der Aktivkohlepartikel nach dem Aktivierungsprozess (rechts)*

beispielhaft das Temperaturprofil und die verwendeten Gase eines Aktivierungsexperiments in der Thermowaage und die erzeugten Aktivkohle-Partikel im Tiegel nach der Aktivierungsstufe.

Bei den Experimenten in der Thermowaage ist die Bestimmung des Gehalts des gebundenen Kohlenstoffs nicht möglich, da dies eine vollständige Vergasung und dadurch die Zerstörung der Partikel voraussetzt. So werden die Experimente auf Basis des Massenverlustes durchgeführt, wobei durch den niedrigen Anteil an flüchtigen Bestandteilen ohnehin der Großteil des Massenverlustes in diesen Aktivierungsexperimenten auf die Vergasung des gebundenen Kohlenstoffs zurückzuführen ist. Der genaue Massenverlust jedes Partikels wird durch Wägung der einzelnen Partikel vor und nach der Aktivierungsstufe bestimmt. Die Aktivkohlepartikel werden anschließend unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet. Dabei werden die zuvor gewählten Stellen mithilfe der Merkzeichen ausfindig gemacht und es werden von diesen Bereichen REM-Bilder mit verschiedenen Vergrößerungsfaktoren aufgenommen. Anschließend wird die nächste Aktivierungsstufe durchgeführt. Für die Partikel mit Wasserdampfaktivierung werden zwei Aktivierungsstufen und für Partikel mit CO_2-Aktivierung drei Aktivierungsstufen ausgeführt. Tabelle 6.1 gibt einen Überblick der Einzelkorn-Aktivierungsstufen in der Thermowaage am Beispiel von zwei Partikeln, davon ein Partikel mit CO_2-Aktivierung und ein weiteres mit Wasserdampf-Aktivierung. Die Bezeichnung der Partikel beginnt mit der Abkürzung TGA (thermogravimetrische Analyse), gefolgt von einem Kürzel für das Vergasungsmittel und einer Zahl, die den Massenabbrand des Partikels wiedergibt. Die Bezeichnung TGA_KD70 bezeichnet zum Beispiel ein Partikel, das mit Kohlendioxid bis zu einem Abbrand von 70 wt% (bezogen auf das eingesetzte NN00-Partikel) aktiviert wurde.

Tabelle 6.1: *Übersicht der Einzelkorn-Aktivierungen von zwei Partikeln in einer Thermowaage (* der Massenverlust bezieht sich auf die Masse des jeweiligen NN00-Partikels)*

Bezeichnung	Ausgangsmaterial	Vergasungsmittel [Vol.%]	Massenverlust* [%]	Fix-C-Abbrand
TGA-WD11	NN00	20% Wasserdampf + 80% N_2	11%	N/A
TGA-WD32	TGA-WD11	20% Wasserdampf + 80% N_2	32%	N/A
TGA-KD12	NN00	100% CO_2	12%	N/A
TGA-KD35	TGA-KD12	100% CO_2	35%	N/A
TGA-KD70	TGA-KD35	100% CO_2	70%	N/A

6.4 Ergebnisse und Diskussion

6.4.1 Änderung der Makroporenstruktur durch Aktivierung

Die Änderungen der Makroporen sowie der breiten Mesoporen durch den Aktivierungsprozess werden in REM-Aufnahmen deutlich. REM-Aufnahmen der mit Wasserdampf in der Thermowaage aktivierten Partikel sind in Abbildung 6.4 und der mit CO_2 aktivierten Partikel in Abbildung 6.5 dargestellt.

Aufnahmen der Reihe „a“ vom ausgeheizten Ausgangsmaterial (NN00) zeigen, dass die ursprünglichen Strukturen der Holzfaser nach der Pyrolyse weitgehend erhalten geblieben sind, wenn auch in modifizierter Form. Auf der Oberfläche und in den Zellöffnungen sind relativ viele anhaftende Partikel zu beobachten, die nicht zu der dortigen Zellstruktur gehören (a_1 und a_2). Bei einer Vergrößerung von 50k können an der Oberfläche keine Risse, Spalten oder gar Unebenheiten erkannt werden (a_3 und a_4).

Auf Aufnahmen der gering aktivierten Partikel (TGA_WD11 und TGA_KD12) ist ein Großteil der Fremdpartikel nicht mehr vorhanden (b_1 und b_2). Ferner hat sich durch den Aktivierungsprozess die Oberfläche des Materials verändert. Durch die Wasserdampfaktivierung hat sich eine schwammförmige Oberfläche mit zahlreichen Makroporen gebildet (b_3 und b_4 in Abbildung 6.4). Beim gleichen Abbrand mit CO_2 sind solche deutlichen Poren noch nicht zu beobachten, jedoch ist auch hier die Oberfläche des Partikels rau geworden (b_3 und b_4 in Abbildung 6.5).

Bei einem Abbrand von ca. 30 wt% (TGA_WD32 und TGA_KD35) werden bereits vorhandene Öffnungen in den Zellwänden erweitert bzw. entstehen neue Öffnungen durch die Reaktion der Oberfläche mit dem Vergasungsmittel, wodurch das Aktivierungsgas weiter in das Innere des Partikels vordringen kann (c_1 und c_2). Bei der Wasserdampfaktivierung ist eine Erweiterung und Vergrößerung der zuvor erzeugten und gleichmäßig verteilten Poren zu beobachten (c_3 und c_4 in Abbildung 6.4) während bei der CO_2-Aktivierung erst jetzt die Makroporen auf der Oberfläche zu erkennen sind (c_3 und c_4 in Abbildung 6.5).

Bei hohem Abbrand (TGA_KD70) werden durch die Vergasungsreaktion die Zellwände und Wabenstruktur der ursprünglichen Biomasse zerstört (d_1 und d_2 in Abbildung 6.5).

Diese Ergebnisse zeigen, dass eine geringfügige Aktivierung der Pyrolysekohle mit niedrigem bis mittlerem Abbrand bei der Bildung und Erweiterung des Poren-Netzwerks durchaus förderlich seien kann. Ein hoher Abbrand führt jedoch zur Zerstörung der Porenstruktur sowie der Zellstruktur.

Zusätzlich zur Untersuchung der erzeugten Aktivkohlepartikel sind Partikel des Referenz-Materials, der durch Wasserdampfaktivierung hergestellten kommerziellen Aktivkohle W48, mit dem Elektronenmikroskop untersucht worden. Abbildung 6.6 zeigt REM-Aufnahmen dieses Materials. Diese Aufnahmen zeigen eine Vielzahl auf der Oberfläche haftender Fremdpartikel (b_1 und b_2). Ferner zeigt die Oberfläche des Materials bei einer Vergrößerung von 50K zwar Unebenheiten jedoch keine schwammförmige Struktur (b_3 und b_4). Die Oberflächenbeschaffenheit dieser Partikel ähnelt der Oberfläche der ausgeheizten Pyrolysekohle (NN00).

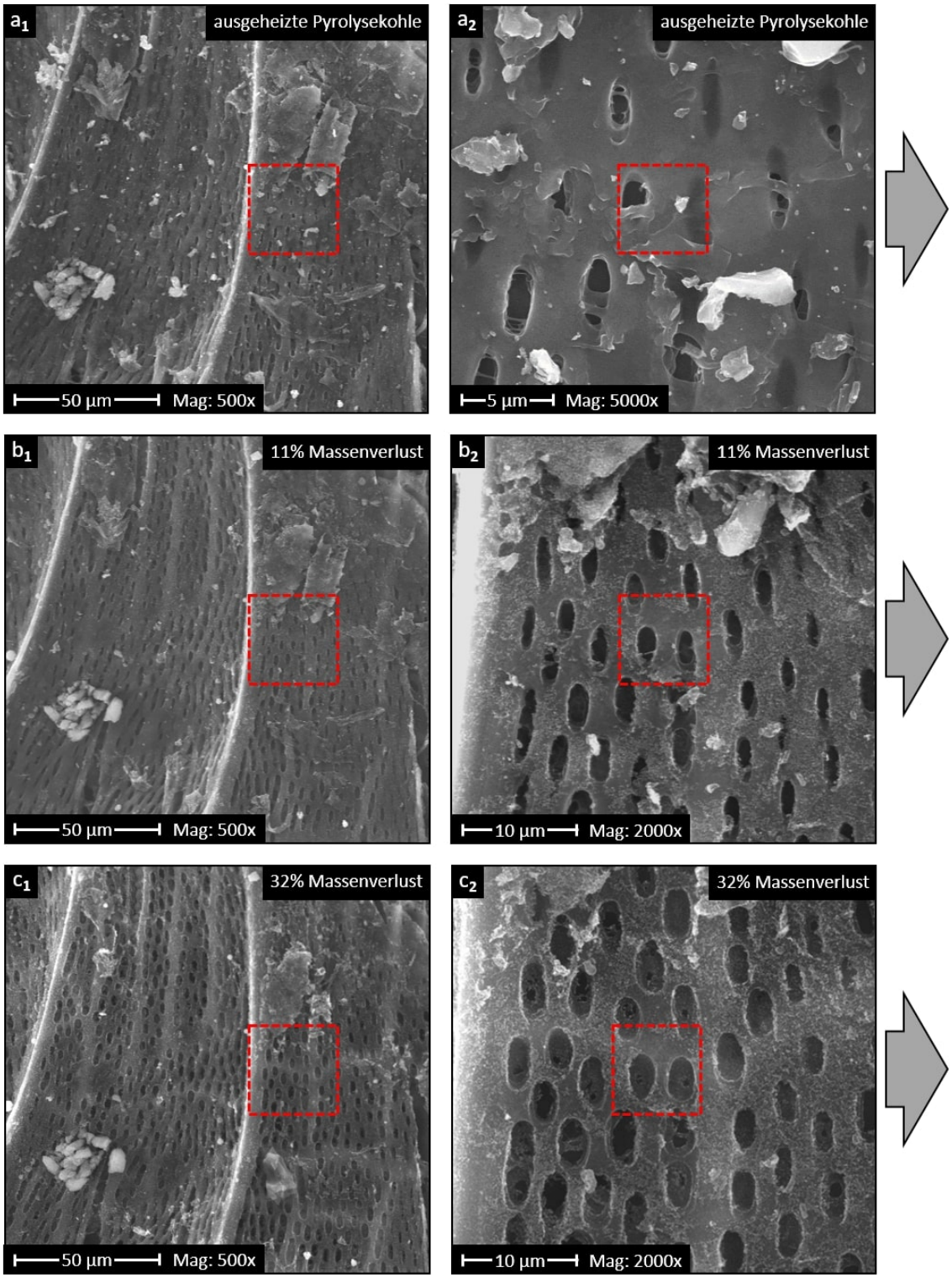
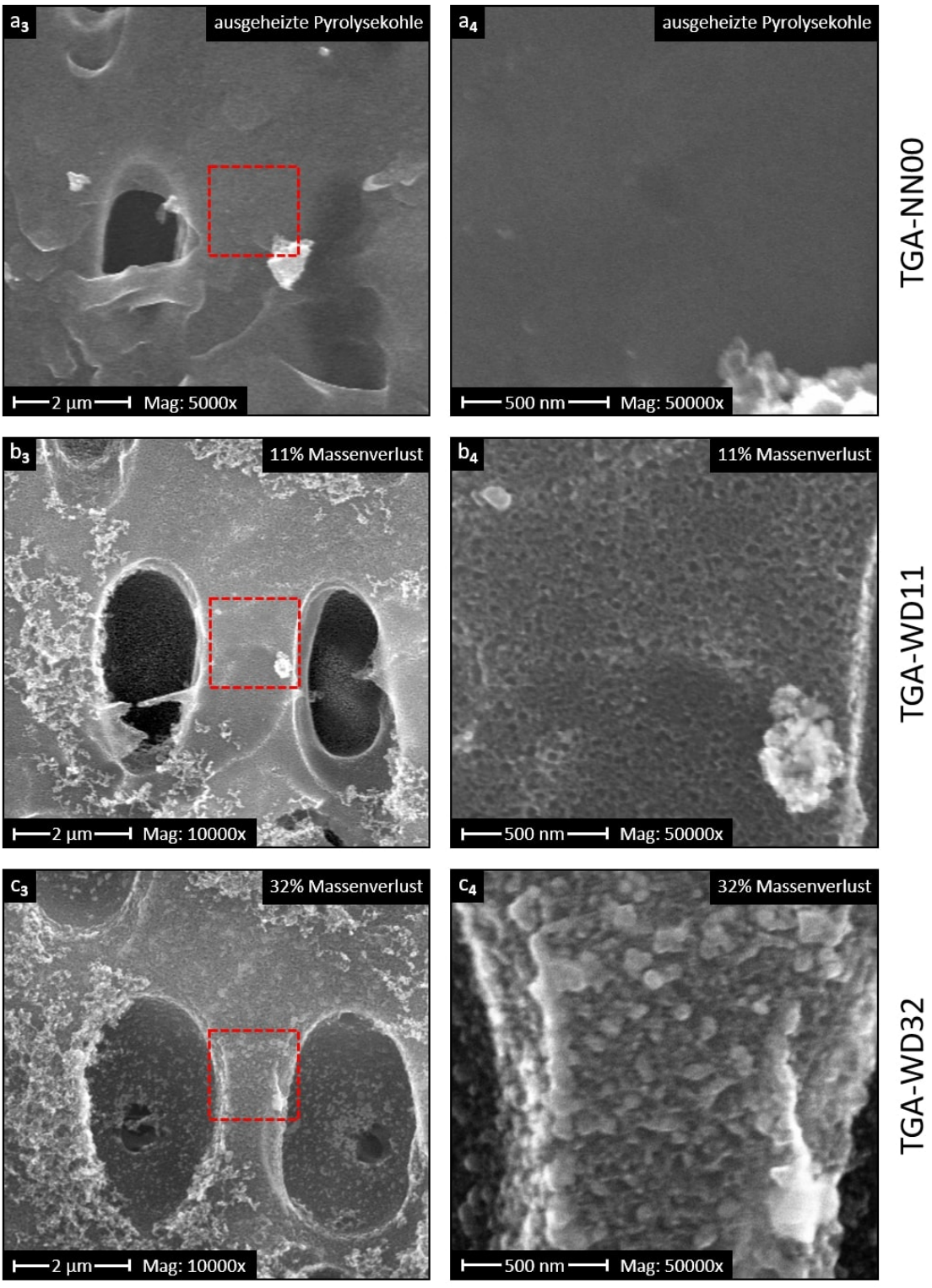


Abbildung 6.4: *Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines mit Wasserdampf aktivierten Kohlenstoffmaterials bei verschiedenem Abbrand. a) ausgeheiztes Ausgangsmaterial b) nach 11 % Massenverlust c) nach 32 % Massenverlust (Fortsetzung der Bilderreihen auf der rechten Seite)*


a3
ausgeheizte Pyrolysekohle
2 µm
Mag: 5000x
a4
ausgeheizte Pyrolysekohle
500 nm
Mag: 50000x
TGA-NN00
b3
11% Massenverlust
2 µm
Mag: 10000x
b4
11% Massenverlust
500 nm
Mag: 50000x
TGA-WD11
c3
32% Massenverlust
2 µm
Mag: 10000x
c4
32% Massenverlust
500 nm
Mag: 50000x
TGA-WD32

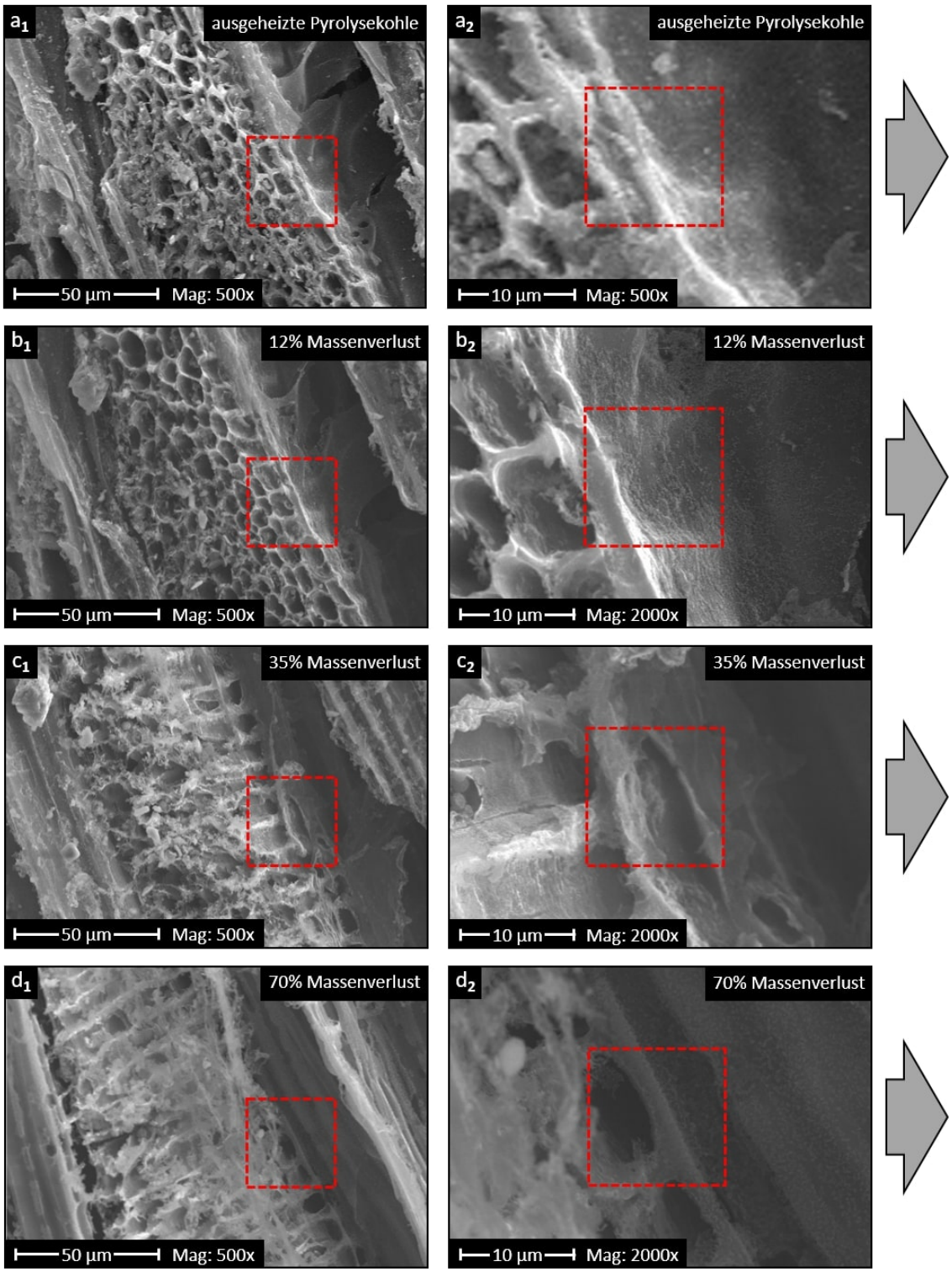
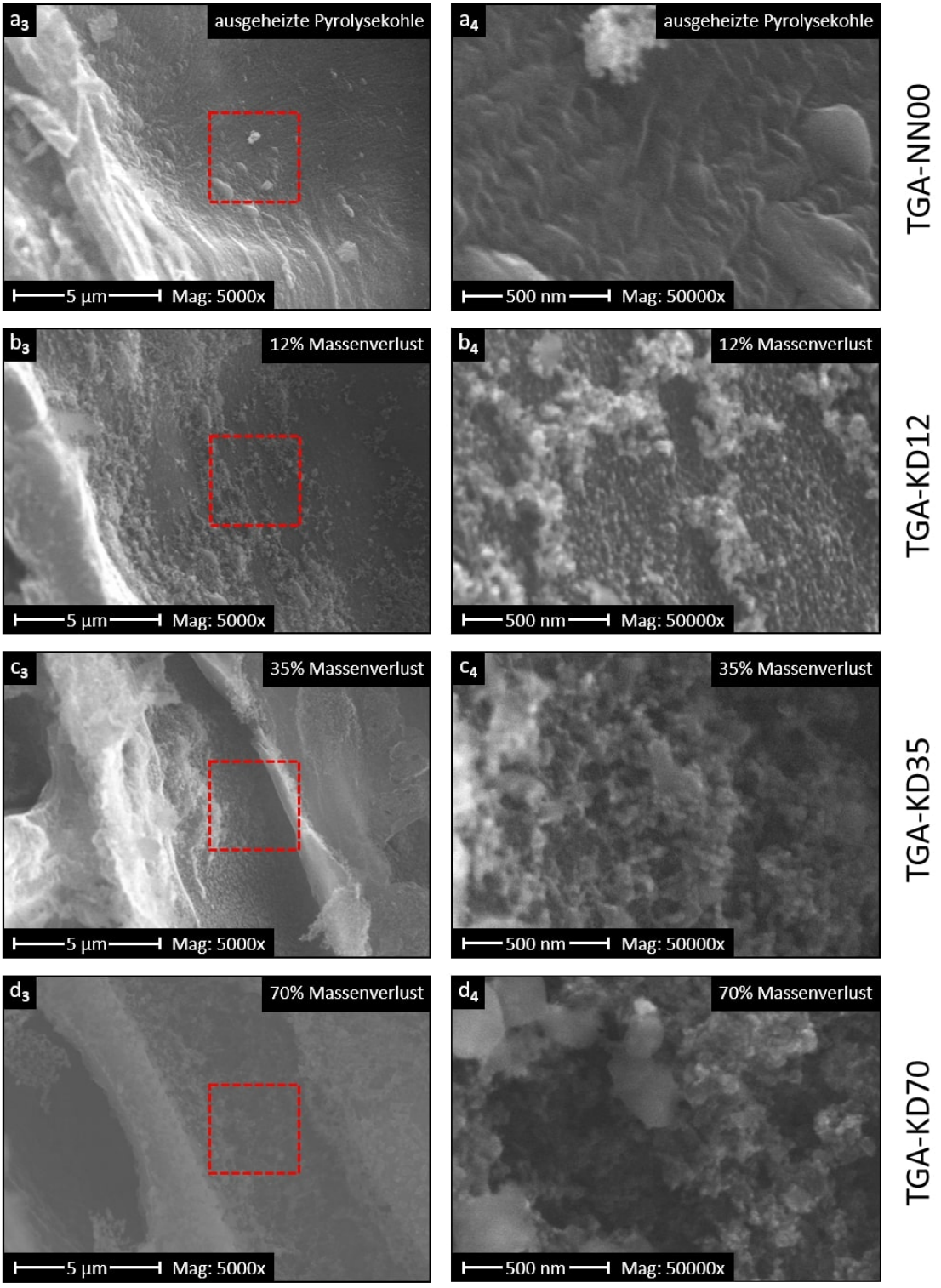


Abbildung 6.5: *Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines mit CO_2 aktivierten Kohlenstoffmaterials bei verschiedenem Abbrand. a) ausgeheiztes Ausgangsmaterial, b) nach 12 % Massenverlust, c) nach 35 % Massenverlust, d) nach 70 % Massenverlust (Fortsetzung der Bilderreihen auf der rechten Seite)*


a3
ausgeheizte Pyrolysekohle
5 µm
Mag: 5000x
a4
ausgeheizte Pyrolysekohle
500 nm
Mag: 50000x
TGA-NN00
b3
12% Massenverlust
5 µm
Mag: 5000x
b4
12% Massenverlust
500 nm
Mag: 50000x
TGA-KD12
c3
35% Massenverlust
5 µm
Mag: 5000x
c4
35% Massenverlust
500 nm
Mag: 50000x
TGA-KD35
d3
70% Massenverlust
5 µm
Mag: 5000x
d4
70% Massenverlust
500 nm
Mag: 50000x
TGA-KD70

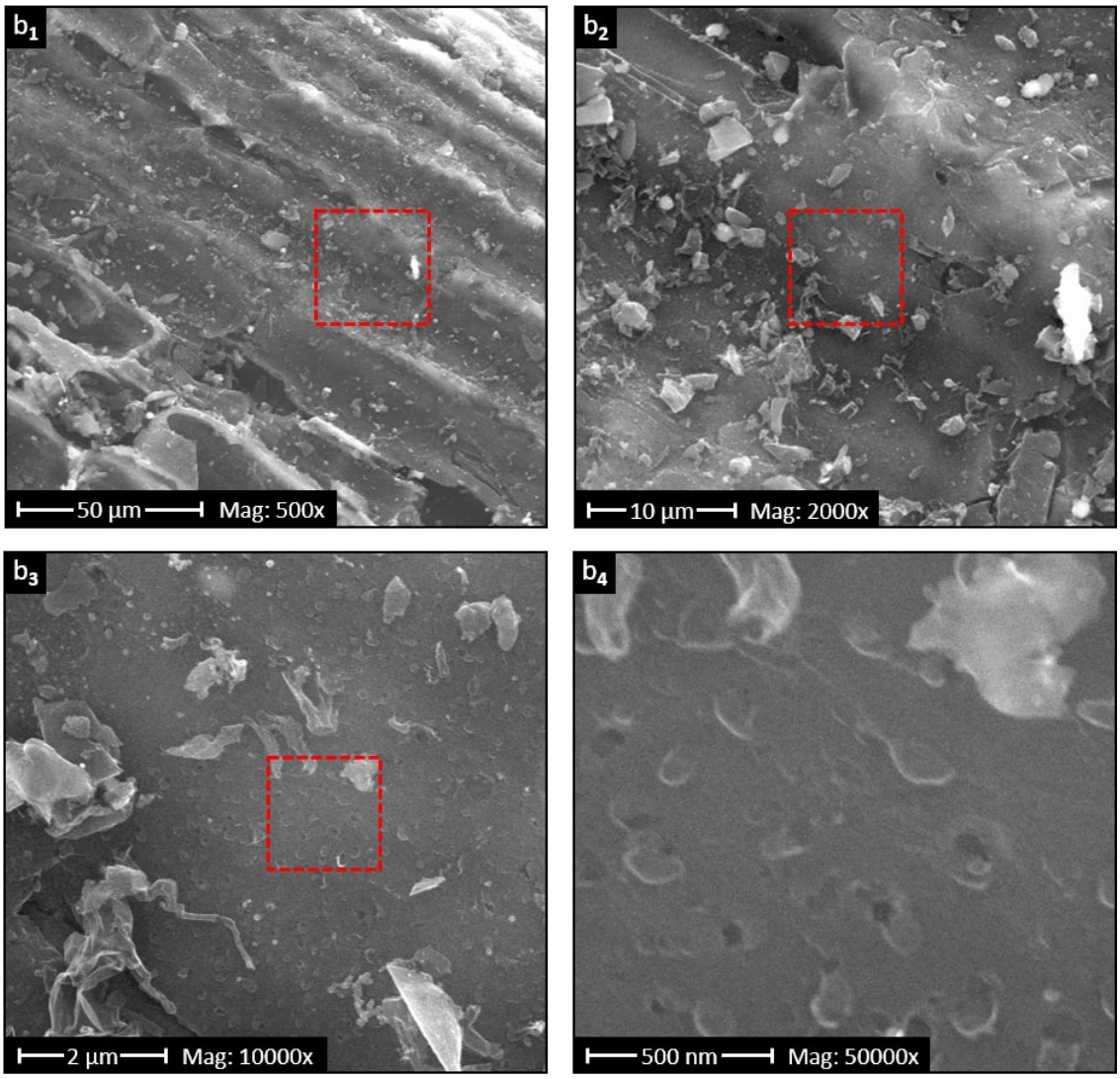


Abbildung 6.6: *Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Aktivkohlepartikels der Sorte W48 von der Firma Silcarbon GmbH*

6.5 Aktivierungsversuchsstand

Der Versuchsstand besteht aus zwei Hauptteilen: Der Aktivierungsreaktor, in dem der Aktivierungsprozess stattfindet und eine Dosiereinheit zum Vormischen des Vergasungsmittels.

Abbildung 6.7 zeigt schematisch den Aufbau des Aktivierungsreaktors. Dieser ist als Festbett ausgeführt und besteht aus einem Stahlrohr (DN 80, Material 1.4841) mit Flanschverbindungen auf beiden Seiten, in dem ein Lochblech (Rv 2–3,5) zur Platzierung des Vorproduktes eingeschweißt ist. Ein zweites loses Lochblech (Rv 2–3,5) ist für die Platzierung auf der Schüttung vorgesehen. Nach dem Einfüllen des Vorprodukts und der Platzierung des losen Lochblechs auf der Schüttung wird der Reaktor vertikal in einen Klapprohrofen (CVST, 3000 kW, Fa. Carbolite GmbH) eingehängt. Die Position des unteren Lochblechs ist so gewählt, dass die Schüttung in dem isothermen Bereich des Ofens steht. Ein langes Thermoelement (Typ K, d= 3 mm, l= 1000 mm, Fa. ES Electronic Sensors GmbH) kann von oben zentrisch in den Reaktor eingeschoben werden, sodass es durch das obere Lochblech, durch eine erweiterte Bohrung hindurch, in die Schüttung reicht. Durch Längsverschiebung dieses Thermoelements kann das Temperaturprofil des Betts während des Experiments bestimmt werden. Das obere Lochblech dient neben der Zentrierung des besagten Thermoelements gleichzeitig als Einschubbegrenzung eines zweiten Thermoelements, das exzentrisch von oben in den Reaktor eingeschoben werden kann. Das exzentrisch platzierte Thermoelement passt wegen des Durchmessers nicht durch das Lochblech und kann daher nur bis zum oberen Rand der Schüttung in den Reaktor geschoben werden. Neben der Temperaturmessung in der Gasphase oberhalb der Schüttung kann über die eingeschobene Länge des exzentrischen Thermoelements das obere Ende der Schüttung während des Experiments ertastet und die Schütthöhe zu jedem Zeitpunkt bestimmt werden. Das Vergasungsmittel durchströmt die Schüttung von unten nach oben. Dabei hält das lose Lochblech die Schüttung in Position und minimiert den Austrag aktivierter und leichter Partikel aus der Schüttung. Zur näheren Untersuchung des Partikelaustrags aus dem Festbett und die Bestimmung des Wirbelpunktes steht ein Kaltmodell-Reaktor aus Plexiglas zur Verfügung.

Abbildung 6.8 zeigt schematisch den Aufbau der Dosiereinheit. Das Vergasungsmittel für Experimente wird in diesem Anlagenteil zusammengemischt. Der benötigte Wasserdampf wird in einem Verdampfer erzeugt. Dieser besteht aus einem Stahlrohr (DN50, Material 1.4828), das mit Siliziumkarbid-Körnern (SiC) gefüllt ist und in einem Ofen (LTF 1200, Fa. Lenton) beheizt wird. Die Temperatur der SiC-Schüttung wird mit einem Thermoelement (Typ K, d= 5 mm, l= 500 mm) überwacht. Wasser wird aus dem Vorlagebehälter mit einer HPLC-Pumpe (AZURA P 4.1S, Fa. Knauer) dosiert und über eine Hohlkegeldüse (Modell 121 VK, Fa. Düsen-Schlick GmbH) von oben in den Verdampfer gesprüht. Das Wasser wird so im oberen leeren Teil des Verdampfers zerstäubt und gleichmäßig über die SiC-Schüttung verteilt. Beim Durchströmen der heißen SiC-Schüttung verdampfen die feinen Wassertröpfchen und der erzeugte Dampfstrom wird aufgeheizt. Für die Dosierung der weiteren Gaskomponenten stehen mehrere Massendurchflussregler (red-y smart GSC, Fa. Vögtlin) zur Verfügung. Es kann Kohlendioxid (> 99,995 Vol.%), Stickstoff (> 99,8 Vol.%), Methan (> 99,5 Mol%) und Wasserstoff (> 99,999 Mol%) (alle Gase von Fa. Air

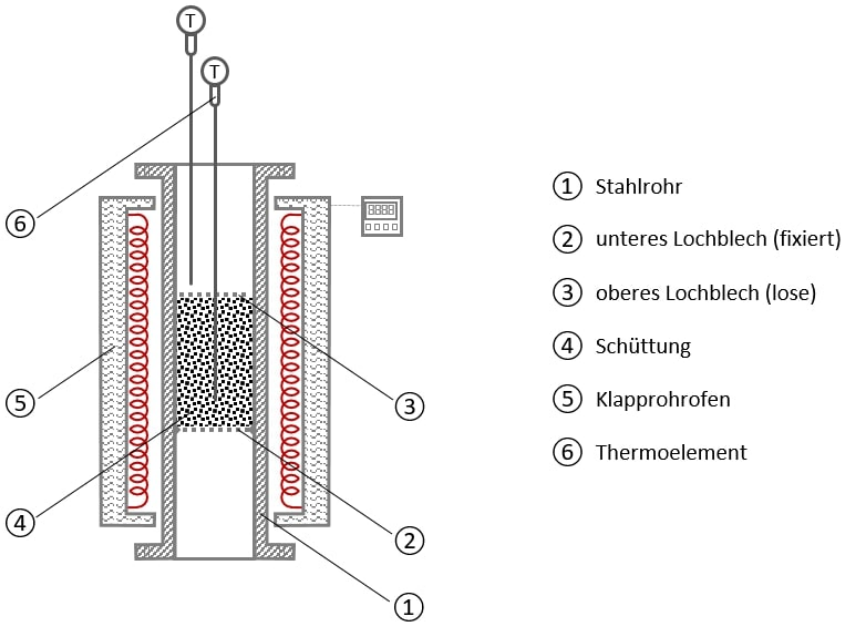


Abbildung 6.7: *Schematische Darstellung des Aktivierungsreaktors*

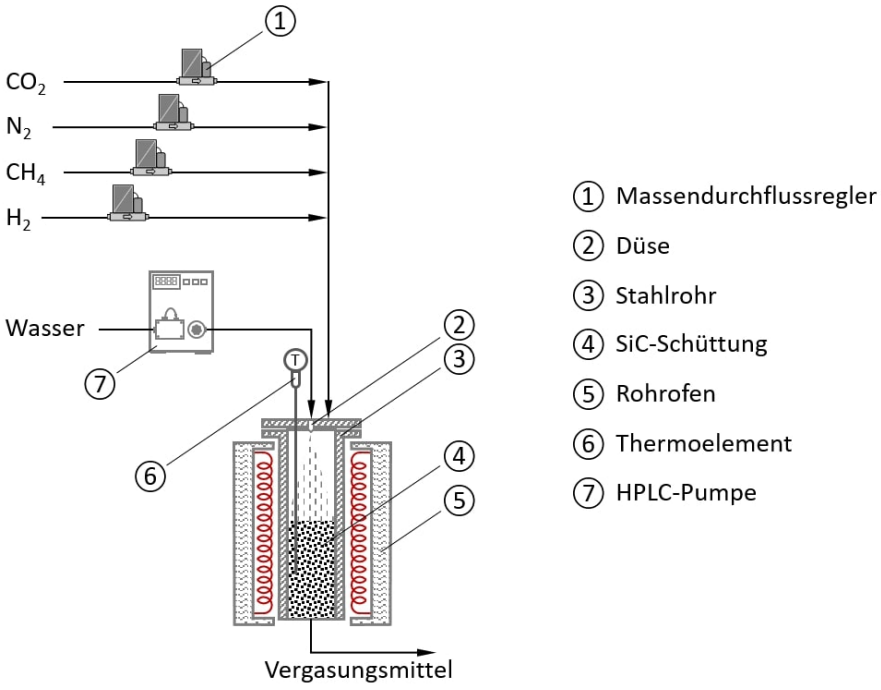


Abbildung 6.8: *Schematische Darstellung der Dosiereinheit des Aktivierungsversuchsstands*

Liquid) aus dem Gasversorgungsnetz des Institutes (Gasflaschenbündel) entnommen und für Experimente verwendet werden. Diese werden über einen Anschluss am Verdampferkopf in das System eingeleitet. Die Zugabe der Gase in den Verdampfer hilft beim Transport der Wassertröpfchen und verhindert eine Pulsation im Dampfstrom, die sonst durch spontane Verdampfung einzelner größerer Wassertropfen entstehen würde. Druck und Temperatur des Vergasungsmittels werden am Ausgang des Verdampfers überwacht.

Abbildung 6.9 zeigt schematisch den gesamten Aufbau des Versuchsstandes und Abbildung 6.10 zeigt ein Bild der Anlage. Der Aktivierungsreaktor (Leer-Masse $>$ 20 kg) wird nach der Befüllung mithilfe einer Hubsäule auf die Höhe des Klapprohrofens gebracht, in die Halterung eingehängt und montiert. Das Vergasungsmittel aus der Dosiereinheit wird über beheizte Leitungen in einen Vorheizer geführt und dort auf die Reaktionstemperatur (750–850 °C) gebracht. Der Vorheizer ist als beheizte SiC-Schüttung ausgeführt und in einem Klapprohrofen (CVST, 2000 kW, Fa. Carbolite GmbH) platziert. Anschließend wird das Gas direkt in den Aktivierungsreaktor geführt. Die Gas-Temperatur und der Druck vor und nach dem Aktivierungsreaktor werden mit Thermoelementen (Typ K) bzw. Druckmessumformer (DMP 331, Fa. BD Sensors GmbH) gemessen. Am oberen Ende des Reaktors ist ein Stutzen zur Entnahme von Gasproben bzw. zur Abführung eines Teil-Gasstroms zum GC vorgesehen. Die Abgase der Reaktion werden durch einen Abgaskühler geleitet. Dieser besteht aus einem mit Siliziumcarbid gefülltem Rohr. Die im Abgaskühler auskondensierte Flüssigkeit fließt durch die Neigung des Kühlers an ein Ende und kann dort über eine Öffnung abgelassen werden. Das gekühlte Abgas wird in einen Abzug geleitet. Der Aktivierungsversuchsstand verfügt über eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS), die zur Steuerung und Regelung der Dosiereinheit und Öfen sowie der Aufzeichnung und Speicherung der Messdaten dient. Die Bedienung des Versuchsstands läuft hauptsächlich über die Benutzeroberfläche dieses Systems. Ferner ist am Versuchsstand eine Not-Aus-Funktion vorgesehen, die bei der Betätigung des entsprechenden Schalters die Gas-Zufuhr und Heizungen abschaltet und den Reaktor mit Stickstoff flutet.

6.6 Aktivierung des Kohlenstoffmaterials im Aktivierungsversuchsstand

Als Vorprodukt der Aktivierungsexperimente dienen die in Kapitel 5.2 beschriebenen Pyrolysekohlen. Als Vergasungsmittel wird CO_2, Wasserdampf bzw. ein Gemisch dieser zwei verwendet. Das Ziel ist, den Einfluss des Abbrands sowie des Aktivierungsmittels auf die Porenstruktur der Aktivkohle zu untersuchen. Durch Variation des Vergasungsmittels und der Aktivierungsdauer werden mehrere Aktivkohlen mit steigendem Abbrand erzeugt. Die Namen dieser Aktivkohlen setzen sich zusammen aus einem Kürzel für das Vergasungsmittel (zwei Buchstaben) und einer Zahl, die den Abbrand des gebundenen Kohlenstoffs wiedergibt (zwei Ziffern). Die Bezeichnung WD12 steht z. B. für eine mit Wasserdampf (WD) aktivierte Aktivkohle, die 12% Abbrand des gebundenen Kohlenstoffs gegenüber des Vorprodukts aufweist. Ferner wird das Kohlenstoffmaterial aus einem Wasserdampfvergasungsexperiment eines

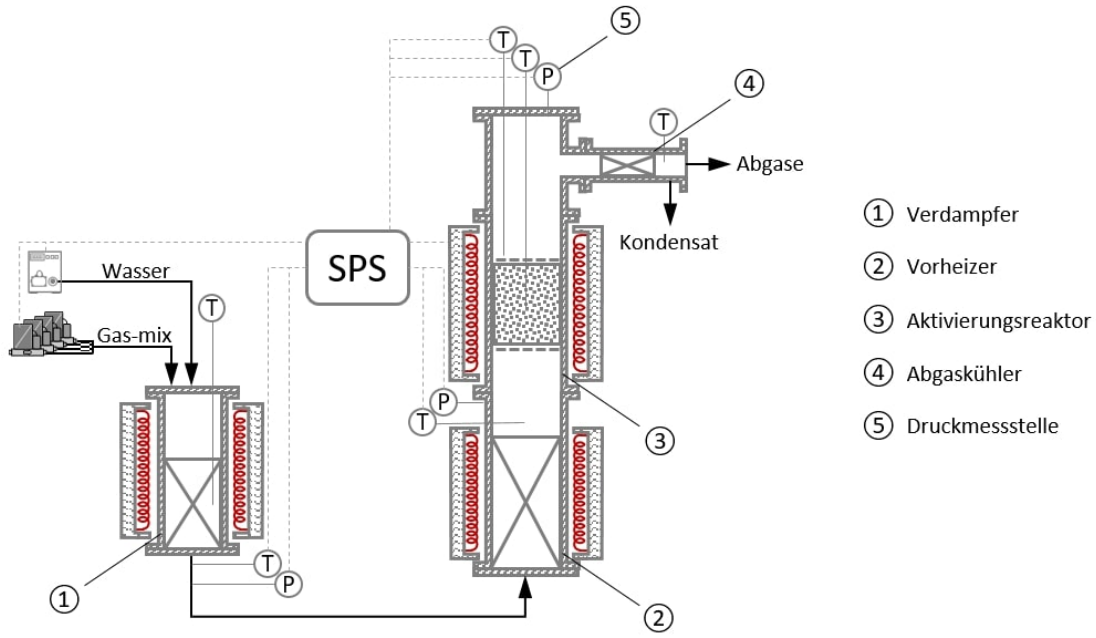


Abbildung 6.9: *Schematische Darstellung des Aktivierungsversuchsstands*

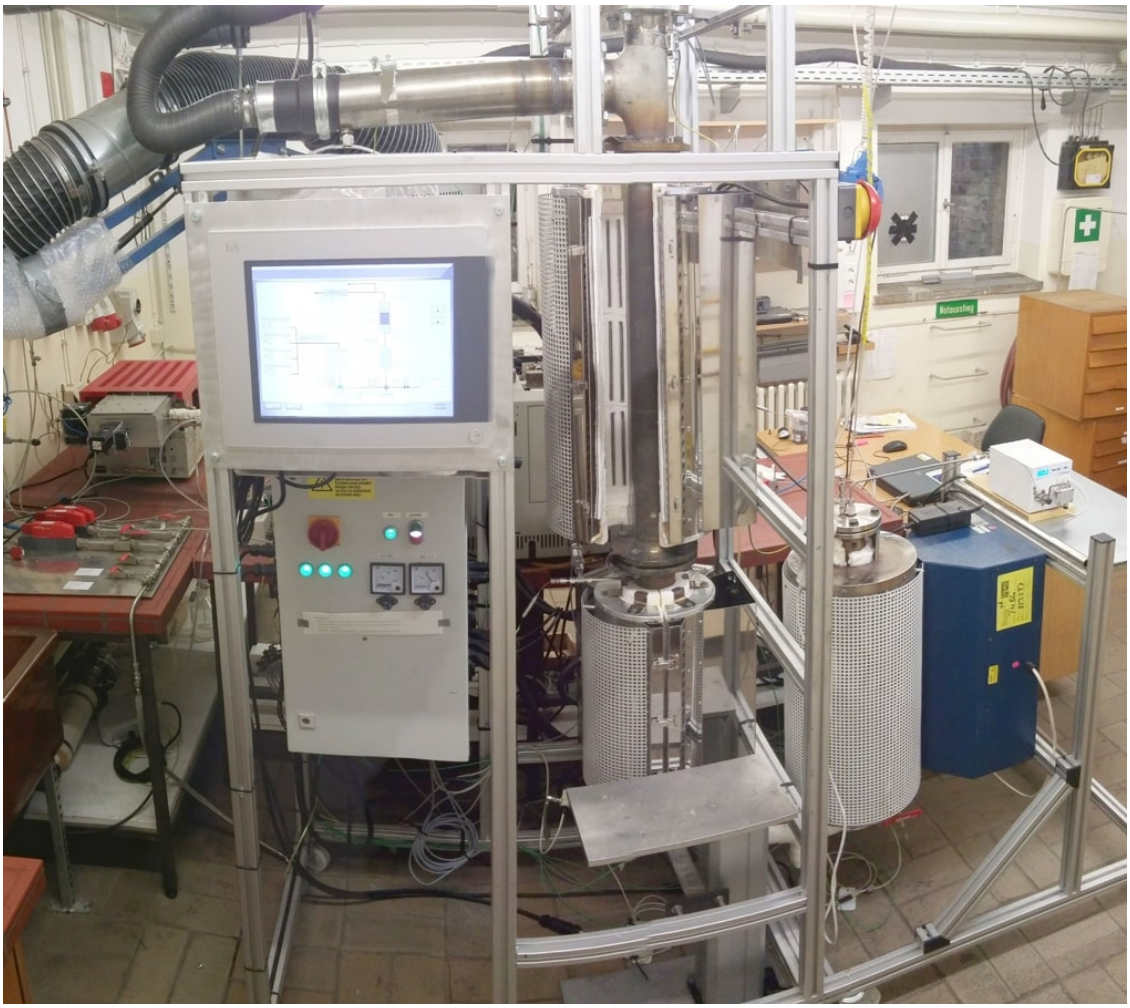


Abbildung 6.10: *Foto des Aktivierungsversuchsstands*

Tabelle 6.2: *Übersicht der hergestellten Aktivkohlen (Werte auf Trockenbasis)*

Bezeichnung	Vorprodukt	Vergasungsmittel [Vol.%]	Massenverlust [wt%]	Fix-C-Abbrand [wt%]
NN00	Pyr.K	100% N_2	24	1
WD12	Pyr.K	20% Wasserdampf + 80% N_2	32	12
WD32	Pyr.K	20% Wasserdampf + 80% N_2	48	32
WD47	Pyr.K	20% Wasserdampf + 80% N_2	59	47
WD55	Pyr.K	20% Wasserdampf + 80% N_2	65	55
WD75	Pyr.K	20% Wasserdampf + 80% N_2	80	75
KD12	Pyr.K	100% CO_2	32	12
KD46	Pyr.K	100% CO_2	58	46
KD56	Pyr.K	100% CO_2	65	56
KD63	Pyr.K	100% CO_2	70	63
WK52	Pyr.K	(1.Phase: 20% Dampf + 80% N_2 / 2.Phase: 100% CO_2)	62	52
WK74	Pyr.K		79	74
MIX60	Pyr.K	20% Wasserdampf + 80% CO_2	69	60
CBlu_WD52	CBlu	30% Wasserdampf + 70% N_2	57	52
WD-WSV-KD54	WD-WSV	100% CO_2	53	54

Wirbelschichtvergasers (WD-WSV) und das Kohlenstoffmaterial aus dem Concord Blue Verfahren (CBlu) aktiviert (Kapitel 5.3). Tabelle 6.2 gibt einen Überblick der Aktivierungsexperimente.

Für Aktivierungsexperimente wird der in Kapitel 6.5 beschriebene Versuchsstand genutzt. Der Reaktor wird mit der Siebfraktion 1,4–2,8 mm des Vorprodukts gefüllt, bis die Höhe der Schüttung 40 cm (±1 cm) erreicht. Nach Einbau des Reaktors in den Versuchsstand wird das System mit Stickstoff gespült. Anschließend wird ein definiertes Temperaturprogramm gefahren. Abbildung 6.11 zeigt das Temperaturprogramm am Beispiel eines Aktivierungsexperiments. Das Vorprodukt wird in einer N_2-Atmosphäre (3 L/min) von Raumtemperatur auf 140 °C aufgeheizt und für 30 min getrocknet. Anschließend wird die Temperatur auf 900 °C erhöht und für 20 min konstant gehalten. Es folgt die Abkühlung des Materials auf die Reaktionstemperatur. Sobald sich die Reaktionstemperatur einstellt, wird die Stickstoff-Zuführung abgedreht und das Vergasungsmittel dem System zugeführt. Während der Aktivierungsphase wird in regelmäßigen Abständen das Temperaturprofil des Festbetts (durch Verschieben des zentrischen Thermoelements) sowie die Schütthöhe (durch Verschieben des exzentrischen Thermoelements) gemessen und aufgezeichnet. Diese Positionsänderung der Thermoelemente führt bei jeder Temperaturprofil-Messung zu einem Ausschlag in der Temperaturaufzeichnung. Das Thermoelement wird nach Aufnahme des Temperaturprofils an die ursprüngliche Position zurückgeführt. Nach Ablauf der vorgesehenen Aktivierungsdauer zum Erreichen des gewünschten Abbrands werden die Öfen und Begleitheizungen abgeschaltet sowie die Vergasungsmittel-Zufuhr abgedreht und das System unter Stickstoff (5 L/min) heruntergekühlt. Der abgekühlte Reaktor wird schließlich ausgebaut und jeweils eine Probe vom oberen und unteren Teil der Schüttung für die Gassorptionsanalyse entnommen (Bezeichnung TOP bzw. BOTTOM).

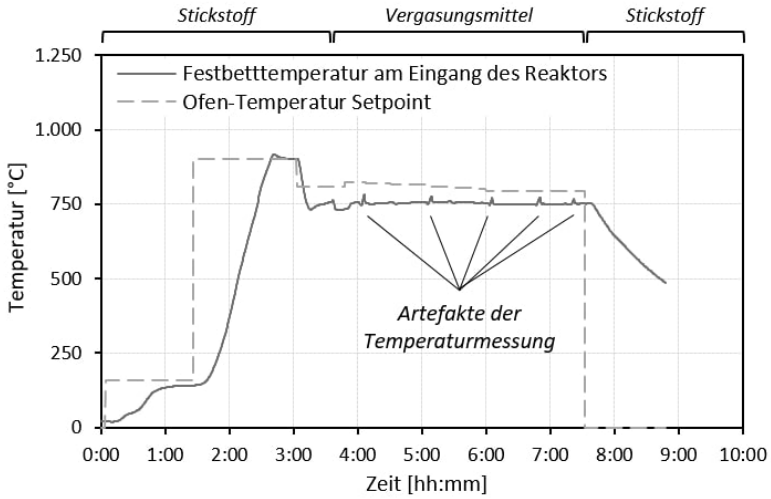


Abbildung 6.11: *Temperaturprogramm des Experimentes zur Herstellung der Probe WD55*

Eine weitere Probe des Produktes wird für die Immediat- und Elementaranalyse entnommen. Der verbleibende Teil der Aktivkohle wird in verschlossenen Behälter für Adsorptionsexperimente aufbewahrt (Kapitel 7).

6.7 Ergebnisse und Diskussion

6.7.1 Massenverlust und Abbrand bei der Aktivierung

Der Einfluss des Abbrands auf die Porenstruktur der Aktivkohlen wird durch Aktivierungsexperimente mit gleichen Randbedingungen bei steigender Aktivierungsdauer untersucht. Der Massenverlust des Kohlenstoffmaterials als Funktion der Aktivierungsdauer mit Wasserdampf (WD) bzw. Kohlenstoffdioxid (KD) als Vergasungsmittel ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Bei steigender Aktivierungsdauer nimmt der Abbrand linear zu. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Reaktionsrate in beiden Versuchsreihen konstant ist. Da bei gleicher Temperatur die Reaktionsrate der KD-Versuchsreihe niedriger als die Reaktionsrate der WD-Versuchsreihe ist, wird die Aktivierungsdauer so gewählt, dass der prozentuale Abbrand der zwei Messreihen vergleichbar bleibt.

Nach jedem Experiment wird das Produkt aus dem Reaktor entnommen, gewogen und die Ausbeute bestimmt. Anschließend wird das Produkt gesiebt und nur die Fraktion 1,4–2,8 mm für weitere Experimente sowie für die Analysen verwendet. Tabelle 6.3 stellt die Ergebnisse von Immediatanalysen der Pyrolysekohle (Pyr.K), der ausgeheizten Pyrolysekohle (NN00) und Aktivkohlen der beiden Versuchsreihen dar.

Die Pyrolysekohle (Pyr.K) besitzt ca. 25 wt% flüchtige Bestandteile. Die ausgeheizte Pyrolysekohle (NN00) weist nur ca. 2 wt% flüchtige Bestandteile auf. Das Ausheizen der Pyrolysekohle führt zu einem Gesamt-Massenverlust von ca. 24 wt%. Dieser Massenverlust ist hauptsächlich auf die Entweichung der flüchtigen Bestandteile zurückzuführen, während bei den eigentlichen Aktivierungsexperimenten der Massenverlust vollständig auf dem Abbrand des gebundenen Kohlenstoffs basiert. Bei

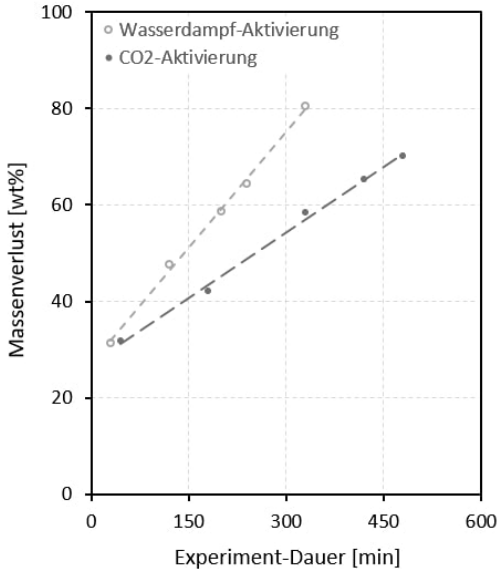


Abbildung 6.12: *Massenverlust der ausgeheizten Pyrolysekohle (NN00) durch Aktivierung bei steigender Aktivierungsdauer*

steigender Aktivierungsdauer nimmt der Abbrand des gebundenen Kohlenstoffs (Fix-C-Abbrand) linear zu. Abbildung 6.13 veranschaulicht dies durch die Normierung der Ergebnisse auf 100 g des Vorprodukts (Pyrolysekohle).

Tabelle 6.3: *Übersicht der Immediatanalysen der untersuchten Proben bei den Aktivierungsexperimenten (Werte auf Trockenbasis)*

Wasserdampf-Aktivierung

Bezeichnung	Flüchtige [wt%]	Asche [wt%]	Fix-C [wt%]	Ausbeute [wt%]	auf 100 g Pyr.K normierte Zusammensetzung [g]			
					Gesamtmasse	Flüchtige	Asche	Fix-C
Pyr.K	25,2	2,0	72,8	N/A	100,0	25,2	2,0	72,8
NN00	2,4	2,7	94,9	76,2	76,2	1,9	2,0	72,3
WD12	2,5	2,9	94,6	68,6	68,6	1,7	2,0	64,9
WD32	1,9	3,2	94,9	52,3	52,3	1,0	1,7	49,6
WD47	2,6	3,6	93,8	41,3	41,3	1,0	1,5	38,8
WD55	2,5	4,2	93,3	35,5	35,5	0,9	1,5	33,1
WD75	2,8	4,6	92,6	19,5	19,5	0,5	0,9	18,1

CO_2-Aktivierung

Bezeichnung	Flüchtige [wt%]	Asche [wt%]	Fix-C [wt%]	Ausbeute [wt%]	auf 100 g Pyr.K normierte Zusammensetzung [g]			
					Gesamtmasse	Flüchtige	Asche	Fix-C
Pyr.K	25,2	2,0	72,8	N/A	100,0	25,2	2,0	72,8
NN00	2,4	2,7	94,9	76,2	76,2	1,9	2,0	72,3
KD12	3,1	3,0	93,9	68,3	68,3	2,2	2,0	64,1
KD46	3,5	3,2	93,3	41,7	41,7	1,5	1,3	38,9
KD56	3,5	3,2	93,3	34,7	34,7	1,2	1,1	32,4
KD63	4,3	4,0	91,7	29,8	29,8	1,3	1,2	27,3

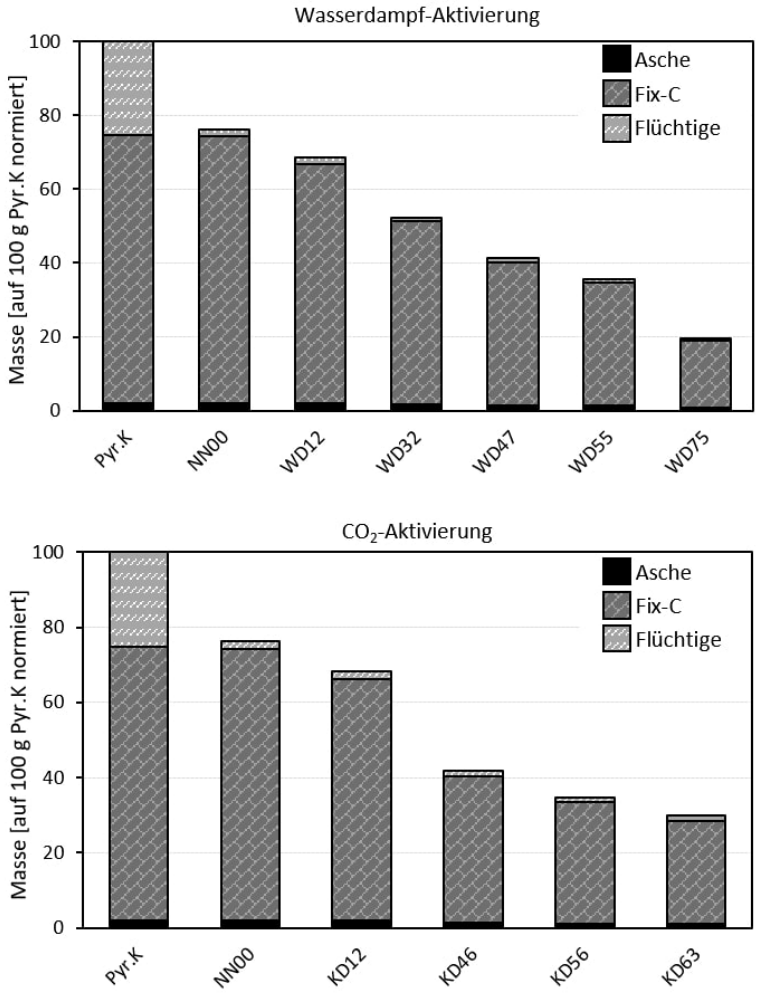


Abbildung 6.13: *Zusammensetzung des Produkts bei fortlaufender Aktivierung mit Wasserdampf (oben) bzw. Kohlendioxid (unten), auf 100 g trockenem Vorprodukt normiert*

Den Daten ist zu entnehmen, dass zwar der prozentuale Asche-Anteil in der Aktivkohle bei steigendem Abbrand steigt, die absolute Asche-Masse beim Aktivieren jedoch fortlaufend abnimmt. So entsteht nach einer Veraschung von z. B. WD75 weniger Asche als im Vorprodukt (Pyr.K) vorhanden ist (0,9 g Asche pro 100 g aktiviertem Pyr.K im Vergleich zu 2,0 g Asche in 100 g Pyr.K). Dieses Phänomen ist neben normalen Schwankungen in der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials (Holzhackschnitzel und dessen Pyrolysekohle) auch auf die Art der Probenahme bzw. der Probenvorbereitung zurückzuführen. Durch die Siebung wird der aschereiche Abrieb der Partikeloberfläche sowie die stark abgebrannten (und somit geschrumpften), mineralreichen Partikel von der Probe getrennt und enden im Feinanteil (Unterkorn). Dies führt zur Unterschätzung des Ascheanteils in der Immediatanalyse des Produkts. Bei stärker aktivierten Proben fällt dieser Effekt stärker ins Gewicht.

6.7.2 Einfluss der Aktivierung auf die Partikeloberfläche

Abbildung 6.14 zeigt die Entwicklung der Proben-Oberfläche bei steigendem Abbrand. Die BET-Obefläche ist mit der Multipoint-BET-Methode und die externe Oberfläche

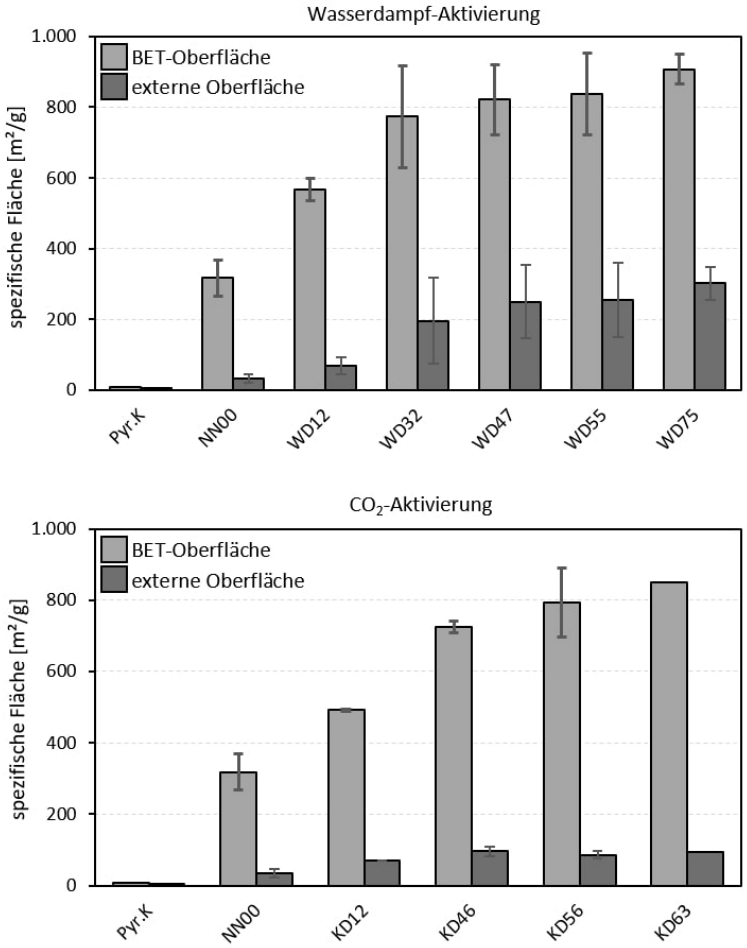


Abbildung 6.14: *Entwicklung der BET- und externen Oberfläche pro Gramm Aktivkohle bei fortlaufender Aktivierung mit Wasserdampf bzw. Kohlendioxid*

mit der α_s-Methode bestimmt worden. Es ist zu beobachten, dass sowohl die BET- als auch die externe Oberfläche durch das Ausheizen der Pyrolysekohle und anschließend durch die fortschreitende Aktivierung zunimmt. Bei der Wasserdampf-Aktivierung ist die Steigung der BET-Oberfläche ab einem Abbrand von 12 wt% fast ausschließlich auf die Zunahme der externen Oberfläche (Oberfläche von breiten Mesoporen und Makroporen) zurückzuführen, während bei der CO_2-Aktivierung die BET-Oberfläche unabhängig von der externe-Oberfläche steigt. Diese Ergebnisse entsprechen den Beobachtungen der Einzelkorn-Aktivierungsexperimente aus Kapitel 6.4. Dort wird bei einer Wasserdampfaktivierung ab 11 wt% Abbrand die Entstehung von Makroporen an der Partikeloberfläche beobachtet, während bei CO_2-aktivierten Partikeln die Bildung der Makroporen besonders bei niedrigem Abbrand nicht deutlich zu erkennen ist.

Die Säulen in Abbildung 6.14 und den weiteren Diagrammen in diesem Kapitel geben den Mittelwert aus der Analyse der TOP- und BOTTOM-Proben wieder (Proben der oberen bzw. unteren Schicht der Schüttung). Die Enden der schmalen Balken auf jeder Säule stellen das konkrete Analyseergebnis der jeweiligen TOP- und BOTTOM-Proben dar. Eine Ausnahme bildet die Probe KD63, bei der nur eine TOP Probe entnommen wurde.

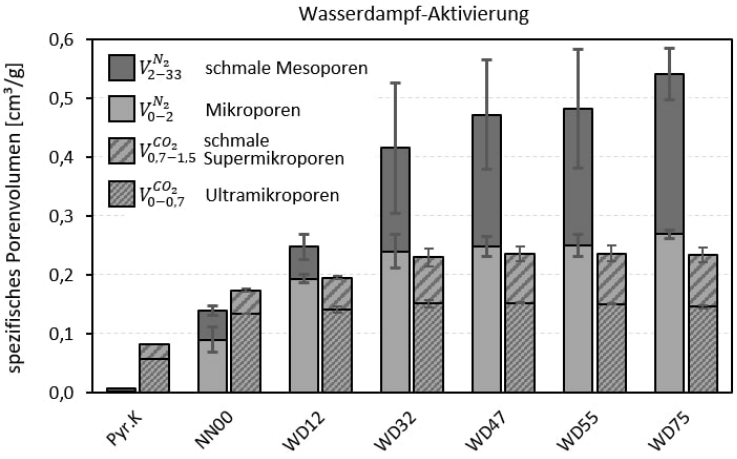


Abbildung 6.15: *Entwicklung des Porenvolumens bei fortlaufender Aktivierung mit Wasserdampf. Basierend auf der Auswertung der N_2-Isotherme mit QSDFT und der CO_2-Isotherme mit NLDFT*

6.7.3 Einfluss der Aktivierung auf das Porenvolumen

Das Porenvolumen der Proben wird mit der DFT-Methode bestimmt, wobei neben der N_2-Isotherme auch die CO_2-Isotherme verwendet wird. Mit den CO_2-Isothermen wird das Volumen der Ultramikroporen ($V_{0-0,7}^{\mathrm{CO_2}}$) und den Supermikroporen mit Porendurchmesser bis 1,5 nm ($V_{0,7-1,5}^{\mathrm{CO_2}}$) bestimmt. Zusammen ergibt sich so das Volumen der Mikroporen mit Porendurchmesser bis 1,5 nm ($V_{0-1,5}^{\mathrm{CO_2}}$). Mithilfe der N_2-Isothermen wird das Gesamtvolumen der Mikroporen mit Porendurchmesser bis 2 nm ($V_{0-2}^{\mathrm{N_2}}$) bestimmt. In der Abwesenheit von Diffusionshemmungen bei der N_2-Adsorption kann die Differenz von ($V_{0-2}^{\mathrm{N_2}}$) und ($V_{0-1,5}^{\mathrm{CO_2}}$) ein Hinweis auf das Volumen der Poren mit einem Durchmesser zwischen 1,5 und 2 nm sein.

Wie bereits in Kapitel 2.3 erwähnt, können die Mikroporen der Pyrolysekohle durch Teere und andere Zersetzungsprodukte der Pyrolyse (ungeordnetem Kohlenstoffmaterial) gefüllt oder die Poreneingänge verengt sein. Unter diesen Umständen können die diffusionslimitierten N_2-Moleküle bei einer Stickstoff-Adsorptionsmessung bei 77 K nicht alle Mikroporen erreichen, die die CO_2-Moleküle bei deutlich höheren Messtemperaturen der CO_2-Adsorptionsmessung erreichen können. Dies führt zu einer deutlichen Unterschätzung des Mikroporenvolumens bei Auswertung der N_2-Isotherme von nicht bzw. gering aktiviertem Material. Bei sukzessiver Entfernung dieser Hindernisse durch Ausheizen der Pyrolysekohle (d. h. Entfernung von flüchtigen Bestandteilen) bzw. Aktivierung der Pyrolysekohle (d. h. Vergasung der Ablagerungen) werden diese Hindernisse beseitigt und die N_2-Moleküle können das gleiche Porenvolumen wie die CO_2-Moleküle erreichen.

Für die Versuchsreihe mit Wasserdampf-Aktivierung stellt Abbildung 6.15 die mithilfe der DFT-Methoden ermittelten Porenvolumen gegenüber (N_2-Isotherme mit QSDFT und CO_2-Isotherme mit NLDFT ausgewertet).

Angesichts des oben beschriebenen Phänomens werden die Messergebnisse der Pyrolysekohle (Pyr.K) und der ausgeheizten Pyrolysekohle (NN00) anhand der CO_2-Adsorptionsmessungen (schraffierten Säulen) diskutiert. Der Ausheizprozess der Pyrolysekohle geht mit Entweichen der flüchtigen Bestandteile und Zunahme des

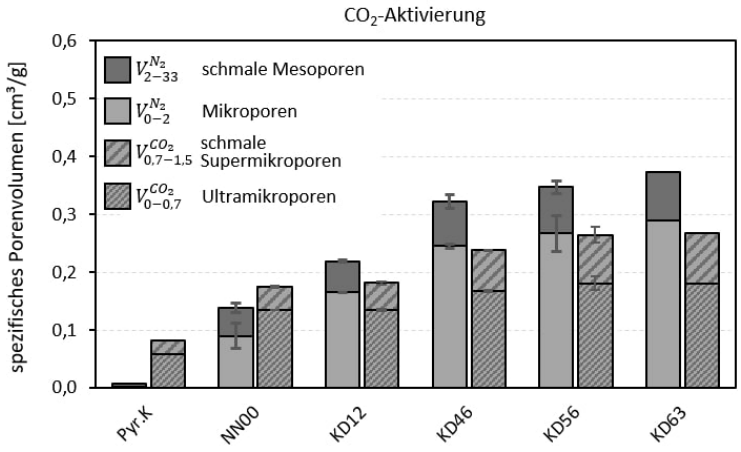


Abbildung 6.16: *Entwicklung des Porenvolumens bei fortlaufender Aktivierung mit Kohlenstoffdioxid. Basierend auf der Auswertung der N_2-Isotherme mit QSDFT und der CO_2-Isotherme mit NLDFT*

Kohlenstoffanteils in der Partikel-Struktur einher. Die starke Zunahme des Ultra- und Supermikroporenvolumens in diesem Prozessschritt (Anstieg der schraffierten Säule von Pyr.K zu NN00) kann durch die Entstehung von Poren nach dem „quasi-percolation Modell“ von Kercher et al. [30] erklärt werden. Hierbei entstehen durch Einlagerung von Defekten in wachsenden hochverdichteten Mikro-Graphen-Schichten Hohlräume im Nanometerbereich.

Bereits bei geringer Aktivierung (ab 12 wt% Fix-C Abbrand) gleichen sich die gemessenen Porenvolumen aus der N_2- und CO_2-Adsorptionsmessung an (hellgraue und schraffierte Säule ab WD12 bzw. KD12). Dieses Phänomen deutet auf das Entfallen der Poren-Eingangsrestriktionen durch den Abbrand. Für die Interpretation dieser Ergebnisse können die Daten beider Adsorptionsmessungen herangezogen werden. Bei einem Abbrand des gebundenen Kohlenstoffs im niedrigen bis mittlerem Maß (WD12 bis WD55) ist ein Anstieg des Mikroporen- und Mesoporenvolumens zu beobachten. Das Mikroporenvolumen übersteigt dabei das summierte Porenvolumen der Ultramikroporen und den schmalen Supermikroporen (hellgraue Säule verglichen mit fein- plus grob-schraffierte Säule). Dies ist ein Hinweis auf eine Porenerweiterung hin zu breiteren Supermikroporen. Diese Porenerweiterung zu größeren Supermikroporen kann mit den durchgeführten CO_2-Adsorptionsmessungen nicht erfasst werden. Die Porenerweiterung kann auch den Anstieg des Mesoporenvolumens erklären. Dieser Anstieg entspricht dem Verlauf der gemessenen externen Oberfläche der Proben in Abbildung 6.14. Bei hohem Abbrand (WD75) liegt weniger Kohlenstoffmaterial vor und führt dazu, dass die Neuentstehung von Ultramikroporen abnimmt. Der ungehindert fortdauernde Porenerweiterungsprozess führt dabei zum steigenden Anteil der Supermikroporen am Gesamtmikroporenvolumen der Proben.

Für die Versuchsreihe mit CO_2-Aktivierung stellt Abbildung 6.16 die mithilfe der DFT-Methoden ermittelten Porenvolumen gegenüber (N_2-Isotherme mit QSDFT und CO_2-Isotherme mit NLDFT ausgewertet).

Bei einem Abbrand des gebundenen Kohlenstoffs im niedrigen bis mittlerem Maß mit CO_2 als Vergasungsmittel (KD12 bis KD56) ist ein stetiger Anstieg des Mikro-

porenvolumens zu beobachten, wobei der Volumenanstieg sowohl auf die Zunahme des Ultramikroporenvolumens als auch des Volumens der schmalen Supermikroporen zurückzuführen ist (fein bzw. grob schraffierte Säulen). Erst bei hohem Abbrand (KD63) ist eine Zunahme der breiten Supermikroporen zu beobachten (hellgraue Säule verglichen mit fein- plus grob-schraffierte Säule). Die Daten zeigen keinen großen Effekt der CO_2-Aktivierung auf das Mesoporenvolumen der Proben. Dies entspricht auch dem Verlauf der gemessenen externen Oberfläche dieser Proben.

Basierend auf den Ergebnissen der Versuchsreihen mit Wasserdampf- und CO_2-Aktivierung wird eine konsekutive Aktivierung des Kohlenstoffmaterials mit beiden Vergasungsmitteln (erst Wasserdampf, dann CO_2) sowie die Aktivierung mit einem Gasgemisch untersucht. Die Wasserdampf-Aktivierungsphase der Experimente WK52 und WK74 beträgt 100 min gefolgt von 90 min bzw. 180 min CO_2-Aktivierung. Die Probe MIX60 wird für 110 min mit einem Wasserdampf-CO_2-Gasgemisch aktiviert. Abbildung 6.17 zeigt die Porenvolumenverteilung dieser Aktivkohlen. Die Aktivkohle WD32 (120 min Wasserdampf-Aktivierung) dient für diese Experimente als Referenzmaterial. Der Vergleich von WK52 mit WD32 zeigt, dass eine 90-minütige CO_2-Aktivierung im Anschluss der Wasserdampf-Aktivierung zwar zum Abbrand des gebundenen Kohlenstoffs führt, jedoch das Mikroporen- und Mesoporenvolumen sich kaum ändert. Die weiterführende CO_2-Aktivierung bei WK74 führt zur Steigerung des Mikroporenvolumens, wobei Ultra- und Supermikroporen zu gleichen Teilen dazu beitragen. Das Porenvolumen der schmalen Mesoporen ändert sich hingegen kaum. Ein weiterer Effekt, der durch die CO_2-Aktivierung im Anschluss einer Wasserdampfaktivierung beobachtet werden kann, ist die Angleichung der Porenvolumen der TOP- und BOTTOM-Proben. Durch den niedrigen Wasserdampfanteil im Aktivierungsgas (20 Vol.%) und der Entstehung und Anreicherung des Reaktion-Inhibierenden Wasserstoffs entlang der Schüttung entsteht ein deutlicher Unterschied zwischen der Aktivkohle der oberen und unteren Schicht in Wasserdampf-Aktivierten Proben. Dieser Unterschied beschränkt sich auf die Mesoporen und Makroporen der Aktivkohle. Eine anschließende Aktivierungsreaktion mit CO_2 führt zur Vergleichmäßigung der Porenstruktur entlang der Schüttung. Die gleichzeitige Aktivierung mit Wasserdampf und CO_2 bei der MIX60-Probe führt zur Abnahme des Mikroporenvolumens und starker Zunahme des Mesoporenvolumens.

In Abbildung 6.18 sind die Ergebnisse der Referenz-Aktivkohle sowie der Kohlenstoffmaterialien aus Biomassevergaser dargestellt. Das Kohlenstoffmaterial aus dem Concord Blue Vergasungsverfahren zeigt ein relativ niedriges Mikroporenvolumen basierend auf der CO_2-Sorptionsisotherme (schraffierte Säule). Auch mit der N_2-Sorptionsmessung ist ein Mikroporenvolumen zu messen, dieses liegt jedoch unterhalb des aus der CO_2-Isotherme berechneten Werts. Das Phänomen kann auf blockierte Poren wie im Fall der NN00-Probe zurückgeführt werden. Eine Aktivierung mit Wasserdampf bis zu mittlerem Abbrand (52 wt% des gebundenen Kohlenstoffs der CBlu-Probe) führt zu einem starken Anstieg des Mikroporen- und Mesoporenvolumens.

Die aus einem Wirbelschichtvergaser stammenden Kohlenstoffmaterialien, sowohl aus einer Luft-Vergasung (L-WSV) als auch aus einer Vergasung mit Wasserdampf (WD-WSV), zeigen die typische Differenz von $V_{0-2}^{N_2}$ und $V_{0-1,5}^{CO_2}$ beim Vorhandensein feiner Mikroporen und Diffusionslimitierung der N_2-Moleküle während der Gasadsorptions-

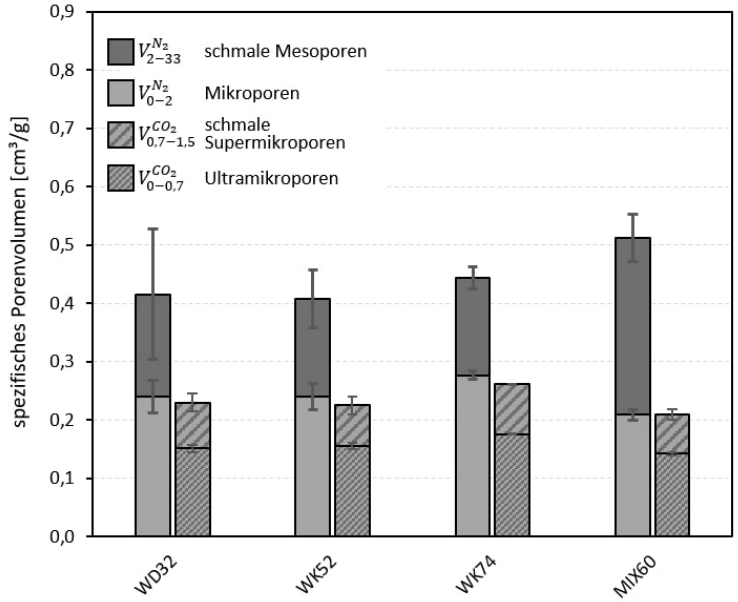


Abbildung 6.17: *Porenvolumenverteilung bei konsekutiver Aktivierung mit Wasserdampf und Kohlendioxid bzw. mit einer Mischung dieser Gase. Basierend auf Auswertung der N_2-Isotherme mit QSDFT und der CO_2-Isotherme mit NLDFT (WD32 aus reiner Dampf-Aktivierung als Vergleich)*

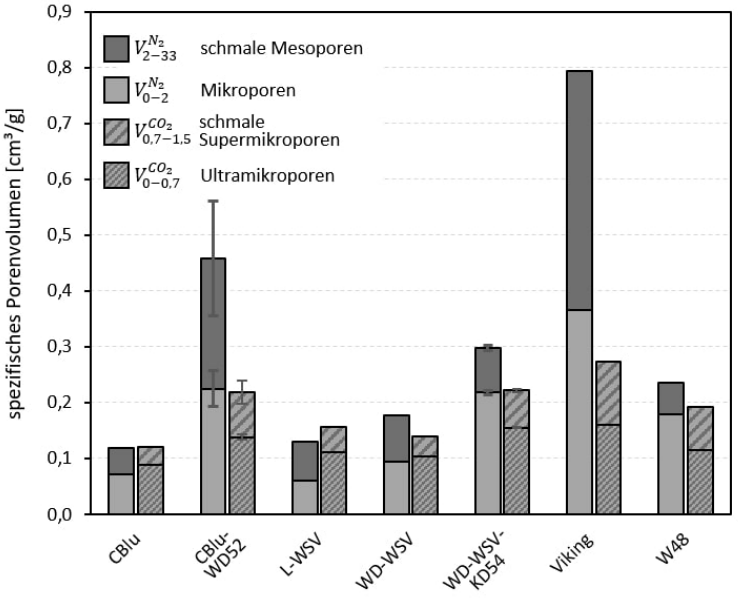


Abbildung 6.18: *Porenvolumenverteilung bei einer kommerziellen Aktivkohle (W48) sowie der Kohlenstoffmaterialien aus Biomassevergaser (CBlu, WSV, Viking). Basierend auf Auswertung der N_2-Isotherme mit QSDFT und der CO_2-Isotherme mit NLDFT*

messung. Die CO_2-Aktivierung des WD-WSV Kohlenstoffmaterials bis zum Abbrand von 54 wt% des enthaltenen gebundenen Kohlenstoffs (WD-WSV-KD54) zeigt neben der Angleichung von $V_{0-2}^{N_2}$ und $V_{0-1,5}^{CO_2}$ infolge der Porenerweiterung einen Anstieg des Ultra- und Supermikroporenvolumens. Da das Ausmaß des Fix-C-Abbrands während der Wirbelschicht-Vergasung nicht bekannt ist, kann der Gesamtabbrand des gebundenen Kohlenstoffs von WD-WSV-KD54 nicht ermittelt werden.

Das Kohlenstoffmaterial aus dem Viking-Vergaser zeichnet sich durch ein sehr hohes Gesamtporenvolumen aus. Abweichend von allen anderen in dieser Arbeit untersuchten Kohlenstoffmaterialien, hat „Viking“ ein signifikantes Mesoporenvolumen mit breiter Porengrößenverteilung (Abbildung 6.19). Auch das Volumen der breiten Supermikroporen ist relativ hoch, was zu einem hohen $V_{0-2}^{N_2}$ Wert in Vergleich zu $V_{0-1,5}^{CO_2}$ führt.

Bei der Referenz-Aktivkohle (W48) fällt das Mikroporenvolumen basierend auf der N_2-Isotherme niedriger aus als das Ergebnis basierend auf der CO_2-Isotherme. Dieses Phänomen wurde im Rahmen dieser Arbeit nur bei nicht aktiviertem Kohlenstoffmaterial beobachtet und deutet auf eine Aktivierung mit sehr niedrigem Abbrand hin. Diese Erkenntnis deckt sich mit den Ergebnissen der REM-Aufnahmen.

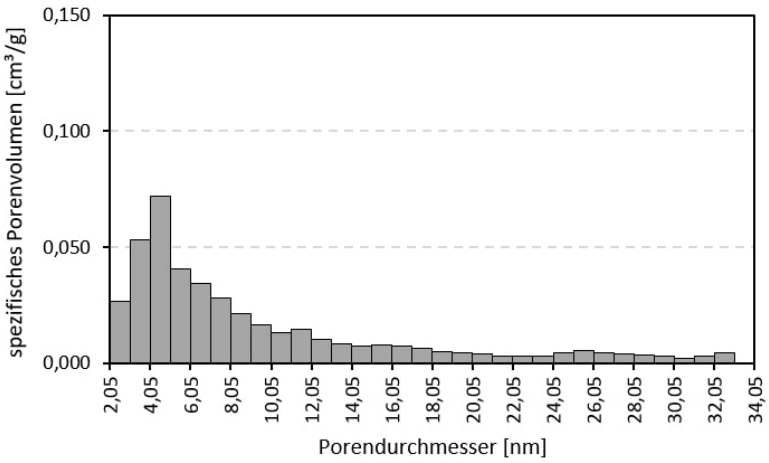


Abbildung 6.19: *Porenvolumenverteilung der Mikroporen von „Viking“ basierend auf Auswertung der N_2-Isotherme mit QSDFT*

Kapitel 7

Adsorptionsexperimente

7.1 Adsorptionsversuchsstand

Der Adsorptionsversuchsstand dient zur Aufnahme von Durchbruchskurven und Bestimmung der maximalen Kapazität von Adsorbenzien hinsichtlich VOC- und PAK-Adsorption aus der Gasphase. Hierzu wird in einer Verdampfer-Vorrichtung ein Träger-Gasstrom mit einer definierten Zusammensetzung von aromatischen Kohlenwasserstoffen beladen und über ein Adsorberbett geleitet. Die Konzentration der Gaskomponenten am Ausgang des Adsorbers wird regelmäßig gemessen und aufgezeichnet. Abbildung 7.1 zeigt schematisch den Aufbau des Adsorptionsversuchsstandes. Abbildung 7.2 zeigt ein Bild der Anlage.

In der Verdampfer-Vorrichtung wird ein Modell-Gas erzeugt. Dafür wird zunächst ein Stickstoff-Gasstrom beim Durchströmen einer heißen SiC-Schüttung aufgeheizt. Eine zuvor präparierte Lösung aus Teer-Modellkomponenten wird mit einer Spritzenpumpe (neMESYS 290N, Fa. Cetoni GmbH) pulsationsarm dosiert und in einem T-Stück dem heißen Stickstoff-Gasstrom zugeführt. Der Stickstoff-Vorheizer und das T-Stück befinden sich in einem temperierten GC-Ofen (5890 Series II, Hewlett Packard). Der resultierende beladene Gasstrom wird anschließend zum Adsorptionsreaktor geleitet. Der Adsorptionsreaktor besteht aus einem Edelstahlrohr (ID 36 mm, Material 1.4541), das auf einer Seite mit einer Flanschverbindung versehen und von der anderen Seite durch ein Verbindungsstück auf einen Innendurchmesser von 4 mm reduziert ist. Der Reaktor wird vertikal in einen Ofen (LTF12/38/500, Fa. Lenton) eingehängt. Um das Adsorberbett in den isothermen Bereich des Ofens zu positionieren, wird der untere Teil des Reaktors bis zu der entsprechenden Höhe mit Al_2O_3-Pellets (5 x 5 mm, Fa. Sasol Germany GmbH) gefüllt und das Adsorberbett wird darauf platziert. Ein langes Thermoelement (Typ K) kann von oben zentrisch in den Reaktor eingeschoben werden, sodass es in das Adsorberbett reicht. Durch Längsverschiebung dieses Thermoelements kann das Temperaturprofil des Betts während des Experiments bestimmt werden. Am Ausgang des Reaktors wird das Gas zum Abzug geleitet, wobei die Möglichkeit besteht einen Teilstrom des Gases zur Gasanalytik-Einheit (Kapitel 4.3) zu führen. Mit einem 3-Wege-Hahn kann das beladene Gas über eine Bypass-Leitung am Adsorptionsreaktor vorbeigeleitet werden. So kann das beladene Gas direkt von der Verdampfer-Vorrichtung in die Gasanalytik bzw. in den Abzug geführt werden.

Alle Leitungen des Versuchsstands sind elektrisch beheizt und werden entsprechend der Siedetemperatur der eingesetzten Teer-Modellkomponenten temperiert. Der Adsorptionsversuchsstand verfügt über eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS), die zur Steuerung und Regelung der Heizungen sowie Aufzeichnung und Speicherung der Messdaten dient. Die Spritzenpumpe und die Gasanalytik-Einheit werden über separate Programme der jeweiligen Hersteller gesteuert.

7.2 Teer-Modellkomponenten

Teer ist eine komplexe Mischung aus organischen, weitgehend aromatischen, Kohlenwasserstoffverbindungen. Daher ist es nicht möglich „die“ allgemein gültige Teer-Modellkomponente zu identifizieren. Die letztendlich den Vergaser verlassende Teer-Zusammensetzung ist abhängig vom Vergasertyp und den Reaktionsbedingungen. Abbildung 7.3 zeigt am Beispiel einer Wirbelschicht-Vergasung von Holzspänen den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Teer-Zusammensetzung.

Diese Daten zeigen, dass die Komplexität der Teer-Zusammensetzung abnimmt, d. h. es wird eine geringere Anzahl von Verbindungen nachgewiesen, wenn der Anteil des Sauerstoffs im Vergasungsmittel bzw. die Reaktionstemperatur erhöht wird. Ferner nimmt der Anteil sauerstoffhaltiger Verbindungen im Teer ab und der aromatische Charakter des Teers nimmt zu, was sich in der Zunahme der Konzentrationen von Benzol, Naphthalin und den höheren Ringsystemen widerspiegelt [67]. Dieser Trend steht in guter Übereinstimmung mit Daten, die in anderen Quellen berichtet werden [32, 35]. Kinoshita et al. [32] bestätigen, dass im Temperaturbereich 750–900 °C die Bildung von aromatischen Teerkomponenten ohne Substituentengruppen, z. B. Benzol, Naphthalin, Phenanthren etc. begünstigt wird. Devi et al. [13] beobachteten, dass selbst nach einer starken katalytischen Behandlung mit Dolomit und Olivin bei einer hohen Temperatur (900 °C) Naphthalin einen großen Teil des Gesamtteers ausmacht. Dieser niedrige Umsatz kann darauf zurückzuführen sein, dass Naphthalin eine sehr stabile Verbindung ist, aber auch dass die Zersetzung höherer Teere (höher als Naphthalin) zur Bildung von Naphthalin führt.

Bei der Untersuchung der Teer-Adsorption mithilfe von porösem Kohlenstoffmaterial wird in dieser Arbeit Naphthalin als Teer-Modellkomponente der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) verwendet. Ferner wird Toluol als Vertreter der flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) verwendet. Dabei wird Toluol aufgrund seiner einfachen Struktur, seiner hohen thermischen Stabilität und seiner weniger gefährlichen Natur als Ersatz für Benzol eingesetzt. Zur Erzeugung des Teer-Modellgemisches wird Naphthalin ($> 99{,}0\,\mathrm{Mol\%}$, Fa. Carl Roth GmbH) bei Raumtemperatur in Toluol ($> 99{,}5\,\mathrm{Mol\%}$, Fa. Carl Roth GmbH) gelöst und diese Lösung anschließend in der Verdampfungseinheit des Versuchsstandes vaporisiert. Die höchste relative Konzentration von Naphthalin zu Toluol ist dabei durch die Sättigungsgrenze der Toluol-Naphthalin-Lösung gegeben [77]. Tabelle 7.1 fasst die für diese Arbeit relevanten Eigenschaften dieser Substanzen zusammen.

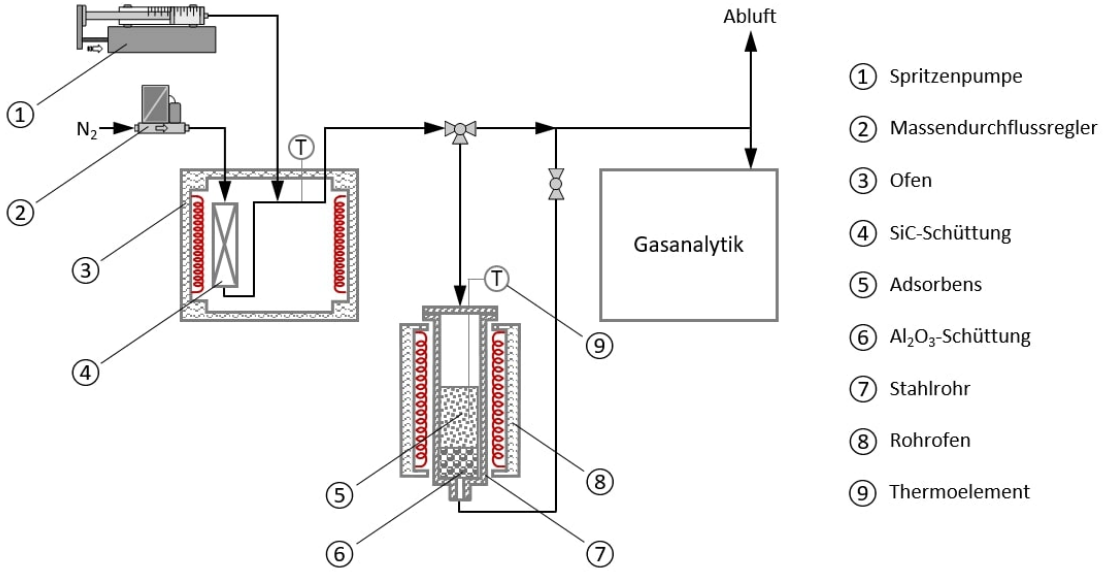


Abbildung 7.1: *Schematische Darstellung des Adsorptionsversuchsstands*

Abbildung 7.2: *Foto des Adsorptionsversuchsstands*

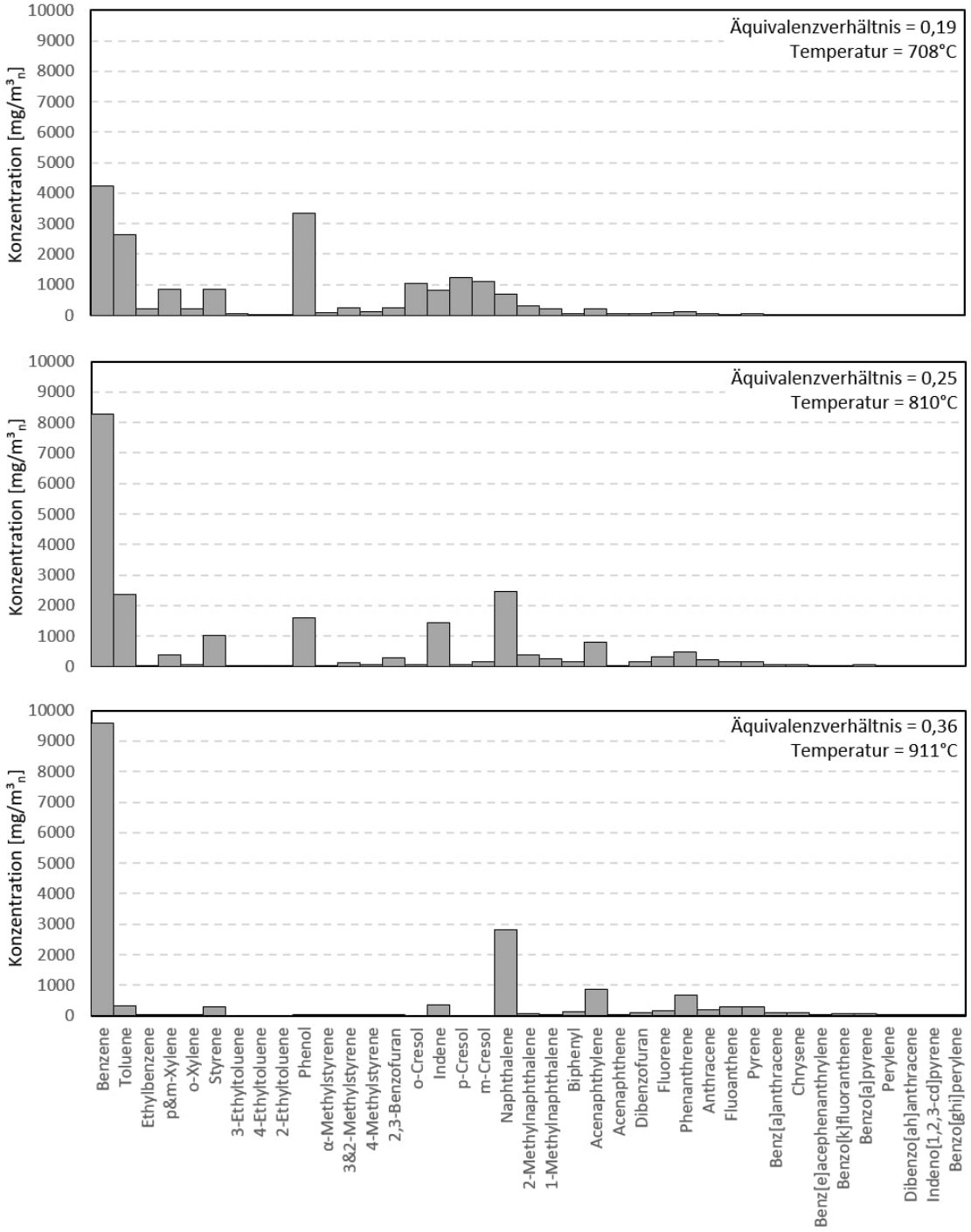
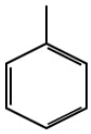
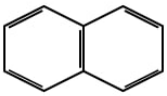


Abbildung 7.3: *Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Teer-Zusammensetzung am Beispiel einer Wirbelschicht-Vergasung von Holzspänen mit Luft [67] (Das Äquivalenzverhältnis ist das Verhältnis des Sauerstoffmassenstroms zum daf-Kraftstoffmassenstrom im Versuch und das Verhältnis des Sauerstoffmassenstroms zum daf-Kraftstoffmassenstrom, das für die stöchiometrische Verbrennung des Kraftstoffs erforderlich wäre.)*

Tabelle 7.1: *Stoffeigenschaften und molekulare Kenngrößen der verwendeten Teer-Modellsubstanzen [85, 44] (* bei normalem Siedepunkt)*

chemische Verbindung	Strukturformel	Siede-punkt T_b [°C]	molare Masse M [g/mol]	molares Volumen* V_m [cm³/mol]	kinetischer Durchmesser σ [nm]
Toluol		110,6	92,14	118,2	0,58
Naphthalin		217,9	128,17	147,6	0,62

7.3 Adsorption von Teer-Modellkomponenten mit aktiviertem Kohlenstoffmaterial

In Experimenten werden die Adsorptionskapazitäten der in Kapitel 5 vorgestellten Kohlenstoffmaterialien und in Kapitel 6.6 beschrieben Aktivkohlen bei 250 °C bestimmt. Dabei werden Toluol und Naphthalin bzw. eine Mischung aus diesen beiden als Adsorptiv verwendet.

Für Adsorptionsexperimente wird der im Kapitel 7.1 beschriebene Adsorptionsversuchsstand genutzt. Am Boden des Adsorptionsreaktors werden 30 g zylindrische Aluminiumoxid-Pellets platziert, die eine ca. 5 cm hohe Auflage für das Adsorptionsbett bilden und den unteren unbeheizten Teil des Reaktors füllen. Hierauf wird eine Schicht Quarzwolle gelegt, die zu einem die Oberfläche der Al_2O_3-Schüttung ebnet und zum anderen das Hindurchfallen kleinerer Partikel der darauf liegenden Schüttung verhindert. Auf der Quarzwolle wird schließlich eine Schüttung aus Aktivkohle-Partikel der Siebfraktion 1,4–2,8 mm platziert. Die Masse der eingefüllten Aktivkohle wird so gewählt, dass es bei allen Experimenten ein 10 cm hohes Adsorptionsbett bildet. Nach Einbau des Reaktors in den Versuchsstand und Platzierung des Thermoelements in der Schüttung wird das System (PAK-Verdampfer, Adsorptionsreaktor, Rohrbegleitheizungen) mit Stickstoff gespült und gleichzeitig aufgeheizt. Während der Aufheizphase wird der Stickstoff durch den Drei-Wege-Hahn über die Bypass-Leitung geführt. Nach Erreichen der Zieltemperatur werden Null-Messungen über die Bypass-Leitung sowie dem Reaktor durchgeführt, um eine Kontamination des Gases aus Rückständen vorheriger Experimente auszuschließen. Anschließend wird die Förderung der Toluol-Naphthalin-Lösung mit der Spritzenpumpe in die Verdampfereinheit gestartet. Die Lösung wird zuvor mit einem definierten Toluol-Naphthalin Verhältnis im Labor hergestellt und bis zur Experiment-Durchführung in einem luftdichten Behälter aufbewahrt. Die Fördermenge der Spritzenpumpe wird so gewählt, dass sich bei Totalverdampfung der dosierten Menge in einem konstanten N_2-Normvolumenstrom von 4,73 L/min, je nach Lösung, eine Toluol-Konzentration von 18 237–18 632 mg_{tol}/m^3_n und eine Naphthalin-Konzentration von 1849–1873 mg_{naph}/m^3_n in der Gasphase einstellt. Bis zum Erreichen eines stabilen Zustandes wird das beladene Gas über die Bypass-Leitung geführt und die Konzentra-

Tabelle 7.2: *Übersicht der Adsorptionsexperimente bei 250°C mit aktiviertem Kohlenstoffmaterial bzw. Referenzmaterial*

Bezeichnung	Adsorptiv	Adsorbens	Adsorbens-Masse [g]	Adsorbens-Schüttung [cm]
Al2O3-T	Toluol	Al2O3	135,0	20,0
Al2O3-TN	Toluol und Naphthalin	Al2O3	129,0	19,0
NN00-TN	Toluol und Naphthalin	NN00	20,1	10,0
WD47-T	Toluol	WD47	11,9	10,0
WD47-TN	Toluol und Naphthalin	WD47	11,2	10,0
WD55-TN	Toluol und Naphthalin	WD55	14,1	10,7
KD46-TN	Toluol und Naphthalin	KD46	14,1	10,3
KD56-TN-1	Toluol und Naphthalin	KD56	12,8	10,0
KD56-TN-2	Toluol und Naphthalin	KD56	13,7	12,2
MIX60-TN	Toluol und Naphthalin	MIX60	11,0	10,2
Silcarbon-TN	Toluol und Naphthalin	W48 (Silcarbon)	22,5	10,0

Tabelle 7.3: *Übersicht der Adsorptionsexperimente bei 250°C mit kohlenstoffhaltigem Material aus Biomassevergaser*

Bezeichnung	Adsorptiv	Adsorbens	Adsorbens-Masse [g]	Adsorbens-Schüttung [cm]
WD-WSV-TN	Toluol und Naphthalin	WD-WSV	6,6	10,3
WD-WSV-KD54-TN	Toluol und Naphthalin	WD-WSV-KD54	6,9	10,0
Viking-T	Toluol	Viking	14,0	20,0
Viking-TN-1	Toluol und Naphthalin	Viking	14,0	20,0
Viking-TN-2	Toluol und Naphthalin	Viking	8,0	10,0

tionsänderung in der Gasanalytik-Einheit überwacht. Nach Erreichung eines stabilen FID-Signal-Niveaus wird eine GC-Analysesequenz (10 Gasanalysen) aufgezeichnet. Der Mittelwert dieser Messwerte dient zur Kalibrierung des FID-Signals. Anschließend wird das beladene Gas durch den Drei-Wege-Hahn zum Adsorptionsreaktor geleitet und die Zusammensetzung des Gases am Reaktorausgang durch fortlaufenden GC-Messungen bestimmt. Nach Durchbruch beider Komponenten durch das Adsorberbett, wenn das FID-Signal der Messungen am Reaktorausgang das Niveau des FID-Signals der Bypass-Messungen erreicht, wird der Drei-Wege-Hahn nochmals umgeschaltet und eine weitere Bypass-Messung zur Nachprüfung der Kalibrierung durchgeführt. Anschließend wird die Spritzenpumpe gestoppt, das System über die Bypass-Leitung so lange mit Stickstoff gespült, bis keine Modellkomponenten mehr im GC detektiert werden und schließlich die Heizungen ausgeschaltet. Alle Messwerte werden mit der in Kapitel 4.3 beschriebenen Methode ausgewertet. Tabelle 7.2 gibt einen Überblick der durchgeführten Adsorptionsexperimente mit den im Rahmen dieser Arbeit produzierten kohlenstoffhaltigen Adsorbenzien.

Um die Eignung des Kohlenstoffmaterials aus Biomassevergasern zur Adsorption von

Teer-Modellsubstanzen zu untersuchen, werden einige der in Kapitel 5.3 beschriebenen Materialien in Adsorptionsexperimenten eingesetzt. Ferner wird der Einfluss einer weiterführenden Aktivierung des Kohlenstoffmaterials aus Biomassevergasern untersucht. Tabelle 7.3 gibt einen Überblick dieser Adsorptionsexperimente.

7.4 Ergebnisse und Diskussion

7.4.1 Einfluss der Porenstruktur auf die Adsorptionskapazität

Um den Einfluss der Aktivkohle-Porenstruktur auf die Adsorption von Teer-Modellsubstanzen zu untersuchen, wird die Adsorptionskapazität der zuvor erzeugten Aktivkohlen hinsichtlich Toluol und Naphthalin in Adsorptionsexperimenten gemessen. Ferner wird die Adsorptionskapazität von Kohlenstoffmaterial aus Biomassevergaser gemessen und ihre Eignung als Adsorbens für die genannten Substanzen im Vergleich zur Aktivkohle bewertet. Tabelle 7.4 gibt einen Überblick der ermittelten Gleichgewicht-Adsorptionskapazitäten der untersuchten Materialien für Toluol und Naphthalin bei 250 °C (fortan kurz Adsorptionskapazität). Die Bezeichnung der Experimente stellt sich aus der Bezeichnung des eingesetzten Adsorptionsmittels und einem Kürzel für das verwendeten Adsorptivs zusammen. Dabei steht „T“ für reines Toluol und „TN“ für ein Toluol-Naphthalin-Gemisch. Bei einer Wiederholung der Experimente wird die Bezeichnung zusätzlich nummeriert.

Die Adsorptionskapazität von Al_2O_3, das Material des Adsorber-Stützbetts, ist im Vorfeld der Untersuchungen gemessen worden. Wegen der niedrigen Adsorptionskapazität und dem raschen Durchbruch der Komponenten ist in diesem Experiment eine größere Menge Aluminiumoxid eingesetzt worden. Bei allen darauf folgenden Experimenten, mit Kohlenstoffmaterial als Adsorbens, wird ein 5 cm hohes (30 g) Stützbett mit Aluminiumoxid eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Experimente in Tabelle 7.4 sind um die Adsorptionskapazität des Al_2O_3-Stützbetts korrigiert.

Beim Adsorptionsexperiment mit der Probe W48, der Silcarbon-Aktivkohle, ist der Toluol-Durchbruch in das Zeitfenster der Software-Reinitialisierung zwischen zwei aufeinanderfolgenden Analyse-Sequenzen gefallen. Eine Messlücke von mehreren Minuten bei der kurzen Adsorptionsdauer von Toluol hat einen großen Einfluss auf die Durchbruchskurve. Aus diesem Grund kann die Toluol-Adsorptionskapazität dieser Probe nicht mit einer zufriedenstellenden Genauigkeit über die Integration der Durchbruchskurve berechnet werden. Bei allen anderen Experimenten liegt diese softwarebedingte Messlücke in der Adsorptionsphase vor dem Durchbruch bzw. in der Phase nach Erreichen des Gleichgewichtes, sodass es keinen Einfluss auf die Kurvenanpassung oder Integration hat.

Um die Zunahme der Adsorptionskapazität der Pyrolysekohle infolge einer Aktivierung zu untersuchen, wird zuerst die Adsorptionskapazität von NN00 (ausgeheizte Pyrolysekohle) bestimmt. Die ausgeheizte Pyrolysekohle zeigt eine relativ niedrige Adsorptionskapazität. Dies kann unter anderem auf die Blockierung von Porenzugängen durch Sekundärkoksbildung während der Pyrolyse zurückgeführt werden (siehe

Tabelle 7.4: *Übersicht der ermittelten Adsorptionskapazitäten für Toluol und Naphthalin bei 250°C (* die Adsorptionskapazität ist mithilfe der angepassten S-förmigen Kurve nach Ricketts und Head [68] beim Erreichen von $\rho_i/\rho_{i,0} = 0,95$ ermittelt worden. Außer bei den Experimenten mit reinen Aluminiumoxid-Pellets sind alle Werte um die Adsorptionskapazität des Al_2O_3-Stützbetts korrigiert.)*

Bezeichnung	Adsorbens-Masse [g]	Adsorbens-Schüttung [cm]	Gleichgewicht-Ads.Kapazität* [mg/g]	
			Toluol	Naphthalin
Al2O3-T	135,0	20,0	1,0	-
Al2O3-TN	129,0	19,0	1,2	0,3
NN00-TN	20,1	10,0	3,5	4,0
WD47-T	11,9	10,0	72,5	-
WD47-TN	11,2	10,0	27,8	91,3
WD55-TN	14,1	10,7	30,8	90,7
KD46-TN	14,1	10,3	30,6	106,9
KD56-TN-1	12,8	10,0	56,6	112,2
KD56-TN-2	13,7	10,2	45,4	110,7
MIX60-TN	11,0	10,2	24,6	81,0
Silcarbon-TN	22,5	10,0	N/A	63,5
WD-WSV-TN	6,6	10,3	25,1	24,7
WD-WSV-KD54-TN	6,9	10,0	29,7	99,0
Viking-T	14,0	20,0	56,1	-
Viking-TN-1	14,0	20,0	21,8	70,5
Viking-TN-2	8,0	10,0	27,4	67,2

Kapitel 6.7). Durch eine Aktivierung kann die Adsorptionskapazität des Materials um ein Vielfaches gesteigert werden.

Um die Existenz eines kausalen Zusammenhangs zwischen Adsorptionskapazität und Porenvolumen zu prüfen, wird die Methode der linearen Regression angewendet. Hierbei wird die Toluol- bzw. Naphthalin-Adsorptionskapazität der untersuchten Materialien in einem Diagramm über das Volumen der folgenden Porenklassen aufgetragen und der R^2-Wert berechnet:

Ultramikroporen	$d_p < 0{,}7\,\text{nm}$
schmale Supermikroporen	$0{,}7\,\text{nm} < d_p < 1{,}5\,\text{nm}$
Mikroporen	$d_p < 2\,\text{nm}$
schmale Mesoporen	$2\,\text{nm} < d_p < 33\,\text{nm}$

Der R^2-Wert dient dabei als Gütemaß zum Beschreiben eines linearen Zusammenhangs zwischen Adsorptionskapazität und Porenvolumen. Abbildung 7.4 zeigt die entsprechenden Diagramme für die Naphthalin-Adsorptionskapazität der untersuchten Proben. Das angegebene Porenvolumen der Aktivkohle in diesen Diagrammen ist der Mittelwert des Porenvolumens von der TOP- und BOTTOM-Probe des jeweiligen Experiments aus Kapitel.

Das erste Diagramm in Abbildung 7.4 (oben links) zeigt, dass die Naphthalin-Adsorptionskapazität der untersuchten Proben weitgehend unabhängig vom Mesoporenvolumen der Proben ist. Ein R^2-Wert von unter 0,05 zeugt von einer schlechten

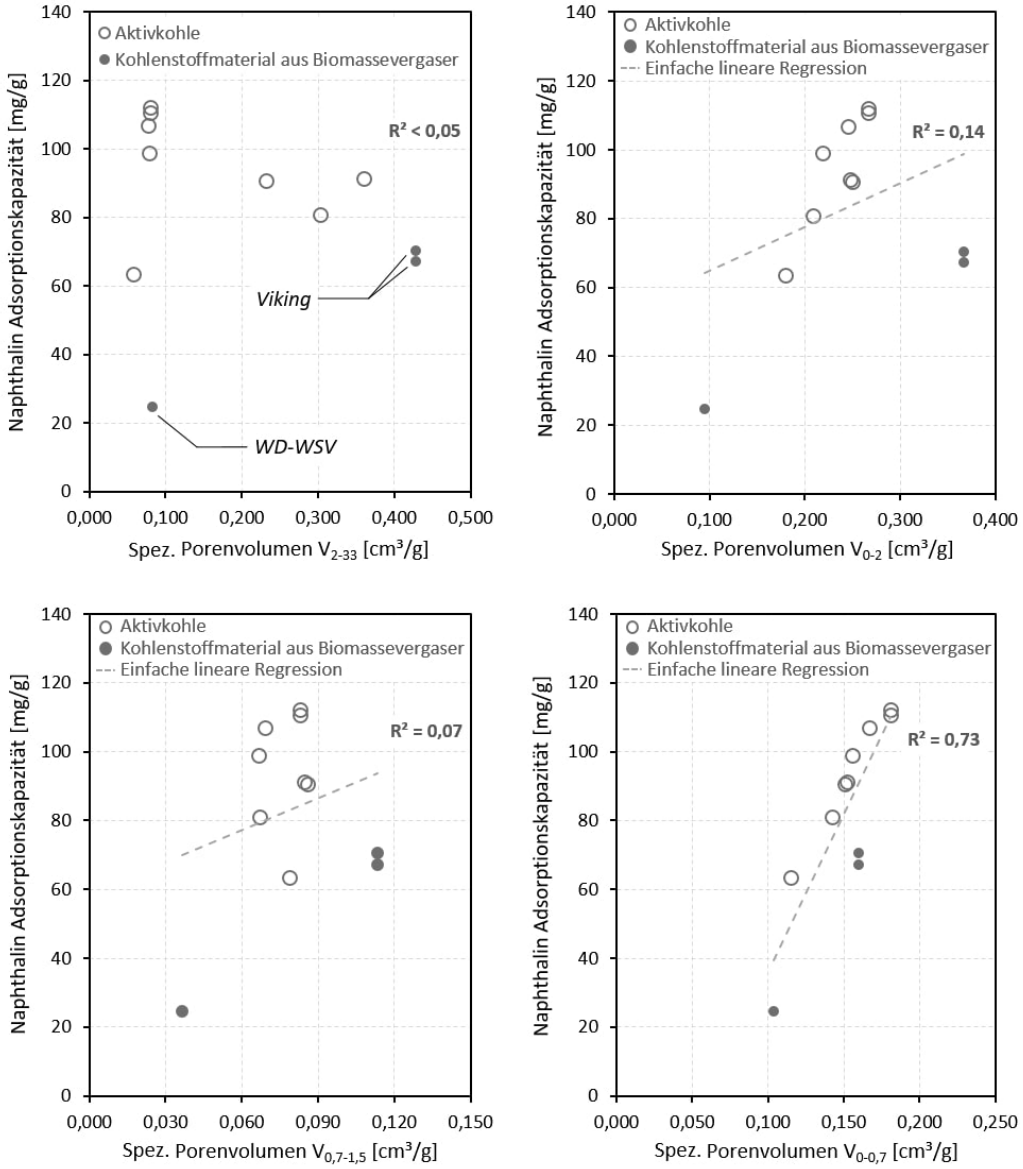


Abbildung 7.4: *Zusammenhang der Adsorptionskapazität für Naphthalin (aus einem Toluol-Naphthalin-Gemisch) mit dem Porenvolumen der schmalen Mesoporen (oben links), dem Porenvolumen der Mikroporen (oben rechts), dem Porenvolumen der schmalen Supermikroporen (unten links) und dem Ultramikroporenvolumen (unten rechts) durch Berechnung des R^2-Werts der linearen Regression*

Modellanpassung. Das zweite Diagramm (oben rechts) zeigt bei Aktivkohlen eine steigende Naphthalin-Adsorptionskapazität bei steigendem Mikroporenvolumen. Von dem Kohlenstoffmaterial aus den Biomassevergasern folgt die WD-WSV-Probe aus dem Wirbelschichtvergaser diesem Trend, während die Viking-Probe trotz großem Mikroporenvolumen keine hohe Naphthalin-Adsorptionskapazität aufweist. Wenn die Viking-Probe aus der Regressionsanalyse herausgenommen wird, ergibt sich ein R^2 von 0,93. In den unteren Diagrammen der Abbildung sind die Naphthalin-Adsorptionskapazitäten über das Volumen der schmalen Supermikroporen (unten links) bzw. der Ultramikroporen (unten rechts) aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass der beobachtete Trend bei den Mikroporen hauptsächlich auf die Ultramikro-

poren der Proben zurückzuführen ist. Die schmalen Supermikroporen zeigen keinen Einfluss auf die Naphthalin-Adsorptionskapazität der Proben ($R^2 = 0{,}07$). Ferner hat diese Porenklasse nur einen kleinen Anteil an dem Gesamt-Mikroporenvolumen jeder Probe. So schlägt die hohe Anpassungsgüte der Ultramikroporenvolumen mit der Naphthalin-Adsorptionskapazitätstrend ($R^2 = 0{,}73$) auf die Anpassungsgüte der Mikroporenvolumens durch. Die schlechte Modellanpassung der Viking-Probe beim Mikroporenvolumen kann mit dem hohen Anteil des Supermikroporenvolumens dieser Probe erklärt werden.

Die Auftragung der Toluol-Adsorptionskapazität über das Porenvolumen ist in Abbildung 7.5 dargestellt. Das erste Diagramm in dieser Abbildung (oben links) zeigt einen negativen Einfluss des Mesoporenvolumens auf die Toluol-Adsorptionskapazität der Aktivkohlen. Die hohe Adsorptionskapazität der KD56-Probe bei relativ kleinem Mesoporenvolumen fällt dabei deutlich auf. Allerdings zeugt ein R^2-Wert von 0,3 von einer schlechten Modellanpassung. Im zweiten und dritten Diagramm (oben rechts bzw. unten links) liegt der R^2-Wert unter 0,05. Hier ist kein Zusammenhang zwischen dem Mikroporen- bzw. Supermikroporenvolumen und der Toluol-Adsorptionskapazität festzustellen. Im vierten Diagramm (unten rechts) ergibt zwar die lineare Regression der Datenpunkte ein R^2 von 0,45, hier muss aber der große Einfluss der KD56-Datenpunkte auf die Regression beachtet werden. Während bei der Betrachtung des Mesoporenvolumens (Diagramm oben links) der R^2-Wert ohne Berücksichtigung der KD56-Datenpunkte lediglich von 0,30 auf 0,25 sinkt, sinkt dieser bei der Betrachtung des Ultramikroporenvolumens im vierten Diagramm (unten rechts) beim Ausschließen der KD56-Datenpunkte von 0,45 auf 0,10.

Bei der Bewertung der Toluol-Adsorptionsexperimente muss berücksichtigt werden, dass die berechneten Toluol-Adsorptionskapazitäten, durch den schnellen Durchbruch der Komponente durch das Adsorptionsbett in Kombination mit der limitierten zeitlichen Auflösung der Durchbruchskurve (siehe Abbildung 4.6), eine deutlich höhere Ungenauigkeit gegenüber der Naphthalin-Adsorptionskapazitäten hat. Hinzu kommt, dass der Einfluss des Verdrängungseffekts von Toluol durch Naphthalin hier nicht berücksichtigt wird. Diese Umstände beschränken die Validität der Beurteilung zum Einfluss der Porenstruktur auf die Toluol-Adsorptionskapazität.

Die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen zeigen, dass bei der Adsorption einer Toluol-Naphthalin Mischung aus der Gasphase das Ultramikroporenvolumen der untersuchten Adsorbenzien das entscheidende Kriterium für die Höhe der Gleichgewicht-Adsorptionskapazität darstellt. Ein höheres Ultramikroporenvolumen führt zu höherer Adsorptionskapazität. Dieser Trend ist bei der Naphthalin-Adsorptionskapazität stärker ausgeprägt als bei der Toluol-Adsorptionskapazität. Das Mesoporenvolumen hat keinen Einfluss auf die Adsorptionskapazität für Naphthalin und einen leicht negativen Einfluss auf die Adsorptionskapazität für Toluol. Das untersuchte Kohlenstoffmaterial aus Biomassevergaser folgt diesem allgemeinen Trend, zeigt aber eine leicht niedrigere Adsorptionskapazität als Aktivkohlen mit gleichem Ultramikroporenvolumen. Eine Aktivierung des entnommenen Kohlenstoffmaterials aus einem Biomassevergaser steigert die Adsorptionskapazität für Naphthalin und Toluol durch die Erhöhung des Ultramikroporenvolumens.

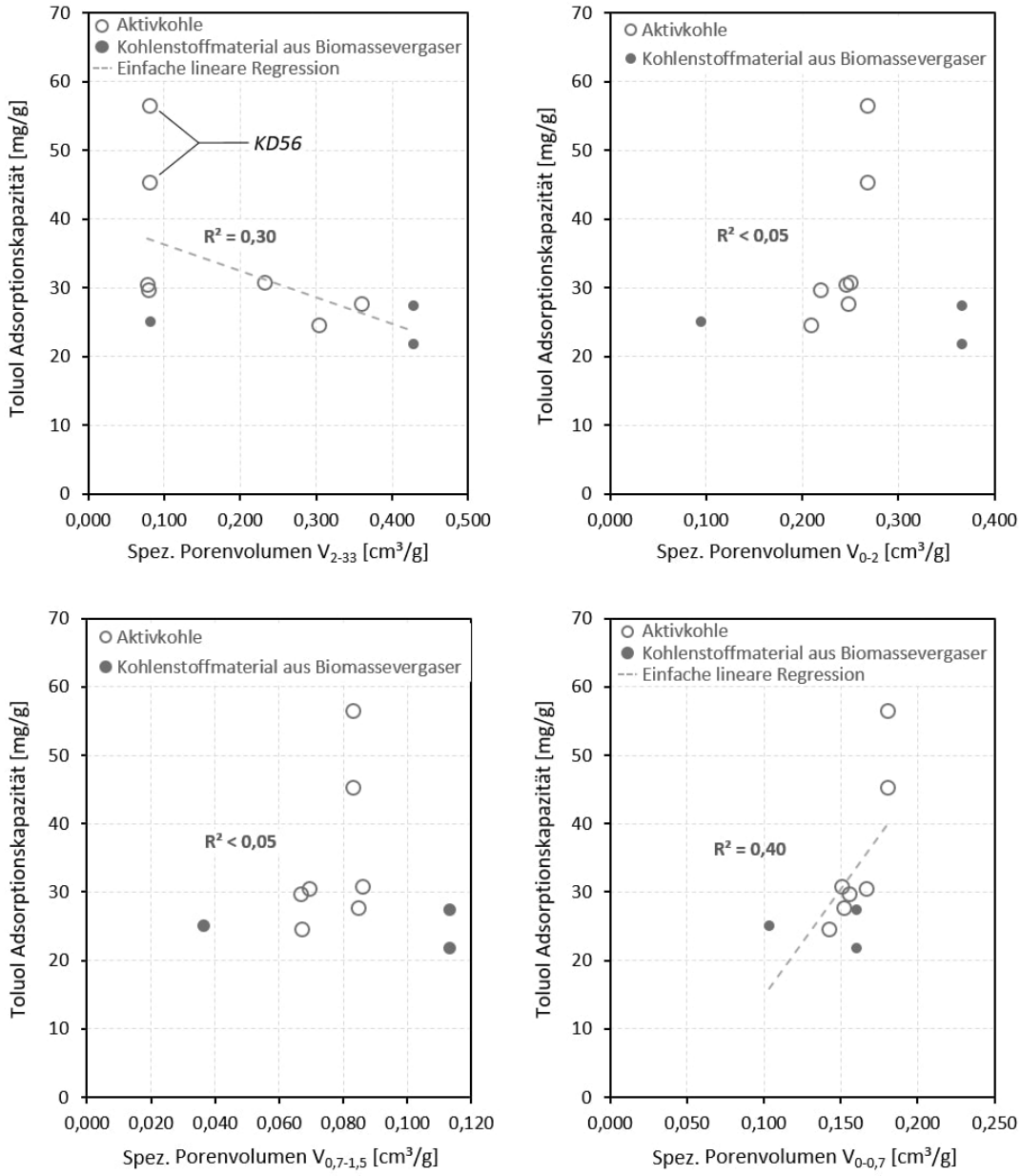


Abbildung 7.5: *Zusammenhang der Adsorptionskapazität von Toluol mit dem Porenvolumen der schmalen Mesoporen (oben links), dem Porenvolumen der Mikroporen (oben rechts), dem Porenvolumen der schmalen Supermikroporen (unten links) und dem Ultramikroporenvolumen (unten rechts) durch Berechnung des R^2-Werts der linearen Regression*

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Eine wesentliche technische Herausforderung bei der wirtschaftlichen Umsetzung der Vergasungstechnologien mit Biomasse als Brennstoff ist nach wie vor die Bildung von kondensierbaren organischen Bestandteilen (ein- und mehrkernigen Aromaten) – dem sogenannten „Teer“. Teer führt in nachgelagerten Anlagenteilen zu Ablagerungen und blockiert Leitungen bzw. mindert die Aktivität von Katalysatoren.

Zielsetzung dieser Arbeit ist es, aus Materialien, die am Standort einer Biomassevergasungsanlage reichlich vorhanden sind bzw. relativ einfach erzeugt werden können, mit wenig Aufwand kohlenstoffhaltige Adsorbenzien herzustellen und diese zur Adsorption des Teers aus dem heißen Produktgas einzusetzen. Der Einsatz des Adsorptionsmittels im heißen Produktgas ermöglicht einen höheren thermischen Wirkungsgrad und steigert die Effizienz des Gesamtprozesses. Es werden zwei Ansätze verfolgt:

Im ersten Ansatz wird ein Teil des Prozess-Ausgangsmaterials (Biomasse) in einem separaten Verfahren thermisch aktiviert und zur Adsorption von Teer-Modellsubstanzen bei erhöhter Temperatur eingesetzt. Dabei wird untersucht, wie die Bildung von Poren durch die Aktivierungsbedingungen beeinflusst werden kann und welche Porenstrukturen und Porenweiten für die Adsorption von Teer-Modellsubstanzen geeignet sind.

Im zweiten Ansatz wird das im Vergasungsprozess durch unvollständige Reaktion anfallende kohlenstoffhaltige Material bzw. Nebenprodukt untersucht. Es wird der Frage nachgegangen, inwieweit sich dieses prozesseigene Kohlenstoffmaterial aus den Vergasern als Adsorptionsmittel für Teer-Komponenten eignet. Hierfür werden die Porenstrukturen und die Adsorptionskapazitäten dieser Kohlenstoffmaterialien mit denen der Aktivkohlen aus dem ersten Ansatz sowie mit kommerziell verfügbarer Aktivkohle verglichen.

Für die erforderlichen Experimente sind im Rahmen dieser Arbeit eine Pyrolyseanlage und eine Aktivierungsanlage aufgebaut und in Betrieb genommen worden. Es folgten Experimente zur Herstellung von Aktivkohle aus Biomasse unter Variation der Prozessbedingungen (Temperatur, Aktivierungsdauer, Vergasungsmittel). Darüber hinaus sind Proben des prozesseigenen Kohlenstoffmaterials von verschiedenen, im Pilotmaßstab betriebenen, Biomassevergasern in die Untersuchungen einbezogen worden. Die Strukturänderung des kohlenstoffhaltigen Gerüsts infolge einer

Aktivierungs- bzw. Vergasungsreaktion ist mithilfe von Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen untersucht worden. Ferner sind die hergestellten Aktivkohlen sowie die Proben aus Biomassevergaser hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung und der Porenstruktur umfassend charakterisiert worden. In einem Prüfstand ist die Adsorptionskapazität der untersuchten Materialien für Teer-Modellsubstanzen gemessen worden. Dabei sind Toluol und Naphthalin als Vertreter der VOC (flüchtige organische Verbindungen) bzw. PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) verdampft und durch das Adsorptionsbett geleitet worden. Durch Auswertung der Durchbruchskurven sind die Adsorptionskapazitäten der Proben ermittelt und bewertet worden.

Aus den Ergebnissen der Aktivierungsexperimente folgt, dass ein niedriges bis mittleres Maß der Aktivierung mit bis zu ca. 30 % Abbrand des gebundenen Kohlenstoffs zur Öffnung von blockierten Poren bzw. Eliminierung der Restriktionen am Poreneingang führt. Bei höherem Abband dominiert der Porenerweiterungsprozess. Hinsichtlich der Porenbildung führt ein Aktivierungsprozess mit CO_2 zum Anstieg des Ultramikroporenvolumens, während eine Aktivierung mit Wasserdampf überwiegend zur Porenvergrößerung und Zunahme des Mesoporenvolumens führt.

Die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen mit den hergestellten Aktivkohlen zeigen, dass in einem Warmgasreinigungsprozess zur Adsorption einer Toluol-Naphthalin Mischung aus der Gasphase bei 250 °C das Ultramikroporenvolumen der untersuchten Adsorbenzien das entscheidende Kriterium für die Gleichgewichtsadsorptionskapazität darstellt. Ein höheres Ultramikroporenvolumen führt zu höherer Adsorptionskapazität. Dieser Trend ist bei der Naphthalin-Adsorptionskapazität stärker ausgeprägt als bei der Toluol-Adsorptionskapazität.

Das Kohlenstoffmaterial aus Biomassevergasern zeigt je nach Vergasungsverfahren und eingesetztem Vergasungsmittel sehr unterschiedliche Porenstrukturen. Während das Kohlenstoffmaterial aus einem zweistufigen Vergaser mit Luft als Vergasungsmittel (Viking Vergaser) ein hohes Ultramikroporenvolumen und relativ hohe Adsorptionskapazitäten aufweist, zeigt das Material aus einer Wasserdampf-Vergasung in der Wirbelschicht ein niedriges Ultramikroporenvolumen und entsprechend niedrige Adsorptionskapazität im unbehandelten Zustand. Eine moderate Nachaktivierung dieses Materials mit CO_2 basierend auf den Erkenntnissen der Aktivierungsexperimente führt zu einer Vervielfachung der Adsorptionskapazität für Naphthalin.

Diese Arbeit zeigt den Einfluss des Vergasungsmittels und des Abbrands auf die Entwicklung der Porenstruktur und der Porengrößenverteilung in den untersuchten kohlenstoffhaltigen Materialien und bietet so die Grundlage für gezielte Aktivierungsverfahren. Ferner wird die Bedeutung der verschiedenen Porenklassen hinsichtlich der Adsorptionskapazität der untersuchten Kohlenstoffmaterialien für Toluol und Naphthalin als Teer-Modellkomponenten erörtert. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass sich das prozesseigene kohlenstoffhaltige Material aus Biomassevergasern in einem gezielten Aktivierungsprozess zum effektiven Teer-Adsorptionsmittel verarbeiten lässt und dadurch eine günstige Alternative zu herkömmliche Aktivkohle darstellt.

Die Untersuchung der Porenbildung in dieser Arbeit ist auf die thermische Aktivierung des Ausgangsmaterials beschränkt und die erzeugten Porenstrukturen werden mit der Gasadsorption-Methode physikalisch charakterisiert. Die funktionellen Gruppen

auf der Oberfläche und deren Einfluss auf die Aktivierungs- und Adsorptionsprozesse sind nicht berücksichtigt worden. Die Untersuchung der Wechselwirkung dieser funktionellen Gruppen mit dem Vergasungsmittel bzw. der Teer-Modellkomponenten kann zu einem besseren Verständnis der Zusammenhänge und einer weiteren Optimierung der Aktivkohlen beitragen. Ferner sollte Kohlenstoffmaterial aus weiteren Biomassevergasern untersucht und der Einfluss des Vergasungsverfahrens auf die Kohlenstoffstruktur, Oberflächenchemie und Adsorptionskapazität für Teer-Komponenten untersucht werden.

Anhang A. Kurvenanpassung an die Adsorptionsmessdaten

Eine Sigmoid-Funktion ist eine mathematische Funktion mit einem charakteristischen „S-förmigen“ Graphen. In diesem Graph sind der obere und untere Teil spiegelbildlich zueinander und die Kurve ist symmetrisch. Eine Erweiterung der Sigmoid-Funktion, die nicht mehr symmetrisch um den Wendepunkt ist und flexiblere S-förmige Kurven darstellt, ist von Ricketts und Head [68] entwickelt worden. Diese Funktion (Gleichung A.1) nutzt zwei „Steigungsparameter“ um die beiden unterschiedlichen Krümmungen der S-förmigen Kurve zu beschreiben.

$$y = min + \frac{max - min}{1 + f_x[\frac{x}{EC_{50}}]^{-Slope_1} + (1 - f_x)[\frac{x}{EC_{50}}]^{-Slope_2}} \tag{A.1}$$

Wobei $Slope_1$ und $Slope_2$ die Steigungsparameter der zwei Krümmungen darstellen. Durch das Einführen von $SlopeCon$ nach Gleichung A.2 wird erzwungen, dass $Slope_1$ und $Slope_2$ das gleiche Vorzeichen haben:

$$\begin{aligned} Slope_1 &= Slope \\ Slope_2 &= Slope \cdot SlopeCon, \quad SlopeCon > 0 \end{aligned} \tag{A.2}$$

Daraus ergibt sich Gleichung A.3:

$$y = min + \frac{max - min}{1 + f_x[\frac{x}{EC_{50}}]^{-Slope} + (1 - f_x)[\frac{x}{EC_{50}}]^{-Slope \cdot SlopeCon}} \tag{A.3}$$

Wobei min das Minimum des unteren Teils, max das Maximum des oberen Teils und $EC50$ den Wendepunkt der Kurve, der in der Mitte zwischen den Parametern min und max liegt, darstellen. $f(x)$ ist nach Gleichung A.4 und A.5 definiert.

$$f_x = \frac{1}{1 + (\frac{x}{EC_{50}})^{AvSlope}} \tag{A.4}$$

$$AvSlope = \frac{2 \cdot |Slope| \cdot SlopeCon}{(1 + SlopeCon)} \tag{A.5}$$

In dieser Arbeit wird die Gleichung nach Ricketts und Head angewendet, um eine Kurve zu erstellen, die den Verlauf der realen Messdaten darstellt und das Interpolieren der Messdaten ermöglicht. Die Aussagekraft der einzelnen Parameter und deren Konfidenzintervall sind in diesem Zusammenhang zweitrangig.

Für die Anpassung der Kurve bzw. der Parameter an den vorhandenen Messdaten wird die Methode der kleinsten Quadrate und die Excel-Solver-Funktion angewendet. Bei den Naphthalin-Durchbruchskurven werden die Anfangswerte der fünf Parameter $(min, max, EC50, Slope, SlopeCon)$ so abgeschätzt, dass die Kurve ungefähr dem Verlauf der normierten Massenkonzentrationen entspricht. Anschließend wird die Summe der Abweichungsquadrate der Messwerte von den Werten der Funktion

gebildet. Dieser Wert wird durch den Excel-Solver unter Anpassung der Parameter minimiert.

Abbildung A.1 zeigt beispielhaft die Messwerte von Naphthalin in einem Adsorptionsexperiment mit der Probe WD55. Ferner werden die berechneten Werte nach Gleichung A.3 vor und nach der Parameter-Optimierung dargestellt (Darstellung von einem Wert pro 30 s).

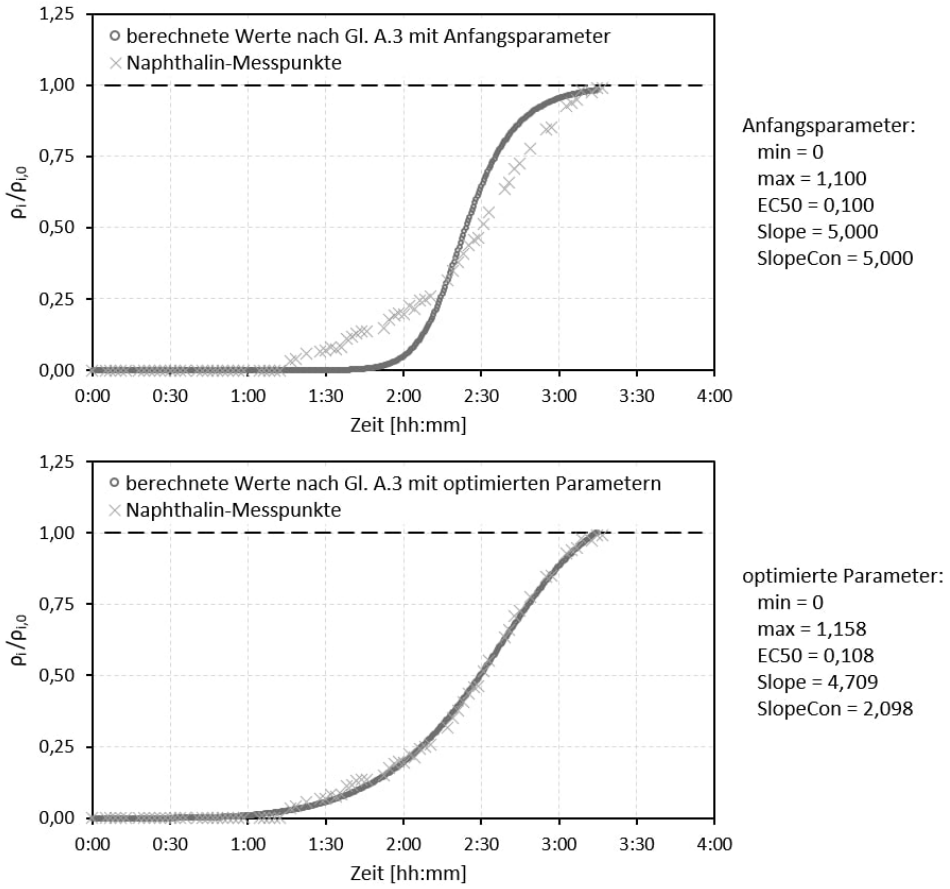


Abbildung A.1: *Parameter-Anpassung der Ricketts und Head Gleichung an die Naphthalin-Adsorptionsmessdaten der WD55-Probe. Berechnete Werte mit geschätzten Anfangsparametern (oben) und optimierten Parametern durch Minimierung der Summe der Fehlerquadrate (unten)*

Bei Anpassung der Parameter für Toluol-Adsorptionsmessdaten sind die Messwerte in zwei Abschnitte unterteilt: a) Der Durchbruch von Toluol durch das Adsorptionsbett bis zum Erreichen der Maximalkonzentration im Produktgas und b) die Abnahme der Konzentration im Produktgas bis zum Erreichen der Toluol-Eingangskonzentration. Anschließend wird jeweils eine Kurve an diese Abschnitte angepasst. Dies ist in Abbildung A.2 beispielhaft an den Toluol-Adsorptionsmessdaten der WD55-Probe dargestellt.

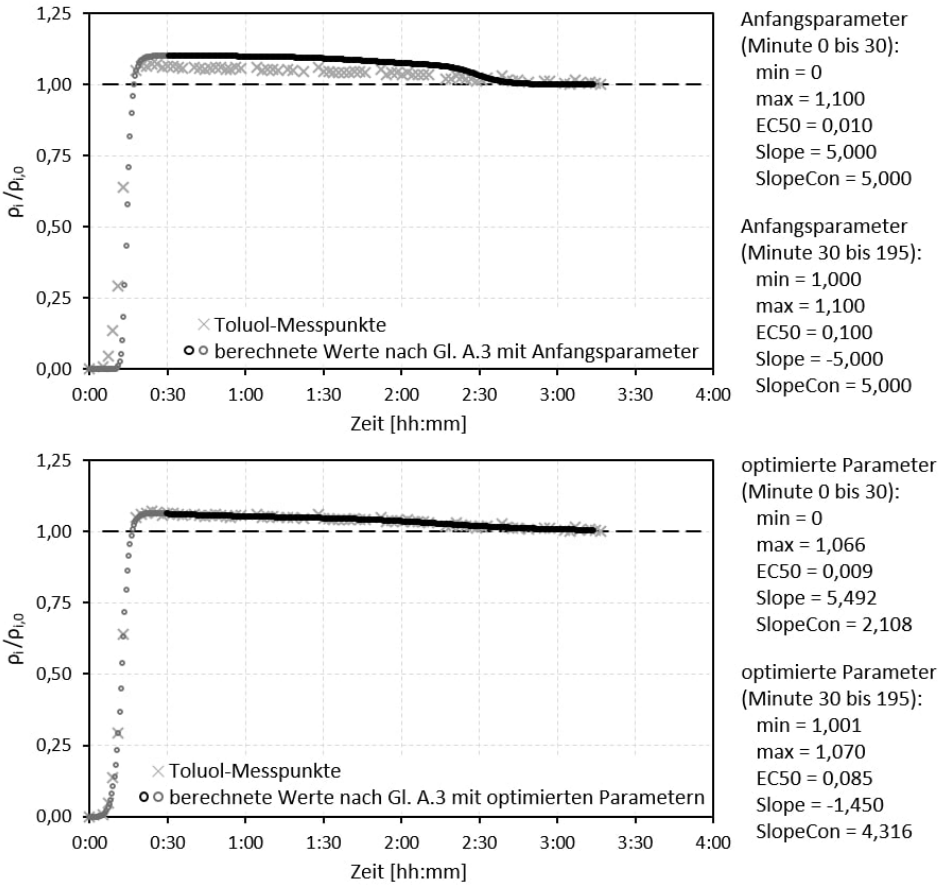


Abbildung A.2: *Parameter-Anpassung der Ricketts und Head Gleichung an die Toluol-Adsorptionsmessdaten der WD55-Probe. Berechnete Werte mit geschätzten Anfangsparametern (oben) und optimierten Parametern durch Minimierung der Summe der Fehlerquadrate (unten)*

Anhang B. Kalibrierung des Schneckenpyrolysereaktors

Die minimale Drehzahl der Schnecke im Schneckenpyrolysereaktor ist durch die Drehzahl des Antriebsmotors und das Übersetzungsverhältnis des Getriebes gegeben und ergibt, im kontinuierlichen Betrieb der Anlage, eine untere Grenze des Durchsatzes. Um dennoch durch Steuerung der Drehzahl einen niedrigeren Durchsatz bzw. eine höhere Verweilzeit der Partikel im Reaktor realisieren zu können, ist die Steuerung des Motors angepasst worden. Dadurch wird der Motor so angesteuert, dass die Schnecke in regelmäßigen Zyklen jeweils 5 Sekunden mit der vorgegebenen Drehzahl rotiert und anschließend für 20 Sekunden pausiert.

Nach der Implementierung der beschriebenen Steuerung und während Inbetriebnahme des Pyrolyseversuchstands wird das Förderverhalten der Schnecke gründlich charakterisiert. Dafür wird die Schnecke in Kaltversuchen bei verschiedenen Drehzahlen betrieben und das Ausgangsmaterial (Holzhackschnitzel) manuell so dosiert, dass die Schnecke während des gesamten Tests mit dem Ausgangsmaterial bedeckt ist (entspricht einem Reaktor-Füllgrad von 100%). Das durch die Schnecke geförderte Material wird am Ausgang des Reaktors in regelmäßigen Intervallen aufgefangen und gewogen. Abbildung B.1 zeigt beispielhaft den Durchsatz des Schneckenpyrolysereaktors bei einer konstanten Schneckendrehzahl in 5-Minuten-Intervallen.

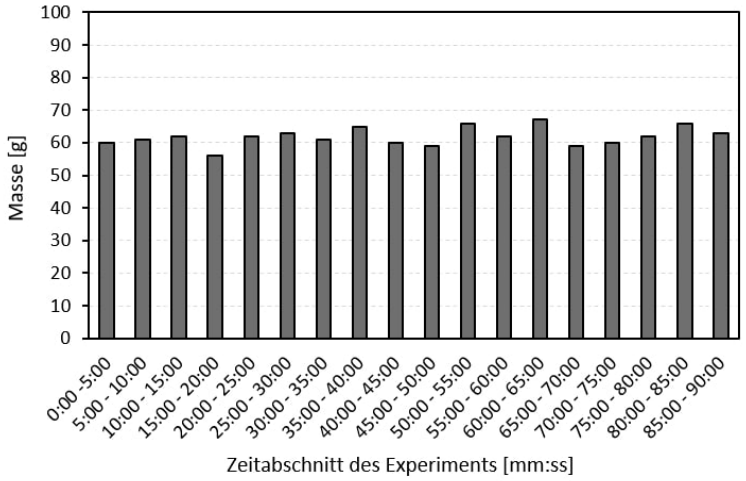


Abbildung B.1: *Durchsatz des Schneckenpyrolysereaktors in 5-Minuten-Intervallen bei konstantem Setpoint im Kaltversuch*

Basierend auf den Ergebnissen dieser Tests wird die Dosiereinheit des Versuchsstands so gesteuert, dass es während der Experimente zu keinem Rückstau des Materials bzw. zu keinem Leerlaufen der Schnecke führt. Ferner kann der Füllgrad des Reaktors kontrolliert werden. Nach der Bestimmung des maximalen Durchsatzes als Funktion der Schneckendrehzahl wird die Verweilzeitverteilung der Partikel im Reaktor bestimmt. Dafür wird der Schneckenpyrolysereaktor wie zuvor beschrieben bei 100% Füllgrad und verschiedenen Soll-Verweilzeiten (bzw. entsprechenden Schnecken-Drehzahlen) betrieben. Beim Erreichen eines stationären Förderzustands wird ein Teil des derzeitig dosierten Materials mit gefärbten Holzhackschnitzel substituiert. Es wird gemessen, in welchem Zeitintervall nach der Zugabe der gefärbten Partikel diese den Reaktor wieder verlassen. Tabelle B.1 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen.

Tabelle B.1: *Reale Verweilzeitspanne der Partikel im Reaktor bei verschiedenen Schneckendrehzahl-Einstellungen*

Soll-Verweilzeit (basierend auf Kalibrierung) [mm:ss]	wahre Verweilzeit der gefärbten Partikel [mm:ss]	Messdauer [min]	gesamter Durchsatz [g]
06:00	6:00 - 7:00	20	1647
15:00	14:30 - 15:30	40	1417
30:00	27:00 - 33:00	60	1117
45:00	40:00 - 42:00	60	740

Es ist zu beobachten, dass bei höheren Soll-Verweilzeiten (niedrige Motor-Drehzahl) die wahre Verweilzeit der Partikel im Reaktor kürzer ist. Dies ist in der Tatsache begründet, dass die Steuerung des Schneckenpyrolysereaktors für Verweilzeiten im Bereich 10-30 min optimiert ist und entsprechend die Nachlauf-Effekte des Motors bei der zyklischen Fahrweise berücksichtigt, diese Effekte aber bei hoher Verweilzeit (niedrige Motor-Drehzahl) an Bedeutung verlieren.

Anhang C: Produktdatenblatt - Silcarbon Aktivkohle W48

Granular Activated Carbon
Kornaktivkohle

Silcarbon
aktivkohle

SilcarbonW 48

Silcarbon W 48 ist eine mit Wasserdampf aktivierte Kornaktivkohle auf der Basis von Holzkohle.
Silcarbon W 48 is a steam activated wood based granular activated carbon.

Technisches Datenblatt
Technical Data Sheet

Aussehen: Appearance:	Kornkohle granular carbon
Schüttdichte: Fineness:	225 +/- 30 g/l
Körnung: Particle size:	2 – 5 mm
Wassergehalt bei Abpackung: Water content, as packed:	ca. 15 % approx.
Jodzahl: Iodine number:	> 1000 mg/g
Spezifische Oberfläche (BET): Specific surface area (BET):	ca. 1050 m²/g approx.
Standard-Verpackung: Standard packing:	Säcke a 20 kg netto Bags, 20 kg net each

Sonstige Verpackungseinheiten auf Anfrage.
Other packing units are available on request.

Unsere Silcarbon Information stützt sich auf sorgfältige Untersuchungen und darf als zuverlässig gelten, dennoch soll sie nur unverbindlich beraten.

Our Silcarbon-information is based upon extensive investigations and can be regarded as reliable advice, however without any obligation.

Revision Status: 12.12.08

MOODY INTERNATIONAL
Zertifiziertes QM-System
Zertifiziert nach:
DIN EN ISO 9001:2000

Literaturverzeichnis

[1] Abu El-Rub, Z. ; Bramer, E.A. ; Brem, G.: Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes. In: *Industrial & engineering chemistry research* 43 (2004), Nr. 22, S. 6911–6919

[2] Basu, P.: *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*. Academic press, 2010

[3] Benedetti, V. ; Patuzzi, F. ; Baratieri, M.: Characterization of char from biomass gasification and its similarities with activated carbon in adsorption applications. In: *Applied Energy* 227 (2018), S. 92–99

[4] Boudart, M. ; Djéga-Mariadassou, G.: *Kinetics of heterogeneous catalytic reactions*. Princeton University Press, 2014

[5] Brunauer, S. ; Emmett, P.H. ; Teller, E.: Adsorption of gases in multimolecular layers. In: *Journal of the American chemical society* 60 (1938), Nr. 2, S. 309–319

[6] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie: *Erneuerbare Energien in Zahlen - Nationale und internationale Entwicklung im Jahr 2017*. 2018. – https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/erneuerbare-energien-in-zahlen-2017.html

[7] Cagnon, B. ; Py, X. ; Guillot, A. ; Stoeckli, F. ; Chambat, G.: Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. In: *Bioresource Technology* 100 (2009), Nr. 1, S. 292–298

[8] Carrott, P.J.M. ; Sing, K.S.W.: The adsorption of nitrogen on precipitated and pyrogenic silicas. In: *Adsorption science & technology* 1 (1984), Nr. 1, S. 31–39

[9] Castro, J.P. ; Nobre, J.R.C. ; Napoli, A. ; Bianchi, M.L. ; Moulin, J.C. ; Chiou, B. ; Williams, T.G. ; Wood, D.F. ; Avena-Bustillos, R.J. ; Orts, W.J. ; Tonoli, G.H.D.: Massaranduba Sawdust: A Potential Source of Charcoal and Activated Carbon. In: *Polymers* 11 (2019), Nr. 8, S. 1276

[10] Chiang, B.C. ; Wey, M.Y. ; Yang, W.Y.: Control of incinerator organics by fluidized bed activated carbon adsorber. In: *Journal of Environmental Engineering* 126 (2000), Nr. 11, S. 985–992

[11] Cudahy, J.J. ; Helsel, R.W.: Removal of products of incomplete combustion with carbon. In: *Waste Management* 20 (2000), Nr. 5-6, S. 339–345

[12] Dayton, D.: Review of the literature on catalytic biomass tar destruction: Milestone completion report / National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US). 2002. – Forschungsbericht

[13] Devi, L. ; Ptasinski, K.J. ; Janssen, F.J.J.G.: Pretreated olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: investigation using naphthalene as model biomass tar. In: *Fuel Processing Technology* 86 (2005), Nr. 6, S. 707–730

[14] Di Gregorio, F. ; Parrillo, F. ; Salzano, E. ; Cammarota, F. ; Arena, U.: Removal of naphthalene by activated carbons from hot gas. In: *Chemical Engineering Journal* 291 (2016), S. 244–253

[15] DIN 66135-1:2001-06: *Partikelmesstechnik - Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption - Teil 1: Grundlagen und Messverfahren.* Beuth Verlag, Berlin, 2001

[16] Dowaki, K.: Energy Paths due to Blue Tower Process. In: *Biofuel's Engineering Process Technology.* IntechOpen, 2011

[17] European Council of Chemical Manufacturers Federation: *Test Methods for Activated Carbon.* 1986

[18] Evans, R.J. ; Milne, T.A.: Chemistry of tar formation and maturation in the thermochemical conversion of biomass. In: *Developments in thermochemical biomass conversion.* Springer, 1997, S. 803–816

[19] Gergova, K. ; Petrov, N. ; Eser, S.: Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis. In: *Carbon* 32 (1994), Nr. 4, S. 693–702

[20] Geschäftstelle der Arbeitsgruppe Erneuerbare-Energien-Statistik (AGEE-Stat) am Umweltbundesamt: *Anteil erneuerbarer Energien am Bruttostromverbrauch und am Bruttoendenergieverbrauch.* Website, 2021. – Publikation unter https://www.umweltbundesamt.de/indikator-erneuerbare-energien#die-wichtigsten-fakten; abgerufen am 10. Januar 2021

[21] Goedecke, R.: *Fluidverfahrenstechnik: Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis.* Bd. 1. John Wiley & Sons, 2006

[22] Hasler, P. ; Buehler, R. ; Nussbaumer, T.: *Evaluation of Gas Cleaning Technologies for Small Scale Biomass Gasifiers: Biomass Programme; Final Report.* Bundesamt für Energiewirtschaft, 1997

[23] Henning, K.D. ; von Kienle, H.: Carbon, 5. Activated Carbon. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2010)

[24] Henriksen, U.B. ; Ahrenfeldt, J. ; Jensen, T.K. ; Gøbel, B. ; Bentzen, J.D. ; Hindsgaul, C. ; Sørensen, L.H.: The design, construction and operation of a 75 kW two-stage gasifier. In: *Energy* 31 (2006), Nr. 10-11, S. 1542–1553

[25] Hu, X. ; Hanaoka, T. ; Sakanishi, K. ; Shinagawa, T. ; Matsui, S. ; Tada, M. ; Iwasaki, T.: Removal of tar model compounds produced from biomass gasification using activated carbons. In: *Journal of the Japan Institute of Energy* 86 (2007), Nr. 9, S. 707–711

[26] Israelsson, M.: *Tar and Condensable Hydrocarbons in Indirect Gasification Systems*. Chalmers Tekniska Hogskola (Sweden), 2016

[27] Jüntgen, H.: Entstehung des porensystems bei der teilvergasung von koksen mit wasserdampf. In: *Carbon* 6 (1968), Nr. 3, S. 297–308

[28] Kalies, G.: *Charakterisierung von porösen Festkörpern mittels Adsorption*. 2009. – Vorlesungsskript der Universität Leipzig

[29] Kaltschmitt, M. ; Hartmann, H. ; Hofbauer, H.: *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Springer, 2016. – ISBN 9783662474389

[30] Kercher, A.K. ; Nagle, D.C.: Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis. In: *Carbon* 41 (2003), Nr. 1, S. 15–27

[31] Kiel, J.H.A. ; Van Paasen, S.V.B. ; Neeft, J.P.A. ; Devi, L. ; Ptasinski, K.J. ; Janssen, F.J.J.G. ; Meijer, R. ; Berends, R.H. ; Temmink, H.M.G. ; Brem, G. u. a.: Primary measures to reduce tar formation in fluidised-bed biomass gasifiers. In: *ECN, ECN-C-04-014* (2004)

[32] Kinoshita, C.M. ; Wang, Y. ; Zhou, J.: Tar formation under different biomass gasification conditions. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 29 (1994), Nr. 2, S. 169–181

[33] Klank, D.: Oberflächen- und Porencharakterisierung mit Hilfe von Gassorption und Quecksilberporosimetrie, Teil 5: Die Verwendung alternativer Messgase bei Gassorptionsmessungen. In: *Partikelwelt* (2005), Nr. 5, S. 8–11

[34] Koytsoumpa, E.I. ; Michailof, C. ; Panopoulos, K.D. ; Dallas, F. ; Bour, P. ; Karellas, S. ; Lappas, A. ; Lemonidou, A.A.: Activated Carbon's Adsorption Potential of Tar Compounds in Warm Conditions. In: *Proceedings of 20th European Biomass Conference and Exhibition*, 2012, S. 933–941

[35] Kurkela, E. ; Ståhlberg, P.: Air gasification of peat, wood and brown coal in a pressurized fluidized-bed reactor. I. Carbon conversion, gas yields and tar formation. In: *Fuel Processing Technology* 31 (1992), Nr. 1, S. 1–21

[36] Kwiatkowski, J.F.: *Activated Carbon: Classifications, Properties and Applications*. Nova Science Publishers, Incorporated, 2011

[37] Lamichhane, S. ; Krishna, K.B. ; Sarukkalige, R.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: a review. In: *Chemosphere* 148 (2016), S. 336–353

[38] Li, C. ; Suzuki, K.: Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification - An overview. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009), Nr. 3, S. 594–604

[39] Lillo-Ródenas, M.A. ; Fletcher, A.J. ; Thomas, K.M. ; Cazorla-Amorós, D. ; Linares-Solano, A.: Competitive adsorption of a benzene–toluene mixture on activated carbons at low concentration. In: *Carbon* 44 (2006), Nr. 8, S. 1455–1463

[40] Linares-Solano, A. ; López-González, J.D. ; Molina-Sabio, M. ; Rodríguez-Reinoso, F.: Active Carbons from Almond Shells as Adsorbents in Gas and Liquid Phases. In: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 30 (1980), Nr. 1, S. 65–72

[41] Liu, W.J. ; Zeng, F.X. ; Jiang, H. ; Zhang, X.S.: Preparation of high adsorption capacity bio-chars from waste biomass. In: *Bioresource technology* 102 (2011), Nr. 17, S. 8247–8252

[42] Lowell, S. ; Shields, J.E. ; Thomas, M.A. ; Thommes, M.: *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Bd. 16. Springer Science & Business Media, 2012

[43] Lozano-Castelló, D. ; Cazorla-Amorós, D. ; Linares-Solano, A.: Usefulness of CO_2 adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons. In: *Carbon* 42 (2004), Nr. 7, S. 1233–1242

[44] Mackay, D. ; Shiu, W. ; Ma, K. ; Lee, S.C.: *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. CRC press, 2006

[45] Marsh, H. ; Rodríguez-Reinoso, F.: *Activated Carbon*. Elsevier, 2006

[46] Mastral, A.M. ; García, T. ; Callén, M.S. ; Lopez, J.M. ; Navarro, M.V. ; Murillo, R. ; Galban, J.: Three-ring PAH removal from waste hot gas by sorbents: Influence of the sorbent characteristics. In: *Environmental science & technology* 36 (2002), Nr. 8, S. 1821–1826

[47] Mastral, A.M. ; García, T. ; Callén, M.S. ; Navarro, M.V. ; Galban, J: Assessement of phenanthrene removal from hot gas by porous carbons. In: *Energy & fuels* 15 (2001), Nr. 1, S. 1–7

[48] Mastral, A.M. ; García, T. ; Callén, M.S. ; Navarro, M.V. ; Galbán, J.: Removal of naphthalene, phenanthrene, and pyrene by sorbents from hot gas. In: *Environmental science & technology* 35 (2001), Nr. 11, S. 2395–2400

[49] Mastral, A.M. ; García, T. ; Murillo, R. ; Callén, M.S. ; Lopez, J.M. ; Navarro, M.V.: Effects of CO_2 on the phenanthrene adsorption capacity of carbonaceous materials. In: *Energy & fuels* 16 (2002), Nr. 2, S. 510–516

[50] Mastral, A.M. ; García, T. ; Murillo, R. ; Callén, M.S. ; Lopez, J.M. ; Navarro, M.V.: Moisture effects on the phenanthrene adsorption capacity by carbonaceous materials. In: *Energy & fuels* 16 (2002), Nr. 1, S. 205–210

[51] Mastral, A.M. ; García, T. ; Murillo, R. ; Callén, M.S. ; Lopez, J.M. ; Navarro, M.V.: PAH mixture removal from hot gas by porous carbons. From model compounds to real conditions. In: *Industrial & engineering chemistry research* 42 (2003), Nr. 21, S. 5280–5286

[52] Mastral, A.M. ; García, T. ; Murillo, R. ; Callén, M.S. ; Lopez, J.M. ; Navarro, M.V.: Development of efficient adsorbent materials for PAH cleaning from AFBC hot gas. In: *Energy & fuels* 18 (2004), Nr. 1, S. 202–208

[53] Mastral, A.M. ; García, T. ; Murillo, R. ; Callén, M.S. ; Lopez, J.M. ; Navarro, M.V. ; Galbán, J.: Study of the adsorption of polyaromatic hydrocarbon binary mixtures on carbon materials by gas-phase fluorescence detection. In: *Energy & fuels* 17 (2003), Nr. 3, S. 669–676

[54] Mersmann, A. ; Kind, M. ; Stichlmair, J.: *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden.* Springer, 2005 (VDI-Buch)

[55] Meyer, B.: Herstellung von Aktivkohle auf Basis von Braunkohle und Abfallprodukte (Bioprodukte)–Bedeutung der Rohstoffeigenschaften für die Akitvkohlequalität. In: *EUR(Luxembourg)* (1999)

[56] Michaels, A.S.: Simplified method of interpreting kinetic data in fixed-bed ion exchange. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 44 (1952), Nr. 8, S. 1922–1930

[57] Milne, T.A. ; Evans, R.J. ; Abatzaglou, N.: Biomass gasifier "Tars": their nature, formation, and conversion / National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO (US). 1998. – Forschungsbericht

[58] Neubauer, Y. ; Liu, H.: Biomass gasification. In: Rosendahl, L. (Hrsg.): *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering.* Woodhead Publishing, 2013, Kapitel 6, S. 106–129

[59] Pfeifer, C. ; Hofbauer, H.: Development of catalytic tar decomposition downstream from a dual fluidized bed biomass steam gasifier. In: *Powder Technology* 180 (2008), Nr. 1-2, S. 9–16

[60] Phuphuakrat, T. ; Namioka, T. ; Yoshikawa, K.: Tar removal from biomass pyrolysis gas in two-step function of decomposition and adsorption. In: *Applied Energy* 87 (2010), Nr. 7, S. 2203–2211

[61] Quantachrome Instruments: *Application of QSDFT (quenched solid density functional theory) - a novel density functional theory for an accurate pore size analysis of disorderedporous carbons.* – Powder tech note 40

[62] Rakesh, N. ; Dasappa, S.: A critical assessment of tar generated during biomass gasification-Formation, evaluation, issues and mitigation strategies. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 91 (2018), S. 1045–1064

[63] Ravenni, G. ; Elhami, O.H. ; Ahrenfeldt, J. ; Henriksen, U.B. ; Neubauer, Y.: Adsorption and decomposition of tar model compounds over the surface of gasification char and active carbon within the temperature range 250–800° C. In: *Applied energy* 241 (2019), S. 139–151

[64] Ravenni, G. ; Sárossy, Z. ; Ahrenfeldt, J. ; Henriksen, U.B.: Activity of chars and activated carbons for removal and decomposition of tar model compounds - A review. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 94 (2018), S. 1044–1056

[65] Ray, S. ; Das, G.: *Process Equipment and Plant Design: Principles and Practices*. Elsevier Science, 2020

[66] Redaktion: Geschäftsstelle der Arbeitsgruppe Erneuerbare Energien-Statistik am Umweltbundesamt, Fachgebiet V1.5: *Erneuerbare Energien in Deutschland - Daten zur Entwicklung im Jahr 2018*. 2019. – www.umweltbundesamt.de/publikationen

[67] Reichenbach de Sousa, L.C.: *Gasification of wood, urban wastewood (Altholz) and other wastes in a fluidised bed reactor*, ETH Zurich, Diss., 2001

[68] Ricketts, J.H. ; Head, G.A.: A five-parameter logistic equation for investigating asymmetry of curvature in baroreflex studies. In: *American Journal of Physiology-Regulatory, Integrative and Comparative Physiology* 277 (1999), Nr. 2, S. R441–R454

[69] Rios, M.L.V. ; González, A.M. ; Lora, E.E.S. ; Almazán del Olmo, O.A.: Reduction of tar generated during biomass gasification: A review. In: *Biomass and bioenergy* 108 (2018), S. 345–370

[70] Rodríguez-Reinoso, F.: Controlled gasification of carbon and pore structure development. In: *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*. Springer, 1991, S. 533–571

[71] Rodríguez-Reinoso, F. ; Molina-Sabio, M.: Textural and chemical characterization of microporous carbons. In: *Advances in colloid and interface science* 76 (1998), S. 271–294

[72] Rodríguez-Reinoso, F. ; Molina-Sabio, M. ; González, M.T.: The use of steam and CO_2 as activating agents in the preparation of activated carbons. In: *Carbon* 33 (1995), Nr. 1, S. 15–23

[73] Rouquerol, J. ; Avnir, D. ; Fairbridge, C.W. ; Everett, D.H. ; Haynes, J.H. ; Pernicone, N. ; Ramsay, J.D.F. ; Sing, K.S.W. ; Unger, K.K.: Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). In: *Pure and Applied Chemistry* 66 (1994), Nr. 8, S. 1739–1758

[74] Rouquerol, J. ; Rouquerol, F. ; Llewellyn, P. ; Maurin, G. ; Sing, K.S.W.: *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Academic press, 2013

[75] Sansaniwal, S.K. ; Pal, K. ; Rosen, M.A. ; Tyagi, S.K.: Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review. In: *Renewable and sustainable energy reviews* 72 (2017), S. 363–384

[76] Sattler, K.: *Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate*. John Wiley & Sons, 2012

[77] Schläpfer, P ; Flachs, R: Über die Löslichkeit des naphthalins in benzol, toluol und xylol. In: *Helvetica Chimica Acta* 10 (1927), Nr. 1, S. 381–385

[78] Schönbucher, A.: *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse*. Springer-Verlag, 2013

[79] Siipola, V. ; Tamminen, T. ; Källi, A. ; Lahti, R. ; Romar, H. ; Rasa, K. ; Keskinen, R. ; Hyväluoma, J. ; Hannula, M. ; Wikberg, H.: Effects of biomass type, carbonization process, and activation method on the properties of bio-based activated carbons. In: *BioResources* 13 (2018), Nr. 3, S. 5976–6002

[80] Simell, P. ; Kurkela, E. ; Ståhlberg, P.: Formation and catalytic decomposition of tars from fluidized-bed gasification. In: *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*. Springer, 1993, S. 265–279

[81] Sing, K.S.W.: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). In: *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985), Nr. 4, S. 603–619

[82] Sing, K.S.W.: The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 187 (2001), S. 3–9

[83] Thommes, M. ; Kaneko, K. ; Neimark, A.V. ; Olivier, J.P. ; Rodríguez-Reinoso, F. ; Rouquerol, J. ; Sing, K.S.W.: Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). In: *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015), Nr. 9-10, S. 1051–1069

[84] VDI 3674: *Abgasreinigung durch Adsorption – Prozessgas- und Abgasreinigung*. Beuth Verlag, Berlin, 1998

[85] Weng, Y. ; Qiu, S. ; Ma, L. ; Liu, Q. ; Ding, M. ; Zhang, Q. ; Zhang, Qi ; Wang, T.: Jet-fuel range hydrocarbons from biomass-derived sorbitol over Ni-HZSM-5/SBA-15 catalyst. In: *Catalysts* 5 (2015), Nr. 4, S. 2147–2160. – The cited data are in the supplementary information of the article

[86] Wigmans, T.: Industrial aspects of production and use of activated carbons. In: *Carbon* 27 (1989), Nr. 1, S. 13–22

[87] Wolfrom, R.: Specifics on surface area. In: *Journal of GXP Compliance* 16 (2012), Nr. 2

[88] Woolcock, P.J. ; Brown, R.C.: A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. In: *Biomass and bioenergy* 52 (2013), S. 54–84

[89] Yang, X. ; Li, Z. ; Liu, Y. ; Xing, Y. ; Wei, J. ; Yang, B. ; Zhang, C. ; Yang, R.T. ; Tsai, C.J. u. a.: Research Progress of Gaseous Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Purification by Adsorption. In: *Aerosol and Air Quality Research* 19 (2019), Nr. 4, S. 911–924

[90] Zerbonia, R.A. ; Spivey, J.J. ; Agarwal, S.K. ; Damle, A.S. ; Sanford, C.W.: Survey of control technologies for low concentration organic vapor gas streams / Research Triangle Inst., Durham, NC (United States). 1995. – Forschungsbericht

[91] Zwart, R.W.R. ; Van der Drift, A. ; Bos, A. ; Visser, H.J.M. ; Cieplik, M.K. ; Könemann, H.W.J.: Oil-based gas washing - Flexible tar removal for high-efficient production of clean heat and power as well as sustainable fuels and chemicals. In: *Environmental Progress & Sustainable Energy* 28 (2009), Nr. 3, S. 324–335