



1

Einleitung

In vielen Anwendungen wird die reaktive Adsorption genutzt, um ein Edukt energieeffizient und mit hoher Ausbeute und Reinheit in ein Produkt umzusetzen oder dauerhaft an das Adsorbens zu binden. Dies ist sinnvoll, wenn der Zielprozess die Reinigung des Edukts oder auch die Gewinnung des Produkts ist. Nicht erwünscht und z.T. störend ist diese reaktive Adsorption, wenn ein Stoff aus einem Abgas- oder Abwasserstrom abgetrennt und anschließend wiedergewonnen werden soll.

Diese Arbeit thematisiert die reaktive Adsorption in der Abgasreinigung. Hier ist der Zerfall der Adsorptive in der Regel ungewollt, da entstehende Reaktionsprodukte das Adsorptionsgleichgewicht negativ beeinflussen können und die Reinigung erschweren. Eine Zersetzung des eintretenden Stoffes verändert das Adsorptionsgleichgewicht und damit die Kapazität des Adsorbens und verringert zudem die Ausbeute und Reinheit der wiederzugewinnenden Komponente. Dieses einleitende Kapitel wird zunächst den Prozess der Adsorption und insbesondere der reaktiven Adsorption grundlegend darstellen und anschließend die hier behandelte reaktive Adsorption thematisch einordnen und die Ziele dieser Arbeit definieren.

Die Adsorption ist eins in den Natur- und Ingenieurwissenschaften häufig vorkommendes und stark erforschtes Phänomen. Definiert ist die Adsorption als Anlagerung von Komponenten einer fluiden Phase (Adsorptiv) an einen Feststoff (Adsorbens). Die fluide Phase besteht aus mindestens zwei unterschiedlichen Komponenten, von welcher eine oder mehrere bevorzugt adsorbieren. Das Ziel der Adsorption kann somit die Abreicherung und ggf. Rückgewinnung bestimmter Komponenten aus einem Trägerstrom oder auch die Auftrennung aller Komponenten sein. [1–7]

Adsorbentien und vor allem Aktivkohlen zeichnen sich durch eine hohe Oberfläche und Porosität aus [5–7]. Das führt neben einer guten Adsorptionskapazität auch zu einem katalytischen Charakter, sodass eine Reaktion der Adsorptive unterstützt wird. Dies wird als reaktive Adsorption bezeichnet. Es kann zwischen einer Adsorptiv-Adsorbens-Reaktion, welche zu einer dauerhaften Bindung führt, und einer reinen Adsorptivreaktion ohne dauerhafte Bindung unterschieden werden [8]. Diese Arbeit wird sich mit der Adsorptivreaktion während der Reinigung eines gasförmigen Trägerstroms beschäftigen. Eine Einordnung und Abgrenzung der vorliegenden Arbeit ist grafisch in Abbildung 1-1 dargestellt.

Eine Adsorptivreaktion kann eine Reaktion zu unproblematischen Produkten unterstützen oder aber auch das Reaktionsprodukt als Wertstoff zum Ziel haben [9]. So kann zum Beispiel eine mit Toluol verunreinigte Raumluft durch eine reaktive Adsorption gereinigt werden [10], Phenol im Abwasser durch Reaktion mit Wasserstoffperoxid zu Wasser und CO_2 katalysiert werden [11] oder auch Stickoxide an Autokatalysatoren zu weniger umweltschädlichen Stoffen umgesetzt werden [12]. Durch ein geeignetes Adsorbens bzw. Katalysator kann z.B. n-Butan zu Isobutan isomerisiert werden [13] oder auch Methanolintermediate aus Methansäure hergestellt werden [14].

Unerwünscht und störend dagegen ist eine Zersetzung während der Lagerung [15] oder in Adsorptionsprozessen, in welchen zersetzte Adsorptive das Trennziel negativ beeinflussen. Dies ist der Fall, wenn die Zersetzungsprodukte der Reaktion das durch eine Adsorption zu reinigende Produkt verunreinigen und somit eine weitere Trennstufe nötig ist, oder aber auch die Kapazität des Adsorbens durch eine geringere Adsorption verringern. Letzteres kann gerade bei Sicherheitsanwendungen, wie Schutzanzügen und Gasmasken, zu schwerwiegenden Problemen führen, da unerwartete Reaktionsprodukte das System ggf. ohne Detektion verlassen

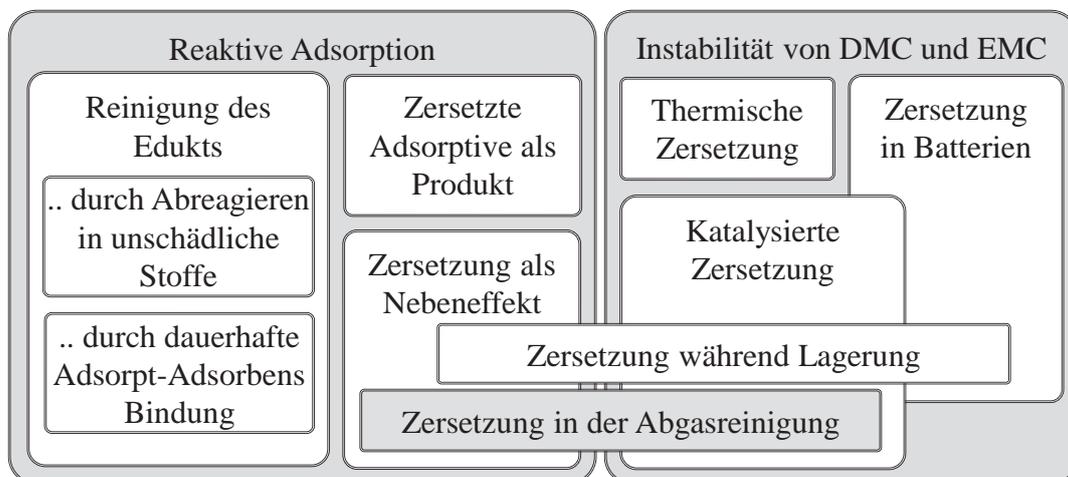


Abbildung 1-1 Einordnung der vorliegenden Arbeit in die Themen der reaktiven Adsorption und der Instabilität von DMC und EMC



können [8]. Eine Kapazitätsverringering durch eine Zersetzung in einer Festbetteinigungsanlage führt dagegen lediglich zu einer kürzeren Standzeit.

Diese nicht gezielte Zersetzung während Adsorptionsprozessen und speziell während der Abgasreinigung ist Gegenstand der Arbeit. Als Adsorptive stehen dabei *Dimethylcarbonat* (DMC) und *Ethylmethylcarbonat* (EMC) im Fokus. Beide Komponenten sind Bestandteile des Elektrolyten von Li-Ionen-Batterien. Staatliche Ziele zum Klimaschutz und Elektromobilität werden die Zahl der elektrisch betriebenen Kraftfahrzeuge in Zukunft stark steigen lassen [16,17]. Gleichzeitig müssen Prozesse entwickelt werden, um nach Ablauf der Lebenszeit ein Recycling der Wertkomponenten dieser neuen Technologie sicherzustellen [18,19]. Gerade für Li-Ionen-Batterien ist dies nicht nur hinsichtlich der Recyclingquote, sondern vor allem auch bezüglich Prozess- und Arbeitssicherheit herausfordernd. Im Rahmen der vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit geförderten Projekte ‚*LithoRec*‘ und ‚*LithoRecII*‘ wurde ein solcher Recyclingprozess untersucht [20–22]. Mit Hilfe unterschiedlichster Prozesse und Kompetenzen wie der Entladung, Demontage, Zerkleinerung, Extraktion, Trocknung und Separation wurde ein Gesamtprozess entwickelt, welcher eine stoffliche Recyclingquote von mehr als 75 % ermöglicht und durch eine geeignete Anordnung der einzelnen Prozessschritte Sicherheitsrisiken minimiert [23].

Der flüssige Elektrolyt wurde in diesem Prozess während der Zerkleinerung und Trocknung mit einem Inertgas ausgetragen und das Abgas in Aktivkohlefiltern sowie einer Gaswäsche gereinigt. Eine Rückgewinnung und Reindarstellung des Elektrolyten wurde in diesem Prozess nicht betrachtet und wird auch in Zukunft eine Herausforderung darstellen, da dieser z.T. bereits während der Lebenszeit von Batterien zerfällt [24–27]. Eine Rückgewinnung durch die Desorption des Aktivkohlefilters wird zusätzlich durch eine Zersetzung der Wertkomponente während der Adsorption erschwert [28]. DMC und EMC zerfallen ohne Kontakt zu Adsorbentien erst über längere Zeit bei hohen Temperaturen von über 200 °C [29–31]. Ein Zerfall wurde zudem bei der Lagerung [15], bei einer Adsorption [32] und auch bei der Herstellung von DMC aus Methanol [33,34] beobachtet.

Ziel der Arbeit ist es, Ansätze zu zeigen und zu diskutieren, mit welchen eine nicht gezielte Reaktion der Adsorptive in der Abgasreinigung charakterisiert, beschrieben und der Einfluss auf einen möglichen Kapazitätsverlust bewertet werden kann. Dafür wird zunächst der relevante Stand des Wissens zur reaktiven Adsorption und den Eigenschaften von Aktivkohle als Adsorbens und DMC als Adsorptiv dargestellt. Die Zersetzung des hier behandelten Stoffsystems wird anschließend mit zwei experimentellen Set-Ups charakterisiert.

Anhand von experimentellen Daten aus Batchversuchen werden die wesentlichen Einflussfaktoren auf die Zersetzung identifiziert. Mit den Parametern des Umsatzes und Zersetzungsanteils kann das Ausmaß der Zersetzung direkt definiert werden. Aus den Gleichgewichtsdaten des Mehrkomponentensystems aus primärem Adsorptiv und Zersetzungsprodukten werden mit der inversen Form der *Ideal Adsorbed Solution Theory* (IAST) die experimentell nicht zugänglichen Reinstoffdaten des primären Adsorptivs berechnet. Ein möglicher Kapazitätsverlust des Adsorbens durch die Zersetzungsprodukte kann so beschrieben werden. Diese Daten dienen als Grundlage, um die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Aktivierungsenergie der Reaktion zu berechnen. Abschließend wird dargestellt und diskutiert, in welchem Maße Daten aus methodisch wenig aufwändigen Batchversuchen mit den Daten von zeitaufwändigen jedoch in der Anwendung relevanteren Festbettversuchen vergleichbar sind.





2

Stand des Wissens

In diesem Kapitel wird der aktuelle Stand des Wissens dargestellt. Dafür werden zunächst die in dieser Arbeit verwendeten Modelle zur Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten vorgestellt. Anschließend wird die reaktive Adsorption näher betrachtet. Es wird erläutert, welche Parameter die Reaktion beeinflussen und bereits untersuchte Anwendungen reaktiver Adsorption mit bekannten Mechanismen und Berechnungsmodellen vorgestellt. Ein weiterer Fokus liegt auf den Eigenschaften und dem Einfluss der Aktivkohle als Adsorbens. Abschließend werden die Eigenschaften von Dimethylcarbonat als Adsorptiv dargestellt.

2.1 Grundbegriffe der Adsorption

Die Adsorption ist eins in den Natur- und Ingenieurwissenschaften vielfach genutztes und dementsprechend stark erforschtes Phänomen. Viele Fachbücher beschäftigen sich mit der Adsorption aus der Gas- und Flüssigphase an verschiedenen Adsorbentien oder fokussieren sich insbesondere auf die technische Anwendung. Abbildung 2-1 gibt eine Übersicht über die Grundbegriffe der Adsorption und insbesondere der reaktiven Adsorption. Letztere wird detailliert in Kapitel 2.3 beschrieben. Die *Adsorption* ist als Anlagerung von Komponenten einer fluiden Phase an einem Feststoff – dem *Adsorbens* - definiert. Die fluide Phase wird als *Adsorptiv* bezeichnet und kann flüssig oder gasförmig vorliegen. Anhand dieser Aggregatzustände werden auch die Adsorptionsprozesse unterschieden. Durch die schnellere Kinetik der Gasphasenadsorption ist hier der Stofftransportwiderstand und damit auch die Grenzschicht in der fluiden Phase vernachlässigbar klein. Dieser Stofftransport kann bei der Flüssigphase nicht vernachlässigt werden, was dazu führt, dass sich diese beiden Adsorptionsarten maßgeblich unterscheiden und z.T. auch durch unterschiedliche Grundlagenmodelle beschrieben werden. [1–7]

Die fluide Phase besteht häufig aus mindestens zwei unterschiedlichen Komponenten, von welcher eine oder mehrere Komponenten bevorzugt adsorbieren. Das Ziel der Adsorption kann somit die Abreicherung und ggf. Rückgewinnung bestimmter Komponenten aus einem Trägerstrom oder auch die Auftrennung aller Komponenten sein. Letzteres wird als Chromatographie bezeichnet und findet in der Analytik sowie der Aufreinigung biotechnologischer Substanzen eine breite Anwendung. Im Fokus dieser Arbeit steht die Abreicherung bzw. die Reinigung eines gasförmigen Trägerstroms. [1–3]

Das Adsorbens ist meist ein hochporöser Stoff, wie Aktivkohle, Silicagel, Zeolith oder Adsorbharz. Die hohe Porosität zeigt sich in einem großen Porenvolumen und einer hohen spezifischen Oberfläche, sodass diese Stoffe eine sehr große Adsorptionskapazität haben und oft bis zu 50 Gew.-% Adsorptiv binden können. Neben einigen Adsorbentien mit breiter Anwendung werden auch ständig neue Adsorbentien entwickelt, welche sich in Beschichtung, Aktivierung und Preis unterscheiden und damit auf spezielle Anwendungen angepasst werden können. Da Aktivkohle meist sehr kostengünstig ist, ist sie die erste Wahl bei einfachen Reinigungsaufgaben, wie z.B. der Entfärbung von Abwässern oder der Lösemittelabtrennung aus einer Abluft.

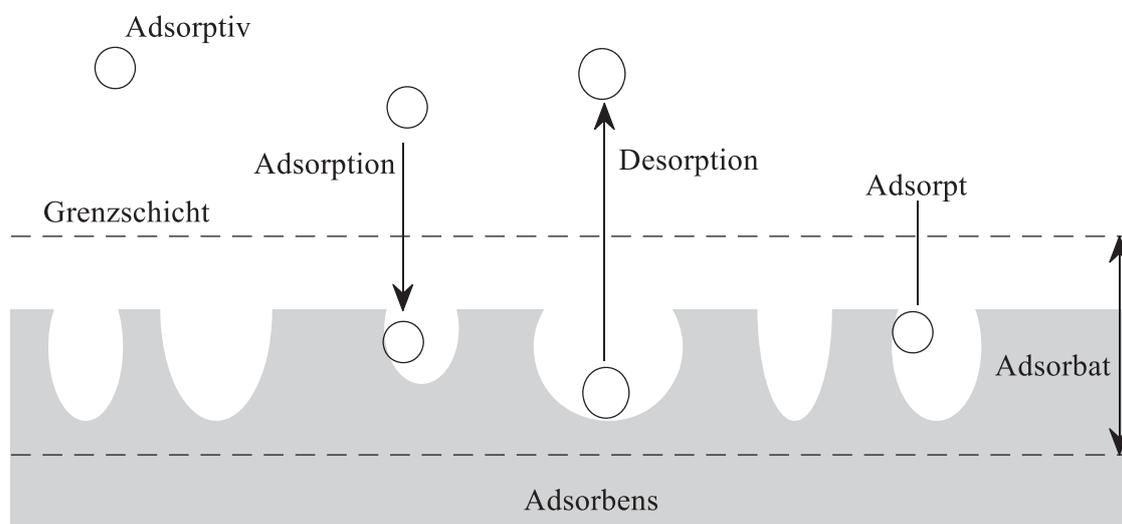


Abbildung 2-1 Grundbegriffe der Adsorption

Durch ihre heterogene und meist katalytische Natur ist eine genaue Beschreibung des Adsorptionsmechanismus jedoch nicht so detailliert möglich, wie z.B. bei Zeolithen mit ihren definiert synthetisierten Strukturen und Bindungsplätzen. [5–7]

Der Adsorptionsprozess ist exotherm und wird daher durch geringe Temperaturen begünstigt. Die Entladung des Adsorbens bis zu einer geringen Restbeladung – die *Desorption* – kann anschließend bei hohen Temperaturen erfolgen. Zusätzlich begünstigt bei der Gasphasenadsorption ein hoher Druck die Adsorption. Adsorptionsprozesse bestehen daher häufig aus mehreren separaten Adsorbern, welche durch eine parallele Ad- und Desorption einen quasi-kontinuierlichen Betrieb ermöglichen. Entsprechend der eingesetzten Prozessbedingungen für Ad- und Desorption kann zwischen Temperatur- und Druckwechselverfahren (TSA und PSA, engl. *temperature* und *pressure swing adsorption*) unterschieden werden, wobei häufig auch eine Kombination beider Verfahren genutzt wird. Das Spülen mit einer dritten Komponente ist ebenfalls möglich. Diese Komponente ist meist eine inerte, nicht adsorbierende Komponente, welche die Konzentration bzw. den Partialdruck des Adsorptivs im Fluid verringert und somit die Desorption begünstigt. Sie kann jedoch auch eine stärker adsorbierende Komponente sein, welche die zuvor adsorbierten Spezies verdrängt, anschließend jedoch ebenfalls wieder desorbiert werden muss. Ein Beispiel hierfür ist z.B. Wasserdampf, welcher neben der Verdrängung der zuvor adsorbierten Komponenten zusätzlich durch die eingebrachte Wärme desorbiert und anschließend durch Trocknung entfernt werden kann. [2–4]

Die Zahl der Anwendungen ist dabei ebenso zahlreich wie die Anzahl unterschiedlicher Adsorptive und Adsorbentien. Je nach verfahrenstechnischem Ziel kann die Adsorption in unterschiedlichsten Anlagen und Prozessen aufgebaut sein. Die Bandbreite an Adsorberbauformen umfasst dabei feste sowie bewegte Schüttungen. Feste Schüttungen liegen in üblichen Festbetten oder aber auch in so genannten Rotor-Adsorbentien vor. Bewegte Schüttungen charakterisieren Fließ- und Wanderschicht- sowie Wirbelbett- oder Flugstromadsorber. Schutzausrüstungen beinhalten meist nur dünne fixierte Schichten an Adsorbentien. [3]

2.2 Modelle zur Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten

Adsorptionsgleichgewichte beschreiben den Zusammenhang zwischen Temperatur, Adsorptivkonzentration und Adsorbentienbeladung. Sie können zweidimensional dargestellt werden, indem einer dieser Parameter konstant gehalten wird. Dadurch ergeben sich entsprechend bei konstanter Temperatur *Isothermen*, bei konstanter Adsorbentienbeladung *Isosteren* und bei konstanter Adsorptivkonzentration bzw. Druck *Isobaren* (vgl. Abbildung 2-2).

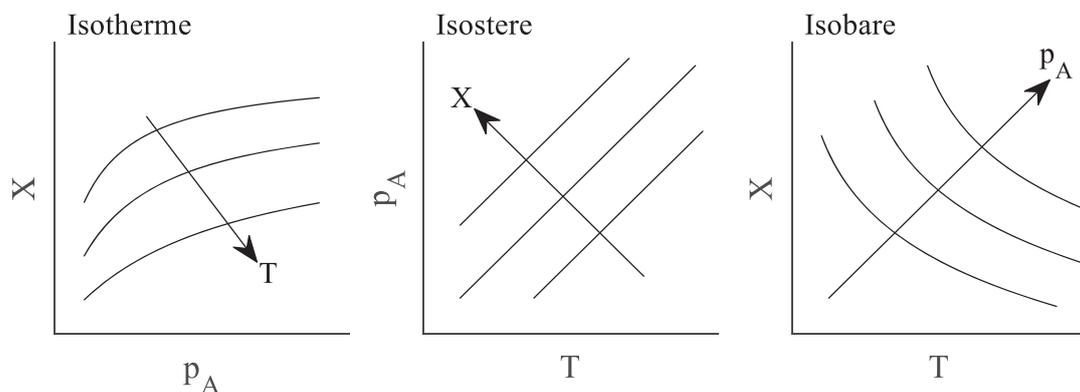


Abbildung 2-2 Darstellungsformen des Adsorptionsgleichgewichtes



Am häufigsten werden Isothermen verwendet, für welche einige mathematische Modelle existieren. Diese basieren zum Teil auf eher empirischen Gleichungen, wie z.B. die Isotherme nach Freundlich. Einige andere, wie die im Folgenden behandelte Langmuir- und Toth-Gleichung, sind hingegen thermodynamisch hergeleitet, sodass die Parameter dieser Gleichungen eine Aussage über das Adsorptionsverhalten geben können. Neben den Modellen für Reinstoffe, gibt es ebenfalls einige Modelle, um Mehrkomponentengleichgewichte abzubilden (z.B. von Markham und Benton [35]) oder diese aus Reinstoffdaten vorherzusagen (*Ideal Adsorbed Solution Theory* (IAST) [36]). Das Modell nach Markham und Benton ist nur für Langmuir-Gleichungen anwendbar, sodass nur Stoffsysteme betrachtet werden können, welche sich mit Langmuir gut beschreiben lassen. Die Stärke der IAST liegt darin, dass beliebige Reinstoffmodelle verwendet werden können und dieses Modell somit unabhängig von der Isothermenform anwendbar ist.

2.2.1 Langmuir

Das bis heute wohl bekannteste und am weitesten verbreitete Isothermenmodell ist die von Langmuir [37] entwickelte Langmuir-Isotherme. Für eine einfache Adsorption auf einer glatten Oberfläche mit gleichwertigen einzelnen Adsorptionsplätzen leitet Langmuir über das Gleichgewicht zwischen De- und Adsorption die Gleichung 2-1 bzw. 2-2 her.

$$X = X_{\text{mon}} \cdot \frac{b \cdot Y}{1 + b \cdot Y} \quad 2-1$$

$$X = X_{\text{mon}} \cdot \frac{b' \cdot \varphi}{1 + b' \cdot \varphi} \quad 2-2$$

Mit

$$b' = b \cdot Y_{\text{max}} \quad 2-3$$

$$\varphi = \frac{Y}{Y_{\text{max}}} \quad 2-4$$

Dabei ist X und X_{mon} die tatsächliche und die monomolekulare Adsorbensbeladung. b und b' sind Langmuir-Parameter, welche maßgeblich den Bereich geringer Adsorbensbeladungen charakterisieren. Y und φ sind die Gasbeladung bzw. die Sättigung des Gases. Während der Parameter X_{mon} direkt die monomolekulare bzw. maximale Kapazität des Adsorbens angibt und in der Theorie für ein Stoffsystem konstant ist, ist der Parameter b abhängig von Molmasse, Gaskonstante und Temperatur und beschreibt das Verhältnis aus Ad- und Desorptionsgeschwindigkeit.



2.2.2 Tóth

Um auch eine Adsorption an heterogenen Oberflächen mit einer Adsorptionsisotherme abbilden zu können, entwickelte Tóth [38] folgende Gleichung 2-5.

$$X = X_{\max} \cdot \frac{b \cdot Y}{(1 + (b \cdot Y)^t)^{\frac{1}{t}}} \quad 0 < t < 1 \quad 2-5$$

$$X = X_{\max} \cdot \frac{b' \cdot \varphi}{(1 + (b' \cdot \varphi)^t)^{\frac{1}{t}}} \quad 0 < t < 1 \quad 2-6$$

Die Parameter entsprechen dabei im Wesentlichen denen der Gleichung nach Langmuir. Ergänzt wurde lediglich der Tóth-Parameter t , welcher die Inhomogenität des Adsorbens beschreibt. Für $t = 1$ entspricht die Gleichung der Langmuir-Gleichung und beschreibt somit ein homogenes Adsorbens. $t = 0$ beschreibt dagegen ein maximal inhomogenes Adsorbens. Der Parameter t ist in der Theorie unabhängig von Temperatur und Adsorptiv. Da jedoch bestimmte Bindungsstellen nicht für alle Adsorptive zugänglich sind kann der Parameter t auch abhängig vom Adsorptiv sein.

2.2.3 Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST)

Für die Vorausberechnung von Mehrkomponentengleichgewichten hat sich die IAS-Theorie etabliert (Gleichungen 2-7 bis 2-11) [36]. Diese Theorie beruht darauf, dass alle Komponenten in einem Adsorptionssystem denselben Spreitungsdruck π einnehmen. Dieser kann durch ein zweidimensionales Gasmodell ausgedrückt werden, welches mit $A = V$ und $\pi = p$ analog zu dem idealen Gasgesetz aufgebaut ist. Die absolute Adsorbensbeladung X_i der Komponente i entspricht hierbei dem Integral der Adsorbensbeladung $X_i(Y)$ geteilt durch die Adsorptivbeladung Y .

$$\frac{\pi A}{RT} = X_i = \int_0^{P_i^0} \frac{X_i(Y)}{Y} dY = \text{const.} \quad 2-7$$

Integriert wird über die Gasbeladung Y bis zum fiktiven Partialdruck P_i^0 , welcher aus dem Gesamtdruck p (bzw. der Gesamtgasbeladung Y) und der Zusammensetzung der Adsorbat- und Adsorptivphase x_i und y_i berechnet wird.

$$P_i^0(\pi) = \frac{y_i}{x_i} \cdot p \quad 2-8$$

Für zwei Komponenten ergibt sich aus Gleichung 2-7 somit Gleichung 2-9.

$$\int_0^{P_1^0} \frac{X_1(Y_1)}{Y_1} dY_1 = \int_0^{P_2^0} \frac{X_2(Y_2)}{Y_2} dY_2 \quad 2-9$$

Die Adsorbensbeladung $X_i(Y)$ kann dabei durch eine geeignete Isothermengleichung ausgedrückt werden. Das Integral kann im Fall einer Langmuir-Isotherme numerisch gelöst werden (Gleichung 2-10).



$$\int_0^{P_1^\circ} \frac{X_{\text{Langmuir}}(Y)}{Y} dY = \int_0^{P_1^\circ} \frac{X_{\text{mon}} \cdot b}{(1 + b \cdot Y)} dY = X_{\text{mon}} \cdot \ln(b \cdot P_1^\circ + 1) \quad 2-10$$

Für die Tóth Gleichung ist das Integral nicht mehr numerisch lösbar, kann jedoch mit einer Quadratur angenähert werden (vgl. [39]). Durch Lösen und Gleichsetzen der Integrale kann bei bekannter Adsorptivzusammensetzung die korrespondierende Adsorbatzusammensetzung berechnet werden. Die Gesamtadsorbatmenge kann dann mit Gleichung 2-11 berechnet werden. Neben der Zusammensetzung des Adsorbats x_i fließt hier ebenfalls die theoretische Kapazität des Reinstoffes $X_i^0 = f(Y_{\text{ges}})$ mit ein.

$$\frac{1}{X} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{X_i^0} \quad 2-11$$

2.3 Reaktive Adsorption

Die reaktive Adsorption besteht grundlegend aus den Schritten der Adsorption, Reaktion und Desorption [14]. Diese Schritte hängen von verschiedenen Einflussfaktoren ab. Die Adsorption wird im Allgemeinen nur von der Kapazität der Bindungsstellen beeinflusst. Für die Reaktion hingegen agieren die Bindungsplätze als Reaktionsplätze und hier ist nicht nur die Kapazität, sondern auch die Geschwindigkeit von Adsorption, Reaktion und Desorption ausschlaggebend. Für die reaktive Gasphasenadsorption an Aktivkohle können die wesentlichen Einflussfaktoren wie folgt gegliedert werden:

- *Prozessbedingungen*: Temperatur, Verweilzeit
- *Adsorptiv*: Adsorptivkonzentration bzw. Druck, konkurrierende Adsorptive
- *Adsorbens* (siehe Kapitel 2.4):
 - Oberflächengruppen und pH-Wert
 - Spezifische Oberfläche und Porenradienverteilung
- *Art der Bindung* von Adsorptiv/Adsorbens (siehe Kapitel 2.5)

Diese Parameter haben einen wesentlichen Einfluss auf den Mechanismus der reaktiven Adsorption und die Modelle, welche zur Beschreibung herangezogen werden können. In diesem Kapitel wird zunächst das Prinzip der heterogenen Katalyse erläutert, welche ein großer Bestandteil der reaktiven Adsorption ist. Nach einer kurzen allgemeinen Beschreibung der Parametereinflüsse folgen anschließend einige Beispiele bereits veröffentlichter Arbeiten zur reaktiven Adsorption. Diese Zusammenstellung soll eine Übersicht über verschiedene Arten und Mechanismen reaktiver Adsorption geben, welche bereits in Kapitel 1 eingeleitet wurden. Weiterhin werden Ansätze vorgestellt, mit denen experimentelle Daten mit mathematischen Modellen beschrieben wurden.