

Friederike Stehmann

Zur reaktiven Adsorption in der Abgasreinigung



Zur reaktiven Adsorption in der Abgasreinigung

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde
einer Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

Von Friederike Maria Stehmann
aus Ibbenbüren

eingereicht am: 09.11.2017

mündliche Prüfung am: 20.03.2018

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. S. Scholl
Prof. Dr.-Ing. D. Bathen, Universität Duisburg
Vorsitzende: Prof. Dr. J. Großeheilmann

2018





Vorwort

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Chemische und Thermische Verfahrenstechnik. Angefangen mit dem Projekt „LithoRecII“, in welchem ein Prozess für das Recycling von Li-Ionen-Batterien entwickelt wurde, habe ich untersucht, wie gut der Batterieelektrolyt an Aktivkohle adsorbiert. Dass er nicht nur adsorbiert, sondern sich auch zersetzt hat mir schließlich einen guten Ansatzpunkt für meine Dissertation gegeben und mich auch nach Projektende mit genügend Fragezeichen versorgt, um dem Thema weiter auf den Grund zu gehen.

Man hört oft, dass eine Promotion nicht leicht ist, man sich durchbeißen muss, viel Zeit investieren muss und an anderen Stellen auch mal Abstriche machen muss. Das mag sein, aber dass es mir nicht so vorgekommen ist, ich diese 5 Jahren sehr genossen habe und gerne daran zurückdenke, liegt wohl vor allem an dem Umfeld, das mich in dieser Zeit begleitet und unterstützt hat. Mein erster Dank geht an Stephan Scholl, meinen Doktorvater und Chef, welcher genügend Freiheiten gelassen hat, um als Ingenieur selbstständig laufen zu lernen, welcher neue Ideen immer unterstützt, aber auch mit Begeisterung mitdiskutiert und kritisch hinterfragt hat und mich dadurch in diesen 5 Jahren auf einen wirklich guten Weg gebracht hat. Weiterhin geht mein Dank an Dieter Bathen, welcher nicht nur den Platz als Zweitprüfer eingenommen hat, sondern auch bei den Konferenzen der letzten Jahre immer engagiert meine Vorträge besuchte und mitdiskutierte. Und das ist viel Wert, denn die eigene Arbeit wird erst spannend, wenn man sie verteidigen darf. Meinen Prüfungsvorsitz hat Julia Großeheilmann übernommen. Ich möchte ihr ganz besonders danken, dass Sie diesen doch sehr anstrengenden und aufregenden Prüfungstag so gut begleitet hat und dadurch ein gutes Stück zum Erfolg beigetragen hat.

So viele Experimente sind immer mit viel Arbeit verbunden, die eine Person alleine niemals in 5 Jahren bewältigen kann. Ein großer Dank geht daher auch an die Werkstatt mit Karl, Sven, Jörg und allen Azubis, die meine unglaublich schlechten technischen Zeichnungen trotzdem akzeptiert haben, meine Versuchsanlagen zum Leidwesen der anderen auch mal vorgezogen haben und Gasflasche um Gasflasche ins Labor gerollt haben. Die gewaltige Datenmenge hätte ich auch ohne studentische Hilfe nicht erstellen können. Neben den in der Arbeit erwähnten Studierenden geht mein Dank zusätzlich auch an Theresa, welche mit ihrer Arbeit maßgeblich zum ersten Versuchsaufbau beigetragen hat. Neben der eigentlichen Arbeit fällt häufig auch viel anderes an, was Zeit kostet und einen auf den ersten Blick nicht wirklich voranbringt. Ein großer Dank geht daher auch ans Office und die CTAs, dafür, dass ihr mir den Rücken freigehalten habt, Bestellung gemacht habt, Formulare ausgefüllt habt, hinter mir hergeräumt habt, Proben gemessen habt und und und..

Ein ‚letzter‘ Dank geht an Kollegen, Freunde und Familie in Braunschweig und zum Teil auch der ganzen Wert, die ich mittlerweile nicht mehr trennen kann und möchte. Durch euch kam mir die Arbeit nicht wirklich wie Arbeit und die Freizeit wirklich wie Freizeit vor. Durch meine langjährigen Bürokollegen Steffi, Henning und Stefan aber auch die „Zwischenmieter“ Manely, Yan und Katharina war mein Büro häufig mehr ein zu Hause, als ein Büro. Matthias und Paul haben diese Promotionsgeschichte im selben Zeitraum durchgemacht und es ist doch sehr viel Wert zu wissen, dass man nicht alleine im Regen steht und sich auch mal gegenseitig den Regenschirm halten kann. Meine Eltern haben mich immer kompromisslos unterstützt, damit ich das, was ich gut kann und woran ich Spaß habe, auch machen kann. Zusammen mit meinen Schwestern und meinen Freunden, vor allem Inga und Angi, haben sie mich fest auf dem Boden der Tatsachen gehalten und dafür gesorgt, dass die Promotion gar nicht erst zu einer Blase wird, aus der heraus man alles andere nur noch verschwommen wahrnimmt.





Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	III
Abstract	IV
Symbolverzeichnis	V
Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	13
1 Einleitung	1
2 Stand des Wissens	5
2.1 Grundbegriffe der Adsorption	6
2.2 Modelle zur Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten	7
2.2.1 Langmuir	8
2.2.2 Tóth	9
2.2.3 Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST)	9
2.3 Reaktive Adsorption	10
2.3.1 Heterogene Katalyse	11
2.3.2 Einfluss der Prozessbedingungen auf die reaktive Adsorption	12
2.3.3 Anwendungen und Mechanismen reaktiver Adsorption	14
2.3.4 Modelle zur Beschreibung reaktiver Adsorption	15
2.4 Aktivkohle als katalytisches Adsorbens	18
2.4.1 Porenstruktur von Aktivkohle	18
2.4.2 Oberflächengruppen von Aktivkohle	20
2.4.3 Thermische Stabilität von Aktivkohle	21
2.5 Dimethylcarbonat als Adsorptiv	21
2.5.1 Konformere von DMC	22
2.5.2 Zersetzung von DMC	23
2.5.3 Adsorption von DMC	24
3 Material und Methoden	27
3.1 Adsorbentien	28
3.1.1 Stickstoffadsorption	28
3.1.2 Auftriebsmessung	29
3.1.3 pH-Wert und Oberflächenzusammensetzung	29
3.1.4 Charakterisierung der Adsorbentien	30
3.2 Adsorptive	34
3.2.1 Bereitstellung Modellgas	35
3.2.2 Gasanalytik	36
3.3 Batchversuche	37
3.4 Festbettversuche	38
3.5 Inverse IAST	40
3.6 Berechnung von Adsorption und Zersetzung	41



3.6.1	Batch	42
3.6.2	Festbett	45
4	Reaktive Adsorption in Batchversuchen.....	51
4.1	Einflussfaktoren auf die reaktive Adsorption	52
4.1.1	Temperatur, Verweilzeit und Gasbeladung	52
4.1.2	Wasser als Edukt für die Hydrolyse.....	56
4.1.3	Zersetzung an unterschiedlichen Aktivkohlen.....	60
4.1.4	Wiederverwendung von Aktivkohle	62
4.1.5	Zwischenfazit	66
4.2	Adsorptionsgleichgewichte der Reinstoffe	68
4.2.1	Adsorptionsgleichgewichte von Ethanol und Methanol	68
4.2.2	Berechnung von Reinstoffgleichgewichten mit inverser IAST	72
4.2.3	Adsorptionsgleichgewicht von DMC mit inverser IAST	78
4.2.4	Adsorptionsgleichgewicht von EMC mit inverser IAST	82
4.2.5	Zwischenfazit	85
4.3	Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivierungsenergie.....	87
5	Reaktive Adsorption im Festbett	93
5.1	Ablauf der Adsorption im Festbett.....	94
5.2	Adsorptionsgleichgewicht im Festbett.....	97
5.3	Zersetzung im Festbett	98
5.3.1	Umsatz und Zersetzungsanteil	99
5.3.2	Reaktionsgeschwindigkeit	101
5.3.3	Zwischenfazit	103
6	Zusammenfassung und Ausblick	105
	Literaturverzeichnis.....	109
	Anhang	118

Kurzfassung

Während die reaktive Adsorption in vielen Prozessen genutzt wird, um ein Adsorptiv dauerhaft an ein Adsorbens zu binden oder eine Reaktion zu einem bestimmten Produkt zu unterstützen, ist die Reaktion in der Abgasreinigung in der Regel ungewollt. Entstehende Reaktionsprodukte können das Adsorptionsgleichgewicht negativ beeinflussen, die Reinigung erschweren und den Prozess nicht detektiert verlassen. Die reaktive Adsorption wurde für die Adsorptive Dimethylcarbonat (DMC) und Ethylmethylcarbonat (EMC) untersucht. DMC zerfällt während der Adsorption in Methanol. EMC zerfällt zusätzlich in Ethanol und DMC. Beide Reaktionswege basieren auf einer Hydrolyse der Edukte, sodass entsprechend der Stöchiometrie ebenfalls CO_2 gebildet wird. In dieser Arbeit werden Parameter und Modelle vorgestellt, mit welchen die Zersetzung der Adsorptive charakterisiert und der Einfluss der Zersetzung auf die Adsorption beschrieben werden kann.

In statischen Batchversuchen wurde zunächst eine breite Datenbasis geschaffen, um die Zersetzung detailliert zu beschreiben. Es wurden verschiedene Einflussfaktoren auf die Zersetzung der Adsorptive DMC und EMC diskutiert. Eine hohe Temperatur, hohe Verweilzeit und geringe Gasbeladung führt zu einem hohen Anteil an Zersetzungsprodukten in der Gasphase. Es wurde gezeigt, dass eine inerte, wasserfreie Gasphase den Anteil der Zersetzungsprodukte erst ab einer Temperatur von 60 °C verringert. Die Oberflächenzusammensetzung der Adsorbentien hat einen entscheidenden Einfluss auf die Zersetzung. Adsorbentien mit einem hohen Anteil an OH-Gruppen haben eine hohe katalytische Aktivität. Diese OH-Gruppe kann als Edukt für die Hydrolyse von DMC und EMC agieren.

Die Adsorptionsgleichgewichte der Reinstoffe DMC und EMC wurden mit der hier neu eingeführten inversen IAS-Theorie berechnet. Es wurde gezeigt, dass dieses Modell eine Berechnung der Adsorptionsgleichgewichte eines Reinstoffes aus den Gleichgewichtsdaten eines Gemisches ermöglicht. Dies ist vor allem interessant, da die Reinstoffdaten von DMC und EMC durch die Zersetzung experimentell nicht zugänglich sind. Das Adsorptionsgleichgewicht von DMC, welches aus dem zweikomponentigen Stoffsystem DMC / Methanol berechnet wurde, ist plausibel und zeigt ähnliche Trends wie die Reinstoffgleichgewichte von Methanol und Ethanol. Die Berechnung für EMC erfolgte auf Grundlage des vierkomponentigen Stoffsystems EMC / DMC / Ethanol / Methanol. Das hieraus berechnete Adsorptionsgleichgewicht von EMC gibt den erwarteten Trend gegenüber den anderen Adsorptiven gut wieder. Ein Vergleich unterschiedlicher Temperaturen zeigt jedoch deutlich, dass die berechneten Daten große Fehler aufweisen. Während die inverse IAST für ein zweikomponentiges Stoffsystem gut anwendbar ist, ist sie bei vier Komponenten nur mit Einschränkungen zu nutzen. Für den Zerfall von DMC wurden die Reaktionsgeschwindigkeit, die Reaktionsordnung und die scheinbare Aktivierungsenergie berechnet. Es ergaben sich Reaktionsordnungen von $n_R = 1,6 - 4$ und scheinbare Aktivierungsenergien von $E'_A = 65$ bzw. 6 kJ/mol , welche unter der Adsorptionenthalpie liegen.

Die Ergebnisse der Batchversuche wurden anschließend mit Daten aus Festbettversuchen verglichen. Die Festbettversuche zeigten jeweils einen in sich konsistenten Ablauf. Die Adsorptionsgleichgewichte und die Zersetzung beider experimenteller Set-Ups stimmen jedoch nur eingeschränkt überein. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in Festbettversuchen höher, da der kontinuierliche Eduktein- und Produktaustrag das Reaktionsgleichgewicht verschiebt. Es konnte gezeigt werden, dass eine generelle Identifikation und Bewertung der Einflussfaktoren auf die reaktive Adsorption mit statischen Batchversuchen sehr gut möglich ist, eine Übertragung auf eine Festbettadsorption jedoch nicht ohne weiteres erfolgen kann.



Abstract

This work addresses the reactive adsorption in the exhaust gas cleaning. The reactive adsorption is used in many processes to strongly bind the adsorptive onto the adsorbent or to support a reaction to a specific product. In exhaust gas cleaning processes, a reaction is usually unwanted, because resulting reaction products can adversely affect the adsorption balance, and hence make cleaning more difficult. Also, these reaction products can leave the process undetected. The reactive adsorption was investigated for the adsorptives dimethyl carbonate (DMC) and ethyl methyl carbonate (EMC). DMC decomposes into methanol. EMC decomposes into methanol, ethanol and DMC. Both reactions are based on hydrolysis of the reactants, so that according to stoichiometry also CO_2 is formed. In this work, parameters and models are presented which characterize the decomposition of the adsorptive and describe the influence of decomposition on the adsorption.

In static batch experiments, a broad data basis was created to describe the decomposition in detail. Various influencing factors on the decomposition of the adsorptives DMC and EMC were discussed. A high temperature, high residence time and low gas loading lead to a high concentration of decomposition products in the gas phase. It has been shown that an inert, water-free gas phase lowers the fraction of the decomposition products only at a temperature of $60\text{ }^\circ\text{C}$. The surface composition of the adsorbents also has a decisive influence on the decomposition. Adsorbents having a high content of OH-groups show a high catalytic activity. This OH-group can act as reaction partner for the hydrolysis of DMC and EMC.

The adsorption equilibria of the pure components DMC and EMC were calculated using a new approach, namely the inverse IAS-theory. It was shown that this model enables the calculation of the adsorption equilibria of a pure substance from the equilibrium data of a mixture. This is particularly interesting, since the pure substance data of DMC and EMC are not accessible experimentally because of the decomposition. The adsorption equilibrium of DMC, calculated from the two-component mixture DMC / methanol, shows plausible results and similar trends as the equilibrium of methanol and ethanol. The calculation for EMC was based on the four-component substance system EMC / DMC / ethanol / methanol. The resulting adsorption equilibrium of EMC reflects the expected trend towards the other adsorptives. However, a comparison between different temperatures shows that the calculated data contain significant errors. While the inverse IAST is well-suited for a two-component substance system, it is only to be used with restrictions for four components. For the decomposition of DMC, the reaction rate, the reaction order and the apparent activation energy were calculated. Reaction orders of $n = 1.6 - 4$ and apparent activation energies of $E'_A = 6 - 65\text{ kJ/mol}$, which are below the adsorption enthalpy, were obtained.

The results of the batch experiments were then compared with data from fixed bed experiments. The fixed bed experiments each showed a consistent course. However, the adsorption equilibria and the decomposition of both experimental set-ups are only in a limited agreement. The reaction rate is higher in fixed bed tests, since the continuous reactant feed and product exit shifts the reaction equilibrium. It was shown that a general identification and rating of the influencing factors on the reactive adsorption is very possible with static batch tests. However, a transfer to a fixed bed adsorption cannot be carried out without limitations.



Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

A	m^2	(Ober-) Fläche
b	$L \text{ mmol}^{-1}$	Kinetikparameter von Langmuir/Tóth
b'	-	normierter Kinetikparameter für Langmuir/Tóth
c	$g \text{ L}^{-1}$	Konzentration in der Flüssigphase
d – f	var.	Fit-Parameter
D	$m^2 \text{ s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
E _A	$J \text{ mol}^{-1}$	Aktivierungsenergie
F	N	Kraft
H	$kJ \text{ mol}^{-1}$	Enthalpie
h	m	Höhe
i	-	Zählvariable
I	mmol g^{-1}	Integral-Term (der IAST)
j	-	Zählvariable
K	-	Gleichgewichtskonstante
k	s^{-1}	(Reaktions-) Geschwindigkeitskonstante
k ₀	$\text{mol}^n \text{ s}^{-1}$	Vorfaktor Arrhenius
k _f	s^{-1}	Frequenzfaktor
M	$g \text{ mol}^{-1}$	Molmasse
m	kg	Masse
n	-	Anzahl
n _i	mol	Molmenge von Stoff i
n _R	-	Reaktionsordnung
p	bar	Druck
P _i [°]	bar	fiktiver Partialdruck
p _s	bar	Sättigungsdampfdruck
R	$J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Ideale Gaskonstante = 8,314 J/mol K
r'	m	radiale Variable
r	$\text{mol}^n \text{ s}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit
R ^{'2}	-	fiktiver Regressionskoeffizient
R ²	-	Regressionskoeffizient
S	-	Gewichteter Fehler



Symbolverzeichnis

t	-	Inhomogenitäts-Exponent für Tóth
T	°C, K	Temperatur
t	s	Zeit
U_{Gas}	mol mol ⁻¹	Im Gas detektierter Umsatz
v	-	Stöchiometrischer Faktor
V	m ³	Volumen
X	mmol g ⁻¹	Adsorbensbeladung
x_i	mol mol ⁻¹	Molanteil von i in der Adsorbatphase
X_i°	mmol g ⁻¹	theoretische Kapazität des Reinstoffes i
Y	mmol L ⁻¹	Gasbeladung
y_i	mol mol ⁻¹	Molanteil von i in der Gasphase
Z_{Gas}	mol mol ⁻¹	Anteil der Zersetzungsprodukte im Gas

Griechische Buchstaben

α	mol mol ⁻¹	Trennfaktor
α_K	-	Konversionsgrad
β	K s ⁻¹	Heizrate
β_L	mol s ⁻¹	äußerer Stoffübergangskoeffizient
θ	mol mol ⁻¹	Bedeckungsgrad
μ	-	Dämpfungskoeffizient
π	bar	Spreitungsdruck
ρ	kg m ⁻³	Dichte
τ	h	Verweilzeit
φ	-	Sättigung

Indizes

'	Stöchiometrisch korrigiert
0	Zum Zeitpunkt t = 0 s
A	Auftrieb
Ad	Adsorptiv
ads	Adsorbiert
AK	Aktivkohle, stellvertr. für Adsorbens
aus	Austretend



b	Bekannt
calc	Berechnet
DB	Durchbruch
ein	Eintretend
f	Final
G	Gewicht
ges	Gesamt
i	Komponente i
iDBZ	Ideale Durchbruchzeit
kat	Katalysiert
GR	Gasraum
M	Gemessen
ma	Makroporen
max	Maximal
mi	Mikroporen
mon	Monomolekular
P	Parität
P	Peak
r	Reaktion
rw	Rückwärts
s	Korngrenze / Reaktionsoberfläche
S	Siedezustand
t	Zum Zeitpunkt t
vw	Vorwärts
x	Unbekannt
Z	Zersetzung
zu	Zugegeben

Abkürzungen

BET	Brunauer-Emmet-Teller
E	Edukt
P	Produkt
DMC	Dimethylcarbonat



DME	Dimethylether
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EMC	Ethylmethylcarbonat
EtOH	Ethanol
FB	Festbett
DBZ	Durchbruchzeit
FID	Flammen-Ionisations-Detektor
GC	Gaschromatographie
HE	Hochenergetisch
HMCTS	Hexamethylcyclotrisiloxan
IAST	Ideal Adsorbed Solution Theory
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Komponente
K	Katalysator
Li-Ionen	Lithium-Ionen
MeOH	Methanol
MTZ	Massentransferzone
NE	Niedrigenergetisch
NIST	National Institute for Standards and Technology
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PRV	Porenradienverteilung
PSA	Pressure Swing Adsorption
CAS	Chemical Abstracts Service
REM	Röntgenelektronenmikroskopie
TSA	Temperature Swing Adsorption
TSS	Total Sum of Squares
VLE	Vapor Liquid Equilibrium
VOC	Volatile Organic Compounds
Z	Zwischenprodukt

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1	Einordnung der vorliegenden Arbeit in die Themen der reaktiven Adsorption und der Instabilität von DMC und EMC.....	2
Abbildung 2-1	Grundbegriffe der Adsorption.....	6
Abbildung 2-2	Darstellungsformen des Adsorptionsgleichgewichtes	7
Abbildung 2-3	Energieschema für die Reaktion $A \rightarrow P$ mit und ohne Katalysator (nach [41])	11
Abbildung 2-4	Ausgangskonzentration bei einem Durchbruchversuch mit $c_{\text{ein}} = 500 \text{ ppm NO}_2$ (nach [51]).....	14
Abbildung 2-5	Mechanismus für den Zerfall von NH_3 . A: Adsorption von NH_3 , Freisetzung von H_2 und Bildung von N_2 . B: Bindung von NH_3 und Freisetzung von H_2 sowie Bildung von neuer aktiven Bindungsstelle [9]	17
Abbildung 2-6	Klassifizierung von Hysterese-Schleifen [61]	19
Abbildung 2-7	Lokale chemische Strukturen von chemisch aktiven Sauerstoffgruppen von Aktivkohle, sortiert nach starker (A), moderater (B) und schwacher (C) sauren Reaktion gegenüber Wasser (nach [7]).	20
Abbildung 2-8	Konformere von DMC und deren Energie relativ zur cis-cis-Form (nach [82])	22
Abbildung 3-1	Kräftegleichgewicht am Probenkorb	29
Abbildung 3-2	Porenradienverteilungen der verwendeten Adsorbentien	31
Abbildung 3-3	Porenvolumen in Abhängigkeit der BET-Oberfläche aller verwendeten Adsorbentien unterteilt nach Kategorien A, B und C	32
Abbildung 3-4	Oberflächenzusammensetzung der verwendeten Adsorbentien nach Ausheizen bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ und Vakuum, bestimmt mit EDX	33
Abbildung 3-5	Schema der Gasbereitstellung aus Sättiger (B02) und Kondensator (W01) in Kombination mit einem Adsorberfestbett (B03)[109].....	36
Abbildung 3-6	Festbettadsorber mit 11 Temperaturmessstellen, ohne Peripherie. Links: Ansicht von der Seite. Rechts oben: Ansicht von oben in den geöffneten Adsorber. Rechts unten: Passstück zum Verkleinern des Querschnittes	39
Abbildung 3-7	Schematische Darstellung der experimentell ermittelten und daraus berechneten Parameter für Batchversuche.....	42
Abbildung 3-8	Schematische Darstellung der experimentell ermittelten und daraus berechneten Parameter für Festbettversuche	46
Abbildung 3-9	Ausgangssignal des GCs bzw. Durchbruchskurve (links) und Bilanzraum des Adsorbers (rechts)	47
Abbildung 4-1	Umsatz (links) und die Konzentration der Zersetzungsprodukte (rechts) im Gas für die primäre Adsorption von DMC an SC40 mit einer Verweilzeit von 6 – 9 h, Fit mit Potenzfunktion	52
Abbildung 4-2	Umsatz (links) und die Konzentration der Zersetzungsprodukte (rechts) im Gas für die primäre Adsorption von DMC an SC40 in Abhängigkeit der Temperatur, interpoliert mit einer Potenzfunktion für eine konstante Gasbeladung von $Y^* = 0,1 \text{ mmol/L}$	53
Abbildung 4-3	Umsatz (links) und die Konzentration der Zersetzungsprodukte (rechts) im Gas für die primäre Adsorption von DMC an RB4 in Abhängigkeit der Verweilzeit, interpoliert mit einer Potenzfunktion für eine konstante Gasbeladung von $Y^* = 0,1 \text{ mmol/L}$	54



Abbildung 4-4	Konzentration der Zersetzungsprodukte im Gas für die primäre Adsorption von DMC (links) und EMC (rechts) an RB4 bei 40 °C und unterschiedlichen Verweilzeiten, Fit mit Potenzfunktion.....	55
Abbildung 4-5	Umsatz (links) und die Konzentration der Zersetzungsprodukte (rechts) im Gas für die primäre Adsorption von DMC an RB4 bei 40°C und einer Verweilzeit von 6 – 7 h.....	56
Abbildung 4-6	Normierter Umsatz im Gas (entspr. Gl. 4-2) für die primäre Adsorption von DMC an RB4 bei 40 °C und einer Verweilzeit von 6 – 7 h für verschiedene Aktivkohlemassen.....	57
Abbildung 4-7	Einfluss von inerte und atmosphärischer Gasphase auf die Zersetzung bei 20 und 60 °C bei einer Verweilzeit von 6 – 8 h (oben) und für 60 °C und einer höheren Verweilzeit (unten) für die primäre Adsorption von DMC an RB4.....	58
Abbildung 4-8	Einfluss von Wasserzugabe auf den Umsatz (links) und den Zersetzungsanteil (rechts) bei der primären Adsorption von DMC an RB4 und einer Verweilzeit von 6 – 8 h.....	60
Abbildung 4-9	Vergleich der Zersetzung an unterschiedlichen Adsorbentien	61
Abbildung 4-10	Zersetzung bei Wiederverwendung der Aktivkohle RB4 nach einer Aktivierung bei 350°C unter Vakuum, Verweilzeit 6-7 h.....	62
Abbildung 4-11	Porenradienverteilung von drei Proben vor und nach der 30-maligen Adsorption von DMC an RB4, nach [32]	63
Abbildung 4-12	Zusammensetzung der Adsorbensoberfläche von unbehandeltem Adsorbens, bei 350°C ausgeheiztem Adsorbens und beladenem und anschließend ausgeheiztem Adsorbens, bestimmt mit EDX	64
Abbildung 4-13	Konzentration der Zersetzungsprodukte im Gas für die primäre Adsorption von DMC an RB4 bei 20°C mit einer Verweilzeit von 6–8h, jeder Datenpunkt ermittelt mit derselben Probe RB4.....	66
Abbildung 4-14	Adsorptionsisothermen von MeOH und EtOH an RB4 und SC40, Fit mit Tóth	70
Abbildung 4-15	Adsorptionsisothermen von MeOH und EtOH an LSI und RX3E bei 40 °C, Fit mit Tóth	71
Abbildung 4-16	Schematische Darstellung der inversen IAST anhand des Beispiels Methanol/Ethanol.....	72
Abbildung 4-17	Vergleich von experimentellen und mit IAST berechneten Daten des Mehrkomponentensystems Ethanol/Methanol an RB4 bei 40 °C anhand der Adsorptionsisothermen (oben, links) mit Paritätsdiagramm (oben, rechts) sowie der Zusammensetzung von Gas- und Adsorbatphase (unten, links) mit Paritätsdiagramm (unten, rechts)	73
Abbildung 4-18	Randbedingungen, Initialisierung und Minimierungskriterien für die Lösung der inversen IAST	74
Abbildung 4-19	Trennfaktor der experimentellen Daten des Gemisches Methanol/Ethanol in Abhängigkeit der Gesamtgasbeladung	75
Abbildung 4-20	Paritätsdiagramm der experimentell bestimmten und mit IAST berechneten Adsorbensbeladung für Ethanol und Methanol, berechnet mit Minimierung des gewichteten Fehlers S der Gesamtbeladung X_{Gesamt}	76
Abbildung 4-21	Adsorptionsisotherme für Methanol (links) und Ethanol (rechts) an RB4 bei 40 °C. Jeweils mit experimentellen Daten, an diese Daten angepasste	



	Adsorptionsisotherme und die mit inverser IAST berechnete Adsorptionsisotherme	77
Abbildung 4-22	Experimentelle Daten der Mehrkomponentenadsorption für die primäre Adsorption von DMC an RB4 bei 60 °C, Reinstoffisotherme von Methanol und mit inverser IAST berechneter DMC-Isotherme (links), berechnete Verteilung von DMC in der Adsorbat- und Gasphase (rechts).....	78
Abbildung 4-23	Adsorptionsisothermen von DMC an RB4 und SC40 berechnet mit inverser IAST.....	80
Abbildung 4-24	Verteilung der Komponenten in Adsorbat- und Gasphase mit DMC als primäres Adsorptiv bei der Adsorption an RB4 bei 40 °C	81
Abbildung 4-25	Verteilung der Komponenten in Adsorbat- und Gasphase mit DMC als primäres Adsorptiv bei der Adsorption an RB4 bei einer Gesamtgasbeladung von $Y_{\text{ges}} = 0,1$ mmol/L.....	82
Abbildung 4-26	Experimentelle Daten der Mehrkomponentenadsorption für die primäre Adsorption von EMC an RB4 bei 40 °C, Reinstoffisotherme von Methanol und Ethanol und mit inverser IAST berechnete DMC- und EMC-Isotherme (links), berechnete Verteilung von EMC in der Adsorbat- und Gasphase (rechts)	83
Abbildung 4-27	Adsorptionsisothermen von EMC an RB4 und SC40 berechnet mit inverser IAST.....	84
Abbildung 4-28	Reaktionsgeschwindigkeiten r der Zersetzung bei der Adsorption von DMC an RB4 und SC40 in Abhängigkeit von der Verweilzeit (links) und der Temperatur (rechts).....	87
Abbildung 4-29	Arrhenius-Plot zur Ermittlung der Aktivierungsenergie für die Zersetzung von DMC an SC40 und RB4 bei einer Verweilzeit von 6 – 9 h.....	90
Abbildung 5-1	Rohdaten des Durchbruchversuches bei der Adsorption von DMC an SC40 bei 30 °C im Festbett mit A. Massenstrom, B. Temperatur des Modellgases C. Druck des Modellgases sowie am Adsorberein- und Austritt, D. Temperaturverlauf im Adsorber und E. Normierte Durchbruchkurve von DMC und Methanol	95
Abbildung 5-2	Links: Temperaturprofil im Adsorber zur Berechnung der Durchbruchzeit der Temperatur am Beispiel der Adsorption von DMC an SC40 bei 30 °C, Rechts: Paritätsdiagramm von Durchbruchzeit der Temperatur und der Gasbeladung mit Daten aller Versuche.....	96
Abbildung 5-3	Adsorptionsgleichgewichte der Adsorption von DMC an SC40 (links) und RB4 (rechts) aller Durchbruchversuche (leere Symbole) und berechnet aus Batchversuchen (volle Symbole) sowie die Reinstoffisothermen berechnet mit inverser IAST (Linien)	97
Abbildung 5-4	Vergleich des Bilanzraumes des Umsatzes für die Berechnung bis zur maximalen Versuchszeit (leere Symbole, Gl. 3-43) und bis zum idealen Durchbruch (volle Symbole, Gl. 3-42) (links) sowie für den um Aktivkohlemasse und Gasvolumen korrigierten Umsatz (rechts) für RB4 .	99
Abbildung 5-5	Normierter Umsatz aller Festbettversuche (leere Symbole) und der Batchversuche bei einer Verweilzeit von 6 – 8 h (volle Symbole) für die Adsorption von DMC an SC40 (links) und RB4 (rechts).....	100