



Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt  
Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie

## Entwicklung und Inbetriebnahme von Spurenanalytik zur Qualitätsbestimmung von Gärungskohlendioxid im Hinblick auf die Optimierung bestehender Rückgewinnungsanlagen

**Maximilian Härtl**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan  
für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur  
Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktor-Ingenieurs**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Roland Meyer-Pittroff, i.R.  
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Eberhard Geiger  
3. Prof. Dr.-Ing. Tomas Kurz,  
Technische Universität Berlin

Die Dissertation wurde am 30.01.2007 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für  
Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 30.04.2007 angenommen.

---

*„Alles Fernliegende scheint den gleichen Abstand von uns zu haben,  
weil wir ihn nicht kennen.“*

<Johannes Kepler>

---

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Stipendiat und wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie am Wissenschaftszentrum Weihenstephan der TU München. Die Entwicklung einer Analytik zur Bestimmung der Qualität von Kohlendioxid aus der alkoholischen Gärung wäre ohne die Unterstützung durch eine Vielzahl von Personen in dieser Form nicht möglich gewesen. Daher geht mein besonderer Dank an:

- meinen Doktorvater Univ.-Prof. Dr.-Ing. Roland Meyer-Pittroff, der mir auch nach anfänglichen Misserfolgen die Stange gehalten hat
- den Herren Dr.-Ing. E.h. Herrmann Kronseder und Dr.-Ing. E.h. Volker Kronseder für das Kronseder-Stipendium, das die Arbeit ermöglicht hat
- den Herren Professoren Univ.-Prof. Dr.-Ing. K. Sommer, Univ.-Prof. Dr.-Ing. E. Geiger und Prof. Dr.-Ing. T. Kurz von der Prüfungskommission
- der JAS GmbH, die eine schon fast übermenschliche Geduld mit analytischen Alltagsproblemen bewies. Insbesondere geht mein Dank an Herrn Jörg Radtke für die Aufklärung der Begriffe „brutto“ und „netto“, Herrn Andreas Schardein und Andreas Krämer für die Erkenntnis, dass es Perfektion doch gibt sowie den unermüdlichen Damen Frau Silke Poduschnik und Ilka Marx.
- der Bayrischen Staatsbrauerei Weihenstephan für die gute Zusammenarbeit
- Herrn Harald Bender von der Krones AG, Werk Freising
- Herrn Michael Petereit und Herrn Peter Guenther der HPS GmbH, Neuried
- Herrn Manfred Diener von der Chemviron Carbon GmbH, Bodenfelde
- Frau Gerlinde Graiss von der Linde AG, Unterschleißheim
- „meinen“ Diplomanden und Semestranden: Alexander Kotov, Thomas Herfellner, Michaela Hampel, Susanne Schweier, Martin Weiß, Tobias Brauer, Benjamin Werner sowie Klaus Buttler für die hervorragende Zusammenarbeit
- meinem sich stets wandelnden Kollegium, das sich immer aus ausgezeichneten Charakterköpfen zusammensetzte und mir stets ein Quell der Freude sowie eine Lektion fürs Leben war
- meiner Familie, die mir das Studium ermöglichte
- meiner lieben Freundin Petra, ohne die ich nicht die Hälfte bin.

---

# Inhaltsverzeichnis

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | Einleitung.....  | 1  |
| 2     | Grundlagen.....  | 3  |
| 2.1   | Eigenschaften, Vorkommen und Bedeutung von CO <sub>2</sub> .....                                 | 3  |
| 2.1.1 | Natürliches Vorkommen und die Bedeutung von CO <sub>2</sub> im Kohlenstoffhaushalt der Erde..... | 3  |
| 2.1.2 | Klimaveränderungen als Folge des anthropogenen Treibhauseffekts .....                            | 5  |
| 2.1.3 | Folgen der globalen Erwärmung:.....  | 6  |
| 2.1.4 | Möglichkeiten der Einschränkung des CO <sub>2</sub> -Ausstoßes .....                             | 7  |
| 2.1.5 | Beitrag von Gärungskohlensäure zur Verringerung der CO <sub>2</sub> -Emission.....               | 8  |
| 2.1.6 | Produktsicherheit beim Einsatz von CO <sub>2</sub> in der Lebensmittelindustrie.....             | 9  |
| 2.1.7 | Beitrag zur verstärkten Rückgewinnung von CO <sub>2</sub> .....                                  | 10 |
| 2.2   | Chemische, physiologische und physikalische Eigenschaften von CO <sub>2</sub> .....              | 11 |
| 2.2.1 | Natürliche Vorkommen von CO <sub>2</sub> – Der Gärungsprozess im Besonderen.....                 | 13 |
| 2.2.2 | Der Prozess der alkoholischen Gärung.....  | 14 |
| 2.2.3 | Der CO <sub>2</sub> -Rückgewinnungsprozess.....  | 17 |
| 2.2.4 | Bilanzierung des Rückgewinnungsprozesses .....   | 23 |
| 2.2.5 | Einsatzmöglichkeiten von CO <sub>2</sub> als Hilfs- und Betriebsstoff.....                       | 26 |
| 2.3   | Grundlagen der Gasaufbereitung.....  | 29 |
| 2.3.1 | Übersicht über bestehende und technisch gängige Verfahren .....                                  | 29 |
| 2.3.2 | Aktivkohle: Grundlagen.....  | 31 |
| 2.3.3 | Adsorptionsmechanismen und katalytische Reaktionen .....   | 33 |
| 2.4   | Grundlagen der Messtechnik .....   | 35 |
| 2.4.1 | Gaschromatographie .....   | 35 |
| 2.4.2 | Massenspektrometrie .....  | 46 |
| 2.4.3 | Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS).....  | 53 |
| 2.4.4 | Zusammenfassung .....  | 58 |
| 3     | Material und Methoden.....   | 60 |
| 3.1   | Auslegung der Applikation .....  | 60 |
| 3.2   | Auslegung der Hauptanalytik (GC/MS) .....  | 61 |
| 3.2.1 | Ventilbox: Aufgabeventil .....   | 63 |
| 3.2.2 | Ventilschaltung des GC/MS .....  | 64 |
| 3.2.3 | Trennungskaskade: HID .....  | 65 |
| 3.2.4 | Methode der Probenaufgabe: Front-Inlet .....   | 67 |
| 3.2.5 | Säulenwahl.....  | 69 |

---

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 3.2.6 | Probenaufgabe: Einlässe.....  | 71  |
| 3.2.7 | GC/MS Detektor I: MSD-Leistungsdaten .....                                      | 72  |
| 3.2.8 | GC/MS Detektor II: HID-Leistungsdaten .....                                     | 73  |
| 3.2.9 | Referenzanalytik MS.....  | 74  |
| 3.3   | Methodenentwicklung .....   | 77  |
| 3.3.1 | Hauptanalytik (GC/MS).....  | 77  |
| 3.3.2 | Überprüfung der geforderten Nachweisgrenzen .....                               | 87  |
| 3.3.3 | Referenzanalytik: Airsense 500 .....  | 94  |
| 4     | Materialentwicklung .....   | 97  |
| 4.1   | Entwicklung der Behältersysteme .....   | 97  |
| 4.1.1 | Behälter für CO <sub>2</sub> -Druckgas/Flüssiggas .....                         | 98  |
| 4.1.2 | Behälter für überdrucklose CO <sub>2</sub> -Proben I: Linde-Plastigas® .....    | 100 |
| 4.1.3 | Behälter für überdrucklose CO <sub>2</sub> -Proben II: Tedlar Gasbeutel.....    | 101 |
| 4.2   | Entwicklung der Befüllungssysteme.....  | 102 |
| 4.2.1 | Probenförderung: Mini-Membranpumpe .....  | 103 |
| 4.2.2 | Probenförderung: Kompressorbefüllung .....                                      | 106 |
| 4.3   | Entwicklung der Versuchsstände .....  | 108 |
| 4.3.1 | Entwicklung des Versuchsstands: Labor.....                                      | 109 |
| 4.3.2 | Entwicklung des Versuchsstands: Reaktor .....                                   | 111 |
| 5     | Vorversuche und Inbetriebnahme .....  | 116 |
| 5.1   | Evaluierung der Befüllungsart bei überdrucklosen Proben.....                    | 118 |
| 5.2   | Langzeituntersuchungen verschiedener Probenbehälter .....                       | 120 |
| 5.3   | Untersuchungen zur Regeneration der Probenbehälter .....                        | 124 |
| 6     | Hauptversuche .....   | 128 |
| 6.1   | Bewertung des Rückgewinnungsprozesses im Rohgasbereich .....                    | 128 |
| 6.2   | Bewertung der Rückgewinnungsprozesses im Reingasbereich .....                   | 132 |
| 6.3   | Bewertung der Verbesserungsmaßnahmen.....                                       | 139 |
| 6.4   | Aktivkohleuntersuchungen .....  | 143 |
| 6.4.1 | H <sub>2</sub> S-Abreinigungsleistung verschiedener Aktivkohlen (Labor).....    | 143 |
| 6.4.2 | COS-Bildung an verschiedenen Aktivkohlen (Labor) .....                          | 147 |
| 6.4.3 | H <sub>2</sub> S-Abreinigungsleistung verschiedener Aktivkohlen (Reaktor) ..... | 151 |
| 6.4.4 | COS-Bildung an verschiedenen Aktivkohlen (Reaktor).....                         | 152 |
| 6.5   | Abschlussbewertung der Aktivkohlen.....   | 154 |
| 7     | Zusammenfassung .....   | 156 |
| 8     | Summary .....   | 159 |
|       | Literaturverzeichnis .....  | 161 |

---

## Abbildungsverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| Abbildung 1: Kohlenstoffkreislauf der Erde.....   | 4  |
| Abbildung 2: Aggregatzustände CO <sub>2</sub> .....                                     | 12 |
| Abbildung 3: Stoffgruppen von Gärungsnebenprodukten in Gärungs-CO <sub>2</sub> .....    | 16 |
| Abbildung 4: Schema einer CO <sub>2</sub> -Rückgewinnungsanlage.....                    | 18 |
| Abbildung 5: Bestehende Verfahrensmöglichkeiten zur H <sub>2</sub> S-Abtrennung .....   | 29 |
| Abbildung 6: Aufbau von Aktivkohleporen .....   | 32 |
| Abbildung 7: Grundbegriffe der Adsorption.....  | 32 |
| Abbildung 8: Schema des chromatographischen Trennprozesses.....                         | 36 |
| Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen.....                         | 36 |
| Abbildung 10: Mehrwegventil.....  | 41 |
| Abbildung 11: Prinzipieller Aufbau eines Heliumionisationsdetektors (HID) .....         | 45 |
| Abbildung 12: Grundprinzip der Massenspektrometrie .....                                | 47 |
| Abbildung 13: Prinzip der Massentrennung im 180°-Magnetfeld nach Dempster.....          | 50 |
| Abbildung 14: Aufbau eines Quadrupolmassenfilters (QMF).....                            | 51 |
| Abbildung 15: stabile Flugbahnen von Ionen im QMF .....                                 | 52 |
| Abbildung 16: instabile Flugbahnen von Ionen im QMF .....                               | 52 |
| Abbildung 17: Flächenrekonstruktion eines GC-Signals im TIC .....                       | 55 |
| Abbildung 18: Massenspektrum eines Einzelpeaks.....                                     | 55 |
| Abbildung 19: Vergleich: manuelle und automatische Integration .....                    | 59 |
| Abbildung 20: Foto GC/MS.....   | 60 |
| Abbildung 21: Innenleben des Gaschromatographen.....                                    | 61 |
| Abbildung 22: Flussskizze der Gaswege im GC/MS .....                                    | 62 |
| Abbildung 23: Ventilschaltung des GC/MS.....  | 64 |
| Abbildung 24: Vorversuch zur Bestimmung des Schaltzeitpunkts t <sub>S</sub> .....       | 66 |
| Abbildung 25: Mehrfachtrennung von Gasen durch Säulenschaltung .....                    | 67 |
| Abbildung 26: Aufbau des Front-Inlets .....   | 68 |
| Abbildung 27: Anschlusssystem für gasförmige Proben.....                                | 71 |
| Abbildung 28: Draufsicht des GC/MS .....  | 72 |
| Abbildung 29: Einstellungen am HID-Controller .....                                     | 73 |
| Abbildung 30: Überlagerungschromatogramm der GS-GASPRO-Säule .....                      | 78 |
| Abbildung 31: Überlagerungschromatogramm der GS-GASPRO/HP-5-<br>Säulenkombination ..... | 79 |
| Abbildung 32: Überlagerungschromatogramm der HP-5-Säule.....                            | 80 |
| Abbildung 33: Überlagerungschromatogramm der SPB1-Sulfur-Säule .....                    | 81 |

---

|  |     |
|--|-----|
| Abbildung 34: Massenspektrum von Butanol.....  | 82  |
| Abbildung 35: Überlagerungschromatogramm der HID-Säulenschaltung,<br>T <sub>S</sub> = 0,5 min .....  | 84  |
| Abbildung 36: Überlagerungschromatogramm der HID-Säulenschaltung,<br>T <sub>S</sub> = 3,8 min .....  | 85  |
| Abbildung 37: Responsewerte für Schwefelverbindungen am MSD [0-50 ppm].....  | 90  |
| Abbildung 38: Responsewerte für Schwefelverbindungen am MSD [0-10 ppm].....  | 91  |
| Abbildung 39: Responsewerte für O <sub>2</sub> und SO <sub>2</sub> am HID [0-100 ppm] .....  | 93  |
| Abbildung 40: Einstellungen des Kanals „33 H <sub>2</sub> S ME Prb low“ .....  | 94  |
| Abbildung 41: H <sub>2</sub> S-Konzentrationsverlauf beim Durchbruch eines Reaktors.....   | 96  |
| Abbildung 42: Behältersystem für Druck und Flüssig-CO <sub>2</sub> (Photo).....  | 98  |
| Abbildung 43: Behältersystem für Druck-CO <sub>2</sub> (Schnittzeichnung) .....  | 98  |
| Abbildung 44: Behältersystem für Flüssig-CO <sub>2</sub> (Schnittzeichnung) .....  | 99  |
| Abbildung 45: Beutelsystem I (Linde Plastigas®) .....  | 100 |
| Abbildung 46: Beutelsystem II (SKC Tedlar Bag®) .....  | 101 |
| Abbildung 47: Mini-Membranpumpe, Typ NMP 830 DC .....  | 103 |
| Abbildung 48: Arbeitsbereich, Mini-Membranpumpe, Typ NMP 830 DC .....  | 104 |
| Abbildung 49: Schematischer Aufbau des Nadeladapters.....  | 105 |
| Abbildung 50: Kompressor Typ Basic 265 zur Probenentnahme .....  | 106 |
| Abbildung 51: Abdeckungsadapter des Kompressoransaugstutzens .....   | 107 |
| Abbildung 52: Anschluss von Druckbehälter und Probenleitung an Kompressor ...  | 107 |
| Abbildung 53: Terminologie der Gasreinigungsversuche .....   | 108 |
| Abbildung 54: Schaltbild der Laborversuche .....   | 109 |
| Abbildung 55: Gasversuchsreaktor.....  | 113 |
| Abbildung 56: Reaktorflansche .....  | 113 |
| Abbildung 57: Schaltbild der Reaktoranlage.....  | 114 |
| Abbildung 58: Schaltbild der CO <sub>2</sub> -Rückgewinnung Weihenstephan.....   | 117 |
| Abbildung 59: O <sub>2</sub> -Gehalt in CO <sub>2</sub> bei unterschiedlicher Befüllungsart.....   | 119 |
| Abbildung 60: O <sub>2</sub> -Gehalte in Abhängigkeit von Probenahme und Behälter .....  | 119 |
| Abbildung 61: O <sub>2</sub> -Werte in CO <sub>2</sub> in Abhängigkeit von Probenahme, Behälter und<br>Zeit.....   | 120 |
| Abbildung 62: Ethylacetat-Werte in CO <sub>2</sub> in Abhängigkeit von Probenahme,<br>Behälter und Zeit.....   | 121 |
| Abbildung 63: Acetaldehyd-Werte in CO <sub>2</sub> in Abhängigkeit von Probenahme,<br>Behälter und Zeit.....   | 122 |
| Abbildung 64: Verlauf der Konzentrationen von Aceton, Acetaldehyd und<br>Ethylacetat einer CO <sub>2</sub> -Probe über einen Messzeitraum von sechs<br>Wochen..... | 123 |

---

|  |     |
|--|-----|
| Abbildung 65: Zunahme der Sauerstoffkonzentration im Tedlar Beutel durch Diffusion .....                                   | 124 |
| Abbildung 66: Restkonzentrationen von Ethanol nach einzelnen Regenerationszyklen .....                                     | 125 |
| Abbildung 67: Restkonzentrationen von H <sub>2</sub> O und O <sub>2</sub> nach einzelnen Regenerationszyklen .....         | 125 |
| Abbildung 68: Restkonzentrationen von H <sub>2</sub> S nach einzelnen Regenerationszyklen .....                            | 126 |
| Abbildung 69: Abscheidung von Acetaldehyd im Rohgasbereich der CO <sub>2</sub> -Rückgewinnung .....                        | 130 |
| Abbildung 70: Abreicherung von Acetaldehyd bei der CO <sub>2</sub> -Rückgewinnung über eine Arbeitswoche.....              | 131 |
| Abbildung 71: Abreinigungsverhalten von H <sub>2</sub> O und Acetaldehyd bei der CO <sub>2</sub> -Rückgewinnung .....      | 132 |
| Abbildung 72: Abreinigungsverhalten von Ethanol bei der CO <sub>2</sub> -Rückgewinnung über eine Arbeitswoche .....        | 134 |
| Abbildung 73: Abscheidungsverhalten von O <sub>2</sub> bei der CO <sub>2</sub> -Rückgewinnung über eine Arbeitswoche ..... | 135 |
| Abbildung 74: Verlauf der O <sub>2</sub> -Wert im CO <sub>2</sub> -Lagertank über eine Arbeitswoche .....                  | 135 |
| Abbildung 75: Abscheidungsverhalten von H <sub>2</sub> S bei der CO <sub>2</sub> -Rückgewinnung .....                      | 136 |
| Abbildung 76: Abscheidungsverhalten von H <sub>2</sub> S bei der CO <sub>2</sub> -Rückgewinnung (Reingasbereich).....      | 137 |
| Abbildung 77: Abscheidungsverhalten von COS bei der CO <sub>2</sub> -Rückgewinnung.....                                    | 138 |
| Abbildung 78: Abscheidungsverhalten von Ethanol in CO <sub>2</sub> .....   | 139 |
| Abbildung 79: Abscheidungsverhalten von Acetaldehyd und Wasser in CO <sub>2</sub> .....                                    | 140 |
| Abbildung 80: O <sub>2</sub> -Gehalt in Flüssig-CO <sub>2</sub> .....  | 141 |
| Abbildung 81: Abscheidungsverhalten von COS in CO <sub>2</sub> .....   | 142 |
| Abbildung 82: H <sub>2</sub> S-Gehalt im Reingas nach Aktivkohle DC-P .....  | 144 |
| Abbildung 83: H <sub>2</sub> S-Gehalt im Reingas nach Aktivkohle DC-K.....   | 145 |
| Abbildung 84: H <sub>2</sub> S-Gehalt im Reingas nach Aktivkohle CC-05 .....   | 146 |
| Abbildung 85: H <sub>2</sub> S-Gehalt im Reingas nach Aktivkohle CC-06 .....   | 147 |
| Abbildung 86: COS-Gehalt im Reingas nach Aktivkohle DC-P.....  | 148 |
| Abbildung 87: COS-Gehalt im Reingas nach Aktivkohle DC-K.....  | 149 |
| Abbildung 88: COS-Gehalt im Reingas nach Aktivkohle CC-05 .....  | 150 |
| Abbildung 89: COS-Gehalt im Reingas nach Aktivkohle CC-06 .....  | 150 |
| Abbildung 90: H <sub>2</sub> S-Gehalt im Reingas nach Aktivkohle DC-P, DC-K, CC-05 und CC-06 .....                         | 151 |
| Abbildung 91: COS-Gehalt im Reingas von technischem CO <sub>2</sub> (2.7).....   | 152 |
| Abbildung 92: COS-Gehalt im Reingas von Gärungs-CO <sub>2</sub> .....  | 153 |



---

|   |   |
|---|---|
| Abbildung 93: Methodenparameter MSD_Caltest09.M .....     | E |
| Abbildung 94: Methodenparameter MSD_Caltest11.M .....     | E |
| Abbildung 95: Methodenparameter MSD_HID.M .....           | F |
| Abbildung 96: Methodenparameter HID_Carbonplot_MoS.M..... | F |

## Tabellenverzeichnis

|   |     |
|---|-----|
| Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften von CO <sub>2</sub> .....  | 11  |
| Tabelle 2: Spezifische Verbrauchsdaten von CO <sub>2</sub> -Rückgewinnungsanlagen.....                      | 24  |
| Tabelle 3: Durchschnittliche Bedarfsmengen von CO <sub>2</sub> in der Brauerei.....                         | 27  |
| Tabelle 4: Trägergasübersicht .....   | 38  |
| Tabelle 5: Grundklassen an Adsorbentien.....  | 40  |
| Tabelle 6: Leistungsdaten des MSD.....  | 72  |
| Tabelle 7: Leistungsdaten des HID.....  | 74  |
| Tabelle 8: Hardwarebasis des Airsense 500 .....   | 76  |
| Tabelle 9: Leistungsdaten des V&F Airsense 500 .....  | 76  |
| Tabelle 10: SIM-Gruppen der Methode MSD_HID_SPB1.M .....  | 83  |
| Tabelle 11: Einstellungen der Methode MSD_HID_SPB1.M .....  | 86  |
| Tabelle 12: Geforderte Nachweisgrenzen für die Bestimmung der Qualität<br>von Gärungs-CO <sub>2</sub> ..... | 88  |
| Tabelle 13: Versuchsparameter zur Bestimmung der Nachweisgrenzen am<br>MSD.....                             | 89  |
| Tabelle 14: Nachweisgrenzen und Empfindlichkeiten des MSD.....  | 92  |
| Tabelle 15: Nachweisgrenzen und Empfindlichkeiten des HID.....  | 93  |
| Tabelle 16: Einstellungen der Massenkanäle am AS 500 .....  | 95  |
| Tabelle 17: Spezifikationen: Beutelsystem für überdrucklose Proben I .....                                  | 100 |
| Tabelle 18: Spezifikationen: Beutelsystem für überdrucklose Proben II .....                                 | 102 |
| Tabelle 19: Herstellerspezifikationen für Mini-Membranpumpe,<br>Typ 7010 DC .....                           | 104 |
| Tabelle 20: Förderzeiten von 1 l beim Vergleich der Mini-Membranpumpen.....                                 | 106 |
| Tabelle 21: Daten der verwendeten Durchflussregler.....   | 110 |
| Tabelle 22: Reingas-Volumenströme zur Einstellung der<br>Mischgaskonzentration .....                        | 110 |
| Tabelle 23: Betriebsparameter von Aktivkohle- und<br>Trockenperlenreaktoren.....                            | 111 |
| Tabelle 24: Überblick der verwendbaren Reinigerdurchmesser für einen<br>5“-Trockner .....                   | 112 |
| Tabelle 25: Exemplarische Rohgasanalyse von Gärungs-CO <sub>2</sub> .....                                   | 129 |

---

## Abkürzungsverzeichnis

|                   |  |
|-------------------|--|
| ° Pl              | Grad Plato   |
| AK                | Aktivkohle   |
| amu               | Atomare Masseneinheit                              |
| $A_0$             | Spannungsamplitude                                 |
| $A_{\text{spez}}$ | Spezifische Fläche                                 |
| ATP               | Adenosintriphosphat                                |
| B                 | Basislinie   |
| c                 | Konzentration                                      |
| $c_1$             | Signalkonzentration                                |
| $C_5H_{12}O_6$    | Glukose  |
| Cl                | Chemische Ionisation                               |
| CiP               | Cleaning in Place                                  |
| $c_0$             | Basiskonzentration                                 |
| COS               | Carbonylsulfid                                     |
| $\Delta E_v$      | Volumenarbeit                                      |
| $\Delta H_0$      | Reaktionsenthalpie                                 |
| DMS               | Dimethylsulfid                                     |
| $\eta_v$          | Volumetrischer Wirkungsgrad                        |
| E                 | Empfindlichkeit                                    |
| EI                | Elektronenstrahlionisation                         |
| EIGA              | European Industrial Gases Association              |
| FG                | Flüssiggas Probe                                   |
| FI                | Front Inlet  |
| FID               | Flammenionisationsdetektor                         |
| FL                | Flüssige Probe                                     |
| FPD               | Flammenphotometrischer Detektor                    |
| $\gamma$          | Relativer Fehler                                   |
| GC                | Gaschromatograph                                   |
| GC/MS             | Gaschromatograph/Massenspektrometer-Kopplung       |
| GF                | Gasförmige Probe                                   |
| GNP               | Gärungsnebenprodukt                                |
| $H_2NCOONH_4$     | Carbaminsäure                                      |
| HACCP-Konzept     | Hazard Analysis and Critical Control Point-Konzept |
| He*               | Helium (diatomischer Zustand)                      |
| HF                | Hochfrequenzfeld                                   |
| HID               | Heliumionisationsdetektor                          |
| HPLC              | High Performance Liquid Chromatography             |
| ISBT              | International Society of Beverage Technologists    |
| ISO               | International Organisation for Standardisation     |
| $k_{\text{min}}$  | Minimalkonzentration                               |
| LMHV              | Lebensmittelhygieneverordnung                      |
| $l_N$             | Normliter  |
| m/z               | Masse/Ladungs-Verhältnis                           |
| $m^3_N$           | Normkubikmeter                                     |
| MAK               | Maximale Arbeitsplatzkonzentration                 |
| Mass.-%           | Massenprozent                                      |
| $m_i$             | Aufgegebene Probenmenge                            |
| mol               | Stoffmenge ( $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen)       |
| MS                | Massenspektrometer                                 |

---

|                 |   |
|-----------------|---|
| MSD             | Massenselektiver Detektor                             |
| NWG             | Nachweisgrenzen                                       |
| $\varnothing_a$ | Aussendurchmesser                                     |
| P               | Peakhöhe  |
| $p_a$           | Arbeitsdruck  |
| $p_b$           | Berstdruck  |
| PFTBA           | Perfluorotributylamin                                 |
| PLOT            | Porous Layer Open Tubular                             |
| ppb             | Parts per Billion, Teile pro Milliarde                |
| ppm             | Parts per Million, Teile pro Million                  |
| Q               | Stundenleistung CO <sub>2</sub> -Rückgewinnungsanlage |
| QMF             | Quadrupol Massenfilter                                |
| R               | Rauschen  |
| r               | Radius  |
| $R^2$           | Bestimmtheitsmaß                                      |
| RIC             | Reconstructed Ion Chromatograph                       |
| S/R             | Signal/Rauschen-Verhältnis                            |
| Scan            | Scan Mode   |
| $s_i$           | Messsignal  |
| SIM             | Selected Ion Mode                                     |
| SL              | Synthetische Luft                                     |
| $\tau$          | Zeitkonstante   |
| T               | Temperatur  |
| TIC             | Total Ion Chromatograph                               |
| $t_k$           | Kontaktzeit   |
| $T_s$           | Siedetemperatur                                       |
| $t_s$           | Schaltzeitpunkt                                       |
| V               | Volumen   |
| VOC             | Volatile Organic Components                           |
| Vol.-%          | Volumenprozent  |
| $V_z$           | Zylindervolumen                                       |
| WLD             | Wärmeleitfähigkeitsdetektor                           |
| WÜT             | Wärmeübertrager                                       |
| Y               | Luftanteil in CO <sub>2</sub>                         |
| ZKG             | Zylindronischer Gärtank                               |

## 1 Einleitung

Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) ist neben Wasser eine der vielseitigsten und wichtigsten Verbindungen für die Voraussetzung organischen Lebens, wie wir es kennen. Gleichzeitig hat sich  $\text{CO}_2$  durch die intensive Industrialisierung der Welt in den letzten 200 Jahren zu einem Problemstoff entwickelt. Die nach wie vor ungebremsste Freisetzung von  $\text{CO}_2$  durch die Verbrennung kohlenstoffhaltiger fossiler Energieträger resultiert im anthropogenen Treibhauseffekt, dessen Folgen immer nachhaltiger spürbar werden. Die aktuell überdachten Szenarien der unterirdischen Lagerung des anfallenden  $\text{CO}_2$  aus Rauchgasen stellen weder technisch sinnvolle noch wirtschaftliche Alternativen dar.

Gleichzeitig bestehen großindustrielle Quellen an  $\text{CO}_2$ , welches bei Vergärungsprozessen anfällt, wie z.B. bei der Bierproduktion oder auch in zunehmendem Maße bei der Produktion von Bioethanol. Dieses  $\text{CO}_2$  besitzt aufgrund seiner relativ hohen Ausgangsreinheit ein hohes Rückgewinnungspotential, wodurch sich die notwendige Aufbereitung als technisch relativ problemlos erweist. Die Einsatzmöglichkeiten für zurückgewonnenes  $\text{CO}_2$  liegen unter anderem in der Lebensmittelindustrie. Hier und in weiteren Industriesparten könnte der Einsatz von aufbereitetem Gärungs- $\text{CO}_2$  den Einsatz von fossilem  $\text{CO}_2$  substituieren, welches außerhalb Deutschlands oft nach wie vor aus der Verbrennung fossiler Energieträger gewonnen wird.

Der Einsatz von rückgewonnenem Gärungs- $\text{CO}_2$  in der Lebensmittelindustrie setzt jedoch eine ausreichende Aufbereitung voraus. Rückgewinnungsanlagen sind Stand der Technik und in Brauereien in Deutschland bereits relativ zahlreich etabliert. Der Aufwand für die Rückgewinnung wird durch die Reduzierung des Zukaufs von Fremd- $\text{CO}_2$  kompensiert, wobei sich für die Brauerei gleichzeitig die Möglichkeit ergibt, die Qualitätskontrolle des eingesetzten  $\text{CO}_2$  im Betrieb selbst überwachen zu können. Hinzu kommt, dass in Deutschland aufgrund des Reinheitsgebotes das Aufkarbonisieren von Bier nur mit biereigenen Inhaltsstoffen durchgeführt werden darf.

Der Einsatz von rückgewonnenem  $\text{CO}_2$  aus der Gärung kann jedoch auch ein Risiko für die Produktqualität und –sicherheit darstellen. Ein Beispiel dafür ist der unter dem Namen „Coca-Cola-Skandal“ berühmt gewordene Fall von Lebensmittelvergiftung: Aufgrund von Aromatenresten in Lebensmittel- $\text{CO}_2$  hatte das Unternehmen ein

beträchtliches Maß an wirtschaftlichem und imagerrelevantem Schaden erlitten. Nicht nur aufgrund dieses Zwischenfalls hat eine besondere Sensibilität in Bezug auf CO<sub>2</sub> in der Lebensmittelbranche Einzug gehalten.

Ziele der vorliegenden Arbeit sind die Planung, Auslegung und Inbetriebnahme eines Analytiksystems auf Basis einer Gaschromatographen/Massenspektrometer-Kopplung (GC/MS), welches die Erfassung einer Reihe qualitätsrelevanter Inhaltsstoffe im Spuren- und Ultraspurenbereich gewährleistet. Neben Untersuchungen zur Optimierung bestehender CO<sub>2</sub>-Rückgewinnungsanlagen sollte die geschaffene Applikation als Basis für ein Forschungsprojekt des Lehrstuhls in Zusammenarbeit mit der Industrie dienen, das die Steigerung der Ausbeute bei CO<sub>2</sub>-Rückgewinnungsanlagen zum Ziel hatte.

Aufgrund der Immobilität der Applikation auf GC/MS-Basis stellte sich zusätzlich das Problem der unverfälschten Probennahme sowie der Verfälschung der Proben aufgrund von Transport und Lagerung. Hierzu wurden verschiedene auf dem Markt erhältliche Systeme verglichen und auf ihre Einsetzbarkeit in diesem Zusammenhang untersucht. Da für Transport und Lagerung von Druckgas- und Flüssiggasproben keine geeigneten Systeme gefunden werden konnten, wurden diese eigens für die vorliegende Anwendung entwickelt und analog zu den bestehenden Systemen auf Praxistauglichkeit getestet.

Analytik und Transportsystem ermöglichten in der Folge Untersuchungen an CO<sub>2</sub>-Rückgewinnungsanlagen mit dem Ziel der Optimierung der Anlagenparameter. Hierbei stand die Qualitätsbestimmung des CO<sub>2</sub> in den verschiedenen Stadien während der Rückgewinnung im Vordergrund. Ziele waren das Auffinden von Prozessfehlern und die Ableitung von möglichen Optimierungsmaßnahmen.

Darüber hinaus sollten die Aktivkohlen bezüglich einer möglichen Bildung von Carbonylsulfid (COS) während der Reinigung, welche sich in den Vorversuchen angedeutet hatte, überprüft werden. Weiterhin wurden die Untersuchungen zum Einsatz von Aktivkohlen in Bezug auf den Einfluss der vorherrschenden Prozessfeuchte sowie die Verwendung dotierter Aktivkohlen als spezialisierte Gasreinigungsmittel vertieft. Neben Laborversuchen wurde mit einer eigens entwickelten Reaktoranlage die Wirkungsweise verschiedener Aktivkohlen in Hinblick auf ihre geeignete Einsatzweise untersucht.

## 2 Grundlagen

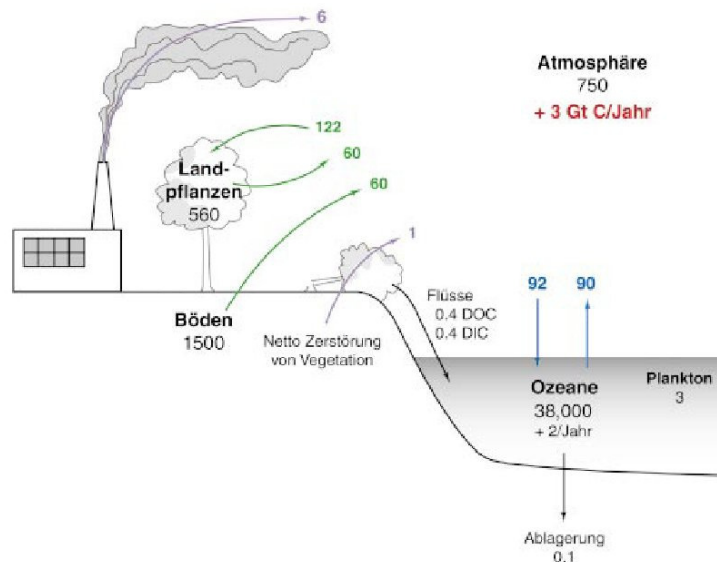
### 2.1 Eigenschaften, Vorkommen und Bedeutung von CO<sub>2</sub>

Obwohl die richtige Bezeichnung für CO<sub>2</sub> Kohlendioxid ist, hat sich dafür der Begriff „Kohlensäure“ bis heute erhalten. Das Wort Kohlensäure stammt vom französischen Physiker Lavoisier (1780) und ist eine Übersetzung des französischen Wortes „acide-carbonique“. Lavoisier entdeckte die Zusammensetzung des Gases mit einem Teil Kohlenstoff und zwei Teilen Sauerstoff. 1877 begann die industrielle Nutzung und Verflüssigung von CO<sub>2</sub>. Zu den ersten Anwendungen gehörte das Heben und Versetzen eines 5 t schweren Ankersteines im Hafen von Kiel [1].

#### 2.1.1 Natürliches Vorkommen und die Bedeutung von CO<sub>2</sub> im Kohlenstoffhaushalt der Erde

Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) ist neben Wasser (H<sub>2</sub>O) die Basisverbindung, auf der alles Leben auf diesem Planeten fußt. In den meisten grundlegenden chemischen und biochemischen Vorgängen, die als Voraussetzung für organisches Leben gelten, kommen sowohl Wasser als auch Kohlendioxid als Haupt- oder Nebenprodukte vor. Als unter Normalbedingungen (1 bar, 0 °C) gasförmiges Molekül fällt CO<sub>2</sub> die Rolle des Kohlenstofftransports zu. Während der Urzeit der Erde reicherte sich die Atmosphäre der Erde mit CO<sub>2</sub> an, welches in der Folge von Mikroorganismen, später von den ersten Photosynthese betreibenden Organismen, als Kohlenstoffreservoir genutzt wurde, um mittels der Energie des Sonnenlichts Energie- und Gerüstsubstanzen in Form von Kohlenwasserstoffen aufzubauen. Das Spaltprodukt, der Sauerstoff (O<sub>2</sub>), wurde zurück in die Atmosphäre entlassen, wodurch sich über Jahrmillionen ihre heutige Zusammensetzung ergab, auf deren Basis sich höheres Leben entwickeln konnte.

Die heutige Zusammensetzung der Atmosphäre liegt als ein dynamisches Gleichgewicht vor. Die scheinbar konstanten Kohlenstoffinhalte der einzelnen Reservoirs, wie z.B. der Kontinente oder der Ozeane, unterliegen gewaltigen Umwälzungen, welche sich zu Null ergänzen würden, ließe man den mittlerweile deutlichen Einfluss des Menschen außen vor. Abbildung 1 zeigt schematisch die globalen Kohlenstoffflüsse zwischen den drei großen Reservoirs der Erde.



**Abbildung 1: Kohlenstoffkreislauf der Erde (in Gt C/a) [2, 3]**

Analog zum Wasserkreislauf stellen auch beim Kohlenstoffkreislauf die Ozeane das größte Reservoir dar. Es folgen die Böden als zweitgrößter Speicher, die Menge in der Atmosphäre entspricht in etwa den in der Biomasse von Pflanzen gespeicherten Kohlenstoffmassen. Betrachtet man die Umsätze, so ist der C-Kreislauf durch große Aufnahme- und Abgabeprozesse gekennzeichnet. Von den geschätzten 750 Gt Kohlenstoff (entspricht ca.  $2,7 \cdot 10^{12}$  Tonnen  $\text{CO}_2$ ) der Atmosphäre werden jährlich etwa 2,5 % mit der Biosphäre ausgetauscht [4]. Der Verbrauch fossiler Brennstoffe und die Landnutzung produzieren jedoch  $\text{CO}_2$ -Mengen, die größer als die Differenz der Teilflüsse sind. Dadurch erfuhr die Erdatmosphäre seit Anbeginn der Industrialisierung einen menschlich verursachten Anstieg der  $\text{CO}_2$ -Konzentration, wobei sich die Hauptquellen der Emission auf einen sehr kleinen Teil der 189 Mitgliedsstaaten der Vereinten Nationen beschränken [2].

Nachgewiesen wurde der Anstieg der  $\text{CO}_2$ -Konzentration z.B. durch Messungen auf dem Mount Mauna Loa auf Hawaii. Parallel dazu konnte eine Abnahme der Sauerstoffkonzentration beobachtet werden, was als Beweis dafür gewertet wird, dass das zusätzliche  $\text{CO}_2$  in der Atmosphäre aus Verbrennungsprozessen stammt und nicht aus der Ausgasung, z.B. der Ozeane. Die erfassten  $\text{CO}_2$ -Werte wurden mit denen von Lufteinschlüssen in Eis verglichen. Auf diese Weise konnte gezeigt werden, dass die  $\text{CO}_2$ -Konzentration über die letzten 10000 Jahre erstaunlich konstant geblieben ist, wohingegen ein deutlicher Anstieg seit Mitte des 19. Jahrhunderts zu verzeichnen ist [3].

Nachdem die Untersuchungen gezeigt hatten, dass es sich bei dem Anstieg der CO<sub>2</sub>-Konzentration um Verbrennungsprodukte handelt, blieb zunächst die Frage offen, wie schnell dieses anthropogene CO<sub>2</sub> im Stoffkreislauf umgesetzt wird. Als man jedoch den aktuellen Verbrauch an fossilen Brennstoffen mit den Änderungen der Kohlendioxid- und Sauerstoffkonzentration verglich, zeigte sich, dass ein wesentlicher Teil des menschlichen CO<sub>2</sub>-Ausstosses durch Photosynthese der Landpflanzen sowie die Lösung in den Ozeanen abgefangen wird. Zur Zeit verbleiben etwa 50 % des CO<sub>2</sub> aus fossilen Brennstoffen in der Atmosphäre, 30 % gehen in die Ozeane, 20 % werden durch Pflanzen assimiliert [2].

Bei derartigen Modellberechnungen gibt es eine Reihe von Unsicherheiten, denn das Klima der Erde wird nicht nur durch die Luftbewegungen in der Atmosphäre, sondern auch durch die Meeresströmungen der Ozeane beeinflusst. Weiterhin sind Einflussfaktoren wie die zyklisch auftretenden Sonnenwinde, die ebenso zyklischen Umkehrungen des Erdmagnetfeldes, die Rotation des Erdachsenwinkels sowie nicht zuletzt die Aktivitäten der Plattentektonik Ursachen für die natürlichen Schwankungen des Klimas der Erde und dessen Phänomene, wie z.B. Eiszeiten. Diese zeichnen sich jedoch in Perioden von einigen 1000 bis 100000 Jahren ab. Der parallel zum Anstieg der CO<sub>2</sub>-Konzentration beobachtete Anstieg der mittleren Erdtemperatur legt jedoch neben weiterführenden Untersuchungen auch eine weltweite Regulierung und Überwachung der CO<sub>2</sub>-Emission nahe.

Das Klimasystem wird mit all seinen komplexen Wechselbeziehungen in der Hauptsache durch die Interaktion von Erdoberfläche und den Ozeanen aufgrund ihrer stark unterschiedlichen Wärmekapazitäten bestimmt. Ohne einen natürlichen Treibhauseffekt jedoch könnte die Sonne die Erdoberfläche im Mittel nur auf  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmen, so dass das meiste Wasser gefroren wäre. Dieser Effekt kommt zustande, indem Treibhausgase (z.B. H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>) in der Atmosphäre die Sonnenstrahlung fast ungehindert zur Erdoberfläche passieren lassen. Die dort resultierende Wärmestrahlung wiederum wird von den Treibhausgasen und Wolken zu 90 % absorbiert und führt so zu einer mittleren Globaltemperatur von  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  [5, 6, 7].

### **2.1.2 Klimaveränderungen als Folge des anthropogenen Treibhauseffekts**

Seit Beginn der Industrialisierung ist die Konzentration einiger Treibhausgase (unter anderem die von CO<sub>2</sub>) stark angestiegen und einige andere kamen hinzu. Das



mengenmäßig bedeutendste der Treibhausgase im Spurenbereich ist neben dem  $\text{H}_2\text{O}$  das  $\text{CO}_2$ , dessen Konzentration seit Mitte des 19. Jahrhunderts von 280 ppm auf über 375 ppm im Jahr 2005 angestiegen ist, wobei allein in den letzten 20 Jahren ein Konzentrationsanstieg um 30 ppm zu verzeichnen war. Aktuell beträgt der jährliche Zuwachs der  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Atmosphäre ca. 1,5 ppm (0,5 %/a) [6, 7, 8]. Die Verbrennung fossiler Energieträger hat dabei einen zunehmenden Anteil von derzeit 75 %, die Vernichtung der Tropenwälder von 25 %. Für etwa 70 % der weltweiten  $\text{CO}_2$ -Emissionen aus der Verbrennung fossiler Kohlenwasserstoffe sind die Industrieländer verantwortlich [4].

Im globalen Maßstab erhöhte sich die mittlere Temperatur der Erde zwischen 1860 und 1990 um 0,6 K, in Mitteleuropa sogar um 1 K [6]. Dabei wird eine globale Temperaturerhöhung von 1 K im Hinblick auf die resultierenden Konsequenzen für das Biosystem Erde bereits als Risiko angesehen. Diese würde bei einer  $\text{CO}_2$ -Konzentration von 400 – 450 ppm erreicht sein [2, 6]. Die auf Basis des aktuellen Ausstoßes berechneten  $\text{CO}_2$ -Prognosen gehen von einer Verdopplung bis Verdreifachung der vorindustriellen  $\text{CO}_2$ -Konzentration aus, woraus sich eine Temperaturerhöhung von 3 - 4 K ergäbe [2].

### **2.1.3 Folgen der globalen Erwärmung:**

Die Folgen des globalen Temperaturanstiegs sind mannigfaltig: Der Rückgang der Polarkappen und Gletscher um 50 % seit 1880 resultiert in einem Anstieg des Meeresspiegels, wobei die quantitativen Berechnungen noch stark voneinander abweichen. Eine Erhöhung hätte fatale Folgen für Strände, Riffe, Riffküsten sowie Deltas, küstennahe Feuchtgebiete und Korallenriffe. In Europa drohen bei einem Anstieg des Meeresspiegels um 1 m küstennahen Ländern wie den Niederlanden Landverluste bis zu 7 %, was einem Bevölkerungsäquivalent von ca. 24 % entspräche [6].

Neben den direkten Folgen durch den Anstieg des Meeresspiegels werden durch die globale Erwärmung starke Veränderungen des Klimas prognostiziert. Die Veränderungen können sich konkret in Starkniederschlägen, Hitzeperioden, Dürren oder auch Stürmen und Überschwemmungen äußern. Bereits heute verzeichnen wir in Deutschland eine Zunahme an jährlichen regionalen Überschwemmungen [6].

Weiterhin wird es durch die Klimaveränderungen zu einer Verschiebung der Vegetationszonen mit den entsprechend dramatischen Folgen für Flora und Fauna

kommen. Dies äußert sich in einer Einschränkung der Artenvielfalt, veränderter Ausbreitungsfähigkeit einzelner Spezies bei der Fauna sowie in einer Verschiebung von Moorebenen, Wald- und im besonderen auch Agrarökosystemen bei der Flora. Allein von der durch verstärkte Bodenaktivitäten stark abnehmenden Bodenfruchtbarkeit erwartet man deutliche ökonomische Einbußen für die jeweilige Region [5, 8].

#### **2.1.4 Möglichkeiten der Einschränkung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes**

Um den Ausstoß an fossilem CO<sub>2</sub> und die damit verbundenen Folgen einzudämmen, haben sich die meisten Industrieländer im Rahmen des Kyoto-Protokolls von 1997 verpflichtet, ihre CO<sub>2</sub>-Emissionen bis zur Verpflichtungsperiode 2008 – 2012 um 5,2 % gegenüber dem Stand von 1990 zu reduzieren. Die Europäische Union (EU) hat sich zu einer Senkung um 8 % gegenüber 1990 verpflichtet. Diese Gesamtemission der im Kyoto-Protokoll geregelten Treibhausgase (THG) belief sich 1990 innerhalb der EU auf 4,15 Mio. Tonnen an CO<sub>2</sub>-äquivalenten THG, woran CO<sub>2</sub> selbst einen Anteil von 80 % hatte [9]. Bisher wird bei Fortschreitung des gegenwärtigen Trends bis zum Jahr 2010 ein Anstieg der CO<sub>2</sub>-Emissionen um 8 % erwartet. Selbst wenn die Emissionen von Treibhausgasen wie Methan oder Lachgas wie erwartet um 14 %, bzw. 30 % zurück gehen sollten, käme es demnach innerhalb der EU zu einem Wachstum der THG-Emissionen bis um ca. 5 – 6 % bis zum Jahr 2010 [9].

Neben einem Maßnahmenkatalog, welcher Mindeststeuern für Energieprodukte ebenso umfasst wie den Ausbau von Kraft-Wärme-Kopplungen oder die Senkung des Flottenverbrauches von Automobilherstellern, werden in den Industrieländern seit dem Ende der Neunziger Jahre die Möglichkeiten zur Sequestrierung von CO<sub>2</sub> untersucht. Als CO<sub>2</sub>-Sequestrierung (engl.: carbon capture: CC oder auch carbon capture and storage: CCS) werden Verfahren und Bestrebungen bezeichnet, mit denen das Treibhausgas CO<sub>2</sub> aus den Emissionen der fossilen Brennstoffe abgetrennt werden soll, um es der Atmosphäre zu entziehen und es anschließend end zu lagern [10, 11, 12, 13, 14]. Als mögliche CO<sub>2</sub>-Speicher gelten zum einen geologische Formationen wie Erdöllagerstätten, Erdgaslagerstätten, Salinen Grundwasserleiter oder Kohlenflöze. Auch eine Lagerung in der Tiefsee wird untersucht [15].

Gleichzeitig geraten die großtechnischen Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Sequestrierung auf Grund ihrer Energieintensität in die Kritik; so wies die Gesellschaft Deutscher Chemiker im Mai 2004 darauf hin, dass eine "natürliche" Sequestrierung durch Aufforstung sinnvoller und wesentlich preiswerter zu realisieren sei. Da CO<sub>2</sub> im Rauchgas von Verbrennungsanlagen nur bis 15 Vol.-% vorliegt, ist eine Abtrennung derart aufwendig, dass diese ein massives Absinken des Anlagenwirkungsgrades zur Folge hätte. Damit würden sich Brennstoffeinsatz und CO<sub>2</sub>-Emissionen erhöhen, was weder technisch noch ökonomisch sinnvoll wäre [10].

### **2.1.5 Beitrag von Gärungskohlensäure zur Verringerung der CO<sub>2</sub>-Emission**

An dieser Stelle muss eine Unterscheidung zwischen fossilem und biogenem CO<sub>2</sub> getroffen werden. Vor Jahrmillionen wurde durch die Biosynthese von Pflanzen CO<sub>2</sub> aus der Erdatmosphäre entfernt und u.a. in Form der heutigen Energieträger Erdöl, Erdgas oder Kohle gespeichert. Unser heutiges Ökosystem, welches weitgehend auf den Verhältnissen der Periode nach der letzten Eiszeit von vor ca. 10000 Jahren beruht, hat sich auf Basis dieser verminderten CO<sub>2</sub>-Konzentration entwickelt. Die thermische Umsetzung dieser fossilen Brennstoffe setzt heutzutage zusätzliches CO<sub>2</sub> frei mit den beschriebenen Folgen des verstärkten Treibhauseffektes.

Dem gegenüber steht die Emission von sogenanntem biogenem CO<sub>2</sub>, welches z.B. aus der alkoholischen Gärung oder der Verbrennung von Biomasse entsteht. Diese Prozesse tragen nicht zu einer dauerhaften Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Atmosphärenkonzentration bei, da das CO<sub>2</sub> während des vorausgegangenen Wachstumsprozesses der entsprechenden Pflanze (Getreide, Baum) zuvor aus der Atmosphäre entfernt worden ist. Man spricht in diesem Zusammenhang von einer neutralen CO<sub>2</sub>-Bilanz. Die Einsparung bzw. Rückgewinnung von biogenem CO<sub>2</sub> stellt also eine indirekte Umweltentlastung dar. Durch den Einsatz von biogenem CO<sub>2</sub> als Ersatz von fossilem CO<sub>2</sub> kommt der Umweltaspekt dieser Idee zum Tragen.

Daher stellt die Sequestrierung bzw. Wiederverwendung von Gärungs-CO<sub>2</sub> einen wichtigen Umweltbeitrag dar. Gärungs-CO<sub>2</sub> fällt in hoher Reinheit (> 95 Vol.-%) an und kann daher mit verhältnismäßig geringem Aufwand aufgefangen werden. Nach Verdichtung und Verflüssigung stünde es zur Endlagerung zur Verfügung. Durch Ergänzung der Rückgewinnungsanlage durch eine zusätzliche Trocknungs- und Reinigungsstufe kann CO<sub>2</sub> als technisches Nutzgas zurückgewonnen werden, welches in verschiedenen technischen Anwendungen zum Einsatz kommt.

### 2.1.6 Produktsicherheit beim Einsatz von CO<sub>2</sub> in der Lebensmittelindustrie

Neben dem Aspekt der Sequestrierung existiert für CO<sub>2</sub> aus der alkoholischen Gärung ein hohes Rückgewinnungs- und Nutzungspotential in Brauereien, da es als Hilfs- und Betriebsmittel in den eigenen Produktionsprozess zurückgeführt bzw. an die Lebensmittelindustrie veräußert werden kann. Da ein Qualitätssicherungskonzept für CO<sub>2</sub> oft nicht besteht, kann es wie in der Vergangenheit zu Qualitätseinbußen und sogar zu gesundheitlichen Gefahren für den Konsumenten kommen. Kohlendioxid wird in Brauereien sowohl als Lebensmittel- und Getränkezutat als auch als Betriebs- und Hilfsstoff eingesetzt. Während alle anderen Roh- und Betriebsstoffe strengen Wareneingangskontrollen unterzogen werden, ist eine Qualitätskontrolle bei CO<sub>2</sub> häufig nicht üblich.

Zu welcher schwerwiegenden Folgen eine Vernachlässigung der Qualitätssicherung bei CO<sub>2</sub> führen kann, war im Sommer 1999 in Belgien zu beobachten, als über 200 Konsumenten von Coca-Cola über Unwohlsein klagten. Diese Beschwerden wurden auf mit Carbonylsulfid (COS) und Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) verunreinigtes CO<sub>2</sub> zurückgeführt. Das verunreinigte CO<sub>2</sub> führte zur größten Rückrufaktion in der Firmengeschichte und zu erheblichem Schaden für das Unternehmen [16].

Um den Konsumenten vor solchen, durch Lebensmittel verursachten Beeinträchtigungen wirksam zu schützen, wurde 1997 die Lebensmittelhygiene-Verordnung (LMHV) eingeführt [17]. Daraufhin wurde flächendeckend in Lebensmittelbetrieben das HACCP-Konzept (Hazard Analysis and Critical Control Point System) eingeführt, um insbesondere auch § 4 der LMHV gerecht zu werden. Im Jahr 2001 hatten nach einer Umfrage bereits 94 % der Betriebe der deutschen Lebensmittelindustrie ein HACCP-Konzept eingeführt [18]. Oftmals wurde jedoch das CO<sub>2</sub> nicht als Gefahr erkannt, und folglich wurden auch keine Kontrollen eingerichtet, die das CO<sub>2</sub> überwachen.

Jede Brauerei will jedoch ihren Kunden nicht nur ein Produkt bieten, das den Mindestansprüchen genügt, sondern ein Produkt von höchster Qualität. Deutlich wird dies an der großen Zahl an Brauereien, die ein umfassendes Qualitätsmanagement-System aufgebaut haben oder aufbauen. Viele Brauereien sind bereits nach der Normenreihe ISO 9000 ff. zertifiziert und haben so den hohen Anspruch an das Qualitätsmanagement-System und somit auch an das Produkt dokumentiert. Ein umfassendes Qualitätsmanagement-System ist jedoch nicht nur für den

Konsumenten von Vorteil, sondern auch für das Unternehmen selbst. So führen ein umfassendes Qualitätsmanagement-System und somit auch qualitativ hochwertige Produkte langfristig zu positiven Auswirkungen auf den Unternehmenserfolg [19].

### **2.1.7 Beitrag zur verstärkten Rückgewinnung von CO<sub>2</sub>**

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur verstärkten Rückgewinnung von CO<sub>2</sub> leisten. Durch eine Verbesserung des CO<sub>2</sub>-Haushaltes in Betrieben der Getränkeindustrie soll der Bedarf an fossilem CO<sub>2</sub> gemindert werden. Dieser wird in einigen Ländern nach wie vor durch die Verbrennung von fossilen Energieträgern gedeckt und stellt neben dem Umweltaspekt ein Gefahrenpotential für den Konsumenten aufgrund eventuell ungenügender Reinigung von Verbrennungsresten im Gas dar.

Durch die Schaffung einer CO<sub>2</sub>-Analytik soll die Möglichkeit geschaffen werden, die Qualität von anfallendem CO<sub>2</sub> verschiedener Quellen zu erfassen, um eine Minderung der Produktqualität durch den Einsatz von verunreinigtem CO<sub>2</sub> zu vermeiden. Weiterhin soll durch Erfassung der Vorgänge innerhalb der Rückgewinnung ein Beitrag zur qualitativen Optimierung von Rückgewinnungsanlagen erfolgen, welche gewährleisten müssen, dass das rückgewonnene Gärungs-CO<sub>2</sub> in ausreichendem Maße von Verunreinigungen befreit wird, bevor es als Hilfsmittel oder Zusatzstoff in den Produktionsprozess zurückgeführt wird.

Ziel dieser Arbeit ist die verstärkte Nutzung von wiedergewonnenem CO<sub>2</sub> in der Lebensmittelindustrie. Gleichzeitig war diese Arbeit durch die Schaffung einer Analytik für CO<sub>2</sub> die Grundlage für ein Partnerprojekt, welches die Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Ausbeute bei der Rückgewinnung in Brauereien zum Ziel hatte [130].

## 2.2 Chemische, physiologische und physikalische Eigenschaften von CO<sub>2</sub>

Kohlendioxid ist ein farbloses, geruchs- und geschmacksneutrales, nicht brennbares Gas. In Verbindung mit Wasser entsteht Kohlensäure (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Oftmals wird in der Praxis der Begriff Kohlensäure als Synonym für CO<sub>2</sub> benutzt, was nicht korrekt ist. Seine besonderen Eigenschaften, wie z.B. eine fast inerte Wirkung aufgrund von Reaktionsträgheit, seine hohe Löslichkeit in Wasser sowie die Sublimationstemperatur von -79 °C bei 1 bar machen CO<sub>2</sub> zu einem vielseitigen Hilfs- und Betriebsstoff in verschiedensten Bereichen [1, 20].

### Physikalische Eigenschaften von CO<sub>2</sub>

Die CO<sub>2</sub>-Verbindung ist sehr stabil. Erst ab 1700 °C trennt sie sich zu 2 Mass.-% in CO und ½ O<sub>2</sub> auf (Dissoziation). Eine der herausragenden Eigenschaften von CO<sub>2</sub> ist die hohe Dichte mit ca. 2 kg/m<sup>3</sup> bei Normzustand (0 °C, 1013 mbar). Damit ist CO<sub>2</sub> in etwa 1,5 mal schwerer als Luft und kann diese bei freiem Ausströmen aus tiefergelegenen Räumen verdrängen. Da CO<sub>2</sub> geruchlos, unsichtbar und nicht atembar ist und daher zum Erstickten führen kann, war es üblich, z.B. in Gärkellern Kerzen als CO<sub>2</sub>-Indikator zu verwenden. Ein Erlöschen der Kerze sollte ein Zeichen für unzureichenden Sauerstoffanteil in der Luft darstellen. Diese Methode erwies sich jedoch als zu unsicher, da Kerzen noch brennen können, wenn der Anteil an Sauerstoff schon nicht mehr zum Atmen ausreicht [1, 7, 20, 21]. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) wurde daher auf 5000 ppm festgelegt [22]. Tabelle 1 gibt einen Überblick über physikalische Eigenschaften von CO<sub>2</sub>.

**Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften von CO<sub>2</sub>**

| Physikalische Eigenschaften von CO <sub>2</sub> |                                      |
|---|--------------------------------------|
| Dichteverhältnis CO <sub>2</sub> /Luft:         | 1,529 (1,5 mal schwerer als Luft)    |
| Molekularmasse:                                 | 44,011 g/mol                         |
| Normdichte:                                     | 1,977 kg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> |
| Kritische Temperatur:                           | 31,0 °C                              |
| Kritischer Druck:                               | 73,83 bar                            |
| Sublimationstemperatur bei 1,0 bar:             | -78,8 °C                             |
| Tripelpunkt:                                    | -56,6 °C; 5,18 bar                   |
| Dissoziationstemperatur:                        | > 1200 °C                            |
| Atmosphärengehalt:                              | 0,03 Vol.-%                          |
| MAK-Wert:                                       | 5000 ppm (max. zul. Konz. in Luft)   |

## Aggregatzustände von CO<sub>2</sub>

Das Zustandsdiagramm von CO<sub>2</sub> in Abbildung 2 gibt Aufschluss über die Aggregatzustände in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

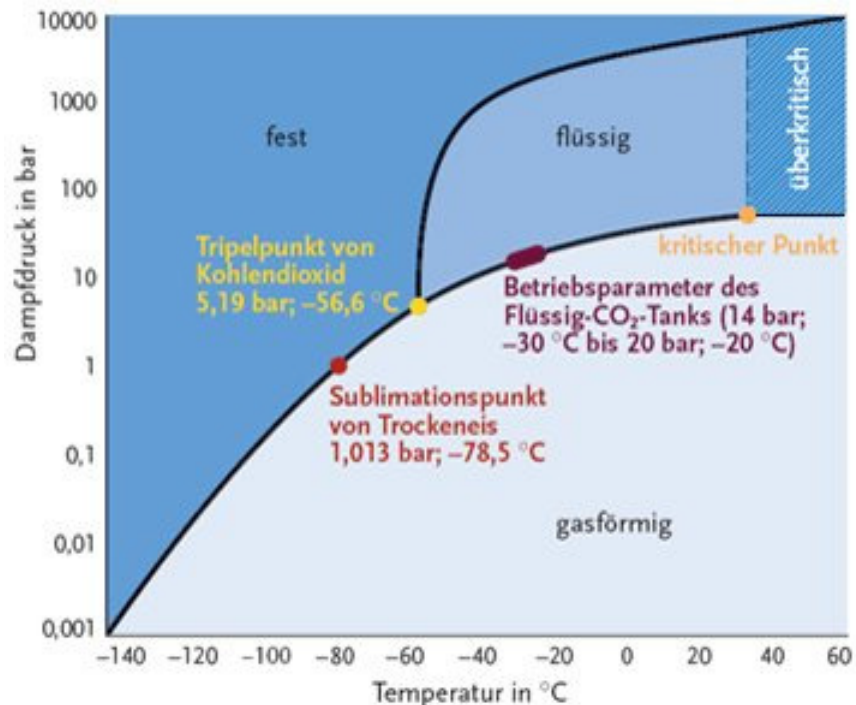


Abbildung 2: Aggregatzustände CO<sub>2</sub> [1, 24]

Die zwei auffälligsten Punkte im Zustandsdiagramm sind der Tripel- sowie der kritische Punkt. Am Tripelpunkt (5,18 bar, -56,6 °C) liegen alle drei Zustände (fest, flüssig, gasförmig) gleichzeitig vor, woraus sich die Bezeichnung dieses Zustandes ableitet. Der kritische Punkt liegt bei einer Temperatur von 31,0 °C und einem Druck von 74,0 bar. Die kritische Temperatur bezeichnet die Temperatur, unterhalb der CO<sub>2</sub> verflüssigt werden kann. Oberhalb dieser Temperatur gibt es keinen physikalischen Unterschied mehr zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase. Für diesen überkritischen Zustand wird auch die Bezeichnung „Fluid“ verwendet [1].

Aus Abbildung 2 wird ersichtlich, dass unterhalb des Tripelpunktes CO<sub>2</sub> nur in festem oder gasförmigem Zustand auftritt. Der handelsübliche Name für festes CO<sub>2</sub> ist Trockeneis. Trockeneis hat bei Atmosphärendruck eine Sublimationstemperatur von ca. -79 °C und geht bei Zufuhr von Wärme direkt in den gasförmigen Zustand über [25]. Die Verdampfung erfolgt rückstandsfrei.

Abbildung 2 zeigt ebenfalls, dass gasförmiges CO<sub>2</sub> bei Atmosphärendruck nicht verflüssigt werden kann. Es ist daher stets eine vorgeschaltete Verdichtung notwendig, wenn man den für Lagerung und Transport von CO<sub>2</sub> sowie für

Anwendungen des Kühlens oder Gefrierens gewünschten flüssigen Zustand erreichen will. Beim Drosseln von flüssigem  $\text{CO}_2$  auf 1 bar wird eine Temperatur von  $-79\text{ °C}$  erreicht. Dies ist verbunden mit einer hohen Kälteleistung durch die Verdampfungswärme, die bei der Drosselung des flüssigen  $\text{CO}_2$  der Umgebung entzogen wird [1, 21].

### **Chemische Eigenschaften von $\text{CO}_2$**

Als herausragende chemische Eigenschaft ist eine, durch die sehr gute Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  bedingte, in Flüssigkeiten hervorgerufene pH-Absenkung anzusehen. Hierbei ist wichtig, dass andere Bestandteile das Lösungsvermögen des  $\text{CO}_2$  in Flüssigkeiten beeinflussen. Die chemische Verbindung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  ergibt Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), eine sehr schwache Säure, da sich lediglich 0,1 % der im Wasser befindlichen  $\text{CO}_2$ -Moleküle zu  $\text{H}_2\text{CO}_3$  verbinden. Der Rest bleibt gasförmig in physikalischer Lösung im Wasser vorhanden. Dies hat zur Folge, dass der pH-Wert von  $\text{CO}_2$ -haltigen Wasserlösungen höchstens 3,7 beträgt, und unter Druck auf 3,3 als Grenzwert absinkt [1].

### **Physiologische Eigenschaften von $\text{CO}_2$**

Obwohl  $\text{CO}_2$  nicht toxisch ist, kann es aufgrund seiner luftverdrängenden Eigenschaften zu Atembeschwerden bis hin zum Ersticken führen. Ab einem Anteil von 1 Vol.-%  $\text{CO}_2$  in der Atemluft wird die Atmung beschleunigt, bis ca. 3 Vol.-% wird die Atmung tiefer und es stellen sich nach längerer Einwirkzeit Kopfschmerzen ein. Zwischen 3 und 5 Vol.-% kommt es zur Reizung des Atemzentrums und einer Vervierfachung der Atemfrequenz. Ab einem  $\text{CO}_2$ -Anteil von 7 bis 10 Vol.-% treten Beschwerden auf, die zu Bewusstlosigkeit und schließlich zum Ersticken führen können [1, 20]. Aufgrund seiner bakteriostatischen Eigenschaften kommt es in der Lebensmittel- und Biotechnologie als Schutzgas zum Einsatz [3].

#### **2.2.1 Natürliche Vorkommen von $\text{CO}_2$ – Der Gärungsprozess im Besonderen**

Im Gegensatz zu anderen Gasen, welche mittels Zerlegungsanlagen aus der Umgebungsluft gewonnen werden ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , He), hat die Gewinnung von  $\text{CO}_2$  hierbei keine Bedeutung erlangen können.  $\text{CO}_2$  wird in erster Linie aus natürlichen Quellen, industriellen Prozessen oder der Gärung gewonnen.

Eine natürliche Quelle von  $\text{CO}_2$  ist die Atmung aller Lebewesen als Folge ihres Stoffwechsels. Bei der Atmung des Menschen werden pro Stunde ca. 20 Liter  $\text{CO}_2$



frei. Die Konzentration in der ausgeatmeten Luft beträgt jedoch nur ca. 4 Vol.-%, so dass eine Gewinnung nicht sinnvoll erscheint.

Nutzbare natürliche CO<sub>2</sub>-Quellen werden in Gebieten vulkanischen Ursprungs gefunden. Entweder tritt das Gas selbstständig aus und kann an der Oberfläche aufgefangen werden, oder es werden bekannte CO<sub>2</sub>-Lagerstätten erbohrt. Die Bohrtiefen variieren dabei zwischen 1000 und 4000 m. Je nach Vorkommen kann das CO<sub>2</sub> mit oder ohne Anteil von Wasser gefördert werden, die Reinheiten betragen je nach Quelle zwischen 99,0 Vol.-% und 99,9 Vol.-% [1]. Gasreinheiten werden in der Praxis durch eine Zahl mit zwei Ziffern abgekürzt: die erste Ziffer gibt die Anzahl der mit der Zahl Neun besetzten Stellen, die zweite Ziffer die der letzten Stelle der Reinheit an. Die Ziffern werden durch einen Punkt getrennt (z.B.: 2.7 = 99,7 Vol.-%, 4.5 = 99,995 Vol.-%, 5.0 = 99,999 Vol.-%)

Weiterhin fällt CO<sub>2</sub> in vielen chemisch-industriellen Prozessen als Nebenprodukt an. Als Beispiele seien hier die Wasserstoffherstellung in Raffinerien, die Synthese von Ammoniak sowie die Herstellung von Ethylenoxid genannt [1]. Die Verbrennung fossiler Brennstoffe zur Erzeugung von CO<sub>2</sub>, welche bis in die 70er Jahre des 20. Jahrhunderts üblich war, findet sich heute in Europa so gut wie nicht mehr. Im Rahmen dieser Arbeit soll verstärkt auf die Gewinnungsmöglichkeiten von CO<sub>2</sub> aus dem Prozess der alkoholischen Gärung eingegangen werden.

### 2.2.2 Der Prozess der alkoholischen Gärung

Die alkoholische Gärung ist ein Stoffwechselprozess von Mikroorganismen, insbesondere von Hefen, bei dem Zucker, z.B. Traubenzucker (Glukose), zu Ethanol und Kohlendioxid unter zusätzlicher Freisetzung von Wärme umgesetzt wird. Die Gärung dient den Mikroorganismen als Energiequelle. Sie läuft nur unter anaeroben Bedingungen, d.h. unter Ausschluss von Sauerstoff ab [1, 26, 29].

Gleichung 2.1 gibt den bei der alkoholischen Gärung ablaufenden Reaktionsmechanismus wieder [4, 26, 27, 28].

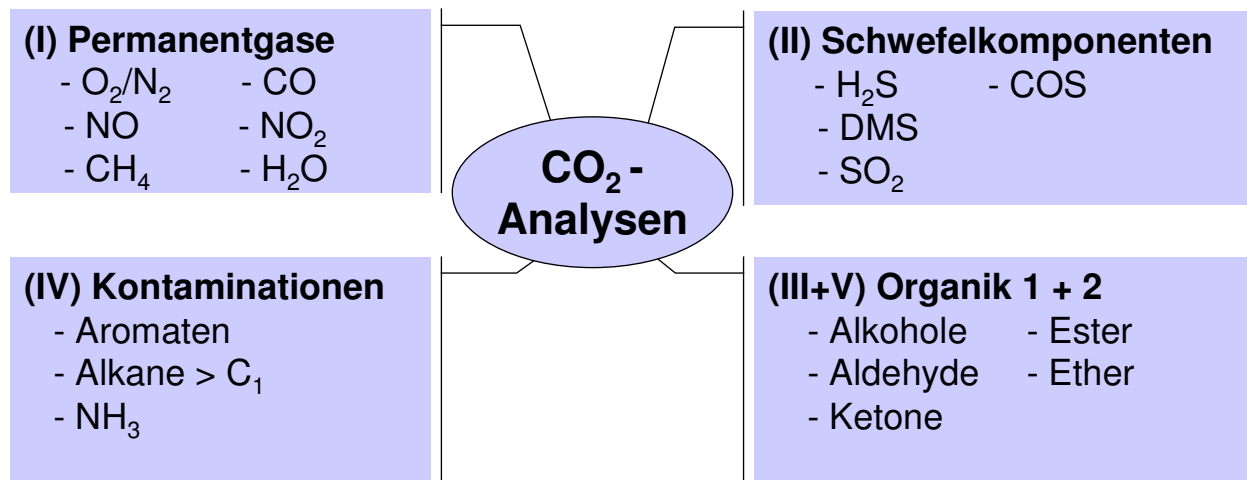


Zucker werden von den meisten alkoholischen Gärorganismen auf dem Weg der Glykolyse zu Pyruvat abgebaut. Pyruvat wird weiter zu Acetaldehyd und CO<sub>2</sub> umgesetzt, Acetaldehyd wird anschließend zu Ethanol reduziert. Bei diesem Prozess werden je mol Glukose 2 mol Adenosintriphosphat (ATP) durch Phosphorylierung

von Adenosindiphosphat gewonnen. ATP dient als Energiespeicher und –überträger. Außer Glukose können auch Fruchtzucker, Malzzucker und andere Zucker vergoren werden [26, 28, 29]. Dieser Typ der alkoholischen Gärung wird zur Herstellung von Wein und Bier genutzt. Die alkoholische Gärung von Bakterien der Gattung *Zymomonas* verläuft nach derselben Bruttogleichung. Auf diesem Weg der Vergärung wird je Mol Glukose nur 1 Mol ATP gebildet. Diese Gärung wird zur Herstellung von Pulque aus zuckerhaltigen Agavensaft und zur Vergärung von Palmsäften verwendet [20]. Im folgenden soll ausschließlich die alkoholische Gärung für die Herstellung von Bier behandelt werden.

Als zweites Gärungshauptprodukt wird nach Gleichung 2.1 neben Ethanol auch Kohlendioxid im Massenverhältnis 51:49 gebildet. Das Aufkommen an  $\text{CO}_2$  beträgt etwa 4,2 kg/hl vergorenem Vollbier (12 Mass.-% Stammwürze) [4, 30]. Das entstehende  $\text{CO}_2$  steigt durch die Flüssigkeitssäule im Gärtank nach oben, tritt in die Gasphase aus und verdrängt die zu Beginn der Gärung vorliegende Luft im Kopfraum des Tanks. Der entstehende Abgasstrom wird über Rohre abgeleitet, wobei der  $\text{CO}_2$ -Anteil im Abgas stetig ansteigt. Ab einer Konzentration von 99,5 – 99,8 Vol.-% kann das  $\text{CO}_2$  über eine Rückgewinnungsanlage zurückgewonnen werden [30, 31, 32, 33].

Das Rohgas ist zunächst noch mit Feuchtigkeit und flüchtigen Gärungsnebenprodukten (GNP) versetzt, die aus dem Kopfraum des Tanks im Gasstrom mitgerissen wurden [34]. Diese Gärungsnebenprodukte müssen aufgrund ihrer chemischen und sensorischen Eigenschaften im Rahmen des Rückgewinnungsprozesses entfernt werden, bevor das rückgewonnene  $\text{CO}_2$  als technisches Gas zum Einsatz kommt. Abbildung 3 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Stoffgruppen an Gärungsnebenprodukten bei der Bierherstellung.



**Abbildung 3: Stoffgruppen von Gärungsnebenprodukten in Gärungs-CO<sub>2</sub> [26, 35, 36]**

Um CO<sub>2</sub> zum technischen Einsatz bringen zu können, muss das Gas ein Mindestmaß an Reinheit vorweisen können. Das bedeutet, dass die Summe der Restverunreinigungen bis unter einen bestimmten Mindestwert abgeschieden werden muss. Grundlage für CO<sub>2</sub>-Hersteller bezüglich der geforderten Gasreinheiten sind die Spezifikationen der European Industrial Gases Association (EIGA) und der International Society of Beverage Technologists (ISBT). Letztere wurde speziell als Richtlinie für die Verwendung von CO<sub>2</sub> als Lebensmittelzusatz entwickelt [37, 38].

Anhand dieser Spezifikationen wurden Leitparameter für die Bestimmung der Qualität von rückgewonnenem Gärungs-CO<sub>2</sub> ausgewählt. Diese Qualitätsparameter sowie die jeweiligen zugelassenen Höchstwerte in CO<sub>2</sub> bildeten die Basis für die folgende Auslegung der Analytik. Die ausgewählten Qualitätsparameter für Gärungs-CO<sub>2</sub> zusammen mit deren wichtigsten chemischen, physikalischen und sensorischen Eigenschaften sind in Anhang B bis Anhang D wiedergegeben. Eigenschaften wie Siedetemperatur oder Molekülmasse stellen dabei wichtige Parameter für die Trennbarkeit der Substanzen sowie für die anschließenden Detektion dar. Die Kategorie „Bedeutung in CO<sub>2</sub>“ gibt an, warum der betreffende Stoff aus dem CO<sub>2</sub>-Rohgas entfernt bzw. unter den angegebenen Grenzwert abgereichert werden muss. Als wichtige physikalische Eigenschaft der Substanzen wird die Löslichkeit in Flüssigkeiten angegeben, durch die das Abtrennverhalten im CO<sub>2</sub>-Wäscher beeinflusst wird. Für die Grenzwerte der einzelnen Substanzen in CO<sub>2</sub> existieren keine einheitlichen Bestimmungen. Daher wurden von Brauereien und CO<sub>2</sub>-Herstellern für einige Substanzen selbstdefinierte Grenzwerte angegeben.

Herkunft und Wirkungsweise der Stoffe sind unterschiedlich. Organische Substanzen wie Alkohole, Aldehyde oder Ester entstammen dem Gärungsprozess und stellen in erster Linie geschmackliche bzw. geruchliche Beeinträchtigungen des Rück-CO<sub>2</sub> dar. Sauerstoff ist als Oxidationsmittel im rückgewonnenen CO<sub>2</sub> unerwünscht, da sich daraus bei einem späteren Produktkontakt Qualitätsminderungen ergeben können. Erhöhte Sauerstoff- und Stickstoffwerte sind weiterhin Indikatoren für Leckagen und vermitteln dadurch einen Eindruck von der Dichtigkeit des Rückgewinnungssystems. Anorganische Verbindungen wie CO, NO<sub>x</sub> sowie kurzkettige Kohlenwasserstoffe sind klassische Reaktionsprodukte einer unvollständigen Verbrennung. Ihre Anwesenheit lässt auf den Einsatz von Fremd-CO<sub>2</sub> schließen, das aus Verbrennungsprozessen gewonnen wurde.

Ammoniak (NH<sub>3</sub>) kann in Anwesenheit von CO<sub>2</sub> zu Ammoniumcarbamat reagieren. Ammoniumcarbamat ist das Ammoniumsalz der Carbaminsäure (H<sub>2</sub>NCOONH<sub>4</sub>), die in freiem Zustand nicht bekannt ist. Trotz dieser Umwandlung wurde NH<sub>3</sub> mit in die Liste nachzuweisender Qualitätsparameter für CO<sub>2</sub> aufgenommen, da Ammoniumcarbamat ab 35 °C teilweise, oberhalb von 60 °C vollständig unter Bildung von Ammoniumcarbonat zerfällt, das wiederum in Ammoniak und Kohlendioxid zerfallen kann [129].

Je nach späterer Anwendung muss der Rückgewinnungsprozess eine ausreichende Abtrennung der vorhandenen Spurenverunreinigungen bis unter die geforderten Grenzwerte realisieren, damit das gewonnene CO<sub>2</sub> als Nutzgas in industriellen und medizinischen Anwendungen zum Einsatz kommen kann. Im Verlauf dieser Arbeit wird ausschließlich auf die CO<sub>2</sub>-Gewinnung aus der alkoholischen Gärung für den Einsatz in der Lebensmittelindustrie eingegangen.

### **2.2.3 Der CO<sub>2</sub>-Rückgewinnungsprozess**

Da in Brauereien, die in einer 5-Tage-Woche produzieren, der Hauptanfall und Hauptbedarf von CO<sub>2</sub> zu unterschiedlichen Zeitpunkten auftritt, besteht die Notwendigkeit der CO<sub>2</sub>-Speicherung. Um die zur wirtschaftlichen Speicherung notwendige Volumenreduzierung des Gärungsgases zu erreichen, wird das CO<sub>2</sub> komprimiert und kondensiert [4, 27]. Der Vorgang der Rückgewinnung ist in Abbildung 4 wiedergegeben.

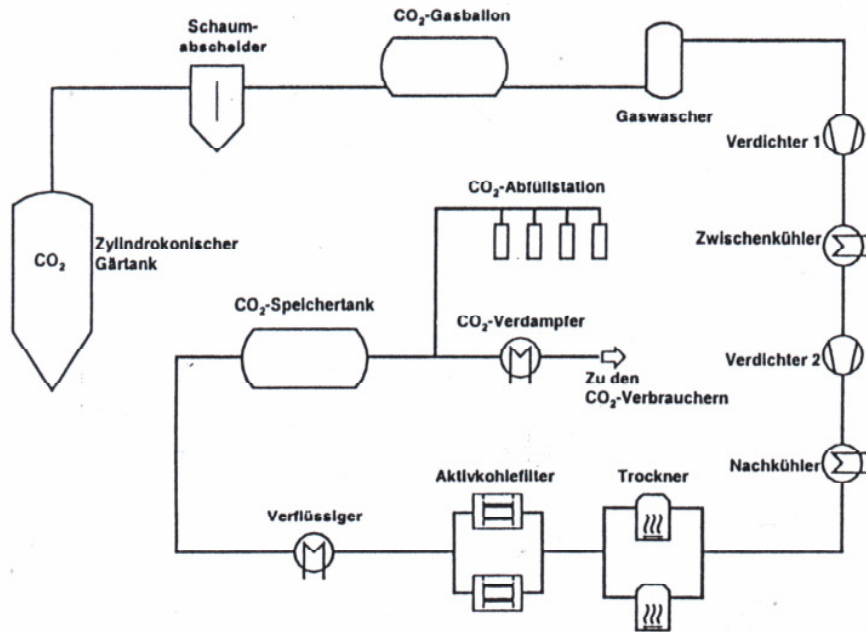


Abbildung 4: Schema einer CO<sub>2</sub>-Rückgewinnungsanlage [39]

Das aus den geschlossenen zylindrokonischen Gärtanks (ZKG) entweichende Rohgas wird ab einem bestimmten CO<sub>2</sub>-Gehalt aufgefangen, gewaschen, verdichtet, gereinigt und getrocknet, bevor es verflüssigt und gelagert werden kann. Durch den Verflüssigungsschritt wird dabei neben einer drastischen Volumenreduktion eine zusätzliche Aufreinigung des CO<sub>2</sub> erreicht.

### Rohgasgewinnung

Hauptaufgabe der Rohgasgewinnung ist, Umschaltmöglichkeiten von Angärung auf Gewinnung und von Gewinnung auf Abluft zu gewährleisten. Dabei sollte sich aufgrund drohender Schaumbildung der Druck im Gärgefäß nicht ändern. Zusätzlich sollte ein Schaumabscheider installiert sein, um ein Mitreißen von Flüssigkeits- und Schaumanteilen („spucken“) des ZKG zu verhindern, welche zu Korrosion im Verdichter führen würden [1, 31, 33]. Rohgasgewinnung und Schaumabscheider sollten bei Überdruck betrieben werden, um Rückschlagen von CO<sub>2</sub> sowie Lufteinzug zu vermeiden. Gärungsseitig sollten Parameter wie Füllmenge, Steigraum, Druckverhältnisse sowie Anstellparameter wie Zellzahl, Temperatur, Hefequalität und O<sub>2</sub>-Gehalt der Würze möglichst konstant gehalten werden [1, 32, 39].

### Rohgaswäsche

Ziel der Rohgaswäsche ist die möglichst vollständige Entfernung von flüchtigen Gärungsprodukten und Extraktstoffen, insbesondere von Ethanol, DMS, H<sub>2</sub>S,

diversen Aldehyden, Estern, höheren Alkoholen, Ketonen und anderen. Dabei ist zu beachten, dass Ethanol bereits im Wäscher weitgehend entfernt werden muss, um die nachgeschaltete Gasreinigung mittels Aktivkohlefilter zu entlasten. Ist dort noch Ethanol vorhanden, so wird dieses aufgrund der größeren Affinität von der Aktivkohle adsorbiert, was sich in verminderter Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  und anderen Verbindungen äußert [32, 33, 39, 40, 41, 42, 43, 44].

Als Waschflüssigkeit kommt in der Regel Wasser zum Einsatz, welches entgast sein sollte, um einem  $\text{O}_2$ -Eintrag vorzubeugen. Für die Entgasung bietet sich  $\text{CO}_2$  aus dem Kondensator an. Bei Anlagen mit Rektifikation kann auf Wasserentgasung verzichtet werden. Das Wasser kann im Kreislauf gefahren werden, wobei eine Teilmenge stetig entfernt und durch entgastetes Frischwasser ersetzt wird. Durch den Einsatz von entgastem Wasser bei der  $\text{CO}_2$ -Wäsche kann der Eintrag von Sauerstoff minimiert werden [41]. Alternativ kommen Wäschen mit Permanganat- oder Chromatlösungen zur Anwendung, was die Reinigungseffizienz erhöht [1]. Die Flüssigkeit wird im Gegenstrom zum Gas versprüht, wobei durch Füllkörper im Reaktor eine zusätzliche Erhöhung der Kontaktfläche erreicht wird [33].

### **Zwischenspeicherung**

Das anfallende Rück- $\text{CO}_2$  wird vorzugsweise in Ballons aus gummiertem/beschichtetem Material mit hohem  $\text{O}_2$ -Diffusionswiderstand zwischengespeichert. Der Ballon ist dabei als Ausgleichspuffer zwischen  $\text{CO}_2$ -Anfall und Anlagenleistung zu sehen [41]. Die Ballons können an Decken oder Trägern flexibel aufgehängt werden und sind mit Überdrucksicherungen, Spülventilen sowie absperrbaren Zu- und Ableitungen versehen. Übliche Speicherkapazitäten werden mit 150 bis 200  $\text{m}^3$ /Speicherballon angegeben [31].

### **Verdichtung**

Das vorgereinigte Gas wird in der Regel zweistufig mit Hubkolbenverdichtern auf den Verflüssigungsdruck (14 – 20 bar) verdichtet [30, 32, 33, 45, 46]. Wichtig ist hierbei die ölfreie Ausführung des Kompressors, da strenge Forderungen bezüglich des Restölinhaltes im rückgewonnenen Kohlendioxid bestehen [39, 46]. Zwar existieren Filter- und Abscheidungssysteme für ölgeschmierte Kompressoren, doch fällt dabei ein höheres Maß an Wartung an. Zur Alternative stehen wassergeschmierte Kompressoren, welche mit erhöhten Kosten für Anschaffung und Wartung einhergehen [1, 46].

Aufgrund des hohen Druckunterschieds erfolgt die Verdichtung des CO<sub>2</sub> in zwei Stufen. Durch Zwischen- und Nachkühlung können sowohl hohe Gastemperaturen vermieden wie auch der schädliche Raum klein gehalten werden. Je kleiner der schädliche Raum eines Verdichters ist, desto größer ist der Liefergrad. Durch nachgeschaltete Kühlung kondensieren Wassertröpfchen aus, was eine Reduzierung des Wasserdampfgehaltes und damit eine Entlastung der nachgeschalteten CO<sub>2</sub>-Trockner zur Folge hat [33]. Um Kondensatbildung im Kompressor zu vermeiden (Tropfenschlag), sollte die Kühlmittelzufuhr mit einem Regelventil gesteuert werden bzw. sollte ein Kondensatabscheider installiert sein [31, 33]. Das Gas verlässt den Verdichter mit einer Temperatur von 30 - 50 °C [30, 32, 42]. Nach Stand der Technik kann der Lufteintrag am Verdichter durch entsprechende Auslegung sehr gering gehalten werden [47].

### **Gastrocknung und -reinigung**

Das verdichtete und vorgekühlte Gas wird mittels Aktivkohle und Trocknungsmittel adsorptiv getrocknet und gereinigt. Durch einen Adsorptionstrockner wird das CO<sub>2</sub> auf einen Drucktaupunkt von -50 bis -60 °C getrocknet, um ein Vereisen der CO<sub>2</sub>-Rückgewinnungsanlage technisch auszuschließen [1, 27, 31, 46]. Der Drucktaupunkt stellt dabei diejenige Temperatur dar, bei der die Restfeuchte des unter einem bestimmten Druck stehenden Gases eine relative Sättigung von 100 % darstellt. Ein weiteres Absenken unter diese Temperatur würde ein Ausfallen von Kondensat zur Folge haben [48]. Als Trocknungsmaterialien kommen Kieselgel oder Molekularsiebe zum Einsatz. Ein zusätzlich vorgeschalteter Filter verhindert den Einzug von Wassertropfen ins Trockenbett [31, 33].

Im Aktivkohlereiniger kommt es zur Abreinigung der enthaltenen organischen und anorganischen Verunreinigungen. Sowohl Aktivkohlereiniger als auch Trockner sind in der Regel in doppelter Ausführung vorhanden, so dass Einsatz und Regeneration parallel möglich sind [30, 32, 33, 42]. Die Regeneration kann mit Wasser, Wasserdampf oder Heißluft erfolgen, die Einstellung der Regenerationsintervalle erfolgt individuell. Die Neubefüllung der Trockner und Adsorber erfolgt in Abhängigkeit von Schmutzfracht, Füllmenge und Laufzeit und sollte sich sinnvoller Weise zwischen 8000 und 16000 Betriebsstunden bewegen [39].

## Kondensation

Das gereinigte und getrocknete CO<sub>2</sub> wird in einem Wärmeübertrager (WÜT) durch ein verdampfendes Kältemittel (standardmäßig: NH<sub>3</sub>) auf die druckabhängige Kondensationstemperatur gekühlt und verflüssigt (ca. -30 ...-40 °C) [30, 31, 33, 45, 46]. Im CO<sub>2</sub> verbliebene Restgase wie O<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub> kondensieren dabei nicht mit. Sie reichern sich in der Gasphase über dem verflüssigten CO<sub>2</sub> an und werden definiert abgeleitet („abgeblasen“). Dies ist nötig, da bei einer Nichtableitung der nichtkondensierbaren Gase der CO<sub>2</sub>-Partialdruck absinken würde, was eine Erniedrigung der Kondensationstemperatur zur Folge hätte [39]. Da dem Kondensator durch Übertragungsfläche und Verdampfungstemperatur des Kältemittels technische Grenzen gesetzt sind, muss der gezielte Leckstrom, zusammen mit dem einhergehenden Teilverlust an CO<sub>2</sub>, akzeptiert werden. Dabei gilt: je höher der Abblasstrom (Verluste), desto höhere Reinheiten des CO<sub>2</sub> können erzielt werden. Das abgeblasene CO<sub>2</sub> hat eine Reinheit von 95 – 98 % und kann für die Entgasung von Betriebs- und Waschwasser herangezogen werden [33, 44].

Technisch und energetisch sinnvolle Bedingungen für die Verflüssigung finden sich zwischen 14 und 16 bar sowie zwischen -20 und -30 °C [4, 27, 30, 31, 32, 33, 42]. Die Ausführung der Kälteeinbindung kann direkt oder im Pumpenbetrieb, ein- oder zweistufig sowie mit Sekundärkreislauf und/oder Zwischenmedium erfolgen [40].

Der Kondensator wird zweckmäßigerweise so hoch positioniert, dass das flüssige CO<sub>2</sub> durch Schwerkraft in den Flüssig-CO<sub>2</sub>-Lagerbehälter fließen kann. Da in Plattenwärmetauschern nur eine mangelhafte Abtrennung der nichtkondensierbaren Gase möglich ist, werden in der Ausführung Rohrbündelwärmeübertrager bevorzugt. Aufgrund besserer Kondensierbarkeit sollte das Kältemittel stets innerhalb der Rohre geführt werden, während das CO<sub>2</sub> an deren Außenseite kondensiert [40]. Sowohl Lagertank als auch WÜT erfordern ausreichende Wärmeisolierung [1, 39].

## Rektifikation

Bei ungenügender Reinheit des CO<sub>2</sub>-Rohgases, z.B. im Falle eines O<sub>2</sub>-Eintrags während der Rückgewinnung, kann durch Abblasen allein keine ausreichende Qualität des Flüssig-CO<sub>2</sub> generiert werden. Hierbei kann durch verfahrenstechnische Anwendungen (Rektifikation) oder durch Beeinflussung des thermodynamischen Gleichgewichts eine zusätzliche Reinigung des CO<sub>2</sub> erreicht werden. Bei der Rektifikation („Stripping“) fließt die CO<sub>2</sub>-Flüssigphase von oben nach unten durch



eine Füllkörperkolonne, welche die nötige Phasengrenzfläche sichert. Im Gegenstrom wird gereinigtes, gasförmiges CO<sub>2</sub> geleitet. Infolge unterschiedlicher Lösungsgleichgewichte der unerwünschten Fraktionen kommt es zur Trennung, die im Flüssig-CO<sub>2</sub> gelösten Gase treten überwiegend in die Gasphase über und werden dadurch ausgetragen. Alternativ ist eine Wäsche von Flüssig-CO<sub>2</sub> mit gereinigtem CO<sub>2</sub>-Gas möglich. Die aufsteigenden Gasblasen treiben die Fremdgase aus und werden anschließend abgetrennt [49, 50]. Durch Stripping können CO<sub>2</sub>-Reinheiten von 99,998 Vol.-% bei einem Restsauerstoffgehalt von unter 5 ppm erreicht werden [43, 44, 51].

Als Alternative zur Rektifikation besteht die Möglichkeit der Beeinflussung des thermodynamischen Gleichgewichtes des flüssigen CO<sub>2</sub>. Die Löslichkeit von O<sub>2</sub> in Flüssig-CO<sub>2</sub> kann sowohl durch eine Verminderung des anliegenden Drucks, als auch durch eine Verminderung der Kondensationstemperatur verringert werden. Die Folge ist eine vermehrte Anreicherung des Sauerstoffs in der Gasphase, wodurch erhöhte CO<sub>2</sub>-Reinheiten ohne die normalerweise damit verbundene Erhöhung der Abblasstroms erzielt werden können. Hierzu muss der Kondensator um eine zweite Kältekaskade erweitert werden. Erste Daten, die an einer Versuchsanlage in Kooperation mit der Flensburger Brauerei Emil Petersen GmbH & Co. KG erzielt wurden, deuten auf eine technische Realisierbarkeit hin. Der Vorteil neben einer verbesserten CO<sub>2</sub>-Qualität wären vermeidbare Kosten in Anschaffung und Unterhalt einer Rektifikationsanlage.

### **Lagerung und Verdampfung**

Die Lagerung des flüssigen CO<sub>2</sub> erfolgt bei Verflüssigungsbedingungen (14 ... 16 bar, -25 ... -30 °C), das Tankvolumen sollte die Wochenendproduktion zuzüglich einer Restmenge der Gärwoche aufnehmen können. Alternativ gibt eine Faustregel das Hundertfache des stündlichen Anlagendurchsatzes an [39]. Ein 2-Tankverfahren bietet die Möglichkeit der parallelen Nutzung von selbstproduziertem und zugekauftem CO<sub>2</sub>. Ergänzt wird der Lagertank durch entsprechende Isolierung sowie Sicherheitsarmaturen.

Für den Einsatz im Betrieb muss das flüssige CO<sub>2</sub> rückverdampft werden. Hierzu empfiehlt es sich aus energetischer Sicht, vorhandene Abwärmequellen (Verdichter, Kesselanlage, Abwasser, Maschinenraumluft) zu nutzen. Weiterhin wird das CO<sub>2</sub> bei der Rückverdampfung auf den Druck des Betriebsnetzes (2 – 8 bar) gedrosselt [32].

Wichtig sind hierbei die Anpassung der Durchsatzraten durch Strömungswächter sowie Abtaueinrichtungen im Falle von luftbeheizten Verdampfern [31, 39].

### **Gesamtanlage**

Die in der Praxis gängigen Anlagen sind nach dem beschriebenen Grundprinzip ausgelegt. Individuelle Anpassungen an Betriebsart, -mittel und -philosophie haben zur Folge, dass Variationen in der Anordnung von Anlagenkomponenten vorkommen können. So kann z.B. der Gassammelballon vor oder hinter dem Wäscher, die Aktivkohlereinigung vor oder hinter dem Trockner angeordnet sein. Weitere Variationsmöglichkeiten gibt es am Wäscher selbst (ein- oder zweistufig) sowie in der Anzahl der Verdichterstufen und der entsprechenden Kühlungen.

Generell sollten alle Komponenten im Bereich der Rohgasgewinnung automatisch zu reinigen (engl.: cleaning in place, CIP) sowie mit Schaumfängern gegen „spuckende“ Gärtanks ausgestattet sein. Alle Komponenten sind mit den entsprechenden Sicherheits- und Messarmaturen ausgestattet. Die Anlagenkapazitäten reichen dabei von 30 – 50 kg/h bis zu mehreren Tonnen pro Stunde [46].

### **2.2.4 Bilanzierung des Rückgewinnungsprozesses**

Der Anteil der deutschen Brauereien an der CO<sub>2</sub>-Gesamtemission durch Industrie, Haushalte und Verkehr liegt mit 0,4 Mio. Tonnen bei ca. 0,04 %. Diese Zahlen unterliegen hohen Schwankungen und sollen daher nur eine Vorstellung der Dimension geben. In diesem Zusammenhang oftmals vernachlässigt sind die Gärungsnebenprodukte, vor allem flüchtige organische Komponenten (volatile organic compounds, VOC), welche zusammen mit dem CO<sub>2</sub> emittiert werden. So summiert sich z.B. bei einer Brauerei mit 1 Mio. hl Jahresausstoß die Emission von Ethanol auf 2,5 t/a. Damit ist die Brauindustrie der drittgrößte Produzent von VOCs, welche im Falle einer CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung abgefangen würden [41].

Hauptkriterium für oder gegen die Einrichtung einer CO<sub>2</sub>-Rückgewinnungsanlage ist nach wie vor die finanzielle Betrachtungsweise [41]. Jeder Betrieb muss hierbei eine eigene Kalkulation durchführen, welche die individuellen Rahmenbedingungen berücksichtigen. Dabei stehen den Bezugskosten für Fremd-CO<sub>2</sub> die Aufwendungen für Anschaffung, Wartung, Unterhalt, Abschreibungen usw. der Rückgewinnungsanlage gegenüber [32, 41]. Das wichtigste nichtmonetäre Entscheidungskriterium ist die Möglichkeit, über die CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung und deren

Überwachung den CO<sub>2</sub>-Haushalt der Brauerei in die eigene Qualitätskontrolle einzubinden und damit Kontaminationen von außen vorbeugen zu können.

Die Auslegung einer CO<sub>2</sub>-Rückgewinnungsanlage erfolgt über die Parameter Sudzahl pro Tag, Gesamtsudzahl pro Jahr, Sudgröße sowie die Anteile der verschiedenen Biersorten am Gesamtsortiment der Brauerei [31]. Zusätzlich gehen die lokalen Bezugskosten für Energie, Wasser und Fremd-CO<sub>2</sub> sowie herstellereinspezifische Verbrauchsdaten in die Kalkulation ein. Tabelle 2 zeigt exemplarisch die spezifischen Verbrauchsdaten einer CO<sub>2</sub>-Rückgewinnungsanlage mit einer Leistung von 1000 kg/h:

**Tabelle 2: Spezifische Verbrauchsdaten von CO<sub>2</sub>-Rückgewinnungsanlagen [52]**

| Anlagenleistung:                                      | 1000kg/h   | Energiebedarf:                   | 528 kJ/kg   |
|---|--|----------------------------------|-------------|
| Betriebsdruck:  | 16bar  | (Strom,Kälte,Kühlwasser < 25 °C) |             |
| Kälteanlage:  | T <sub>Verd</sub> = -33 °C, T <sub>Kond</sub> = 0 °C | Trinkwasser:                     | 1 l/kg      |
| Kühlwasser I :  | +25 °C, dT = 10K                                     | Kühlwasser I:                    | 3,6 l/kg    |
| Kühlwasser II :                                       | max. 0 °C, dT = 10K                                  | Kühlwasser II:                   | 3,4 l/kg    |
| NH <sub>3</sub> - flüssig aus der Zentralkälteanlage: | -5 °C  | Kälteenergie Zentralkälte:       | 32,5 kJ/kg  |
| Sattdampf:  | ca. 3 bar, 140 °C                                    | Antriebsenergie:                 | 395 kJ/kg   |
|   |  | Dampf:                           | 0,164 kg/kg |

Maßgebliche Faktoren für die quantitative Auslegung einer CO<sub>2</sub>-Anlage sind:

- Stundenleistung der Anlage
- Kapazität des CO<sub>2</sub>-Ballons
- Kapazität des CO<sub>2</sub>-Flüssigspeichers
- Leistung des CO<sub>2</sub>-Verdampfers.

Über die Balling-Formel kann der theoretische CO<sub>2</sub>-Anfall pro Hektoliter Würze berechnet werden [39]:

1 kg Glucose → **479,8 g CO<sub>2</sub>** + 483,9 g Ethanol + 36,3 g Hefe

Die gewinnbare Menge an CO<sub>2</sub> hängt dabei ab von:

- der gebildeten CO<sub>2</sub>-Menge
- der im Bier gelösten CO<sub>2</sub>-Menge
- der im Gärbehälter verbleibenden CO<sub>2</sub>-Menge
- den Verlusten bei der Erfassung und Rückgewinnung des CO<sub>2</sub>.

Generell kann bei der Rückgewinnung von ca. 2,5 kg/hl Verkaufsbier an rückgewinnbarem CO<sub>2</sub> ausgegangen werden [39]. Durch Einbeziehen der Sudzahl, der Stammwürzegehalte sowie der Vergärungsgraddifferenzen kann die

Stundenleistung  $Q$  der Anlage nach Gleichung 2.2 berechnet werden. Eingehende Größen sind dabei Sudfolge  $n$  (Sude/24 h), Sudvolumen  $V$  (hl), der  $\text{CO}_2$ -Anfall (2,5 kg/hl bei 12° Pl), Spitzenfaktor 1,25.

$$Q = \frac{n \cdot V}{24h} \cdot \frac{x \cdot \text{kg} \cdot \text{CO}_2}{\text{hl}} \cdot 1,25 \quad (2.2)$$

Die Stundenleistung  $Q$  der Anlage dient als Grundlage zur Berechnung der Dimensionierung des  $\text{CO}_2$ -Flüssigspeichers. Da die meiste Masse an  $\text{CO}_2$  über 60 - 70 Stunden am Wochenende anfällt und zusätzlich nach der Betriebswoche am Freitag noch 20 – 30 % des Tankinhaltes als Reserve vorliegen sollen, sollte die Aufnahmekapazität des  $\text{CO}_2$ -Flüssigspeichers das Einhundertfache der Stundenleistung betragen [41, 45].

Die Leistung des  $\text{CO}_2$ -Verdampfers steht nicht unmittelbar in Zusammenhang mit der Stundenleistung der Rückgewinnungsanlage. Bei der Auslegung ist es erforderlich, den gemittelten  $\text{CO}_2$ -Verbrauch der einzelnen Anwendungen in der Brauerei zu kennen. Hauptverbraucher von  $\text{CO}_2$  sind hierbei Lagerkeller, Filterkeller sowie Fass- und Flaschenkeller [41].

### **Qualität des rückgewonnenen Gärungs- $\text{CO}_2$**

Einer der Hauptparameter für die  $\text{CO}_2$ -Qualität ist Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) [41], welcher bei Gärungsprozessen entsteht. Dieser ist ab einer Konzentration von 2 – 150 ppb sensorisch wahrnehmbar und muss aufgrund seiner zusätzlich korrosiven und giftigen Eigenschaften unter den Grenzwert von 50 ppb abgereichert werden [53]. Ein zweiter wichtiger Qualitätsparameter ist Sauerstoff, welcher aufgrund seiner hohen Reaktivität eine Produktschädigung hinsichtlich Geschmack und Trübung hervorrufen kann. Dies gilt vor allem zu beachten, wenn das rückgewonnene  $\text{CO}_2$  auch zum erneuten Aufkarbonisieren von alkoholfreien Getränken verwendet wird. [41]. Als Grenzwert für Sauerstoff werden Werte zwischen 5 und 20 ppm angegeben.

Da Sauerstoff nur durch einen gezielten Leckstrom bei der Verflüssigung ausgetrieben werden kann und daher mit einem Verlust an  $\text{CO}_2$  einhergeht, bedeutet eine hohe  $\text{CO}_2$ -Qualität in Bezug auf den Restsauerstoffgehalt ein Absinken der gewinnbaren  $\text{CO}_2$ -Masse und umgekehrt. Ein Maß für die Ausbeute einer  $\text{CO}_2$ -Rückgewinnungsanlage ist der volumetrische Wirkungsgrad  $\eta_v$ , der sich nach Gleichung 2.3 berechnet [39, 40, 44, 45, 52].

$$\eta_V = \frac{Q_U}{Q_I} = 1 - \frac{Y_I}{Y_A} \quad (2.3)$$

Der volumetrische Wirkungsgrad wird aus dem Verhältnis aus aufgefangenem und produziertem CO<sub>2</sub> (Q) gebildet. Alternativ kann  $\eta_V$  auch durch den Luftanteil im eintretenden und abgeblasenen Gas (Y) ermittelt werden. Die Reinheit des CO<sub>2</sub> nach der Rückgewinnung (ohne Rektifikation) beträgt 99,97 Vol.-% [40, 41, 43, 44].

### Bezugskalkulation

Alternativ zu den Kosten für die eigene CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung müssen die Kosten für den Fremdbezug von CO<sub>2</sub> kalkuliert werden. In der Bundesrepublik Deutschland sind etwa 15 Lieferanten auf dem Markt für flüssiges CO<sub>2</sub> vertreten, wobei die vier größten Unternehmen einen Marktanteil von über 95 % auf sich vereinen [21]. Die Kosten unterliegen je nach Ort und Absatzmenge starken Schwankungen. Als Preis kann in Europa zur Zeit zwischen 0,15 und 0,40 € pro Kilogramm CO<sub>2</sub> veranschlagt werden [39, 41]. Die Distributionskosten vom Zwischenlager zum Kunden schlagen bei einem Transportweg zwischen 20 - 200 km mit 50 € je Tonne zu Buche [4]. Außerhalb der EU kann es aufgrund langer Transportwege oder Monopolstellungen der Hersteller zu Beschaffungskosten von bis zu 1,3 € je Kilogramm CO<sub>2</sub> kommen [41].

Dem gegenüber stehen Produktionskosten von 0,04 – 0,15 € pro Kilogramm CO<sub>2</sub>, bei Anlagen mit geringer Stundenleistung sind bis zu 0,20 €/kg zu erwarten [39]. Als Faustformel kann angenommen werden, dass ab einem Ausstoß von 100000 hl/a die Installation einer CO<sub>2</sub>-Rückgewinnungsanlage per Kalkulation auf Rentabilität geprüft werden sollte.

### 2.2.5 Einsatzmöglichkeiten von CO<sub>2</sub> als Hilfs- und Betriebsstoff

Eine Brauerei ist zugleich Produzent und Anwender von CO<sub>2</sub>. Bei der Produktion und Abfüllung von Bier besteht bei vielen Arbeitsschritten Bedarf an CO<sub>2</sub> als Hilfsstoff für die Abfüllung des fertigen Biers sowie als Schutzgas, um den Kontakt mit Luftsauerstoff zu verhindern [4, 39, 54]. Sauerstoff bewirkt aufgrund seiner Reaktivität grundsätzlich eine Qualitätsminderung von Bier mit der Folge verminderter geschmacklicher und kolloidaler Produktstabilität [26, 28, 32]. Um einem Sauerstoffeintrag vorzubeugen, werden Filter, Tanks und Leitungen mit CO<sub>2</sub> vorgespannt. Darüber hinaus kommt CO<sub>2</sub> bei der Jungbierwäsche sowie beim Nach-

bzw. Vollkarbonisieren von Bier und alkoholfreien Getränken zum Einsatz [1, 4, 39, 54]. Durchschnittlich werden 1,8 – 2,0 kg CO<sub>2</sub> pro hl Verkaufsbier benötigt [55].

**Tabelle 3: Durchschnittliche Bedarfsmengen von CO<sub>2</sub> in der Brauerei [4, 27, 32, 42]**

| Prozessschritt                        | CO <sub>2</sub> -Bedarf        | CO <sub>2</sub> -Qualität |
|---------------------------------------|--------------------------------|---------------------------|
|                                       | [kg CO <sub>2</sub> / hl Bier] | [ppm O <sub>2</sub> ]     |
| Nachkarbonisieren                     | 0,1 - 0,2                      | 5                         |
| Vollkarbonisieren                     | 0,5 - 0,7                      | < 5                       |
| CO <sub>2</sub> - Wäsche von Jungbier | 0,1 - 0,2                      | 5                         |
| Schutzgas Lagerkeller                 | 0,3 - 0,5                      | 5 - 50                    |
| Schutzgas Filtration                  | 0,3 - 0,5                      | 5                         |
| Schutzgas Drucktank                   | 0,3 - 0,5                      | 5                         |
| Flaschenabfüllung (Glas)              | 0,2 - 0,4                      | 5                         |
| Flaschenabfüllung (PET)               | 0,6 - 1,2                      | 5                         |
| Fassabfüllung                         | 0,9 - 1,1                      | 5                         |

Tabelle 3 gibt einen Überblick über den CO<sub>2</sub>-Bedarf in den einzelnen Prozessschritten der Bierherstellung. Auffällig dabei sind ein steigender CO<sub>2</sub>-Bedarf bei der Umstellung von Glas auf PET-Gebinde. Zukünftige Anwendungsfelder für CO<sub>2</sub> liegen im Sudhaus der Brauerei. Beim Einsatz gekapselter Schrotmühlen und begaster Schrotrümpfe können Malzinhaltsstoffe vor Oxidation geschützt werden [39, 57, 58, 59]. Eine weitere Anwendung stellt die Neutralisierung der meist alkalischen Brauereiabwässer dar. Innerhalb der erweiterten Brauereiperipherie finden sich die Hauptanwendungen im Schankanlagenbereich in Gaststätten („Zapfen“) oder Getränkeautomaten [1].

Innerhalb wie außerhalb der Lebensmittel- und Getränkeindustrie findet CO<sub>2</sub> wieder verstärkt Anwendung in der Kühltechnik [60, 61]. Dabei können durch CO<sub>2</sub> nicht nur die Ozonschicht gefährdenden fluorierten Kohlenwasserstoffe ersetzt werden [62, 63], sondern der Einsatz erweist sich auch im Vergleich als sehr wirtschaftlich [63, 64, 65]. In der Industriekälte erlebt CO<sub>2</sub> als Kältemittel eine Renaissance, nachdem es lange Zeit fast in Vergessenheit geraten war. Gerade im Tiefkühlbereich ergeben sich für den Einsatz von CO<sub>2</sub> thermodynamisch günstige Anwendungsmöglichkeiten. Diese werden durch Kältekaskadenanlagen mit CO<sub>2</sub>-Tiefkühlstufe in Kombination mit herkömmlichen NH<sub>3</sub>-betriebenen Kälteanlagen realisiert [66, 67, 68, 69].

Einsätze für CO<sub>2</sub> in Kälteanwendungen finden sich beim Schockfrost, der Gasverflüssigung und der Lagerkühlung. Große Potentiale liegen bei der Supermarkt-Tiefkühlung [70, 71] sowie in der Autoklimatisierung, bei der mit

besonders hohen Kältemittelverlusten zu rechnen ist. Trockeneis wird in einer Reihe von Kälteanwendungen gebraucht, z. B. zur Kühlung von Lebensmitteln in der Luftfahrt, Containerkühlungen [4, 72].

Die industriellen Anwendungen von CO<sub>2</sub> außerhalb der Lebensmittel- und Getränkeindustrie sind vielfältig. CO<sub>2</sub> findet gasförmig, flüssig und fest sowie im überkritischen Zustand verschiedenste Anwendungen. Hauptanwender in Deutschland sind die chemische Industrie, die Nahrungsmittelindustrie, die metallverarbeitende Industrie. In der Metallindustrie wird CO<sub>2</sub> als Schutzgas beim Schweißen verwendet. In der Gießerei und im Maschinen- und Getriebebau besteht Bedarf an CO<sub>2</sub> für das Kaltschrumpfen von Bauteilen. In der chemischen Industrie wird CO<sub>2</sub> als Inertgas und als Rohstoff eingesetzt. Bei der Harnstoffsynthese werden große Mengen CO<sub>2</sub> benötigt. Weiterhin ist es Rohstoff bei der Herstellung von Karbonaten und bei Karboxylierungen [4]. Die Bedeutung von CO<sub>2</sub> als Treibmittel in Spraydosen nimmt ständig zu [21].

In der Nahrungsmittel- und Getränkeindustrie kommt CO<sub>2</sub> als Hilfsstoff, meist als Schutzgas, und als Zusatzstoff zum Einsatz. Die bakteriostatische Wirkung spricht für den Einsatz von CO<sub>2</sub> als Schutzgas für das Verdrängen von Luftsauerstoff aus den Prozessgefäßen und Verpackungen [1]. Eine Anwendung als Hilfsstoff besteht bei der CO<sub>2</sub>-Extraktion. Bei diesem Verfahren werden bei überkritischem Druck gezielt Substanzen aus Grundstoffen extrahiert. Solche Verfahren kommen bei der Hopfenextraktion, bei der Gewürzbereitung und der Kaffeeherstellung zum Einsatz [4]. Allgemein kommt CO<sub>2</sub> zur Neutralisierung alkalischer Abwässer zum Einsatz. Seit ein paar Jahren wird CO<sub>2</sub> auch als Reinigungsmittel genutzt, wodurch giftige Reinigungsmittel wie Perchlorethylen (Per) mittelfristig durch CO<sub>2</sub> ersetzt werden sollen [73].

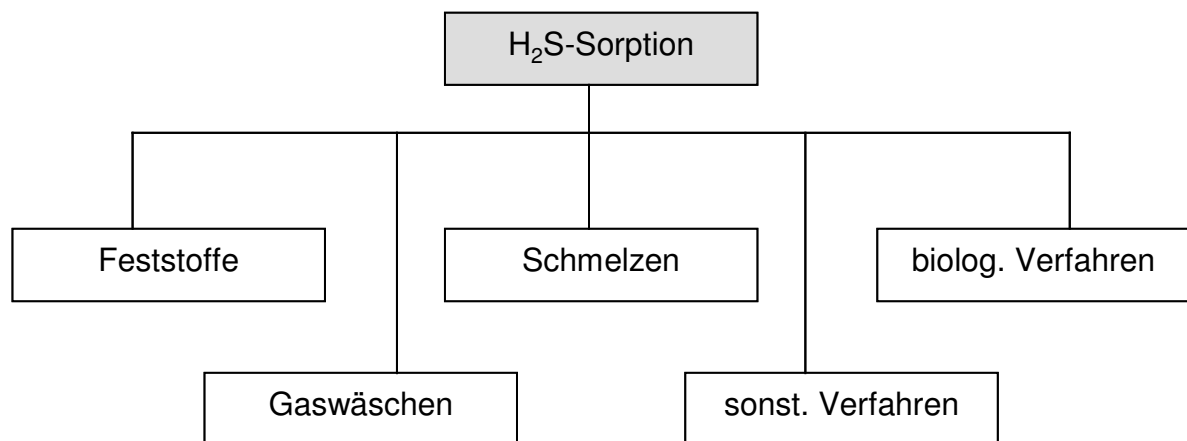
Darüber hinaus wird CO<sub>2</sub> aus Verbrennungsprozessen in Gewächshäuser eingeleitet. Ziel dieser „CO<sub>2</sub>-Düngung“ ist eine Ertragssteigerung bei konstanter Produktionsfläche. Der CO<sub>2</sub>-Gehalt der Luft wird dabei von 350 ppm auf 1,5 - 2 Vol.-% angehoben. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration wird dabei abhängig von der zu begasenden Kultur eingestellt. Der biochemische CO<sub>2</sub>-Umsatz bei der Photosynthese im Gewächshaus ist von einer Reihe von Umweltbedingungen abhängig (Temperatur, Luftwechselzahl, Standort, Tageszeit, Sonneneinstrahlung, Pflanzenkultur). In den Wintermonaten ist ein Gewächshaus ein ideales Objekt für

die Kraft-Wärme-Abgaskopplung. In Gewächshäusern besteht zum einen Strombedarf, zum anderen ist ein Gewächshaus eine Wärmesenke für Niedertemperatur-Abwärme (328 - 333 K) und eine CO<sub>2</sub>-Senke [4].

## 2.3 Grundlagen der Gasaufbereitung

### 2.3.1 Übersicht über bestehende und technisch gängige Verfahren

Überhöhte Restanteile im CO<sub>2</sub> können Gefahren für Produkt und/oder Kunden bedeuten. Ein entscheidender Schritt in der CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung ist daher die Feinreinigung des Gases, welche gewährleisten muss, dass unerwünschte Inhaltsstoffe unter die geforderten Grenzwerte abgereinigt werden. Viele Gasreinigungsverfahren sind Stand der Technik und wurden für die unterschiedlichsten Anwendungen entwickelt. Abbildung 5 gibt am Beispiel der Entschwefelung, im speziellen der H<sub>2</sub>S-Abtrennung, eine kurze Übersicht über bestehende Verfahrensmöglichkeiten.



**Abbildung 5: Bestehende Verfahrensmöglichkeiten zur H<sub>2</sub>S-Abtrennung [74, 122, 123, 124, 125]**

Welches Verfahren sich jeweils am besten zur Gasreinigung eignet, hängt von Betriebsparametern wie Temperatur, Druckniveau und -gefälle, Gasdurchsatz und -zusammensetzung, Schadstoffart und -konzentration, Oberfläche des Reinigungsmittels sowie von Investitions- und Betriebskosten ab. Viele dieser Verfahren sind bedingt durch ihre spezifischen Kosten erst im großen industriellen Maßstab, wie der Kohlevergasung oder der Viskoseindustrie, einsetzbar. So werden Metallschmelzen (Blei, Zinn) ausschließlich für die Entschwefelung reduzierender Gase im Hochtemperaturbereich (ca. 650 °C) eingesetzt mit den entsprechenden energetischen und investitiven Folgen [123].



Biologische Verfahren beruhen auf mikrobiologischen Stoffwechselfvorgängen, welche die betreffenden Verunreinigungs-komponenten als Ausgangssubstrat für die Aufrechterhaltung ihres Metabolismus nutzen. Im Fall der Entschwefelung werden auf einer Matrix fixierte fakultativ chemolithoautotrophe Mikroorganismen mit einer Nährlösung versorgt, während das zu reinigende Gas daran vorbei geleitet wird. Neben der Versorgung mit Nährstoffen fungiert die Nährlösung auch zum Abtransport der Stoffwechselprodukte, wobei es sich in erster Linie um elementaren Schwefel handelt [125].

Neben weiteren Verfahren wie Membrantrennung oder Molekularsieben [75, 124] sowie der Gastrennung nach Siedetemperaturen durch Kondensation [76] sind in diesem Zusammenhang Gaswäschen zu erwähnen, bei welchen eine oder mehrere Gaskomponenten in einer Flüssigkeit physikalisch gelöst werden (Physisorption). Selektivität und Reaktivität der Flüssigkeit können durch eine zusätzliche chemische Reaktion mit dem Adsorptiv erhöht werden. Dabei ist zu beachten, dass die Konzentration der Produkte in der Lösung unterhalb der Gleichgewichtskonzentration liegen sollte [126]. Adsorbens und Adsorptiv werden dabei in der Regel im Gegenstrom zueinander geleitet. Ebenso wie bei Metallschmelzen und der biologischen Reinigung sollte hierbei eine möglichst große Kontaktfläche zwischen den Medien geschaffen werden, um effiziente Umsatzraten zu erreichen.

Für die Abreinigung von Schwefel mit Hilfe von Feststoffen (trockene Entschwefelung) kommen in erster Linie Metalle oder Metallverbindungen in Frage. Neben den Metallen Eisen, Mangan, Zink und Kupfer [77] sind Erdalkalimetalle wie Barium oder Calcium denkbar. Auch Dolomite, welche neben Calciumcarbonaten auch Magnesiumkarbonate enthalten, kommen für die Entschwefelung in Frage [74, 127]. Die wichtigsten Faktoren neben Eignung, Umsatzrate und Beladungskapazität eines Reinigungsmittels sind die Beschaffung und Regeneration bzw. die anschließende Entsorgung des beladenen Materials.

Alternativ zur Erdalkalimetalladsorption kommen in der Gasreinigung in erster Linie Aktivkohlen unterschiedlichster Ausführung zum Einsatz. Deren Vorteile liegen in einer unkomplizierten Beschaffung und Entsorgung, hoher Reaktivität und Beladungskapazität sowie einer geringen Selektivität bezüglich verschiedener Adsorptive aufgrund der primär rein adsorptiven Funktionsweise der Kohlen. Dadurch lässt sich mit Standard-Aktivkohlen eine Vielzahl verschiedener Substanzen

(Aldehyde, Ketone, organische Säuren, Aromaten usw.) aus einem flüssigen oder gasförmigen Medium binden, was für Aktivkohle ein breites Anwendungsspektrum eröffnet [78, 79, 80, 81]. Durch Dotierung mit katalytisch/adsorptiv wirksamen Substanzen (Mangan, Kupfer etc.) lassen sich Standard-Aktivkohlen selektieren, wodurch sich zwar die Breite der Anwendungen verringert, man aber aufgrund weniger, verstärkter Reaktionsmechanismen höhere Umsatzraten und Beladungskapazitäten erreichen kann [78]. Aktivkohlen sind im Rahmen dieser Arbeit von Bedeutung, da die Feinreinigung neben der Waschung einen elementaren Arbeitsschritt in der CO<sub>2</sub>-Aufbereitung darstellt. Im Folgenden soll ausschließlich auf die Gasaufbereitung eingegangen werden.

### 2.3.2 Aktivkohle: Grundlagen

Aktivkohle (*carbo medicinalis*) ist eine feinkörnige Kohle mit großer Oberfläche, die als Adsorptionsmittel unter anderem in der Chemie, der Medizin und der Wasser- und Abwasserbehandlung eingesetzt wird. Sie kommt granuliert oder in Tablettenform gepresst (Kohlekomprettten) zum Einsatz. Aktivkohle ist die Handelsbezeichnung für ein im Wesentlichen aus Kohlenstoff bestehendes Adsorptionsmittel mit ausgeprägter Porentextur [79, 81, 82]. Technisch werden Aktivkohlen aus kohlenstoffhaltigen Materialien (Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle, Fruchtschalen) durch chemische Aktivierung oder durch Gas-Aktivierung hergestellt, wodurch eine hohe innere Oberfläche im Ausgangsmaterial erreicht wird [81, 83]. Bei der Gasaktivierung wird die kohlenstoffhaltige Ausgangssubstanz zunächst verkoht. Anschließend werden die bei der Verkohlung entstandenen Kohlenwasserstoffe (Teere) durch Behandlung mit Wasserdampf, Kohlensäure oder Luft oxidativ entfernt, wodurch die Aktivierung durch Freilegung der entstandenen Hohlräume erfolgt. Die chemische Aktivierung wird durch Einwirkung von Chemikalien (Zinkchlorid) ohne größere Temperaturerhöhung vorgenommen [78, 81].

Kennzeichnend für alle Aktivkohlen ist das verzweigte Porensystem, bei dem von sogenannten Makroporen ( $r > 25$  nm) zahlreiche Meso- ( $r = 1 - 25$  nm), Mikro- ( $r = 0,4 - 1$  nm) und Submikroporen ( $r < 0,4$  nm) abzweigen [78, 79, 80, 81]. Die sehr große innere Oberfläche von  $500 - 2000$  m<sup>2</sup>/g wird im Wesentlichen durch die Wandungen der Mikro- und Submikroporen gebildet [78, 82, 84]. Der Aufbau von Aktivkohleporen ist in Abbildung 6 dargestellt.

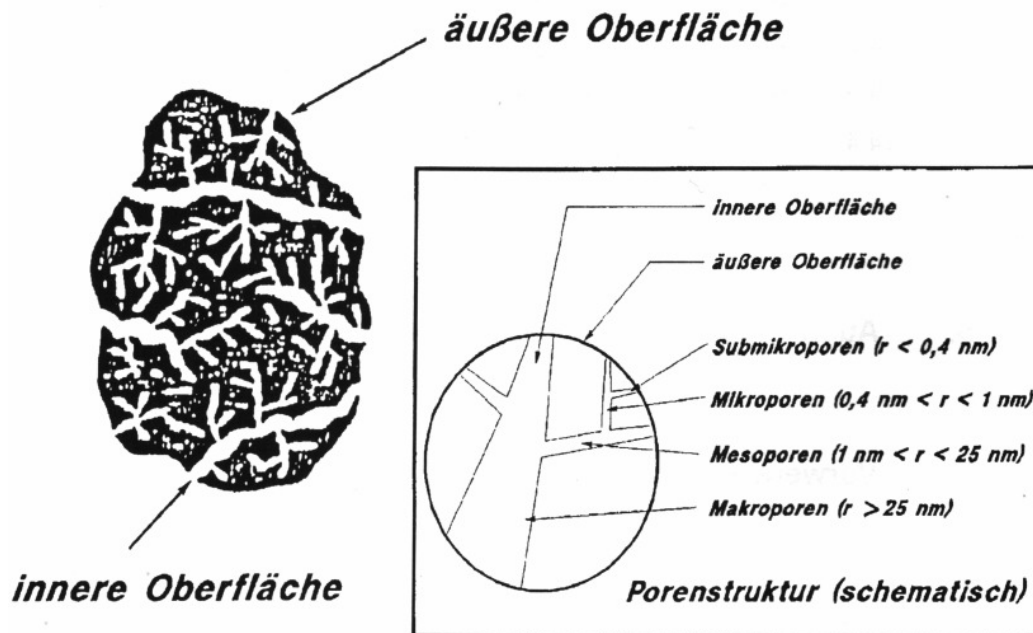


Abbildung 6: Aufbau von Aktivkohleporen [79]

Die Wirkungsweise der Aktivkohle beruht in erster Linie auf Adsorption, d.h. der Anreicherung gasförmiger Moleküle (Adsorptiv) an der Grenzfläche eines Feststoffs (Adsorbens). Das Adsorptiv wird im angelagerten Zustand als Adsorpt bezeichnet, unter Adsorbat versteht man die gesamte Grenzfläche, bestehend aus dem Adsorpt und einer an der Adsorption beteiligten dünnen Schicht des Adsorbens [78, 79, 84, 85, 86]. Abbildung 7 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

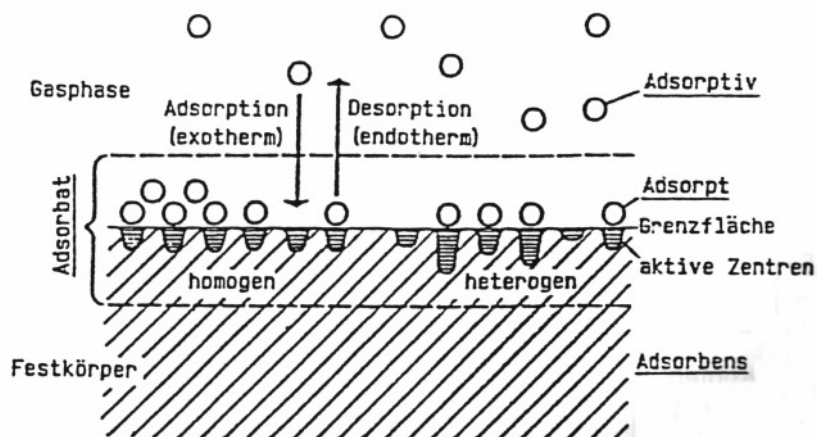


Abbildung 7: Grundbegriffe der Adsorption [79]

Der Vorgang findet an ausgewählten Orten der Oberfläche, sogenannten aktiven Zentren, statt, welche je nach Art und Beschaffenheit des Materials unterschiedliche Wechselwirkungspotentiale aufweisen. Besitzt eine Oberfläche nur aktive Zentren gleichen Wechselwirkungspotentials, so spricht man von einer homogenen

Oberfläche, Flächen mit unterschiedlichem Wechselwirkungspotential werden als heterogen bezeichnet [78, 79].

Bei der Adsorption bildet sich zunächst eine Monoschicht aus, wobei im Normalfall jedes Molekül an ein aktives Zentrum gebunden vorliegt. Möglich ist auch eine zweite Adsorptionsschicht aus der Gasphase an den Adsorptionsmolekülen (Mehrschichtadsorption) [78, 79]. Die Adsorption ist ein exothermer Vorgang, bei dem je nach Wechselwirkungskräften zwischen 5 – 65 kJ/mol frei werden. Daher nimmt mit zunehmender Temperatur die im Gleichgewicht adsorbierte Stoffmenge ab [78, 79, 84, 85, 86]. Über die von zahlreichen Autoren hinaus beschriebenen Adsorptionseigenschaften haben Aktivkohlen auch katalytische Eigenschaften, die vielfältig kommerziell genutzt werden [79].

### 2.3.3 Adsorptionsmechanismen und katalytische Reaktionen

Bei Adsorptionsprozessen in durchströmten Adsorbensschüttungen [87] ist nicht nur der sich einstellende Gleichgewichtswert, sondern auch die Adsorptionskinetik von besonderer Bedeutung. Diese wird durch die folgenden, nacheinander ablaufenden Einzelschritte bestimmt:

- Überführung der Moleküle aus dem Gasraum an die äußere Adsorbensoberfläche (Grenzfilmdiffusion)
- Diffusion ins Korninnere
- Eigentlicher Adsorptionsschritt [78, 79, 84].

Während die Grenzfilmdiffusion mit dimensionslosen Kennzahlen (Sherwood, Reynolds, Schmidt) beschrieben werden kann, sind für die Geschwindigkeit des zweiten Schritts verschiedene Diffusionsarten verantwortlich: neben der freien Gasdiffusion spielen dabei die Knudsen-Diffusion, die Oberflächendiffusion sowie die aktivierte Spaltdiffusion eine Rolle. Der dritte Schritt der eigentlichen Adsorption läuft im Vergleich zu den Transportvorgängen in sehr viel kürzerer Zeit ab und spielt daher für die Kinetik des Gesamtvorgangs keine Rolle [78, 79, 84]. Die Kinetik bildet die Grundlage zur Berechnung der nötigen Kontaktzeit  $t_K$  zwischen Adsorbens und Adsorptiv in Abhängigkeit der Betriebsparameter (z.B. Temperatur), die wiederum als Hauptparameter für die Auslegung von Reaktoren dient.

Am Beispiel von  $H_2S$  sollen die drei prinzipiellen Arten der Adsorption erläutert werden:

**Physisorption:** Die Physisorption verläuft nach dem erläuterten Muster ab, wobei die Bindung durch reine Oberflächenkräfte bewirkt wird. Ausschlaggebend für die Adsorption sind in erster Linie die Porenstruktur des Materials sowie die Temperatur. Die Bindung ist durch erhöhte Temperatur relativ leicht wieder aufzuheben, wodurch die Stoffe desorbieren und abtransportiert werden (Regeneration).

**Chemisorption:** Bei höheren Temperaturen ( $> 300\text{ °C}$ ) reagiert  $\text{H}_2\text{S}$  mit dem Kohlenstoffgerüst der Aktivkohle, wobei Schwefel-Kohlenstoff-Komplexe und Schwefelkohlenstoff gebildet werden [78, 79]. Die ausgebildeten kovalenten bzw. Komplex-Bindungen sind wesentlich stabiler als die der Physisorption, meist bleibt es bei der irreversiblen Bindung zwischen den Reaktionspartnern.

**Katalytische Umsetzung:** In Gegenwart von Aktivkohle reagiert  $\text{H}_2\text{S}$  mit Sauerstoff schon bei niedrigen Temperaturen, wobei die Reaktionsprodukte Schwefel und Wasser nach Gleichung 2.2 gebildet werden. Der entstehende Schwefel wird auf der Oberfläche der Aktivkohle adsorbiert und es können nach Gleichung 2.4 Schwefelbelegungen bis zu 100 % erzielt werden.



Wie bei jeder heterogenen katalytischen Reaktion lassen sich für diesen adsorptionskatalytischen Reaktionsablauf folgende Teilschritte unterscheiden:

- Transport der Reaktionsteilnehmer durch die Gasströmung an die Grenzschicht
- Diffusion der Reaktionspartner durch die Grenzschicht an die äußere Katalysatoroberfläche
- Diffusion der Reaktionspartner durch die Poren an die innere Katalysatoroberfläche zur katalytisch aktiven Substanz
- Adsorption bzw. Chemisorption auf der Oberfläche der katalytischen Substanz
- Chemische Reaktion
- Desorption der Produkte von der Oberfläche der katalytisch aktiven Substanz
- Diffusion der Produkte durch die Poren an die äußere Oberfläche des Katalysators
- Diffusion der Produkte durch die Grenzschicht; Transport der Produkte durch die Gasströmung [78, 79, 85, 86, 88].

Ein wesentlicher Unterschied gegenüber der herkömmlichen heterogenen Katalyse besteht darin, dass das Reaktionsprodukt als elementarer Schwefel im Inneren des

Katalysators verbleibt und damit Einfluss auf den Reaktionsablauf nimmt. Durch die katalytische Wirksamkeit können sich jedoch auch unerwünschte Nebenreaktionen ergeben. Dazu zählt die katalytisch induzierte Beschleunigung des in Gleichung 2.5 beschriebenen Gleichgewichtes:



Das entstehende COS ist im Vergleich schlechter adsorbierbar als Schwefelwasserstoff und somit schlechter aus der Gasphase zu entfernen. Bei Anwesenheit von Wasser reagiert COS im Verhältnis 1:1 zurück zu H<sub>2</sub>S, wodurch COS durch seine Toxizität und die Fähigkeit, H<sub>2</sub>S zu „verschleiern“, eine äußerst unerwünschte Substanz im CO<sub>2</sub> darstellt, die einer besonderen Untersuchung bedurfte. Im Rahmen der Arbeit wurden daher unter anderem Untersuchungen zur Bildung von COS aus H<sub>2</sub>S in Gegenwart von CO<sub>2</sub> an Oberflächen verschiedener Aktivkohlen durchgeführt.

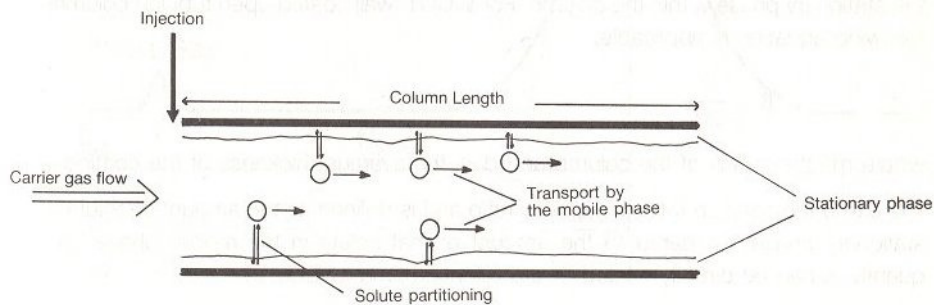
## 2.4 Grundlagen der Messtechnik

### 2.4.1 Gaschromatographie

Unter dem Begriff Chromatographie versteht man Trennverfahren, die auf Adsorption und Lösungsverhalten zweier nicht mischbarer Phasen basieren, wobei die stationäre Phase mit großer Oberfläche ruhend angeordnet ist und von der mobilen Phase in einer Richtung durchströmt wird. Charakteristisch ist dabei ein häufiger Übergang der zu trennenden Komponenten zwischen den beiden Phasen. Dieser bewirkt im Vergleich zu anderen physikalischen Trennmethode, wie z.B. Destillation oder Extraktion, eine hohe Trennleistung der Gaschromatographie [89, 90].

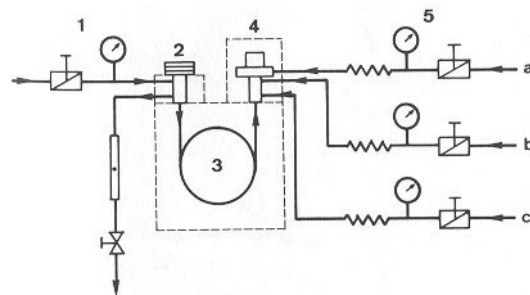
Die chromatographische Auftrennung eines Stoffgemisches erfolgt im einfachsten Fall aufgrund der unterschiedlichen Siedetemperaturen der Einzelsubstanzen in dem Gemisch, wobei keine spezielle Wechselwirkung mit der stationären Phase erfolgt, sondern nur eine vieltausendfach wiederholte Destillation und Kondensation (Abbildung 8) [90]. In komplizierteren Fällen wird gezielt eine Wechselwirkung (Ad-, Desorption) des zu analysierenden Stoffes mit der stationären Phase genutzt, um Substanzen zu trennen. So können zum Beispiel Enantiomere, welche sich in ihren Siedetemperaturen nicht unterscheiden, durch ihre verschieden starken Wechselwirkungen mit speziellen Derivaten von Cyclodextrinen getrennt werden. Auch die Analyse von Gasgemischen ist so möglich. Die stationäre Phase kleidet das

Trägermaterial dabei nur als dünne Schicht aus. Für die mobile Phase kommen naturgemäß nur die Aggregatzustände flüssig oder gasförmig in Frage [91].



**Abbildung 8: Schema des chromatographischen Trennprozesses [92]**

Chromatographische Verfahren unter Verwendung einer mobilen Phase im flüssigen Aggregatzustand sind Säulen-, Papier-, Dünnschicht-, Flüssig-Flüssig- und Ionenaustauschchromatographie. Die Gaschromatographie umfasst alle Methoden, bei denen die mobile Phase gasförmig vorliegt. Die Trennung erfolgt durch unterschiedliche Verteilung der Probenkomponenten in der mobilen/stationären Phase, wodurch die gleichzeitig aufgegebenen Komponenten mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten durch die Trennsäule wandern und damit zeitlich versetzt wieder austreten [89, 90, 92, 93]. Im Folgenden soll ausschließlich die Gaschromatographie über Feststoffen als stationärer Phase weiter behandelt werden.



**Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen [93]**

Abbildung 9 zeigt den schematischen Aufbau einer gaschromatographischen Apparatur. Diese setzt sich im Wesentlichen zusammen aus:

1. Pneumatik (Trägergasversorgung)
2. Probenaufgabeteil (Injektor)
3. Trennsäule in einer temperaturprogrammierbaren Ofeneinheit
4. Nachweismodul (Detektor)
5. Detektorspezifische Gasversorgung [90].

Die Probe wird am Probeneinlass ins System eingebracht, gegebenenfalls verdampft und vom Trägergas durch die Trennsäule, welche in der Ofeneinheit angebracht ist, transportiert und dort aufgetrennt. Die Haupteinflussparameter Temperatur  $T$  und Trägergasvolumenstrom  $\dot{V}$  können nach vorgegebenen Programmen verändert werden, um die Komponententrennung zu unterstützen. Weitere Einflussgrößen auf die Trennung sind Art der Trennsäule sowie Zusammensetzung der mobilen Phase [90, 92, 93]. Die Einzelbestandteile der Probe werden mit Erreichen des Detektors in ein elektrisches Signal verwandelt, dessen Ausschlag und Rückfall auf eine Basismesslinie als Peak bezeichnet wird. Resultierende Peaks können von einem Schreiber bzw. einem Monitor dargestellt werden [89, 92, 93].

Der Analysenablauf zwischen Aufgabe der Probe und Durchlaufen der kompletten Temperatur- und Flussprogramme wird als Analysenlauf oder nur Lauf bezeichnet. Die Abbildung aller aus einem Lauf resultierenden Peaks nennt man Chromatogramm. Aus dem Chromatogramm können Rückschlüsse bezüglich Art und Menge der in der Probe enthaltenen Komponenten gezogen werden [89, 90, 92, 93, 94, 95, 96, 97].

### **Trennvorgang**

Der Trennvorgang in der gaschromatographischen Trennsäule wird durch spezifische Wechselwirkungen der Probenkomponenten mit der stationären Phase bewirkt. Unterschiedliche Stoffe werden je nach Affinität zum Säulenmaterial in unterschiedlichem Maß gegen den Trägergasstrom festgehalten, wodurch sich die jeweiligen Verweilzeiten (Retentionszeiten) bis zum Verlassen der Säule ergeben [89, 90, 92, 93, 94, 95, 96, 97]. Dabei versteht man unter Retentionszeit die Zeit in Minuten, die von der Probeaufnahme bis zur maximalen Konzentration (Peakhöhe) der eluierten Komponenten vergeht [89, 90, 93]. Die Retentionszeit ist eine der zentralen Größen in der Gaschromatographie. Da die Substanzen bei konstanten Analysenbedingungen gleichbleibenden Adsorptions- und Desorptionsbedingungen gegenüber der stationären Phase ausgesetzt sind, erscheinen sie nach festen Zeiten am Detektor. Dadurch ergibt sich durch Kalibrierung die Möglichkeit der Identifizierung zunächst unbekannter Substanzen über ihre Retentionszeit [89, 90, 94].

Neben der qualitativen Bestimmung ergibt sich über das Detektorsignal die Möglichkeit einer quantitativen Bestimmung, da sowohl Signalfläche oder Signalhöhe



mit der jeweiligen Substanzmenge in Korrelation gebracht werden können. Welche der Größen verwendet wird, hängt vom Einzelfall ab. Durch das Chromatographieren verschiedener Konzentrationen einer Standardsubstanz lassen sich Kalibrierkurven ermitteln, über die eine quantitative Analyse der gesuchten Substanzen möglich wird [89, 90, 92, 93, 94, 95, 96, 97].

### Technik der Gaschromatographie: Gase

Bei der Wahl des Trägergases müssen der verwendete Detektor, das zu lösende Trennproblem sowie die Reinheit der zur Verfügung stehenden Gase mitberücksichtigt werden. Für das Trägergas ist zu fordern, dass der physikalische und chemische Zustand während des Durchströmens der Gaschromatographen nicht verändert wird. Daher kommen als Trägergas in erster Linie Inert- oder Edelgase zum Einsatz, wobei auch Anwendungen für Wasserstoff oder Luft möglich sind. Tabelle 4 zeigt eine Übersicht über mögliche Trägergase und deren stoffspezifische Eigenschaften.

**Tabelle 4: Trägergasübersicht [89]**

| Gasart      | Wärmeleitfähigkeit<br>[10 <sup>5</sup> cal/cm*s*K] | Viskosität<br>[10 <sup>6</sup> g/cm*s] | Verwendung |          |           | Reinheit<br>[Vol.-%] |
|-------------|--|--|------------|----------|-----------|----------------------|
|             |  |  | Trägergas  | Brenngas | Schutzgas |                      |
| Wasserstoff | 40   | 84                                     | x          | x        |           | 99,8 - 99,999        |
| Helium      | 33,6   | 186                                    | x          |          |           | 99,9 - 99,999        |
| Neon        | 10,9   | 298                                    | x          |          |           | 99,5 - 99,999        |
| Sauerstoff  | 5,8  | 192                                    |            | x        |           | 98,5 - 99,8          |
| Stickstoff  | 5,7  | 166                                    | x          |          | x         | 99,8 - 99,999        |
| Luft        | 5,7  | 167                                    |            | x        |           | ---                  |
| Argon       | 4  | 212                                    | x          |          |           | 99,95                |

Wasserstoff wird als Träger- oder Brenngas für bestimmte Detektoren benötigt und wird aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften häufig in Verbindung mit Wärmeleitzellen genutzt. Probleme bilden in erster Linie das hohe Diffusionspotential und die niedrige Viskosität des Wasserstoffs, woraus sich lange Trennwege, dichte Säulenpackungen und negative Ausschläge am Detektor ergeben können [89].

Helium eignet sich als inertes Edelgas vor allem zum Einsatz in der Hochtemperatur-Gaschromatographie. Dies in Verbindung mit seiner hohen Wärmeleitfähigkeit lässt Helium für Anwendungen mit Wärmeleitzellen sehr gut geeignet erscheinen, bei gleichzeitiger leichter Handhabung als beim Wasserstoff. Aufgrund der hohen technischen Reinheiten, in denen Helium heute gewonnen werden kann, gibt es ein weites Feld weiterer Kombinationen mit verschiedenen Arten von Detektoren. Neon

oder Argon weisen ein ähnlich inertes Verhalten wie Helium auf, sind jedoch auf Grund ihrer höheren Viskosität schwieriger in der Handhabung.

Für Stickstoff sprechen in erster Linie Faktoren wie ein niedriger Preis, Ungefährlichkeit und gute Aufreinigungsmöglichkeiten mit resultierenden Reinheiten von 5.0 (= 99,999 Vol.-%). Aufgrund seiner ähnlichen Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu den meisten organischen Gasen und Dämpfen ist der Einsatz von Stickstoff mit Wärmeleitzellen nur bedingt möglich. Für alle Gase gilt die Bedingung des ausreichenden Trockengrades, da eingetragener Wasserdampf die Trennung und Detektion nachhaltig negativ beeinflussen kann. Für den Einsatz von Pressluft ist zusätzlich die rückstandslose Entfernung etwaiger Kompressoröle zu fordern [89].

### **Technik der Gaschromatographie: Stationäre Phasen**

Prinzipiell unterschieden werden gepackte Säulen, deren Kapillaren mit porösen, pulverförmigen Trägermaterialien möglichst einheitlicher Korngröße (50 – 500 µm) gefüllt sind, und Kapillarsäulen, deren stationäre Phase als dünner Film auf der Kapillarinnenseite aufgebracht ist. Bei PLOT-Säulen (engl.: porous layer open tubular) handelt es sich um Kapillaren, die statt einer Flüssigkeit als Trennphase mit einer porösen Schicht eines festen Adsorptionsmaterials gefüllt sind. Aufgrund des größeren freien Durchmessers bedingen Kapillarsäulen über ihre Länge hinweg weniger Druckabfall als gepackte Säulen, wodurch der Betrieb mit geringeren Trägergasströmen möglich ist [90, 92, 93, 97].

Die Adsorptionseigenschaften und damit die Selektivität der Trennsäulen werden von der chemischen und geometrischen Struktur der Oberfläche der stationären Phase (Adsorbens) bestimmt. Die Oberfläche soll homogen vorliegen und keine katalytische Aktivität mehr besitzen [89, 90, 92, 93, 97]. Ebenso wichtig ist eine hohe Temperaturbeständigkeit des Materials, da es ansonsten zum „Auswaschen“ der stationären Phase mittels des Trägergasstromes kommen kann („Säulenbluten“), wobei die flüchtigen Säulenbestandteile negativen Einfluss auf die nachfolgende Detektion nehmen können [89, 92, 93, 94, 97, 98]. Tabelle 5 zeigt die Grundklassifizierungen möglicher Adsorbentien für die Gaschromatographie.

Tabelle 5: Grundklassen an Adsorbentien [89]

| Unterscheidung nach Ladung und Polarität |                                     |   |
|--|-------------------------------------|---|
| Typ I                                    | unpolare Adsorbentien               | graphitierter Ruß                         |
| Typ II                                   | positiv geladene Adsorbentien       | Zeolithe, hydroxiliertes SiO <sub>2</sub> |
| Typ III                                  | negativ geladene Adsorbentien       | Chromosorb 101 - 106                      |
| Unterscheidung nach Struktur             |                                     |   |
| Typ I                                    | unporöse Adsorbentien               | graphitierter Ruß                         |
| Typ II                                   | einheitlich weitporige Adsorbentien | Kieselgel, Porasil C                      |
| Typ III                                  | einheitlich engporige Adsorbentien  | Molekularsiebe, organische Polymere       |

- Graphitierter Ruß: Einsatz bei der Herstellung von Dünnschichtimpregnierungen auf Trägermaterialien
- Aluminiumoxid:  $A_{\text{spez}}$ : ca. 200 m<sup>2</sup>/g; aufgrund thermischer und mechanischer Stabilität für Hochtemperaturtrennungen nach Modifizierung mit NaOH geeignet;
- Kieselgel:  $A_{\text{spez}}$ : 200 – 600 m<sup>2</sup>/g; enthält Anteile von teilweise hydroxyliertem Siliziumdioxid; Herstellung von eng- und weitporigen Gelen durch Variation des pH möglich; Einsatz zur Trennung leichter Kohlenwasserstoffe (bis ca. C<sub>4</sub>)
- Molekularsiebe:  $A_{\text{spez}} = 700 – 800 \text{ m}^2/\text{g}$ ; Porendurchmesser 0,4 - 1,3 nm; Zusammensetzung: Alkalimetall-Aluminiumsilikate mit hoher, zur Adsorption befähigter Oberfläche, die nur durch Poren einheitlichen Durchmessers zu erreichen ist. Damit geht der eigentlichen Adsorption eine Siebung voraus, weshalb Molekularsiebe zur Trennung von tiefsiedenden Gasen eingesetzt werden.
- Poröse Gläser: weisen ähnliche Eigenschaften auf wie Molekularsiebe, hergestellt aus Alkaliborsilikatgläsern. Porendimensionen von 10 – 50 nm,  $A_{\text{spez.}}$ : 1,5 – 500 m<sup>2</sup>/g
- Kohlenstoff-Molekularsiebe: adsorptionsaktiver, poröser Kohlenstoff mit Molsiebeigenschaften aus der Zersetzung von Polyvinylidenchlorid.  $A_{\text{spez.}}$ : 1000 m<sup>2</sup>/g, Porendurchmesser 1,2 nm. Aufgrund chemischer Inertheit zur Trennung polarer Gase geeignet [89, 97].

### Technik der Gaschromatographie: Probengeber

Unterschiedliche Aufgabenstellungen erfordern verschiedene Methoden, mit denen die zu trennenden Substanzgemische in den Gaschromatographen eingebracht werden können, wobei sich die Art der Einbringung in erster Linie nach dem Aggregatzustand der Probe richtet. Unabhängig hiervon sind bei jeder Applikation folgende Bedingungen zu beachten:

1. Die Probe muss auf kleinstmöglichem Raum auf die Trennsäule eingebracht werden.
2. Die Gleichgewichtsverhältnisse dürfen in der Trennsäule nicht beeinflusst werden.
3. Die Menge der dosierten Substanz und die Art der Probenzuführung müssen mit maximaler Genauigkeit reproduzierbar sein [89, 90].

Die einfachste Probenaufgabe erfolgt durch Injektionsspritzen, mit denen die Probe einem Gefäß entnommen und durch eine Dichtung (Septum) in das Gerät eingebracht wird. Als Dichtungsmaterial hat sich dabei Silikongummi bewährt, der 50 – 60 Mal wiederverwendet werden kann [89]. Die Probenaufgabe sollte in einem kurzen Zeitraum (max. 5 s) erfolgen. Injektionsspritzen gibt es auch in gasdichter Ausführung (bis 10 bar) für die direkte Aufgabe von Gasen [89, 90].

Eine weitere, zuverlässige und sehr reproduzierbare Methode im Umgang mit Gasen stellt der Gasdosierhahn oder auch das Mehrwegventil dar, welches in Abbildung 10 zu sehen ist. Diese Vorrichtung ist sehr einfach im Aufbau und besitzt konstruktionsbedingt nur ein festes Aufgabevolumen, was jedoch durch zusätzliche externe Probenschleifen kompensiert werden kann. Die Aufgabe erfolgt über ein in den Drehkolben gearbeitetes Volumen, welches zunächst mit der Probe gespült wird. Durch pneumatische Ansteuerung kann der Drehkolben um 90 ° zwischen Probengas- und Trägergasstrom hin- und hergeschaltet werden, wodurch die Probe in das interne Gassystem eingebracht wird [89, 90].

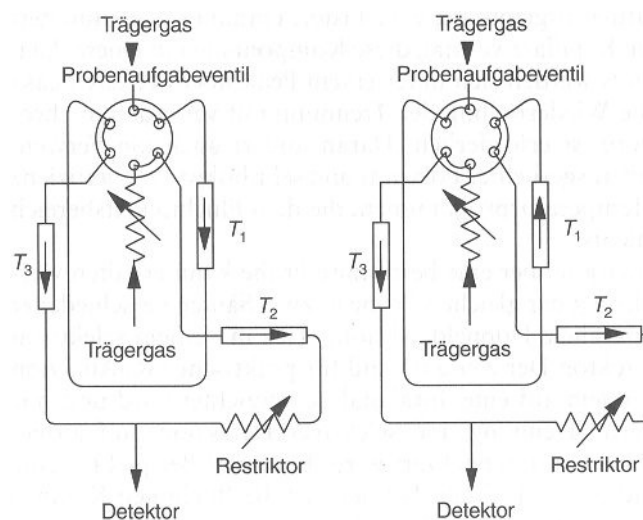


Abbildung 10: Mehrwegventil [90, 99]

### Technik der Gaschromatographie: Detektoren

Der Detektor hat die Aufgabe, die Konzentration der Substanzen in der mobilen Phase in elektrische Signale umzusetzen, deren Fläche bzw. Amplitude mit der Konzentration der enthaltenen Substanz in Korrelation gebracht werden können. Je nach Bauweise und Detektionsart kann das registrierte Primärsignal entweder direkt ausgewertet werden oder bedarf einer zusätzlichen Verstärkung. Das Messprinzip kann grundsätzlich jede vom Trägergas abweichende physikalische bzw. physikalisch-chemische Eigenschaft einer Probensubstanz zur Erfassung nutzen. Hierbei muss gewährleistet sein, dass der Detektor die zeitliche Änderung der Probenkonzentration im Trägergas ohne nennenswerte Verzögerung erfassen kann. Zudem darf die Auftrennung in der Säule durch die Arbeitsparameter des Detektors (z.B. Druck, Temperatur) nicht beeinflusst werden. Weiterhin sollte die Anzeige des Detektors über einen weiten Konzentrationsbereich der Probe am besten linear, zumindest jedoch reproduzierbar verlaufen. Zusätzlich sollte durch den konstruktiven Aufbau des Detektors das in der Säule entstandene Konzentrationsprofil nicht verändert werden, d.h. das Messvolumen des Detektors sollte nicht größer sein als das Dampfvolumen der Substanz, welches vom Volumen einer Trennstufe gerade noch aufgenommen werden kann [89].

Es gibt noch keinen Detektor, der allen Anforderungen gleich gut entsprechen kann. Daher wurde eine Vielzahl an Detektoren entwickelt, die sich aufgrund ihrer Spezifität für bestimmte Stoffgruppen oder Konzentrationsbereiche für die jeweiligen Anwendungen eignen. Die Eignung eines Detektors wird durch seine Empfindlichkeit, seine Nachweisgrenzen, den linearen Arbeitsbereich sowie sein Zeitverhalten bestimmt.

**Empfindlichkeit:** Die Empfindlichkeit  $E$  eines Detektors ergibt sich aus dem Verhältnis von Ausgangssignal zu Eingangsgröße. Die Detektorempfindlichkeit ist eine substanz- wie detektorspezifische Größe und errechnet sich gemäß Gleichung 2.6 [89].

$$E = \frac{s_i}{m_i} \quad (2.6)$$

mit  $s_i$  = Messwert und  $m_i$  = aufgegebene Substanzmenge. Dabei ist  $E$  keine konstante Größe, sondern kann durch Einstellung geeigneter Parameter an einen Grenzwert angenähert werden. Die Detektorempfindlichkeit sollte auch während des

laufenden Betriebs ständig überwacht werden, damit systematische Fehler leichter erfasst werden [89, 90].

**Nachweisgrenze:** Als Nachweisgrenze wird die niedrigste Konzentration  $c$  bzw. der niedrigste Massenstrom  $\dot{m}$  aus einer Probe verstanden, die mit einer bestimmten statistischen Sicherheit gerade noch ermittelt werden können. Allgemein wird ein Signal als nachweisbar betrachtet, wenn es die dreifachen Amplitude des Grundsignals besitzt [89, 90]. Die Kenntnis der Nachweisgrenzen ist vor allem bei Analysen im Spuren- und Ultraspurenbereich wichtig.

**Linearer Arbeitsbereich:** Für quantitative Analysen muss der Bereich bekannt sein, in dem eine lineare Beziehung zwischen dem Messwert  $s_i$  und der aufgegebenen Substanzmenge  $m_i$  besteht. Der lineare Arbeitsbereich wurde zwischen der größten und kleinsten Konzentrationsmenge, welche der Detektor mit einer Toleranz von  $\pm 3\%$  linear anzeigt, festgelegt [89, 90]. Zur Bestimmung des linearen Arbeitsbereiches vergleicht man die resultierenden Signale aus Verdünnungsreihen eines Stoffes.

**Zeitverhalten:** Die gaschromatographischen Messsignale sind Funktionen der Konzentration über der Zeit, weshalb das Zeitverhalten eines Detektors eine interessante Größe für seine Bewertung darstellt. Das Zeitverhalten wird durch die Ansprechzeit und das Messvolumen eines Detektors bestimmt und durch die Zeitkonstante  $\tau$  ausgedrückt. Die Zeitkonstante  $\tau$  entspricht der Zeit, die der Detektor bei einem Konzentrationssprung  $c_0 \rightarrow c_1$  für einen Signalausschlag auf den Wert  $w = c_1 \cdot (1 - e^{-1})$  benötigt [89, 90].

### Technik der Gaschromatographie: Detektorenarten

Detektoren basieren auf den verschiedensten physikalischen und chemischen Gesetzmäßigkeiten. Prinzipiell wird in einem Detektor ein wie auch immer geartetes Grundgleichgewicht geschaffen, welches durch auftretende Probenmoleküle gestört wird. Die Höhe der Störung wird dabei als Maß für die Menge einer Probe genommen. Dabei muss beachtet werden, dass jeder Detektor auch ohne Zuführung einer Probensubstanz ein Grundsignal (Rauschen, Hintergrund) zeigt. Dieses resultiert u.a. aus Restverunreinigungen im Trägergas, Lufteinzug durch Systemleckagen, Säulenbluten sowie aus statistischen Schwankungen der Nullanzeige aufgrund der baulichen Gegebenheiten des Detektors. Das

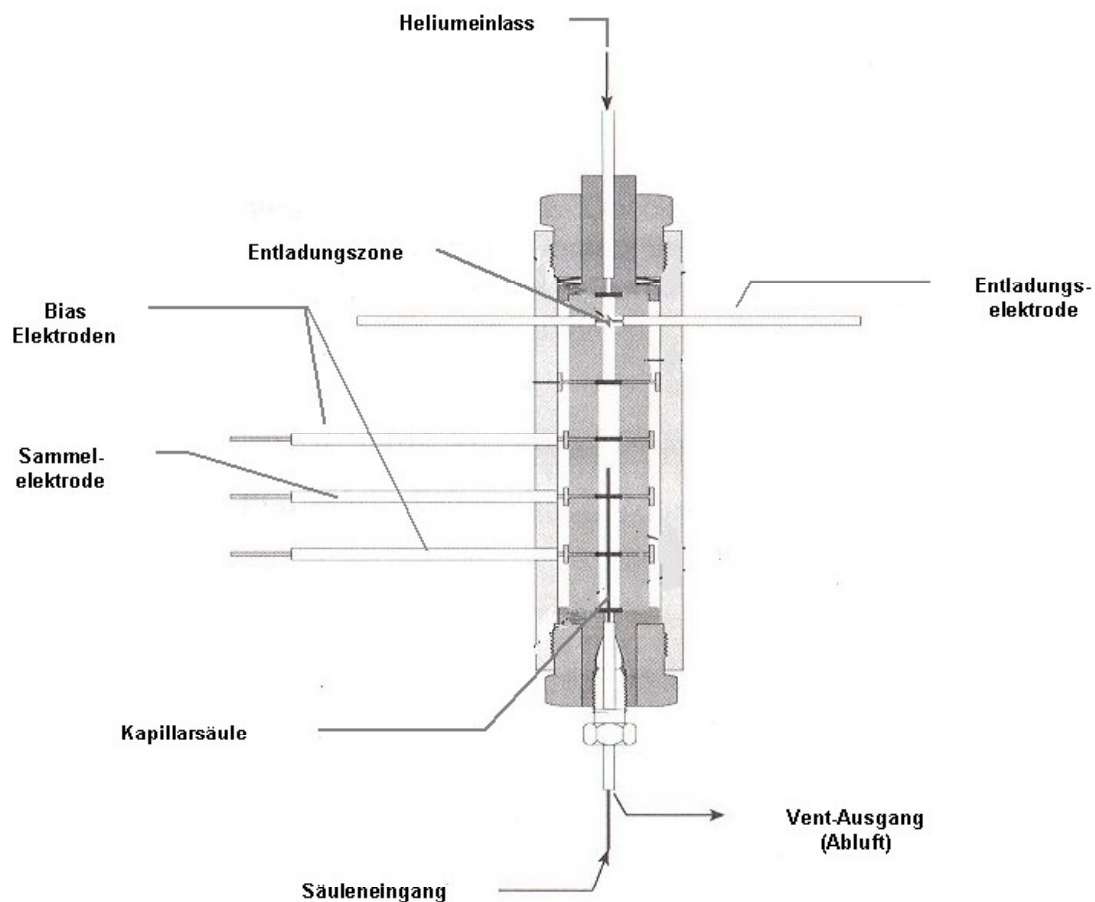
Grundrauschen hat einen großen Einfluss auf die Detektorempfindlichkeit und kann durch Optimierung minimiert werden. Im folgenden sollen ein paar der angewandten Prinzipien für Detektoren aufgezeigt werden.

**Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD):** Im WLD wird ein temperaturabhängiges Messelement in einer Detektorzelle auf eine bestimmte Übertemperatur gegenüber der Zellwand aufgeheizt. Die Temperatur erreicht einen konstanten Wert, wenn sich zwischen der zugeführten Wärmeleistung und der durch das Trägergas zur Wand abgeführten Wärme ein Gleichgewicht einstellt. Enthält das Trägergas eine Substanz mit verminderter Wärmeleitfähigkeit, so stellt sich an der Wand eine neue, höhere Temperatur ein, welche durch Messung des elektrischen Widerstands bestimmt wird. Über eine Wheatstonesche-Brücke wird die Widerstandsänderung in ein elektrisches Signal umgewandelt [89, 90, 100].

**Flammenionisationsdetektor (FID):** Der FID gehört zu den empfindlichsten Detektoren in der Gaschromatographie. Das Messprinzip beruht auf der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit einer Wasserstoffflamme in einem elektrischen Feld bei Zuführung organischer Substanzen. Hierbei werden Ionen gebildet und in einem Ionenstrom gesammelt, welcher wiederum an einem hochohmigen Widerstand einen Spannungsabfall hervorruft. Voraussetzung für diesen Prozess sind C-H-Bindungen im Molekül. Beim FID wird aus ca. 500 000 Kohlenstoffatomen nur ca. ein Ionenpaar gebildet, was einer Ionisierungseffizienz von 0,0002 % entspricht. Aufgrund des sehr niedrigen Nullstroms reicht jedoch diese geringe Ionenausbeute für eine technisch anwendbare Empfindlichkeit aus [89, 90, 100].

**Flammenphotometrischer Detektor (FPD):** Das Prinzip dieses Detektors beruht auf der Beobachtung einer Wasserstoffflamme durch einen schmalspurigen Interferenzbandfilter mit Hilfe eines Photomultipliers. Der FPD benutzt die bei der Verbrennung von Phosphor- und Schwefelverbindungen freiwerdende Strahlung zur selektiven Anzeige. Die so angeregten Schwefel- und Phosphor-Atome emittieren Licht mit charakteristischer Wellenlänge (526 nm für Schwefel bzw. 394 nm für Phosphor). Die selektive Messung erfolgt mit einem entsprechenden Filter mit Hilfe eines Photomultipliers. Durch Festlegung auf diese beiden Absorptionsmaxima weist der FPD eine hohe Selektivität, jedoch für diese ausgewählten Komponenten eine sehr hohe Empfindlichkeit auf [89, 90, 100, 101].

**Heliumionisationsdetektor (HID):** Unter den Detektoren, welche zwischen 1950 und 1960 entwickelt wurden, ist der HID einer der empfindlichsten. Daher kommt er seitdem in vielen unterschiedlichen Anwendungen zum Einsatz, bei denen Reinstgase auf Verunreinigungen von Permanentgasen im Ultra-Spurenbereich untersucht werden sollen. Diese Aufgabe war bis dahin mit keinem anderen Detektor zu erfüllen gewesen [100]. Der HID ist ein universeller, unspezifischer Detektor mit einer ähnlich universellen Einsetzbarkeit wie ein WLD, jedoch mit höher Reproduzierbarkeit und Empfindlichkeit, weshalb er sich für den Spuren- bis Ultraspurenbereich eignet [90]. Wie bei jedem Detektor von hoher Empfindlichkeit bringt der Einsatz eines HID hohe Anforderungen an die Trägergasreinheit ( $> 99,9999\%$ ), die Säulenkonditionierung sowie ein sauberes, leakagefreies Analysengerät [90, 100].



**Abbildung 11: Prinzipieller Aufbau eines Heliumionisationsdetektors (HID) [102]**

Abbildung 11 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines HID. Das Ionisationsgas Helium strömt über eine eigene Gasversorgung entgegen der Trägergasrichtung in den HID und wird durch Entladungselektroden in einen angeregten diatomischen Zustand



(He\*) gebracht. Aus diesem Zustand fällt das Helium wieder in seinen Grundzustand zurück und sendet dabei Photonen mit dem entsprechenden Ionisationsenergieinhalt aus. Substanzen, die von der Säule eluiert werden und ein geringeres Ionisierungspotential besitzen, strömen diesen Photonen entgegen und werden beim Zusammentreffen ionisiert. Die entstandenen Ionen werden von zwei sogenannten Bias-Elektroden fokussiert und auf eine Sammelelektrode geleitet. Der dadurch resultierende Strom wird registriert und aufgezeichnet [90].

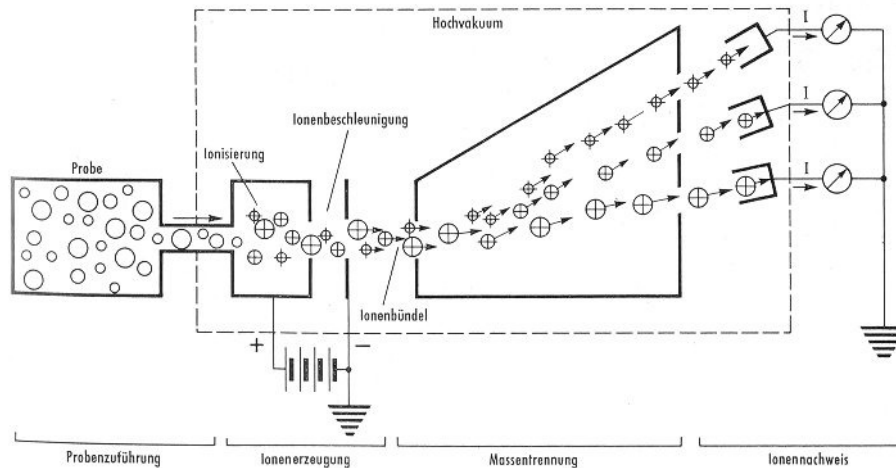
Da alle Fremdatome hochempfindlich angezeigt werden, wird für den Betrieb eines Heliumionisationsdetektors äußerst reines Helium (> 99,9999 Vol.-%) benötigt [90]. Je reiner das Helium, desto höhere Ionisationsspannungen können angelegt werden, ohne das Hintergrundrauschen zu erhöhen bei gleichzeitiger Erhöhung der Empfindlichkeit [100]. Im Vergleich zum FID liegt die Ionisierungseffizienz je nach Untersuchungskomponente mit Werten zwischen 0,6 und 5 % um den Faktor 3000 bis 25000 höher. Verrechnet man das ca. 250-fach höheren Grundrauschen, so erhält man eine um den Faktor 12 bis 100 erhöhte Empfindlichkeit gegenüber dem FID [100].

#### **2.4.2 Massenspektrometrie**

Ein weitere Möglichkeit zur qualitativen und quantitativen Erfassung verschiedenster Substanzen bietet die Massenspektrometrie, da sie durch selektive Detektion der anfallenden Atommassen neben der Quantifizierung der Proben-substanzen auch die Möglichkeit der Identifizierung unbekannter Komponenten bietet. In der Physik werden z.B. Massenspektrometer (MS) verwendet, um die Isotopenzusammensetzungen von chemischen Elementen zu messen. Darüber hinaus ist die Massenspektrometrie eine wichtige Methode der analytischen Chemie bei der Aufklärung der Struktur und Zusammensetzung von Verbindungen und Gemischen [103].

Neben der Identifizierung von Substanzen bietet die massenspektrometrische Methode die Möglichkeit einer quantitativen Bestimmung der verschiedenen in der Substanz vorkommenden Teilchensorten. Dabei ist die Empfindlichkeit des Teilchennachweises so hoch und die Anpassungsfähigkeit an die verschiedenen experimentellen Bedingungen so gut, dass sehr verschiedenartige Fragestellungen gelöst werden können. Heute ist durch den Einsatz von Quadrupol-MS der Nachweis sehr kleiner Substanzmengen (ca.  $> 10^{-15}$  g = 1 fg) möglich [94, 98, 103]. Damit ist

die Massenspektrometrie neben der Messung des radioaktiven Zerfalls und immunologischer Methoden die empfindlichste bekannte Messmethode. Das Prinzip der qualitativen und quantitativen Substanzanalyse mit einem massenspektroskopischen Apparat geht aus Abbildung 12 hervor:



**Abbildung 12: Grundprinzip der Massenspektrometrie [94]**

Die zu analysierende Probe wird zunächst einer im Hochvakuum befindlichen Ionenquelle zugeführt. Hier werden die Atome und Moleküle, aus denen die Probe besteht, ionisiert, indem in der Regel ein oder mehrere Elektronen aus der Elektronenhülle entfernt werden, wodurch die Teilchen einen Überschuss an positiver Ladung erhalten. In manchen Fällen ist hierbei auch die Anlagerung eines Elektrons denkbar, wodurch sich eine negative Gesamtladung des Teilchens ergäbe [94]. Die gebildeten freien Ionen können nun aufgrund ihrer Ladung mit Hilfe eines elektrostatischen Feldes beschleunigt werden, so dass ein Bündel aus schnellen Ionen der zu analysierenden Substanz entsteht. Durch den weitergehenden Einfluss elektromagnetischer Kräfte erfolgt die Trennung der Teilchen aufgrund ihrer unterschiedlichen Masse. Die Massentrennung kann z.B. durch Ablenkung der Ionen in einem Magnetfeld erfolgen, wobei mehrere räumlich getrennte Bündel von Ionen jeweils einheitlicher Masse entstehen. Die isolierten Bündel von Ionen einheitlicher Masse können nun getrennt aufgefangen werden, wobei die elektrische Ladung an den Auffänger abgegeben wird. Der über ein Messgerät abfließende Strom ist proportional zur Intensität des Ionenbündels [94].

Der Weg von Probeneinlass bis hin zur Detektion läuft im Hochvakuum ab. Zum einen sollen neben den Ionen des zu untersuchenden Gases nicht gleichzeitig große Mengen an Sauerstoff- und Stickstoffionen erzeugt werden, die das Spektrum der

Probe stören würden. Zum ändern dürfen die gebildeten Ionen auf ihren Bahnen nicht mit Molekülen zusammenstoßen, da die Teilchen dadurch von ihren Sollbahnen abgelenkt würden, wodurch sich eine klare Trennung der einzelnen Massenpeaks nicht erreichen ließe [94]. Zudem würde die Lebenszeit des Filaments (Glühdraht) in der Anwesenheit von Sauerstoff nur wenige Sekunden betragen. Darüber hinaus werden durch das Vakuum Oxidation und Verschmutzung der Ionenquelle verzögert [98]. Die Anforderungen an das Vakuum liegen dabei mit Restdrücken im Bereich von  $10^{-6}$  Torr ( $\approx 10^{-4}$  Pa) recht hoch und werden im Allgemeinen durch eine Kombination aus Vorpumpe (Hubkolbenpumpe) und Vakuumpumpe (Turbinepumpe, Öldiffusionspumpe) zweistufig realisiert [94, 98].

In jedem Massenspektrometer wirken demnach vier Funktionselemente zusammen, die folgende Funktionen übernehmen:

- Einlasssystem zur Probenzuführung
- Ionenquelle zur Ionenerzeugung
- Analysator zur Massentrennung
- Registriereinheit zum Nachweis der Teilchen sowie Ausgabe der Daten [104].

### **Massenspektrometrie: Probenzuführung**

Da Ionenerzeugung und Massentrennung im Hochvakuum stattfinden, ergibt sich der Bedarf nach einem Zuführungssystem, durch welches die Probe ins Vakuum eingebracht werden kann. Zu diesem Zweck wird eine Teilmenge der Probe (ca.  $1 \text{ cm}^3$ ) über eine Ventilschleuse in einen Vorratsbehälter auf einen Druck von  $10^{-2}$  bis  $10^{-1}$  Torr (ca. 1 – 13 Pa) expandiert. Da die Ionisierung im Stoßraum der Ionenquelle bei einem Druck von  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  Torr erfolgen muss, muss der Gasstrom, welcher aus dem Vorratsbehälter über den Stoßraum in das Vakuumsystem fließt, durch eine feine Düse gedrosselt werden [94, 105].

### **Massenspektrometrie: Ionenerzeugung**

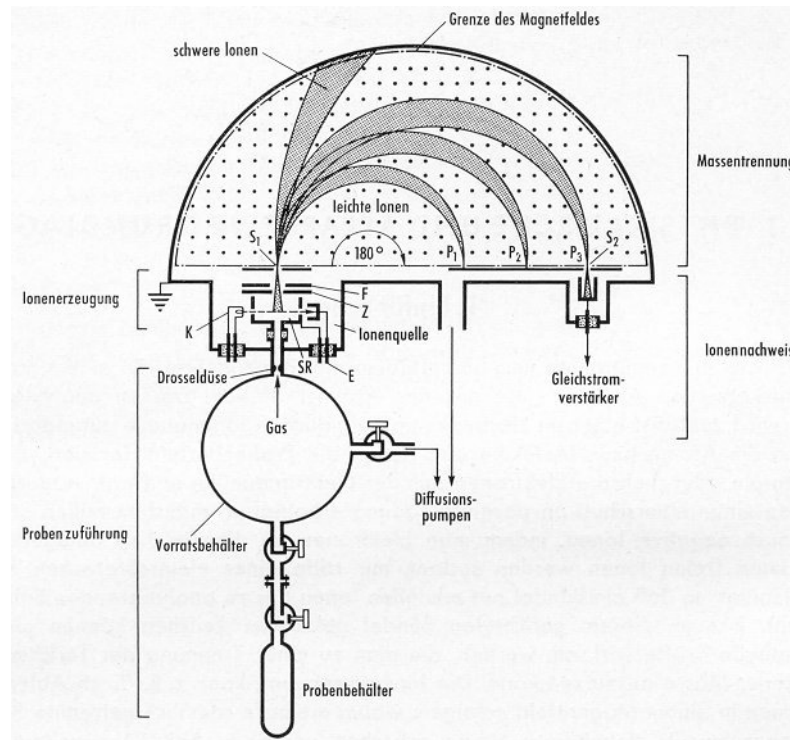
Zur Ionisierung einer Substanz muss deren spezifische Ionisierungsenergie aufgebracht werden. Ionisierungsenergie (auch Ionisationsenergie, Ionisierungspotential, Ionisierungsenthalpie) ist die spezifische Energie, die benötigt wird, um ein bestimmtes Atom oder Molekül zu ionisieren, d.h. um ein Elektron vom Atom oder Molekül zu trennen.

Die einfachste Art der Probenionisation ist die Elektronenstoßionisation (engl.: electron impact, EI). Dabei wird der Probengasstrom im Stoßraum von einem Elektronenstrahl durchquert, dessen Elektronen eine Elektronenenergie von 5 bis 200 eV ( $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ) besitzen. Dabei wird ein Teil der im Stoßraum befindlichen Probenmoleküle durch Zusammenstöße ionisiert, wobei in erster Linie positive Ionen entstehen [94, 104]. Diese primären Ionen sind meistens sehr instabil und zerfallen ganz oder teilweise zu kleineren geladenen Massenfragmenten, wobei je nach Substanz charakteristische Fragmentspektren entstehen [103]. Aus Ausbeute- und Stabilitätsgründen verwendet man in den meisten Anwendungsfällen Ionisierungsenergien von 70 eV [94]. Die Ausbeute bei der EI beträgt ca. 1:100 000, d.h. nur etwa jedes hunderttausendste Teilchen wird ionisiert [98].

Bei der Chemischen Ionisation (CI) wird ein sog. Sourcegas zugeführt, das durch EI angeregt, bzw. ionisiert wird. Die aus dem Gas gebildeten Ionen reagieren wiederum mit dem Teilchenstrom der Probe und ionisieren diesen. Der Vorteil der CI liegt in einer Übertragung einer definierten Ionisationsenergie an die Probenmoleküle. Ein Großteil der primären Ionisationsenergie (ca. 70 eV) wird vom Sourcegas abgefangen und als Strahlung re-emittiert, wobei ein Plasma entsteht, welches je nach eingesetztem Sourcegas zwischen 10 und 12 eV besitzt. Das niedrigere Energieniveau bewirkt eine viel geringere Fragmentbildung aufgrund der „sanfteren“ Ionisation [90, 98, 103, 104, 107]. Zudem können mit einem bestimmten Sourcegas nur Probenmoleküle ionisiert werden, deren nötige Ionisationsenergie gleich groß bzw. niedriger ist als die des betreffenden Sourcegases. Dies ermöglicht eine selektive Ionisation einzelner Verbindungsklassen und damit eine gezielte Unterdrückung der Störfragmentierung. Die CI ermöglicht weiterhin den Nachweis funktioneller Gruppen, der Lage von Doppel- und Dreifachbindungen im Molekül sowie die Unterscheidung von Stereoisomeren. Wichtig ist dazu eine hohe Reinheit des Sourcegases [107, 108].

Analog zum Elektronenstrahl werden nun die gebildeten Probenionen nun durch eine weiteres elektrisches Potential entlang der Einlassrichtung auf eine Nullpotential Elektrode hin beschleunigt, wobei der Ionenstrom durch eine zusätzliche Fokussierelektrode gebündelt wird. Abbildung 13 veranschaulicht das Prinzip der Massentrennung am Beispiel des  $180^\circ$ -Magnetfeldes, durch welches der Eintrittspunkt des Ionenstromes auf einen Bildpunkt abgebildet wird. Nach Passieren des Eintrittsspalt der Nullelektrode betritt der Ionenstrom ein homogenes

magnetisches Feld der Krafftflussdichte  $B$ , dessen Feldlinien senkrecht zur seiner Flugrichtung ausgerichtet sind. Die Ionen erfahren in diesem Feld eine Ablenkkraft  $F_K$ , deren Richtung zur Richtung der Eigenbewegung ebenso wie zur Magnetfeldausrichtung jeweils senkrecht ist.

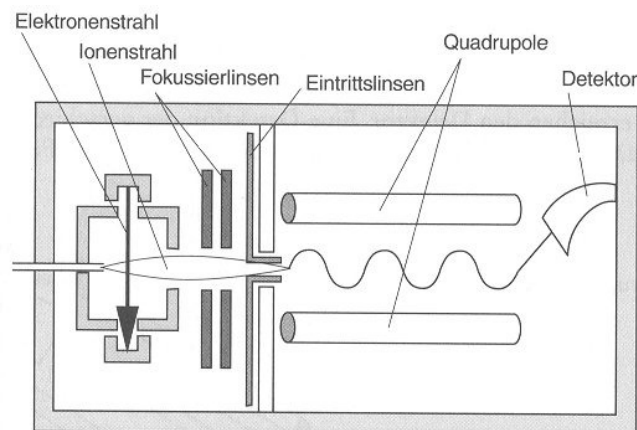


**Abbildung 13: Prinzip der Massentrennung im 180°-Magnetfeld nach Dempster [94]**

Ionen verschiedener Masse, verschiedener Energie  $eU$  sowie verschiedener Ladung durchlaufen das Magnetfeld nach verschiedenen Bahnradien. Durch Einstellung der entsprechenden Feldparameter können unerwünschte Ionen aus dem Strom entfernt werden. Dabei werden die Ionen nicht rein nach ihrer Masse, sondern nach dem Verhältnis aus Masse zu Ladung ( $m/z$ ) getrennt. Im praktischen Gebrauch wird dabei  $m$  in atomaren Masseneinheiten  $u$  ( $1 u = 1 \text{ amu} = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ ) und  $z$  als Anzahl der Elementarladungen  $e$  ( $1 e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ) angegeben. Durch Runden auf ganze Zahlen erhält man die nominelle Masse eines Ions (z.B.  $m/z$  127), wobei zwischen  $m/z$  und dem Zahlenwert kein Gleichheitszeichen gesetzt wird [104, 107].

### Massenspektrometrie: Quadrupol-Massenfilter (QMF)

Die Massentrennung kann durch verschiedene Methoden erfolgen, welche jedoch alle im Wesentlichen auf der Wechselwirkung der Ionen mit elektrischen und/oder magnetischen Feldern beruhen. Je nach Methode variieren die erreichbaren Massenbereiche, Nachweisgrenzen, Auflösung sowie Linearität des Detektors. Aufgrund seiner hohen Leistungsfähigkeit soll im Folgenden näher auf die Trennung durch einen Quadrupolmassenfilter eingegangen werden. Der Aufbau eines QMF wird in Abbildung 14 dargestellt.



**Abbildung 14: Aufbau eines Quadrupolmassenfilters (QMF) [98]**

Ein Quadrupolmassenfilter besteht aus vier Stäben, die parallel und in gleichem Abstand zueinander in den Ecken eines Quadrats angeordnet sind. Die diagonal gegenüberliegenden Stäbe werden durch eine Gleichspannung  $U$  und eine Wechselspannung mit der Amplitude  $A_0$  miteinander gekoppelt. Das Vorzeichen der Gleichspannung ist für jedes Stabpaar umgekehrt, während die Wechselspannung eine Phasenverschiebung von  $180^\circ$  aufweist. Durch die Gleichspannung werden die Ionen je nach Masse unterschiedlich schnell in Richtung des Stabpaares beschleunigt, wobei Ionen mit ausreichender Masse die Anordnung passieren könnten und damit getrennt würden. Dieser Trenneffekt ist jedoch alleine nicht ausreichend.

Durch das Anlegen einer zusätzlichen Wechselspannung passieren nur diejenigen Ionen das Feld, deren Masse der Resonanzfrequenz entspricht. Ionen mit größerer Masse werden nur geringfügig beeinflusst, Ionen geringerer Masse schaukeln sich in ihrer Oszillation auf. In beiden Fällen treffen sie aufgrund ihrer instabilen Flugbahnen auf die Stäbe und werden so aus dem System entfernt [90, 98, 104, 105, 109]. Die

Abbildung 15 und Abbildung 16 zeigen stabile und instabile Flugbahnen von Ionen im QMF.

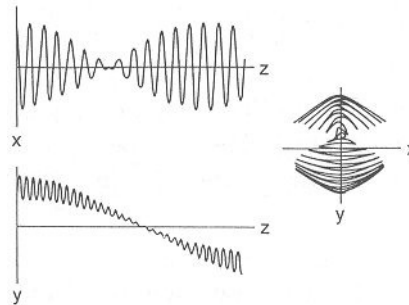


Abbildung 15: Stabile Flugbahnen von Ionen im QMF [98]

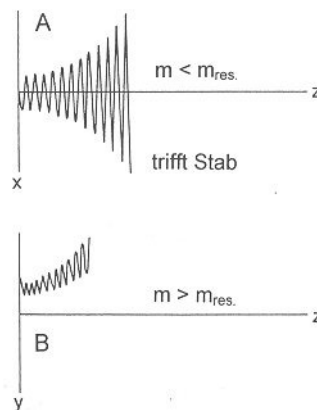


Abbildung 16: Instabile Flugbahnen von Ionen im QMF [98]

### Massenspektrometrie: Ionennachweis

Durch den Nachweis aller in der Bildebene ankommenden Ionenstrombündel wird das Substanzspektrum der Probe sichtbar. Man bezeichnet die den getrennten Ionenbündeln zugehörigen Ausschläge des Registriergerätes als Massenpeaks oder auch Massenlinien [94]. Die Peakhöhen in einem solchen Massenspektrum sind direkt proportional zur relativen Häufigkeit der auftreffenden Ionen eines jeweiligen Ionenbündels. Dadurch wird mit Hilfe einer entsprechenden Kalibrierung eine Quantifizierung des entsprechenden Massenfragments möglich.

### Massenspektrometrie: Empfindlichkeit und Nachweisgrenzen

Die Ionenströme am Ausgang des Analysators eines Massenspektrometers liegen im Bereich zwischen  $10^{-8}$  und  $10^{-16}$  A. Zur Anzeige, bzw. Registrierung dieser kleinen Ströme sind besondere Nachweiseinrichtungen erforderlich. Hierzu existieren verschiedene Methoden, um den Ionenstrom zu sammeln. Dessen Ladung lässt man an einem Hochohmwiderstand zu Erde abfließen, wobei man den daraus

resultierenden Spannungsabfall misst. Dieser wird durch Verstärker verschiedener Bauart verstärkt und als Primärsignal erfasst [94].

Die Nachweisempfindlichkeit der verschiedenen Verstärkerbauarten ist unter der Voraussetzung einer hinreichend hohen Verstärkung durch statistische Schwankungen der Nullanzeige (Rauschen, Hintergrund) begrenzt, deren Ursprung in der thermischen Energie beteiligter Elektronen liegt. Die Anwesenheit unerwünschter Fremdstoffen (Trägergasreinheit, Säulenbluten, Leckagen, Systemverunreinigungen) kann ebenfalls Ursache für Hintergrundrauschen sein. Einen wichtigen Parameter stellt in diesem Zusammenhang das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis (S/R, engl.: signal-to-noise, S/N) dar. Je größer dieses Verhältnis, desto mehr hebt sich ein Messsignal vom permanenten Grundrauschen ab, was sich entsprechend positiv auf Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit auswirkt [89, 90, 94, 98, 104, 105].

### **2.4.3 Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)**

Die Analyse komplexer Stoffmischungen benötigt insbesondere die Kombination von Gaschromatographie und Massenspektrometrie. Der erste Schritt in diese Richtung wurde durch die Kopplung eines Gaschromatographen mit einem Massenspektrometer (GC/MS) getan, woraus eine Anwendung entstand, die schnell zum Standard wurde [98, 104, 105]. Diese Entwicklung stand jedoch sehr eng in Verbindung mit der Entwicklung der sehr leistungsfähigen MS-Quadrupolgeräte. Ohne diese hätte die GC/MS kaum ihre heutige Bedeutung erlangt [98, 109].

Erste Probleme bei der Kopplung ergaben sich durch die ursprünglich hohen Trägergasströme bei gepackten GC-Säulen von 10 bis 20 ml/min, bei denen trotz großer Pumpenleistung das Hochvakuum in der Ionenquelle zusammenbrach. Erst Kapillarsäulen, die mit 0,5 – 5 ml/min betrieben werden konnten, ermöglichten den direkten Anschluss der Trennsäule an das MS, welcher durch GC/MS-Interface (engl.: transfer line) realisiert wird [98]. Hauptaufgabe der Kopplung ist, den großen Druckunterschied zwischen Trennsäulenausgang (1-2 bar) und der Ionenquelle ( $10^{-8}$  bar) auszugleichen. Zudem muss gewährleistet sein, dass die Probe vollständig und unverfälscht (thermische Zersetzung, Oberflächenpassivität) überführt wird, und dass ein einfacher Wechsel der angeschlossenen Trennsäule ermöglicht wird [98].

Um sich die heutigen Nachweisdimensionen vor Augen zu führen: ein Picogramm (1 pg) verhält sich zu einem Gramm etwa so wie der Durchmesser eines Haares zur



Entfernung Erde – Mond [98]. Die quantitative MS im Ultraspurenbereich richtet dementsprechend hohe Anforderungen an Geräteparameter und Materialeignung, denn die hohe Nachweisempfindlichkeit der GC/MS lässt sich nur ausnützen, wenn sowohl Gerät als auch zugeführte Gase sowie das Trennsystem ausreichend sauber sind. Ein durch unreines Gas, Leckagen oder ungeeignete stationäre Phasen hervorgerufenen Rauschen erschwert den Nachweis im Spurenbereich bzw. macht ihn unmöglich [94, 98, 105].

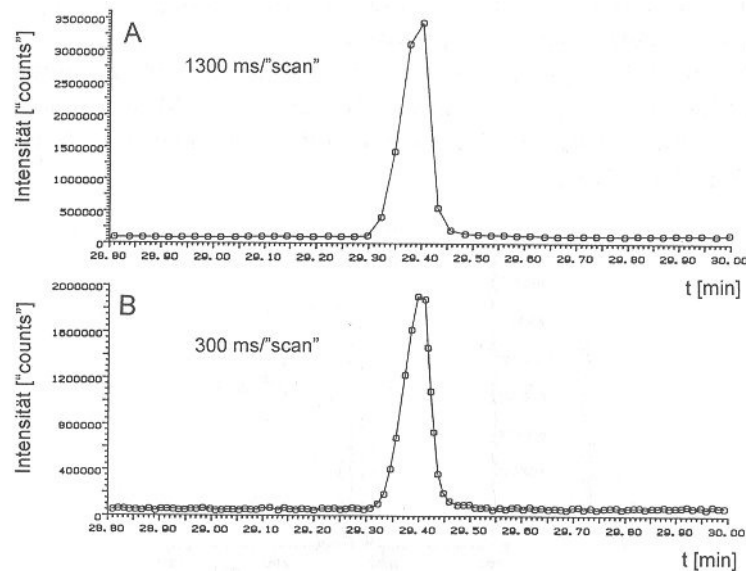
Unspezifische Detektoren in der GC, wie z.B. der HID, liefern als Ergebnis ein Chromatogramm, welches den zeitlichen Massenfluss von einer gaschromatographischen Säule widerspiegelt. Benutzt man jedoch stattdessen ein MS als Detektor, so eröffnet sich eine neue Dimension an Information in Form des Massenspektrums, welches zu jedem Zeitpunkt der Messung die jeweilige Verteilung der Einzelmassen wiedergibt. Unabhängig von der Art der vorgeschalteten GC-Trennung gibt es zwei prinzipielle Möglichkeiten des MS-Betriebs [105].

### **Erfassungsmodus: Massenscan**

Im Normalbetrieb (Massenscan, Scan-Modus, engl: scan = absuchen, abtasten) eines Massenspektrometers werden Ionenströme innerhalb eines vorgegebenen  $m/z$ -Bereiches (z.B.  $m/z$  39 – 80) in aufsteigender Reihenfolge zeitlich nacheinander bestimmt (Messzyklus), wobei Start- und Zielmasse im Rahmen der möglichen Massentrennung beliebig gewählt werden können. Die Dauer eines Messzyklus ergibt sich aus der Zeitspanne, die der Massefilter auf einer Masse eingestellt bleibt sowie durch die Anzahl der zu erfassenden Massen. Je nach Messdauer wird der Messzyklus während eines Laufes entsprechend oft wiederholt. Für analytisch sinnvolle Ergebnisse sollten sich die Messzyklen nicht über 1 s bewegen [90, 98].

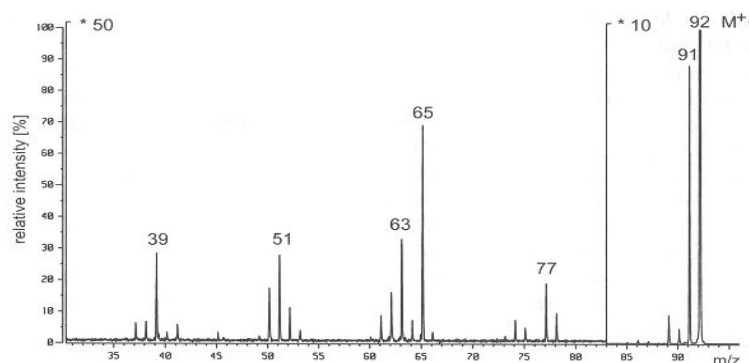
Um die Fläche eines Peaks richtig berechnen zu können und um zu verhindern, dass die gaschromatographische Auflösung verloren geht, muss ein Signal aus mindestens 12 - 15 Messpunkten bestehen. Dies entspricht bei einer Signalbreite von 5 – 20 s einer maximalen Zyklusdauer von 0,25 – 1 s. Abbildung 17 zeigt, wie ungenau ein GC-Peak aus 7 Punkten rekonstruiert wird. Zusätzlich ändert sich bei Signalbeginn und -ende die Konzentration deutlich, was zu Intensitätsverzerrungen im unteren und oberen Bereich des Massenspektrums führt. Daraus wird deutlich, dass die Messdauer nicht beliebig verlängert werden kann, obwohl eine Verkürzung der Messdauer zu einer Verschlechterung des Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses

und damit der unteren Nachweisgrenze führt. Ein Optimum lässt sich finden, da die Empfindlichkeit nur mit der Quadratwurzel der Messdauer abnimmt. Damit verringert sich die Empfindlichkeit bei einem Viertel der Messdauer nur um den Faktor 2 [90, 98].



**Abbildung 17: Flächenrekonstruktion eines GC-Signals im TIC [98]**

Abbildung 18 zeigt ein Massenspektrum, welches alle in einer getrennten Einzelsubstanz vorkommenden Fragmentationen quantitativ darstellt. Das konventionelle Chromatogramm wird dabei um ein Totales Ionenchromatogramm erweitert (engl.: total ion chromatogram, TIC), welches die jeweilige Fragmentationsverteilung zu einem beliebigen Zeitpunkt der Messung darstellt [104, 105, 109]. Da unterschiedliche Substanzen bei einheitlicher Ionisation in einheitliche Fragmentationenspektren zerfallen, kann über den Vergleich des TIC einer Substanz mit sogenannten rekonstruierten Ionenchromatogrammen (engl.: reconstructed ion chromatogram, RIC) bekannter Stoffe eine Identifikation unbekannter Substanzen erfolgen [90, 98, 104, 105].



**Abbildung 18: Massenspektrum eines Einzelpeaks [94, 105]**

Hierbei empfiehlt es sich, störende Massen im Bereich  $m/z < 50$  auszublenden, die von Restgasen im Vakuum stammen. Diese können wie folgt zugeordnet werden [98, 104]:

- $m/z$  16 – 18:  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$
- $m/z$  28, 32:  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{O}_2^+$
- $m/z$  40, 44:  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{CO}_2^+$

Im MS-Hintergrund befinden sich meist Spuren von anderen Verunreinigungen, wie Kohlenwasserstoffe, Siloxanfragmente der stationären Phase sowie Weichmacher aus am GC installierten Septen [98]. Im Fall geringer Intensitäten dieser Hintergrundionen besteht die Möglichkeit, die Störsignale durch Vorgaben von Intensitätsschwellenwerten (engl.: threshold) zu unterdrücken. Voraussetzung dabei ist jedoch zu gewährleisten, dass intensitätsschwache strukturelevante Fragmentationen niedriger Intensität erhalten bleiben [98].

### **Erfassungsmodus: Selektive Ionendetektion**

Beim Einsatz von Massenspektrometern mit Magnetfeld-, linearen Oktopol- oder Quadrupol-Massenfiltern ist die Aufnahme von Massenspektren im sich ständig wiederholenden Massenscan-Betrieb ein wichtiges Werkzeug zur Identifikation unbekannter Substanzen. Für quantitative Bestimmungen empfiehlt sich dagegen der SIM-Modus (engl.: selected-ion-mode, SIM), welcher sich auf die Erfassung einzelner, einstellbarer Ionenmassen beschränkt [98, 104, 105]. Während im Scan-Modus alle Massen eines Bereiches nacheinander erfasst werden, „springt“ im SIM-Modus der Massenfilter zwischen wenigen, zuvor festgelegten Zielmassen hin und her. Dadurch wird die Analysenzeit für diagnostisch irrelevante Ionenmassen quasi auf Null reduziert, bei gleichzeitiger Steigerung der verfügbaren Registrierzeit für relevante Ionenmassen um den Faktor 10–100. Dieser Faktor schlägt sich entsprechend in der Empfindlichkeit des Gerätes nieder [90, 98, 105].

Der SIM-Modus ist nur eingeschränkt zur Identifizierung unbekannter Substanzen geeignet. Die eingeschränkten Informationen zur Identität eines Stoffes müssen durch eindeutige und korrekte Retentionszeit des GC-Signals sowie ein korrektes Intensitätsverhältnis der relevanten Ionen kompensiert werden. In der Praxis hat sich die doppelte Analyse bewährt: nach einem identitätsorientierten Massenscan wird die dieselbe Probe im SIM-Modus quantitativ bestimmt. Als Zielmassen empfehlen sich dabei die dominant vorhandenen Fragmente einer betreffenden Substanz, die zuvor

im Massenscan ermittelt wurden [90, 98, 104]. Bei der Auswahl der betreffenden SIM-Massen sollten folgende Eigenschaften berücksichtigt werden:

- Die Fragmentintensität sollte mindestens 30 % betragen.
- Molekülionen und Ionenfragmente strukturtypischer Fragmentierungsreaktionen sind zu bevorzugen.
- Wenn möglich sollten Ionen im oberen Massenbereich (weniger Hintergrund, höhere Signifikanz) gewählt werden [98].

Aufgrund des Massendefekts bei Molekülen, die Heteroatome (z.B. Chlor) enthalten, liegen die wahren Atommassen um 0,1 – 0,5 amu unter der gerundeten nominellen Masse der Molekülionen. Zusätzlich erfolgt die Massenerfassung durch die hohe Abtastgeschwindigkeit nur auf 0,1 – 0,2 amu genau. Durch diese Ungenauigkeit kann es daher sein, dass man anstatt auf dem Maximum des Massensignals an der steil ansteigenden bzw. abfallenden Signalfanke misst, was eine geringere Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit zur Folge hat. Vor einer quantitativen Bestimmung im SIM-Modus sollte daher im Bereich von  $\pm 0,3$  amu in 0,1 amu-Schritten eine Massenskala um die rechnerische Zielmasse erstellt werden, um die Masse mit dem besten S/R-Verhältnis zu ermitteln [98].

Ein weiterer Schritt zur Erhöhung der Empfindlichkeit bei SIM-Analysen liegt in der Optimierung der Ionenquelle. Da die meisten relevanten Molekülmassen bzw. Ionenfragmente in einem Bereich von 50 bis 200 amu liegen, ist es wenig sinnvoll, das MS über den gesamten möglichen Massenbereich zu optimieren. Zudem ergeben sich Verschiebungen durch nach und nach eintretende Verschmutzung der Ionenquelle. Die Potentiale der einzelnen Elemente der Ionenquelle werden dabei mit Hilfe einer Kalibriersubstanz optimiert eingestellt. Als Kalibriersubstanz dient dabei Perfluorotributylamin (PFTBA, FC43), welches durch Elektronenbeschuss standardisiert in bekannte Fragmentverhältnisse zerfällt. Durch den Abgleich und Anpassung der registrierten Fragmentverhältnisse erfolgt die Optimierung der Ionenquelle. Wichtig ist hierbei, konstante PFTBA-Konzentrationslösungen zu verwenden, da der Vorgang stark mengenabhängig ist [98]. Neuere Geräte besitzen integrierte PFTBA-Einspritzungen mit automatisierten Optimierungsabläufen.

#### 2.4.4 Zusammenfassung

Durch die Kombination GC/MS ergeben sich viele einmalige Vorteile, die eine sichere Identifizierung und einen quantitativen Nachweis erlauben. Zusätzlich zur Retentionszeit können folgende Kriterien zur Identifikation herangezogen werden:

- Korrektes Massenspektrum durch Aufnahme im Massenscan
- Erfassung des Molekülions und/oder struktursignifikanter Fragmentionen beim Einsatz der selektiven Ionendetektion
- Intensitätsverhältnis zwischen Fragmentionen oder Ionen eines Isotopenmusters
- Zusätzlich: Verwendung von isotopenmarkierten Surrogaten der nachzuweisenden Verbindungen als interner Standard.

Grundvoraussetzung für die korrekte Quantifizierung ist eine korrekte Anwendung und entsprechende Optimierung der technischen Möglichkeiten des MS. Folgende Einstellungen werden hierfür empfohlen:

- 10 – 100-fache Steigerung der Empfindlichkeit durch selektive Ionendetektion
- Optimierung von Empfindlichkeit und Signalfächendarstellung durch Einstellung der Detektionszeit für Ionenfragmente
- Erweiterte Zielmassenbestimmung im Dezimalstellenbereich
- Optimierung der Ionenquelle mit geeigneten Kalibriersubstanzen (PFTBA)
- Zusätzlich: Kontrolle des linearen Arbeitsbereiches des Detektors.

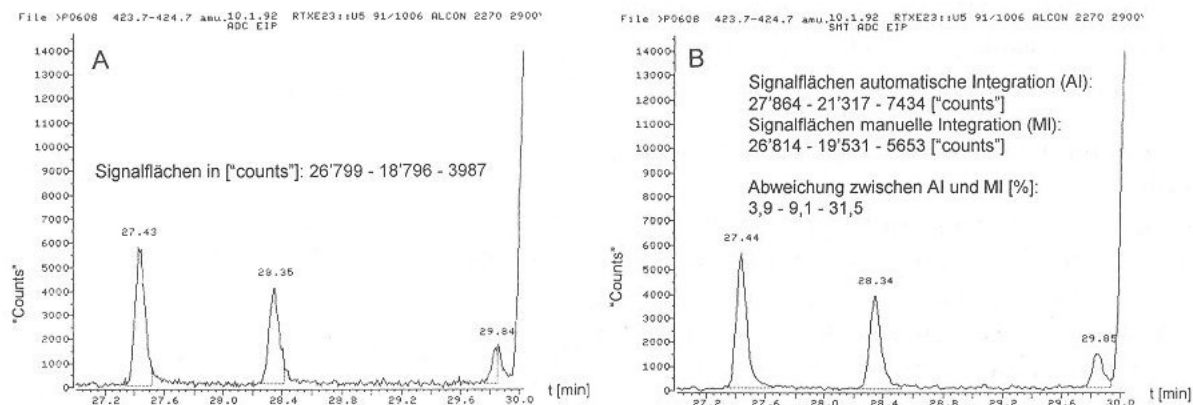
#### Quantifizierungskriterien

Eine Quantifizierung einer Verbindung sollte nur dann vorgenommen werden, wenn folgende Minimalkriterien erfüllt sind:

- Die Wiederfindungsraten der vor der Probenextraktion/-vorbereitung zugesetzten internen Standards sollten zwischen 50 – 100 % liegen.
- Die für die Quantifizierung verwendeten internen Standards müssen ein S/R-Verhältnis von mindestens 20:1 aufweisen.
- Die Blindwerte der gesamten Probe (Probenextraktion/-aufarbeitung/-aufgabe) sollten mindestens zehnmal niedriger sein als die Messwerte bzw. den Nachweisgrenzen entsprechen.
- Die Messsignale müssen ein S/R-Verhältnis von mindestens 3:1 aufweisen.

Dabei ist jede quantitative Analyse so gut wie ihre erzielte Genauigkeit der Flächenbestimmung bei der Signalfächenintegration. Bei niedrigen Konzentrationen

können die Basislinie und die Signalmaxima in den Massenchromatogrammen bereits ein Rauschen aufweisen, welches eine korrekte automatische Integration erschwert oder unmöglich macht. Rauschglättungsverfahren können teilweise Abhilfe schaffen, dürfen jedoch die gaschromatographische Trennung nicht beeinflussen [98].



**Abbildung 19: Vergleich: Manuelle und automatische Integration [98]**

Gegenüber anderen GC-Detektoren, bei denen eine Quantifizierung nahe der Nachweisgrenze durch ein kontinuierliches Ansteigen/Absinken („Driften“) der Basis erschwert wird, zeigen die Massenchromatogramme eines SIM-Laufes meist eine sehr stabile Basislinie [98]. Dies ermöglicht den quantitativen Nachweis mit einer akzeptablen Signalfächengenauigkeit von etwa  $\pm 15\%$  bis zu einem Signal/Rausch-Verhältnis von 10:1, im Bereich von 10:1 – 3:1 liegt die Genauigkeit bei 30 – 50 % unter der Voraussetzung, dass Start- und Endpunkt der Integration korrekt gewählt wurden [98]. Zur Alternative steht die manuelle Integration, die im in Abbildung 19 gezeigten Beispiel durch Optimierung eine Annäherung der Methoden auf bis zu 3 - 4 % ergibt, nur beim kleinsten Signal bleibt die Abweichung mit etwa 25 % immer noch bedeutend.

### 3 Material und Methoden

#### 3.1 Auslegung der Applikation

Nach Abwägung der analytischen Anforderungen sowie des finanziell gegebenen Spielraumes wurde die Applikation in Zusammenarbeit mit Joint Analytical Systems (JAS) GmbH, Moers, zur Bestimmung von Spurenverunreinigungen in Gärungs-CO<sub>2</sub> ausgelegt. Das in Abbildung 20 dargestellte Messsystem besteht aus einer Kopplung eines Agilent Technologies 6890N Gaschromatographen (GC) und eines Agilent Technologies 5973N Massenselektiven Detektor (MSD) in Verbindung mit der zugehörigen Software für Steuerung und Datenverarbeitung (MS ChemStation). Zusätzlich wurde ein Helium-Ionisations-Detektor (HID) von Valco Instruments Co. Inc., Houston, als Zusatzdetektor integriert, welcher für den Nachweis von Permanentgasen sowie CO<sub>2</sub> und Wasser zuständig ist. Der MSD wird in erster Linie für den Nachweis von organischen Substanzen verwendet. Das System (Leitungen, Ventile) ist für einen Druck bis zu 200 bar und einen Temperaturbereich von -60 °C – 150 °C ausgelegt. Das System gewährleistet die Verarbeitung von atmosphärischen Proben (ca. 1 bar), Druckgasproben sowie Flüssig- oder Flüssiggasproben.

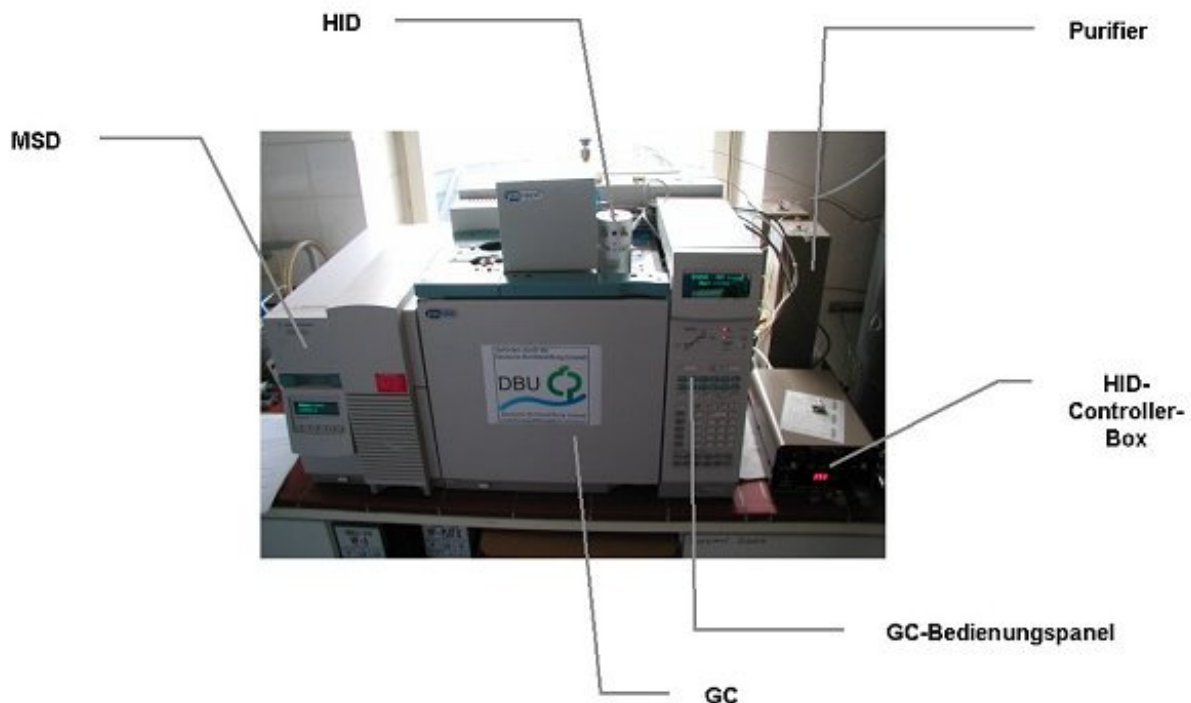


Abbildung 20: Foto GC/MS [7]

Abbildung 21 zeigt das Innere des Ofens des Gaschromatographen. Zur vollständigen Trennung des Gasgemisches wurden bei der Auslegung zwei

Säulenwege realisiert, welche jeweils zum MSD oder HID-Detektor führen: HID-seitig wurde über die Ventilbox eine Säulenschaltung eingerichtet, während die einzelne MSD-seitige Säule die Probe vom Front-Inlet zur Transferline und dem dort angeschlossenen MSD führt.

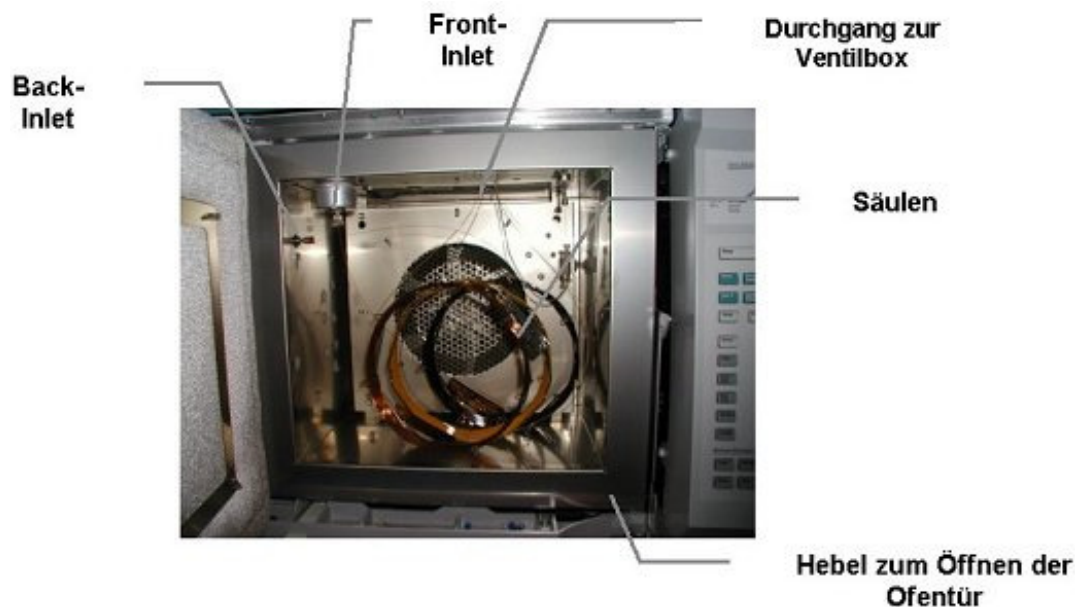


Abbildung 21: Innenleben des Gaschromatographen [7]

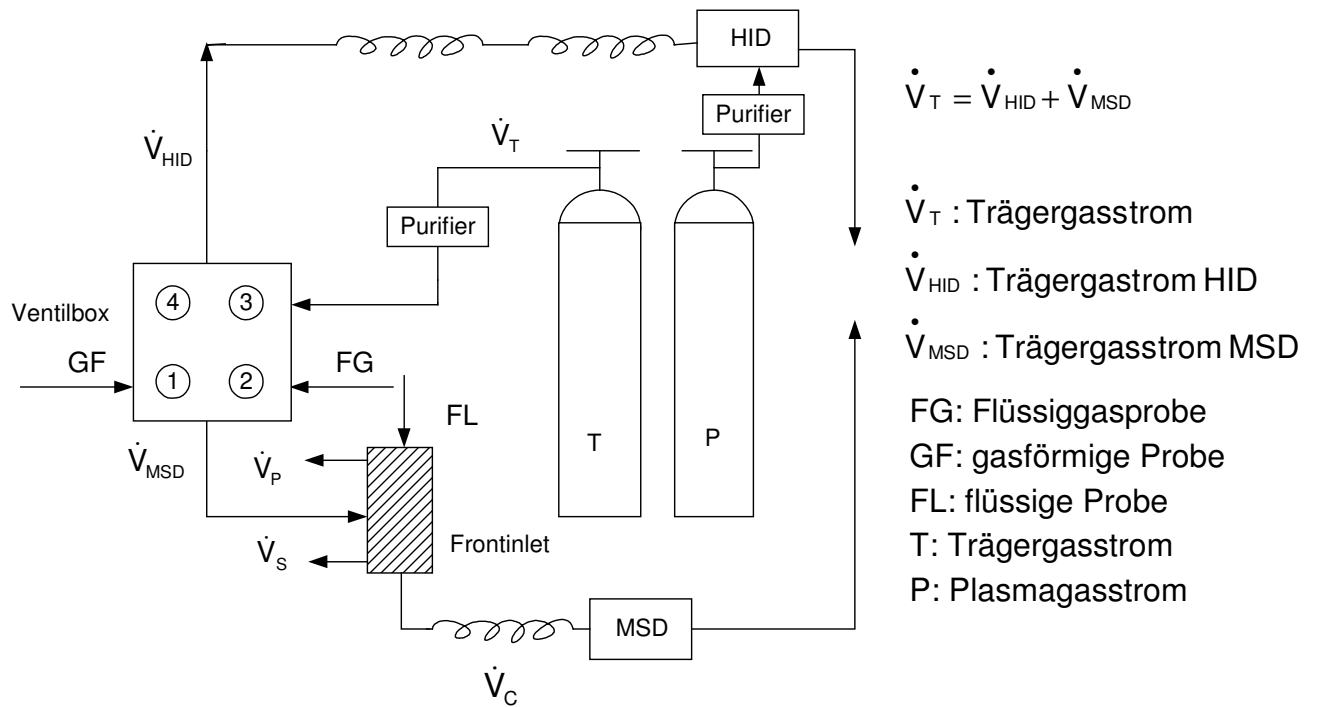
### 3.2 Auslegung der Hauptanalytik (GC/MS)

Die GC-Analyse sehr komplexer Gemische, die zahlreiche, auch isomere Komponenten aus den verschiedensten Substanzklassen in einem größeren Flüchtigkeitsbereich enthalten, führt bei einmaliger gaschromatographischer Trennung meistens nicht zur Gewinnung ausreichender Informationen über die qualitative wie quantitative Zusammensetzung. In Naturstoffgemischen, wie z.B. Erdöl, liegen viele Hundert Stoffe nebeneinander vor, was durch keine existierende Kapillare ausreichend aufgetrennt werden kann, wodurch eine mehrfache Wiederholung der Trennung erforderlich wird. Daran ändern auch die Verwendung von Trennsäulen ausgewählter Polarität und hoher Trenneffizienz oder eine Anpassung des Temperaturprogramms nichts [90, 97].

Mehr oder bessere Informationen über eine Probe können durch simultane Aufgabe der gleichen Probe in zwei Säulen verschiedener Polarität und/oder paralleler Doppeldetektion mit verschiedenen Detektoren erhalten werden. Bei der vorliegenden Applikation wurde das Prinzip der multiplen Detektion durch die parallele Anordnung der Detektoren MSD und HID realisiert. Durch geeignete Ventilschaltung kann die in zwei Dosierschleifen aufgegebene Probe



unterschiedliche Analysenwege durchlaufen, wobei die Probe MSD-seitig, HID-seitig oder durch beide Detektoren gleichzeitig geleitet werden kann. Durch Nutzung beider Detektorenspektren wird ein sehr breites Analysenspektrum bei gleichzeitig hoher Empfindlichkeit möglich. Abbildung 22 zeigt die Flusskizze der Gaswege im GC/MS.



**Abbildung 22: Flusskizze der Gaswege im GC/MS [7].**

In der mehrdimensionalen Gaschromatographie werden Säulen in Serie geschaltet. Jede Stoffgruppe kann dann auf einer speziell geeigneten Phase getrennt werden, wodurch sich die Trennleistung multipliziert. In der Vorsäule können dabei Vor- oder Gruppentrennungen erfolgen, deren Ablauf mit einem Monitor-Detektor verfolgt werden kann. Nur ein Teil des Vorsäuleneluats wird mit Hilfe von Zeitgebern und Säulenschaltungen ausgewählt in die Hauptsäule transferiert, wo eine neue Trennung bei veränderter Temperatur, Trennleistung und Polarität gestartet wird. Nicht interessierende und störende schwer- oder leichtflüchtige Komponenten oder auch Lösungsmittel können vorwärts oder rückwärts aus dem System entfernt werden und erreichen den Detektor nicht [90].

Zentraler Bestandteil der Applikation ist eine Ventilbox, über die der interne Trägergasfluss und damit der Probenweg gesteuert werden kann. Der Trägergasfluss (Flasche T) durchläuft nach einer zusätzlichen Aufreinigung durch Reiniger (engl.: purifier) eine Vortrennung in einen MSD- und einen HID-seitigen Trägergasfluss. Die getrennten Gasflüsse können nun über die Ventilschaltung zu

den gewünschten Detektoren geleitet werden. Weiterhin werden durch die Ventilbox die Möglichkeiten der Druckgas- und der Flüssiggasaufgabe sowie die HID-seitige Kaskadentrennung realisiert. Das Plasmagas (Flasche P) dient der externen Versorgung des HID mit Ionisationsgas (siehe Kap. 3.2.3). Obwohl es sich bei beiden Gasen um Helium der Reinheit 5.0 (99,999 Vol.-%) handelt, wurde eine getrennte Versorgung gewählt, da das Ionisationsgas bei einem anderen Druck vorliegen muss als das Trägergas.

### **3.2.1 Ventilbox: Aufgabeventil**

Diese aus der Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) bekannte Technik findet auch in der Gaschromatographie Einsatz. Vor allem im Bereich der Online-Analytik werden Dosierschleifen in Verbindung mit automatischen Mehrwegventilen für die selbstständige Probeaufnahme von flüssigen und gasförmigen Produktströmen herangezogen [90]. Durch den Einsatz eines Ventils lassen sich Funktionen wie Säulenschaltungen, Steuerung des internen Probenweges sowie Probenaufgabe realisieren. Zusätzlich eröffnet sich die zuvor beschriebene Möglichkeit einer Säulenschaltung. Verschiedene innerhalb der Applikation fest verschraubte Trennsäulen können durch die Wechselstellung des Ventils in ihrer Reihenfolge verändert werden, um eine Kaskadentrennung komplizierter Gemische realisieren zu können. In diesem Fall wird dies durch die Schaltung von Ventil 3 ermöglicht, die in Kapitel 3.2.3 eingehend beschrieben wird.

Vorteile von Dosageventilen sind die hohe Reproduzierbarkeit der Aufgabe durch sehr geringe Toträume sowie die Vermeidung von Leckagefehlern [90]. Da hier die Ventilbox im Trägergasfluss räumlich noch vor dem Front-Inlet angebracht ist, kann auch die Aufgabe über die Dosierschleife in MS-Richtung split/splitlos (siehe Kap. 3.2.4) erfolgen. Aufgrund der Druckfestigkeit der Ventile lassen sich dadurch auch Druckgas- bzw. Flüssiggasproben in das Analysensystem einbringen. Zur Probenkonditionierung können die Aufgabeventile durch eingebaute Heizregler auf Temperaturen von bis zu 260 °C geregelt werden.

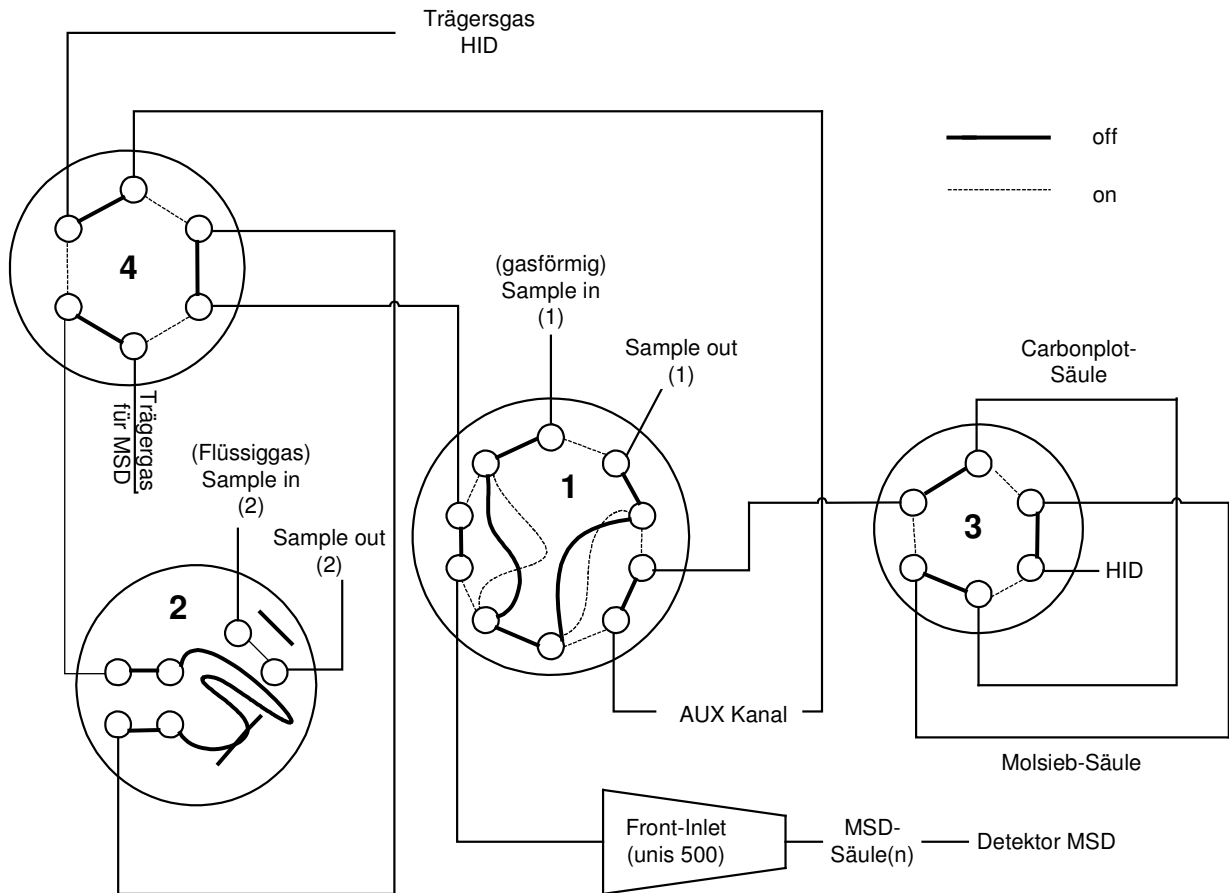


Abbildung 23: Ventilschaltung des GC/MS [7]

### 3.2.2 Ventilschaltung des GC/MS

Abbildung 23 zeigt die in der Ventilbox realisierte Ventilschaltung des GC/MS. Die Ventile bestehen aus mit einer Kunststoffoberfläche überzogenen Metallzylindern, die in einer Ringfassung mit Leitungsanschlüssen (engl.: ports) gelagert sind. In die Kunststoffoberfläche der Zylinder wurden halbzyklrische Hohlräume eingraviert, welche jeweils zwei benachbarte Ports verbinden (dunkle Linien). Die Stellung der Gravuren kann während eines Laufs durch Drehung des Zylinders um 90° variiert werden (Schaltung), wodurch die Verbindung anderer Leitungspaare realisiert wird (helle Linien). Damit kann der Weg von Träger- und Probengas durch das Dosageventil beeinflusst werden. Die Steuerung der Ventile erfolgt per Druckluft, wobei deren Stellung über die Schaltzustände „Off“ und „On“ festgelegt wird. In Abbildung 23 bedeutet der Schaltzustand „Off“, dass die Probe die dunklen Verbindungslinien durchläuft, während die hellen Linien blockiert sind und umgekehrt. Zusätzlich zu den Gravuren auf den Zylindern existieren externe Probenschleifen, die über den Eingängen der Mehrwegventile befestigt sind und somit durch entsprechende Ventilstellungen angesteuert werden können.

Ventil 1 dient zur Aufgabe gasförmiger Proben. Im Off-Modus können die beiden hier vorhandenen externen Probenschleifen ( $V = 0,5 \text{ ml}$ ) von außen (Sample in  $\rightarrow$  Sample out) gespült werden. In diesem Zustand gelangt kein Gas in das System, der Trägergasstrom läuft an der Probenschleife vorbei. Wird das Ventil in den On-Modus geschaltet, wird der Trägergasstrom durch die gespülten Probenschleifen geleitet. Dadurch wird die Probe aus den Probenschleifen mitgerissen und in Richtung HID bzw. über das Front-Inlet zum MSD transportiert.

Ventil 2 wird für die Aufgabe von Flüssiggas genutzt. Im Off-Zustand wird eine Flüssiggas-Probenschleife mit einem Volumen von  $0,5 \mu\text{l}$  gespült. Durch ein geschlossenes Nadelventil am Ventilausgang füllt sich die Flüssiggas-Probenschleife vollständig mit Flüssiggas. Wird der On-Modus geschaltet, läuft die Probe in die mit Trägergas gefüllte größere Probenschleife, die das 500-fache Volumen der ersten besitzt, wodurch die Flüssiggasprobe aufgrund der Volumenexpansion verdampft. Daraufhin wird wieder der Off-Modus geschaltet, wodurch die nun gasförmige Probe ins System gelangen und über das Ventil 4 entweder auf dem MSD oder HID detektiert werden kann.

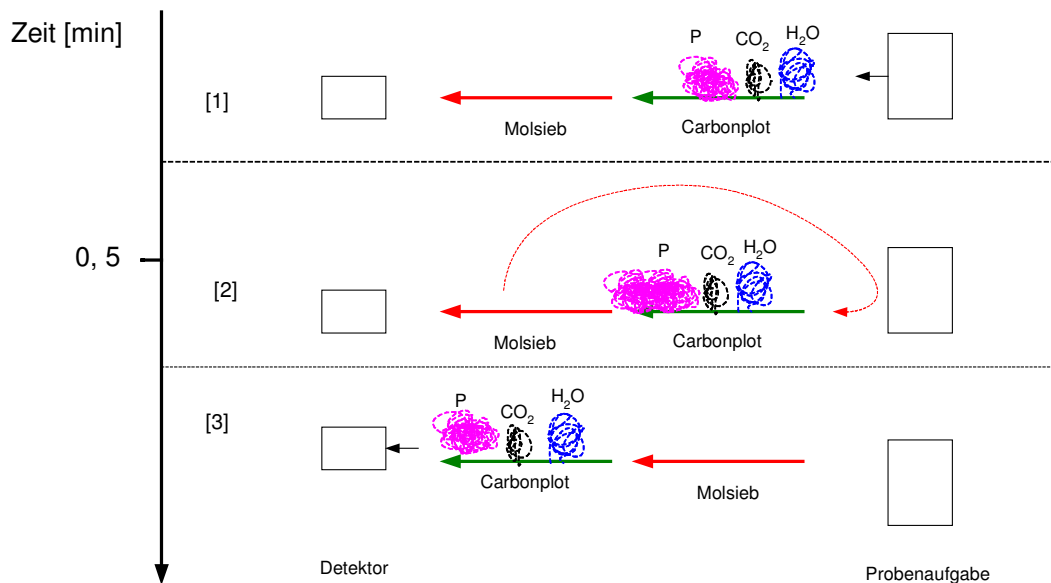
Ventil 3 wird ausschließlich für die Säulenschaltung von Carbon-PLOT und Molsieb-Säule verwendet, die eine Auftrennung der Komponenten vor dem HID gewährleisten. Im Off-Modus läuft die Probe über die Carbon-PLOT-Säule und anschließend über die Molsieb-Säule. Im On-Zustand läuft die Probe zunächst über die Molsieb-Säule und dann über die Carbon-PLOT-Säule zum Detektor. Eine genauere Beschreibung dieses Systems ist in Kapitel 3.2.3 nachzulesen.

Ventil 4 bestimmt, ob eine Flüssiggasprobe vom Ventil 2 in Richtung der MSD- oder HID-Seite transportiert wird. Im Off-Zustand wird das MSD-Trägergas in die Probenschleife des Ventil 2 geleitet, nimmt die Probe auf und wird auf dem MSD detektiert. Im On-Zustand durchläuft das HID-Trägergas die Probenschleife von Ventil 2 und gelangt über das Ventil 4 und die beiden HID-seitigen Säulen zum HID.

### **3.2.3 Trennungskaskade: HID**

Während der MSD-seitige Analysenweg über eine feste Säule verläuft, wird HID-seitig durch eine Säulenschaltung eine Kaskadentrennung realisiert. Neben der Trennung organischer Substanzen auf der MSD-Seite ermöglicht die HID-seitige Kaskadentrennung die Trennung anorganischer Substanzen (Permanentgase). Diese können aufgrund der hohen Empfindlichkeit des HID innerhalb sehr geringer

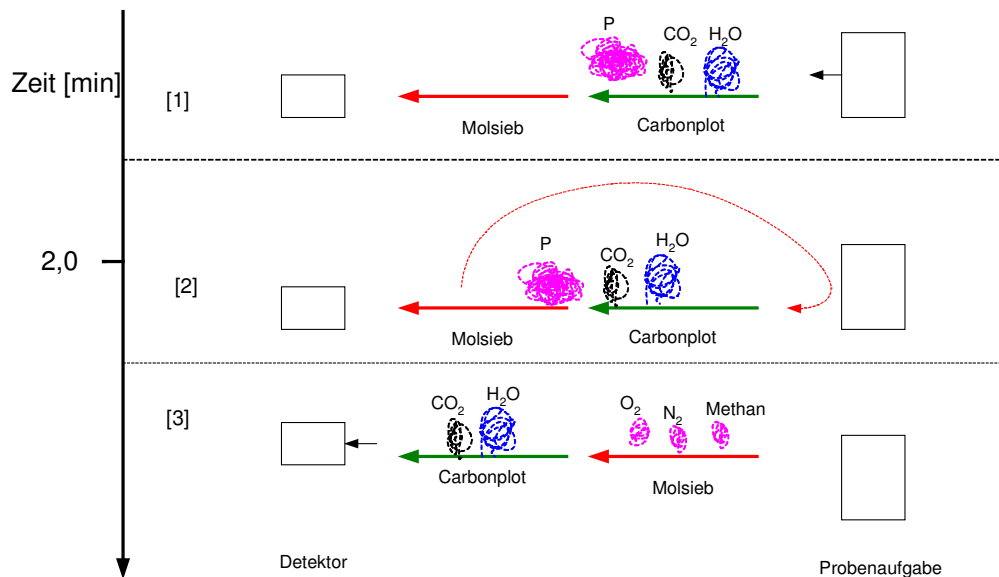
Nachweisgrenzen erfasst werden. Die Trennkaskade teilt sich dabei in eine Vor- und eine Haupttrennung. Abbildung 24 verdeutlicht diesen Zusammenhang.



**Abbildung 24: Vorversuch zur Bestimmung des Schaltzeitpunkts  $t_s$**

Da eine Auftrennung der Permanentgase auf der Carbon-PLOT-Säule nicht möglich ist und die Molsieb-Säule durch Wasser und CO<sub>2</sub> kontaminiert wird, wird eine Kombination der beiden Säulen verwendet. Durch Schaltung von Ventil 3 kann die Reihenfolge, in der die Substanzen die HID-seitigen Säulen durchlaufen, variiert werden. Auch eine Aufgabe der Substanzen auf nur eine der Säulen ist hierbei möglich. Zunächst soll in einem ersten Versuchslauf ein geeigneter Zeitpunkt für eine Schaltung der Säulen bestimmt werden. Ein zweiter Lauf soll zeigen, inwieweit es nach der Trennung der Permanentgase zu Überlagerungen mit CO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O kommt.

Für den ersten Versuch wird ein Schaltzeitpunkt von  $t_s = 0,5$  min nach Beginn des Laufs gewählt (siehe Abbildung 24). Spätestens zu diesem Zeitpunkt befinden sich alle Komponenten auf der Carbon-PLOT-Säule, jedoch noch nicht auf der Molsieb-Säule, so dass die Probe bei diesem Lauf ausschließlich über die Carbon-PLOT-Säule läuft. Dadurch wird eine Vortrennung der Probe in einen Sammelpeak aus Permanentgasen (P) sowie CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O erreicht. Im Chromatogramm wird der Zeitpunkt ermittelt bei dem die Permanentgase die Carbon-PLOT-Säule bereits verlassen haben, aber CO<sub>2</sub> noch nicht detektiert wurde. In diesem zeitlichen Bereich kann der Schaltzeitpunkt von Ventil 3 für den Folgeversuch festgelegt werden.



**Abbildung 25: Mehrfachtrennung von Gasen durch Säulenschaltung**

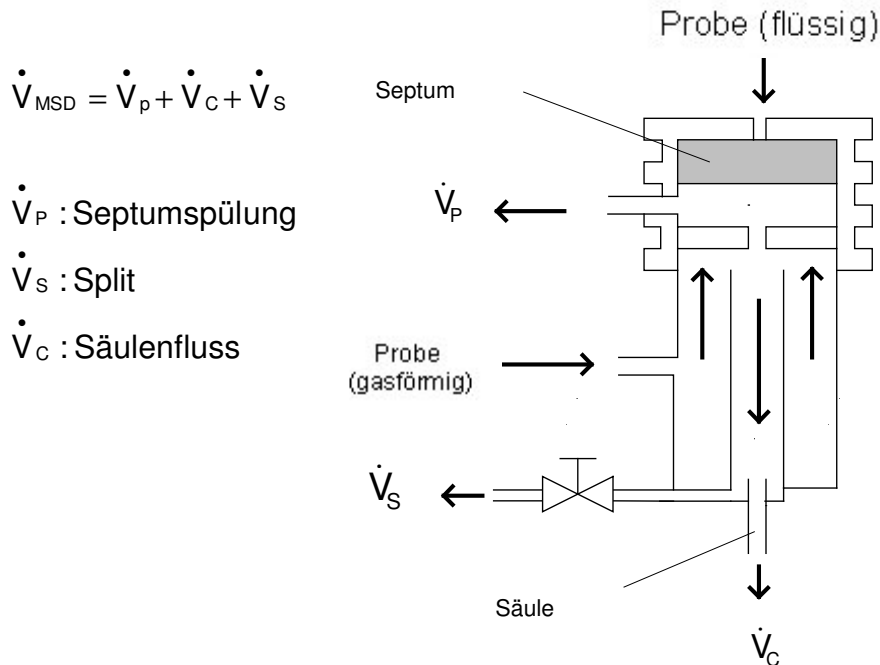
Im folgenden Lauf wird die Molsieb-Säule zu dem aus Versuch 1 ermittelten Schaltzeitpunkt (z.B.  $t_s = 2$  min, Abbildung 25) hinter die Carbon-PLOT-Säule geschaltet. Zu diesem Zeitpunkt befinden sich die Permanentgase bereits auf der Molsieb-Säule und erreichen aufgetrennt nach erneuter Durchquerung der Carbon-PLOT-Säule den Detektor. Für die Aufschlüsselung des Chromatogramms ist zu beachten, dass es je Schaltzeitpunkt, Temperaturprogramm oder Säulenfluss vorkommen kann, dass die Permanentgase, aufgrund der geringen Wechselwirkung mit der Carbon-PLOT-Säule, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O überholen und somit vor diesen detektiert werden bzw. diese überlagern können. Die resultierenden Chromatogramme sind in Kapitel 3.3.1.2 dargestellt.

### 3.2.4 Methode der Probenaufnahme: Front-Inlet

Zur Anwendung der geeigneten Probeaufgabetechnik unterscheidet man am besten konzentrierte und stark verdünnte Proben mit großem Flüchtigkeits-, Polaritäts- und Konzentrationsbereich der signifikanten Komponenten. Für weniger verdünnte Proben ist die Splitprobeaufnahme wegen der Möglichkeit der Änderung des Splitverhältnisses am besten einsetzbar, um die richtige Säulenbelastung für die signifikanten (Haupt-) Komponenten zu erreichen. Neben der Schaffung einer Möglichkeit zur Probeaufnahme erfüllt das Einlasssystem die Aufgaben der Probenverdünnung (Spliteinstellung), -temperierung und Regulierung des Säulenflusses [90].

Die Technik der Split-Injektion wurde speziell für den Einsatz von Kapillarsäulen entwickelt, da diese eine eng begrenzte Probenkapazität aufweisen. Durch Vermischung der Probe mit dem Trägergasstrom erfolgt dabei zunächst eine Verdünnung der Probe. Die Probe wird dabei in einen mit der Säule gekoppelten, geheizten Einlass (engl.: inlet) eingeführt, verdampft und unter Stromteilung in Richtung der Säule transportiert. Nach dem Prinzip der Gasstromteilung wird dabei nur ein Teil  $\dot{V}_C$  des gesamten Trägergasstroms  $\dot{V}_{MSD}$  auf die Säule geleitet, während der Reststrom  $\dot{V}_S$  abgeleitet und verworfen wird. Die Regelung erfolgt über eine variable Drossel, deren Widerstand entsprechend dem der parallel geschalteten Säule eingestellt werden kann [90].

Das Gesamtvolumen, das auf die Säule gelangt, bleibt unabhängig von der gewählten Spalteinstellung immer gleich. Splits können im Bereich von 1:1 bis zu 1:1500 durchgeführt werden. Für die Verwendung einer Verdünnungsreihe sollte jedoch nur ein Split zwischen 1:5 und 1:100 verwendet werden, da die Ergebnisse der Verdünnungen nur in diesem Bereich reproduzierbar sind [110]. Abbildung 26 verdeutlicht diesen Zusammenhang.



**Abbildung 26: Aufbau des Front-Inlets [90]**

Durch Injektion mit einer Spritze erfolgt die Einbringung der Probe durch ein Septum in das Inlet, ein Glasröhrchen, welches zur besseren Durchmischung der Probe ganz oder teilweise mit Quarzwolle oder Glasperlen befüllt sein kann. Der über den Split

abgetrennte Teil der Probe wird in einem Aktivkohlefilter abgefangen und gelangt so nicht an die Laborluft [90]. Vorteile der Splitprobenaufgabe sind eine leichte Variierbarkeit der Säulenbelastung im Hinblick auf eine saubere Trennung sowie eine hohe Transfargeschwindigkeit der verdampften Probe in die Säule. Als alternative Probenaufgaben stellen sich die splitlose Aufgabe (engl.: split less), bei der die Probe in der Regel zuvor verdünnt wird, um die Säulenkapazität nicht zu überlasten sowie die Säulenaufgabe (engl.: on-column), bei der die flüssige Probe direkt auf die Säule aufgegeben wird und erst anschließend verdampft [90].

Neben dem Splitfluss wird ein weiterer Trägergasstrom abgeführt, der für die Spülung des Septums verantwortlich ist. Das Septum wird bei der Probenaufgabe mit einer Spritze durchstoßen und sorgt für die Dichtigkeit des Systems. Beim Septum treten bei hohen Temperaturen flüchtige Komponenten aus (Weichmacher, Monomere), welche mit dem Trägergas auf die Säule gelangen und zu Fehlsignalen am Detektor führen. Um dies einzuschränken wird die sogenannte Septumspülung  $\dot{V}_p$  eingesetzt. Diese wird zusammen mit dem abgetrennten Splitfluss über einen Aktivkohlefilter abgeführt [90]. Die Regelung der Heizung erfolgt über das GC-Panel bzw. die Steuerungssoftware.

### 3.2.5 Säulenwahl

Zur Zeit sind etwa 500 verschiedene Trennsäulen im Angebot. Besonders bei der Erstellung einer neuen Applikation sowie bei der Trennung vielfältiger oder inhomogener Gemische wird es schwierig sein, die richtige Wahl der Säule bzw. Säulenkombination zu treffen. Erfahrungen aus der Praxis zeigen, dass 90 % der anstehenden Trennprobleme mit fünf verschiedenen flüssigen stationären Phasen unterschiedlicher Polarität bewerkstelligt werden können. Dank des hohen Trennvermögens der heutigen, gut deaktivierten Trennkapillaren müssen in den meisten Fällen Selektivitätsunterschiede nicht mehr ausgenutzt werden.

Aus dem umfangreichen Angebot an Trennphasen decken ca. 30 verschiedene die regelmäßige Nachfrage. Dabei besitzen nur für wenige Anwender ausschließlich bestimmte Phasen große Bedeutung, wodurch eine allgemeine Unterscheidung in wichtige und unwichtige Phasen unmöglich ist. Für eine Anzahl von Trennaufgaben bieten die Hersteller spezielle Säulen, so zur Trennung von Kohlenwasserstoffen, Triglyceriden, Permanentgasen, Benzinkraftstoffen, Pestiziden usw. [90, 97]. Für die Inbetriebnahme des GC/MS wurden folgende Säulen verwendet, wobei die HID-



seitigen Säulen (Carbon-PLOT, Molsieb) von Anfang an die Vorgaben erfüllten und entsprechend nicht gewechselt werden mussten. MSD-seitig wurden im Hinblick auf die vorgegebenen Trennbedingungen verschiedene Säulen getestet.

**DB-HP-5MS:**

- Stationäre Phase: (5 %-Phenyl)-methylpolysiloxan, unpolar
- Inertheit für aktive Substanzen einschl. saurer und basischer Verbindungen
- Abmessungen: 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm
- Temperaturbereich: -60 °C bis +325 °C

**DB-HP-5:**

- Stationäre Phase: (5 %-Phenyl)-methylpolysiloxan
- Unpolar, hohe Temperaturgrenze
- Ausgezeichnete Säule für allgemeine Anwendungen
- Abmessungen: 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm
- Temperaturbereich: -60 °C bis +325 °C

**GS-GASPRO:**

- Stationäre Phase: Proprietär, gebunden an Kieselgel
- Ausgezeichnet geeignet für leichte Kohlenwasserstoff und Schwefelgase
- Abmessungen: 30 m x 0,32 mm 0,53 µm
- Temperaturbereich: -80 °C bis +260 °C

**HP-PLOT Molsieb (Molsieb):**

- Stationäre Phase: Molsieb 5A Zeolite
- Für die Analytik permanenter Gase
- Abmessungen: 30 m x 0,53 mm x 50 µm
- Temperaturbereich: -60 °C bis +300 °C

**GS-Carbon-PLOT (Carbon-PLOT):**

- Stationäre Phase: Gebunden, monolithische Kohlenstoffschicht
- Gute Selektivität für anorganische und organische Gase
- Abmessungen: 30 m x 0,32 mm x 1,5 µm
- Temperaturbereich: 0 °C bis +360 °C

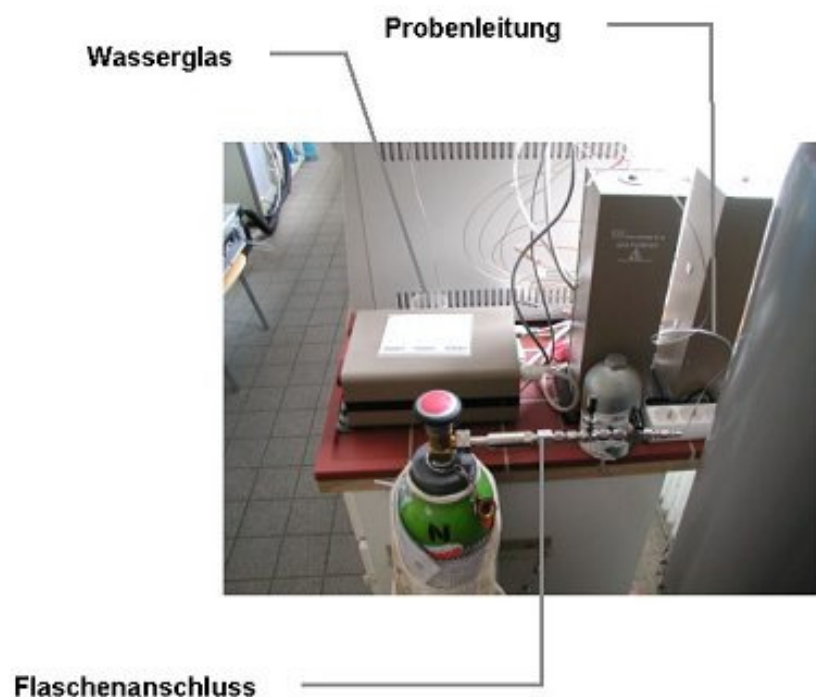
**SPB1-SULFUR**

- Stationäre Phase: Gebunden, Polydimethylsiloxane
- Für die Analytik von Schwefelverbindungen
- Abmessungen: 30 m x 0,32 mm x 4 µm
- Temperaturbereich: -60 °C bis +300 °C

### 3.2.6 Probenaufgabe: Einlässe

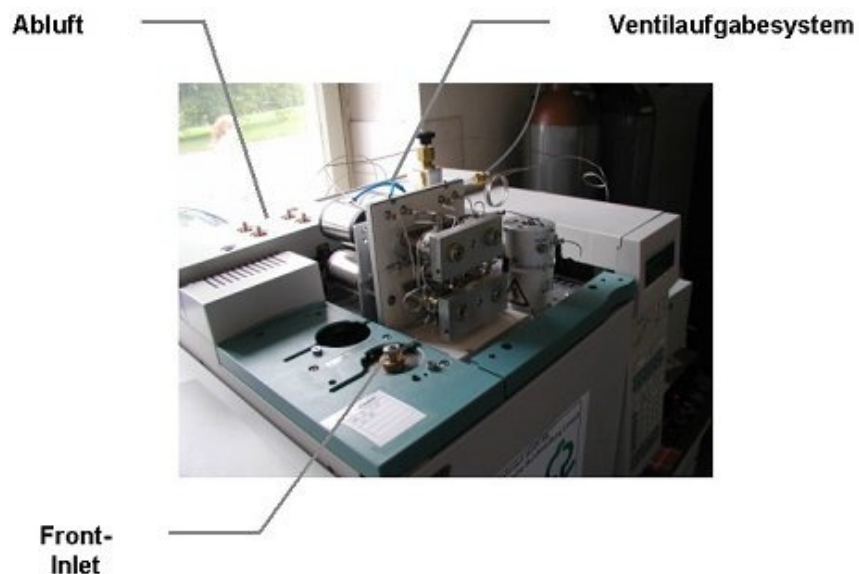
Die Applikation wurde so ausgelegt, dass sowohl gasförmige als auch flüssige Proben oder Flüssiggasproben aufgegeben werden können. Die Ventilbox der Applikation wurde ab Werk mit 1/16“-Edelstahlleitungen versehen, welche fest mit den Probenschleifen verbunden sind. Diese wurden mit entsprechenden Adaptern verschraubt, so dass Probengefäße über ein 6 mm-Klemmringgewinde mit den Zuleitungen verbunden werden können.

Gasförmige Proben werden über die Probenleitung 1 aufgegeben, welche Ventil 1 mit dem Flaschenanschluss des Prüfgases verbindet (siehe Abbildung 27). Am Ausgang der Probenschleife ist eine Rückleitung angebracht, welche in ein Wasserglas ragt. Durch die beim Spülen der Probenschleife resultierenden Bläschen kann die Spülungsintensität mengenmäßig beobachtet und eingestellt werden. Nachdem die Probenleitung ausreichend gespült wurde, wird die Probe über das Ventil 1 auf die Säulen aufgegeben.



**Abbildung 27: Anschlusssystem für gasförmige Proben [7]**

Flüssige Proben werden wie oben beschrieben per GC-Spritze über das Septum des Front-Inlets eingespritzt. Um die Dichtigkeit des Septums zu garantieren, sollte dieses nach 20 bis 30-maliger Benutzung ausgewechselt werden. Abbildung 28 stellt die Draufsicht des Gerätes dar. Dabei ist die Positionierung des Front-Inlets, des Ventilaufgabesystems und der Abluftausgänge zu erkennen.



**Abbildung 28: Draufsicht des GC/MS [7]**

Flüssiggas wird über die Probenleitung 2 aufgegeben, welche das Probengefäß analog zur Probenleitung 1 per 1/16“-Leitung mit Ventil 2 verbindet. Für die Spülung der Probenleitung wird wie bei der Gasabgabe die Probenleitung zunächst durchspült. Um den flüssigen Zustand der Probe zu gewährleisten ist am Ausgang der Probenleitung 2 ein Nadelventil angeschlossen, durch welches der für das Flüssiggas erforderliche Druck aufgebaut werden kann.

### **3.2.7 GC/MS Detektor I: MSD-Leistungsdaten**

Als massenselektiver Detektor kam ein Massenspektrometer vom Typ 5973 N von Agilent Technologies Inc., Palo Alto, USA, zum Einsatz, welches über eine Verschraubung (engl.: transfer line) direkt mit der MSD-seitigen Säule des GC verbunden ist. Die Ionisation der Probe erfolgt per Elektronenstoßionisation, die Trennung der Moleküle erfolgt durch einen Quadrupol [111]. Tabelle 6 gibt einen Überblick über die technischen Daten des Geräts.

**Tabelle 6: Technische Daten des MSD [111]**

|                            |   |
|----------------------------|---|
| Ionisationsmodus:          | EI                                      |
| Ionisationsenergiebereich: | 5 – 241,5 eV                            |
| Ionisationsstrom:          | 0 – 315 $\mu$ A                         |
| Transfer-Line-Temperatur:  | 100 – 350 °C                            |
| Ionenquellentemperatur:    | 150 – 250 °C                            |
| Quadrupol-Temperatur:      | 150 – 250 °C                            |
| Massenfilter:              | Monolithischer hyperbolischer Quadrupol |

|                      |  |
|----------------------|--|
| Massenbereich:       | 1,6 – 800,0 amu  |
| Massenauflösung:     | durch Geräte-Tuning einstellbar                          |
| Massenabweichung:    | < 0,1 amu/48 h   |
| Detektor:            | Elektronenvervielfältiger mit tauschbarem Strom-abnehmer |
| Dynamischer Bereich: | 10 <sup>6</sup>  |
| Scan-Rate:           | 10000 amu/s  |
| SIM-Gruppen:         | 30 Ionen x 50 Gruppen                                    |
| Schreibrate:         | 8000 amu/s   |
| Vakuumpumpe:         | Öldiffusionspumpe  |
| Gesamtfluss:         | 1,5 ml/min   |

**3.2.8 GC/MS Detektor II: HID-Leistungsdaten**

Während GC und MSD über die Software bzw. das GC-Bedienungspanel gesteuert werden, wird der PDHID (engl.: pulsed discharge helium ionisation detector, HID) über eine eigene Controller-Box geregelt. Für den Standardbetrieb gelten die Einstellungen von Abbildung 29. Der PDHID wird über einen Hauptschalter an- und ausgeschaltet, für das Ein- und Ausschalten des Plasmas wird der DISCHARGE-Schalter verwendet. Die Detektortemperatur des PDHID sollte bei 250 °C, das Grundsignal zwischen 0,5 - 1,5 nA liegen. Die Signalhöhe ist abhängig von der Temperatur, der Reinheit des Trägergases sowie von der Stärke des Säulenblutens (siehe Kapitel 2.4.2).

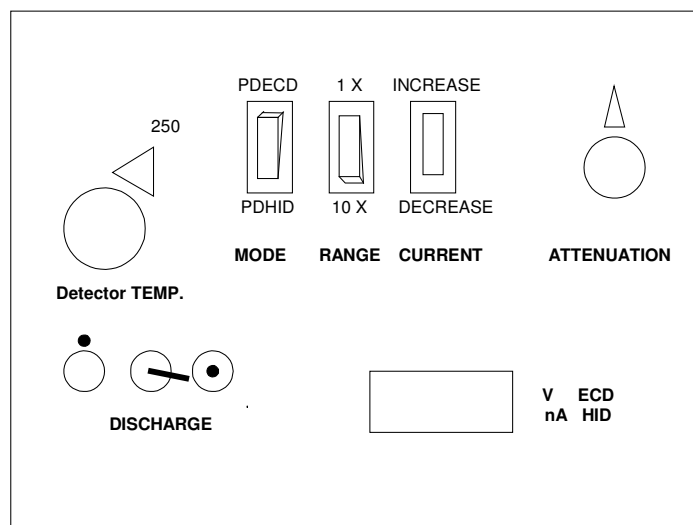


Abbildung 29: Einstellungen am HID-Controller [7]

Neben HID-Betrieb besteht die Möglichkeit der Umstellung des Betriebsmodus auf einen Elektroneneinfangdetektor (engl.: pulsed discharge electron capture detector, PDECD) sowie auf einen Photoionisationsdetektor (engl.: pulsed discharge photoionisation detector, PDPID). Durch einen Wechsel der angebrachten Elektroden und eine Dotierung des Ionisationsgases (Helium) mit Edelgasen wie Argon, Krypton oder Xenon (ca. 3 Vol.-%) kann die Umstellung bewerkstelligt werden. Der PDECD arbeitet nach dem Elektroneneinfangprinzip, weist eine erhöhte Selektivität für elektrophile Substanzen auf und ist damit für halogenierte Verbindungen, Nitrile, Nitrate und konjugierte Carbonyle besonders geeignet. Nahezu unempfindlich zeigt sich der PDECD sich bei reinen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ketonen usw. [90, 102, 112, 113]. Der PDPID-Modus weist sehr hohe Empfindlichkeiten für Aliphate, Aromate und Amine auf [113]. Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die technischen Daten des HID.

**Tabelle 7: Technische Daten des HID [113]:**

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| Empfindlichkeit, 10x Range: | 1,0 V/nA                                  |
| Empfindlichkeit, 1x Range:  | 0,1 V/nA $\pm$ 1 %                        |
| Bereich, 10x:               | 10 nA                                     |
| Bereich, 1x:                | 100 nA                                    |
| Rauschen, 10x:              | 5 fA/ $\sqrt{\text{Hz}}$ , 0,1 - 10 Hz    |
| Rauschen, 1x:               | 20 fA/ $\sqrt{\text{Hz}}$ , 0,1 - 10 Hz   |
| Ansprechzeit:               | 10 ms (10 % $\rightarrow$ 90 %)           |
| Netzversorgung:             | 115/230 V $\sim$ 50&60 Hz, 175 VA         |
| Sicherung:                  | 2 A, zeitverzögert, 5 x 20 mm             |
| Betriebsdruck:              | 0,07 bar (Betrieb), 69 bar (Spitzendruck) |
| Temperatur:                 | max. 400 °C                               |
| Heizleistung (48 V):        | max. 60 W                                 |

### 3.2.9 Referenzanalytik MS

Zur Referenzanalytik kam ein Airsense 500 Massenspektrometer der V&F Analyse- und Messtechnik Ges.m.b.H., Absam, zum Einsatz. Bei dieser Technologie erfolgt die Ladung der Probenmoleküle mittels chemischer Ionisation (CI), wobei die Ionisation der Probe durch Ladungsübertragung von einem Ionisationsgas (Sourcegas) erfolgt, welches zuvor in einer primären Ionenquelle durch Elektronenstoß ionisiert wurde. Im Gegensatz zu anderen Ionisationsverfahren,

welche im Hochvakuum durchgeführt werden, findet die CI bei höheren Drücken statt. Ziel ist es, lediglich solche Energien auf die Probe zu übertragen, die im Bereich der nötigen Ionisation liegen. Der Ionenquelle wird dabei permanent ein Sourcegas im Überschuss zugeführt (Quecksilber, Krypton 4.0, Xenon 4.8). Das Verhältnis an Sourcegas zur Probenmasse beträgt dabei ca.  $10^4:1$  [107, 108].

Da die Sourcegasionen sich gegenseitig abstoßen würden, werden sie in einem ersten Oktopol, welcher aus acht Rundstäben aufgebaut ist und analog zum Quadrupol funktioniert, durch Hochfrequenzfelder (HF) gebündelt. Im zweiten Oktopol treffen Source- und Probengasstrom aufeinander, wobei die Sourcegasionen ihre Ladung durch Stoßionisation auf die Probenmoleküle übertragen. Auch hier bündeln HF-Felder den Ionenstrahl. Die Trennung der Ionen erfolgt anschließend im Quadrupol-Massenfilter [108].

Steuerung und Datenauswertung erfolgen über einen angeschlossenen PC mit der Software SCP-SIMS Control Program. Bei der chemischen Ionisation kommen je nach gewünschtem Ionisationslevel Hg, Kr und Xe als Ionisierungsgase, als Trägergas kommt Stickstoff 5.0 zum Einsatz. Für die Einstellung der nötigen Umgebungsbedingungen sorgen eine Membran-Vorpumpe sowie eine Turbo-Molekularpumpe (Hochvakuum bei  $10^{-4}$  mbar) [107].

Weitere Bestandteile des MS sind HF-Generatoren sowie Schnittstellen zum PC, über den sowohl die Gerätesteuerung als auch Datenerfassung und -auswertung erfolgen. Am Gehäuse des MS befinden sich sieben Eingänge, über die mittels Schnellkupplungen die Gasversorgung mit Inertgas ( $N_2$ , Grundlinie, Spülung), mit Calgas (Kalibrierung) sowie mit Probegas erfolgen kann. Tabelle 8 und Tabelle 9 geben eine Übersicht über die Hardware und Betriebsparameter des Airsense 500.

**Tabelle 8: Hardwarebasis des Airsense 500 [108]**

- Geregelter Messeinlass (200 mbar – 5 bar)
- Gaseinlassventilblock für 1x Inertgas, 5x Kalibrier gases, 1x Messgas, beheizt mit gesintertem Edelstahlfilter
- Quellgaseinlass mit 3 Ionisator gases (Quecksilber, Krypton 4.0, Xenon 4.8)
- Niederenergie-Ionenquelle, temperaturstabilisiert
- Quadrupol-Massenspektrometer, Massenbereich 0 – 500 amu
- Channeltron-Teilchendetektor mit hoher Zählrate
- Ölfreies Vakuumsystem aus Membran- und Turbomolekularpumpe
- Messgaspumpe MVP 002 mit austauschbarer Membrane [108]

**Tabelle 9: Leistungsdaten des V&F Airsense 500 [108]**

|                        |  |
|------------------------|--|
| Massenbereich:         | 0 – 500 amu  |
| Massenauflösung        | mind. 1 amu über gesamten Massenbereich  |
| Messzeit:              | 20 – 6500 ms   |
| Messbereich:           | 5 ppb für luftfremde Stoffe (Benzol) bis in den oberen %-Bereich für Permanentgase |
| Ansprechzeit:          | T90 < 100 ms für das gesamte System bei 1 ppm Benzol                               |
| Abklingzeit:           | T90 < 200 ms für das gesamte System bei 1 ppm Benzol                               |
| Dynamik:               | $10^3$ – $10^4$ , gasartabhängig   |
| Linearität:            | 3 – 4 Größenordnungen, Abweichung  |
| Drift (Konzentration): | < $\pm 5$ % über 12 h bei 1 ppm Benzol   |
| Drift (Massenzahl)     | < $\pm 0,1$ amu über 40 Betriebsstunden bei 1 ppm Benzol                           |
| Kalibrierzeit:         | typisch 120 – 240 s bei 10 Komponenten   |
| Spannungsversorgung:   | 220 V / 50 Hz, max. 1200 W   |
| Umgebungstemperatur:   | 20 °C – 40 °C, max. Abweichung 1 K/h   |
| Feuchtigkeit:          | 80 % maximal, nicht kondensierend  |
| Abmessungen            | 590 mm x 120 mm x 610 mm (B x H x T)   |
| Masse:                 | 95 kg  |

### 3.3 Methodenentwicklung

#### 3.3.1 Hauptanalytik (GC/MS)

Die primäre Aufgabe nach der Inbetriebnahme des GC/MS war die Erstellung und Optimierung von Messmethoden zur Erfassung der in Abbildung 3 dargestellten qualitätsrelevanten Substanzen für CO<sub>2</sub>. Unter einer Methode versteht man dabei die gesammelten Einstellungen der möglichen Betriebsparameter eines Versuchslaufes, wie z.B. Temperaturen, Gasflüsse oder Zielmassen, welche über die MS ChemStation eingestellt und gespeichert werden können. Hierzu wurden die in Anhang A aufgeführten Kalibriersubstanzen der Linde AG, Unterschleißheim, bezogen, welche aufgrund möglicher chemischer Wechselwirkungen in neun einzelne Druckbehälter (Kalibriergasflaschen) aufgeteilt geliefert wurden.

#### Kalibriersubstanzen

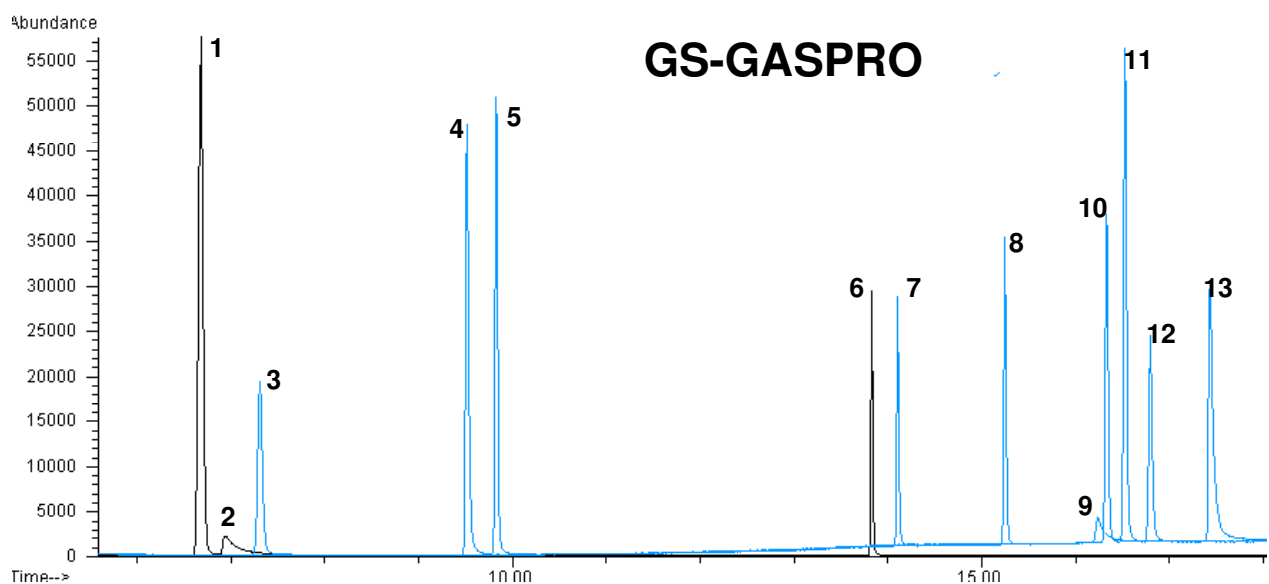
Zur Methodenentwicklung und anschließenden Kalibrierung der Applikation auf die Substanzen, welche für eine Qualitätsbeurteilung von CO<sub>2</sub> erfasst werden müssen, wurden bei der Linde AG verschiedene Prüfgasmischungen in Auftrag gegeben [38, 114, 115]. Die jeweilige Konzentration der Kalibriergase sollte in etwa das 1000-fache der geforderten Nachweisgrenzen betragen. Durch den Einbau von Probeschleifen unterschiedlichen Volumens sowie die Einstellung von Splits (bis zu 1:100) können Probenkonzentrationen vom 10 bis 200-fachen Wert der Nachweisgrenzen aufgegeben werden. Die einzelnen Konzentrationswerte bilden die Grundlage für die Kalibrierung.

Aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Eigenschaften war es nicht möglich, alle Substanzen in einer Flasche zu mischen, da dies zu Reaktionen der Stoffe untereinander führen würde, was eine Veränderung ihrer ausgewiesenen Kalibrierkonzentration zur Folge hätte. Daher wurden die Substanzen in den in Anhang A aufgeführten Kalibriergasflaschen geliefert. Die Substanzen lagen dabei in ihren jeweiligen Konzentrationen, sofern nicht anders deklariert, in Stickstoff (N<sub>2</sub>) gelöst vor. Aufgelistet sind der Inhalt, die bestellte Konzentration (Soll), die gelieferte Konzentration (Ist), der relative Messfehler ( $\gamma$ ), die Siedetemperatur (T<sub>S</sub>), die Massenzahl (M) und die Nachweisgrenze (NWG)



### 3.3.1.1 Methodenentwicklung GC/MS: MSD-seitig

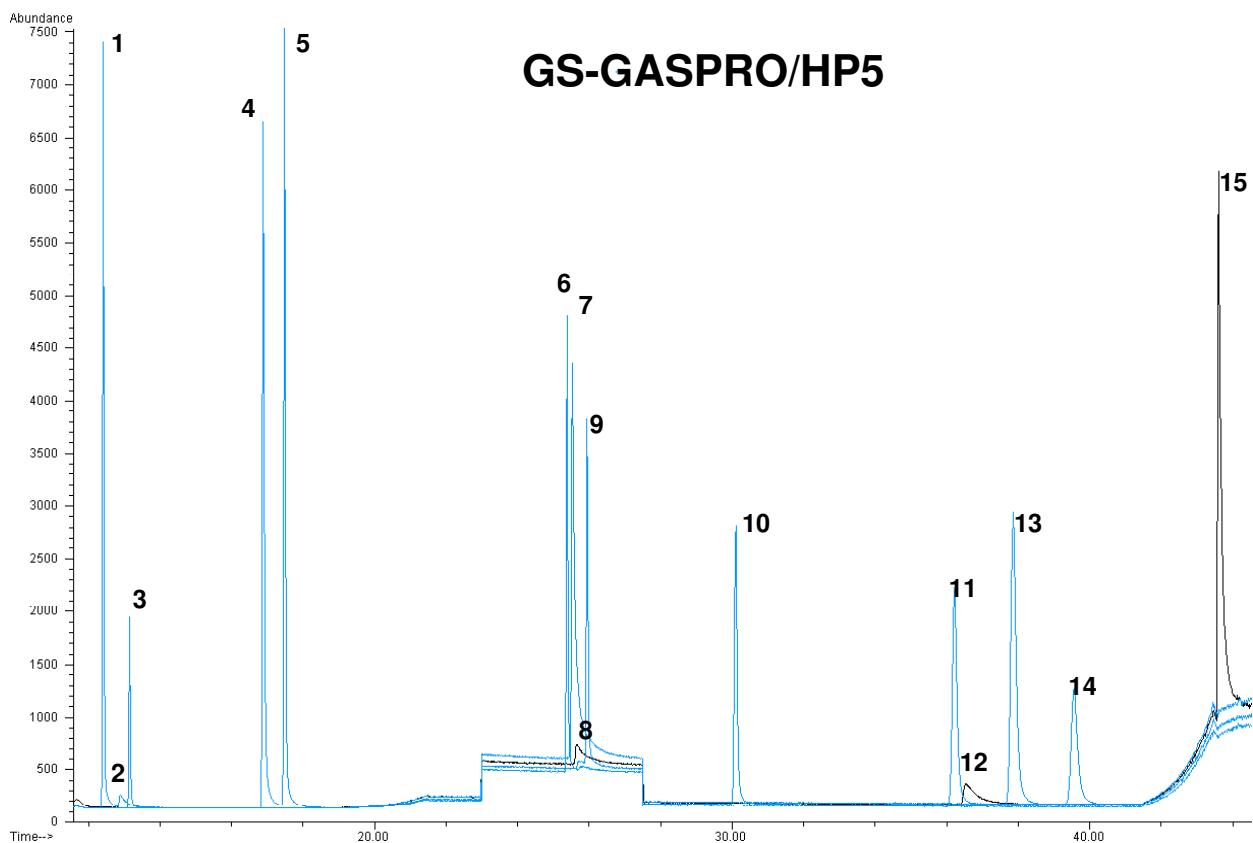
Die Inhalte der einzelnen Kalibriergasflaschen wurden in der Folge über die MSD- und HID-seitigen Säulen aufgegeben, um einen Überblick über die Trennbarkeit der Substanzen auf der jeweiligen Säule zu erhalten. Ziel war zunächst die Darstellung jeder einzelnen Substanz. Die Identifikation erfolgte über den Vergleich der Retentionszeiten bzw. durch die Erfassung der resultierenden Massenspektren auf der MSD-Seite. Dazu wurden zunächst im Scan-Modus die Massenspektren aller Substanzen aufgenommen. Daraus wurden Zielmassen abgeleitet, welche überproportional vorlagen. Die Zielmassen wurden in einer weiteren Methode für die Versuche im SIM-Modus gespeichert, wodurch sich eine Erhöhung der Empfindlichkeit sowie eine Ausblendung des Lösungsmittelpeaks ( $N_2$ , SL) ergaben. Parameter wie Temperatur und Trägergasfluss wurden so angepasst, dass alle gewünschten Substanzen innerhalb eines Versuchslaufs von der Säule zum Detektor eluierten. Durch Überlagerung der Einzelchromatogramme konnte die Trennbarkeit der Substanzen innerhalb einer Methode deutlich gemacht werden. Die Einstellungen der Methodenparameter sind in Anhang E und Anhang F dargestellt.



**Abbildung 30: Überlagerungschromatogramm der GS-GASPRO-Säule**

Erste Trennversuche wurden mit der GS-GASPRO-Säule nach der Methode MSD\_Caltest09.M durchgeführt. Das Gesamtchromatogramm ist in Abbildung 30 dargestellt. Man erkennt: 1 COS, 2  $H_2S$ , 3 Propan, 4 i-Butan, 5 n-Butan, 6 DMS, 7 Benzol, 8 Toluol, 9 Aceton, 10 o-Xylol, 11 m-/p-Xylol, 12 Ethylbenzol, 13 Ethylacetat.

Zunächst fällt auf, dass niedrigere Kohlenwasserstoffe ab  $C_3$  sowie Aromaten gut getrennt vorliegen. Methan und Ethan konnten nicht getrennt werden und wurden zusammen mit dem Lösungsmittelpeak ausgeblendet. Ebenso stellten Ammoniak, Acetaldehyd sowie die Alkohole ein Problem dar, die durch keine Anpassung der Methode von der Säule getrennt werden konnten und im Lösungsmittelpeak vermutet wurden. Als weiterhin schlecht trennbar erwiesen sich Aceton (9) und o-Xylol (10), die jedoch durch geeignete Wahl der Zielmassen zwar ungetrennt, jedoch unabhängig voneinander detektiert werden konnten. Als ebenfalls untrennbar erwiesen sich die Isomere p-Xylol und m-Xylol. Insgesamt wurde die Trennleistung der Säule für die vorliegende Anwendung als mangelhaft bewertet. MSD-seitig wurde durch die Anbringung einer zweiten, in Reihe geschalteten Säule versucht, die nicht darstellbaren Substanzen zunächst auf der HID-Seite zu isolieren.

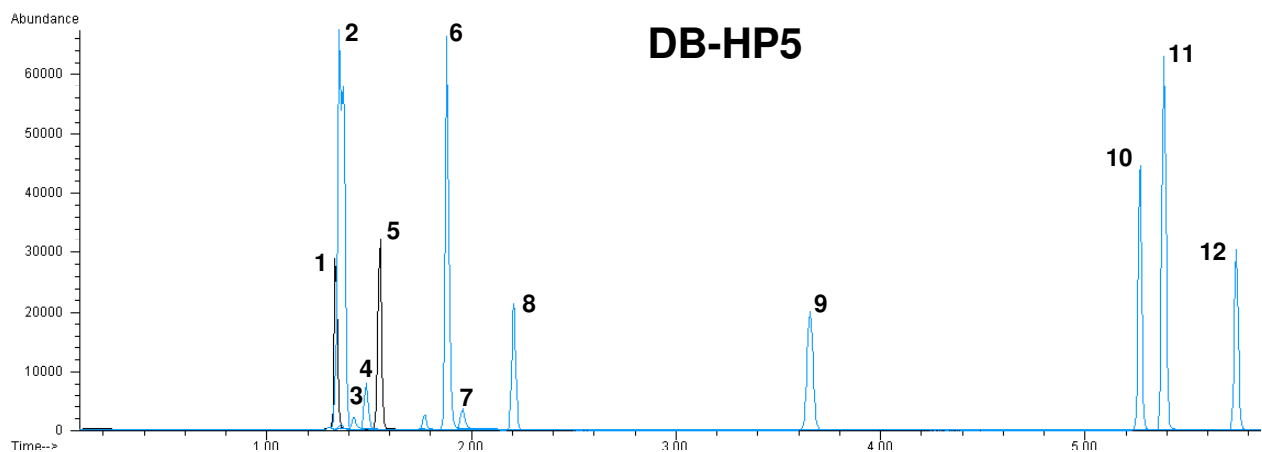


**Abbildung 31: Überlagerungschromatogramm der GS-GASPRO/HP-5-Säulenkombination**

Durch die Kombination der GS-GASPRO mit einer HP5-Säule konnte eine Erweiterung des Trenneffekts erreicht werden. Abbildung 31 zeigt das zugehörige Überlagerungschromatogramm. Man erkennt: 1 COS, 2  $H_2S$ , 3 Propan, 4 i-Butan,

5 n-Butan, 6 DMS, 7 NH<sub>3</sub>, 8 Acetaldehyd, 9 Benzol, 10 Toluol, 11 o-Xylol, 12 Aceton, 13 m-/p-Xylol, 14 Ethylbenzol, 15 Ethylacetat (Methode MSD\_Caltest11.M).

Die zuvor schon gute Trennung der Kohlenwasserstoffe konnte um die Isolierung von Acetaldehyd und Ammoniak erweitert werden. Durch den zusätzlichen Säulenweg resultierte jedoch eine Verlängerung der Gesamtmethode, welche mit nunmehr über 40 min kein schnelles und effizientes Arbeiten zuließ. Zudem lagen aufgrund der langen Verweildauer auf der Säule die Responsewerte für H<sub>2</sub>S (2) und Acetaldehyd (8) zu niedrig, wodurch die geforderten Nachweisgrenzen für diese Stoffe nicht hätten eingehalten werden können. Weiterhin blieb das Problem der Alkohole, die weder MSD- noch HID-seitig dargestellt werden konnten. Um die Anteile der beiden Säulen an der Gesamttrennleistung abschätzen zu können, wurde die GS-GASPRO-Säule entfernt, und die Versuchsläufe wurden allein auf der HP5 wiederholt.

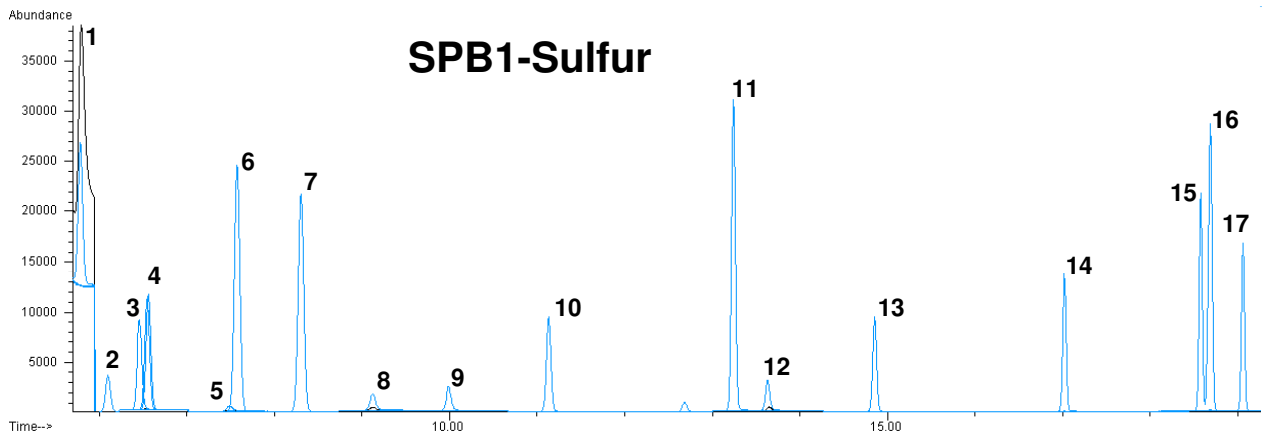


**Abbildung 32: Überlagerungschromatogramm der HP-5-Säule**

Die Versuche mit der HP5-Säule erwiesen sich ebenfalls als ungenügende Lösung der gestellten Trennungsaufgaben (Abbildung 32). Man erkennt: 1 COS, H<sub>2</sub>S, 2 Methan, Ethan, Propan, i-/n-Butan, Methanol, Acetaldehyd, 3 Ethanol, 4 Aceton, 5 DMS, 6 Ethylacetat, 7 Butanol, 8 Benzol, 9 Toluol, 10 o-Xylol, 11 m-/p-Xylol, 12 Ethylbenzol (Methode: MSD\_HID.M).

Zwar resultierte die Verkürzung des Säulenwegs in einer drastischen Senkung der Analysendauer, nach 6 min wurde Ethylbenzol als letzte Substanz von der Säule eluiert, jedoch zeigte sich auch eine deutliche Verschlechterung der Trennleistung. Nicht nur lagen H<sub>2</sub>S und COS (1) nicht mehr als Einzelpeaks vor, sondern auch Methan, Ethan, Propan, iso- und n-Butan sowie Methanol und Acetaldehyd lagen als Mischpeak (2) vor. Auch zeigten sich bei einer Einzelbetrachtung der Massen die

Responsewerte für Acetaldehyd, H<sub>2</sub>S und die Alkohole als unzureichend niedrig, wodurch die geforderten Nachweisgrenzen mit der vorliegenden Methoden- und Säulenkombination nicht eingehalten werden konnten. Aufgrund der bisherigen unzureichenden Trennungsergebnisse wurde MSD-seitig auf eine SPB1-Sulfur-Säule gewechselt.



**Abbildung 33: Überlagerungschromatogramm der SPB1-Sulfur-Säule**

Abbildung 33 zeigt das Überlagerungschromatogramm der SPB-1 Sulfur-Säule. Man erkennt: 1 NH<sub>3</sub>, Ethan, 2 H<sub>2</sub>S, 3 SO<sub>2</sub>, 4 COS, Propan, 5 Acetaldehyd, Methanol, 6 i-Butan, 7 n-Butan, 8 Ethanol, 9 Aceton, 10 DMS, 11 Ethylacetat, 12 Butanol, 13 Benzol, 14 Toluol, 15 o-Xylol, 16 m-/p-Xylol, 17 Ethylbenzol (Methode: MSD\_HID\_SPB1.M).

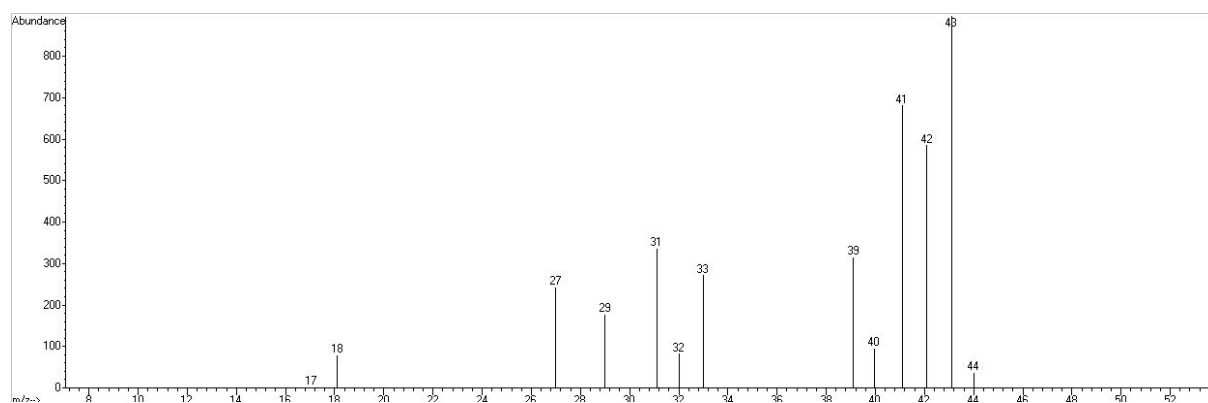
Ausgehend vom Problem der schlechten Auftrennung der Schwefelkomponenten brachte der damit verbundene Wechsel zu einer SPB1-Sulfur-Säule eine weitgehende Lösung der MSD-seitigen Trennungsprobleme. Zum einen konnten dadurch nun die Schwefelkomponenten H<sub>2</sub>S (2), SO<sub>2</sub> (3) und DMS (10) isoliert dargestellt werden, zum anderen erhöhten sich auch die zugehörigen Responsewerte, so dass sich die geforderten Nachweisgrenzen nicht mehr als unmöglich darstellten. Auch die Alkohole, ebenso wie die Kohlenwasserstoffe und Aromaten, konnten von der Säule eluiert werden, wodurch sich nun alle benötigten Substanzen innerhalb eines Versuchslaufes darstellen ließen.

Überlagerungsprobleme blieben bei Ammoniak und Ethan sowie bei den Stoffpaaren Acetaldehyd/Methanol und COS/Propan. Diese Probleme konnten in der anschließenden Kalibrierung durch eine getrennte Zuordnung der substanzspezifischen Zielmassen kompensiert werden. Weiterhin stellte sich parallel dazu heraus, dass sowohl Ethan als auch Propan und COS auf der HID-Seite

detektiert werden können, so dass dadurch eine entsprechende nachträgliche Korrektur eventuell überlappender MSD-seitiger Peaks ermöglicht wird.

### Zielmassenzuordnung am MSD

Durch Analyse der Massenspektren konnten für jede Substanz spezifische, in hohem Anteil auftretende Massen identifiziert werden. Abbildung 34 zeigt exemplarisch das resultierende Massenspektrum für Butanol. Daraus wird ersichtlich, dass in erster Linie Fragmente der Masse 43 detektiert werden (Hauptmasse). Weiterhin zeigen sich die Massen 42 und 41 als mit hoher relativer Häufigkeit (Nebenmassen), welche als Zielmassen in die Methode übertragen werden.



**Abbildung 34: Massenspektrum von Butanol**

Die Auswahl bezüglich Art und Menge der Zielmassen ist willkürlich, doch sollte beachtet werden, dass eine kleine Anzahl an Zielmassen eine größere Anzahl an Messzyklen pro Zeiteinheit erlaubt, wodurch die Genauigkeit der Messung steigt. Dem entgegen steht die Tatsache, dass mehrere Zielmassen kumuliert ein höheres Gesamtsignal ergeben, wodurch sich eine höhere Empfindlichkeit ergibt. Um einen Kompromiss zwischen Genauigkeit und Empfindlichkeit zu finden, wurden die relevanten Haupt- und Nebenmassen der Einzelsubstanzen ermittelt, nach steigenden Retentionszeiten geordnet und in Tabelle 10 aufgelistet. Die Untersuchung ergab 16 unterschiedliche Haupt- und Nebenmassen.

Da die einzelnen Massen oft nur zu einem bestimmten Zeitpunkt der Messung benötigt werden, war es die Aufgabe, innerhalb der Methode SIM-Gruppen zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit einzurichten, in denen für jeden Zeitpunkt eines Versuchslaufes festgelegt wird, welche Zielmassen vom MSD erfasst werden sollen. Auf diese Weise konnten die 16 notwendigen Massen in Gruppen von

maximal 4 Zielmassen aufgeteilt werden, mit denen die innerhalb der entsprechenden Zeitspanne auftretenden Substanzen quantifiziert werden können.

Beginn und Ende der einzelnen SIM-Gruppen wurden zunächst überall dort gesetzt, wo die Retentionszeitdifferenz zwischen zwei Peaks größer als 0,2 min war. Anschließend wurden SIM-Gruppen mit gleichen Zielmassen zusammengefasst. Die resultierenden SIM-Gruppen sind in Tabelle 10 dargestellt.

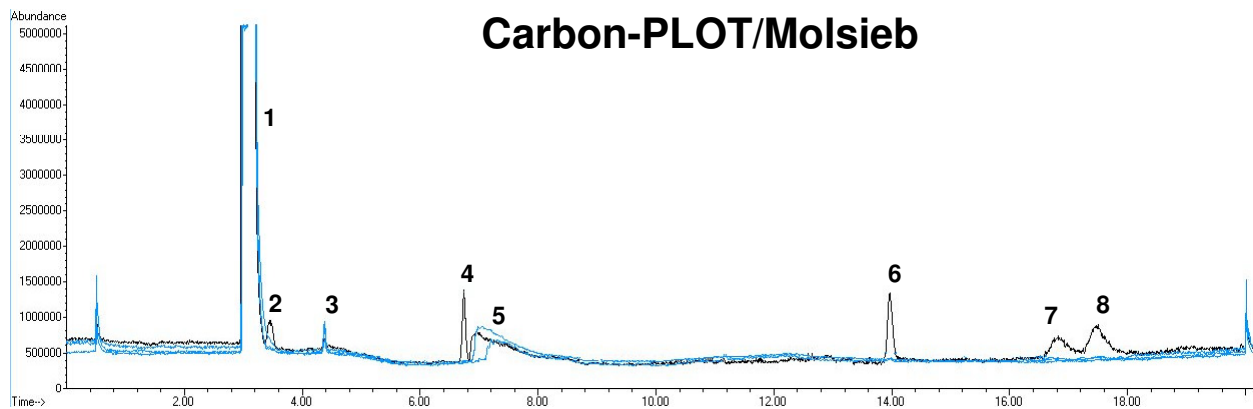
**Tabelle 10: SIM-Gruppen der Methode MSD\_HID\_SPB1.M**

| SIMG | Startzeit | Calgas | Stoff            | Masse | Alternativ | Zielmassen  | Ret.-Zeit | Ret.-Diff. | Endzeit |
|------|-----------|--------|------------------|-------|------------|-------------|-----------|------------|---------|
| 1    | 5,61      | C4     | NO <sub>2</sub>  | 30    | ---        | 17,28,30    | 5,57      | ---        | 5,95    |
|      |           | C9     | Ethan            | 28    | 27,29,30   |             | 5,77      | 0,20       |         |
|      |           | C3     | NH <sub>3</sub>  | 17    | 16         |             | 5,79      | 0,02       |         |
| 2    | 5,95      | C6     | H <sub>2</sub> S | 34    | 32,33      | 34          | 6,10      | 0,31       | 6,23    |
| 3    | 6,23      | C9     | Propan           | 29    | 28,43,44   | 29,48,60    | 6,35      | 0,25       | 7,01    |
|      |           | C5     | SO <sub>2</sub>  | 48    | ---        |             | 6,48      | 0,13       |         |
|      |           | C6     | COS              | 60    | ---        |             | 6,55      | 0,07       |         |
| 4    | 7,01      | C9     | i-Butan          | 43    | 41,42      | 31,43       | 7,46      | 0,91       | 8,74    |
|      |           | C8     | Acetaldehyd      | 43    | ---        |             | 7,51      | 0,05       |         |
|      |           | C7     | Methanol         | 31    | 29,32      |             | 7,51      | 0,00       |         |
|      |           | C9     | n-Butan          | 43    | 41         |             | 8,32      | 0,81       |         |
| 5    | 8,74      | C7     | Ethanol          | 31    | 45, 46     | 31,43,45,46 | 9,15      | 0,83       | 10,67   |
|      |           | C8     | Aceton           | 43    | ---        |             | 10,01     | 0,86       |         |
| 6    | 10,67     | C6     | DMS              | 62    | 45,47,61   | 43,62       | 11,33     | 1,32       | 13,00   |
|      |           | C8     | Ethylacetat      | 43    | ---        |             | 13,25     | 1,92       |         |
| 7    | 13,00     | C7     | Butanol          | 43    | 41,42      | 41,42,43    | 13,66     | 0,41       | 14,26   |
| 8    | 14,26     | C9     | Benzol           | 78    | ---        | 78,91       | 14,86     | 1,20       | 20,13   |
|      |           | C9     | Toluol           | 91    | 92         |             | 17,02     | 2,16       |         |
|      |           | C9     | Ethylbenzol      | 91    | 106        |             | 18,58     | 1,56       |         |
|      |           | C9     | m-/p-Xylol       | 91    | 106        |             | 18,68     | 0,10       |         |
|      |           | C9     | o-Xylol          | 91    | 106        |             | 19,06     | 0,38       |         |

### 3.3.1.2 Methodenentwicklung GC/MS: HID-seitig

Die Entwicklung der Methode für die HID-seitige Säulenschaltung hatte die Erarbeitung einer Methode zur Trennung und Darstellung möglichst vieler der gesuchten Komponenten zum Ziel. Zunächst sollte durch eine Säulenschaltung eine Abtrennung von CO<sub>2</sub> und Wasser aus der Probe erfolgen (Vortrennung), in einem zweiten Schritt sollten die übrigen Permanentgase einzeln aufgetrennt werden. Hierzu war eine Bestimmung des geeigneten Schaltzeitpunktes zur Festlegung der Reihenfolge der Säulen notwendig (s. Kap. 3.2.3). Zur Bestimmung des optimalen Schaltzeitpunktes wurden jeweils ein Vorlauf und ein Hauptlauf als paarweise Versuche durchgeführt. Dabei wird im Vorlauf der Zeitpunkt  $t_s$  der Säulenschaltung auf 0,5 min nach der Probeaufgabe gesetzt. Damit wird sichergestellt, dass die

komplette Probe nur die Carbon-PLOT-Säule durchläuft, wodurch im Chromatogramm der Zustand der Probe nach der Vortrennung ablesbar wird. Die Einstellungen der Versuchsparameter sind in Anhang G abgebildet.

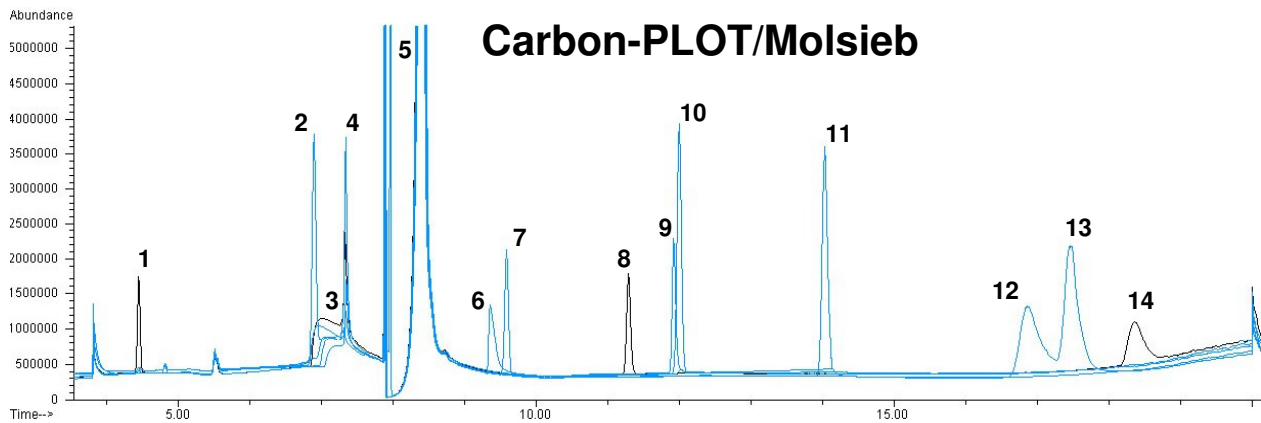


**Abbildung 35: Überlagerungschromatogramm der HID-Säulenschaltung,  $T_s = 0,5$  min**

Abbildung 35 zeigt das Ergebnis eines Vorlaufs, in dem die vortrennende Wirkung der Carbon-PLOT-Säule deutlich wird. Man erkennt: 1 Summenpeak der ungetrennten Permanentgase, 2 Methan, 3 CO<sub>2</sub>, 4 Ethan, 5 H<sub>2</sub>O, 6 Propan, 7 i-Butan, 8 n-Butan.

Im Vorlauf zeigt sich, dass Kohlenwasserstoffe > C1 (Ethan, Propan) bereits durch die Carbon-PLOT-Säule getrennt werden können. Weiterhin werden von einem großen Sammelpeak, der in erster Linie Permanentgase und sonstige Spurenkomponenten enthält, CO<sub>2</sub> und Wasser, welches durch sein charakteristisches Tailing auffällt, abgetrennt und erreichen in dieser Reihenfolge den Detektor.

Aus dem Vorlauf wird deutlich, dass der Zeitpunkt für die Säulenschaltung im Hauptversuch zwischen 3,6 und 4,3 min nach Beginn des Laufes liegen muss. Damit wird gewährleistet, dass zwar die ungetrennten Permanentgase, nicht jedoch CO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O die nachgeschaltete Molsieb-Säule erreichen. Nach mehreren vergleichenden Versuchen wurde der Schaltzeitpunkt  $t_s = 3,8$  min gewählt und in die Methode eingetragen.



**Abbildung 36: Überlagerungschromatogramm der HID-Säulenschaltung,  $T_S = 3,8$  min**

Abbildung 36 zeigt das Überlagerungsdiagramm der Hauptversuche. Man erkennt: 1  $\text{CO}_2$ , 2 Ethan, 3  $\text{H}_2\text{O}$ , 4  $\text{O}_2$ , 5  $\text{N}_2$ , 6  $\text{NO}$ , 7  $\text{CH}_4$ , 8  $\text{COS}$ , 9  $\text{SO}_2$ , 10  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ , 11 Propan, 12 i-Butan, 13 n-Butan, 14 DMS.

Im Hauptversuch wurde nun überprüft, in wie weit die enthaltenen Spurengase durch die Molsieb-Säule aufgetrennt und dargestellt werden konnten. Der Sammelpeak aus Spuren- und Permanentgasen aus dem Vorlauf ist verschwunden, die enthaltenen Reinsubstanzen liegen nun als Einzelpeaks vor. Aus der Säulenspezifikation wird deutlich, dass es sich hierbei um Sauerstoff (4), Stickstoff (5),  $\text{NO}$  (6),  $\text{CH}_4$  (7) sowie  $\text{SO}_2$  (9) handelt. Dabei fällt auf, dass Sauerstoff und Stickstoff trotz des längeren Weges (2x Carbon-PLOT + 1x Molsieb) Substanzen wie  $\text{COS}$  (8) oder Propan (11) ein- bzw. überholen und noch vor diesen am Detektor ankommen. Sehr gut zu erkennen ist der Schaltpeak bei 3,8 min, welcher aufgrund eines Druckstoßes bei der Schaltung vom Detektor aufgezeichnet wird. Es folgen  $\text{CO}_2$  (1), Ethan (2) und  $\text{H}_2\text{O}$  (3), auf dessen Tailing sich Ethan und  $\text{O}_2$  wiederfinden.

Da bei der vorliegenden Methodenentwicklung eine relativ große Anzahl sehr unterschiedlicher Substanzen mit möglichst einer Methode getrennt werden sollen und jede Änderung eines Versuchsparameters unterschiedliche Konsequenzen für das Trennungsverhalten bewirkt, mussten bei der Methodenentwicklung gewisse Suboptima in Kauf genommen werden, um die Inbetriebnahme in einer sinnvollen Zeitspanne bewerkstelligen zu können. So wurde bei der Integration der auf dem Wassertailing befindlichen Peaks von  $\text{O}_2$  und Ethan auf manuelle Integration zurückgegriffen, um eine Flächenbestimmung durchzuführen.

Weiterhin konnte bei der vorliegenden Methode keine Trennung von  $\text{CO}$  und  $\text{NO}_2$  (10) erreicht werden.  $\text{NO}_2$  ergab obendrein trotz der Kalibrierkonzentration von



ca. 1000 ppm nur sehr niedrige Responsewerte, wodurch die geforderte Nachweisgrenze von 2,5 ppm nicht eingehalten werden konnte. Dies konnte durch die gute Trennung und Darstellung von NO kompensiert werden, welches wie NO<sub>2</sub> als Indikatursubstanz einer Herkunft des CO<sub>2</sub> aus Verbrennungsprozessen fungiert. Kann NO nachgewiesen werden, so muss bei Anwesenheit von O<sub>2</sub> aufgrund von Oxidationsvorgängen auch von NO<sub>2</sub> im Gasgemisch ausgegangen werden, weshalb NO hierbei als Indikator ausreicht [128]. In jedem Fall wäre CO<sub>2</sub> bei einem Vorhandensein von NO und/oder NO<sub>2</sub> nicht mehr im Lebensmittelbereich einsetzbar.

Wichtig war bei der Methodenentwicklung die Darstellung und Identifikation der fehlenden Substanzen, welche MSD-seitig nicht getrennt erfasst werden konnten: Ethan (2), H<sub>2</sub>O (3), O<sub>2</sub> (4), N<sub>2</sub> (5), NO (6), CH<sub>4</sub> (7) sowie CO (10). Weiterhin wurden COS (8), SO<sub>2</sub> (9), Propan (11), i-Butan (12), n-Butan (13) und DMS (14) sowohl HID- als auch MSD-seitig getrennt dargestellt. Die vorliegende Methode lag sowohl von der Laufzeit als auch vom Temperaturprogramm im Bereich der Methode MSD\_SPB1.M auf Seiten des Massenspektrometers. So konnte durch letzte Anpassungen in den Versuchsparametern und einer daraus ermöglichten Zusammenführung der MSD- und der HID-seitigen Methode eine Gesamtmethode (MSD\_HID\_SPB1.M) erstellt werden, welche es nun erlaubt, alle geforderten Spurenkomponenten in CO<sub>2</sub> innerhalb eines Versuchslaufes von 20 min zu erfassen. Dadurch wird eine schnelle und effiziente Analyse des Probenaufkommens gewährleistet. Tabelle 11 zeigt die Einstellungen der Methode:

**Tabelle 11: Einstellungen der Methode MSD\_HID\_SPB1.M**

|                               |                   |                  |                             |                   |                  |
|-------------------------------|-------------------|------------------|-----------------------------|-------------------|------------------|
| <b>Name:</b> MSD_HID_SPB1.M   |                   |                  | <b>Säule:</b> SPB1-Sulfur   |                   |                  |
| <b>Laufzeit:</b> 20,13 min    |                   |                  | <b>Split:</b> 1:5           |                   |                  |
| <b>Solvent Delay:</b> --- min |                   |                  | <b>Modus:</b> SIM           |                   |                  |
| <b>Temperaturprofil:</b>      |                   |                  | <b>Flussprofil: MSD</b>     |                   |                  |
| <b>Rampe</b>                  | <b>Temperatur</b> | <b>Haltezeit</b> | <b>Rampe</b>                | <b>Temperatur</b> | <b>Haltezeit</b> |
| <b>[°C/min]</b>               | <b>[°C]</b>       | <b>[min]</b>     | <b>[ml/min<sup>2</sup>]</b> | <b>[ml/min]</b>   | <b>[min]</b>     |
|                               | 40                | 3,80             |                             | 1,3               | 8,50             |
| 30,0                          | 80                | 5,00             | 30,0                        | 2,0               | 11,63            |
| 20,0                          | 260               | 10,00            |                             |                   |                  |
|                               |                   |                  |                             |                   |                  |
| <b>Ventilschaltung:</b>       |                   |                  | <b>Flussprofil: HID</b>     |                   |                  |
| <b>Zeit</b>                   | <b>Ventil</b>     | <b>Zustand</b>   | <b>Rampe</b>                | <b>Temperatur</b> | <b>Haltezeit</b> |
| <b>[min]</b>                  | <b>[Nr.]</b>      | <b>[An/Aus]</b>  | <b>[ml/min<sup>2</sup>]</b> | <b>[ml/min]</b>   | <b>[min]</b>     |
| 0,02                          | 1                 | An               |                             | 3,0               | 3,80             |
| 3,80                          | 3                 | An               | 30,0                        | 5,0               | 16,33            |
| 20,00                         | 1                 | Aus              |                             |                   |                  |
| 20,00                         | 3                 | Aus              |                             |                   |                  |

Durch die Erstellung der Gesamtmethode konnten nun fast alle geforderten qualitätsrelevanten Substanzen in CO<sub>2</sub> ermittelt und, nach entsprechender Kalibrierung, quantifiziert werden. Die Kalibrierung erfolgte als Einpunkt-Kalibrierung durch eine Dreifachbestimmung aller vorliegenden Kalibriergasflaschen und die Übertragung der Soll-Konzentrationen mit den korrespondierenden Responsewerten in die Methode. Die Kalibrierung wurde in der Folgezeit in regelmäßigen Abständen wiederholt, um ein etwaiges Driften der Responsewerte zu dokumentieren (s. Anhang G).

### **3.3.2 Überprüfung der geforderten Nachweisgrenzen**

Bei der Planung und Auslegung der Analytik wurden verschiedene Spezifikationen für CO<sub>2</sub> unterschiedlicher Herkunft verglichen und daraus Anforderungen ermittelt, die von der Analytik als Leistungsparameter für vollständige und genaue Analysen gefordert wurden. Da die meisten Spezifikationen firmenspezifisch und somit in ihrer Grenzwertsetzung meist unbegründet waren, wurden aus den vorliegenden Spezifikationen Minimalkonzentrationen hergeleitet, welche die Grundlage für die späteren Nachweisgrenzen der Analytik bildeten. Die geforderten Nachweisgrenzen sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Detektoren weisen nahe ihrer Nachweisgrenze kein lineares Verhalten mehr auf. Dies ist durch das Messprinzip selbst, die hohen relativen Schwankungen der geringen Probenmengen sowie durch wachsende Einflüssen von schwankenden Umgebungsparametern (Temperatur, Druck, Feuchte usw.) begründet. Durch den Einsatz einer linearen Kalibriergerade wächst der relative Messfehler  $\gamma$  im unteren Bereich verminderter Linearität. Messwerte in diesem Bereich können sehr wohl erfasst werden, unterliegen jedoch einer steigenden Ungenauigkeit. Der absolute Fehler bleibt dabei aufgrund der niedrigen Absolutwerte relativ unbeeinträchtigt.

Zur Überprüfung der Nachweisgrenzen sowie der Linearität der Detektoren wurden Versuchsreihen über ein Spektrum verschiedener Aufgabemengen einzelner Stoffe durchgeführt. Dabei wurden die resultierenden Peakhöhen, Basislinien sowie die Peakflächen mit den jeweils aufgegebenen Konzentrationen verglichen. Zunächst wurde die Linearität der Detektoren in einem bestimmten Arbeitsbereich überprüft. Ausgehend davon wurden aus den Messdaten die Empfindlichkeit und die korrespondierenden Nachweisgrenzen der Detektoren berechnet. Im folgenden

werden die Ergebnisse exemplarisch für Schwefelkomponenten (MSD) sowie für Sauerstoff (HID) gezeigt.

Die unterschiedlichen Aufgabemengen wurden durch die folgenden Maßnahmen erreicht:

- Aufgabe unterschiedlicher Konzentrationen (50 ppm / 10 ppm)
- Aufgabe unterschiedlicher Probenvolumina (500 µl / 100 µl)
- Aufgabe bei unterschiedlichen Split-Einstellungen (1:5 / 1:20)

Tabelle 12: Geforderte Nachweisgrenzen für die Bestimmung der Qualität von Gärungs-CO<sub>2</sub>

| Anforderungen an CO <sub>2</sub> |   | Konz. (min)   | Kalgaskonzentration |
|----------------------------------|---|---------------|---------------------|
| Reinheit nach Verdampfer         | > | 99,995 Vol.-% |                     |
| Feuchtigkeit                     | < | 20,000 ppm    | 20000 ppm           |
| Sauerstoff                       | < | 0,100 ppm     | 100 ppm             |
| Kohlenmonoxid                    | < | 0,500 ppm     | 500 ppm             |
| Ammoniak                         | < | 2,500 ppm     | 2500 ppm            |
| NO / NO <sub>2</sub> (each)      | < | 2,500 ppm     | 2500 ppm            |
| Gesamtschwefel                   | < |               |                     |
| Hydrosulfid                      | < | 0,100 ppm     | 100 ppm             |
| Carbonylsulfid                   | < | 0,050 ppm     | 50 ppm              |
| Schwefeldioxid                   | < | 0,100 ppm     | 100 ppm             |
| Dimethylsulfid                   | < | 0,050 ppm     | 50 ppm              |
| Gesamt HC (als CH <sub>4</sub> ) | < | 0,100 ppm     | 100 ppm             |
| Methan                           | < | 1,000 ppm     | 1000 ppm            |
| Ethan                            | < | 1,000 ppm     | 1000 ppm            |
| Propan                           | < | 0,500 ppm     | 500 ppm             |
| Butan                            | < | 0,500 ppm     | 500 ppm             |
| iso-Butan                        | < | 0,500 ppm     | 500 ppm             |
| höhere HC (bis C <sub>60</sub> ) | < | 0,001 ppm     | 1 ppm               |
| Methanol                         | < | 0,010 ppm     | 10 ppm              |
| Ethanol                          | < | 0,010 ppm     | 10 ppm              |
| Iso-butanol                      | < | 0,010 ppm     | 10 ppm              |
| 2-methyl-1-butanol               | < | 0,010 ppm     | 10 ppm              |
| Acetaldehyd                      | < | 0,001 ppm     | 1 ppm               |
| Aceton                           | < | 0,010 ppm     | 10 ppm              |
| Ethylacetat                      | < | 0,050 ppm     | 50 ppm              |
| Niedermol. Aromaten (ges.)       | < | 0,010 ppm     | 10 ppm              |
| Benzol                           | < | 0,010 ppm     | 10 ppm              |
| Toluol                           | < | 0,010 ppm     | 10 ppm              |
| Ethylbenzol                      | < | 0,010 ppm     | 10 ppm              |
| m- / p-Xylol                     | < | 0,010 ppm     | 10 ppm              |
| o-Xylol                          | < | 0,010 ppm     | 10 ppm              |

### 3.3.2.1 Überprüfung der Linearität des MSD

Das Linearitätsverhalten des MSD wurde exemplarisch mit Hilfe von Verdünnungsreihen der Schwefelkomponenten H<sub>2</sub>S, COS und DMS bestimmt. Ausgehend von der Ausgangskonzentrationen von 50 ppm wurden Verdünnungsreihen angelegt, wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben. Tabelle 13 zeigt eine Übersicht über die gewählten Versuchsparameter.

**Tabelle 13: Versuchsparameter zur Bestimmung der Nachweisgrenzen am MSD**

|               | Probenvolumen |            |           |            |
|---------------|---------------|------------|-----------|------------|
| Konzentration | 500 µl        | 500 µl     | 100 µl    | 100 µl     |
| 50 ppm        | split 1:5     | split 1:20 | split 1:5 | split 1:20 |
| 10 ppm        | split 1:5     | split 1:20 | split 1:5 | split 1:20 |

Es zeigte sich, dass durch die Aufgabe verschiedener Probenvolumina und die Einstellung unterschiedlicher Splitverhältnisse die geforderten 3 % Abweichung der Messwerte von einer linearen Ausgleichsgeraden nicht realisiert werden konnten. Weitere Verdünnungen wurden daher durch Verdünnung der Konzentration des ursprünglichen Kalibriergases mit Stickstoff erreicht.

Die resultierenden Responsewerte (Peakflächen) wurden gegen die jeweilig aufgegebenen Probenkonzentrationen aufgetragen und durch Ausgleichsgeraden interpoliert. Zusätzlich wurden durch Extrapolation der Nullpunkt und der y-Achsabschnitt der einzelnen Ausgleichsgeraden erfasst. Der Nullpunkt wird in der Praxis nicht erreicht, da auch ohne Vorhandensein einer Probensubstanz ein Grundrauschen vorliegt. Hier weicht das Verhalten der Detektoren nahe der Nachweisgrenze vom Linearverhalten ab. Der Abstand des Nullpunktes sowie des y-Abschnitts der Ausgleichsgeraden vom Diagrammursprung erlauben jedoch eine Abschätzung des aus der Abweichung resultierenden Fehlers. Je niedriger beide Abstände sind, umso besser wird das Detektorverhalten durch die lineare Ausgleichsgerade wiedergegeben. Zur Bewertung der Linearität über den gesamten Konzentrationsbereich wurde zusätzlich die mittlere Abweichung der Punkte von der Ausgleichsgeraden berechnet. Abbildung 37 zeigt das Verhältnis von Responsewerten und Konzentrationen für verschiedene Schwefelverbindungen.

| 0-50 ppm         | Nullpunkte | y-Abschnitt | R <sup>2</sup> |
|------------------|------------|-------------|----------------|
| H <sub>2</sub> S | -3,83      | 18195       | 0,8908         |
| COS              | -3,79      | 50369       | 0,9322         |
| DMS              | -4,07      | 36631       | 0,9173         |

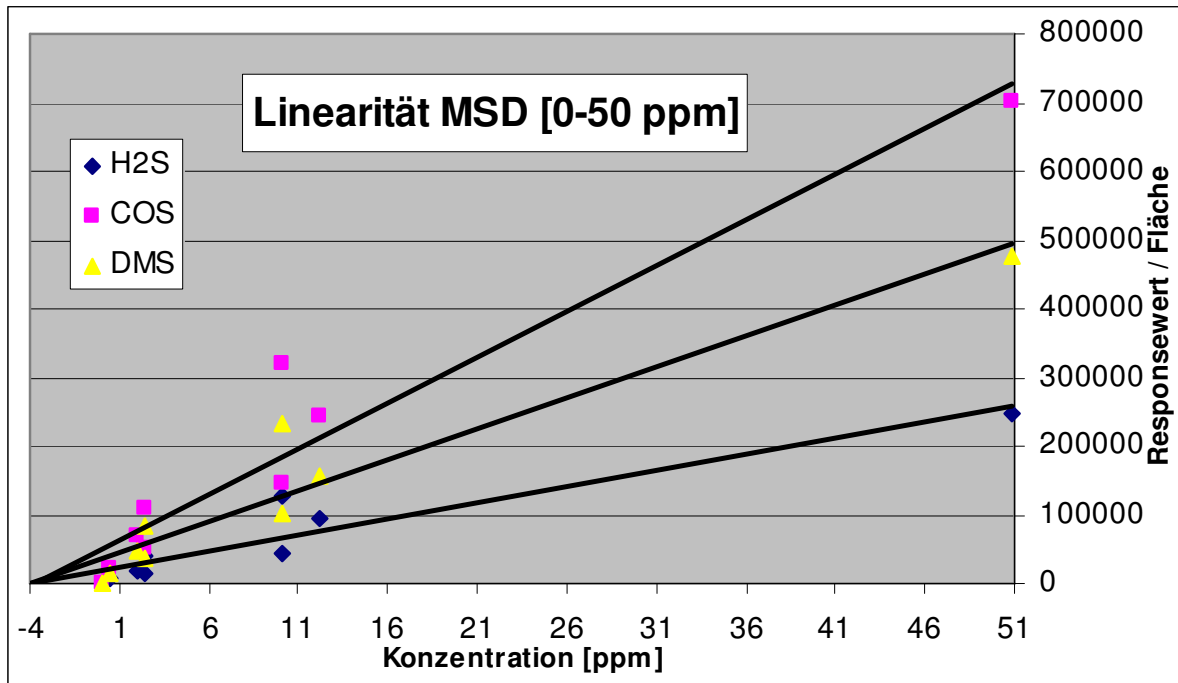
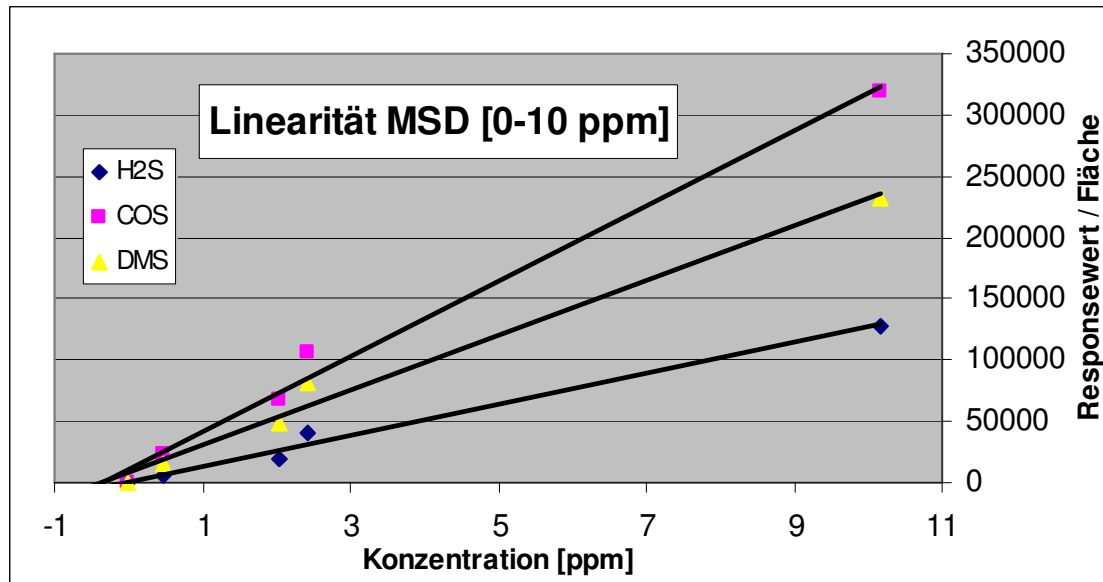


Abbildung 37: Responsewerte für Schwefelverbindungen am MSD [0-50 ppm]

Bei der Betrachtung des Bestimmtheitsmaßes R<sup>2</sup> fällt auf, dass sich die Abweichung der Messwerte aller Substanzen von der Ausgleichsgeraden über einen Bereich von 0 bis 50 ppm nicht im Rahmen der geforderten 3 % bewegt (s. Kap. 2.4.1). Zudem weisen die Geraden relativ hohe y-Achsenabschnitte auf, was in „virtuellen“ Nullsignalen bei ca. -4 ppm resultiert. Deshalb muss davon ausgegangen werden, dass der MSD im Bereich nahe der Nachweisgrenzen eine Abweichung im Linearitätsverhalten aufweist, die über den Bereich von 0 – 50 ppm nicht ausreichend dargestellt werden kann. Um das Linearitätsverhalten des Detektors im unteren Konzentrationsbereich zu untersuchen, wurde daher eine genaue Betrachtung der Messwerte zwischen 0 und 10 ppm bei konstantem Probenvolumen vorgenommen.

| 0-10 ppm         | Nullpunkte | y-Abschnitt | R <sup>2</sup> |
|------------------|------------|-------------|----------------|
| H <sub>2</sub> S | -0,06      | 711         | 0,9885         |
| COS              | -0,34      | 10450       | 0,9903         |
| DMS              | -0,35      | 7927        | 0,9854         |



**Abbildung 38: Responsewerte für Schwefelverbindungen am MSD [0-10 ppm]**

Im Bereich zwischen 0 und 10 ppm kann das Signalverhalten des MSD durch eine lineare Funktion besser angenähert werden. Die Abweichungen der Messwerte liegen innerhalb der 3 %-Grenze, die Schnittpunkte mit der x-Achse liegen nahe des Nullpunkts. Durch Verdünnung der Ausgangskonzentration bei konstantem Probenvolumen konnte ein hohes Bestimmtheitsmaß  $R^2$  der einzelnen Substanzen erzielt werden. Für Messungen nahe der Nachweisgrenzen sollten die Kalibrierreihen des MSD daher durch Verdünnungsreihen bei konstantem Probenvolumen im Bereich zwischen 0 und 10 ppm erfolgen.

### 3.3.2.2 Überprüfung der Nachweisgrenzen des MSD

Gemäß Formel 2.6 errechnet sich die Empfindlichkeit eines Detektors über das Verhältnis von Primärsignal zu Probenmenge. Dabei bedeutet eine hohe Empfindlichkeit niedrigere Nachweisgrenzen eines Detektors bezüglich des jeweiligen Stoffes. Zur Ermittlung der Empfindlichkeit werden die jeweils aufgegebenen Stoffkonzentrationen mit den resultierenden Peakflächen ins Verhältnis gesetzt. Für die Ermittlung der Nachweisgrenzen der einzelnen Stoffe wird das Verhältnis aus Signalthöhe (Differenz aus Peakhöhe  $P$  und Basislinie  $B$ ) zur Amplitude des Rauschens  $R$  gebildet. Daraus wird die Minimalkonzentration  $k_{\min}$

ermittelt, die bei einem Verhältnis von  $(P-B)/R = 3$  vorliegt. Da sowohl Empfindlichkeit als auch Nachweisgrenzen je nach Probenmenge Schwankungen unterliegen, wurden die Werte entsprechend gemittelt.

**Tabelle 14: Nachweisgrenzen und Empfindlichkeiten des MSD**

|                       | Empfindlichkeit E | Nachweisgrenze $k_{\min}$ |
|-----------------------|-------------------|---------------------------|
|                       | [counts/ppm]      | [ppm]                     |
| <b>H<sub>2</sub>S</b> | 9341              | 0,179                     |
| <b>COS</b>            | 28004             | 0,157                     |
| <b>DMS</b>            | 19894             | 0,208                     |

Tabelle 14 zeigt die gemittelten Empfindlichkeiten des MSD für verschiedene Schwefelkomponenten. Aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit lassen sich COS und DMS bis unter 1 ppm noch mit einem S/R-Verhältnis  $\geq 3$  darstellen. Aufgrund der Linearität des MSD kann bis zu dieser Konzentration mit einem Messfehler aufgrund der Kalibrierung von maximal 3 % gerechnet werden. Die Nachweisgrenze von H<sub>2</sub>S dagegen liegt bei den vorliegenden Einstellungen trotz der verminderten Empfindlichkeit aufgrund des geringeren Rauschens bei knapp 180 ppb.

In dem Versuch, die Empfindlichkeit für den wichtigen Qualitätsparameter H<sub>2</sub>S zu erhöhen, konnte das Primärsignal der H<sub>2</sub>S-Erfassung durch die Einbindung der Nebenmasse 33 um ca. den Faktor 1,5 gesteigert werden. Daraus ergab sich eine Senkung der gemittelten Nachweisgrenze auf 120 ppb. Eine weitere Optimierungsmöglichkeit bestünde in Form einer Bestimmung der optimalen Signalflanken (s. Kap. 2.4.3).

### 3.3.2.3 Überprüfung der Linearität des HID

Analog zur Bewertung des MSD erfolgte die Bewertung des Linearverhaltens des HID. Abbildung 39 zeigt beispielhaft das Verhalten des HID gegenüber den Substanzen Sauerstoff und Schwefeldioxid, die jeweils mit Konzentrationen von 100 ppm und 10 ppm aufgegeben wurden. Dabei zeigt der HID sowohl für O<sub>2</sub> als auch für SO<sub>2</sub> ein stark lineares Verhalten. Der Nullpunkt der Ausgleichsgerade liegt nahe des Ursprungs, die Abweichung der gemittelten Responsewerte liegt unter einem Prozent.

| 0-100 ppm       | Nullpunkt | y-Abschnitt | R <sup>2</sup> |
|-----------------|-----------|-------------|----------------|
| O <sub>2</sub>  | -1,14     | 200815      | 0,9959         |
| SO <sub>2</sub> | -1,97     | 1065203     | 0,9995         |

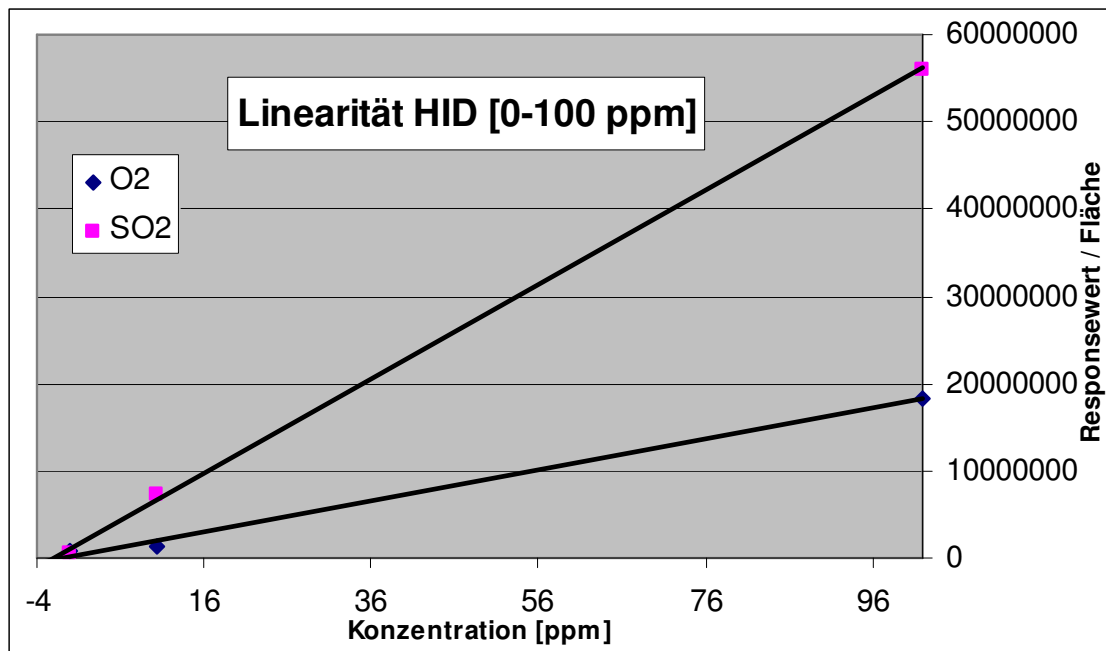


Abbildung 39: Responsewerte für O<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> am HID [0-100 ppm]

3.3.2.4 Überprüfung der Nachweisgrenzen des HID

Auch die Überprüfung der Nachweisgrenzen verlief analog zur Betrachtung der Nachweisgrenzen des MSD. Tabelle 15 zeigt die berechneten Nachweisgrenzen der Stoffe O<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>.

Tabelle 15: Nachweisgrenzen und Empfindlichkeiten des HID

|                 | Empfindlichkeit E | Nachweisgrenze k <sub>min</sub> |
|-----------------|-------------------|---------------------------------|
|                 | [c/ppm]           | [ppm]                           |
| O <sub>2</sub>  | 180878            | 0,291                           |
| SO <sub>2</sub> | 555262            | 0,346                           |

Auch wenn die geforderten Grenzwerte von je 0,1 ppm nicht realisiert werden konnten, so können diese Substanzen bis ca. 0,3 ppm im Rahmen der beschriebenen Fehlergrenzen nachgewiesen werden. Unter 0,3 ppm steigt zwar der relative Messfehler überproportional an, aufgrund der geringen vorliegenden Konzentrationen wirkt sich dies jedoch nur geringfügig auf den absoluten Messfehler aus.



### 3.3.3 Referenzanalytik: Airsense 500

Die Methodenentwicklung am Airsense 500 erwies sich als relativ einfach, da sich durch die Reduzierung der Erfassung auf H<sub>2</sub>S und COS sowie eine fehlende gaschromatographische Trennung ein sehr viel geringeres Maß an Komplexität ergab. Analog zum GC/MS wurden in einer zuvor angefertigten Messmethode bestimmte Zielmassen definiert, welche zyklisch erfasst, umgesetzt und in verschiedenen Modi als resultierende Messdaten ausgegeben werden. Dabei können analog zum GC/MS Massenspektren in Balkenform erstellt werden. Alternativ kann der Verlauf der Einzelmassen als Graph über der Zeit dargestellt werden (Bibliotheksmodus).

Die zur Methodenerstellung erforderlichen Messkanäle können über die SCP-Software erstellt und gesammelt in eine sog. Library (Molekül-Bibliothek) eingetragen werden. Die Messkanäle wurden in Vorversuchen ermittelt. Abbildung 40 zeigt exemplarisch die Erstellung eines Messkanals für H<sub>2</sub>S.

The image shows a 'Molecule Channel Setup' dialog box with the following fields and options:

- Name: H<sub>2</sub>S
- Dimension: (empty)
- Measurement:  Measurement,  Interference,  Calibration
- Use Interference:
- Use Calibration:
- Mass (amu): 33
- Resolution: 99
- Accuracy (ms): 500
- Back Accuracy (ms): 1000
- Factor: 0.912231
- Standard Factor: 0
- Delay (ms): 0
- Source Setting: ME
- Vacuum Setting: Default
- Calibration Inlet: Default
- Background Inlet: Default
- Analyzer Setting: Error disable, Error enable, HV aus, HV ein

Abbildung 40: Einstellungen des Kanals „33 H<sub>2</sub>S ME Prb low“

H<sub>2</sub>S besitzt eine relative Molekülmasse von 34 und sollte laut Literaturangaben auf dem entsprechenden Massenkanal detektiert werden können. Die Erfassung von H<sub>2</sub>S auf diesem Kanal war zwar möglich, es stellte sich jedoch heraus, dass dabei keine reproduzierbaren Responsewerte erreicht werden konnten und somit eine

Quantifizierung unmöglich war. Im weiteren Verlauf der Vorversuche wurden verschiedene Masskanäle zur Messung von  $\text{H}_2\text{S}$  getestet, wobei lediglich der Kanal 33 konstante und reproduzierbare Responsewerte ergab. Obwohl auf Masse 33 auch ein  $\text{O}_2$ -Isotop gemessen werden kann, konnte durch Vergleichsversuche gezeigt werden, dass diese Querverbeeinflussung bei den vorliegenden Versuchsbedingungen zu vernachlässigen war. Bei der Messung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf der Masse 33 ergab die Einstellung ME (Xenon,  $E_i = 12,13 \text{ eV}$ ) reproduzierbare Kalibriergas-Konzentrationen. Die Menge an Probegas, die in die Ionisierungskammer des MS geleitet wird, kann zwischen großem und kleinem Probenvolumen (Prb high und Prb low) variiert werden. Bei den Vorversuchen erwies sich die Einstellung „Prb low“ als die bessere Variante, da hier das MS-Signal auf eine Konzentrationsänderung schneller ansprach.

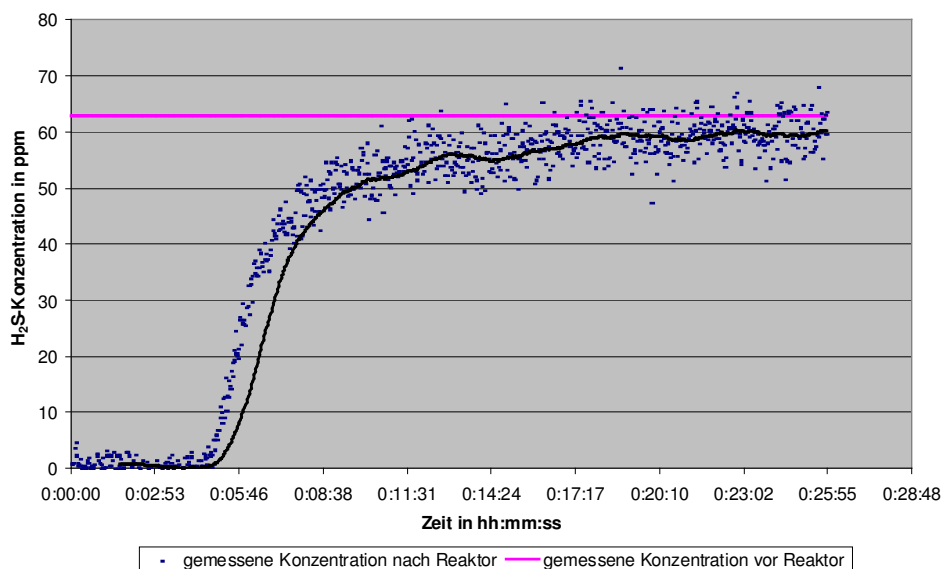
Unter „Accuracy“ kann die Zeit in ms angegeben werden, die das MS auf einem bestimmten Kanal messen soll. Durch Einstellen einer kürzeren Zeit können einerseits kurzfristige Konzentrationsänderungen erfasst werden, andererseits ergibt sich aber ein schwankendes Signal. In den durchgeführten Versuchen wurde eine Zeit von 1000 ms eingestellt, d.h. damit wurden die Ionen einer Masse über eine Zeit von 1000 ms gemessen. Neben der Festlegung der Accuracy der zu messenden Masskanäle muss die Background Accuracy (Back Accuracy) eingestellt werden. Diese Zeit gibt an, wie lange ein Background (Einstellung des Nullpunktes) durchgeführt wird. In den unten beschriebenen Versuchen wurde eine Back Accuracy von 3000 ms gewählt.

Zur Kalibrierung wurde eine Kalibrierfalsche mit Schwefelkomponenten über Kanal 3 angeschlossen, die Konzentrationswerte wurden nach Einstellung eines konstanten Signals über die Software eingegeben. Die Einstellung der Kanäle für COS und  $\text{SO}_2$  erfolgten analog zu der von  $\text{H}_2\text{S}$ . Tabelle 16 gibt die Einstellungen der einzelnen Kanäle wieder.

**Tabelle 16: Einstellungen der Masskanäle am AS 500**

|                      | Mass (amu) | Resolution | Accuracy | Background | Source Setting |
|----------------------|------------|------------|----------|------------|----------------|
|                      | [ms]       |            | [ms]     | [ms]       |                |
| $\text{H}_2\text{S}$ | 33,0       | 98         | 1000     | 3000       | ME             |
| COS                  | 60,2       | 98         | 1000     | 3000       | ME             |
| $\text{SO}_2$        | 64,0       | 100        | 1000     | 3000       | ME             |

Aufgrund der fehlenden vorgeschalteten gaschromatographischen Trennung arbeitet das Airsense 500 im Gegensatz zum GC/MS kontinuierlich, d.h. ein zugeführter Gasstrom wird je nach Anzahl an Masskanälen und gewählter Accuracy in Messzyklen von wenigen Millisekunden bis hin zu mehreren Minuten vermessen, die Daten werden direkt am Bildschirm ausgegeben. Da die zu untersuchenden Substanzen nicht punktuell getrennt in den Detektor gelangen, kommt es hierbei auch nicht zur klassischen Peakbildung, sondern zu konstanten Signalausschlägen, durch welche der zeitliche Verlauf der Konzentrationen einzelner, mit dem Gasstrom zugeführter Substanzen dargestellt werden kann. Da auf diese Weise ein Durchbruch eines Filters oder eines Adsorptionsmedium bei Erreichen seiner Kapazitätsgrenze verfolgt werden kann, kam das Airsense 500 als Basisanalytik zur Untersuchung der Aktivkohlen zum Einsatz. Abbildung 41 zeigt exemplarisch den Konzentrationsverlauf für  $\text{H}_2\text{S}$  im Reingas nach einem Adsorptionsreaktor.



**Abbildung 41:  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationsverlauf beim Durchbruch eines Reaktors [130]**

Neben der Möglichkeit der Online-Erfassung zeitlich sich verändernder Konzentrationsverläufe in Gasströmen diente das Airsense 500 als Referenzanalytik für die Erfassung von Schwefelkomponenten. Aufgrund der unterschiedlichen Messprinzipien sind hierbei Unterschiede in den Ergebnissen zu erwarten, zumal das Airsense 500 aufgrund seines älteren Baujahrs für die betreffenden Komponenten eine um den Faktor 100 verminderte Empfindlichkeit besitzt, wodurch Messwerte unter 1 ppm erheblichen Schwankungen unterliegen.

## 4 Materialentwicklung

Die Entwicklung der notwendigen Materialien beinhaltete in erster Linie zwei Aufgaben: die Schaffung eines Behälter- und eines Befüllungssystems für Lagerung und Transport von CO<sub>2</sub>-Proben aus Rückgewinnungsanlagen sowie die Errichtung von Versuchsaufbauten für die Untersuchungen verschiedener Reinigungsmaterialien. Da die späteren Untersuchungen im ppm- bzw. ppb-Bereich durchgeführt werden, waren die Anforderungen an die Systeme in Hinblick auf die Vermeidung der Verfälschung einer Probe entsprechend hoch. Zusätzlich wurden zwei Versuchsstände in Betrieb genommen, mit denen weiterführende Untersuchungen an Gasreinigungsmaterialien durchgeführt werden sollen.

### 4.1 Entwicklung der Behältersysteme

Da die Analytik stationär eingerichtet werden musste, bestand parallel zu Konzeption und Aufbau der Analytik die Aufgabe, ein Probenahme- und Transportsystem zu entwickeln, welches den Transport der CO<sub>2</sub>-Proben von der Probenahmestelle zur Analytik gewährleistet. Dabei müssen sowohl drucklose Proben als auch Druckgas- und Flüssiggasproben analysiert werden können. Voraussetzung hierfür ist ein Behälter- und Anschlusssystem, welches gewährleistet, dass die Proben unverfälscht gefüllt, transportiert, gelagert und entleert werden. Daher ergaben sich die folgenden Hauptanforderungen an das Transportsystem:

- Ausreichende Dichtigkeit
- Möglichst geringer Totraum bei Probenahme und Behälter
- Kompatibilität mit Probenahmestelle/Analytik
- Hohe Lagerstabilität der Proben
- Geringe Oberflächenaktivität der Behälter
- Möglichst häufige Wiederverwendbarkeit der Behälter
- Niedrige Kosten.

Neben ausreichender Dichtigkeit sollten die Behälter entsprechend inerte innere Flächen aufweisen, um selbst über lange Zeiträume ein Anhaften der Probeninhaltsstoffe zu vermeiden. Die Anschlüsse sollten so gewählt werden, dass sowohl Befüllung als auch Entleerung des Behälters mit einem Minimum an Lufteinzug vollzogen werden können. Darüber hinaus sollten die Behälter kostengünstig und wiederverwertbar sein.

#### 4.1.1 Behälter für CO<sub>2</sub>-Druckgas/Flüssiggas

Zunächst wurde ein Behältersystem auf Basis von Edelstahlzylindern für die Entnahme und den Transport von Druck- bzw. Flüssiggasproben gesucht. Da sich kein System dieser Art auf dem Markt fand, wurde in Verbindung mit der HPS GmbH, Neuried, ein Behältersystem entwickelt, welches den oben genannten Anforderungen genügen sollte. Abbildung 42 zeigt das fertige Behältersystem für die Entnahme von CO<sub>2</sub>-Proben.



Abbildung 42: Behältersystem für Druck und Flüssig-CO<sub>2</sub> (Foto)

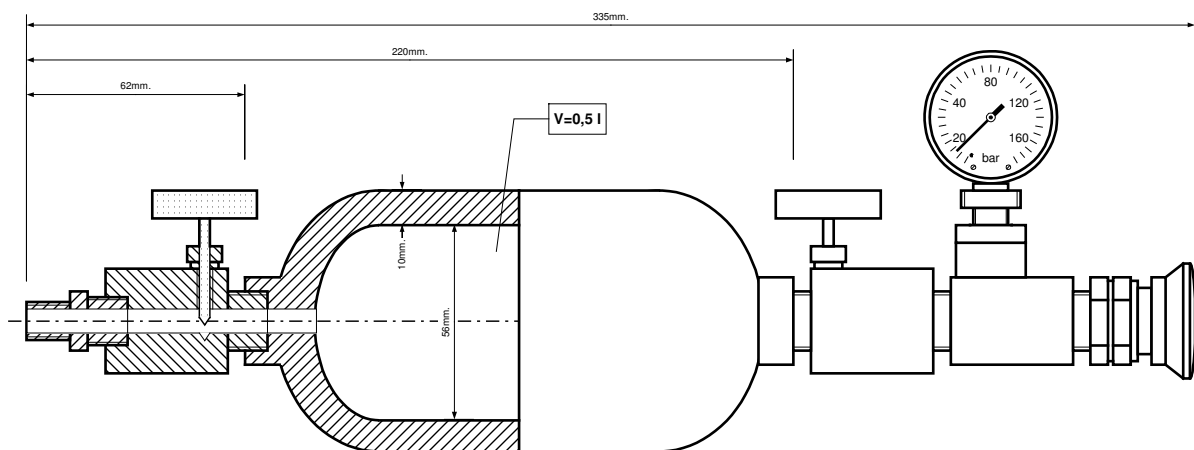
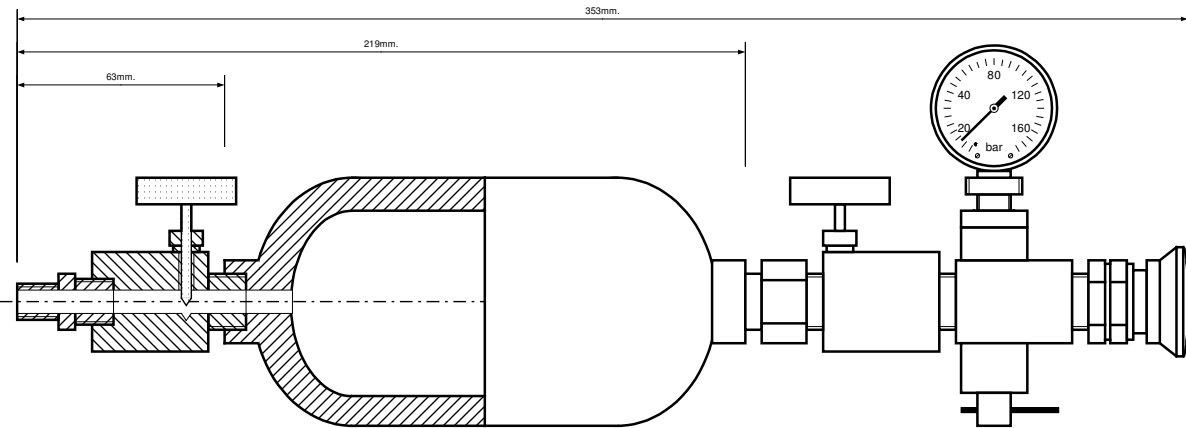


Abbildung 43: Behältersystem für Druck-CO<sub>2</sub> (Schnittzeichnung)

Der Metallzylinder (Abbildung 43) fasst ein Volumen von  $V_Z = 0,5 \text{ l}$  und wird über zwei Nadelventile verschlossen. Aus Sicherheitsgründen ist über ein T-Stück ein Manometer angebracht, um zu jeder Zeit den momentanen Druck kontrollieren zu können. Als Anschlüsse dienen ein Schnellkupplungsverschluss (rechts) sowie ein 6 mm-Klemmringgewinde (links). Die Verschraubungen wurden mit Teflonband abgedichtet. Alle Teile sind für einen Arbeitsdruck  $p_a = 129 \text{ bar}$

(Berstdruck  $p_b = 500 \text{ bar}$ ) ausgelegt. Mit dem vorliegenden System wurde es ermöglicht, über einen Schlauch und entsprechende Probenahmestellen  $\text{CO}_2$ -Proben nach der Verdichterstufe (15 - 20 bar) zu entnehmen und zu transportieren.



**Abbildung 44: Behältersystem für Flüssig- $\text{CO}_2$  (Schnittzeichnung)**

Der Aufbau der Flüssiggasbehälter in Abbildung 44 erfolgte analog zu den Druckgasbehältern. Hier galt es zusätzlich zu beachten, dass sowohl Stahl als auch sämtliche inneren Kunststoffteile (Dichtungen, Packungen der Hähne) aus kältebeständigem Material (bis  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) gefertigt sind, da sich sonst aufgrund von Sprödigkeit über die Betriebsdauer Undichtigkeiten ergeben würden. Da sich bei Lagerung der flüssigen  $\text{CO}_2$ -Proben, welche bei ca.  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  entnommen werden, aufgrund der Erwärmung eine Drucksteigerung ergibt, wurde eine weitere Armatur gegenüber dem Manometer eingebaut. Diese erlaubt bei geschlossenem Nadelventil 2 eine Absenkung des Drucks aus dem Raum unter dem Manometer bzw. der Schnellkupplung. Dies war notwendig, da sich die Schnellkupplung nur bis zu einer Druckdifferenz von 20 bar schadfrei schließen bzw. lösen lässt.

Eine weitere Modifikation bestand in der Einbringung eines Tauchrohres, welches über einen Einschraubadapter manometerseitig ca. ein Viertel der Steighöhe in den Druckbehälter hineinragt. Durch die Anbringung des Tauchrohres soll eine vollständige Befüllung des Behälters mit Flüssiggas verhindert werden, da sonst bei anschließender Erwärmung aufgrund der Quasi-Inkompressibilität des Fluids eine sehr große Drucksteigerung resultieren würde. Durch Sicherstellung eines Gasraumes über der Flüssigkeit erhält man einen kompressiblen Puffer, der die Drucksteigerung entsprechend verringert.

Den Nadelventilen war zunächst zum schnellen Öffnen/Schließen (90 °-Drehung) der Einbau von Kugelhähnen verschiedener Bauart vorausgegangen. Da sich jedoch deren Kunststoffassungen (Packungen) unter diesen Bedingungen sehr oft mit der Folge von Lecks verschoben, wurden die Hähne nach mehreren Versuchsreihen gegen die Nadelventile ausgetauscht, die packungsfrei gelagert sind.

#### 4.1.2 Behälter für überdrucklose CO<sub>2</sub>-Proben I: Linde-Plastigas®

Für die Entnahmen und den Transport von überdrucklosen CO<sub>2</sub>-Proben fanden sich zwei Beutelsysteme verschiedener Hersteller auf dem Markt. Beide sind auf Vielschicht-Polymerbasis aufgebaut und über Hähne, Ventile oder Septen befüll- und entleerbar. Abbildung 45 zeigt Beutelsystem I (Linde Plastigas®), welches von der Linde AG, Unterschleißheim, vertrieben wird.



**Abbildung 45: Beutelsystem I (Linde Plastigas®) [117]**

Beutelsystem I eignet sich zur Entnahme, Aufbewahrung und zum Transport von Gasproben unter Atmosphärendruck. Das System kommt vielfach bei Abgasanalysen im Rahmen des Umweltschutzes und bei der Überwachung von Arbeitsplatzkonzentrationen zum Einsatz. Laut Hersteller zählen zu den Vorteilen gegenüber herkömmlichen Probenahmegefäßen (Glas- bzw. Metallgefäße) u.a. der einfache Einsatz, auch an schwer zugänglichen Stellen, die völlige Entleerbarkeit und der unproblematische Transport der Beutel. Tabelle 17 gibt die Herstellerspezifikationen wieder.

#### **Tabelle 17: Spezifikationen: Beutelsystem für überdrucklose Proben I**

|                         |                                    |
|-------------------------|------------------------------------|
| Volumenangabe:          | 5 Liter, ±1 % rel.                 |
| Wandmaterial:           | mehrfach kaschierte Aluminiumfolie |
| Innenbeschichtung:      | Polyethylen                        |
| Materialbeschaffenheit: | flexibel, nicht dehnbar            |

|                     |   |
|---------------------|---|
| Max. abs. Druck:    | 1,3 bar   |
| Max. Temperatur:    | 50 °C   |
| Befüllung/Entnahme: | Septum, Tülle mit Blasenschlauch, Ventil mit Schlauchanschluss. |

In ersten Versuchsreihen mit den Beuteln wurde die Interaktion von Beutelmateriale bzw. der inneren Beschichtung mit den Probeninhaltsstoffen untersucht, um eine eventuell stattfindende Sorption an der Beutellinnenwand zu erfassen. Da es durch das Herstellungsverfahren (thermoplastisches Schweißen) zur Freisetzung von Kohlenwasserstoffen im Spurenbereich kommen kann, sollten von diesen zuvor Blindwerte bestimmt werden, um Überlagerungen zu quantifizieren. Wie sich herausstellte, konnten die Überlagerungen durch Konditionierung der Beutel mit einer intensiven Spülung von Inertgas (N<sub>2</sub>) vermieden werden (s. Kap. 5.3) [117].

#### 4.1.3 Behälter für überdrucklose CO<sub>2</sub>-Proben II: Tedlar Gasbeutel

Eine alternative Möglichkeit der Gasentnahme bieten Tedlar Gasbeutel der SKC Inc., Pennsylvania, USA. Abbildung 46 zeigt das Beutelsystem II (Tedlar Gasbeutel), welches in Deutschland über die Analyt-MTC GmbH, Müllheim, bezogen wurde.



Abbildung 46: Beutelsystem II (SKC Tedlar Bag®) [118]

Analog zu Beutelsystem I eignet sich Beutelsystem II zur Luftprobenentnahme, MAK-Bestimmungen sowie Schadstoffbestimmungen bei Arbeitsplatz- oder auch Außenluftmessungen. Der Beutel ist aus PVF-Folie (Tedlar) gefertigt, einem Material, das sich gegenüber vielen Stoffen als inert erweist und ohne Weichmacher hergestellt wird. Die Beutel können zum Sammeln von Luft mit allen gängigen Lösungsmitteln, Kohlenwasserstoffen, CKW sowie weiteren Stoffklassen verwendet werden. Laut Hersteller besitzen die Beutel einen sehr geringen Übertragungseffekt von vorherigen Proben, keinen Lagerverlust sowie keine Diffusionserscheinungen [118]. Tabelle 18 gibt die Herstellerspezifikationen wieder.



**Tabelle 18: Spezifikationen: Beutelsystem für überdrucklose Proben II [118]**

|                         |  |
|-------------------------|--|
| Wandmaterial:           | PVF-Folie (Tedlar)   |
| Innenbeschichtung:      | ---  |
| Volumen:                | 10 l   |
| Materialbeschaffenheit: | flexibel, nicht dehnbar                                    |
| Min. Temperatur         | -72 °C   |
| Max. Temperatur:        | +107 °C  |
| Max. abs. Druck:        | 1,0 bar  |
| Undurchlässigkeit:      | Dämpfe, Permanentgase                                      |
| Anschluss:              | Fitting (kombinierter Schlauch/Ventilanschluss mit Septum) |

## 4.2 Entwicklung der Befüllungssysteme

Ebenso wichtig wie die Bedingung der unversehrten Probenahme, der Lagerung und des sicheren Transports war die Gewährleistung der unverfälschten Befüllung und Entleerung der Behälter. Während bei Druck- bzw. Flüssiggasproben aufgrund des vorliegenden Systemsdrucks (ca. 15 bar) sowohl die Behälterbefüllung als auch die anschließende Probenaufgabe in die Analytik durch einfaches Öffnen der Ventile zu bewerkstelligen sind, war für die überdrucklosen CO<sub>2</sub>-Proben die Schaffung einer Fördermöglichkeit erforderlich. Dabei wurden zwei Ansätze verfolgt: zum einen die Förderung über Mini-Membranpumpen in die zur Verfügung stehenden Gasbeutel-Systeme, zum andern die Kompression von überdrucklosem CO<sub>2</sub> in die vorhandenen Druckgasbehälter.

Der Markt bietet eine sehr große Auswahl an Pumpen und Kompressoren der unterschiedlichsten Größen, Leistungen, Bauarten und Einsatzmöglichkeiten. Die Angebote verschiedener Hersteller wurden in Bezug auf die folgenden geforderten Eigenschaften geprüft:

- Dichtigkeit, Totraum
- Transportabilität
- Förderleistung
- Handlichkeit
- Kompatibilität
- Schmiermittelfreiheit
- Oberflächenpassivierung.

Grundvoraussetzung für eine möglichst unverfälschte Probenförderung war der Einsatz von schmiermittelfreien Pumpen. Daneben sollte die Pumpe für einen flexiblen Transport und Einsatz klein, leicht und handlich sein, über möglichst keine Toträume verfügen und entsprechend anschlusskompatibel sein. Analog zum Behältersystem sollte ebenfalls keine Probenverfälschung durch Undichtigkeit oder Oberflächenaktivität erfolgen. Für eine effiziente Probennahme sollte sich die Förderleistung im Bereich von 0,5 – 5 l/min bewegen.

#### 4.2.1 Probenförderung: Mini-Membranpumpe

Für die Beutelbefüllung wurden zwei Pumpen verglichen: eine Mini-Membranpumpe vom Typ NMP 830 DC, welche von der Analyt-MTC GmbH, Müllheim, bezogen werden kann. Die Pumpe kann durch einen angeschlossenen regelbaren Netzadapter mit Spannungen zwischen 3 und 12 V betrieben werden, wodurch sich unterschiedliche Volumenströme realisieren lassen. Abbildung 47 zeigt den technischen Aufbau der Pumpe. In Abbildung 48 ist der Arbeitsbereich der Pumpe dargestellt.

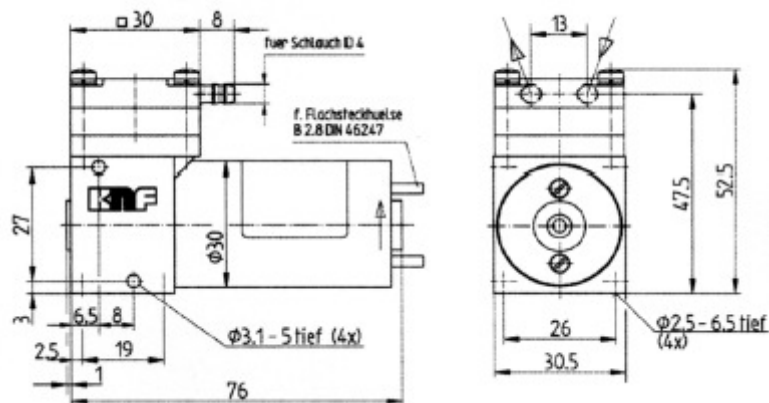
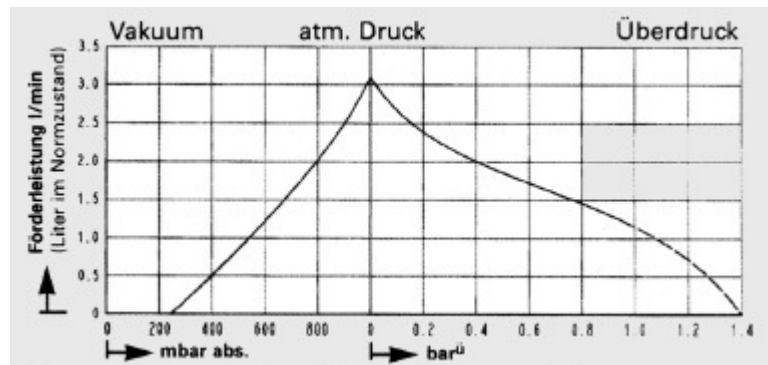


Abbildung 47: Mini-Membranpumpe, Typ NMP 830 DC [119]



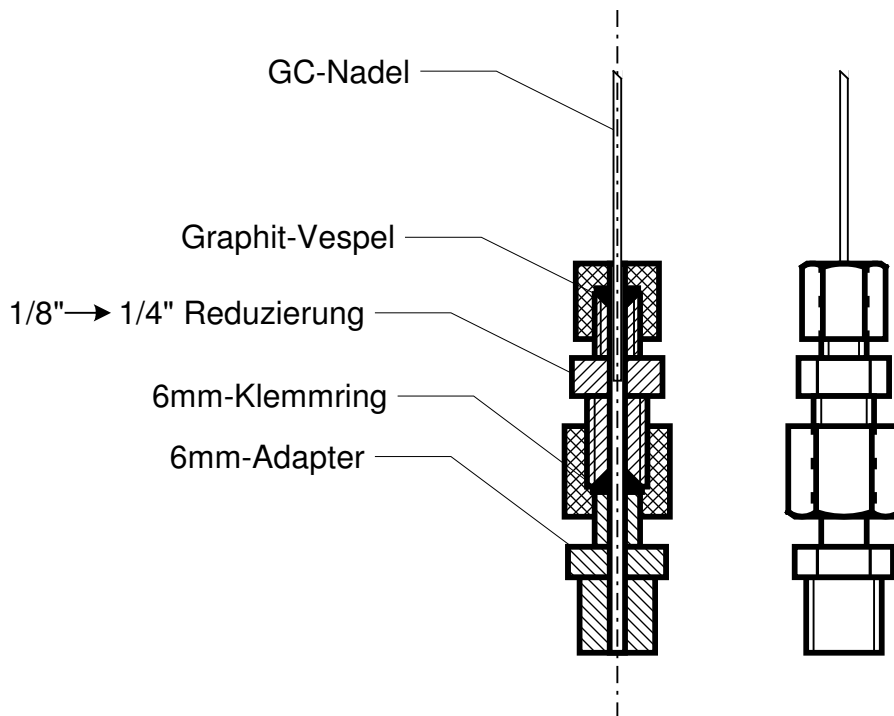
**Abbildung 48: Arbeitsbereich, Mini-Membranpumpe, Typ NMP 830 DC [119]**

Als Alternative wurde eine Mini-Membran-Kompressor/Vakuumpumpe vom Typ 7010DC getestet, welche dieselben Merkmale aufwies, nur von robusterer Bauart war. Die Pumpe wurde von der ESSKA Maschinen Vertriebs GmbH, Hamburg, bezogen. Tabelle 19 gibt die Herstellerspezifikation für die Pumpe Typ 7010 DC wieder:

**Tabelle 19: Herstellerspezifikationen für Mini-Membranpumpe, Typ 7010 DC [120]**

|                |                             |
|----------------|-----------------------------|
| Leistung:      | 12 V DC, 13 W, 1040 mA      |
| Volumenstrom : | 6,5 l/min bei 1000 mbar     |
| Enddruck max.: | 2,2 bar, Dauerbetrieb 1 bar |
| Endvakuum:     | -730 mbar                   |
| Volumenstrom : | 1,0 l/min bei -600 mbar     |
| Anschlüsse     | G 1/8"                      |
| Maße:          | 120 mm x 47 mm x 86 mm      |
| Masse :        | 600 g                       |

An beiden Pumpen befinden sich je zwei Kunststoffschlauchtüllen, über die 6 mm-Teflonschläuche gestülpt und zusätzlich mit Schraubschellen fixiert wurden. Die freien Enden der Teflonschläuche sind jeweils über Gewindemuttern mit 6 mm-Klemmringverschraubungen kompatibel bzw. können ohne Verschraubung über den Schlauchtüllen beider Gasbeutelssysteme angebracht werden, bevor deren Ventile geöffnet werden. Da sich jedoch der daraus entstehende Lufteinschluss als deutlich messbar herausstellte, wurde ein Nadeladapter entworfen, der mit den Schlauchenden der Pumpe verschraubt wird, um somit eine nahezu tottraumfreie Beutelbefüllung über das dort angebrachte Septum zu ermöglichen. Abbildung 49 zeigt den schematischen Aufbau des Nadeladapters.



**Abbildung 49: Schematischer Aufbau des Nadeladapters**

Der Nadeladapter besteht aus einer G  $\frac{1}{4}$ " → G  $\frac{1}{8}$ "-Reduzierung, in die über eine Graphit-Vespel-Dichtung eine GC-Nadel fest eingeschraubt ist. Durch einen weiteren Adapter von G  $\frac{1}{4}$ " → 6 mm-Klemmringgewinde wird die Kompatibilität zur Pumpe realisiert. Der Nadeladapter kann sowohl saugseitig (Behälterbefüllung) als auch druckseitig (Probenaufgabe) angebracht werden.

Es ergab sich die Fragestellung nach der Förderung bzw. der Einschränkung des Volumenstroms durch den stark verkleinerten Querschnitt der GC-Nadel. Durch Auslitern wurde der Volumenstrom ohne und mit Nadeladapter in Abhängigkeit von der Arbeitsspannung der Pumpen erfasst, wobei sich herausstellte, dass die Fördermenge in jedem Fall ausreichend war. Als sich nach ein paar Monaten im Einsatz eine deutliche Steigerung der Befüllzeiten einstellte, wurde die Versuchsreihe wiederholt, wobei eine deutliche Leistungsminderung der Pumpe vom Typ NMP 830 DC festgestellt wurde, während Typ 7010 DC quasi unbeeinflusst blieb. Tabelle 20 gibt die Förderzeiten für ein Volumen von 1 l mit und ohne Nadeladapter an.

Tabelle 20: Förderzeiten [s] von 1 l beim Vergleich der Mini-Membranpumpen

|            |      | NMP 830 DC |     | 7010 DC |     |
|------------|------|------------|-----|---------|-----|
|            |      | neu        | alt | neu     | alt |
| ohne Nadel | 3 V  | 135        | 300 | 56      | 58  |
|            | 12 V | 22         | 33  | 10      | 11  |
| mit Nadel  | 3 V  | 500        | --- | 200     | 210 |
|            | 12 V | 100        | --- | 51      | 53  |

#### 4.2.2 Probenförderung: Kompressorbefüllung

Für die Abfüllung von drucklosen CO<sub>2</sub>-Proben in Druckbehälter wurde ein Kompressor vom Typ Basic 265 der Metabowerke GmbH, Nürtingen, gewählt (Abbildung 50). Grundbedingung war auch hier die schmiermittelfreie Arbeitsweise, die jedoch den Enddruck des Kompressors auf 8 bar begrenzt. Die Anschlüsse sind über standardisierte Schnellkupplungen realisiert, die mobile Ausführung, ein thermischer Motorschutz sowie die Armaturen zur Druckminderung erlauben flexibles und sicheres Arbeiten.

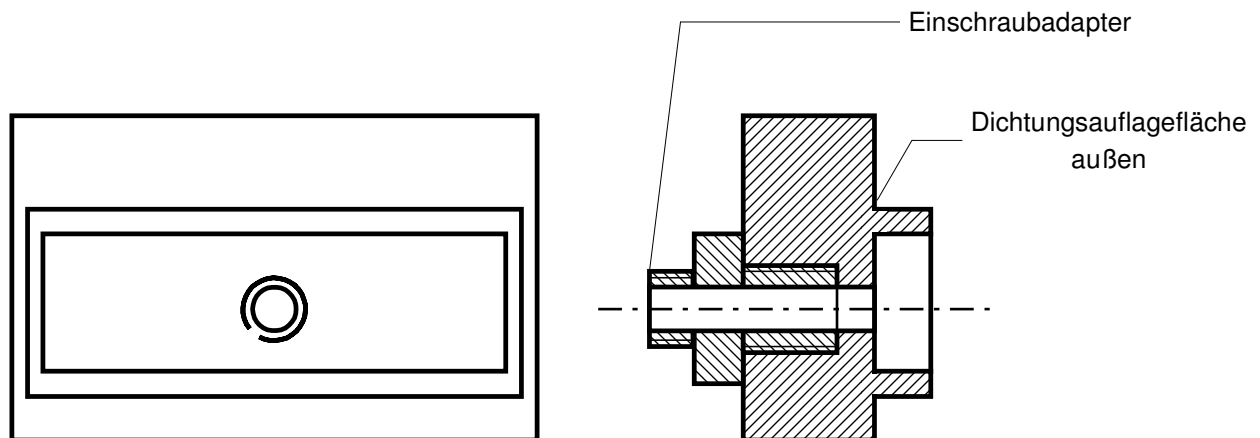
Technische Daten:

|                                 |                                 |
|---------------------------------|---------------------------------|
| Ansaugleistung:                 | 235 l/min                       |
| Füllleistung:                   | 135 l/min                       |
| Max. Druck:                     | 8 bar                           |
| Elektrische Leistung bei 230 V: | 1,5 kW                          |
| Drehzahl:                       | 2850 U/min                      |
| Kesselvolumen:                  | 50 l                            |
| Abmessungen, Masse:             | 950 mm x 260 mm x 660 mm, 25 kg |



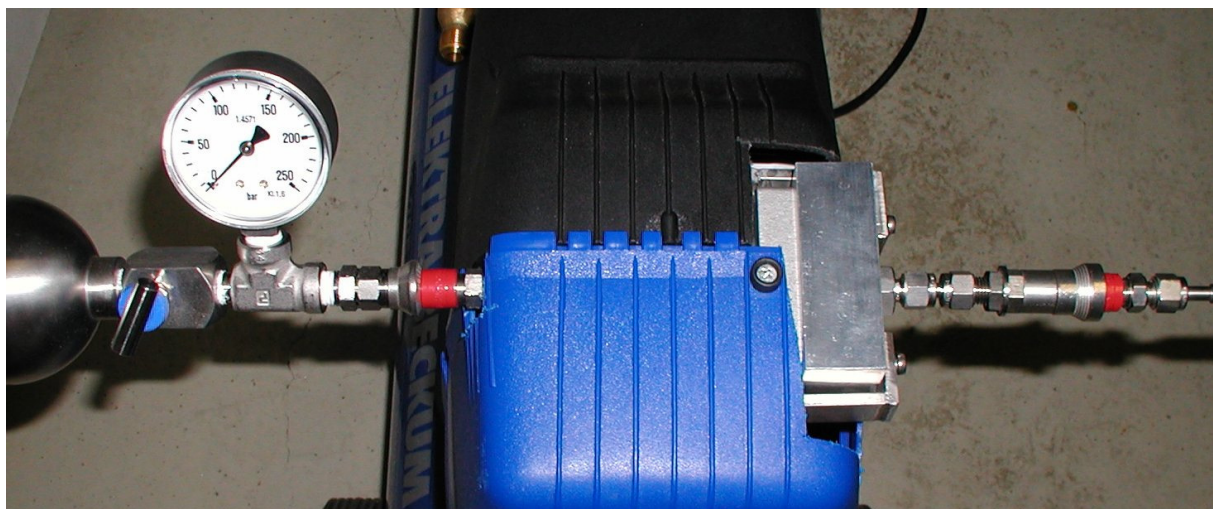
Abbildung 50: Kompressor Typ Basic 265 zur Probenentnahme [121]

Für den Einsatz zur Probenbefüllung wurde der Kompressor entsprechend modifiziert: der Ansaugstutzen wurde entfernt und mit einem Anschlussadapter versehen, über den die Verbindung zur CO<sub>2</sub>-Probenahmestelle realisiert wurde. Als sich nach ersten Tests Probleme mit dem Halt der innenliegenden Dichtung ergaben, wurde das Bauteil so modifiziert, dass die Dichtung außen lag, wodurch sie nicht mehr eingezogen werden konnte. Abbildung 51 zeigt das Bauteil in der Schnittansicht.



**Abbildung 51: Abdeckungsadapter des Kompressoransaugstutzens**

Kompressoreingang und -ausgang konnten nun mit einem Schnellkupplungskörper bzw. -stecker versehen werden, wodurch der Anschluss der Druckbehälter gewährleistet werden konnte. Abbildung 52 zeigt den Anschluss von Druckbehälter und Probenleitung an den Kompressor.



**Abbildung 52: Anschluss von Druckbehälter und Probenleitung an Kompressor**

### 4.3 Entwicklung der Versuchsstände

Erste Untersuchungen des rückgewonnenen CO<sub>2</sub> verschiedener Brauereien hatten bereits gezeigt, dass es bei der CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung zu einer nicht ausreichenden Trocknung und Reinigung des Gases kommen kann (s. Kap. 6). Da diese Prozessschritte einen hohen Einfluss auf die spätere Qualität des CO<sub>2</sub> haben, sollten sie ausführlich betrachtet werden. Vor diesem Hintergrund wurden zwei Versuchsstände konzipiert und in Betrieb genommen, an denen das Reinigungsverhalten von Aktivkohlen und Trocknungsmitteln untersucht werden konnte. Neben einem Versuchsaufbau im Labormaßstab wurde ein Versuchsreaktor im kleintechnischen Maßstab entworfen, der in der Folge in die Rückgewinnungsanlage der Bayerischen Staatsbrauerei Weihenstephan, Freising, integriert wurde.

Beide Versuchsstände basieren auf jeweils einem zentralen Reaktor, der mit zu untersuchenden Probenmaterialien gefüllt werden kann. Der Reaktor kann mit einem Trägergas (Rohgas) angeströmt werden, welches über eine Dosageeinrichtung mit zu untersuchenden Spurensubstanzen auf eine definierte Zusammensetzung gebracht wird (Mischgas). Dabei kann die Gaszusammensetzung jeweils vor und nach Reaktor (Reingas) gemessen werden, um Änderungen zu erfassen. Die Analytik wurde sowohl über GC/MS als auch über das MS Airsense 500 bewerkstelligt. Zusätzliche Aufbauten dienten zur Schaltung des Gaswegs sowie zur Ausmischung der gewünschten Gaszusammensetzung. Abbildung 53 verdeutlicht die in den Versuchen eingesetzte Terminologie.

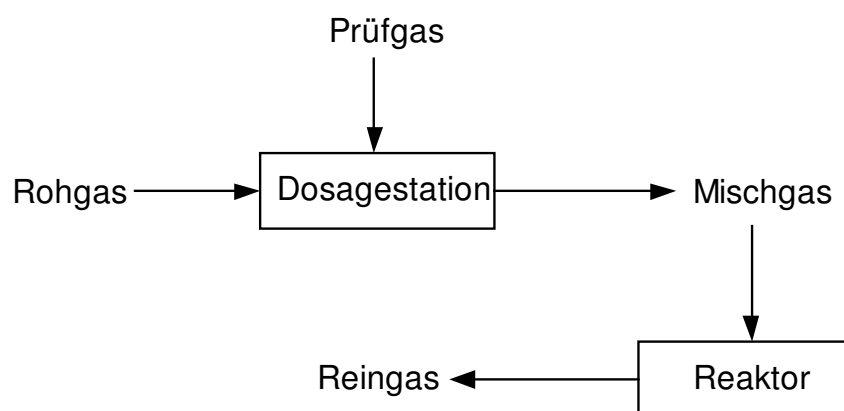
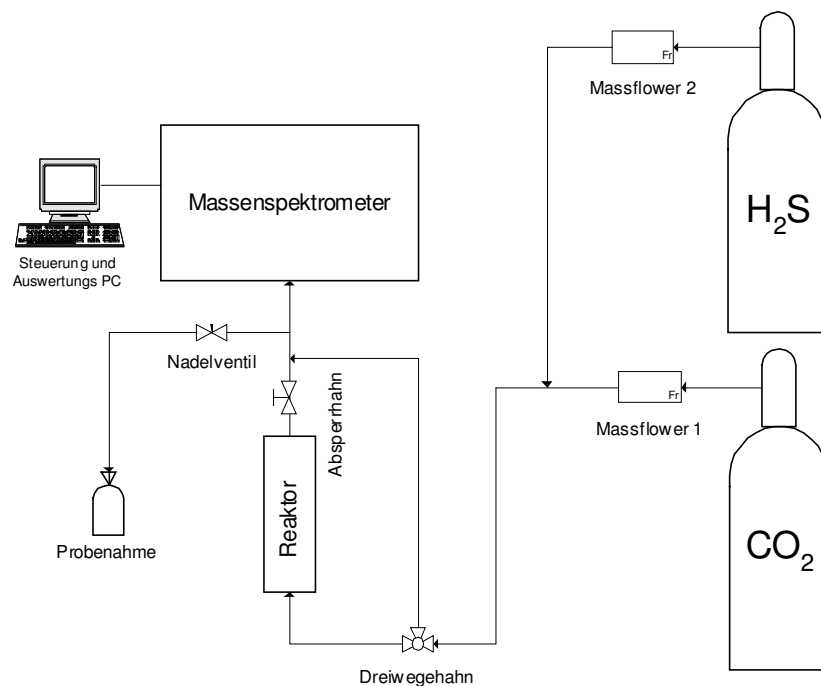


Abbildung 53: Terminologie der Gasreinigungsversuche

### 4.3.1 Entwicklung des Versuchsstands: Labor

Wie aus Abbildung 54 ersichtlich, besteht die Versuchsanlage aus einer Mischstation mit je einem computergesteuerten Volumenstromregler, die eine Einstellung der gewünschten Konzentrationen ermöglicht. Als Reaktor dient ein Edelstahlzylinder, welcher durch Einschraubadapter über 6 mm-Klemmringverschraubungen an die Gasleitungen (Teflonschläuche,  $\varnothing_a$  6 mm) angeschlossen wird. Als Trägergase kamen technisches  $\text{CO}_2$  (2.7) sowie Prüfgas (0,2 Vol.-%  $\text{H}_2\text{S}$ , Rest  $\text{N}_2$ ), bezogen von der Linde AG, Unterschleißheim, zum Einsatz.



**Abbildung 54: Schaltbild der Laborversuche [122]**

Für die Ausmischung der gewünschten Konzentrationen im Mischgas kamen Massendurchflussregler für Gase vom Typ GFC 1001 der Gamperl Gastechnik, Kranzberg, zum Einsatz. Die Messung des Massendurchflusses basiert auf dem Bypass-Prinzip, wobei dem einen Gasstrom eine bestimmte Wärme zugeführt wird. Die sich hierbei einstellende Temperaturdifferenz zum nicht aufgeheizten Gasstrom wird mit Sensoren gemessen, die ein Maß für den Massendurchfluss darstellt. Da unterschiedliche Gase unterschiedliche Wärmekapazitäten besitzen, sind beim Einsatz verschiedener Gase entsprechende Korrekturfaktoren zu verwenden. An einer Steuerungseinheit können die Soll-Durchflusswerte eingestellt und die Ist-Durchflusswerte abgelesen werden.

Laut Hersteller beträgt der Betriebsdruck 2 bar (maximal 5 bar). Der Einsatz der Massendurchflussmesser ist im Temperaturbereich von 5 – 60 °C möglich. Laut



Hersteller liegt bei Fördermengen im Bereich von 5 – 100 % des Maximaldurchsatzes die Ungenauigkeit innerhalb der angegebenen Grenzen. In Tabelle 21 sind die Daten für die verwendeten Durchflussregler aufgeführt.

**Tabelle 21: Daten der verwendeten Durchflussregler [116]**

| Nr. | Seriennummer | $\dot{V}_{\max}$ | Messungenauigkeit in % bei $\dot{V}_{\max}$ |
|-----|--------------|------------------|---|
| 1   | 050064       | 2 l/min          | + 0,17                                      |
| 2   | 1001294      | 10 l/min         | ± 0,00                                      |
| 3   | 1001296      | 10 l/min         | + 0,10                                      |
| 4   | 1001288      | 2 l/min          | ± 0,00                                      |
| 5   | 1001295      | 10 l/min         | + 0,10                                      |
| 6   | 1001289      | 200 ml/min       | + 0,15                                      |

Zu Versuchsbeginn wurde der Reaktor mit Probenmaterial befüllt und an den Versuchsaufbau angeschlossen. Durch Umschalten des Dreiwegehahns wurden die H<sub>2</sub>S- und COS-Konzentrationen vor oder nach dem Versuchsreaktor gemessen. Nach Erreichen eines konstanten Signals am MS wurde durch Öffnung eines Nadelventils eine zusätzliche Reingasprobe in einen Gasbeutel gefüllt, um diese als Referenzmessung am GC/MS zu analysieren. Durch die entsprechenden Einstellungen an Massflower 1 und 2 wurden die Aktivkohle- und Trockenperlenproben zeitlich nacheinander mit den in Tabelle 22 aufgeführten Konzentrationen an H<sub>2</sub>S beaufschlagt.

**Tabelle 22: Reingas-Volumenströme zur Einstellung der Mischgaskonzentration [122]**

| H <sub>2</sub> S-Konzentration (Mischgas)<br>[ppm] | Volumenstrom CO <sub>2</sub><br>[ml/min] | Volumenstrom H <sub>2</sub> S<br>[ml/min] |
|--|--|---|
| 0  | 1530                                     | 0   |
| 5  | 1522                                     | 8   |
| 25   | 1490                                     | 40  |
| 50   | 1449                                     | 81  |

### 4.3.2 Entwicklung des Versuchsstands: Reaktor

Um Aktivkohlen und Trocknungsmittel unter Praxisbedingungen testen zu können, mussten Reaktoren entwickelt werden, die mit ihrer geometrischen Dimensionierung die Kriterien bezüglich Mindestkontaktzeit und Durchflussgeschwindigkeit des CO<sub>2</sub> berücksichtigten. Weiterhin war die Aufgabenstellung, dass der Aufbau der Pilotanlage eine Reihenschaltung von Trockner und Aktivkohlefilter in beliebiger Reihenfolge ermöglichte. Tabelle 23 gibt die von Herstellern geforderten Betriebsparameter für Aktivkohle- sowie Trockenperlenreaktoren wieder.

**Tabelle 23: Betriebsparameter von Aktivkohle- und Trockenperlenreaktoren**

|                      | Mindestkontaktzeit<br>[s] | Geschwindigkeit<br>[m/s] | Mittlere Geschwindigkeit<br>[m/s] | Schüttdichte<br>[kg/l] |
|----------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| <b>Aktivkohle</b>    | 3                         | 0,10 - 0,50              | 0,30                              | 0,48                   |
| <b>Trockenperlen</b> | 5                         | 0,11 - 0,12              | 0,15                              | 0,68                   |

Da die Versuche bei Normbetriebsdruck (15 bar) durchgeführt werden sollten, erfolgte der Aufbau der Anlage aus DIN-ISO Rohren nach DIN 2448 und Flanschen nach DIN 2635, da diese für die Verwendung bei 20 bar ausgelegt sind. Durch Berücksichtigung gegebener Geschwindigkeiten und Kontaktzeiten bei der Kopplung beider Reaktoren wurde die Parametrierung der Pilotanlage mit der Auslegung des Trockners begonnen, der eine exaktere Einstellung der Geschwindigkeit erforderte. Hierzu wurde die Steighöhe  $h$  mit der mittleren Geschwindigkeit  $v$  und Kontaktzeit  $t_K$  in Gleichung (4.1) berechnet.

$$h = v \cdot t_K \quad (4.1)$$

Weiter wurden die nötigen Volumenströme für die jeweiligen Rohre über die Grundfläche der DIN-ISO Rohre in Gleichungen (4.2) und (4.3) berechnet.

$$A = \frac{\pi}{4} d^2 \quad (4.2)$$

$$\dot{V} = v \cdot A \quad (4.3)$$

Über die Berechnungen der nötigen Geschwindigkeiten und Volumenströme fiel die Entscheidung auf einen Gesamtvolumenstrom von 2200 l/h. Dieser Volumenstrom ergibt bei Verwendung eines 5"-Trockners eine Gasgeschwindigkeit von 0,115 m/s. Dadurch ergaben sich die in Tabelle 24 möglichen Dimensionierungen eines

Reinigers. Da für einen Reiniger die Strömungsgeschwindigkeit nahe der mittleren Geschwindigkeit der Angabe des Herstellers liegen sollte, wurde ein 3"-Reiniger gewählt.

**Tabelle 24: Überblick der verwendbaren Reinigerdurchmesser für einen 5“-Trockner [122]**

| DN AK  | ID [cm] | A [cm <sup>2</sup> ] | v [m/s] | Höhe [m] | Vol [l] |
|--------|---------|----------------------|---------|----------|---------|
| 2 1/2" | 7,03    | 38,82                | 0,40    | 1,21     | 4,7     |
| 3"     | 8,25    | 53,46                | 0,29    | 0,88     | 4,7     |
| 4"     | 10,71   | 90,09                | 0,17    | 0,52     | 4,7     |
| 5"     | 13,17   | 136,23               | 0,12    | 0,35     | 4,7     |

Mit den errechneten Werten wurde die Pilotanlage bei der Krones AG, Werk Steinecker, Freising, in Auftrag gegeben. Die einzelnen Reaktoren sollten vom Aufbau trennbar sein, um einen Transport zu erleichtern. Die Verschlüsse sollten durch Flansche mit dazu passenden Blindflanschen realisiert werden, um eine leichtere Beladung der Reaktoren zu ermöglichen. Damit das Schüttgut von den Leitungen getrennt bleibt, wurde jeweils über die Anschlussbohrungen im unteren Bereich der Reaktoren ein Lochblechzylinder eingefügt. Die Abbildung 55 und Abbildung 56 zeigen die Zeichnungen des Reaktors und der zugehörigen Flansche.

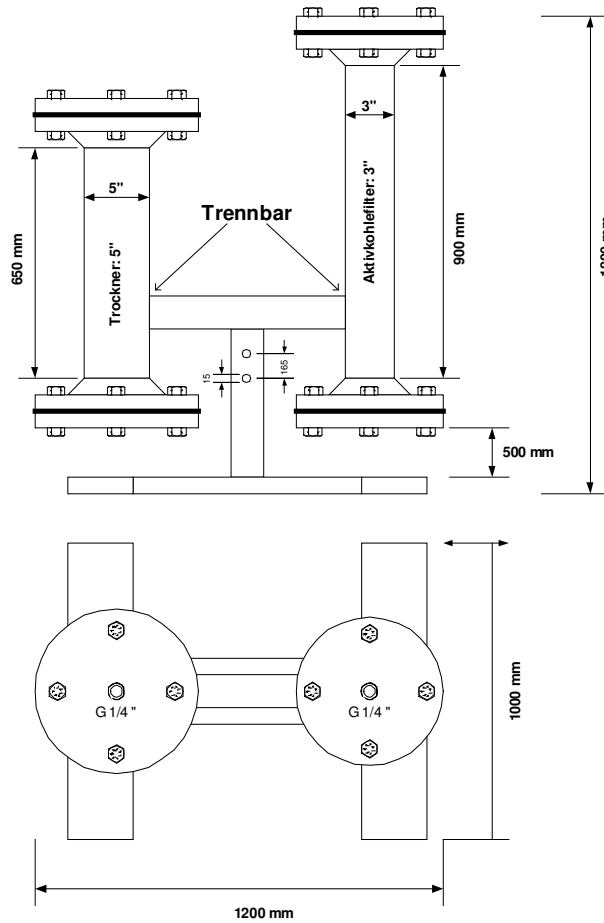


Abbildung 55: Gasversuchsreaktor [122]

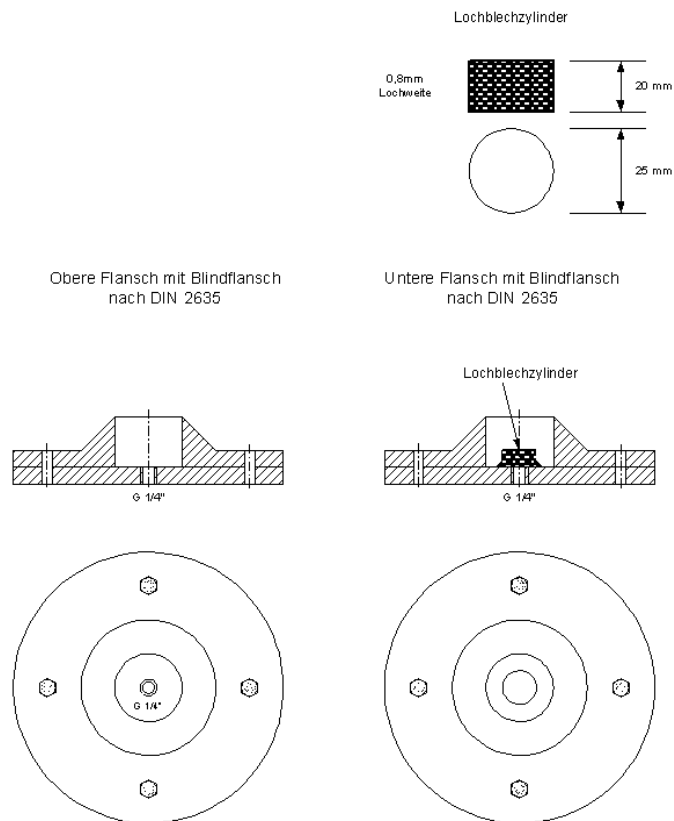


Abbildung 56: Reaktorflansche [122]

Der Reaktor wurde samt Peripherie in die CO<sub>2</sub>-Rückgewinnungsanlage der Bayerischen Staatsbrauerei Weihenstephan integriert. Die Einbindung erfolgte nach der Verdichterstufe der Anlage, wodurch ein Anströmen des Reaktors mit Gärungs-CO<sub>2</sub> durch Abzweigung eines Teilstromes des Rück-CO<sub>2</sub> bei Betriebsdruck (Realmatrix) ermöglicht wurde. Der Teilstrommassenstrom betrug ca. 2 kg/h.

Da die im Rück-CO<sub>2</sub> vorhandenen Spurenkomponenten für die folgenden Versuche nicht ausreichend vorhanden waren, wurde zusätzlich eine Dosagevorrichtung in den Versuchsaufbau integriert. Somit konnte das CO<sub>2</sub> über Prüfgasflaschen mit Verunreinigungen im ppm-Bereich beaufschlagt werden, um die nachgeschalteten Reinigungsmaterialien zu testen. Da in der Brauerei keine PC-gesteuerten Durchflussregler vorhanden waren, wurde die Gasmischung durch analoge Durchflussregler (Rotameter) der Yokogawa Deutschland GmbH, Ratingen, realisiert. Zusätzlich wurden Messgeräte für den Taupunkt und den Sauerstoffgehalt integriert. Abbildung 57 gibt den Versuchsaufbau der Reaktoranlage wieder.

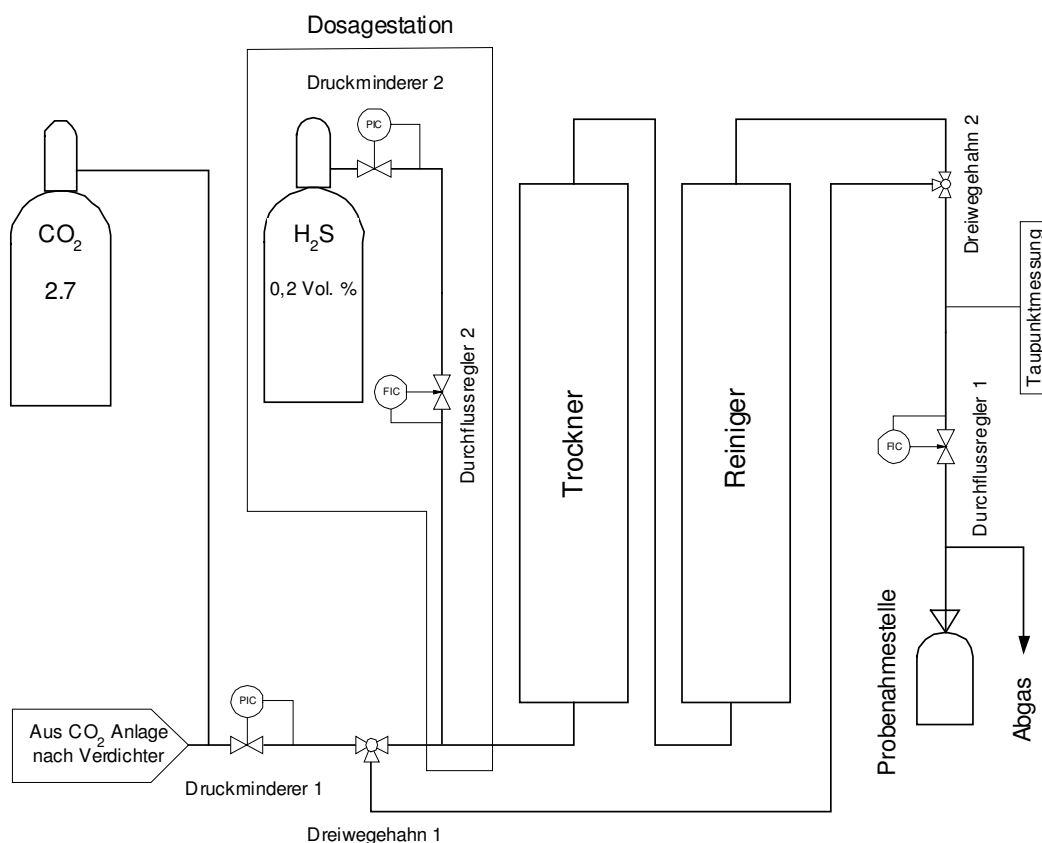


Abbildung 57: Schaltbild der Reaktoranlage [122]

Zur Steuerung und Messung der Betriebsparameter wurden folgende Bestandteile integriert:

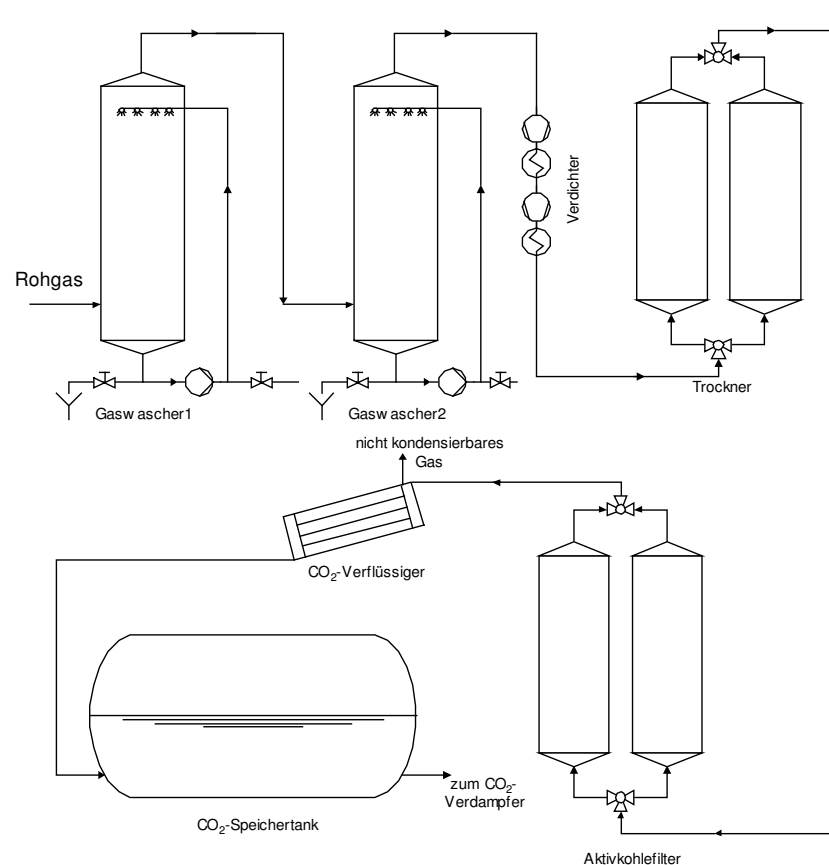
- Rotameter Modell 280781/001 zur Einstellung des Gesamtvolumenstroms der Pilotanlage. Hält konstanten Vordruck. Einstellung von 300 bis 3200 dm<sup>3</sup><sub>N</sub>/h CO<sub>2</sub>
- Rotameter Modell 281766/001 zur Einstellung des zu dosierenden Gasstroms. Besteht aus zwei wechselbaren Messzylindern, die eine Dosage von 1,25 bis 12,50 dm<sup>3</sup><sub>N</sub>/h sowie 27 bis 165 dm<sup>3</sup><sub>N</sub>/h ermöglichen
- Druckminderer Tornado CT 2000 NG der Messer Cutting & Welding GmbH, Groß-Umstadt, zur Einstellung des Betriebsdrucks des Versuchstandes, Einstellungsmöglichkeiten auf 0 bis 20 bar
- Zweistufiger Druckminderer der Linde AG, Unterschleißheim, zur Einstellung des Dosagedruckes. Durch erste Versuche ergab sich die Notwendigkeit einer zweiten Stufe, um Schwankungen der Druckeinstellungen vorzubeugen. Reduziert wird in der ersten Stufe von 150 bar auf 40 bar, in der zweiten Stufe weiter von 0 bis 20 bar entsprechend des vorherrschenden Betriebsdrucks.
- Taupunktmessgerät EAS-TX-100 der Michell Instruments GmbH, Friedrichsdorf
- Sauerstoffmessgerät SGMT 1 der Zirox – Sensoren und Elektronik GmbH, Greifswald.

## 5 Vorversuche und Inbetriebnahme

Nach der Entwicklung von Materialien und Methoden galt es nun, im Rahmen der Vorversuche die bestehenden Systeme in Bezug auf ihre Einsatztauglichkeit zu untersuchen. Die Vorversuche dienten als Grundlage zur Bewertung der entwickelten Befüllungs- und Transportsysteme für CO<sub>2</sub>-Proben sowie der Ermittlung des jeweilig resultierenden Fehlers durch Befüllung und Lagerung (Diffusion, Adsorption). Gleichzeitig sollten die Flüssiggasbehälter auf ausreichende Befüllbarkeit, Dichtigkeit sowie Temperaturbeständigkeit geprüft werden. Da die Probenbehälter wiederverwertbar ausgelegt wurden, sollte darüber hinaus eine Methode zur restlosen Entfernung von Resten der vorherigen Probe (Regenerierung) entwickelt werden.

Die Bewertung des Transportsystems soll im Rahmen der anschließenden Hauptversuche ermöglichen, durch simultane Probenahme die Veränderungen der Konzentrationen einzelner Spurenverunreinigungen über den Rückgewinnungsprozess zu verfolgen. Aus den Ergebnissen sind Aussagen über die Analageneffizienz bzw. Vorschläge zur eventuellen Optimierung zu entwickeln.

Zu diesem Zweck wurde die CO<sub>2</sub>-Rückgewinnungsanlage der Bayerischen Staatsbrauerei Weihenstephan mit einer Reihe von Probenahmestellen ausgestattet (Abbildung 58). Diese wurden durch den Einbau von Kugelhähnen nach Ballon (Rohgas), nach Gaswäscher 1 (nW1), nach Gaswäscher 2 (nW2), nach Verdichter (nV), nach Trockner (nT), nach AK-Reiniger (nAK), nach Verflüssiger, am CO<sub>2</sub>-Lagertank (flüssig) sowie nach CO<sub>2</sub>-Verdampfer positioniert. Die Anschlüsse der Kugelhähne wurden per Einschraubadapter auf 6 mm-Klemmringgewinde reduziert, um einheitliche Anschlussbedingungen zu schaffen.



**Abbildung 58: Schaltbild der CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung Weihenstephan**

Die Probenahme im Niederdruckbereich (vor Verdichter) erfolgt per Membranpumpenförderung in Gasbeutel bzw. Kompression in Druckbehälter.

Membranpumpenförderung:

- Anschluss Nadeladapter an Membranpumpe (drucksseitig)
- Anschluss Probenhahn an Membranpumpe (saugseitig)
- Öffnen des Probenhahns, Inbetriebnahme der Membranpumpe (Spülen ca. 2 min)
- Anschluss Gasbeutelseptum über Nadeladapter, Füllen des Gasbeutels (ca. 8 dm<sup>3</sup>)
- Abziehen des Gasbeutels bei laufendem Membranpumpenbetrieb
- Entfernen der Membranpumpe, Schließen des Probenhahns.



Kompression in Druckbehälter:

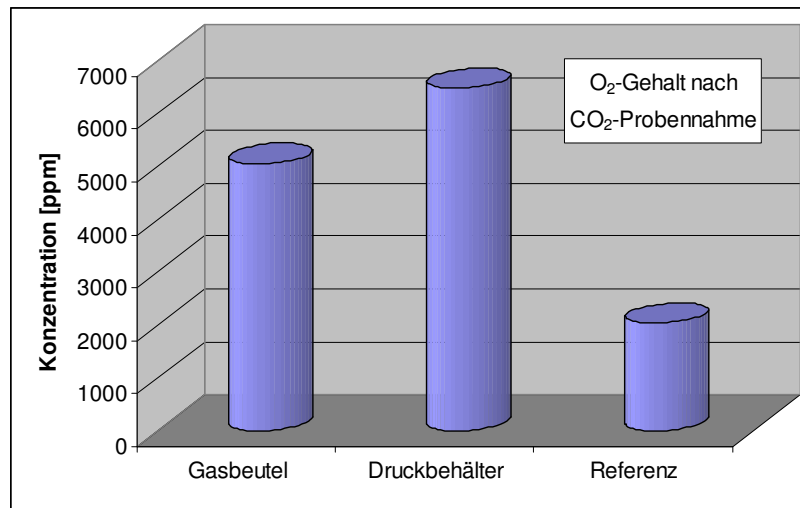
- Anschluss Probenhahn an Kompressor über Probenschlauch (saugseitig)
- Anschluss Druckbehälter an Kompressor über Schnellkupplung (druckseitig)
- Öffnen des Probenhahns, Inbetriebnahme des Kompressors
- Inbetriebnahme des Kompressors bei geöffnetem Ausgangsventil am Druckbehälter (Spülen, ca. 2 min)
- Schließen des Ausgangsventils am Druckbehälter, Füllen des Druckbehälters (ca. 8 bar)
- Abziehen des Druckbehälters bei laufendem Kompressorbetrieb
- Entfernen des Kompressors, Schließen des Probenhahns.

Druckseitig erfolgte die Probenahme durch Anschluss der Druckbehälter, Spülung bei geöffneten Ventilen und Befüllung durch Schließen des Ausgangsventils am Behälter. Dabei galt bei der Probenahme von Flüssig-CO<sub>2</sub> zu beachten, dass mit der Befüllung erst begonnen werden sollte, wenn es am Behälteraussgang zur Bildung von Trockeneiswolken kommt. Weiterhin ist hierbei aufgrund der starken Eis- und Trockeneisbildung auf eine zügige Probenentnahme zu achten.

### **5.1 Evaluierung der Befüllungsart bei überdrucklosen Proben**

Im Gegensatz zur Probenahme im Hochdruckbereich (nach Verdichter) ist bei der Probenahme im Niederdruckbereich eine Förderung des CO<sub>2</sub> notwendig. Ziel der Untersuchung war die Bestimmung des Fehlers bei unterschiedlichen Arten der Förderung, um eine Verfälschung der Probe auszuschließen.

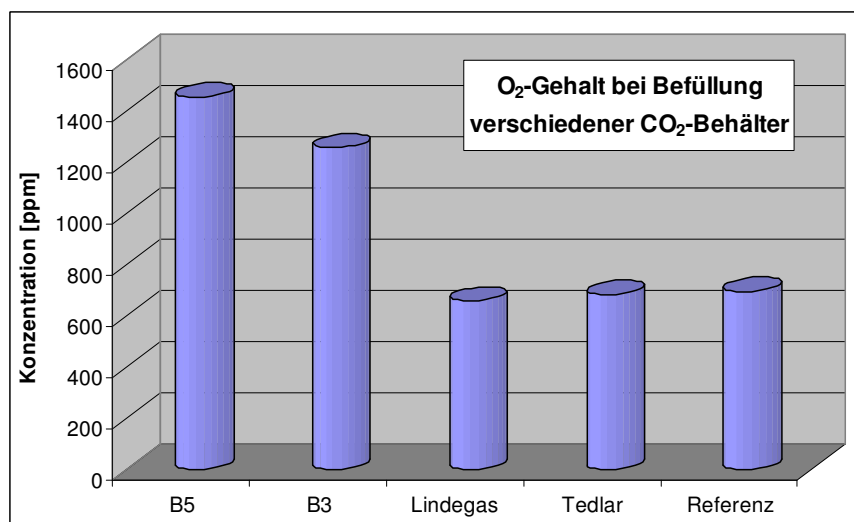
Da der Sauerstoffgehalt im CO<sub>2</sub> einen der Hauptqualitätsparameter darstellt, lag das Hauptaugenmerk hierbei zunächst auf der Erfassung des Fremdlufteinzugs in Abhängigkeit von der Befüllungsart. Abbildung 59 stellt den O<sub>2</sub>-Gehalt einer Rohgasprobe bei Membranpumpenbefüllung eines Gasbeutels und bei Kompressorbefüllung eines Druckbehälters gegenüber. Da sich der Sauerstoffgehalt erst im Verflüssigungsschritt der Rückgewinnung verändert, wurde als Referenz eine CO<sub>2</sub>-Probe nach Verdichter genommen, die durch einfaches Spülen eines weiteren Druckbehälters erhalten wurde. Der Gasbeutel wurde mittels Membranpumpe befüllt, die über die Schlauchtülle des Beutels verbunden wurde.



**Abbildung 59: O<sub>2</sub>-Gehalt in CO<sub>2</sub> bei unterschiedlicher Befüllungsart**

Zunächst fällt auf, dass sowohl die O<sub>2</sub>-Gehalte im Gasbeutel als auch im Druckbehälter deutlich über dem der Referenzprobe liegen. Hieraus wird deutlich, dass bei einer Probennahme über die Schlauchtülle ein zu hoher Sauerstoffeintrag erfolgt. Der O<sub>2</sub>-Gehalt im Druckbehälter liegt gegenüber der Referenz noch höher. Dies wird auf Probleme mit der innenliegenden Adapterdichtung zurückgeführt, die bei der Füllung mit eingezogen wird, wodurch sich Undichtigkeiten ergeben.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde ein Nadeladapter für die Membranpumpe entwickelt, der Kompressoradapter wurde für außenliegende Dichtungen umgebaut (s. Kap. 4.2.1 u. 4.2.2). Neben der bestehenden Gummidichtung (Probe: B5) wurde eine Linoleumdichtung (B3) an den neuen Adapter angepasst. Anschließend wurden die Versuche wiederholt.



**Abbildung 60: O<sub>2</sub>-Gehalte in Abhängigkeit von Probenahme und Behälter**

Aus den Ergebnissen in Abbildung 60 ist erkennbar, dass weder durch den Umbau des Kompressoradapters noch durch den Einsatz verschiedener Dichtungsmaterialien eine ausreichende Dichtigkeit gegenüber Sauerstoffeintrag bei Kompressorbefüllung erreicht werden konnte. Die im Behälter resultierenden Sauerstoffgehalte liegen um den Faktor zwei höher als die der Referenzprobe. Dem gegenüber konnte durch den Einsatz des Nadeladapters bei der Beutelbefüllung der Sauerstoffeintrag aufgrund des geringeren Totvolumens dem der Referenzprobe angenähert werden. Zur Überprüfung der Ergebnisse sowie zur Aufnahme des zeitlichen Verlaufs der Probeninhaltsstoffe wurden die Untersuchungen von Proben unterschiedlicher Befüllungsart über mehrere Tage hinweg durchgeführt.

## 5.2 Langzeituntersuchungen verschiedener Probenbehälter

Ziel der folgenden Versuchsreihe war es, eventuelle zeitliche Veränderungen der Probenzusammensetzung in Beuteln und Druckbehältern im Hinblick auf Diffusionsvorgänge und Probenstabilität zu untersuchen. Als Referenz diente erneut eine CO<sub>2</sub>-Probe nach Verdichter, welche durch reine Spülung in einem Druckbehälter aufgefangen wurde. Die Analysen wurden täglich wiederholt. Abbildung 61 zeigt die aus den Befüllungen resultierenden O<sub>2</sub>-Gehalte.

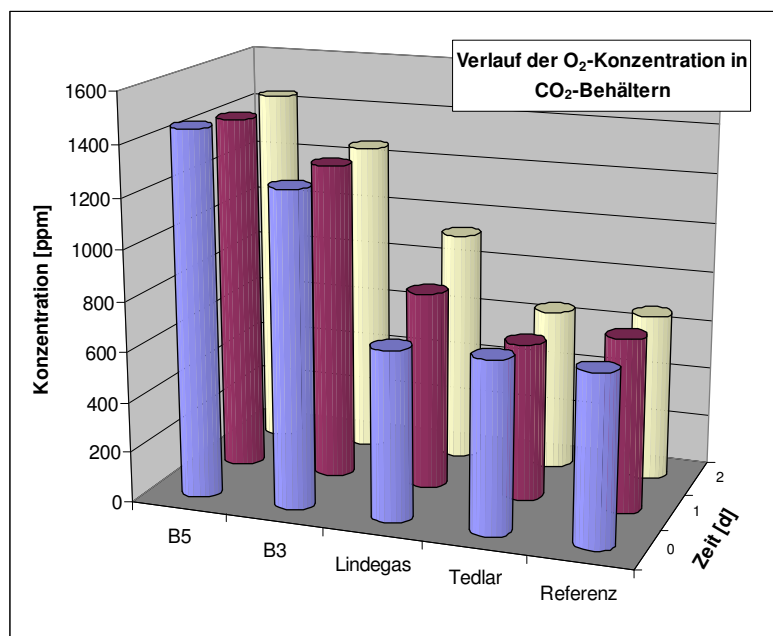


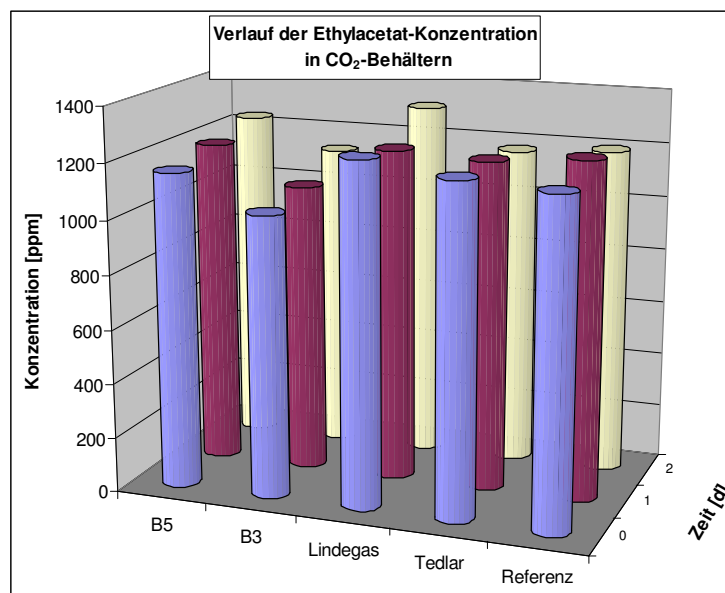
Abbildung 61: O<sub>2</sub>-Werte in CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit von Probenahme, Behälter und Zeit

Die Ergebnisse machen erneut deutlich, dass mit keiner der eingesetzten Dichtungen eine repräsentative Probenbefüllung per Kompressor möglich ist. In beiden Fällen liegt der O<sub>2</sub>-Wert der Probe deutlich über dem der Referenzprobe, er bleibt jedoch

über der Zeit konstant, wodurch sich die Druckbehälter für die Lagerung der Proben als prinzipiell geeignet erweisen, da sie offenbar keine messbare  $O_2$ -Diffusion zulassen.

Im Gegensatz dazu zeigen die Beutelbefüllungen per Membranpumpe und Nadeladapter am ersten Analysentag erneut keine signifikante Abweichung vom  $O_2$ -Gehalt der Referenzprobe. Nach zwei Tagen werden jedoch die ersten Unterschiede zwischen den Behältersystemen deutlich: während der Tedlar Beutel keinen Anstieg an  $O_2$  in der Probe zu verzeichnen hat, ist beim Plastigas Beutel bereits nach zwei Tagen eine deutliche Erhöhung der  $O_2$ -Konzentration von ca. 600 auf 900 ppm zu beobachten.

Betrachtet man den Verlauf größerer organischer Moleküle wie Ethylacetat, von dem aufgrund seiner Molekülgröße weniger Diffusion erwartet wird als vom Sauerstoff, so ergibt sich ein wesentlich ausgeglicheneres Bild. Wie in Abbildung 62 zu erkennen ist, liegen die Gehalte an Ethylacetat unabhängig von Lagerzeit, Probenahme und Behälterart auf dem Niveau der Referenzprobe. Gleichzeitig sind keine Konzentrationsverminderungen durch Adsorptionsphänomene im Inneren des Behälters zu erkennen. Prinzipiell scheinen daher alle Behälterarten für die Lagerung von  $CO_2$ -Proben mit organischen Substanzen geeignet.



**Abbildung 62: Ethylacetat-Werte in  $CO_2$  in Abhängigkeit von Probenahme, Behälter und Zeit**

Während für Ethylacetat sehr konstante Werte gefunden wurden, zeigen die Werte von Acetaldehyd in  $CO_2$  deutliche Abweichungen von sowohl der Art der Probenahme als auch der Lagerzeit. Die Ergebnisse gibt Abbildung 63 wieder. Die

Steigerungen der Gehalte an Acetaldehyd werden auf die teilweise Oxidation von Ethanol zurückgeführt, der mit einer Konzentration von 0,2 Vol.-% in Bezug auf Acetaldehyd in ca. 1000-facher Konzentration vorlag. Auch hier wies der mit Membranpumpe gefüllte Tedlar Beutel die geringsten Abweichungen zur Referenzprobe auf.

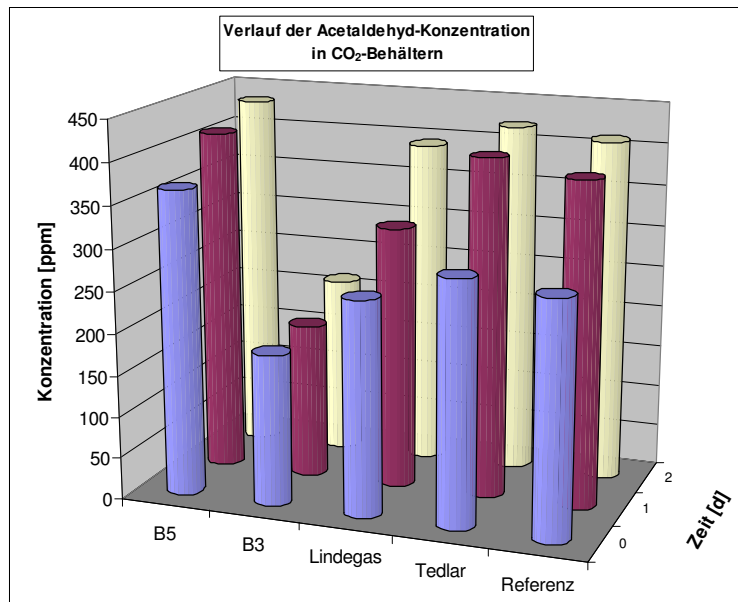


Abbildung 63: Acetaldehyd-Werte in CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit von Probenahme, Behälter und Zeit

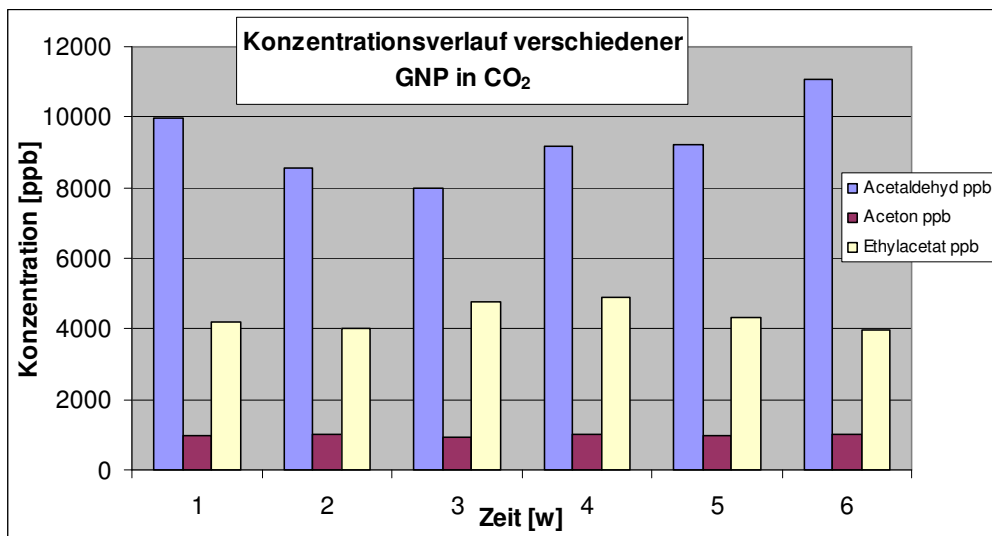
### Zusammenfassung

Die Voruntersuchungen zeigen zunächst keine signifikanten Unterschiede bei der Lagerstabilität der Inhaltsstoffe von CO<sub>2</sub>-Proben in Druckbehältern und Gasbeuteln. Unabhängig von der Art der Probenförderung (Kompressor oder Membranpumpe) wurden keine abweichenden Tendenzen im Lagerverhalten festgestellt. Den zwischen den System selektierenden Faktor stellt der Sauerstoff dar. Zum einen liegt der Lufteinzug bei der Kompressorförderung zu hoch, wodurch diese Methode der Probenahme ausscheidet, obwohl der Druckbehälter selbst eine weitere O<sub>2</sub>-Diffusion verhindern würde.

Durch den Einsatz von Membranpumpen in Verbindung mit Nadeladaptern kann eine Probenförderung in Gasbeutel nahezu ohne Lufteinzug realisiert werden. Hier zeigte jedoch der Lindegas-Beutel bei der anschließenden Lagerung ein sehr starkes O<sub>2</sub>-Diffusionsverhalten, wodurch dieser Beutel für die weitere Probenahme nicht zu Verfügung stand. Befriedigende Ergebnisse konnten nur mit dem Tedlar Beutel in Verbindung mit der Membranpumpe samt Nadeladapter erzielt werden. Diese

Kombination wurde daher als zukünftige Art der Probenahme im Niederdruckbereich eingesetzt.

Um die Langzeitstabilität der Proben in Tedlar Beuteln zu untersuchen, wurde eine CO<sub>2</sub>-Rohgasprobe über zwei Monate bei Raumtemperatur gelagert, um Veränderungen etwaiger Rückstellproben abschätzen zu können. Abbildung 64 lässt erkennen, dass sich abgesehen von analytikbedingten Schwankungen über den Zeitraum von sechs Wochen kein Drift der Konzentrationen der ausgewählten Substanzen Aceton, Acetaldehyd oder Ethylacetat einstellt.



**Abbildung 64: Verlauf der Konzentrationen von Aceton, Acetaldehyd und Ethylacetat einer CO<sub>2</sub>-Probe über einen Messzeitraum von sechs Wochen**

Um den Einfluss der Sauerstoffdiffusion in den Tedlar-Beutel genauer beziffern zu können, wurde ein Beutel mit Helium 5.0 gefüllt und vakuumiert (Regerationszyklus). Dieser Vorgang wurde vier mal wiederholt. Ziel war eine Abreicherung der zuvor enthaltenen Probenkomponenten durch Verdünnung der Gasreste mit Helium sowie durch die jeweils anschließende, möglichst vollständige Beutelentleerung.

Der so regenerierte Beutel wurde mit Helium 5.0 gefüllt. Nach unmittelbar anschließender Analyse hatte der Inhalt eine Sauerstoffkonzentration unterhalb der Nachweisgrenze. Analog zur Untersuchung der organischen Komponenten wurde die Füllung des Beutels wöchentlich untersucht, wobei sich eine Zunahme der Sauerstoffkonzentration von ca. 1,5 ppm/d zeigte, was bei normaler Probenabfertigung als akzeptabel eingestuft wurde. Abbildung 65 stellt die Ergebnisse dieser Messreihe dar.

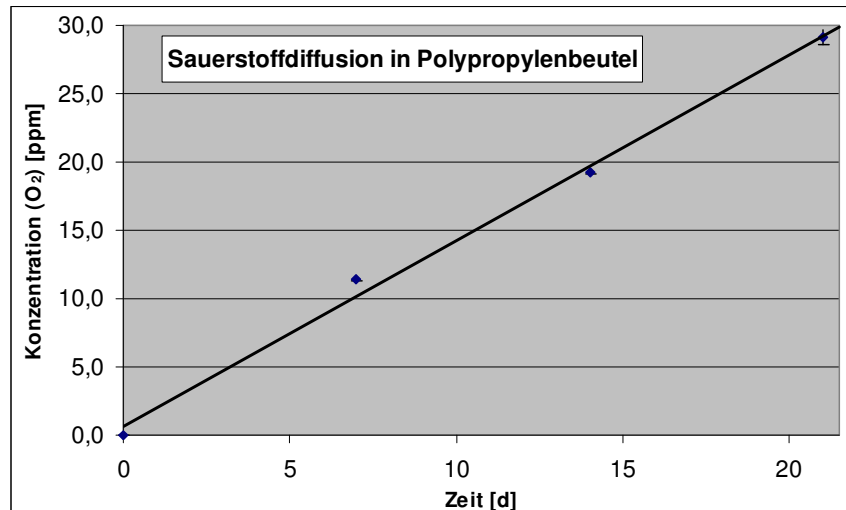
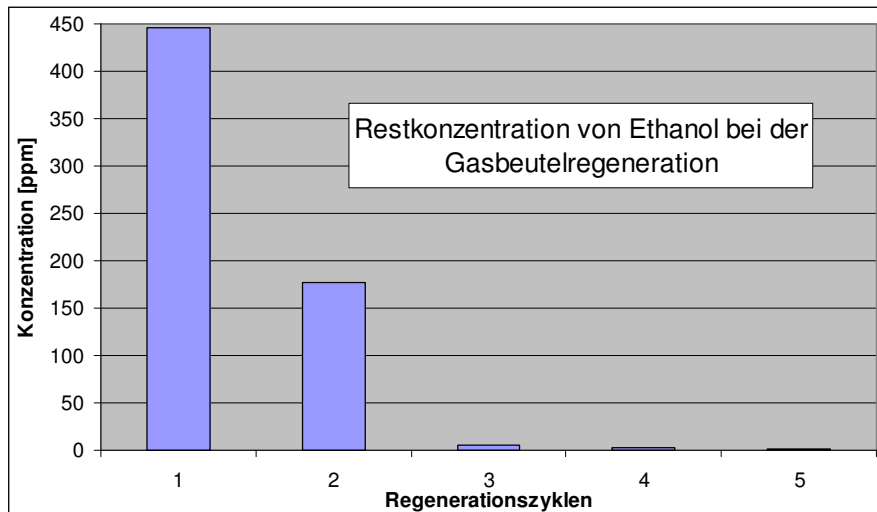


Abbildung 65: Zunahme der Sauerstoffkonzentration im Tedlar Beutel durch Diffusion

### 5.3 Untersuchungen zur Regeneration der Probenbehälter

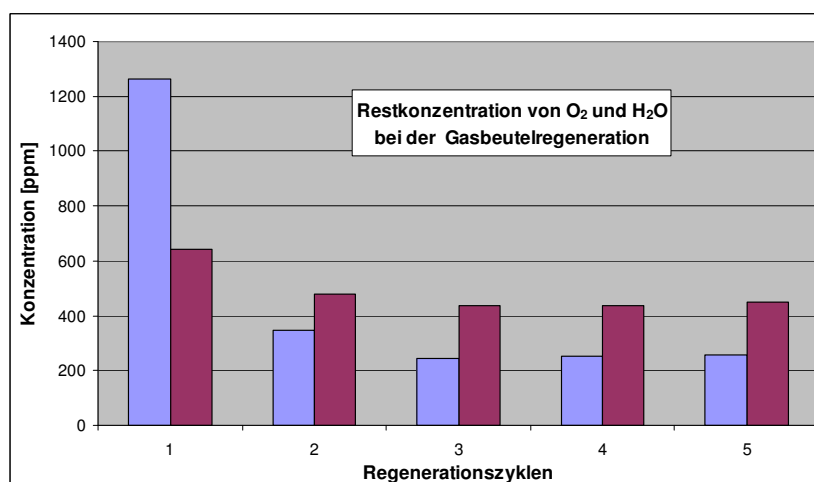
Da die Druckbehälter bei jeder Probenahme zunächst für mehrere Minuten komplett durchgespült werden, ist ihre Regeneration überflüssig. Dem entgegen müssen die Tedlar Beutel regeneriert werden, um für weitere Analysen zur Verfügung zu stehen. Um die Güte der Regeneration zu bewerten sowie eine Verschleppung von Spurenkomponenten zu quantifizieren, wurden Tedlar Beutel mit CO<sub>2</sub>-Rohgas gefüllt, untersucht und anschließend regeneriert. Die Regenerierung verlief in Zyklen, wobei ein Zyklus die vollständige Entleerung des Beutels und seine anschließende Füllung mit N<sub>2</sub> (5.0) beinhaltet. Nach jedem Zyklus wurde die Beutelfüllung auf Restspuren der zuvor detektierten Substanzen untersucht.

Aufgrund seiner überdurchschnittlich hohen Konzentration als Spurenkomponente in CO<sub>2</sub> ist Ethanol einer der Hauptparameter für die Beurteilung einer vollständigen Regeneration. Ethanol liegt als Hauptgärungsprodukt zu 0,1 – 1,0 Vol.-% im Gärungs-CO<sub>2</sub> vor und muss im Rahmen der Beutelregenerationszyklen ausreichend entfernt werden können, um eine Anreicherung bzw. Verschleppung zu vermeiden. Abbildung 66 zeigt die Reduktion von Ethanol von 0,5 Vol.-% auf 0,005 Vol.-% (Faktor 100) nach den ersten zwei Regenerationszyklen. In weiteren Zyklen nähert sich der Wert asymptotisch gegen eine Restkonzentration von 1 ppm, wobei auch nach sechs Zyklen keine vollständige Abreinigung des Ethanols festgestellt werden kann. Allerdings stellt diese Restkonzentration nur etwa 0,1 – 1 ‰ der Ausgangskonzentration dar und ist somit als Fehler innerhalb der Messgenauigkeit der Analytik vernachlässigbar.



**Abbildung 66: Restkonzentrationen von Ethanol nach einzelnen Regenerationszyklen**

Ein ähnliches Ergebnis zeigen die Untersuchungen bezüglich der Entfernung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  durch die Beutelregeneration mit Stickstoff. Für Sauerstoff und Wasser stellen sich über fünf Regenerationszyklen hinweg konstante Restkonzentrationen ein, die nicht unterschritten werden können. Während  $\text{O}_2$  von über 3000 ppm auf ca. 50 ppm gesenkt werden kann, stellt sich bei Wasser ein konstantes Niveau von 250 ppm ein. Diese Werte resultieren zum Teil durch das Regenerationsgas Stickstoff, der seinerseits Rest- $\text{O}_2$  und Feuchte einträgt. Als weitere Gründe sind Lufteinzug bei der Befüllung sowie Totvolumina bei der Entleerung zu nennen. Im Verhältnis zur Ausgangskonzentration liegen die Restanteile für  $\text{O}_2$  zwischen 1 – 3 %, für  $\text{H}_2\text{O}$  zwischen 12 – 33 %.

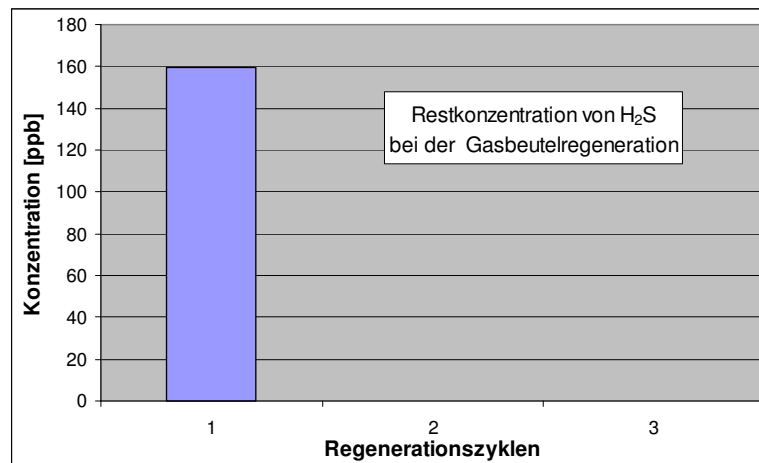


**Abbildung 67: Restkonzentrationen von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  nach einzelnen Regenerationszyklen**

Wichtiger noch als die Gehalte von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  war die Abscheidung von  $\text{H}_2\text{S}$  bei der Beutelregeneration, die im Hinblick auf die geplanten Versuche zum



Reinigungsverhalten von Aktivkohlen untersucht wurde. Hierzu wurde ein Tedlar Beutel mit Mischgas ( $\text{H}_2\text{S}$  in  $\text{N}_2$ ) mit einer Konzentration von 50 ppm befüllt. Diese liegt weit über den zu erwartenden Konzentrationen von  $\text{H}_2\text{S}$  in Gärungs- $\text{CO}_2$ . Es sollte die Zahl an Regenerationszyklen ermittelt werden, die eine Reduzierung der Restkonzentration unterhalb der analytischen Nachweisgrenze bewirkt. Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Abbildung 68 aufgeführt.



**Abbildung 68: Restkonzentrationen von  $\text{H}_2\text{S}$  nach einzelnen Regenerationszyklen**

Wie sich aus den Ergebnissen erkennen lässt, hat sich die  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration bereits nach einem Regenerationszyklus von 50 ppm auf ca. 0,15 ppm reduziert. Bereits nach einem zweiten und erst recht nach einem dritten Regenerationszyklus war kein  $\text{H}_2\text{S}$  mehr nachzuweisen. Unter Berücksichtigung der restlichen Spurenkomponenten in  $\text{CO}_2$  wurde die Regeneration der Tedlar Beutel daher für zukünftige Analysen auf drei Zyklen festgelegt. Unvermeidbare Restkonzentrationen, wie z.B. bei  $\text{O}_2$ , gingen in der Folge durch entsprechende Korrekturfaktoren in die Ergebnisbewertung ein.

### **Zusammenfassung: Regeneration**

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Tedlar Beutel sich durch mehrfaches Entleeren und Wiederbefüllen mit Inertgas ausreichend regenerieren lassen, so dass eine Wiederverwendung möglich ist, ohne dass eine dauerhafte Aufkonzentrierung bzw. Verschleppung von Probeninhaltsstoffen und eine damit verbundene Verfälschung der Ergebnisse zu befürchten ist. Sehr wichtig für die folgenden Untersuchungen war die vollständige Abreicherungsmöglichkeit von  $\text{H}_2\text{S}$  im Beutel. Obwohl die Abreicherung von Ethanol nicht vollständig erfolgen konnte, so ließ sich diese Substanz auf einen Wert reduzieren, der keine nachhaltigen Fehler in der Analyse ergibt.

---

Die im Vergleich zu Ethanol relativ hohen Restwerte für  $O_2$  und  $H_2O$  wurden bei den folgenden Versuchsläufen berücksichtigt, sind jedoch auf die Beutelbenutzung und damit auf den Rohgasbereich vor Verdichter beschränkt, wo sie aufgrund der hohen Schmutzfracht im  $CO_2$  in verhältnismäßig geringem Maß ins Gewicht fallen. Hinzu kommt, dass eine nachhaltige Änderung dieser beiden Komponenten erst in den späteren Schritten Trocknung bzw. Verflüssigung erwartet wird. Dort wiederum kamen bei der Probenahme die Druckbehälter zum Einsatz, bei denen, bedingt durch den kompletten Spülvorgang bei der Probenahme, keine Verschleppung nachgewiesen werden konnte.

## 6 Hauptversuche

Im Rahmen der Hauptversuche sollte zunächst eine Vollanalyse von Gärungs-CO<sub>2</sub> (Rohgas) zur Bewertung der Rohgaszusammensetzung erfolgen, um einen Überblick über die vorhandene Gasqualität zu erhalten. Durch die Erfassung des Abreicherungsverhaltens von Spurenkomponenten über den Rückgewinnungsprozess an der CO<sub>2</sub>-Rückgewinnungsanlage der Bayerischen Staatsbrauerei Weihenstephan sollte anschließend eine Bewertung des Rückgewinnungsprozesses vorgenommen werden. Zu diesem Zweck wurden an verschiedenen Stellen des Rückgewinnungsprozesses zeitgleich Proben genommen (Probenreihe) und analysiert, um die Reinigungsleistung der Anlage zu bewerten. Eine Probenreihe umfasste dabei das CO<sub>2</sub>, welches an den folgenden Stellen im Rückgewinnungsprozess entnommen wurde: Rohgas (RG), nach Wäscher (nW), nach Verdichter (nV), nach Trockner (nT), nach Aktivkohle (nAK) sowie am CO<sub>2</sub>-Lagertank (flüssig). Die Probenreihen wurden täglich über einen Zeitraum von einer Arbeitswoche aufgenommen, um die Änderungen der CO<sub>2</sub>-Zusammensetzung über eine Sudwoche der Brauerei zu erfassen.

Dabei wurde zunächst nur der Rohgasbereich (bis nach Verdichter) untersucht, um einen Eindruck von der Vorreinigung durch die installierten Gaswäscher zu erhalten. Diese Untersuchungen wurden anschließend auch auf den Reingasbereich ausgeweitet, welcher die Schritte Trocknung, Reinigung und Verflüssigung enthält. Als dabei eine Bildung von COS als Nebenreaktion der H<sub>2</sub>S-Abreinigung an Trockner und Reiniger abzeichnete, wurden gesonderte Untersuchungen zur Erfassung der Wirkungsweise von Trockenmitteln und Aktivkohlen im Labor und am Versuchsreaktor durchgeführt.

### 6.1 Bewertung des Rückgewinnungsprozesses im Rohgasbereich

Zunächst wurde eine Vollanalyse des Rohgases nach Sammelballon durchgeführt, um einen groben Überblick über die Zusammensetzung des vorliegenden CO<sub>2</sub> zu erhalten. Tabelle 25 zeigt die Ergebnisse im Überblick.

Tabelle 25: Exemplarische Rohgasanalyse von Gärungs-CO<sub>2</sub>

| Probe: Rohgas_Weih         |         | Datum: 24.02.05 |           |         |                    |
|----------------------------|---------|-----------------|-----------|---------|--------------------|
| Stoffe                     | Meßwert | Einheit         | Grenzwert | Einheit | Grenzwert erfüllt? |
| Feuchtigkeit               | 2170    | ppm             | 20,0      | ppm     | !                  |
| <b>Permanentgase</b>       |         |                 |           |         |                    |
| Sauerstoff                 | 2540,0  | ppm             | 30,0      | ppm     | !                  |
| Stickstoff                 | 4770,0  | ppm             | 120,0     | ppm     | !                  |
| Ammoniak                   | n.n.    | ppm             | 2,5       | ppm     | ok                 |
| Stickoxide                 | n.n.    | ppm             | 2,5       | ppm     | ok                 |
| Schwefeldioxid             | n.n.    | ppm             | 1,0       | ppm     | ok                 |
| Kohlenmonoxid              | n.n.    | ppm             | 0,1       | ppm     | ok                 |
| <b>Schwefelkomponenten</b> |         |                 |           |         |                    |
| H <sub>2</sub> S           | 3460    | ppb             | 100       | ppb     | !                  |
| COS                        | 50      | ppb             | 100       | ppb     | ok                 |
| DMS                        | 750     | ppb             | 50        | ppb     | !                  |
| <b>Organik</b>             |         |                 |           |         |                    |
| Methan                     | n.n.    | ppm             | 1000,0    | ppm     | ok                 |
| Ethan                      | n.n.    | ppm             | 200,0     | ppm     | ok                 |
| Propan                     | n.n.    | ppm             | 200,0     | ppm     | ok                 |
| i-Butan                    | n.n.    | ppm             | 200,0     | ppm     | ok                 |
| n-Butan                    | n.n.    | ppm             | 200,0     | ppm     | ok                 |
| Methanol                   | 7900    | ppb             | 50        | ppb     | !                  |
| Ethanol                    | 1472200 | ppb             | 50        | ppb     | !                  |
| Butanol                    | 2040    | ppb             | 100       | ppb     | !                  |
| Acetaldehyd                | 12800   | ppb             | 10        | ppb     | !                  |
| Aceton                     | 100     | ppb             | 10        | ppb     | !                  |
| Ethylacetat                | 4300    | ppb             | 20        | ppb     | !                  |
| <b>Aromaten</b>            |         |                 |           |         |                    |
| Benzol                     | n.n.    | ppb             | 20        | ppb     | ok                 |
| Toluol                     | n.n.    | ppb             | 20        | ppb     | ok                 |
| m-/p-Xylol                 | n.n.    | ppb             | 50        | ppb     | ok                 |
| o-Xylol                    | n.n.    | ppb             | 50        | ppb     | ok                 |
| Ethylbenzol                | n.n.    | ppb             | 50        | ppb     | ok                 |
| Summe Aromaten             | n.n.    | ppb             | 200       | ppb     | ok                 |

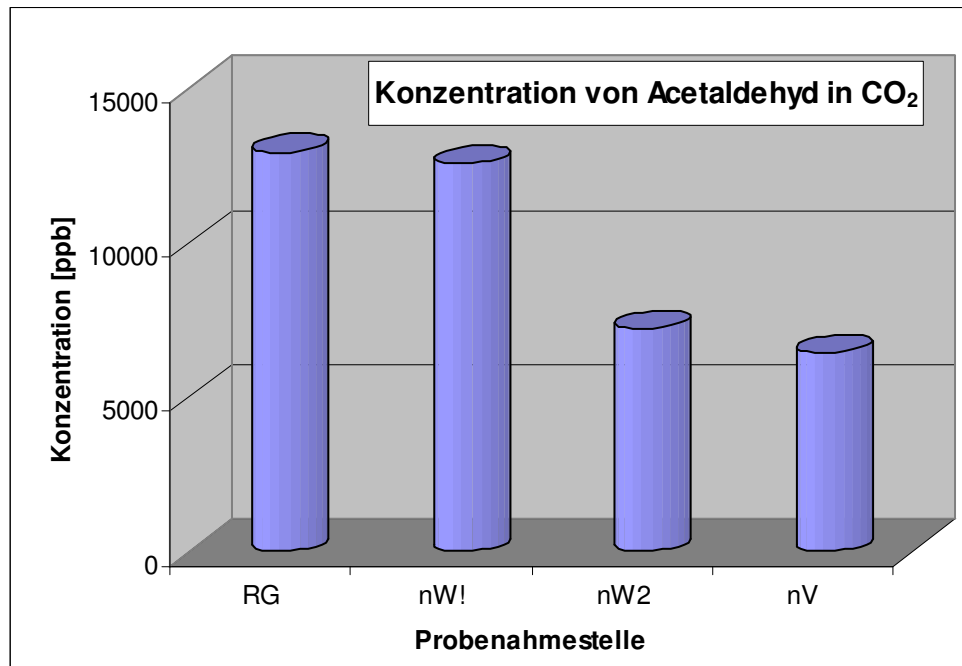
**Legende:**

- (n.n.) nicht nachweisbar;
- (ok) innerhalb des Grenzwertes;
- (!) Grenzwert überschritten;

Zunächst fällt beim Betrachten der Ergebnisse auf, dass zu keinem Zeitpunkt gärungsfremde Kontaminationen, wie z.B. Alkane, Aromaten oder Stickoxide gemessen wurden, wodurch grobe Kontaminationen ausgeschlossen werden können. Die Schwefelkomponenten liegen in Summe in einem erwarteten Bereich von wenigen ppm, das Fehlen von Ammoniak lässt zudem auf keinerlei Leckagen bei der Verflüssigung schließen.

Zur Beurteilung der Leistung der Wäscher wurde nun ein Probenreihe aus dem Rohgasbereich (Rohgas, nach Wäscher 1, nach Wäscher 2, nach Verdichter)

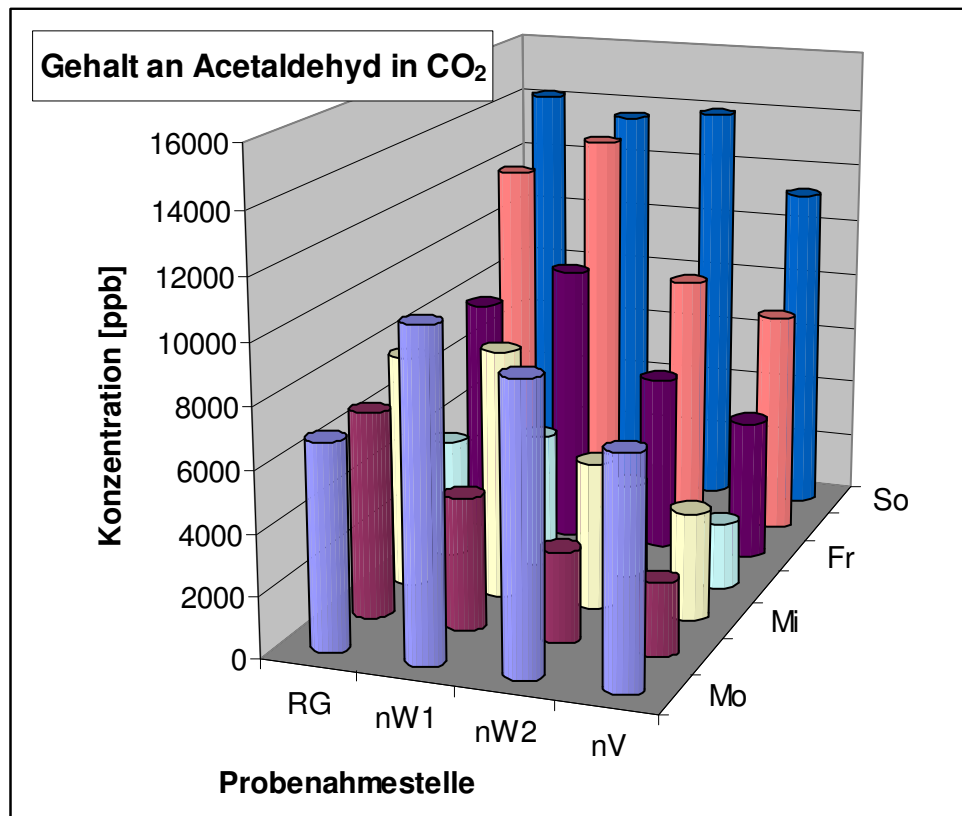
genommen und analysiert. Abbildung 69 zeigt exemplarisch den Verlauf der Konzentration von Acetaldehyd über diesen Abschnitt des Prozesses.



**Abbildung 69: Abscheidung von Acetaldehyd im Rohgasbereich der CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung**

Aus Abbildung 69 wird ersichtlich, dass sich in der ersten Wäscherstufe keine, in der zweiten Wäscherstufe nur eine maximale Abscheidung von Acetaldehyd von ca. 50 % bezogen auf die Ausgangskonzentration ergibt. Weitere Substanzen wie Ethanol, Methanol oder Ethylacetat zeigten ein ähnliches Verhalten, so dass die Reinigungsleistung der installierten Gaswäscher als ungenügend eingestuft werden musste.

Da diese Untersuchung nur eine Momentaufnahme aus einem kontinuierlichen Prozess darstellt, wurden in der Folge die Untersuchungen auf eine Arbeitswoche ausgedehnt, wobei jeweils vormittags eine Probenreihe entnommen wurde. Abbildung 70 zeigt exemplarisch die Änderung der Abreicherung von Acetaldehyd über eine Arbeitswoche.



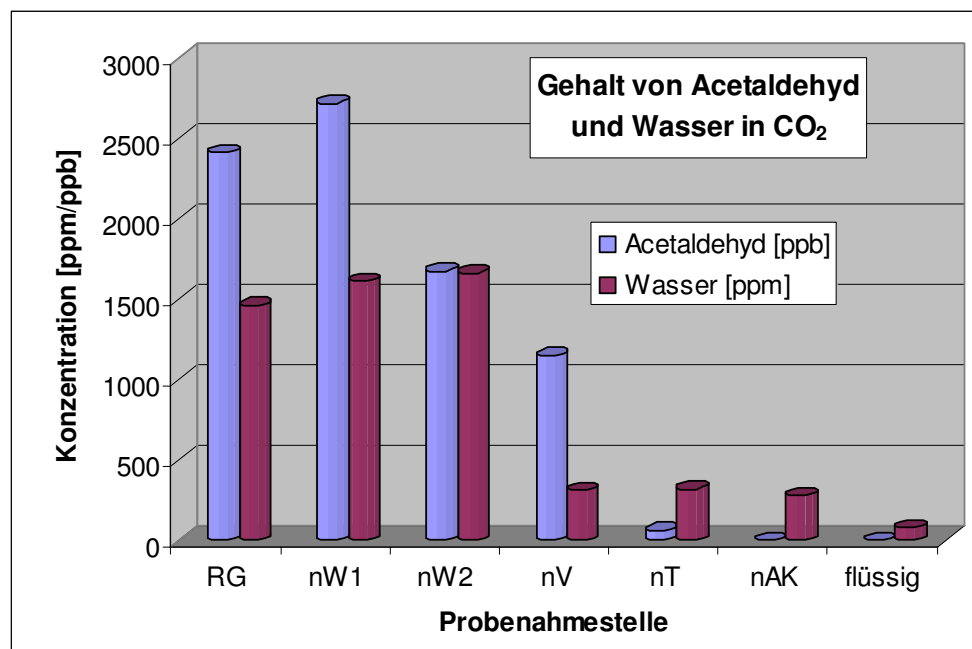
**Abbildung 70: Abreicherung von Acetaldehyd bei der CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung über eine Arbeitswoche**

Die Untersuchung zeigte zunächst auf, dass über den Zeitraum einer Woche nicht von einer konstanten Zusammensetzung der Gärungskohlensäure ausgegangen werden kann. Zu Beginn der Sudwoche kommt es durch das Anstellen der frischen Sude (Angärung) zu einer relativen Abnahme flüchtiger Bestandteile im CO<sub>2</sub>. Durch verstärkte Gärtätigkeit gegen Mitte und Ende der Woche lässt sich eine Zunahme der im CO<sub>2</sub> vorhandenen Gärungsnebenprodukte beobachten. Dies ist vor allem für die Auslegung der Standzeiten und Regenerationszyklen von Trockner und Reiniger von Bedeutung, da diese auch Spitzenlasten an Verunreinigungen abreinigen müssen.

Weiterhin bestätigt sich durch die tägliche Wiederholung der Analysen, dass durch die Wäscher nur eine sehr ungenügende Abreinigung der Inhaltstoffe erfolgt. Dies hat Auswirkungen auf die nachgeschalteten Reiniger und Trockner. Diese müssen so ein deutlich höheres Maß an Schmutzfracht kompensieren als bei funktionierender Wäsche mit den üblicherweise zu erwartenden Abscheidungsraten von über 90 %. Weiterhin bedeutet der Betrieb der Wäscher im momentanen Zustand einen unnötigen Verbrauch an Wasser und Strom, da hieraus keine nennenswerte Abreicherung der Spurenverunreinigungen resultiert.

## 6.2 Bewertung der Rückgewinnungsprozesses im Reingasbereich

Da bereits im Bereich der Gaswäsche Verbesserungsbedarf zu erkennen war, wurden die Untersuchungen nun auch auf den Reingasbereich ausgeweitet, um den Konzentrationsverlauf der einzelnen Substanzen über den kompletten Rückgewinnungsprozess nachvollziehen zu können. Hierbei wurden innerhalb einer Versuchsreihe Proben von Rohgas, nach Wäscher 1, nach Wäscher 2, nach Verdichter, nach Trockner, nach Reiniger und aus dem Lagertank für Flüssig-CO<sub>2</sub> entnommen und analysiert. Abbildung 71 gibt exemplarisch den Verlauf der Konzentration von H<sub>2</sub>O und Acetaldehyd in CO<sub>2</sub> über den Rückgewinnungsprozess wieder.



**Abbildung 71: Abreinigungsverhalten von H<sub>2</sub>O und Acetaldehyd bei der CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung**

Erwartungsgemäß wird das CO<sub>2</sub> aus der Gärung in feuchtegesättigtem Zustand gewonnen, wodurch sich auch durch die beiden Wäscherstufen keine weitere Anreicherung von H<sub>2</sub>O im CO<sub>2</sub> ergeben kann. Es fällt jedoch auf, dass die hohen Werte aus Rohgas und Wäscher zwar durch die Verdichtung physikalisch auskondensieren, anschließend jedoch durch den Trockner nicht annähernd auf die geforderte Restkonzentration von 20 ppm gesenkt werden können. Da eine dauerhafte Zuführung von CO<sub>2</sub> mit erhöhten Feuchtegehalten zu einer Vereisung des Lagertanks führt bzw. das Trocknungsmittel offenbar eine ausreichende Abreicherung der Feuchte nicht gewährleisten kann, wäre an dieser Stelle eine

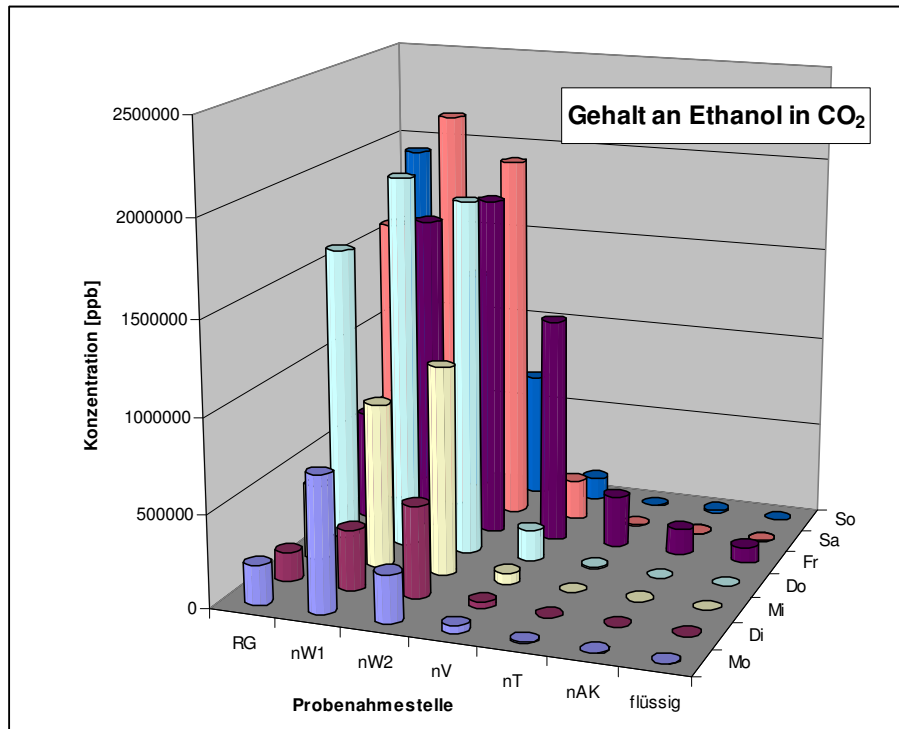
Verkürzung der Regenerationszyklen bzw. ein Austausch des Trocknungsmittels sinnvoll.

Der Verlauf von Acetaldehyd lässt auf weitere Mängel im Rückgewinnungsprozess schließen. Erneut bestätigt sich die ungenügende Abreinigungsleistung durch die Gaswäsche, die nicht nur kaum abzureichern, sondern im ersten Waschschrift Acetaldehyd sogar anzureichern scheint. Dieser Umstand wurde auf eine Kreislaufführung des Waschwassers im ersten Gaswäscher und eine damit einhergehende Sättigung der Flüssigkeit mit Verunreinigungen zurückgeführt. Zur Verbesserung der Waschleistung sollte das Waschwasser entweder komplett verworfen oder zumindest teilweise kontinuierlich ersetzt werden.

Weiterhin fällt auf, dass die Konzentration von Acetaldehyd bereits am Trockner quasi vollständig abfällt. Zum einen resultiert daraus eine Unterforderung der nachgeschalteten Reinigerstufe, zum anderen wäre durch die dadurch entstehende kontinuierliche Belegung des Trocknungsmittels die beobachtete mangelhafte Trocknungsleistung erklärbar. Durch eine ausreichende Gasreinigung mittels Gaswäsche könnte einer zunehmenden Belegung des Trocknungsmittels vorgebeugt werden.

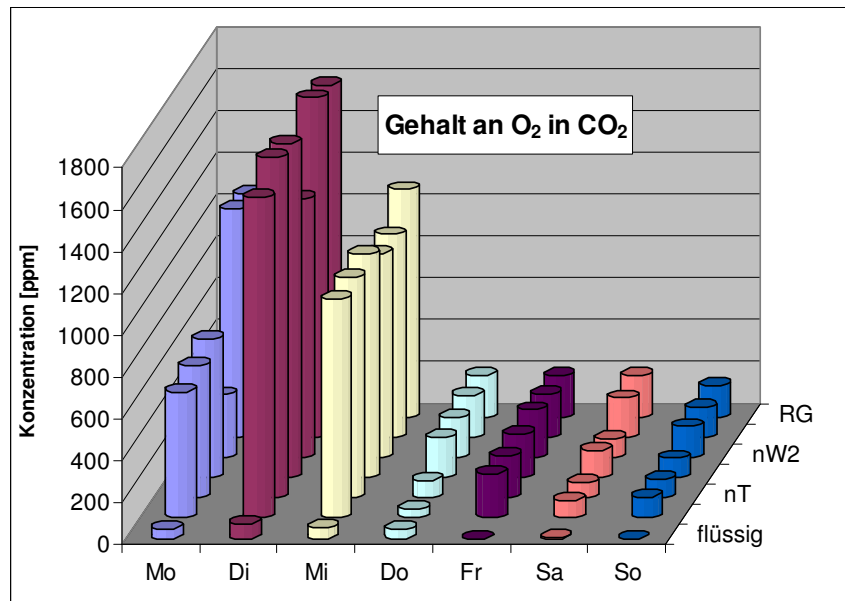
Durch die Betrachtung des Abscheidungsverhaltens von Ethanol über eine Arbeitswoche erhärtet sich der Hinweis bezüglich eines Optimierungsbedarfs der beschriebenen CO<sub>2</sub>-Rückgewinnungsanlage. Wie aus Abbildung 72 ersichtlich ist, wird auch Ethanol, welches im Vergleich zu Acetaldehyd in 1000-facher Konzentration vorliegt, durch die Waschstufen nur ungenügend bzw. überhaupt nicht abgereinigt. Eine deutliche Reduktion geschieht zwar durch den Schritt der CO<sub>2</sub>-Verdichtung, wo ein hoher Anteil des Ethanols mit dem entstehenden Kondensat abgeschieden wird. Jedoch kann es in Einzelfällen auch zum einem Durchschlagen von Ethanol ins flüssige CO<sub>2</sub> kommen, welches auch durch die nachgeschaltete Reinigungsstufe nicht abgefangen werden kann (Versuchsreihe: Freitag). Dies hätte den bereits beschriebenen nachteiligen Effekt auf die H<sub>2</sub>S-Abscheidung durch die Aktivkohle, welche aufgrund der niedrigeren Affinität zu H<sub>2</sub>S durch Ethanol belegt würde. Damit ist im vorliegenden Fall auch die Gefahr eines parallelen H<sub>2</sub>S-Durchbruchs gegeben.





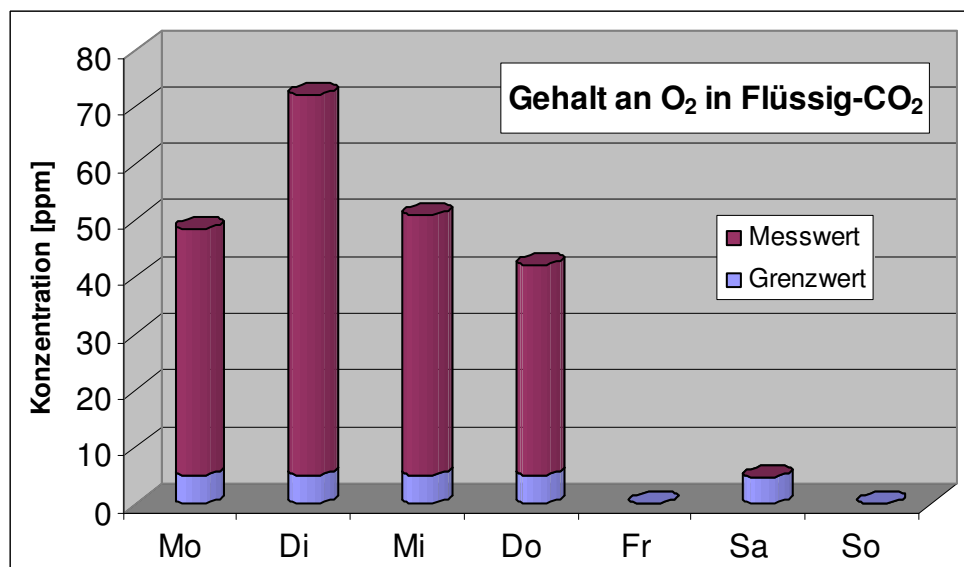
**Abbildung 72: Abreinigungsverhalten von Ethanol bei der CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung über eine Arbeitswoche**

Als weiterer wichtiger Qualitätsparameter von CO<sub>2</sub> wurde das Abscheidungsverhalten von Sauerstoff über eine Arbeitswoche untersucht. Sauerstoff zeigt im Gegensatz zu den meisten Spurenkomponenten in Gärungs-CO<sub>2</sub> aufgrund seines schlechten Ad- und Absorptionsverhaltens über den Rückgewinnungsprozess keinerlei Veränderung. Erst durch den Schritt der CO<sub>2</sub>-Verflüssigung lassen sich Permanentgase wie O<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub> abtrennen. Abbildung 73 zeigt die resultierenden Messwerte, wobei hierbei aus Darstellungsgründen die Ansicht des Diagramms um 90 ° gedreht wurde, so dass nun die x-Achse den Wochenverlauf, die z-Achse den Verlauf über den Rückgewinnungsprozess darstellt.



**Abbildung 73: Abscheidungsverhalten von O<sub>2</sub> bei der CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung über eine Arbeitswoche**

Aus Abbildung 73 ist gut erkennbar, dass die O<sub>2</sub>-Konzentration über den Rückgewinnungsprozess quasi konstant bleibt und sich erst im Verflüssigungsschritt reduziert. Der Verlauf der unterschiedlichen Tagesniveaus entspricht qualitativ den Erwartungen, indem mit zunehmend intensiverer Gärung und dem damit verbundenen Anstieg der CO<sub>2</sub>-Produktion im Verlauf der Sudwoche eine Abnahme erkennbar wird. Zur besseren Darstellung wurden die über die Woche resultierenden O<sub>2</sub>-Werte im CO<sub>2</sub>-Lagertank herausgegriffen und in Abbildung 74 einzeln dargestellt.



**Abbildung 74: Verlauf der O<sub>2</sub>-Wert im CO<sub>2</sub>-Lagertank über eine Arbeitswoche**

Aus Abbildung 74 wird ersichtlich, dass die Abreicherung trotz der je nach Wochentag relativ hohen vorliegenden O<sub>2</sub>-Konzentrationen im Roh-CO<sub>2</sub> (500 - 2000 ppm) im Verflüssigungsschritt relativ erfolgreich verläuft, obwohl der geforderte Grenzwert von 5 ppm nicht immer eingehalten werden kann. Aufgrund der Produktschädigung, die durch Sauerstoffeintrag hervorgerufen werden kann, wird im Rahmen weiterführender Messungen intensiv auf den Restgehalt im Flüssig-CO<sub>2</sub> eingegangen werden. Würde das CO<sub>2</sub> zwischen Montag und Donnerstag zum Aufkarbonisieren von Bier genutzt, so ergäbe sich dadurch eine 8 - 14-fache Mehrbelastung an Sauerstoff als maximal erwünscht.

Die bisherigen Ergebnisse legen in Abhängigkeit vom CO<sub>2</sub>-Verwendungszweck die Installation eines Online-Messgerätes für Sauerstoff nahe, über welches nicht nur der aktuelle Sauerstoffgehalt ermittelt werden, sondern auch eine Regelung des Leckstroms zur Abreicherung von Sauerstoff erfolgen könnte. Dadurch könnten sowohl die CO<sub>2</sub>-Qualität hinsichtlich Sauerstoffbelastung als auch die CO<sub>2</sub>-Ausbeute gesteigert werden.

Nicht zuletzt aufgrund ihrer niedrigen Geschmacks- und Geruchsschwellenwerte, in Kombination mit einem deutlichen Fehl aroma, war die Erfassung der im CO<sub>2</sub> vorliegenden Schwefelkomponenten von besonderem Interesse. Abbildung 75 stellt die täglichen Verläufe von Schwefelwasserstoff in Gärungs-CO<sub>2</sub> über die betrachtete Arbeitswoche gegenüber:

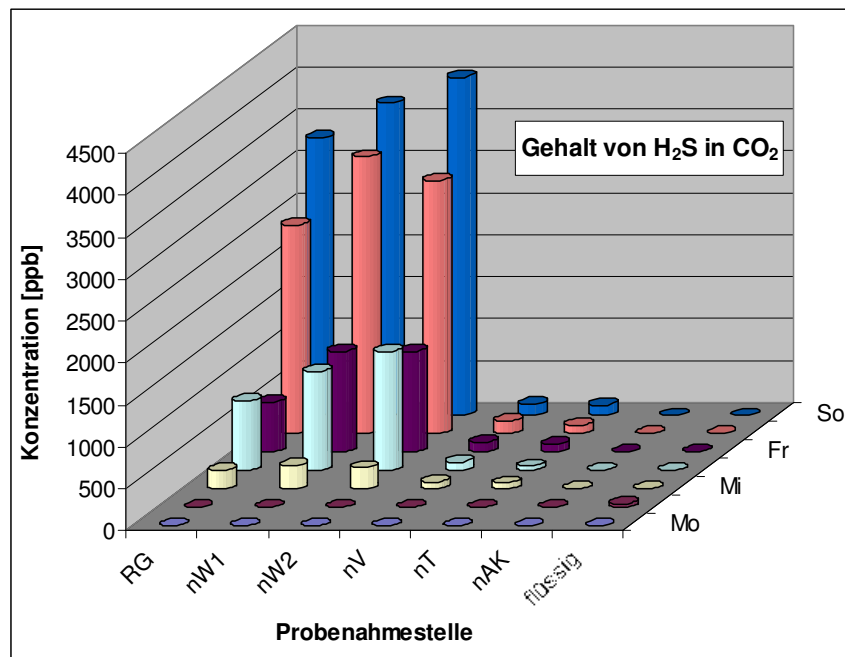
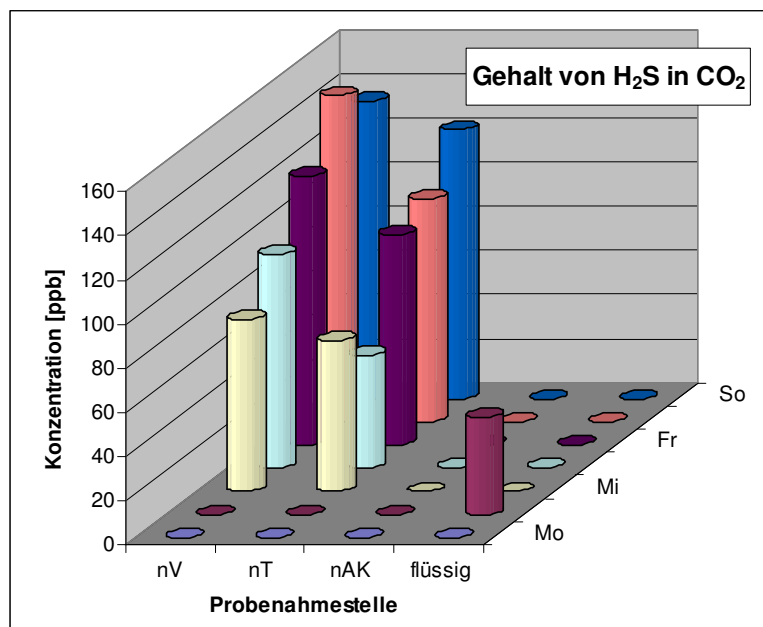


Abbildung 75: Abscheidungsverhalten von H<sub>2</sub>S bei der CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung

Aus Abbildung 75 wird deutlich, dass  $\text{H}_2\text{S}$  im Rohgas bis zu einer Konzentration von 5 ppm vorliegt, was in etwa dem 50-fachen des geforderten Grenzwert entspricht. Auch hier zeigt sich eine starke Abnahme der Konzentration nach der Verdichterstufe. Hierbei wird das sehr gut in Wasser lösliche  $\text{H}_2\text{S}$  zusammen mit dem Kondensat größtenteils ausgeschieden, während die restlichen Spuren spätestens an der Reinigungsstufe bis auf unterhalb der Nachweisgrenze abgereinigt werden. Zur Verdeutlichung wurde noch einmal das Abreinigungsverhalten von  $\text{H}_2\text{S}$  ab der Verdichterstufe herausgegriffen und in Abbildung 76 dargestellt. Man erkennt die finale Abreinigung nach dem Reiniger, der Wert von ca. 40 ppb  $\text{H}_2\text{S}$  im Flüssig- $\text{CO}_2$  am Dienstag kann aufgrund der Messung nahe der Nachweisgrenzen als Ausreißer angesehen werden.

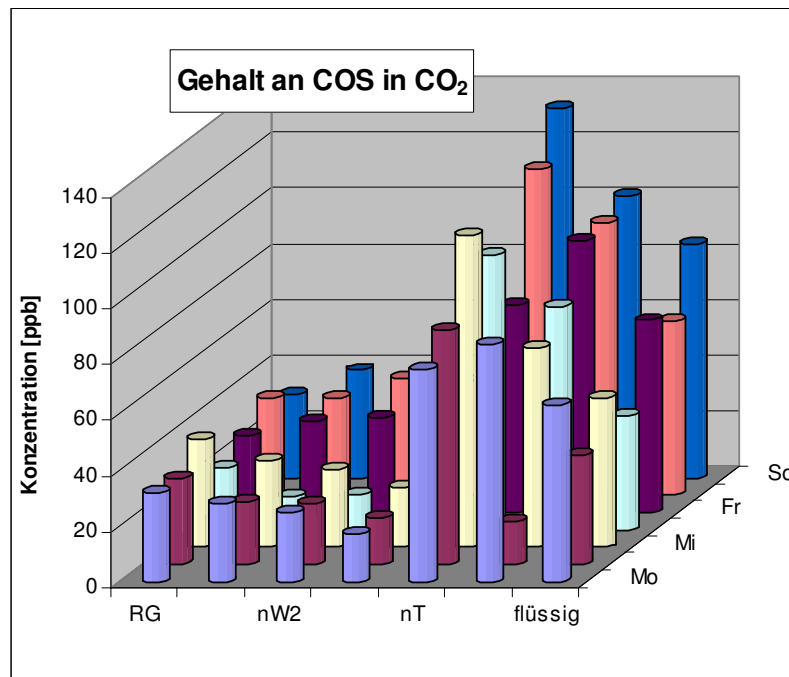


**Abbildung 76: Abscheidungsverhalten von  $\text{H}_2\text{S}$  bei der  $\text{CO}_2$ -Rückgewinnung (Reingasbereich)**

Abbildung 77 zeigt das parallel erfasste Abscheidungsverhalten von COS. Hierbei fällt auf, dass im Gegensatz zu anderen erfassten Substanzen der Anteil von COS im  $\text{CO}_2$  über die Woche keine merklichen Veränderungen aufweist. Weiterhin wird deutlich, dass sich keine Abreinigung von COS während des Rückgewinnungsprozesses ergibt. Bis nach der Verdichterstufe bewegen sich die Werte über die Woche hin im Bereich der Nachweisgrenzen von 10 - 50 ppb.

Ab der Trocknerstufe kommt es dann entgegen der Erwartungen zu einer Erhöhung der COS-Konzentration im Gärungs- $\text{CO}_2$  auf teilweise über den geforderten Grenzwert von 100 ppb. Aufgrund der gleichzeitigen Abnahme von  $\text{H}_2\text{S}$  werden diese

Beobachtungen auf eine induzierte COS-Bildung an den Trocknungsmitteln oder Aktivkohlen zurückgeführt. Diese besitzen aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche oft katalytisch wirkende Eigenschaften, so dass eine Umsetzung des  $\text{H}_2\text{S}$  in COS (s. Kap. 2.3.3) denkbar ist. Hier sollte durch einen Wechsel des Trocknungs- bzw. Reinigungsmittels Abhilfe geschafft werden, da COS aufgrund seiner Toxizität und seines  $\text{H}_2\text{S}$ -Bildungspotentials auf keinen Fall ins Flüssig- $\text{CO}_2$  verschleppt werden sollte.



**Abbildung 77: Abscheidungsverhalten von COS bei der  $\text{CO}_2$ -Rückgewinnung**

### Zusammenfassung

Das an der vorliegenden Anlage zurückgewonnene  $\text{CO}_2$  ist frei von Kontaminationen wie Aromaten, Alkanen oder Stickoxiden. Das Fehlen von Ammoniak lässt zudem auf keinerlei Leckagen bei der Verflüssigung schließen. Bei der Abreinigung der vorhandenen Spurensubstanzen wären die folgenden Maßnahmen zur Optimierung denkbar:

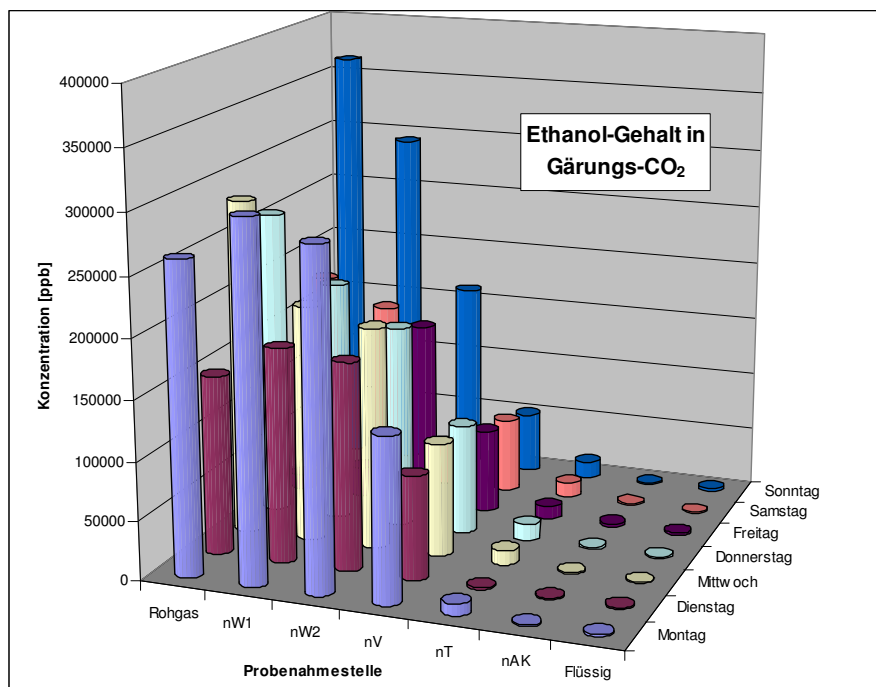
- Wäscher 1 sollte nicht im Kreislauf gefahren oder ganz abgeschaltet werden.
- Wäscher 2 sollte zur Erhöhung der Abscheidungsrate auf  $\text{KMnO}_4$ -Lösung als Waschflüssigkeit umgestellt werden.
- Trockner-/Reinigermaterial sollte gewechselt werden, um COS-Bildung vorzubeugen.
- Installation einer Online- $\text{O}_2$ -Messung zur Optimierung von Ausbeute/Qualität.
- Siebinstallation am  $\text{CO}_2$ -Lagertank zum Rückhalten des massiv auftretenden Rostes.

Nachdem diese Maßnahmen der Brauerei präsentiert worden waren, sollte eine Wiederholung der Versuche die Wirksamkeit der veränderten Anlagenparameter zeigen.

### 6.3 Bewertung der Verbesserungsmaßnahmen

Nach Vorlage der aus Kap. 6.1 und 6.2 zu folgernden Verbesserungsvorschläge wurde in der Folge an den Gärtanks ein Gasmessgerät zur Bestimmung des CO<sub>2</sub>-Gehalts im Gärungsgas installiert. Dadurch wird eine genauere Bestimmung des Zeitpunkts erreicht, an dem das Gärungsgas den notwendigen Anteil von 98,8 Vol.-% CO<sub>2</sub> enthält. Somit können sowohl CO<sub>2</sub>-Verluste durch zu spätes als auch ein erhöhter Sauerstoffeintrag durch zu frühes Umschalten auf Rückgewinnung vermieden werden. Des weiteren wurden die Zyklen verkürzt, die das Waschwasser im Kreislauf gefahren wird. Damit soll eine Sättigung von Gärungsnebenprodukten in der Flüssigkeit vermieden werden, um eine höhere Vorreinigungsleistung zu erzielen.

Zunächst soll die erweiterte Abreinigung von flüchtigen Gärungsnebenprodukten im Rahmen der Vorreinigung untersucht werden. Abbildung 78 zeigt beispielhaft das Abreinigungsverhalten der Hauptkomponente Ethanol.

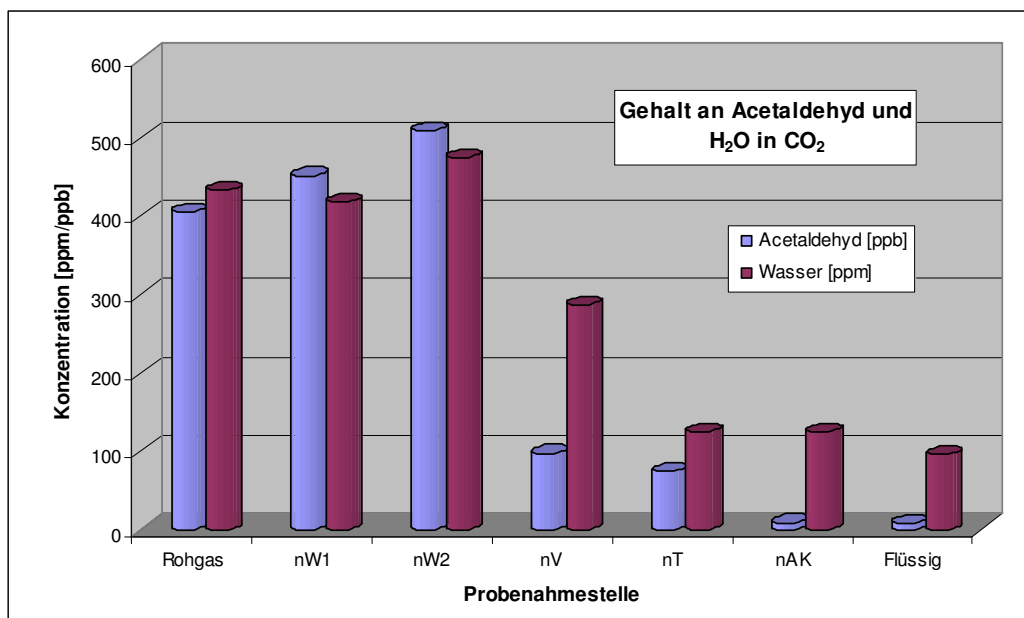


**Abbildung 78: Abscheidungsverhalten von Ethanol in CO<sub>2</sub>**

Abbildung 78 macht deutlich, dass durch die Verkürzung der Kreislaufintervalle des Waschwassers keine nennenswerte Verbesserung der Abreinigungsleistung beobachtet werden kann. Erneut wird ein Großteil der Schmutzfracht in erster Linie

mit dem Kondensat am Verdichter ausgeschieden. Ein weiterer hoher Anteil an Ethanol wird am Trockner abgeschieden, was sich durch ein Zulegen des Trocknungsmittels nachteilig auf die Trocknung des Gases auswirken könnte. Auf Nachfrage wurde das Zeitintervall für den Austausch des Waschwassers zwischen einem und mehreren Tagen angegeben, was für eine ausreichende Vorreinigung nicht ausreichend erscheint.

Die ungenügende Abreinigung wird durch die Betrachtung des Abreinigungsverhaltens von Acetaldehyd bestätigt. Zusätzlich ist der Konzentrationsverlauf von Wasser im  $\text{CO}_2$  aufgetragen, um eine eventuelle Beeinträchtigung der Trocknung beurteilen zu können. Abbildung 79 gibt das Abscheidungsverhalten von Acetaldehyd und Wasser in  $\text{CO}_2$  wieder.



**Abbildung 79: Abscheidungsverhalten von Acetaldehyd und Wasser in  $\text{CO}_2$**

Qualitativ zeigt Acetaldehyd das gleiche Abscheidungsverhalten wie Ethanol. Weder durch Wäscherstufe 1 noch 2 kann eine Verminderung der Konzentration erreicht werden. Die Hauptabscheidung von Acetaldehyd erfolgt indessen bei der Verdichtung sowie in Trockner und Reiniger. Gleichzeitig ist wie in Kap. 6.2 eine mangelhafte Trocknung des  $\text{CO}_2$  zu beobachten. Dies wird auf die nach wie vor ungenügende Vorreinigung durch die Gaswäscher zurückgeführt, welche mutmaßlich aus einer Belegung des Trocknungsmittels resultiert.

Ein weiterer zu verbessernder Parameter war der Gehalt von Sauerstoff im rückgewonnenen  $\text{CO}_2$ . Da die Abreicherung im  $\text{CO}_2$ -Verflüssiger mit einem hohen

Leckstrom und damit Verlust an  $\text{CO}_2$  verbunden ist, sollte der genaue Zeitpunkt bestimmt werden, an dem die für die Rückgewinnung notwendige Reinheit im Rohgas vorliegt. Hierzu wurde ein Messgerät installiert, welches den  $\text{CO}_2$ -Gehalt im Kopfraum des Tanks bestimmt, um durch eine verbesserte Umschaltung des Gasstroms auf Rückgewinnung eine Verminderung des Lufteintrags zu gewährleisten.

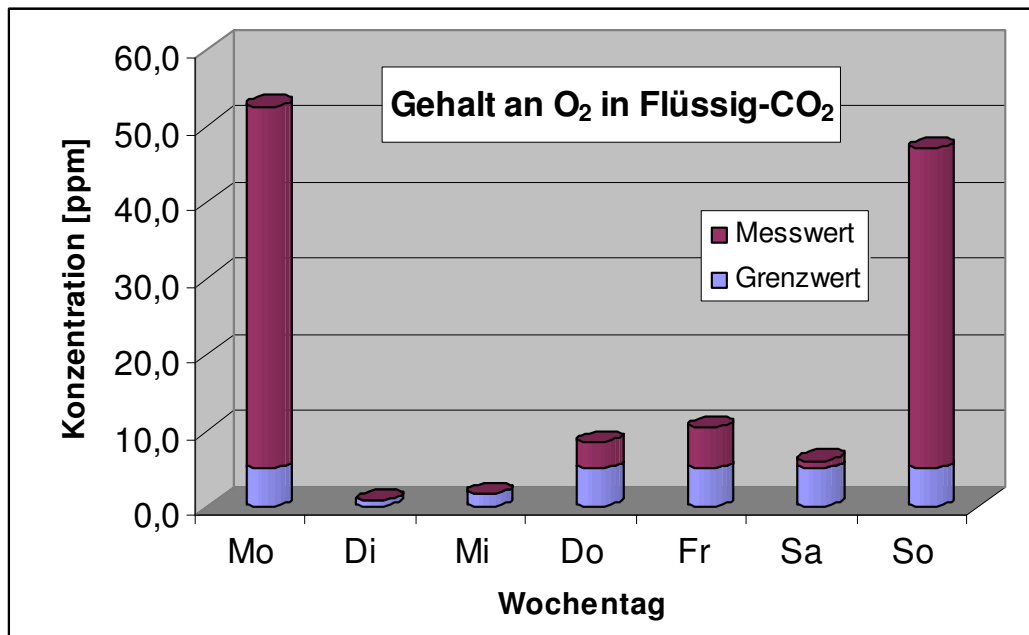
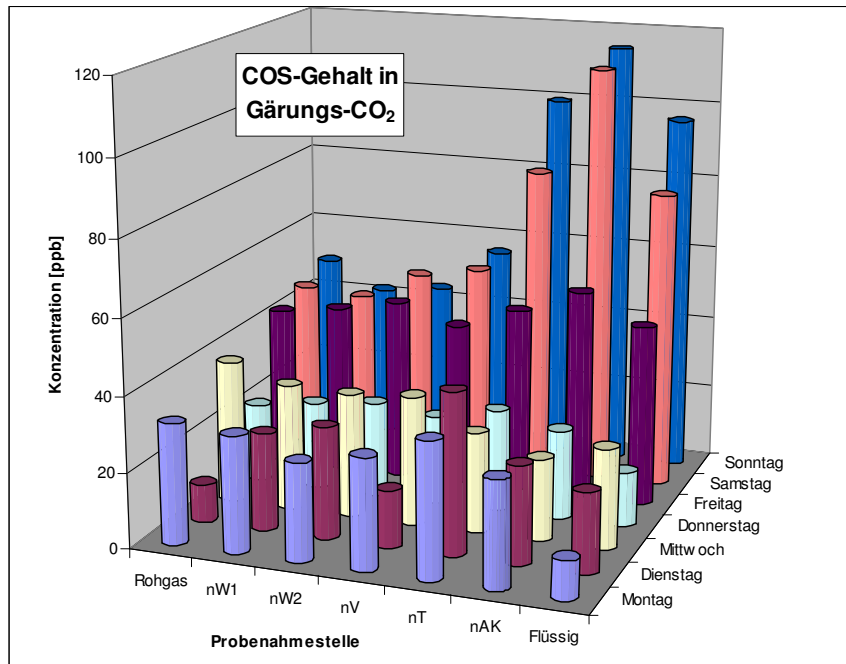


Abbildung 80:  $\text{O}_2$ -Gehalt in Flüssig- $\text{CO}_2$

Aus Abbildung 80 wird ersichtlich, dass sich durch die Bestimmung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes offenbar eine Senkung der  $\text{O}_2$ -Konzentrationen im flüssigen  $\text{CO}_2$  realisieren lässt. Zwar kann der geforderte Grenzwert von 5 ppm nicht immer eingehalten werden, die Gehalte liegen jedoch im Durchschnitt deutlich unter den der bisherigen Messungen. Allerdings zeigt sich erneut am Sonntag und Montag ein deutlicher punktueller Anstieg der  $\text{O}_2$ -Konzentration im flüssigen  $\text{CO}_2$ . Dies wird auf Lufteinzug bei Umschaltvorgängen zurückgeführt und müsste vor dem Hintergrund einer dauerhaften Verbesserung der  $\text{CO}_2$ -Qualität im Rahmen weitergehender Untersuchungen nachhaltig eliminiert werden.

Neben der Wirkung der Optimierungsmaßnahmen auf die Vorreinigung sollte auch die ursprünglich beobachtete Bildung von COS im Trockner bzw. im Reiniger überprüft werden. Das Abscheidungsverhalten von COS ist in Abbildung 81 dargestellt.





**Abbildung 81: Abscheidungsverhalten von COS in CO<sub>2</sub>**

Wie in Kap. 6.2 lässt sich sowohl am Trockner als auch am Reiniger eine Erhöhung der COS-Konzentration gegenüber dem Ausgangswert beobachten. Erneut übersteigt die Konzentration z.T. den geforderten Grenzwert von 100 ppb. Interessanterweise zieht sich die Erhöhung der COS-Konzentration jedoch nicht wieder durch sämtliche Wochentage durch, sondern tritt erst gegen Ende der Woche auf. Dies würde bedeuten, dass Aktivkohlen und Trocknungsmittel nur unter bestimmten Bedingungen eine Bildung von COS beeinflussen können.

Auf Basis der bisherigen Ergebnisse bezüglich des Verhaltens der Schwefelkomponenten muss von der prinzipiellen Möglichkeit einer katalytisch induzierten COS-Bildung während der Rückgewinnung ausgegangen werden. Da COS nur sehr schlecht adsorbierbar ist, gelangt es in der Regel durch den Reinigungsprozess in den Lagertank. Wird derart kontaminiertes CO<sub>2</sub> zum Aufkarbonisieren benutzt, so kommt es im Bier durch Rückreaktion zur H<sub>2</sub>S-Bildung im Verhältnis von 1:1, welches sich entbindet und im Flaschenhals anreichert. Dies würde, ganz abgesehen von der Toxizität von COS, eine nachhaltige Beeinträchtigung der CO<sub>2</sub>-Qualität bedeuten. Aus diesem Grund wurde ein Versuchsstand zur Untersuchung von Aktivkohlen sowohl im Labor- als auch im kleintechnischen Maßstab aufgebaut, um verschiedene handelsübliche Aktivkohlen und Trocknungsmittel unter Praxisbedingungen zu testen.

## 6.4 Aktivkohleuntersuchungen

Die Untersuchungen sollten in erster Linie die Abreinigungsleistung der Kohlen in Bezug auf die jeweiligen Hauptschadstoffe, auf eventuelle Nebenreaktionen bei der Reinigung sowie auf den Einfluss der vorherrschenden Feuchte erfassen. Dabei standen folgende Fragestellungen im Vordergrund:

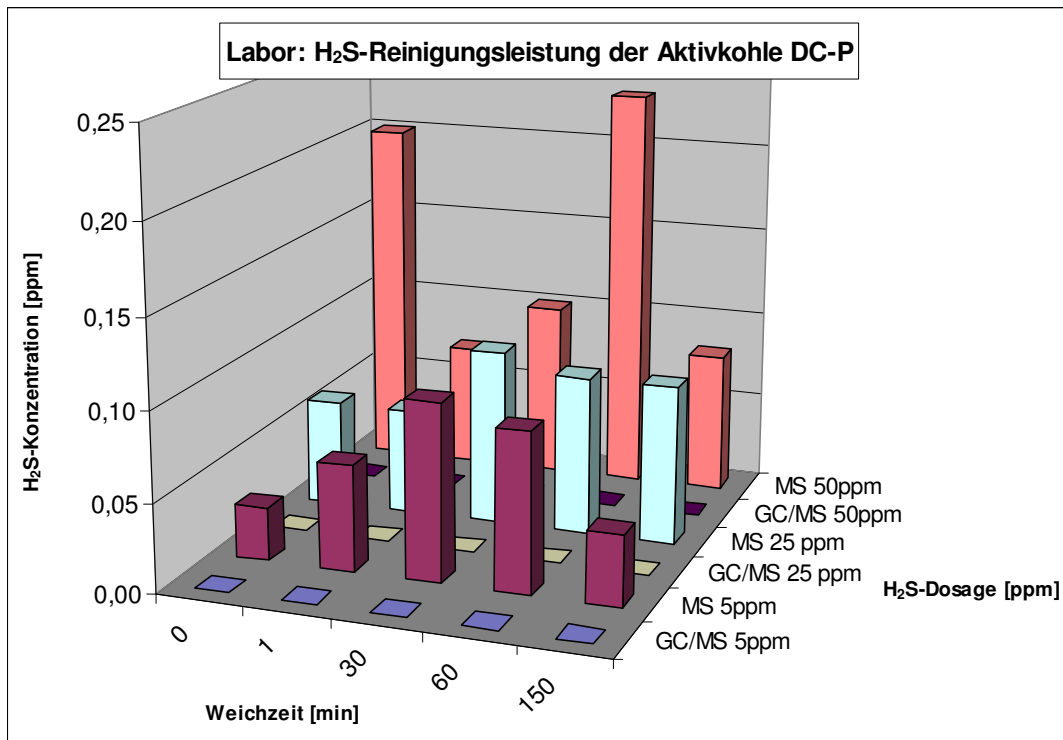
- Wie restlos erfolgt die Abreinigung von  $\text{H}_2\text{S}$  aus  $\text{CO}_2$  unter Labor- und Anlagenbedingungen? Welchen Einfluss hat die Gasfeuchte auf das Abreinigungsverhalten der Aktivkohlen? Hierzu wurden die Kohlen in trockenem bzw. feuchtem Zustand mit  $\text{H}_2\text{S}$  beaufschlagt und auf Reinigungsleistung untersucht.
- Kann es an unterschiedlichen Aktivkohlen in Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  zu einer katalytischen Bildung von COS aus  $\text{H}_2\text{S}$  kommen? Wie wirkt sich der Effekt einer COS-Bildung an Aktivkohle bei Brauereien aus, die standardmäßig erhöhte  $\text{H}_2\text{S}$ -Frachten in ihrem rückgewonnenem  $\text{CO}_2$  vorliegen haben? Hierzu wurde das zu untersuchende Gas mit 5 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  beaufschlagt.
- Wie reagieren Aktivkohlen bei kurzzeitigen Spitzenwerten an Schwefelkomponenten im  $\text{CO}_2$ , die aus einem Verfahrens- oder Prozessfehler entstanden sein können? Hierzu wurde das zu untersuchende Gasgemisch mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen im Bereich von 25 bis 50 ppm beaufschlagt.
- Wie effektiv arbeiten dotierte Aktivkohlen, die zur Entfernung spezieller Spurenkomponenten ausgelegt wurden? Hierzu wurden Spezialkohlen auf ihr Abreinigungsverhalten bezüglich COS und Acetaldehyd untersucht.

### 6.4.1 $\text{H}_2\text{S}$ -Abreinigungsleistung verschiedener Aktivkohlen (Labor)

Die im folgenden dargestellten Versuchsergebnisse dokumentieren die ausgeführten Untersuchungen an unterschiedlichen Aktivkohlen, die von der Chemviron Carbon GmbH, Bodenfelde, sowie der Donau Carbon GmbH & Co. KG, Frankfurt, bezogen wurden.

In einer ersten Versuchsreihe wurden die Aktivkohlen DC-P, DC-K, CC-05 und CC-06 im Laborversuch auf ihre Abreinigungsleistung gegenüber  $\text{H}_2\text{S}$  untersucht. Die Proben wurden bei verschiedenen Feuchtigkeitsgraden mit  $\text{CO}_2$  angeströmt, welches zuvor mit unterschiedlichen Konzentrationen an  $\text{H}_2\text{S}$  dotiert wurde. Die Feuchtigkeitsgrade wurden durch unterschiedliche Weichzeiten (1, 30, 60, 150 min)

der Aktivkohlen in destilliertem Wasser bei Raumtemperatur realisiert. Die Proben wurden parallel zur Hauptanalytik (GC/MS) mit einem MS Airsense (MS) als Referenzanalytik untersucht (siehe Kap. 4.3.1).

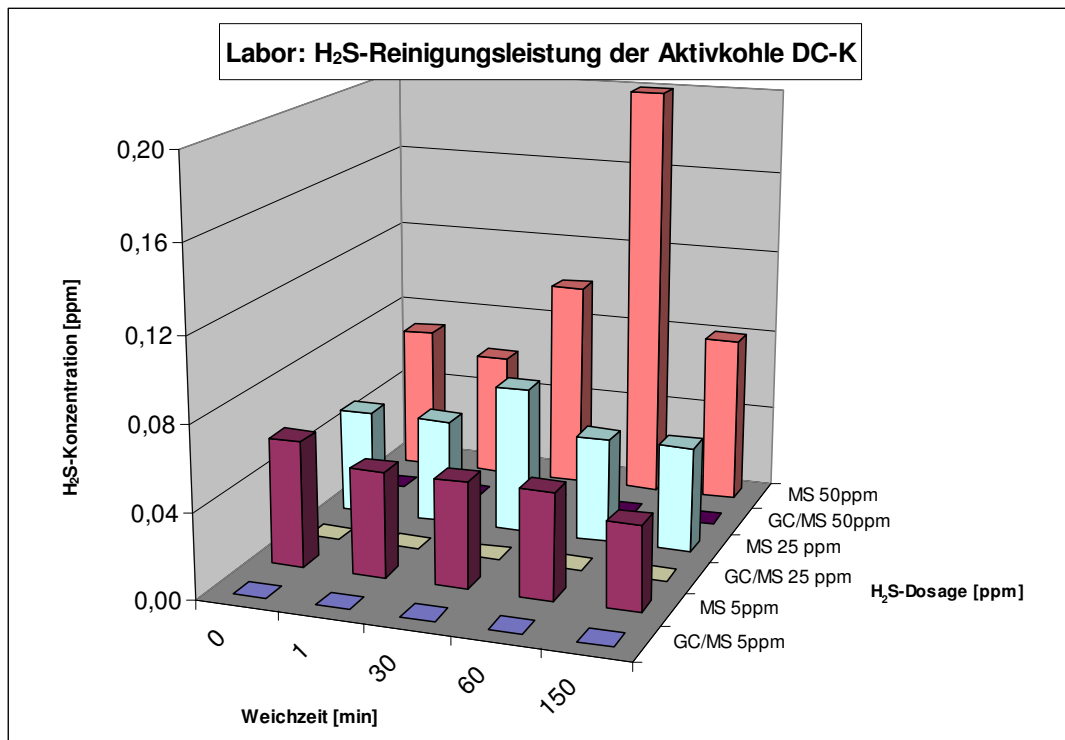


**Abbildung 82: H<sub>2</sub>S-Gehalt im Reingas nach Aktivkohle DC-P**

Aus Abbildung 82 wird zunächst der systematische Unterschied der Ergebnisse von MS und GC/MS deutlich, welcher in der Art der Datenerfassung begründet liegt. Während das GC/MS mit jeder Messung einen punktuellen Wert liefert, der in einer Dreifachbestimmung gemittelt wird, liefert das MS eine kontinuierliche Messreihe, die nach Einstellung eines Gleichgewichtes über einen gewissen Zeitraum gemittelt wird. Aufgrund der geringeren Empfindlichkeit des MS kommt es im Bereich der Nachweisgrenzen zu Überlagerungen mit dem Grundsignal, wodurch sich Abweichungen vom GC/MS-Wert ergeben. Die Höhe der Abweichung ist jedoch mit maximal 0,25 ppm akzeptabel, da mit der Referenzanalytik in erster Linie Ausreisser des GC/MS eingegrenzt sowie Trends der Messreihen bestätigt werden sollten.

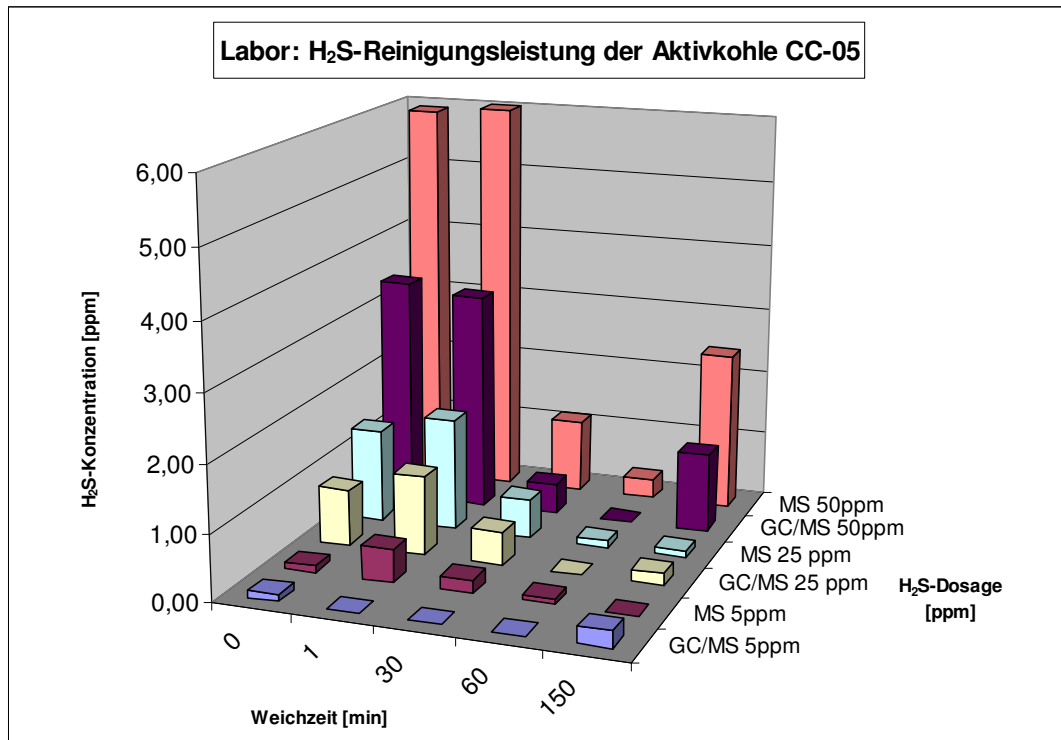
Abbildung 82 zeigt auch, dass aufgrund des Reinigungsverhaltens von Aktivkohle DC-P trotz hoher Dosage im Mischgas eine Abreinigung an H<sub>2</sub>S bis unter die Nachweisgrenze erfolgt. Selbst bei einer 50-fach überhöhten Dosis dessen, was normalerweise an H<sub>2</sub>S in Gärungs-CO<sub>2</sub> vorliegt, erfolgt eine ausreichende Reinigung des Gases. Aufgrund der niedrigen vorliegenden Konzentrationen im Reingas sind

Tendenzen nicht eindeutig abzuleiten. Einen Einfluss der vorliegenden Feuchte auf die Reinigungsleistung ist ebenfalls nicht erkennbar.



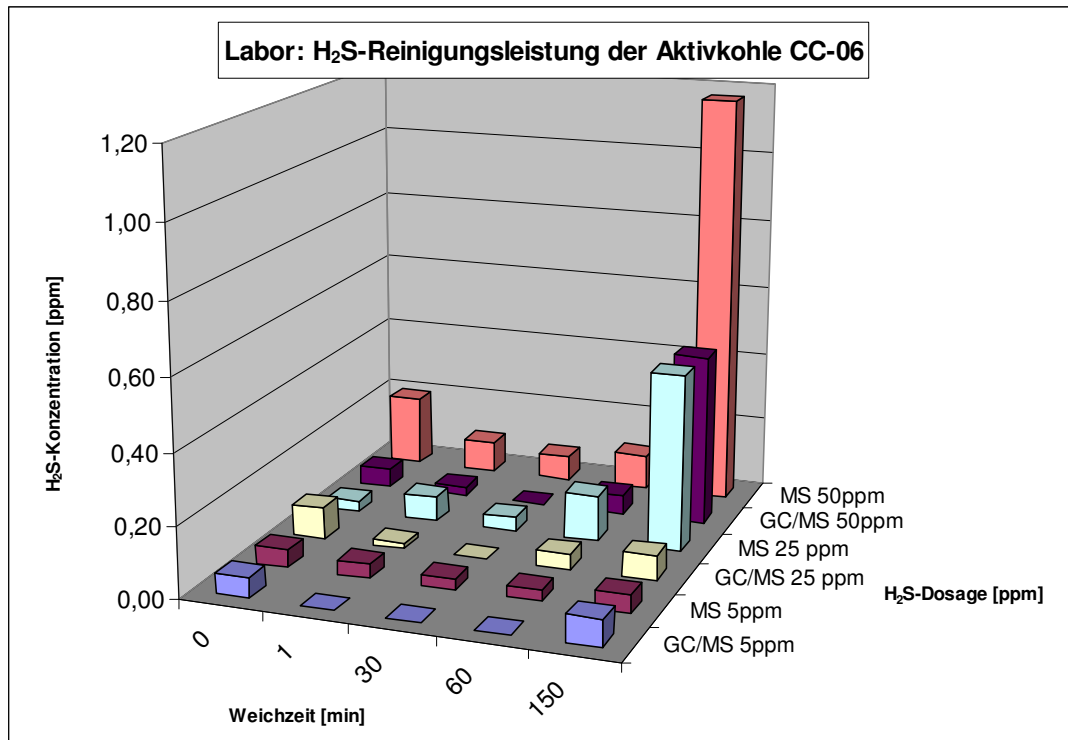
**Abbildung 83: H<sub>2</sub>S-Gehalt im Reingas nach Aktivkohle DC-K**

Abbildung 83 zeigt die Gehalte an H<sub>2</sub>S im Reingas nach Aktivkohle DC-K. Analog zu DC-P zeigt auch diese Kohle keine signifikante Empfindlichkeit gegenüber der vorherrschenden Feuchte. Unabhängig von der Dosage wird H<sub>2</sub>S bis unter den geforderten Grenzwert von 0,1 ppm abgereichert. Bei der Dosagereihe von 50 ppm im Mischgas deutet sich eine leicht verschlechterte Reinigungsleistung im feuchten Bereich an. Dies wird jedoch durch die Ergebnisse der Reihen 5 und 25 ppm nicht bestätigt, zumal man aufgrund der Nähe der Werte zur statistischen Nachweisgrenze stärkere Schwankungen im Messwert nicht ausschließen kann. Weiterhin konnte der Anstieg der Konzentration bei der Referenzanalytik nicht durch die Hauptanalytik bestätigt werden.



**Abbildung 84: H<sub>2</sub>S-Gehalt im Reingas nach Aktivkohle CC-05**

Gegenüber den Aktivkohlen der DC-Reihe zeigt die Untersuchung von Aktivkohle CC-05 ein anderes Verhalten bei der H<sub>2</sub>S-Abreinigung. In Abbildung 84 sind die H<sub>2</sub>S-Konzentrationen im Reingas aufgetragen. Hier sieht man deutlich, dass CC-05 bereits bei einer Dosage von 25 ppm prinzipiell nicht mehr in der Lage ist, den geforderten Grenzwert von 0,1 ppm H<sub>2</sub>S im Reingas einzuhalten. Nur in Anwesenheit einer bestimmten Feuchte (hier: Weichdauer von 60 min) zeigt die Aktivkohle auch bei hohen Dosagen im Mischgas ein ausreichendes Abreinigungsverhalten. CC-05 sollte daher vor Trockner eingesetzt werden, um eine entsprechende Reinigungsleistung entfalten zu können. Schön zu beobachten ist auch die Korrelation von Haupt- und Referenzanalytik, die, abgesehen vom systematischen Fehler, eine deutliche Verifizierung der Ergebnistrends bringt.



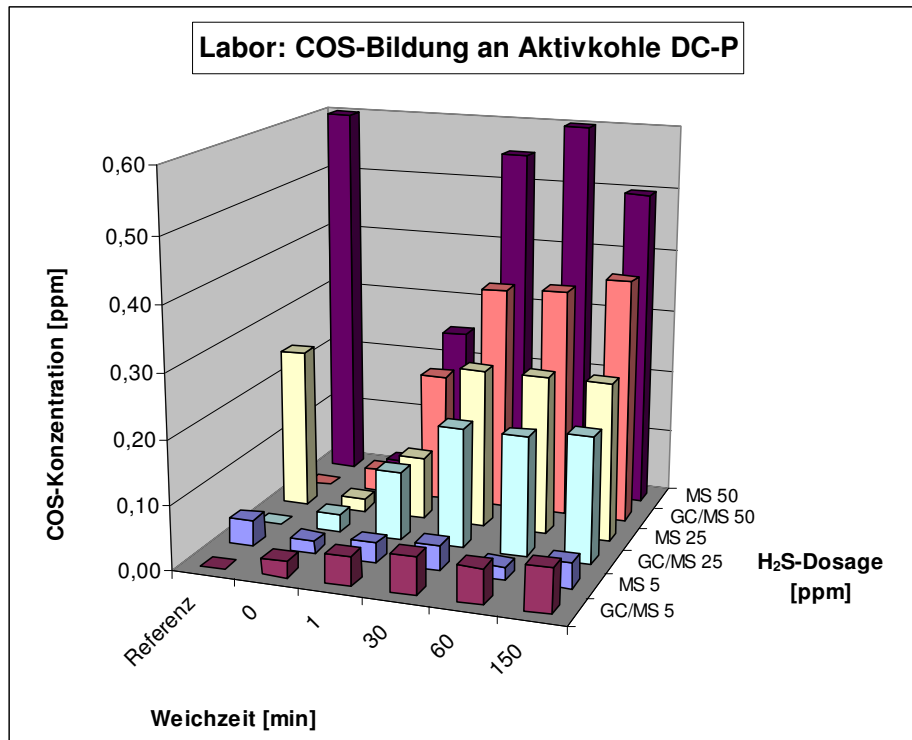
**Abbildung 85: H<sub>2</sub>S-Gehalt im Reingas nach Aktivkohle CC-06**

Die Abreinigungsleistung von CC-06 ist gegenüber CC-05 als besser einzustufen. Wie in Abbildung 85 zu erkennen, wird die Restkonzentration an H<sub>2</sub>S im Reingas mit maximal 0,2 ppm im Vergleich deutlich erniedrigt. Der Effekt stellt sich über den gesamten Feuchtigkeitsbereich ein. Lediglich bei einer Weichdauer von 150 min wird eine leichte Verminderung der Abreinigungsleistung ersichtlich. Dies wird auf eine zunehmende Belegung der Poren durch das vorliegende Wasser zurückgeführt.

Im Ganzen zeigen die untersuchten Aktivkohlen eine sehr gute Reinigungsleistung gegenüber Schwefelwasserstoff. Bis auf Aktivkohle CC-05 erfolgt selbst bei hohen Dosagen von 50 ppm H<sub>2</sub>S eine Abreinigung unter den geforderten Grenzwert von 0,1 ppm. Gleichzeitig zeigen sich Aktivkohlen der DC-Reihe unempfindlich gegenüber der vorherrschenden Feuchte. Die Aktivkohle CC-06 zeigt ein gutes Verhalten bis zu einer Weichzeit von 150 min, Aktivkohle CC-05 besitzt ein Feuchteoptimum bei einer Weichzeit von 60 min.

#### 6.4.2 COS-Bildung an verschiedenen Aktivkohlen (Labor)

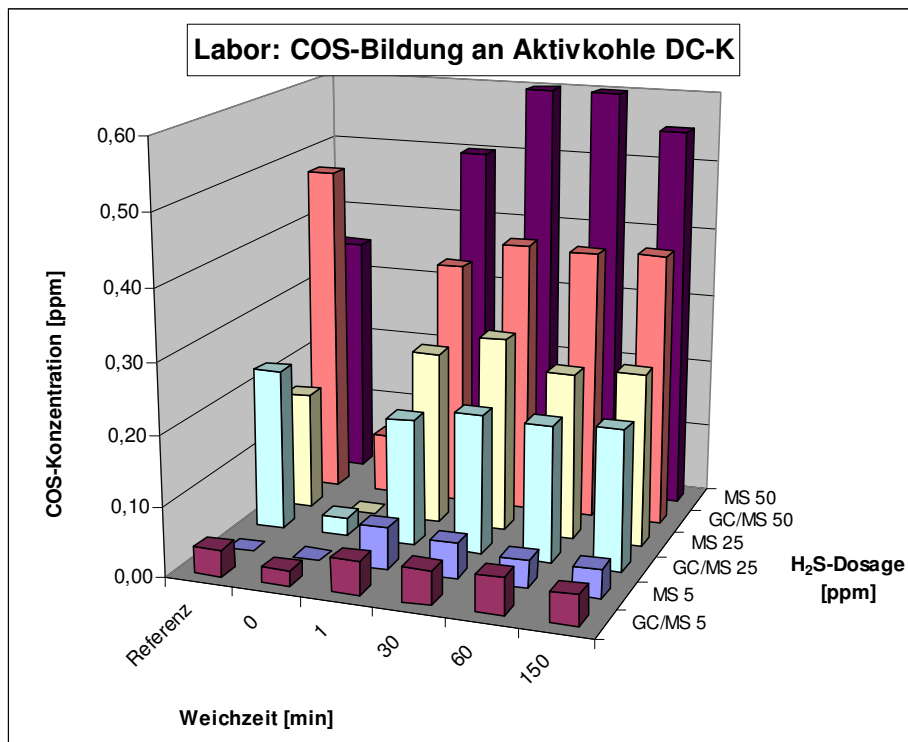
Parallel zur Bestimmung der H<sub>2</sub>S-Abreinigung unter Berücksichtigung der vorherrschenden Feuchte wurde das Verhalten der COS-Konzentration im Misch- und im Reingas aufgenommen, um ein eventuelles COS-Bildungspotential festzustellen.



**Abbildung 86: COS-Gehalt im Reingas nach Aktivkohle DC-P**

Abbildung 86 zeigt den Verlauf der COS-Konzentration im Reingas nach Aktivkohle DC-P. Aufgrund der Dosage von  $\text{H}_2\text{S}$  in  $\text{CO}_2$  bildet sich aufgrund des chemischen Gleichgewichts eine bestimmte Menge an COS, welches bereits im Mischgas vorliegt. Diese COS-Konzentration wurde mit Hilfe des Bypass am Reaktor vorbeigeleitet und als Referenzwert analysiert. Anschließend wurden die jeweiligen  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ -Gemische auf den mit Aktivkohleproben bestückten Reaktor geleitet und die resultierenden Konzentrationen im Reingas aufgenommen.

Die Ergebnisse zeigen einen sehr konstanten Verlauf der COS-Konzentration im Reingas, der unter Berücksichtigung der Messschwankungen im Bereich der Referenzwerte liegt. Nach den vorliegenden Ergebnissen konnte keine COS-Bildung an Aktivkohle DC-P festgestellt werden. Die Nullwerte des GC/MS bei der Referenzprobe konnten durch die Referenzmessung als fehlerhaft erkannt werden. In diesem Zusammenhang muss von schadhafte Gasbeuteln ausgegangen werden. Weiterhin zeigt sich neben der fehlenden COS-Bildung sogar ein gewisses Abreinigungspotential im trockenen sowie im leicht feuchten Bereich.



**Abbildung 87: COS-Gehalt im Reingas nach Aktivkohle DC-K**

Abbildung 87 zeigt die Ergebnisse der Untersuchung von Aktivkohle DC-K, welche sich analog zu DC-P darstellen. Auch hier kann keine signifikant erhöhte COS-Konzentration im Reingas festgestellt werden. Aufgrund der guten Übereinstimmung von Haupt- und Referenzanalytik ist auch hier eine aktivkohleinduzierte Bildung von COS selbst bei hohen  $H_2S$ -Dosagen auszuschließen. Ebenfalls wie DC-P zeigt auch DC-K ein Abreinigungspotential gegenüber COS im trockenen Bereich.

Abbildung 88 zeigt das COS-Bildungsverhalten von CC-05 in Anwesenheit eines  $CO_2/H_2S$ -Gemisches. Wie die bisherigen Aktivkohle weist auch CC-05 kein COS-Bildungspotential auf. Auffällig hierbei ist neben der sehr guten Abreinigung des aus dem Gleichgewicht entstandenen COS die hohe Empfindlichkeit der Aktivkohle bezüglich vorhandener Feuchte. Sogar bei Weichzeiten von nur einer Minute kann die Abreinigungsleistung gegenüber COS nicht aufrecht erhalten werden. Aufgrund dessen wäre für CC-05 ein Einsatz nach dem Trockner sinnvoll.



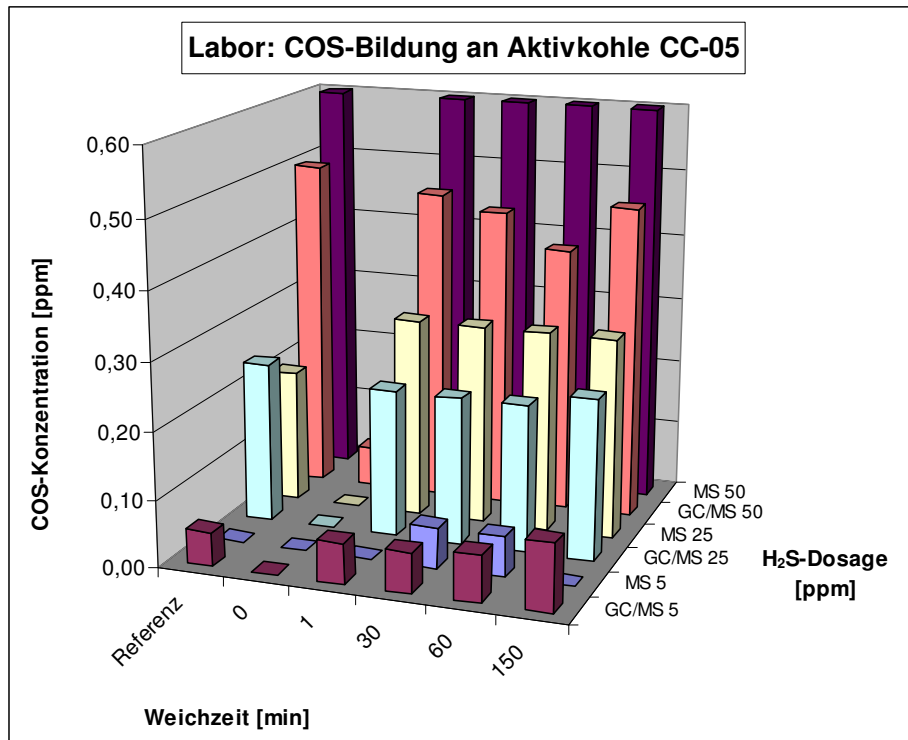


Abbildung 88: COS-Gehalt im Reingas nach Aktivkohle CC-05

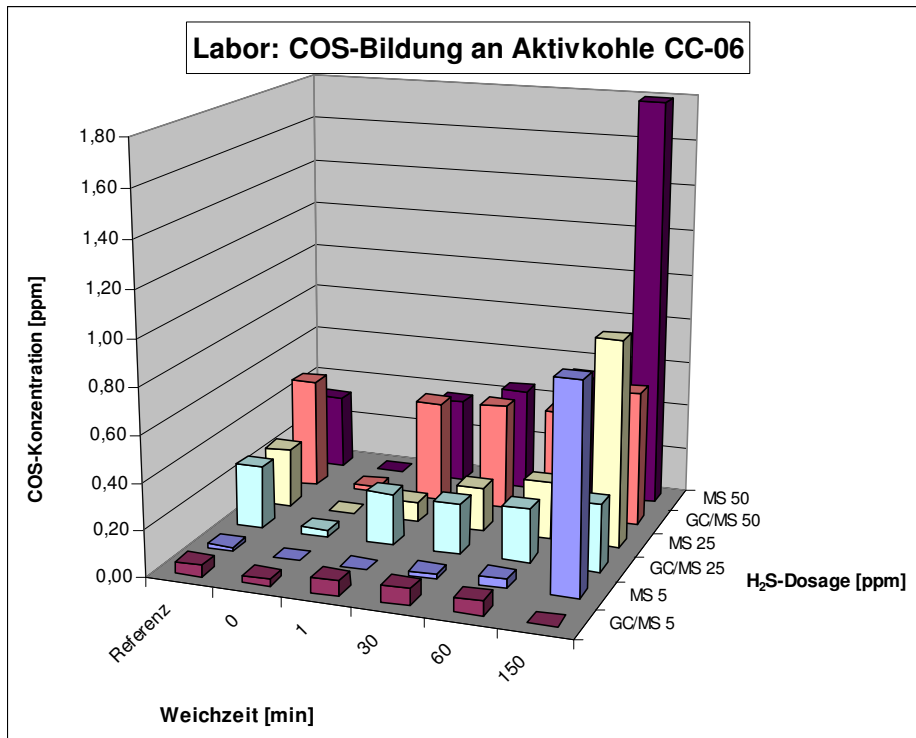


Abbildung 89: COS-Gehalt im Reingas nach Aktivkohle CC-06

In Abbildung 89 sind die resultierenden COS-Konzentrationen im Reingas nach CC-06 aufgetragen. Dabei wird deutlich, dass auch diese Aktivkohle über weite

Feuchtebereiche kein Bildungspotential für COS aufweist. Vielmehr zeigt CC-06 ein Abreinigungsverhalten gegenüber COS im trockenen Bereich. Ab einer Weichzeit von 150 min ist jedoch ein Anstieg von COS gegenüber der Referenzprobe beobachten. Aktivkohle CC-06, die bei hohen Weichzeiten schon eine verminderte Abreinigungsleistung gegenüber H<sub>2</sub>S gezeigt hatte, scheint im Bereich hoher Feuchten und gesättigter Kapillaren die Umsetzung von H<sub>2</sub>S zu COS zu begünstigen. Die im ersten Moment dramatischen Anstiege der COS-Konzentration werden zwar durch die Ergebnisse der Hauptanalytik relativiert. Dennoch sollten weiterführende Untersuchungen durchgeführt werden, um eine eindeutige Bewertung dieser Tendenzen darlegen zu können.

#### 6.4.3 H<sub>2</sub>S-Abreinigungsleistung verschiedener Aktivkohlen (Reaktor)

Im Rahmen einer weiteren Versuchsreihe wurden die Aktivkohleproben an einer Versuchsanlage (Reaktor) im technischen Maßstab untersucht. Hierbei sollte überprüft werden, in wie weit sich die Laborwerte unter Praxisbedingungen (Gärungs-CO<sub>2</sub>, 15 bar, feuchtegesättigt) bestätigen lassen. Parallele Versuche mit Flaschen-CO<sub>2</sub> (technische Reinheit 2.7) sollten das Verhalten der Aktivkohlen im trockenen Bereich beschreiben (siehe Kap. 4.3.2). Aufgrund der guten Übereinstimmung der beiden eingesetzten Analysensysteme wurde im weiteren Verlauf auf die Referenzanalytik verzichtet.

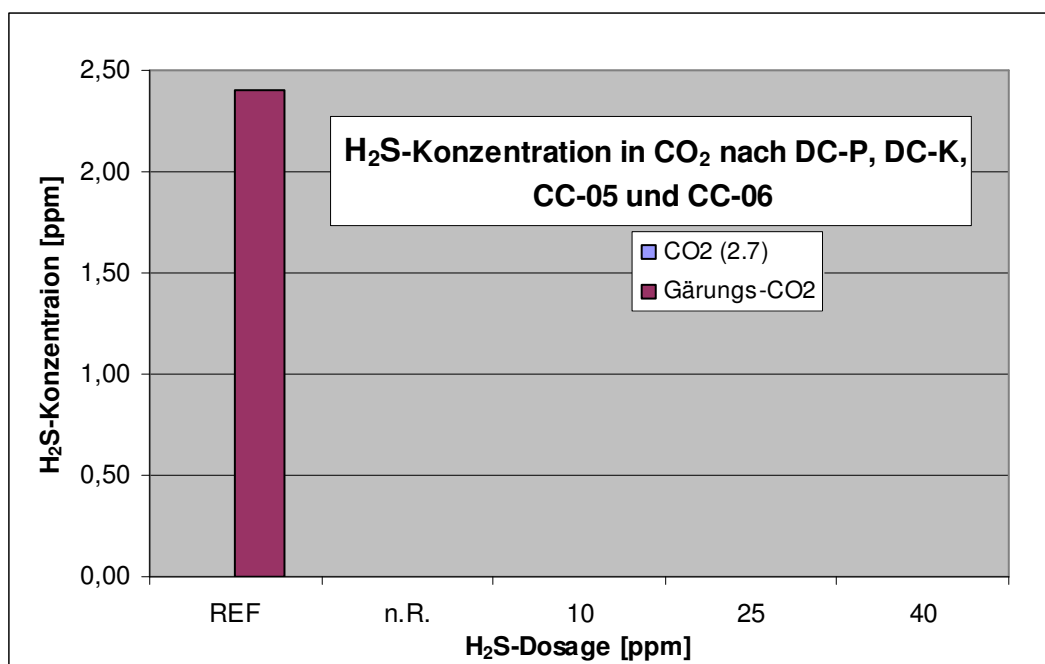


Abbildung 90: H<sub>2</sub>S-Gehalt im Reingas nach Aktivkohle DC-P, DC-K, CC-05 und CC-06

In Abbildung 90 sind die resultierenden  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen im Reingas dargestellt, die aus der Beschickung der Aktivkohlen mit unterschiedlich dotierten Mischgasen resultieren. Aufgrund der einheitlich nicht nachweisbaren Restkonzentrationen wurden die Versuchsergebnisse in einem Diagramm zusammengefasst. Damit bestätigen sich für die Kohlen der DC-Reihe die Analysenwerte der Vorversuche. Bei den CC-Kohlen zeigen sich verbesserte Abreinigungsergebnisse, was auf die veränderten Prozessbedingungen, für die diese Aktivkohlen ausgelegt sind, zurückgeführt wird. Auf Basis dieser Ergebnisse sind die Kohlen in der Brauerei für die Abtrennung von  $\text{H}_2\text{S}$  in  $\text{CO}_2$  uneingeschränkt einsetzbar.

#### 6.4.4 COS-Bildung an verschiedenen Aktivkohlen (Reaktor)

Ein ähnlich übereinstimmendes Ergebnis zeigen die untersuchten Aktivkohlen im Hinblick auf eine COS-Bildung. Analog zu den Laborversuchen wurden die Kohleproben mit  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ -Mischungen unterschiedlicher Konzentration angeströmt. Dabei wurde die COS-Konzentration im feuchten und trockenen Milieu erfasst. Als Referenz diente jeweils eine Probe vor Reaktor. Zusätzlich wurde eine Probe ohne  $\text{H}_2\text{S}$ -Dosage nach Reaktor entnommen und untersucht. Abbildung 91 zeigt die gemessenen COS-Konzentrationen im Reingas.

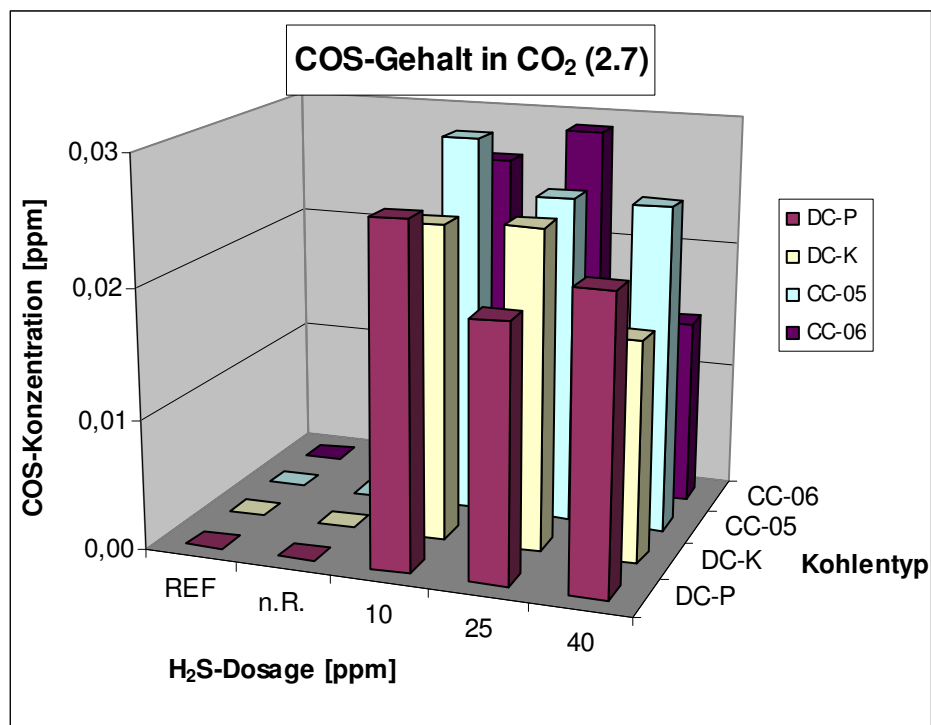


Abbildung 91: COS-Gehalt im Reingas von technischem  $\text{CO}_2$  (2.7)

Die Ergebnisse machen deutlich, dass im  $\text{CO}_2$  2.7 keine Ausgangskonzentration von COS vorliegt. Durch die Dosage von  $\text{H}_2\text{S}$  kommt es zur Gleichgewichtsbildung von COS, welches nach Reaktor nachgewiesen wird. Die Werte liegen jedoch durchgängig unter den im Labor gemessenen Werten von 0,6 ppm, was auf eine Abreinigung durch die Aktivkohlen hindeutet. Zudem ist bei keiner der Proben eine signifikante Erhöhung des COS-Gehaltes im Reingas zu verzeichnen.

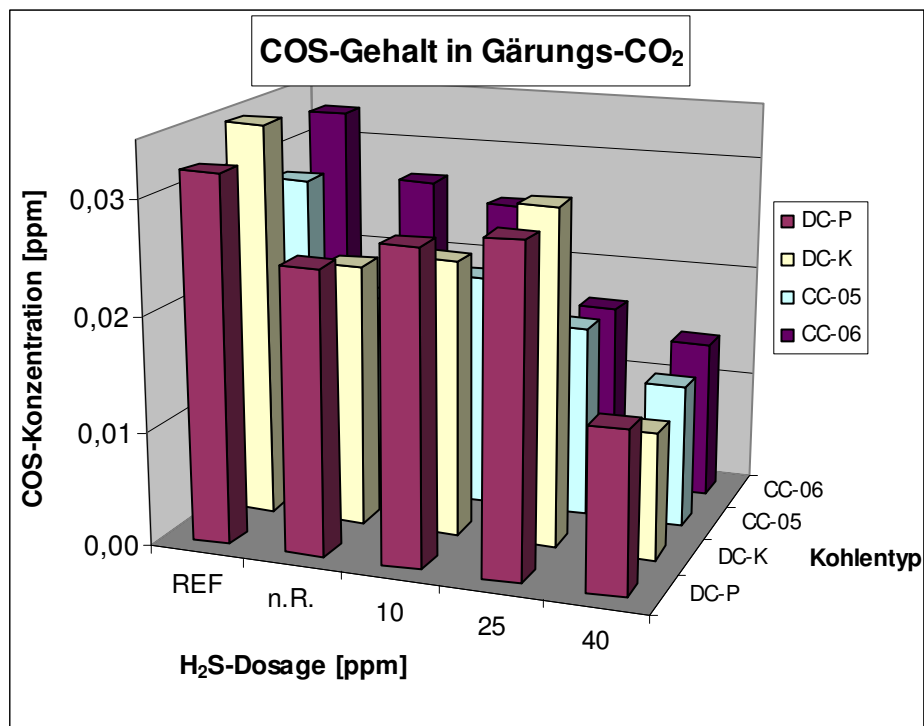


Abbildung 92: COS-Gehalt im Reingas von Gärungs- $\text{CO}_2$

Als Vergleichsmessung wurde die gleiche Versuchsreihe mit Gärungs- $\text{CO}_2$  als Trägermatrix durchgeführt, um den Einfluss der erhöhten Feuchtigkeit auf die COS-Bildung zu erfassen. Im Unterschied zum technischen  $\text{CO}_2$  liegt hier bereits im Rohgas eine Anfangskonzentration von COS vor (Referenz). Auch hier zeigt keine der Aktivkohlen eine Erhöhung der COS-Konzentration. Vielmehr ist durchwegs eine leichte Abnahme der COS-Konzentration zu beobachten, die jedoch aufgrund der geringen Restkonzentrationen und den damit verbundenen Messschwankungen nicht belegt werden kann. Insgesamt weisen die Ergebnisse auf eine uneingeschränkte Einsetzbarkeit der Aktivkohlen im  $\text{CO}_2$ -Rückgewinnungsprozess in der Brauerei hin.

## 6.5 Abschlussbewertung der Aktivkohlen

Aus den vorhandenen Ergebnissen wird deutlich, dass DC-P H<sub>2</sub>S bis unter die Nachweisgrenze abreichert. Außerdem ist unter Labor- sowie Praxisbedingungen keine aktivkohleinduzierte COS-Bildung zu erkennen. Weiterhin ist DC-P im trockenen Zustand in der Lage, COS im Reingas bis auf Konzentration von unter 0,05 ppm abzureichern. Somit liegen die Konzentrationen im Reingas unter dem für COS geforderten Grenzwert von 0,1 ppm.

Die Aktivkohle DC-K zeigt in den durchgeführten Versuchsreihen, dass sie H<sub>2</sub>S bis unter die Nachweisgrenze abreichert. Außerdem ist unter Labor- sowie Praxisbedingungen keine aktivkohleinduzierte COS-Bildung zu erkennen. DC-K reichert COS in den Versuchen bis auf Konzentrationen von unter 0,04 ppm ab und liegt somit unter dem Grenzwert von 0,05 ppm.

Die Schwankungen in den Messwerten bei einer H<sub>2</sub>S-Dosage zwischen 25 und 50 ppm lassen sich mit der Nähe der Werte zur Nachweisgrenze der Analytik von ca. 0,2 ppm erklären. Insgesamt sind DC-P und DC-K auf Basis dieser Ergebnisse uneingeschränkt für den Einsatz in der CO<sub>2</sub>-Aufbereitung geeignet.

Aus den verschiedenen Versuchsreihen im Reaktor der CO<sub>2</sub>-Rückgewinnungsanlage wird deutlich, dass die Aktivkohle CC-05 H<sub>2</sub>S bis unter die Nachweisgrenze abreichert. Bei den Versuchen im Labormaßstab ließ sich ein Einfluss des Feuchtigkeitsgrades auf die H<sub>2</sub>S-Adsorptionsleistung erkennen, da die Aktivkohle bei einer Weichzeit von 60 min eine deutlich erhöhte Adsorption von H<sub>2</sub>S zeigt. Das Arbeitsoptimum für die COS-Adsorption liegt jedoch im trockenen Bereich ohne Weichzeit (0 min). Weiterführend sollten Versuche unter Praxisbedingungen mit verschiedenen Feuchtigkeitsgraden durchgeführt werden, um Aussagen über das Arbeitsoptimum in der Praxis machen zu können, damit eine optimale Abreinigung von H<sub>2</sub>S und COS unter die Grenzwerte erfolgen kann. Sollten jedoch in diesen Versuchen vergleichbar hohe H<sub>2</sub>S-Konzentrationen wie bei den Laborversuchen festgestellt werden, wäre CC-05 für die CO<sub>2</sub>-Aufbereitung nicht uneingeschränkt geeignet. Die Versuchsergebnisse im Labor erreichten mit bis zu 6 ppm ein Vielfaches des qualitätsrelevanten Grenzwertes von 0,1 ppm.

Die Aktivkohle CC-06 zeigt in den mit ihr durchgeführten Versuchsreihen im Labor keine Ergebnisse, die für einen unbedenklichen Einsatz in einer CO<sub>2</sub>-Rückgewinnungsanlage sprechen. Im trockenen Zustand und mit Weichzeiten von

über 30 min kann CC-06 die erforderlichen H<sub>2</sub>S-Adsorptionsleistungen nicht mehr erreichen. Der optimale Arbeitsbereich für eine H<sub>2</sub>S-Adsorption liegt bei Feuchtigkeitsgraden, die einer Weichzeit bis ca. 30 min entsprechen. Betrachtet man die COS-Adsorptionsleistung, erkennt man, dass der optimale Arbeitsbereich hierfür im trockenen Zustand bei einer Weichzeit von 0 min ist. In den Versuchsreihen unter Praxisbedingungen reicherte die Aktivkohle CC-06 die H<sub>2</sub>S- und die COS-Konzentrationen auf zufriedenstellende Werte um die Nachweisgrenze ab. Vor einem Einsatz in der Praxis sind weitere Versuche mit verschiedenen Feuchtigkeitsgraden unter Praxisbedingungen notwendig, um eine Verschleppung von H<sub>2</sub>S und COS in das Produkt zu vermeiden.

Durch die Praxisversuche am Reaktor konnten die Laborergebnisse bestätigt werden. Unabhängig von der vorliegenden Feuchte reinigten die Aktivkohlen H<sub>2</sub>S bis unterhalb der Nachweisgrenze ab. Bei der Untersuchung der COS-Werte konnte keine aktivkohleinduzierte Bildung nachgewiesen werden. Damit zeigen sich die untersuchten Aktivkohlen uneingeschränkt für den Einsatz in der CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung in Brauereien einsetzbar. Dies wird auf den hohen Spezialisierungsgrad der verwendeten Aktivkohleproben zurückgeführt, welche speziell für die Abreicherung von Schwefelkomponenten ausgelegt wurden. Weitere Untersuchungen sollten unbehandelte Standard-Aktivkohlen einschließen, um eine Aussage bezüglich der Reinigungsleistung und COS-Bildung dieser weit verbreiteten Aktivkohletypen treffen zu können.

## 7 Zusammenfassung

Zielsetzung ist die Schaffung einer Analytik auf GC/MS-Basis zur effizienten Bestimmung der Qualität von Gärungskohlendioxid, um den Einsatz von rückgewonnenem CO<sub>2</sub> in den verschiedenen dafür in Frage kommenden Anwendungsbereichen voranzutreiben. Gleichzeitig dient sie als analytische Basis bei einem Forschungsprojekt zur Steigerung der Ausbeute bei der Rückgewinnung von Gärungs-CO<sub>2</sub> in Brauereien. Um die dafür notwendige Überprüfung der Qualität des eingesetzten CO<sub>2</sub> gewährleisten zu können bedurfte es der Planung, Auslegung und Inbetriebnahme einer Spurenanalytik, welche qualitätsrelevante Inhaltsstoffe in Gärungs-CO<sub>2</sub> im Spuren- und Ultraspurenbereich nachzuweisen vermag. Nach Prüfung der für eine Qualitätsbestimmung von CO<sub>2</sub> relevanten Inhaltsstoffe, der damit verbundenen geforderten Nachweisgrenzen sowie einer Analyse der entsprechenden Anbieter für Analysensysteme fiel die Wahl auf eine Kopplung aus Gaschromatographen und Massenspektrometer (GC/MS) mit einem zusätzlichen Heliumionisationsdetektor (HID).

Nach der Auslegung und Konzeption bestand die wesentliche Aufgabe in der Entwicklung der Messmethoden für spätere Analysen. Dies beinhaltete zunächst die Erstellung von Einzelmethoden für die vollständige chromatographische Isolierung der relevanten Substanzen sowie deren Identifikation mit Hilfe der jeweiligen Detektoren. In einem weiteren Schritt wurden die Einzelmethoden zu einer Gesamtmethode zusammengefasst, um einen effizienten Analysenablauf gewährleisten zu können. Durch anschließende Kalibrierung war neben der qualitativen auch eine quantitative Analyse der Inhaltsstoffe in Gärungs-CO<sub>2</sub> möglich.

Eine weitere Aufgabe bestand in der Entwicklung eines Transport- und Lagersystems für gasförmige und flüssige CO<sub>2</sub>-Proben. Hierbei musste gewährleistet werden, dass die Zusammensetzung der Proben weder bei Probenahme, Lagerung und Transport noch bei der Aufgabe in das Analysengerät verändert wird. Dies wurde für Rohgasproben, die bei atmosphärischem Druck vorliegen, über ein Gasbeutelsystem realisiert, welches über schmiermittelfreie Minimembranpumpen über eigens entwickelte Anschlussadapter nahezu ohne die Entstehung von Toträumen befüllt und entleert werden konnte. Für Druckgas- und Flüssiggasproben wurden mobile Druckzylinder entwickelt, die über die angebrachten Armaturen die

sicherheitsrelevanten Aspekte wie Dichtigkeit oder Druckanzeige gewährleisten konnten.

Weitergehende Untersuchungen bezüglich der Tauglichkeit der entwickelten Transportsysteme zeigten Schwachstellen auf, die durch den Austausch einzelner Bauteile bzw. die Wahl der entsprechenden Beutelmateriale kompensiert werden konnten. Zudem wurden Untersuchungen zur Wiederverwertbarkeit der Behälter bzw. Methoden zu ihrer Regenerierung durchgeführt, so dass eine Verfälschung von Proben durch Verschleppung oder Adsorption von Inhaltsstoffen minimiert werden konnte.

Durch die Entwicklung des Probentransportsystems war es möglich, das Abreinigungsverhalten einzelner im Rohgas enthaltener Substanzen über den Prozess der CO<sub>2</sub>-Rückgewinnungsanlage der Bayerischen Staatsbrauerei Weihenstephan zu verfolgen. Durch tägliche Aufnahme der CO<sub>2</sub>-Qualität nach den einzelnen Anlagenaggregaten über jeweils eine Arbeitswoche hinweg konnten Verbesserungsvorschläge erarbeitet werden. Die Auswirkungen der Umsetzung dieser Vorschläge nach Rücksprache mit der Brauereileitung wurden anschließend in einer zweiten Analysenreihe überprüft.

Da sich im Rahmen dieser Untersuchungen die Möglichkeit einer aktivkohleinduzierten Bildung von Carbonylsulfid (COS), das neben seiner Toxizität ein Kaschierungspotential für H<sub>2</sub>S besitzt, an Aktivkohlen abzeichnete, wurden die Messungen auf die Untersuchungen einzelner Gasreinigungsmittel auf adsorptiver Basis erweitert. Hierzu wurde neben einem Laborversuchsstand ein Versuchreaktor im kleintechnischen Maßstab entwickelt und in den CO<sub>2</sub>-Rückgewinnungsprozess integriert, um den Einfluss einzelner Reinigungsmittel auf die CO<sub>2</sub>-Qualität unter realen Prozessbedingungen testen zu können.

In einer letzten Testreihe wurden in den entwickelten Versuchsständen Aktivkohleprodukte verschiedener Hersteller auf ihre Abreinigungsleistung von Schwefelkomponenten sowie auf eine eventuelle Bildung von COS untersucht. Hierbei galt es, die Prozessbedingungen zu bestimmen, unter denen eine verbesserte Wirkungsweise der Aktivkohlen möglich ist. Gleichzeitig wurden die Aktivkohlen Extrembedingungen ausgesetzt, um ihr Reinigungsverhalten unter Störbedingungen zu untersuchen.



---

Dabei konnte auch bei Beaufschlagung mit stark überhöhter Schmutzfracht kein signifikantes Durchschlagen der Verunreinigungen festgestellt werden. Zusätzlich konnte bei keiner der untersuchten Aktivkohlen eine COS-Bildung nachgewiesen werden, was in erster Linie darauf zurückgeführt wird, dass es sich in den untersuchten Fällen um hochspezialisierte, dotierte Aktivkohlen handelte, die für die Abscheidung der jeweiligen Komponenten konzipiert worden waren. Aufgrund der hohen Vielfalt der auf dem Markt erhältlichen Aktivkohlen und Trocknungsmittelprodukte sowie deren unterschiedlicher Anwendungsmöglichkeiten sollten die Untersuchungen vor der Realisierung neuer Anwendungen durchgeführt werden, um eine möglichst optimale Wirkungsweise der eingesetzten Materialien im Hinblick auf die Sicherung der Produktqualität des Bieres zu erreichen.

## 8 Summary

Aim was to create an analysis system for the efficient determination of the quality of CO<sub>2</sub> from beer fermentation in order to promote the use of recovered CO<sub>2</sub> within the fields of application, which come into consideration. At the same time the analysis ought to provide an analytical basis for a research project, which aimed to increase the yield of recovered CO<sub>2</sub> in breweries. In order to provide the necessary quality examination of CO<sub>2</sub>-samples the layout, dimensioning and the start of operation of an analysis application was required, which enabled to measure the relevant ingredients in CO<sub>2</sub> in trace and ultra-trace concentrations. After assembling a list of ingredients, on which an expertise of CO<sub>2</sub>-quality is based after international standards, and considering their corresponding detection limits, the choice was made to set up a gas chromatograph in combination with a mass spectrometer (GC/MS) and a helium-ionisation-detector (HID).

After the layout of the hardware the main task was to develop methods for later testing within the control software. This included the creation of single methods for a complete chromatographic isolation of all relevant ingredients as well as their identification using the particular detectors. In a second step the single methods were combined to a main method in order to provide a fast and efficient analysis procedure. A subsequent calibration of the analysis using standardised gas mixtures enabled the quantification of the found ingredients in CO<sub>2</sub>.

The next task was to develop a system for transport and storage of gaseous and liquid samples. At this juncture it had to be guaranteed that the composition of the samples would not be changed, neither during sampling, storage or transport nor by injection into the analysis system. For raw gas samples, which are available at atmospheric pressure, this task was realised using gas bags, which were filled and emptied using lubrication-free membrane pumps and especially developed connection adapters. Those enabled to reduce the sample falsification due to their minimised dead space. For the handling of pressurised and liquid CO<sub>2</sub> mobile cylinders were developed, which supplied the safety relevant information like sample pressure and container tightness via their integrated fittings.

Further examinations regarding the capability of the developed transport systems showed weak spots in their configuration, which were eliminated by changing single components of the cylinders and the choice of different materials for the gas bags.

Furthermore examinations in terms of recyclability of the gas bags were carried through. This included the evaluation of regeneration methods, which were created to minimise the carryover of ingredients from former samples.

The development of the transport system enabled to carry out sampling of CO<sub>2</sub> from different stages of the recovery process in order to track the change of concentration of single ingredients in CO<sub>2</sub> over the whole recovery process of the Bayerischen Staatsbrauerei Weihenstephan. Through daily sampling and testing of the CO<sub>2</sub> quality after each process step possible sources of error were identified and improvement proposals were worked out. The results of the implemented changes within the recovery process were examined in a second series of analyses.

First results suggested a possible formation of COS within the gas-purifier, which seemed to be induced by the activated carbon. Apart from its toxicity COS has a lamination potential for H<sub>2</sub>S. Therefore investigations were expanded on different gas cleaning agents on adsorbative basis. Test stations in laboratory and small industrial scale were developed and integrated into the recovery process to measure their influence on the CO<sub>2</sub>-quality under real process conditions.

In a final series of tests activated coals of different suppliers were examined in terms of their cleaning potential for sulphurous compounds as well as a potential formation of COS. Here the main concern was to evaluate process conditions, which enable an improved mode of operation of the coals. Afterwards the coal samples were exposed to gases with high dirt loads in order to test their efficiency under a process failure.

Even with exceptionally polluted gases no significant snap through of impurities into the purified gas was observed. Additionally all tested coals showed no formation of COS. This was traced back to the fact, that all tested coals were highly specialised, endowed coals, which were developed for the separation of their correspondent gaseous compounds. At the same time, some coals showed different behaviour under humid/dry conditions. Considering the large number of activated carbon products on the market and the wide variety of applications, further investigations should be carried through in order to realise improved effectiveness in CO<sub>2</sub>-recovery in terms of ensuring the product quality of beer.

## Literaturverzeichnis

- [1] Krinninger, K.-D.: Kohlendioxid – Kohlensäure – CO<sub>2</sub>: Herstellung, Verteilung, Anwendung. 2. Auflage, Landsberg/Lech: Verlag Moderne Industrie, 2001.
- [2] Internet: [http://www.planck.de/jahrbuch2000\\_039\\_058.pdf](http://www.planck.de/jahrbuch2000_039_058.pdf), Download 18.07.2005
- [3] Lieth, H., Grassl, H.: Das Kohlendioxid als Teil des globalen Kohlenstoffkreislaufs und Wechselwirkungen zu Klima und Pflanzenwachstum : veränderte Fassung eines Forschungsberichtes in englischer Sprache. Naturforschende Gesellschaft zu Emden 1814, Emden, 1985
- [4] Stichtenoth, J.: Kraft-Wärme-Stoff-Kopplung mit einer festkeramischen Brennstoffzelle in einer Brauerei. München: Technische Universität, Department Biogene Rohstoffe und Technologie der Landnutzung, Diss., 2003
- [5] Österreichische Akademie der Wissenschaften: Bestandsaufnahme Anthropogene Klimaänderungen: Mögliche Auswirkungen auf Österreich – Mögliche Maßnahmen in Österreich. Wien, 1992. ISBN: 3-85224-83-2
- [6] Internet: [http://www.ikzm-d.de/seminare/pdf/sievers\\_klimaaenderungen.pdf](http://www.ikzm-d.de/seminare/pdf/sievers_klimaaenderungen.pdf), Download 18.07.2005
- [7] <http://de.wikipedia.org/wiki/Treibhauseffekt>, Download vom 18.05.2006
- [8] Internet: [http://www.kliwa.de/vortrag\\_20.pdf](http://www.kliwa.de/vortrag_20.pdf), Download 19.07.2005
- [9] Internet: <http://www.ecologic.de/download/projekte/850-899/895-1/895-1klimarahmenkonvention.pdf>, Download 18.07.2005
- [10] Schwending, F.; von Bauer, C.; Renzenbrink, W.: CO<sub>2</sub>-freie Stromerzeugung – Technische und wirtschaftliche Konsequenzen. In: VDI-Gesellschaft Energietechnik: „Entwicklungsrichtlinien der Energietechnik 2004“, Düsseldorf: VDI-Verlag, 2004
- [11] Kronberger, B.; Lüsser, M.; Löffler, G.; Hofbauer, H.: Design und Scale-up eines Verbrennungsverfahrens zur inhärenten CO<sub>2</sub>-Abtrennung mittels Chemical-Looping Combustion. In: VDI-Gesellschaft Energietechnik: „Entwicklungsrichtlinien der Energietechnik 2004“, Düsseldorf: VDI-Verlag, 2004
- [12] Berger, R.; Hein, K.R.G.; Weimer, T.: Hochtemperatur CO<sub>2</sub>-Absorption zur effizienten Braunkohleverstromung. In: VDI-Gesellschaft Energietechnik: „Entwicklungsrichtlinien der Energietechnik 2004“, Düsseldorf: VDI-Verlag, 2004
- [13] Leithner, R.: Solid Oxide Fuel Cell – SOFC – Vergasungskombiprozesse zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung mit hohem Wirkungsgrad. In: VDI-Gesellschaft Energietechnik: „Entwicklungsrichtlinien der Energietechnik 2004“, Düsseldorf: VDI-Verlag, 2004
- [14] Lokurlu, A.; Riensche, E.; Blum, L.: Deponiefähiges CO<sub>2</sub> als Nebenprodukt einer fortschrittlichen SOFC – Eine Zukunftsoption bei den CO<sub>2</sub>-Vermeidungsstrategien für Kraftwerke. In: VDI-Gesellschaft Energietechnik: „Entwicklungsrichtlinien der Energietechnik 2004“, Düsseldorf: VDI-Verlag, 2004
- [15] Internet: <http://de.wikipedia.org/wiki/CO2-Sequestrierung>, Download 22.07.2005
- [16] o. V.: Coca-Cola Switches CO<sub>2</sub> Suppliers at Antwerp. In: Chemical Market Reporter, Vol. 255, Issue 26, p. 6
- [17] LMHV Lebensmittelhygiene-Verordnung, BGBl I 1997, S. 2008, Änderung durch Art. 2 § 2 V v. 21.5.2001 I 959

- [18] Schraft, R. D./Kuhn, C./Huen, E./Huen, J. 2001: Situationsanalyse in der deutschen Lebensmittelindustrie – Ergebnisse der Umfrage 2001, Hamburg
- [19] Haller, S. 2004: Gewinnen durch TQM, in: Die Betriebswirtschaft, Jg. 64, S. 5 - 27
- [20] Internet: <http://de.wikipedia.org/wiki/CO2>, Download 07.10.2005
- [21] Bartholomé, E. (Hrsg.) et al.: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 4. neubearbeitete und erweiterte Auflage, Bd 14, S. 569-581
- [22] Internet: <http://www.acpco2.com/index.php?lg=de&pg=2110>, Download 26.07.2005
- [23] Internet: [http://www.pangas.ch/international/web/lg/ch/likelgchpangasde.nsf/docbyalias/prod\\_at\\_troc\\_nav](http://www.pangas.ch/international/web/lg/ch/likelgchpangasde.nsf/docbyalias/prod_at_troc_nav), Download 24.11.05
- [24] Internet: [http://www.pangas.ch/international/web/lg/ch/likelgchpangasde.nsf/repositorybyalias/zustandsdiagramm\\_co2\\_d/\\$file/Zustandsdiagramm\\_CO2\\_d.gif](http://www.pangas.ch/international/web/lg/ch/likelgchpangasde.nsf/repositorybyalias/zustandsdiagramm_co2_d/$file/Zustandsdiagramm_CO2_d.gif), Download 28.11.2005
- [25] Internet: [http://de.wikipedia.org/wiki/Sublimation\\_%28Physik%29](http://de.wikipedia.org/wiki/Sublimation_%28Physik%29), Download 02.11.2005
- [26] Narziß, L.: Abriß der Bierbrauerei. 6. Auflage, Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1995.
- [27] Stichtenoth, J., Meyer-Pittroff, R.: Entwicklung eines integrierten Systems für eine SOFC mit Kraft-Wärme-Stoffkopplung, Studie des Bayerischen Staatsministeriums für Landesentwicklung und Umweltfragen, Juni 2002
- [28] Kunze, W.: Technologie Brauer und Mälzer. 8. Auflage, Berlin: VLB-Verlag, 1998, ISBN 3-92169-037-4
- [29] Internet: [http://de.wikipedia.org/wiki/Alkoholische\\_G%C3%A4rung](http://de.wikipedia.org/wiki/Alkoholische_G%C3%A4rung), Download 04.11.2005
- [30] Huppmann GmbH: Dokumentation über Energieeinsparung im Sudhaus, Stromersparnis an Kälteanlagen, CO<sub>2</sub>-Rückgewinnungsanlagen. Kitzingen, 1995, Firmenschrift
- [31] Huppmann GmbH: Dokumentation über NH<sub>3</sub>-Brauerie- und Mälzereianlagen, LiBr-Absorptionskälteanlagen, CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung aus dem Gärprozess. Kitzingen, 1995, Firmenschrift
- [32] Jäger, P.: CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung und CO<sub>2</sub>-Verbrauch im Brauerie- und AF-Betrieb. Mitteilungen der Versuchsstation für das Gärungsgewerbe in Wien, Nr. 1/2 1987
- [33] Großer, A., Stichtenoth, J., Meyer-Pittroff, R.: CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung in Brauerieen. Brauindustrie, 89. Jahrgang (2004), Nr. 6, S. 40 – 43
- [34] Schäfer, H.: Kohlensäure-Anlagen für Brauerieen. Der Doemensianer (1991), Nr. 1, S. 23-25
- [35] Geiger, E.: Das Verhalten verschiedener Gärungsnebenprodukte der Braueriehefe in Beziehung zum Kohlenhydrat-, Aminosäuren- und Mineralstoffwechsel. München: Technische Universität, Fakultät für Brauwesen und Getränketechnologie, Diss. 1974
- [36] Miedaner, H.: Über den Einfluss von Gerstensorte, Anbaugesbiet und Mälzungsverfahren auf einige Gärungsnebenprodukte des Bieres. München, Technische Universität, Fakultät für Brauwesen und Getränketechnologie, Diss. 1969

- [37] Anonym: Vom Erdöl bis zur Getränkegasflasche. Kohlendioxidgewinnung am Beispiel eines Linde-Werkes in Leuna. Brauindustrie (2002), S. 12-13
- [38] Ringo, S.M.: International Society of Beverage Technologists [ISBT] Carbon Dioxide Guidelines. Technical Quarterly 36 (1999), No. 6, S. 439 – 442
- [39] Manger, H.-J., Evers, H.: Kohlendioxid und CO<sub>2</sub>-Rückgewinnungsanlagen. 1. Auflage, VLB: Berlin, 2002, ISBN 3-921690-45-5
- [40] Haffmans, B.: CO<sub>2</sub>-Verflüssigung – Mit welchem Kältemittel? Brauindustrie, 77. Jahrgang (1992), Nr. 9, S. 782 – 787
- [41] Haffmans, B.: CO<sub>2</sub>-Rückgewinnungsanlagen. Sonderdruck aus Brauindustrie 3, 5 und 6/1996, 81. Jahrgang
- [42] o.V.: CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung in der Brauerei. Brauwelt, 49. Jahrgang (1986), S. 2449 – 2450
- [43] Sloesen, J.: Modernisierung nach Maß – CO<sub>2</sub>-System auf neuestem Stand der Technik. Brauindustrie, 90. Jahrgang (2005), Nr. 4, S. 28 – 29
- [44] Sloesen, J.: Nachrüstung bestehender CO<sub>2</sub>-Rückgewinnungsanlagen – Neue Technologien erhöhen CO<sub>2</sub>-Qualität und -quantität. Brauwelt Nr. 40/41, 1999, S. 1814 – 1817
- [45] Vogelpohl, H., Müller, K., Schneider, J.: Brauereianlagen. München: Technische Universität, Wissenschaftszentrum Weihenstephan, Vorlesungsskript, 2001/02
- [46] Meyer, S., Frenz, M.: Keine Kompromisse – Hochwirksam ölfreie Verdichtung bei der CO<sub>2</sub>-Verdichtung. Brauindustrie, 90. Jahrgang (2005), Nr. 4, S. 30 – 33
- [47] Süß, J., Kruse, H.: Einfluß von Leckage auf die Effizienz von Verdichtern für Kohlendioxid. KI Luft und Kältetechnik 4/1997
- [48] Internet: [http://www.vfmz.de/vfmz\\_cms/html/service/fluid\\_lexikon/d/entry\\_drucktaupunkt\\_1429.html](http://www.vfmz.de/vfmz_cms/html/service/fluid_lexikon/d/entry_drucktaupunkt_1429.html), Download 02.08.2005
- [49] Breywisch, D.: Verfahren zur weitergehenden Entfernung von Sauerstoff aus sauerstoffhaltendem flüssigen Kohlendioxid. Offenlegungsschrift DE 19852923A1 vom 17.11.1998, Int. Cl.: C01B31/20
- [50] Breywisch, D.: Verfahren zur weitergehenden Entfernung von Sauerstoff aus sauerstoffhaltendem flüssigen Kohlendioxid unter Zufuhr von Wärme. Offenlegungsschrift DE 19929082A1 vom 25.06.1999, Int. C.: F25J3/08 (C01B31/20) EP1063198A1 vom 26.06.2000, Int. Cl.: C01B31/20
- [51] Sloesen, J.: Verbesserung der Qualität der Kohlensäure bei der Rückgewinnung. Brauwelt Nr. 44, 2005, S. 1408 – 1409
- [52] Swinkels, W., Haffmans, B., Crommentuyn, L.: Rückgewinnung von CO<sub>2</sub> mit einem erhöhten Luftanteil – Erfolgreiche Installation bei Bavaria Brauerei, Lieshout, Niederlande. Brauwelt Nr. 49/50, 1998, S. 2462 – 2473
- [53] <http://www.schwefelwasserstoff.de/geruch.html>, Download vom 17.05.2002
- [54] Fohr, M.: Versorgungstechnik in Brauereien – Teil 1: Einsatz und Rückgewinnung von CO<sub>2</sub>. Brauwelt Nr. 30/31, 2001, S. 1175 – 1177
- [55] Heyse, K.-U.: Handbuch der Brauereipraxis. Nürnberg: Getränke-Fachverlag Hans Carl, 1989
- [56] Fath, R.: Bierabfüllung in PET – Probleme und Erfahrungen. Brauerei Forum (2000), S. 246 – 249
- [57] Back, W.: Geschmacksstabilität im Zusammenhang mit gekapselten Schrotssystemen, pH-Absenkung beim Maischen, Cold stripping und dynamische Niederdruckkochung. In: Zweites technisch/technologisches

- Oktober Symposium Unternehmensgruppe Huppmann am 14.10.1999 in Freising, Weißenstephan
- [58] Yamaguchi, I. et al.: A new mashing-in system that reduces oxygen uptake. In: 27. EBC Congress, Cannes, 1999
- [59] Lustig, S. et al.: Geschmacksstabilität und neue Sudhaustechnologie – Praktische Erfahrungen mit einem neuen Anlagenkonzept. In: 27. EBC Congress, Cannes, 1999
- [60] Kuprianoff, J.; Plank, R.; Steinle, H.: Handbuch der Kältetechnik, 4. Band: Die Kältemittel, Springer-Verlag, Berlin, 1956
- [61] Sauer, J.: Effiziente Kühlung – Wirtschaftlichkeit von Brauerei-Kälteanlagen. Brauindustrie, 89. Jahrgang (2004), Nr. 5, S. 13 – 18
- [62] Kraus, W.E.: CO<sub>2</sub> in Kälteanlagen – Technische und umweltrelevante Auswirkungen aus globaler Sicht. KI Luft und Kältetechnik 1/2001, S. 25 – 28
- [63] Quack, H., Kraus, W. E., Nickl, J., Gotthard, W.: Integration einer Expansionskältemaschine in ein CO<sub>2</sub>-Kältesystem. KI Luft und Kältetechnik 9/2004
- [64] Roth, R., König, H.: Wirtschaftlichkeitsanalyse für Industriekälteanlagen mit CO<sub>2</sub> als Tieftemperaturkältemittel. KI Luft und Kältetechnik 7/2002, S. 333 – 336
- [65] Försterling, S., Lauterbach, B., Kaiser, H., Köhler, J.: Experimentelle Untersuchungen eines CO<sub>2</sub>-Verdichters. KI Luft und Kältetechnik 6/2000
- [66] Schmutz, B.: Kohlendioxid als Tieft Kühl-Kälte Träger. KI Luft und Kältetechnik 1/1999, S. 24 – 27
- [67] Renz, H.: Halbhermetische Hubkolben- und Schraubenverdichter für CO<sub>2</sub>-Kaskadensysteme. KI Luft und Kältetechnik 9/2000
- [68] Selmer, K.: York Industriekälte GmbH: Froster und TK-Lagerkühlung mit CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>-Kompressionsanlage. (AA.II.2.7). Firmenschrift
- [69] Gebhardt, H.: Umrüstung einer industriellen Tieftemperaturkälteanlage von R22 auf CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>. Sonderdruck aus „KK Die Kälte und Klimatechnik“, 55. Jahrgang, 2002
- [70] Heinbokel, B.: CO<sub>2</sub> als Kälte Träger in der Supermarkt-Tiefkühlung. KI Luft und Kältetechnik 10/2001, S. 484 – 388
- [71] Haaf, S., Heinbokel, B.: Kälteanlagen für Supermärkte mit alternativen Kältemitteln. KI Luft und Kältetechnik 11/2003
- [72] Kauffeld, M., Bertelsen, P., Hansen, T.M., Christensen, K.G.: CO<sub>2</sub>-Anwendungen in Dänemark. KI Luft und Kältetechnik 1/2002, S. 27 – 32
- [73] o.V.: Linde Technology – Berichte aus Technik und Wissenschaft, Juli 2005, Firmenschrift, S. 935 – 939
- [74] Fritz, W.; Kern, H.: Reinigung von Abgasen. Würzburg 1992
- [75] Riewenherm, C.: Abtrennen von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid aus Gasgemischen mit Membrantrennverfahren. 1999 0708/65 B 276-3,580
- [76] Stoll, J.; Vrabec, J.; Hasse, H.: Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures Containing Nitrogen, Oxygen, Carbon Dioxide, and Ethane: AIChE Journal 49 (2003), S. 2187 – 2198
- [77] Proy, G.: Zur Entschwefelung heißer reduzierender Gase mit Metalloxiden. TU Berlin, FB Verfahrenstechnik, Dissertation, 1981
- [78] Bansal, R.C.; Donnet, J.-P.; Stoeckli, F.: Active Carbon. 1. Auflage. New York: Marcel Dekker Inc., 1988

- [79] Henning, K.-D.; Klein, J.; Jüntgen, H.: Aktivkohle-Verfahren zur Schwefelwasserstoff-Entfernung. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1983
- [80] Henning, K.-D.; Degel, J.: Kohlenstoffhaltige Adsorptionsmittel in Technik und Umweltschutz. In: Seminar Aktivkohlen in Technik und Umweltschutz der Technischen Akademie Wuppertal am 28.-29.11.1989 in Wuppertal. Essen: CarboTech-Aktivkohlen GmbH, 1991
- [81] Henning, K.-D.; Degel, J.: Aktivkohlen: Herstellungsverfahren und Produkteigenschaften. In: Seminar der Technischen Akademie Wuppertal am 18.-19.04.1991 in Wuppertal. Essen: CarboTech-Aktivkohlen GmbH, 1993
- [82] Internet: <http://de.wikipedia.org/wiki/Aktivkohle>, Download 12.09.2005
- [83] Boehm, H.P.: Chemie-Ing. Techn. 46, 1974, Nr.17 S.716
- [84] Jüntgen, H.: Grundlagen der Adsorption. In: Staub – Reinhaltung der Luft 36 (1976), Nr.7, S. 281 – 288
- [85] Kast, W.: Adsorption aus der Gasphase, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1988, ISBN: 3-527-26719-0
- [86] Böhlen, B.: Beitrag zu den allgemeinen und verfahrenstechnischen Grundlagen der Adsorption. Zürich, Eidgenössische Technische Hochschule, Diss. 1960
- [87] Pratsch, F.; Jüntgen, H.: Neuartige Molekularsiebe aus Kohlenstoff. Verfahrenstechnik Bd. 12 (1978), Nr.6, S. 369 – 373
- [88] Härtl, M.: Heterogene katalytische Oxidation des Anodenabgases einer festkeramischen Brennstoffzelle. München: Technische Universität, Wissenschaftszentrum Weihenstephan, Diplomarbeit 2001
- [89] Rödel, W., Wölm, G.: Grundlagen der Gaschromatographie. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976
- [90] Böcker, J.: Chromatographie. Vogel Buchverlag, 1997, ISBN: 3-8023-1582-0
- [91] Internet: <http://de.wikipedia.org/wiki/Gaschromatographie>, Download 26.10.2005
- [92] Wittkowski, R., Matissek, R.: Capillary gas chromatography in food control and research. Behr's Verlag, Hamburg, 1992, ISBN: 3-86022-037-3
- [93] Schomburg, G.: Gaschromatographie: Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik. 2.Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987, ISBN: 3-52726461-2
- [94] Brunnée, C., Voshage, H.: Massenspektrometrie. Verlag Karl Thiemig KG München, 1964
- [95] Jentzsch, D.: Gas-Chromatographie. Franckh'sche Verlagshandlung Stuttgart, 1971, ISBN: 3-440-03792-4
- [96] Baugh, P.J.: Gaschromatographie – Eine anwenderorientierte Darstellung. Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden, 1994, ISBN: 3-528-06657-1
- [97] Günther, W., Schlegelmilch, F.: Gaschromatographie mit Kapillar-Trennsäulen. Band 1, Vogel-Verlag, Würzburg, 1984, ISBN: 3-8023-0914-6
- [98] Oehme, M.: Praktische Einführung in die GC/MS-Analytik mit Quadrupolen: Grundlagen und Anwendungen. Heidelberg: Hüthig, 1996
- [99] Krämer, P., Persönliche Mitteilung, Joint Analytical Systems (JAS) GmbH, Freising, 2004
- [100] David, D.J.: Gas chromatographic detectors. John Wiley & Sons, Inc., 1974, ISBN: 0-471-19674-6



- [101] Internet: [http://de.wikipedia.org/wiki/Flammenphotometrischer\\_Detektor](http://de.wikipedia.org/wiki/Flammenphotometrischer_Detektor), Download 13.07.2003
- [102] Madabushi, J. et al.: Valco Instruments Co. Inc.: Pulsed discharge detectors for GC applications. Firmenschrift
- [103] Internet: <http://de.wikipedia.org/wiki/Massenspektrometrie>, Download 26.05.2003
- [104] Budzikiewicz, H.: Massenspektrometrie – Eine Einführung. 4.Auflage, Wiley-VHC, Weinheim, 1998, ISBN: 3-527-29381-7
- [105] Gross, J.H.: Mass Spectrometry. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 2004, ISBN: 3-540-40739-1
- [106] Internet: [http://de.wikipedia.org/wiki/Coulombsches\\_Gesetz](http://de.wikipedia.org/wiki/Coulombsches_Gesetz), Download 19.08.2003
- [107] Härtl, M.; Weiß, A.: Optimierung eines Massenspektrometers mit chemischer Ionisation zur Online-Messung von Aldehyden und Ketonen. München: Technische Universität, Wissenschaftszentrum Weihenstephan, Semesterarbeit 1999
- [108] o.V.: V&F Ges.m.b.H.: Technische Beschreibung Airsense 500. Absam, Firmenschrift
- [109] Dawson, P.H.: Quadrupole mass spectrometry and its applications. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1976, ISBN: 0-444-41315-6
- [110] Schröder, E.: Massenspektrometrie: Begriffe und Definitionen. Berlin u.a.: Springer-Verlag, 1991
- [111] Internet: <http://www.chem.agilent.com/temp/rad2A566/00050187.pdf>, Download 22.12.2003
- [112] o.V.: Valco Instruments Co. Inc.: Pulsed discharge. Houston, Firmenschrift
- [113] o.V.: Valco Instruments Co. Inc.: Pulsed discharge Detector Models D-2 and D-2-I Instruction Manual. Houston, Firmenschrift
- [114] Carlsberg-Malawi-Brewery-Vorschrift: Spezifikation für Kohlendioxid vom 01.07.1999
- [115] Flensburger-Brauerei-Vorschrift: Spezifikation für Kohlendioxid vom 26.04.1999
- [116] <http://www.gamperl-gastechnik.de/>, Download vom 23.05.2002
- [117] o.V.: Linde AG: Spezialgase Katalog. Unterschleißheim, 2005, Firmenschrift
- [118] o.V.: ANALYT-MTC GmbH: Spezifikation für Tedlar Gasbeutel. Müllheim, 2003, Firmenschrift
- [119] o.V.: ANALYT-MTC GmbH: Spezifikation für Probenahmepumpen. Müllheim, 2003, Firmenschrift
- [120] Internet: [http://www.esska.de/esska\\_de\\_s/mini\\_membran\\_kompressor\\_vakuum\\_pumpe\\_7010,pd3220!0,,1770102502.html](http://www.esska.de/esska_de_s/mini_membran_kompressor_vakuum_pumpe_7010,pd3220!0,,1770102502.html), Download 04.10.2005
- [121] Internet: [http://www.elektra-beckum.de/fileadmin/elektra-beckum/static\\_pages/de/de/produkte/mobilekompressoren-kompressorbasic265\\_0230022216.html](http://www.elektra-beckum.de/fileadmin/elektra-beckum/static_pages/de/de/produkte/mobilekompressoren-kompressorbasic265_0230022216.html), Download 05.11.2003
- [122] Henning, K. D.; Klein, J.; Jüntgen, H.: Aktivkohleverfahren zur Schwefelwasserstoff-Entfernung. VDI 615, Düsseldorf, 1983
- [123] Reitz, F.: Selektive Entschwefelung von heißen, reduzierenden Gasen mit flüssigem Zinn und Blei. Universität Karlsruhe, Dissertation, 1985

- 
- [124] Riewenherm, C.: Abtrennen von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid aus Gasgemischen mit Membrantrennverfahren. VDI 3/580, Düsseldorf, 1999
- [125] Wolf, F.: Biologische Abluftreinigung mit suspendierten und immobilisierten Mikroorganismen. VDI 15/94, Düsseldorf, 1992
- [126] Menig, H.: Luftreinhaltung durch Adsorption, Absorption und Oxidation. Deutscher Fachschriften-Verlag, Wiesbaden, 1977
- [127] Weiskopf, H. J.: Zur Heißgasentschwefelung von Brenn- und Reduktionsgasen. Technische Hochschule Aachen, Dissertation, 1982
- [128] <http://de.wikipedia.org/wiki/NO2>, Download vom 26.05.2005
- [129] <http://de.wikipedia.org/wiki/Ammoniumcarbamat>, Download vom 13.04.2005
- [130] n.n.: Abschlussbericht Deutsche Bundesstiftung Umwelt, 2005

## Anhang A: Liste der Kalibriersubstanzen

|  | Inhalt           | Soll [ppm] | Ist [ppm] | Rel. Δ[%] | T <sub>s</sub> [°C] | M [g/mol] | NWG [ppm] |
|--|------------------|------------|-----------|-----------|---------------------|-----------|-----------|
| <b>Flasche 1:</b><br>(in N <sub>2</sub> gelöst)      | H <sub>2</sub> O | 100        | 95,0      | +/- 5     | 100,0               | 18        | 20,000    |
| <b>Flasche 2:</b><br>(in N <sub>2</sub> gelöst)      | NO               | 1000       | 1008,0    | +/- 2     | -152,0              | 30        | 2,500     |
|  | CO               | 500        | 495,0     | +/- 2     | -191,5              | 28        | 0,500     |
| <b>Flasche 3:</b><br>(in N <sub>2</sub> gelöst)      | NH <sub>3</sub>  | 1000       | 1046,0    | +/- 2     | -33,0               | 17        | 2,500     |
| <b>Flasche 4:</b><br>(in synth. Luft<br>(SL) gelöst) | NO <sub>2</sub>  | 1000       | 900,0     | +/- 2     | -88,5               | 16        | 2,500     |
| <b>Flasche 5:</b><br>(in N <sub>2</sub> gelöst)      | SO <sub>2</sub>  | 100        | 103,0     | +/- 2     | -10,0               | 64        | 0,100     |
|  | O <sub>2</sub>   | 100        | 100,0     | +/- 2     | -183,0              | 32        | 0,100     |
| <b>Flasche 6:</b><br>(in N <sub>2</sub> gelöst)      | H <sub>2</sub> S | 50         | 53,0      | +/- 5     | -60,3               | 34        | 0,100     |
|  | COS              | 200        | 51,2      | +/- 5     | -50,0               | 60        | 0,050     |
|  | DMS              | 50         | 50,8      | +/- 5     | 37,0                | 62        | 0,050     |
| <b>Flasche 7:</b><br>(in N <sub>2</sub> gelöst)      | Methanol         | 10         | 9,21      | +/- 2     | 64,5                | 32        | 0,010     |
|  | Ethanol          | 10         | 11,8      | +/- 2     | 78,3                | 46        | 0,010     |
|  | i-Butanol        | 10         | 17,0      | +/- 25    | 108,0               | 74        | 0,010     |
| <b>Flasche 8:</b><br>(in N <sub>2</sub> gelöst)      | Acetaldehyd      | 2          | 2,4       | +/- 10    | 21,0                | 44        | 0,001     |
|  | Aceton           | 10         | 11,7      | +/- 2     | 56,0                | 58        | 0,010     |
|  | Ethylacetat      | 50         | 59,8      | +/- 2     | 77,0                | 88        | 0,050     |
| <b>Flasche 9:</b><br>(in N <sub>2</sub> gelöst)      | Methan           | 100        | 101,0     | +/- 2     | -161,0              | 16        | 1,000     |
|  | Ethan            | 100        | 102,0     | +/- 2     | -88,0               | 30        | 1,000     |
|  | Propan           | 100        | 101,0     | +/- 2     | -42,0               | 44        | 0,500     |
|  | n-Butan          | 100        | 97,0      | +/- 2     | -0,5                | 58        | 0,500     |
|  | i-Butan          | 100        | 96,0      | +/- 2     | -11,7               | 58        | 0,500     |
|  | Benzol           | 10         | 10,1      | +/- 2     | 80,2                | 78        | 0,010     |
|  | Toluol           | 10         | 9,8       | +/- 2     | 111,0               | 92        | 0,010     |
|  | Ethylbenzol      | 10         | 9,7       | +/- 2     | 136,0               | 106       | 0,010     |
|  | o-Xylol          | 10         | 9,1       | +/- 2     | 144,0               | 106       | 0,010     |
|  | m-Xylol          | 10         | 9,4       | +/- 2     | 139,0               | 106       | 0,010     |
|  | p-Xylol          | 10         | 9,8       | +/- 2     | 138,0               | 106       | 0,010     |

## Anhang B: Eigenschaften Spurenkomponenten in CO<sub>2</sub> (I)

| Name: Acetaldehyd            |                                 |
|------------------------------|---------------------------------|
| Formel:                      | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O |
| Molekulargewicht:            | 44 g/mol                        |
| Siedepunkt:                  | 21 °C                           |
| MAK:                         | 50 ppm                          |
| Grenzwert in CO <sub>2</sub> | 0,1 ppm                         |
| Eigenschaften:               |                                 |
| Farbe:                       | farblos                         |
| Physikalisch:                | leicht beweglich                |
| Chemisch:                    | brennbar                        |
| Sensorisch:                  | stechend, betäubend             |
| Bedeutung in CO <sub>2</sub> | Fehlaroma                       |

| Name: Aceton                 |                                 |
|------------------------------|---------------------------------|
| Formel:                      | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O |
| Molekulargewicht:            | 58 g/mol                        |
| Siedepunkt:                  | 56 °C                           |
| MAK:                         | 1000 ppm                        |
| Grenzwert in CO <sub>2</sub> | 0,01 ppm                        |
| Eigenschaften:               |                                 |
| Farbe:                       | klar, farblos                   |
| Physikalisch:                | niedrigviskos                   |
| Chemisch:                    | leichtentzündlich               |
| Sensorisch:                  | aromatisch riechend             |
| Bedeutung in CO <sub>2</sub> | Fehlaroma, reizend              |

| Name: Ammoniak               |                        |
|------------------------------|------------------------|
| Formel:                      | NH <sub>3</sub>        |
| Molekulargewicht:            | 17 g/mol               |
| Siedepunkt:                  | -33 °C                 |
| MAK:                         | 45 ppm                 |
| Grenzwert in CO <sub>2</sub> | 2,5 ppm                |
| Eigenschaften:               |                        |
| Farbe:                       | farblos                |
| Physikalisch:                | hohe Verdampfungswärme |
| Chemisch:                    | basisch                |
| Sensorisch:                  | stechend riechend      |
| Bedeutung in CO <sub>2</sub> | Fehlaroma, giftig      |

| Name: Benzol                 |                               |
|------------------------------|-------------------------------|
| Formel:                      | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> |
| Molekulargewicht:            | 78 g/mol                      |
| Siedepunkt:                  | 80 °C                         |
| TRK:                         | 5 ppm                         |
| Grenzwert in CO <sub>2</sub> | 0,05 - 0,10 ppm               |
| Eigenschaften:               |                               |
| Farbe:                       | farblos                       |
| Physikalisch:                | leichtentzündlich             |
| Chemisch:                    | aromatischer Sechsring        |
| Sensorisch:                  | charakteristischer Geruch     |
| Bedeutung in CO <sub>2</sub> | Fehlaroma, carcinogen         |

| Name: i-, n-Butan            |                                |
|------------------------------|--------------------------------|
| Formel:                      | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> |
| Molekulargewicht:            | 58 g/mol                       |
| Siedepunkt:                  | -11/-0,5 °C                    |
| MAK:                         | 900 ppm                        |
| Grenzwert in CO <sub>2</sub> | 0,02 - 20 ppm                  |
| Eigenschaften:               |                                |
| Farbe:                       | farblos                        |
| Physikalisch:                |                                |
| Chemisch:                    | brennbar                       |
| Sensorisch:                  | charakteristisch               |
| Bedeutung in CO <sub>2</sub> | Verbrennungsindikator          |

| Name: i-Butanol              |                                  |
|------------------------------|----------------------------------|
| Formel:                      | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH |
| Molekulargewicht:            | 74 g/mol                         |
| Siedepunkt:                  | 108 °C                           |
| MAK:                         | 100 ppm                          |
| Grenzwert in CO <sub>2</sub> | 0,01 ppm                         |
| Eigenschaften:               |                                  |
| Farbe:                       | farblos                          |
| Physikalisch:                | org. Lösungsmittel               |
| Chemisch:                    | brennbar, mindergiftig           |
| Sensorisch:                  | charakteristisch                 |
| Bedeutung in CO <sub>2</sub> | unerwünschtes Fuselöl            |

| Name: Dimethylsulfid         |                                 |
|------------------------------|---------------------------------|
| Formel:                      | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S |
| Molekulargewicht:            | 62 g/mol                        |
| Siedepunkt:                  | 37 °C                           |
| MAK:                         | --- ppm                         |
| Grenzwert in CO <sub>2</sub> | 0,02 - 0,05 ppm                 |
| Eigenschaften:               |                                 |
| Farbe:                       | farblos                         |
| Physikalisch:                | löslich (org.)                  |
| Chemisch:                    | brennbar, mindergiftig          |
| Sensorisch:                  | unangenehm riechend             |
| Bedeutung in CO <sub>2</sub> | Fehlaroma                       |

| Name: Ethan                  |                               |
|------------------------------|-------------------------------|
| Formel:                      | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> |
| Molekulargewicht:            | 30 g/mol                      |
| Siedepunkt:                  | -88 °C                        |
| MAK:                         | --- ppm                       |
| Grenzwert in CO <sub>2</sub> | 0,02 - 20 ppm                 |
| Eigenschaften:               |                               |
| Farbe:                       | farblos                       |
| Physikalisch:                | schlecht löslich              |
| Chemisch:                    | brennbar                      |
| Sensorisch:                  | geruchlos                     |
| Bedeutung in CO <sub>2</sub> | Verbrennungsindikator         |

Anhang C: Eigenschaften Spurenkomponenten in CO<sub>2</sub> (II)

| Name: Ethanol                |                                  |
|------------------------------|----------------------------------|
| Formel:                      | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH |
| Molekulargewicht:            | 46 g/mol                         |
| Siedepunkt:                  | 78 °C                            |
| MAK:                         | 50 ppm                           |
| Grenzwert in CO <sub>2</sub> | 100 ppm                          |
| Eigenschaften:               |                                  |
| Farbe:                       | farblos , klar                   |
| Physikalisch:                | leicht beweglich                 |
| Chemisch:                    | leichtentzündlich                |
| Sensorisch:                  | brennend, betäubend              |
| Bedeutung in CO <sub>2</sub> | Aktivkohlenbelegung              |

| Name: Ethylacetat            |  |
|------------------------------|--|
| Formel:                      | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> |
| Molekulargewicht:            | 88 g/mol                                     |
| Siedepunkt:                  | 77 °C  |
| MAK:                         | 400 ppm                                      |
| Grenzwert in CO <sub>2</sub> | 0,01 - 0,02 ppm                              |
| Eigenschaften:               |  |
| Farbe:                       | farblos                                      |
| Physikalisch:                | flüchtig                                     |
| Chemisch:                    | brennbar                                     |
| Sensorisch:                  | angenehm riechend                            |
| Bedeutung in CO <sub>2</sub> | Fehl aroma                                   |

| Name: Ethylbenzol            |                                |
|------------------------------|--------------------------------|
| Formel:                      | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> |
| Molekulargewicht:            | 106 g/mol                      |
| Siedepunkt:                  | 136 °C                         |
| MAK:                         | 100 ppm                        |
| Grenzwert in CO <sub>2</sub> | 0,01 - 0,05 ppm                |
| Eigenschaften:               |                                |
| Farbe:                       | farblos                        |
| Physikalisch:                | löslich (org.)                 |
| Chemisch:                    | leicht entzündlich             |
| Sensorisch:                  | benzolartig                    |
| Bedeutung in CO <sub>2</sub> | Fehl aroma, giftig             |

| Name: Kohlenmonoxid          |                       |
|------------------------------|-----------------------|
| Formel:                      | CO                    |
| Molekulargewicht:            | 28 g/mol              |
| Siedepunkt:                  | -191 °C               |
| MAK:                         | 25 ppm                |
| Grenzwert in CO <sub>2</sub> | 1 - 10 ppm            |
| Eigenschaften:               |                       |
| Farbe:                       | farblos               |
| Physikalisch:                | löslich (org.)        |
| Chemisch:                    | brennbar              |
| Sensorisch:                  | geruchlos, giftig     |
| Bedeutung in CO <sub>2</sub> | Verbrennungsindikator |

| Name: Carbonylsulfid         |                         |
|------------------------------|-------------------------|
| Formel:                      | COS                     |
| Molekulargewicht:            | 60 g/mol                |
| Siedepunkt:                  | -50 °C                  |
| MAK:                         | --- ppm                 |
| Grenzwert in CO <sub>2</sub> | 0,05 - 0,5 ppm          |
| Eigenschaften:               |                         |
| Farbe:                       | farblos                 |
| Physikalisch:                |                         |
| Chemisch:                    | sehr leicht entzündlich |
| Sensorisch:                  | übelriechend            |
| Bedeutung in CO <sub>2</sub> | Fehl aroma, giftig      |

| Name: Methan                 |                       |
|------------------------------|-----------------------|
| Formel:                      | CH <sub>4</sub>       |
| Molekulargewicht:            | 16 g/mol              |
| Siedepunkt:                  | -161 °C               |
| MAK:                         | --- ppm               |
| Grenzwert in CO <sub>2</sub> | 0,2 - 20 ppm          |
| Eigenschaften:               |                       |
| Farbe:                       | farblos               |
| Physikalisch:                |                       |
| Chemisch:                    | brennbar              |
| Sensorisch:                  | geruchlos             |
| Bedeutung in CO <sub>2</sub> | Verbrennungsindikator |

| Name: Methanol               |                      |
|------------------------------|----------------------|
| Formel:                      | CH <sub>3</sub> OH   |
| Molekulargewicht:            | 32 g/mol             |
| Siedepunkt:                  | 64 °C                |
| MAK:                         | 200 ppm              |
| Grenzwert in CO <sub>2</sub> | 0,01 - 0,05 ppm      |
| Eigenschaften:               |                      |
| Farbe:                       | farblos              |
| Physikalisch:                | flüchtig             |
| Chemisch:                    | brennfähig           |
| Sensorisch:                  | brennend schmeckend  |
| Bedeutung in CO <sub>2</sub> | Fehl aroma, ungesund |

| Name: Propan                 |                               |
|------------------------------|-------------------------------|
| Formel:                      | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> |
| Molekulargewicht:            | 44 g/mol                      |
| Siedepunkt:                  | -42 °C                        |
| MAK:                         | 1800 ppm                      |
| Grenzwert in CO <sub>2</sub> | 0,02 - 20 ppm                 |
| Eigenschaften:               |                               |
| Farbe:                       | farblos                       |
| Physikalisch:                |                               |
| Chemisch:                    | brennbar                      |
| Sensorisch:                  | geruchlos                     |
| Bedeutung in CO <sub>2</sub> | Verbrennungsindikator         |

## Anhang D: Eigenschaften Spurenkomponenten in CO<sub>2</sub> (III)

| Name: Sauerstoff             |                               |
|------------------------------|-------------------------------|
| Formel:                      | O <sub>2</sub>                |
| Molekulargewicht:            | 32 g/mol                      |
| Siedepunkt:                  | -183 °C                       |
| MAK:                         | --- ppm                       |
| Grenzwert in CO <sub>2</sub> | 5 - 50 ppm                    |
| Eigenschaften:               |                               |
| Farbe:                       | farblos                       |
| Physikalisch:                |                               |
| Chemisch:                    |                               |
| Sensorisch:                  | geruchlos                     |
| Bedeutung in CO <sub>2</sub> | Oxidationsmittel, unerwünscht |

| Name: Schwefeldioxid         |                                   |
|------------------------------|-----------------------------------|
| Formel:                      | SO <sub>2</sub>                   |
| Molekulargewicht:            | 64 g/mol                          |
| Siedepunkt:                  | -10 °C                            |
| MAK:                         | 2 ppm                             |
| Grenzwert in CO <sub>2</sub> | 0,2 - 1,0 ppm                     |
| Eigenschaften:               |                                   |
| Farbe:                       | farblos                           |
| Physikalisch:                |                                   |
| Chemisch:                    | unbrennbar                        |
| Sensorisch:                  | stechend, stark toxisch           |
| Bedeutung in CO <sub>2</sub> | Konservierungsmittel, unerwünscht |

| Name: Schwefelwasserstoff    |                           |
|------------------------------|---------------------------|
| Formel:                      | H <sub>2</sub> S          |
| Molekulargewicht:            | 34 g/mol                  |
| Siedepunkt:                  | -60 °C                    |
| MAK:                         | 10 ppm                    |
| Grenzwert in CO <sub>2</sub> | 0,05 - 0,10 ppm           |
| Eigenschaften:               |                           |
| Farbe:                       | farblos                   |
| Physikalisch:                |                           |
| Chemisch:                    | korrosiv, brennfähig      |
| Sensorisch:                  | übelriechend (faule Eier) |
| Bedeutung in CO <sub>2</sub> | Fehlaroma                 |

| Name: Stickstoff             |                         |
|------------------------------|-------------------------|
| Formel:                      | N <sub>2</sub>          |
| Molekulargewicht:            | 28 g/mol                |
| Siedepunkt:                  | -196 °C                 |
| MAK:                         | --- ppm                 |
| Grenzwert in CO <sub>2</sub> | --- ppm                 |
| Eigenschaften:               |                         |
| Farbe:                       | farblos                 |
| Physikalisch:                | inert                   |
| Chemisch:                    | inert                   |
| Sensorisch:                  | geruchlos               |
| Bedeutung in CO <sub>2</sub> | Indikator für Luftlecks |

| Name: Stickstoffdioxid       |                       |
|------------------------------|-----------------------|
| Formel:                      | NO <sub>2</sub>       |
| Molekulargewicht:            | 46 g/mol              |
| Siedepunkt:                  | -88 °C                |
| MAK:                         | 4 ppm                 |
| Grenzwert in CO <sub>2</sub> | 2,5 ppm               |
| Eigenschaften:               |                       |
| Farbe:                       | braunrot              |
| Physikalisch:                |                       |
| Chemisch:                    | giftig                |
| Sensorisch:                  | eigenartig riechend   |
| Bedeutung in CO <sub>2</sub> | Verbrennungsindikator |

| Name: Stickstoffmonoxid      |                       |
|------------------------------|-----------------------|
| Formel:                      | NO                    |
| Molekulargewicht:            | 30 g/mol              |
| Siedepunkt:                  | -152 °C               |
| MAK:                         | 25 ppm                |
| Grenzwert in CO <sub>2</sub> | 2,5 ppm               |
| Eigenschaften:               |                       |
| Farbe:                       | farblos               |
| Physikalisch:                |                       |
| Chemisch:                    | brennbar              |
| Sensorisch:                  | geruchlos             |
| Bedeutung in CO <sub>2</sub> | Verbrennungsindikator |

| Name: Toluol                 |                               |
|------------------------------|-------------------------------|
| Formel:                      | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> |
| Molekulargewicht:            | 92 g/mol                      |
| Siedepunkt:                  | 111 °C                        |
| MAK:                         | 100 ppm                       |
| Grenzwert in CO <sub>2</sub> | 0,05 - 0,10 ppm               |
| Eigenschaften:               |                               |
| Farbe:                       | farblos                       |
| Physikalisch:                | lichtbrechend                 |
| Chemisch:                    | feuergefährlich               |
| Sensorisch:                  | angenehm aromatisch           |
| Bedeutung in CO <sub>2</sub> | Fehlaroma, mindergiftig       |

| Name: o-, m-, p-Xylol        |                                |
|------------------------------|--------------------------------|
| Formel:                      | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> |
| Molekulargewicht:            | 106 g/mol                      |
| Siedepunkt:                  | 144/139/138 °C                 |
| MAK:                         | 100 ppm                        |
| Grenzwert in CO <sub>2</sub> | 0,05 - 0,10 ppm                |
| Eigenschaften:               |                                |
| Farbe:                       | farblos                        |
| Physikalisch:                | stark lichtbrechend            |
| Chemisch:                    | brennbar                       |
| Sensorisch:                  | charakteristisch aromatisch    |
| Bedeutung in CO <sub>2</sub> | Fehlaroma, mindergiftig        |

## Anhang E: Methodenparameter (I)

|                               |                   |                  |                             |                   |                  |
|-------------------------------|-------------------|------------------|-----------------------------|-------------------|------------------|
| <b>Name:</b> MSD_Caltest09.M  |                   |                  | <b>Säule:</b> GS-GASPRO     |                   |                  |
| <b>Laufzeit:</b> 23,33 min    |                   |                  | <b>Split:</b> 1:5           |                   |                  |
| <b>Solvent Delay:</b> --- min |                   |                  | <b>Modus:</b> SIM           |                   |                  |
| <b>Temperaturprofil:</b>      |                   |                  | <b>Flussprofil: MSD</b>     |                   |                  |
| <b>Rampe</b>                  | <b>Temperatur</b> | <b>Haltezeit</b> | <b>Rampe</b>                | <b>Temperatur</b> | <b>Haltezeit</b> |
| <b>[°C/min]</b>               | <b>[°C]</b>       | <b>[min]</b>     | <b>[ml/min<sup>2</sup>]</b> | <b>[ml/min]</b>   | <b>[min]</b>     |
|                               | 80                | 1,00             |                             | 1,0               | 7,30             |
| 20,0                          | 260               | 8,00             | 30,0                        | 3,0               | 16,03            |
|                               |                   |                  |                             |                   |                  |
|                               |                   |                  |                             |                   |                  |
| <b>Ventilschaltung:</b>       |                   |                  | <b>Flussprofil: HID</b>     |                   |                  |
| <b>Zeit</b>                   | <b>Ventil</b>     | <b>Zustand</b>   | <b>Rampe</b>                | <b>Temperatur</b> | <b>Haltezeit</b> |
| <b>[min]</b>                  | <b>[Nr.]</b>      | <b>[An/Aus]</b>  | <b>[ml/min<sup>2</sup>]</b> | <b>[ml/min]</b>   | <b>[min]</b>     |
| 0,02                          | 1                 | An               |                             | 3,0               | 23,33            |
| 0,50                          | 3                 | An               |                             |                   |                  |
| 23,00                         | 1                 | Aus              |                             |                   |                  |
| 23,00                         | 3                 | Aus              |                             |                   |                  |

Abbildung 93: Methodenparameter MSD\_Caltest09.M

|                                 |                   |                  |                             |                   |                  |
|---------------------------------|-------------------|------------------|-----------------------------|-------------------|------------------|
| <b>Name:</b> MSD_Caltest11.M    |                   |                  | <b>Säule:</b> GS-GASPRO/HP5 |                   |                  |
| <b>Laufzeit:</b> 44,67 min      |                   |                  | <b>Split:</b> 1:5           |                   |                  |
| <b>Solvent Delay:</b> 11,50 min |                   |                  | <b>Modus:</b> SIM           |                   |                  |
| <b>Temperaturprofil:</b>        |                   |                  | <b>Flussprofil: MSD</b>     |                   |                  |
| <b>Rampe</b>                    | <b>Temperatur</b> | <b>Haltezeit</b> | <b>Rampe</b>                | <b>Temperatur</b> | <b>Haltezeit</b> |
| <b>[°C/min]</b>                 | <b>[°C]</b>       | <b>[min]</b>     | <b>[ml/min<sup>2</sup>]</b> | <b>[ml/min]</b>   | <b>[min]</b>     |
|                                 | 40                | 8,00             |                             | 1,0               | 8,00             |
| 10,0                            | 120               | 2,00             | 30,0                        | 2,0               | 36,67            |
| 30,0                            | 200               | 20,00            |                             |                   |                  |
| 30,0                            | 260               | 2,00             |                             |                   |                  |
| <b>Ventilschaltung:</b>         |                   |                  | <b>Flussprofil: HID</b>     |                   |                  |
| <b>Zeit</b>                     | <b>Ventil</b>     | <b>Zustand</b>   | <b>Rampe</b>                | <b>Temperatur</b> | <b>Haltezeit</b> |
| <b>[min]</b>                    | <b>[Nr.]</b>      | <b>[An/Aus]</b>  | <b>[ml/min<sup>2</sup>]</b> | <b>[ml/min]</b>   | <b>[min]</b>     |
| 0,02                            | 1                 | An               |                             | 1,0               | 44,67            |
| 0,50                            | 3                 | An               |                             |                   |                  |
| 44,00                           | 1                 | Aus              |                             |                   |                  |
| 44,00                           | 3                 | Aus              |                             |                   |                  |

Abbildung 94: Methodenparameter MSD\_Caltest11.M

## Anhang F: Methodenparameter (II)

|                               |                   |                  |                             |                   |                  |
|-------------------------------|-------------------|------------------|-----------------------------|-------------------|------------------|
| <b>Name:</b> MSD_HID.M        |                   |                  | <b>Säule:</b> HP5           |                   |                  |
| <b>Laufzeit:</b> 20,13 min    |                   |                  | <b>Split:</b> 1:10          |                   |                  |
| <b>Solvent Delay:</b> --- min |                   |                  | <b>Modus:</b> SIM           |                   |                  |
| <b>Temperaturprofil:</b>      |                   |                  | <b>Flussprofil: MSD</b>     |                   |                  |
| <b>Rampe</b>                  | <b>Temperatur</b> | <b>Haltezeit</b> | <b>Rampe</b>                | <b>Temperatur</b> | <b>Haltezeit</b> |
| <b>[°C/min]</b>               | <b>[°C]</b>       | <b>[min]</b>     | <b>[ml/min<sup>2</sup>]</b> | <b>[ml/min]</b>   | <b>[min]</b>     |
|                               | 40                | 3,80             |                             | 1,3               | 20,13            |
| 30,0                          | 80                | 5,00             |                             |                   |                  |
| 20,0                          | 260               | 10,00            |                             |                   |                  |
|                               |                   |                  |                             |                   |                  |
| <b>Ventilschaltung:</b>       |                   |                  | <b>Flussprofil: HID</b>     |                   |                  |
| <b>Zeit</b>                   | <b>Ventil</b>     | <b>Zustand</b>   | <b>Rampe</b>                | <b>Temperatur</b> | <b>Haltezeit</b> |
| <b>[min]</b>                  | <b>[Nr.]</b>      | <b>[An/Aus]</b>  | <b>[ml/min<sup>2</sup>]</b> | <b>[ml/min]</b>   | <b>[min]</b>     |
| 0,02                          | 1                 | An               |                             | 3,0               | 3,80             |
| 0,50                          | 3                 | An               | 30,0                        | 5,0               | 16,33            |
| 20,00                         | 1                 | Aus              |                             |                   |                  |
| 20,00                         | 3                 | Aus              |                             |                   |                  |

Abbildung 95: Methodenparameter MSD\_HID.M

|                                   |                   |                  |                                  |                   |                  |
|-----------------------------------|-------------------|------------------|----------------------------------|-------------------|------------------|
| <b>Name:</b> HID_Carbonplot_MoS.M |                   |                  | <b>Säule:</b> CarbonPLOT/Molsieb |                   |                  |
| <b>Laufzeit:</b> 19,13 min        |                   |                  | <b>Split:</b> 1:5                |                   |                  |
| <b>Solvent Delay:</b> --- min     |                   |                  | <b>Modus:</b> ---                |                   |                  |
| <b>Temperaturprofil:</b>          |                   |                  | <b>Flussprofil: MSD</b>          |                   |                  |
| <b>Rampe</b>                      | <b>Temperatur</b> | <b>Haltezeit</b> | <b>Rampe</b>                     | <b>Temperatur</b> | <b>Haltezeit</b> |
| <b>[°C/min]</b>                   | <b>[°C]</b>       | <b>[min]</b>     | <b>[ml/min<sup>2</sup>]</b>      | <b>[ml/min]</b>   | <b>[min]</b>     |
|                                   | 40                | 3,80             |                                  | 1,3               |                  |
| 30,0                              | 80                | 5,00             |                                  |                   |                  |
| 20,0                              | 260               | 10,00            |                                  |                   |                  |
|                                   |                   |                  |                                  |                   |                  |
| <b>Ventilschaltung:</b>           |                   |                  | <b>Flussprofil: HID</b>          |                   |                  |
| <b>Zeit</b>                       | <b>Ventil</b>     | <b>Zustand</b>   | <b>Rampe</b>                     | <b>Temperatur</b> | <b>Haltezeit</b> |
| <b>[min]</b>                      | <b>[Nr.]</b>      | <b>[An/Aus]</b>  | <b>[ml/min<sup>2</sup>]</b>      | <b>[ml/min]</b>   | <b>[min]</b>     |
| 0,02                              | 1                 | An               |                                  | 3,0               | 3,80             |
| 3,80                              | 3                 | An               | 30,0                             | 5,0               | 15,33            |
| 20,00                             | 1                 | Aus              |                                  |                   |                  |
| 20,00                             | 3                 | Aus              |                                  |                   |                  |

Abbildung 96: Methodenparameter HID\_Carbonplot\_MoS.M



## Anhang G: Verhalten der Responsewerte

| Responsewerte               | Datum: | 10.11.2004    | 20.04.2005    | 06.12.2005    |
|-----------------------------|--------|---------------|---------------|---------------|
| MSD                         | Massen | Responsewerte | Responsewerte | Responsewerte |
| NH <sub>3</sub>             | 17     | 858917        | ---           | ---           |
| <b>Schwefelverbindungen</b> |        |               |               |               |
| H <sub>2</sub> S            | 34, 33 | 238904        | 162172        | 352373        |
| COS                         | 60     | 822368        | 465394        | 923849        |
| DMS                         | TIC    | 427273        | 361594        | 642089        |
| SO <sub>2</sub>             | 48     | 434605        | 365792        | 459846        |
| <b>Kohlewasserstoffe</b>    |        |               |               |               |
| Ethan                       | TIC    | 659973        | 385130        | 907275        |
| Propan                      | TIC    | 745455        | 447976        | 985261        |
| i-Butan                     | 43     | 1907926       | 1116419       | 2426617       |
| n-Butan                     | TIC    | 1706007       | 999630        | 2165447       |
| Benzol                      | TIC    | 367404        | 296713        | 524143        |
| Toluol                      | TIC    | 466788        | 372662        | 616492        |
| Ethylbenzol                 | TIC    | 648075        | 548774        | 900513        |
| m-/p-Xylol                  | TIC    | 1005690       | 843295        | 1466805       |
| o-Xylol                     | TIC    | 491893        | 418309        | 763371        |
| <b>Aldehyde/Ketone</b>      |        |               |               |               |
| Acetaldehyd                 | 43     | 4317          | 2588          | 5543          |
| Aceton                      | TIC    | 128298        | 104721        | 184372        |
| Ethylacetat                 | TIC    | 1122276       | 1052496       | 1827773       |
| <b>Alkohole</b>             |        |               |               |               |
| Methanol                    | 31     | 39209         | 35940         | 52462         |
| Ethanol                     | TIC    | 124752        | 88196         | 158005        |
| Butanol                     | TIC    | 136103        | 117166        | 165798        |
| <b>HID</b>                  |        |               |               |               |
| O <sub>2</sub>              | GC1    | 35981244      | 32608282      | 23516843      |
| SO <sub>2</sub>             | GC1    | 49294465      | 99398292      | 43927141      |
| H <sub>2</sub> O            | GC1    | 149654486     | 163181381     | 89654183      |
| NO                          | GC1    | 74196565      | 92087530      | 39881944      |
| NO <sub>2</sub>             | GC1    | ---           | ---           | ---           |
| CO                          | GC1    | 140719697     | 140479187     | 870578984     |
| CH <sub>4</sub>             | GC1    | 57704945      | 90486767      | 70132046      |
| Ethan                       | GC1    | 136115124     | 153871455     | 33730634      |
| Propan                      | GC1    | 163469536     | 234468943     | 95353483      |
| i-Butan                     | GC1    | 140882000     | 245369298     | 16808086      |
| n-Butan                     | GC1    | 193093668     | 328977555     | 32794877      |