

# Abschlussbericht

## Gefördert durch:



Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor/bei den Autoren.

Zuwendungsempfänger: Technische Universität Hamburg	Förderkennzeichen: 03EN2017
Vorhabenbezeichnung: AeroKinetics – Energieeffiziente Aerogelsynthese durch Bestimmung der Trocknungs- und Alterungskinetik von Aerogelen	
Laufzeit des Vorhabens: 01.07.2019-30.06.2023	
Ursprüngliche Laufzeit des Vorhabens: 01.07.2019-30.06.2022	

## Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung .....	3
2	Voraussetzungen des Vorhabens.....	3
3	Planung und Ablauf.....	4
4	Wissenschaftlich-technischer Stand, an den angeknüpft wurde .....	5
5	Zusammenarbeit der Partner .....	6
6	Erzielte Ergebnisse .....	6
7	Voraussichtlicher Nutzen – Energie-/CO <sub>2</sub> -Einsparung .....	15
8	Veröffentlichung der Ergebnisse.....	16
9	Literaturverzeichnis .....	17

# 1 Aufgabenstellung

Für die Skalierung der Herstellungsprozesse von Aerogelen in den industriellen Maßstab werden große Mengen an kinetischen Daten und Prozessdaten in unterschiedlichen Skalen benötigt. Die Vermessung und Verifizierung solcher Daten im benötigten Zwischenmaßstab (Übergang vom Labor auf Pilotanlagen) war zum Zeitpunkt der Antragsstellung nicht möglich, da keine passenden Anlagen mit entsprechender Analytik vorhanden waren. Dies limitiert die Übertragung der Forschungsergebnisse auf industrielle Anwendungen. Die Aufgabe dieses Projektes war es eine zentrale Anlage zur Generierung von überkritischen Trocknungsdaten aufzubauen, um Interessenten aus Industrie und Forschung die Möglichkeit zu eröffnen, die fehlenden aber notwendigen spezifischen Trocknungsdaten zu erhalten.

Aufgrund der unterschiedlichsten Formen und Arten von Aerogelen, wurde zur Untersuchung der Trocknung ein modulares System vorgeschlagen, das schnell und einfach an die verschiedenen Trocknungsvoraussetzungen angepasst werden kann. Die Anlage sollte die Erfassung von Trocknungsdaten/-profilen unter Berücksichtigung des Energie- und Materialeintrags im entsprechenden Maßstab ermöglichen. Das Recyclingsystem und die stoffliche Verwertung der Lösungsmittel gewinnt bei zunehmender Skalierung entscheidend an Einfluss für eine energieeffiziente Realisierung der Aerogeltrocknung und wurde daher mit implementiert.

Die online und inline Messung der Kinetik und Performance des Prozesses unter unterschiedlichen analytischen Anforderungen (unterschiedliche organische Komponenten und Gase) erfolgte mit neuesten spektroskopischen Techniken. Dies ermöglicht die Messung unterschiedlicher Mehrkomponentensystemen in zeitlicher Auflösung von einigen Millisekunden. Mittels Ramanspektroskopie sollte der Stofftransport und die Konzentrationsprofile in den unterschiedlichen Trocknungsapparaten gemessen werden.

# 2 Voraussetzungen des Vorhabens

Den Projektpartnern des Clusters „**Beitrag der Aerogele zur Energieeffizienz**“ aus Wissenschaft und Industrie standen nur eingeschränkt Anlagen zur Messung der Kinetik der Aerogelherstellung zur Verfügung, so dass die Betrachtung ökonomischer und ökologischer Aspekte der Prozesskette und damit die Prozessvergleichbarkeit nicht möglich sind.

Entscheidend sind sicherheitstechnische und ökologische Gesichtspunkte. Über die Analyse des Alterungs- und Trocknungsprozesses kann erkannt werden, ob die Ausgangskemikalien vollständig abreagiert sind oder ggf. Restedukte in der zu entfernenden Porenflüssigkeit vorhanden sind und somit das Recycling im Trocknungsprozess beeinflussen. Für die Verwendbarkeit der Aerogelmaterialien und Aerogelverbundwerkstoffe, die in den laufenden und zukünftigen Projekten entwickelt werden, ist die Reproduzierbarkeit bzw. die Sicherung der Produktqualität von großer Bedeutung. Diese kann nur dann gewährleistet werden, wenn die Prozesse vollständig verstanden sind.

Diese Untersuchungsmöglichkeiten sind bereits jetzt für die laufenden Projekte von enormer Relevanz und werden in der Zukunft noch größere Bedeutung erlangen. Um diese Lücken zu schließen und um einen erfolgreichen Transfer der Aerogelproduktion/Aerogeltechnologie in die Industrie zu gewährleisten, sollte deshalb in der fehlenden Größenordnung zwischen Labormaßstab und Pilotanlage zentrale Einheiten aufgebaut werden.

Da neueste spektroskopische Analysemethoden verwendet werden sollten und noch keine standardisierte Mess- und Auswerteverfahren zur Bestimmung der Trocknungskinetik von Aerogelen existierten war ein tiefes wissenschaftliches Verständnis des Prozesses notwendig, das in diesem Stadium noch nicht durch die Industrie, sondern nur durch die Hochschule(n) erbracht werden konnte. Ein Aufbau einer solchen innovativen Anlage birgt für die Industrie daher ein hohes technisches Risiko, zumal für die eigenen potentiellen Anwendungen die Übertragbarkeit in den industriellen Maßstab nicht gesichert ist. Die TUHH als Hochschule hingegen konnte die benötigten Mittel nicht aus eigener Hand aufbringen. Eine öffentliche Förderung war daher notwendig, um dieses Projekt zu realisieren und einen erfolgreichen Transfer der Aerogelproduktion/Aerogeltechnologie in die Industrie zu ermöglichen.

### **3 Planung und Ablauf**

In dem ersten Arbeitspaket „Planung und Auslegung der Anlage“ sollte das Prozesskonzept entwickelt werden, das die definierten Anforderungen dieses Projekts erfüllt. Anschließend sollte im „detailed engineering“ die Erarbeitung des R&I-Fließbildes und des 3D Aufstellungsplans erfolgen. Die Auswahl, Dimensionierung und Bestellung aller Komponenten, wie Ventile, Massendurchflussmesser und Druckbehälter schließt dieses erste Arbeitspaket ab. Im anschließenden Arbeitspaket „Aufbau und Inbetriebnahme der Anlage“ wurde die Montage, Programmierung und Inbetriebnahme der Anlage durchgeführt. Die benötigte Dokumentation wie Prüfbücher, Gefährdungsbeurteilungen und Betriebsanweisungen sollten erstellt werden und eine umfassende Prüfung aller Systeme und Teilsysteme unter anderem hinsichtlich der Leckagefreiheit und der korrekten Funktionsweise der Sicherheitsabschaltungen und Prozessregelungen erfolgen.

Im abschließenden Arbeitspaket „Kinetikvermessungen für das Cluster und Prozessoptimierungen“ sollte die Kalibrierung des Messsystems durchgeführt werden und durch Referenzmessungen die Reproduzierbarkeit der Messungen der Gesamtanlage und des Analytiksystems bestimmt werden. Evaluierungen und Bestimmungen von Anforderungen beim Scale-up des Prozesses, die Optimierung des CO<sub>2</sub>-Lösungsmittel Recycling Systems und die Validierung von mathematischen Modellen sollten sowohl für Batchverfahren als auch kontinuierliche überkritische Trocknungsverfahren durchgeführt werden. In diesem Zeitraum könnten insbesondere Mitglieder des Aerogelclusters als auch andere Interessenten Zugang zu der Anlage erhalten, um Trocknungsparameter zu evaluieren und optimieren und so mögliche Scale-up Strategien für ihre spezifischen Materialien entwickeln zu können. Das Prozesskonzept wurde verfeinert, um eine bessere Kontrolle über die Betriebsparameter zu erreichen und eine bessere Reaktion der Analytik zu erreichen.

## 4 Wissenschaftlich-technischer Stand, an den angeknüpft wurde

In der Literatur finden sich bereits eine Reihe von Ansätzen zur Messung von Extraktionskurven oder Kinetiken der Aerogeltrocknung. Die verwendeten Ansätze lassen sich grundsätzlich in 2 Methoden unterteilen: 1.) Gravimetrische Bestimmung des Extraktstroms und 2.) Bilanzierung über die mittels Gaschromatographie bestimmte Zusammensetzung des Austrittstroms.

### Gravimetrie

García-González et al. untersuchten die Trocknung von Aerogelen unterschiedlicher Geometrien und unterschiedlicher Ausgangsstoffe durch die Messung von Extraktionskurven [1]. Der Austrittsstrom wurde mittels Trockeneis in zwei Phasen getrennt, die Masse der anfallenden Flüssigphase über eine Waage gemessen und der Ethanolanteil im Gasstrom mittels eines Alkoholtesters gemessen.

Griffin et al. schlugen einen Apparat zur kontinuierlichen Messung von Alkoholextraktionsraten aus Alkogelen vor [2]. Der Austrittsmassenstrom wurde durch Coriolismassendurchflussmesser gemessen, mit einem anschließenden T-Stück zur Trennung von Flüssig- und Gasstrom. Der anfallende Flüssigkeitsstrom wurde gravimetrisch bestimmt, während die Zusammensetzung der Gasphase über einen IR-Sensor gemessen wurde.

Özbakir und Erkey nutzen ebenfalls die Phasentrennung. Die Austrittsströme wurden in einem Trockeneisbad bei Umgebungsdruck und  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und gewogen, während der  $\text{CO}_2$ -reiche Strom abgeblasen wurde [3]. Durch diese Methode wird eine 99,88 prozentige Abtrennung des Ethanols beansprucht.

### Gaschromatographie

Alternativ kann die Zusammensetzung der Austrittsströme mittels Gaschromatographie bestimmt werden. Hierbei kann entweder der gasförmige Strom nach der Phasentrennung des Austrittsstroms analysiert werden oder der zuvor verdampfte komplette Austrittsstrom. Diese Methode ermöglicht hohe Messgenauigkeiten, ist allerdings durch die niedrige zeitliche Auflösung stark eingeschränkt. Wawrzyniak et al. nutzten Gaschromatographie zur Messung der Ethanolkonzentration am Austrittsstrom des Autoklavens mit einer geringen zeitlichen Auflösung von 3 Minuten [4]. In der Arbeit von Masmoudi et al. wurden mittels „rapid on-line sampler“ Proben aus dem gelassenen Fluid entnommen und nach vollständiger Verdampfung mittels Mikrogaschromatographie auf ihren Isopropanolanteil mit einer zeitlichen Auflösung von 1,5 Minuten analysiert [5].

Bei allen oben beschriebenen Ansätzen werden jedoch häufig entscheidende Einflussparameter (Autoklavengeometrie und Peripherie) auf die tatsächliche Trocknungskinetik nicht berücksichtigt. Die Ermittlung reiner kinetischer Daten ohne den Einfluss von Autoklavengeometrie und Ausführung der Ablass-/Analyseleitung, bzw. die Differenzierung der unterschiedlichen sich überlagernden Effekte ist eine wichtige unbeantwortete

Fragestellung, die insbesondere im Hinblick auf eine energieeffiziente Skalierung geklärt werden muss.

## 5 Zusammenarbeit der Partner

Das Projekt wird komplett von der TUHH ohne direkten industriellen Projektpartner bearbeitet. Das Projekt soll im Rahmen des Verbundes „Aerogelcluster“ eingebettet sein, um synergetische Effekte dieses Projekts gezielt auszunutzen. Den Clustermitgliedern und externen Interessenten soll ermöglicht werden, an der Anlage Messungen der Kinetik für ihr spezifisches System zu untersuchen. Die Regelung zur Nutzung der Anlagen soll in einem Kooperationsvertrag festgehalten werden um Fragen insbesondere zum IP schon im Vorfeld zu klären.

## 6 Erzielte Ergebnisse

Im Zuge des Projektes konnte ein Großteil der Projektziele und Meilensteine erreicht werden. Insbesondere der Aufbau der geplanten Module (AP2) der Aerokineticsanlage, die einer aufwändigen und genauen Planung gefolgt sind (AP1), konnten vollständig fertig gestellt, getestet und in Betrieb genommen werden. Das AP 3 ist zum Zeitpunkt des Projektabschlusses in Bearbeitung, jedoch nicht gänzlich abgeschlossen. Die Gründe für die Verzögerung sind zum einen vor allem die Corona Pandemie mit den daraus resultierenden Lieferengpässen. Des Weiteren hat die Inbetriebnahme und der Test der Anlage (UAP2.4) auf Grund von auftretenden Problemen (und erhöhter Lieferzeit zum Beheben der Probleme) erheblich länger gedauert als geplant.

Im Folgenden werden die aufgebauten Module, welche den Großteil dieses Projektes ausgemacht haben genauer beschrieben und vorgestellt. Anschließend wird ein kurzer Einblick in die Ergebnisse der Referenzmessungen gegeben.

### CO<sub>2</sub>-Kompressionsmodul:



In diesem Modul wird das CO<sub>2</sub>, das Hauptarbeitsmittel, von 15 bar auf 190 bar komprimiert und durch die Anlage gefördert. Hierfür werden in einer Kaskadenanordnung ein Niederdruck- und ein Hochdruckkompressor der Firma Maximator eingesetzt. Durch diese Nachschaltung kann der enorme Temperaturanstieg durch die Kompression des CO<sub>2</sub> aufgeteilt und in einem Zwischenschritt gekühlt werden. Das Modul ist vollständig einsatzbereit und kann jeden beliebigen Druck zwischen 15 bar und 190 bar ansteuern, um so eine große Anzahl an verschiedenen Druckstufen während der Trocknung generieren zu können.

### **N<sub>2</sub>-Kompressionsmodul:**



In diesem Modul wird das N<sub>2</sub>, das als sekundäres Prozessmedium verwendet wird, von 50 bar auf 240 bar verdichtet. Für die Kompression des Stickstoffes wird wie auch bei der CO<sub>2</sub> Kompression ein Kompressor der Firma Maximator verwendet. Die Druckerhöhung kann hierbei in einem Schritt erfolgen, da keine relevante Temperaturerhöhung stattfindet. Für einen konstanten Durchfluss sind im Stickstoff- und im Kohlenstoffdioxidnetz Druckbehälter eingebaut worden die als Kompensatoren dienen und so einen gleichbleibenden Durchfluss garantieren.

### **Gasverteilungsmodul:**



werden.

Mithilfe des Gasverteilungsmodul können die komprimierten CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>-Ströme auf die erforderlichen Module verteilt werden. Die Verteilung kann mit bis zu 3 unabhängigen Durchflussraten in der Anlage eingestellt werden.

### **„Slurry“ förderung:**



Die Lösungsmittel ausgetauschten Gelpartikel (Alkogelee) werden zu Beginn des kontinuierlichen Trocknungsprozesses in das abgebildete Behältnis gefüllt (linker Behälter). Mithilfe der darunter stehenden Pumpe wird die Suspension, auch „Slurry“ genannt, zu den Kolbendosierpumpen der Firma Lewa befördert (unteres Bild). Durch diese Dosierpumpen kann das Partikelslurry auf Drücke mit bis zu 200 bar gebracht werden und zwischen Volumenströmen von 6-90 l/h variiert werden.





### **CO<sub>2</sub>-Lösungsmittel Separator:**



Für die Rückgewinnung des CO<sub>2</sub> und die Wiederverwertung des verbleibenden Lösungsmittels wird eine Kaskade aus zwei „Flash“-Separatoren, welche das CO<sub>2</sub>/Lösungsmittel Gemisch in Gas und Flüssigphase auftrennen können, eingesetzt. Durch die Kaskadenanordnung kann die Optimierung der Rückgewinnung, welche einen entscheidenden Faktor für einen energieoptimierten Gesamtprozess darstellt, flexibler gestaltet werden. Das CO<sub>2</sub>-Lösungsmittel-Gemisch wird in einen „Hochdruck“ (moderate Drücke im Gegensatz zu den Hochdruckkompressoren) Separator (rechts) eingeleitet, um eine CO<sub>2</sub>-reiche Gasphase und eine lösungsmittelreiche Flüssigphase zu erhalten. Anschließend wird die flüssige Phase erneut in einem Niederdruckabscheider (links)

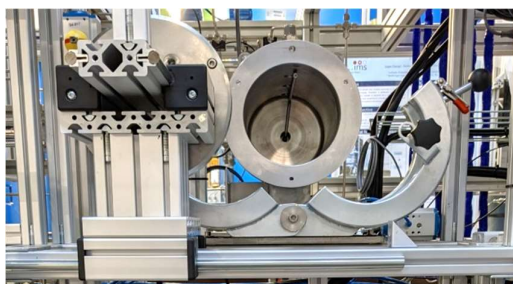
entspannt und die flüssige Phase aus dem System entfernt. Die Gasphase kann wieder in den Prozess zurückgeführt werden und so den CO<sub>2</sub> Verbrauch um ein Vielfaches reduzieren.

### **Adsorptionsmodul:**



Die CO<sub>2</sub>-Gasphase, die aus den „Flash“-Separatoren austritt, kann Lösungsmittelreste oder andere Verunreinigungen aus dem Prozess oder der Anlage wie beispielsweise Öle enthalten. In dem Adsorptionsmodul können zwei parallele Hochdruckabsorber betrieben werden, um solche Verunreinigungen zu entfernen. Die Regeneration erfolgt mit überkritischem CO<sub>2</sub>. Die Kaskadenanordnung ist in diesem Fall dafür zuständig einen kontinuierlichen Betrieb zu gewährleisten. So kann während der Regeneration das andere Adsorptionsmodul betrieben werden.

### **Batch-Autoklavmodul:**



Der Autoklav kann zur chargenweisen überkritischen Trocknung von Aerogelen in Form von Monolithen oder Partikeln verwendet werden. Er kann so betrieben werden, dass industrielle Bedingungen mit einem Druck von bis zu 140 bar und 100 °C simuliert werden. Er ist mit einem Schnellverschlusssystem ausgestattet und hat ein Fassungsvermögen von 7 Litern.



### **Kontinuierliche Trocknungskolonne:**



Auf Grundlage der Ergebnisse des abgeschlossenen Projektes „AeroKonti“ (03ET1504) wurde die zwei Meter hohe Kolonne für die überkritische CO<sub>2</sub>-Gegenstromtrocknung von Aerogelen gebaut. Eine Suspension von Alkogelen mit einem Durchmesser von bis zu einem Millimeter wird am Kopf der Kolonne zugeführt, während gleichzeitig am Boden der Kolonne überkritisches CO<sub>2</sub> zugeführt wird. Bis zu 9 Prozessanschlüsse entlang der axialen Achse ermöglichen den Anschluss einer Vielzahl von Sensoren wie optischen Sonden, Thermometern, Viskosimetern usw.

Für die kontinuierliche- und die Batchtrocknung können verschiedenste Prozessparameter variiert werden (Druck, Temperatur, Durchfluss von CO<sub>2</sub> und Lösungsmittel), um so große Mengen an Daten zu generieren, welche dann in einem nächsten Schritt für Modelloptimierungen genutzt und validiert werden können.

### **„Hopper“-modul:**



Das Hoppermodul dient der kontinuierlichen Austragung der getrockneten Aerogele noch während des Trocknungsprozesses.

Die in der Gegenstromkolonne kontinuierlich getrockneten Partikel werden unter Prozessdruck durch Öffnung eines Ventils in dem zugehörigen Behälter gesammelt. Sobald dieser voll ist, wird das Ventil geschlossen und auf Atmosphärendruck entspannt, sodass die getrockneten Partikel durch einen Vakuumförderer entfernt werden können. Anschließend wird der Behälter wieder auf Prozessdruck gebracht. Parallel wird einem zweiten Behälter der gleiche Ablauf in einem gegenläufigen Takt durchgeführt.

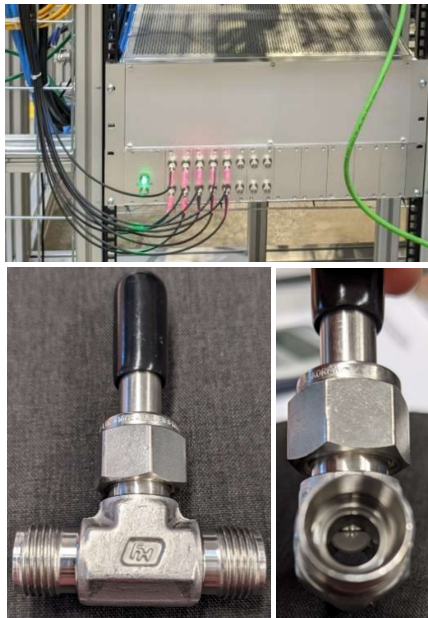
So kann die kontinuierliche Entnahme realisiert werden ohne den kontinuierlichen Trocknungsprozess zu beeinflussen.

### HMI-Schnittstelle:



In diesem Bereich werden die verschiedenen Netze wie das Automatisierungs-Ethernet, das Universitäts-Ethernet und das Modbus TCP/RTU-Netz mit Hilfe von Gateways und Switches zusammengeführt und verteilt. Der Zugangspunkt zum Überwachungs und Steuerungssystem, der durch einen Touchscreen ermöglicht wird, ist in diesem Modul eingebaut.

### Raman Spektroskopie System:



Dieses Modul umfasst ein Spektrometer, einen Laser, einen Schalter mit 16 optischen Fasern und 16 optischen Hochdrucksonden, die speziell für die Ströme des Geräts entwickelt und gebaut worden sind. Außerdem umfasst es die Schnittstelle und die Kommunikation mit dem Steuerungs- und Überwachungssystem. Die hohe Anzahl an Ramansonden erhöht die Flexibilität der Versuchsauswertung vor, während und nach den Batch- und kontinuierlichen Trocknungsprozessen und hilft dabei die sich verändernde Zusammensetzung des  $\text{CO}_2$ /Lösungsmittel Gemisches zu evaluieren.

[illegible]

11

### Aktueller Stand AP3:

Für eine exakte Messung der Ramansonden ist eine zuverlässige Kalibrierung und Referenzmessung (UAP3.1) unumgänglich. Mithilfe des CO<sub>2</sub> Kompressionsmoduls und der Lösungsmitteldosierpumpe können definierte Zusammensetzungen von CO<sub>2</sub> und Lösungsmittel gewählt werden, mithilfe dessen kann das zugehörige Ramansignal ausgewertet werden und ein Zusammenhang zwischen Intensität und Gemischzusammensetzung gefunden werden. Durch Variation von Druck, Temperatur und Zusammensetzung kann ein Kalibriermodell entwickelt werden, welches dann im Prozess in jeden beliebigen Prozessvariationen die Zusammensetzungen des CO<sub>2</sub>/Lösungsmittelgemisches wiedergeben kann.

Eine Herausforderung der Kalibrierung und der Referenzmessungen entsteht durch die Komplexibilität des Spektroskopiemoduls, welches an jeder Stelle der Anlage messen kann. Auf Grundlage dessen sind Faserkabeln mit großer Reichweite (bis zu 15 m) installiert worden, welche einen Quarzglaskern enthalten. Ein Problem dieses Quarzglaskerns besteht darin, dass das Ramansignal von Quarzglas, CO<sub>2</sub> und z.B. teilweise bei dem Lösungsmittel Ethanol sehr ähnliche Wellenzahlen besitzen. Das Quarzsignal ist dabei am stärksten ausgeprägt und überlagert dadurch die anderen Signale (Abbildung 1).

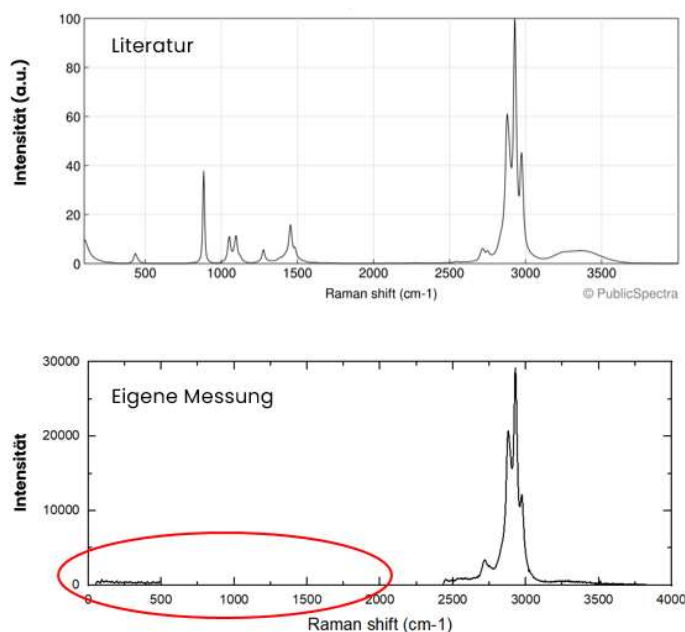


Abbildung 1: Vergleich von Ramansignal von Ethanol (nach Abzug des Signals ohne Medium) aus der Literatur und selbst gemessenem Signal

Abbildung 1 zeigt, dass der am stärksten ausgeprägte Bereich zwischen 2500-3500 cm<sup>-1</sup> des Ethanols reproduziert werden kann. Jedoch kann durch das starke Störsignal des Quarzglases der Bereich zwischen 0-1500 cm<sup>-1</sup> nicht dargestellt werden. Auf Grundlage dieser Überlagerungen kann die Auswertung der Signale in den Wellenzahlbereichen zwischen 2500 cm<sup>-1</sup>-3500 cm<sup>-1</sup> erfolgen.



Abbildung 2 zeigt die sich verändernde Ramansignalintensität mit steigender Ethanolkonzentration

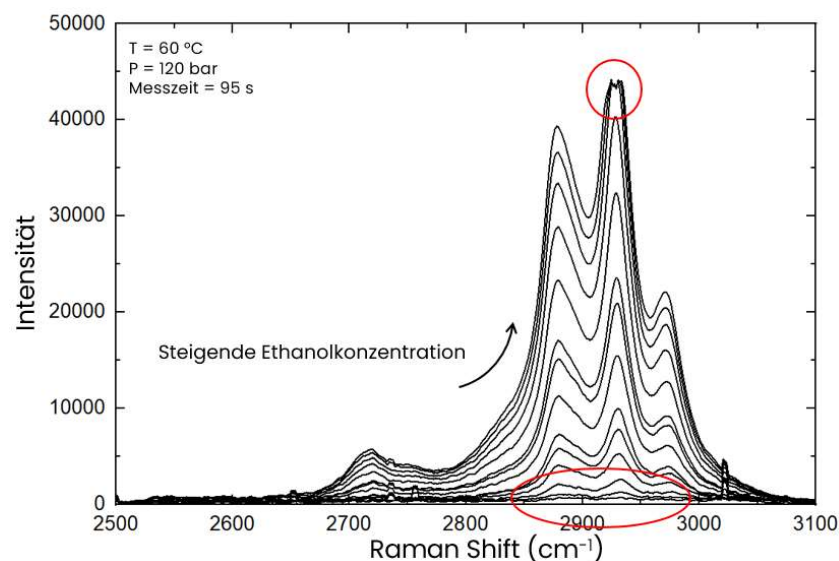


Abbildung 2: Ramansignal mit steigender Ethanolkonzentration zwischen 0-55 Mol%

Es kann festgehalten werden, dass mit steigender Ethanolkonzentration ein größeres Ramanintensitätssignal entsteht. Ab einer Konzentration von 55 Mol% findet eine Übersättigung statt und niedrige Konzentrationen können nicht exakt wiedergegeben werden. Dies zeigt, dass verschiedene Messzeiten eingestellt werden müssen, um alle verschiedenen Ethanolkonzentrationen, die auch in der Peripherie sehr unterschiedlich auftreten werden, differenziert darstellen zu können. Beispielhaft werden in Abbildung 3, links, die Intensitäten bei niedrigen Ethanolkonzentrationen (0-10 mol%) dargestellt.

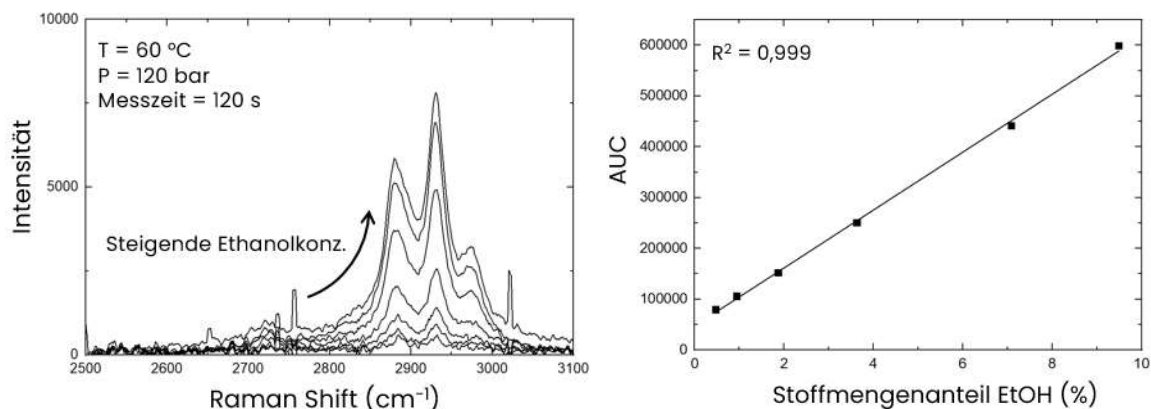


Abbildung 3: links: Ramanintensitätssignal mit steigender Ethanolkonzentration mit höherer Messzeit bei Ethanolkonzentrationen von 0-10 Mol%; rechts: Summierte Intensitäten (AUC) in Abhängigkeit der Ethanolkonzentration

Mit der dargestellten Messzeit von 120 s kann in dem eingegrenzten Konzentrationsbereich eine Auswertung erfolgen. Dazu werden die Intensitäten in einem definierten Bereich (2500-3100  $\text{cm}^{-1}$ ) summiert und gegen die zuvor eingestellte Ethanolkonzentration aufgetragen (Abbildung 3, rechts). Es zeigt sich, dass die ausgewerteten Punkte in dem kleinen

Konzentrationsbereich einen linearen Zusammenhang ergeben. Dieser Zusammenhang muss mit verschiedenen Parametern (Druck Temperatur und Zusammensetzung) bestätigt werden, doch es kann gezeigt werden, dass mit dem installierten System eine präzise Messung der Ethanolkonzentrationen stattfindet, die durch das steigende Signal der Ramanintensität erfolgt.

Die Optimierung des CO<sub>2</sub>/Lösungsmittel-Recyclingsystem ist ebenfalls in Bearbeitung. Hierfür sind Simulationen durchgeführt worden, um die optimalen Betriebsparameter ausmachen zu können (siehe Abbildung 1).

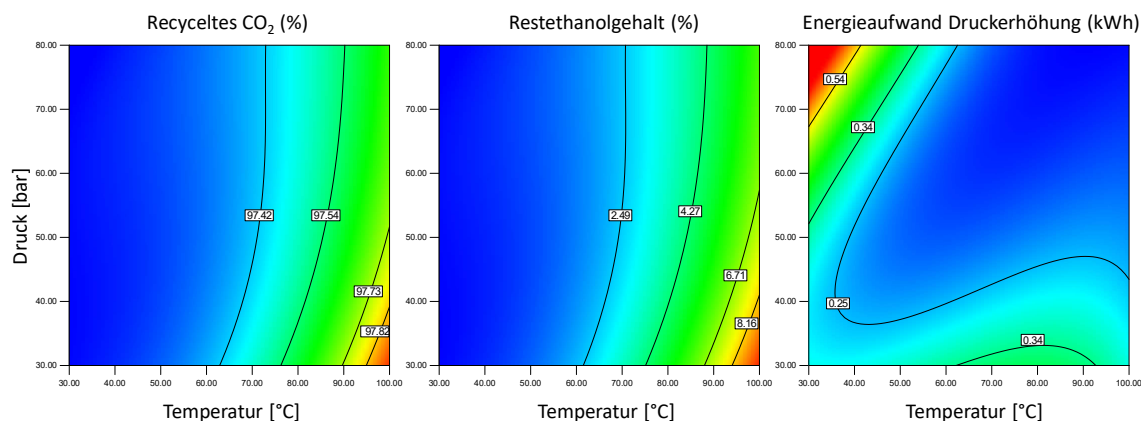


Abbildung 4: resultierende Größen (recyceltes CO<sub>2</sub> in %, Restethanolgehalt in recyceltem CO<sub>2</sub> in % und Energieaufwand um CO<sub>2</sub> auf 120 bar zu erhöhen) in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

Beispielhaft sind hier die Temperatur und der Druck des ersten Separators variiert worden und der recycelte CO<sub>2</sub>-Anteil, der benötigte Energieaufwand für eine erneute Druckerhöhung des CO<sub>2</sub> und der restliche Ethanolanteil im recycelten CO<sub>2</sub> gegeneinandergestellt. Diese Größen haben einen großen Einfluss auf den Energie- und Ressourcenverbrauch auf den Gesamtprozess. An den dargestellten Variablen erkennt man deutlich, dass die Parameter von den Eingangsparametern (in diesem Fall T und p) abhängen und sich gegenläufig verhalten. Bei steigenden Temperaturen und Drücken verringert sich der Energieaufwand für die Druckerhöhung des CO<sub>2</sub>, jedoch verringert sich auch der recycelte CO<sub>2</sub>-Anteil und der restliche Ethanolgehalt steigt. Es muss also ein geeigneter Mittelweg gefunden werden. Hierfür wird durch ein Ersatzmodell, welches den hohen Rechenaufwand der Simulationen ersetzen soll, erstellt. Mithilfe der Aerokinetics Trocknungsanlage kann diese Modell dann validiert werden. Dies kann dann in Folge der Kalibrierung des Ramanmessmoduls stattfinden.

Es kann nachgewiesen werden, dass die verwendeten Methodiken eine erfolgreiche Trocknung und anschließende Auswertungen und Validierungen durch Prozessmodelle erfolgreich durchgeführt werden können, auch wenn diese im Projektzeitraum nicht vollständig abgeschlossen werden konnten. Die Finalisierung der Projektziele ist nicht mehr gefährdet, sondern benötigt lediglich etwas mehr Zeit als geplant.



## 7 Voraussichtlicher Nutzen – Energie-/CO<sub>2</sub>-Einsparung

Da bei der überkritischen Kohlendioxidtrocknung Gase von nahezu Atmosphärendruck auf Drücke von über 100 bar verdichtet werden und gleichzeitig ein hoher Kühl-/Heizbedarf besteht, gibt es reichlich Spielraum, um den Energieverbrauch des Prozesses zu reduzieren und zu optimieren. Auch die Emissionen von Kohlendioxid und Flüchtigen organischen Verbindungen (engl. volatile organic compounds, VOC), die während des Prozesses anfallen, sollten reduziert werden, um die Umweltauswirkungen des Prozesses zu verringern.

Der bis zum Zeitpunkt des Projektes insgesamt ineffiziente Trocknungsprozess, der mit großen atmosphärischen Emissionen verbunden ist, kann mithilfe der Aerokineticsplattform um ein Vielfaches optimiert werden.

Es ist eine modulare Plattform entwickelt worden, die als Technologieprüfstand fungiert und das datengetriebene Scale-up und die Optimierung des überkritischen Kohlendioxid-Trocknungsprozesses ermöglicht. Mithilfe dessen, wird eine effizientere und energieoptimiertere Industrialisierung der von den Cluster-Partnern und anderen Industrien entwickelten Aerogelmaterialien ermöglichen und auch die Entwicklung neuer Prozesseinheiten und analytischer Technologien, die es erlauben werden, den überkritischen Kohlendioxid-Trocknungsprozess in einer Art und Weise zu betreiben und zu kontrollieren, die derzeit nicht möglich ist, und die dazu beitragen wird, den Energie- und Emissions-Fußabdruck weiter zu reduzieren.

Die Pilotanlage wurde so konzipiert, dass die kritischen Funktionen und Möglichkeiten der Energie- und Emissionsoptimierung für jedes Modul genutzt werden können. Im Falle des Kompressionsmoduls wurde ein zweistufiges Kompressionssystem mit einem breiten Verdichtungsverhältnis implementiert, um die Nieder-, Mittel- und Hochdruckzyklen des Prozesses zu optimieren. Das Verteilermodule, das für die Dosierung und Konditionierung des CO<sub>2</sub> zuständig ist, ist in der Lage, einen weiten Druckbereich (1 - 160 bar) und einen weiten Bereich von Massenströmen (20 - 360 g/min) abzudecken, um alle möglichen optimalen Implementierungen abzudecken.

Der Lösungsmittel-Flash-Separator und die Adsorptionsmodule haben den größten Einfluss auf den Energieverbrauch und die Emissionen in die Atmosphäre. Aus diesem Grund sind sie so flexibel wie möglich ausgelegt. Die Lösungsmittel-Flash-Abscheider können als ein- oder zweistufige Abscheider zur Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Emission in die Atmosphäre mit einem Druckbereich zwischen 8 und 60 bar betrieben werden. Währenddessen wird das Adsorptionsmodul eingesetzt, um das restliche Lösungsmittel aus der Gasphase zu entfernen, das in den Prozess zurückgeführt wird. Der Vorteil dieser Anordnung ist die Verwendung von überkritischem Kohlendioxid als Regenerationsflüssigkeit, wodurch ein vollständig geschlossenes System erreicht wird. Einer der Vorteile der Kombination von Flash-Separatoren mit dem Adsorptionssystem ist die beträchtliche Reduzierung des Lösemittels im Endmaterial, was wiederum die VOC-Emissionen reduziert.

Die Batch- und kontinuierlichen Trocknungsmodule sind mit Hochdruck-Raman-Spektroskopie-Sonden ausgestattet, die so angeordnet sind, dass sie das Konzentrationsfeld innerhalb der Trocknungseinheiten abbilden können. Es ist wichtig zu erwähnen, dass sich jedes zu trocknende Material anders verhält, was bedeutet, dass es unendlich viele Kombinationen von Prozessparametern gibt, die optimal sind und die den Energieverbrauch des Gesamtprozesses minimieren.

Generell ist die Anlage in der Lage, bei der Entwicklung von hoch energieeffizienten überkritischen Kohlendioxid-Trocknungsprozessen zu helfen. Für weitere Arbeiten und Erkenntnisse nutzt die TUHH eigene Ressourcen in Form einer Haushaltsstelle. Die ersten Versuche, an denen die Clusterpartner teilnehmen können, sind geplant.

## **8 Veröffentlichung der Ergebnisse**

Bisher wurden die vorhandenen Ergebnisse auf nationalen Konferenzen im Rahmen von Posterpräsentationen vorgestellt:

- Alberto Bueno Morales, Pavel Gurikov, Irina Smirnova. Evaluation of transient kinetics during the supercritical CO<sub>2</sub> drying. Seminar on Aerogels, 2020.
- Alberto Bueno Morales, Pavel Gurikov, Irina Smirnova. AeroKinetics: Fully integrated continuous and batch supercritical CO<sub>2</sub> drying pilot plant. Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Hochdruckverfahrenstechnik, 2021.
- „AeroKinetics: data-driven scale-up of high performance supercritical CO<sub>2</sub> drying processes“, A. Bueno, D. Arigbe, P. Gurikov, I. Smirnova, Posterpräsentation, 6th International Seminar on Aerogels, 2022, Hamburg
- „AeroKinetics: Datengesteuertes Scale-up von Hochleistungs-Trocknungsprozessen mit überkritischem CO<sub>2</sub>“, A. Bueno, D. Arigbe, P. Gurikov, I. Smirnova, Posterpräsentation, Jahrestagung der DECHEMA-Fachgruppen Hochdruckverfahrenstechnik und Lebensmittelverfahrenstechnik, 2023, Bochum

Es ist offensichtlich, dass im Laufe der nächsten Monate und Jahre sehr viele neue Erkenntnisse durch die hohe Anzahl an zu generierenden Daten an einer Anlage die einzigartig im Bezug auf die überkritische Trocknung von Aerogelen ist, gewonnen werden können. Auch bietet es ein hohes Potential für zukünftige Abschlussarbeiten und Forschungsprojekte.

Durch die COST Action AERoGELS (CA18125, 2019-2023) konnte die Zusammenarbeit in Europa zur Produktion von Aerogelen schon erheblich gestärkt werden, an der 40 europäische Länder und 7 assoziierte Länder teilnahmen. Dadurch kann mithilfe der „AeroKinetics“ der aktuelle Schwung, der in Europa durch CA18125 entwickelt wurde, aufgegriffen werden und sowohl die Innovation als auch die Ausbildung junger Spezialisten mit Expertise in nachhaltiger Aerogel-Technologie vertieft werden.

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] C. A. García-González, M. C. Camino-Rey, M. Alnaief, C. Zetzl, and I. Smirnova, ‘Supercritical drying of aerogels using CO<sub>2</sub>: Effect of extraction time on the end material textural properties’, *J. Supercrit. Fluids*, vol. 66, pp. 297–306, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.02.026>.
- [2] J. S. Griffin, D. H. Mills, M. Cleary, R. Nelson, V. P. Manno, and M. Hodes, ‘Continuous extraction rate measurements during supercritical CO<sub>2</sub> drying of silica alcogel’, *J. Supercrit. Fluids*, vol. 94, pp. 38–47, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.05.020>.
- [3] Y. Özbakır and C. Erkey, ‘Experimental and theoretical investigation of supercritical drying of silica alcogels’, *J. Supercrit. Fluids*, vol. 98, pp. 153–166, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.12.001>.
- [4] P. Wawrzyniak, G. Rogacki, J. Pruba, and Z. Bartczak, ‘Diffusion of ethanol–carbon dioxide in silica gel’, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 225, pp. 86–90, 1998, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00105-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00105-7).
- [5] M. Yasmine, A. Rigacci, P. Ilbizian, F. Cauneau, and P. Achard, ‘Diffusion During the Supercritical Drying of Silica Gels’, *Dry. Technol.*, vol. 24, pp. 1121–1125, Sep. 2006, doi: [10.1080/07373930600778270](https://doi.org/10.1080/07373930600778270).