
Diplomarbeit

Aufbau und Modellierung eines Wäscherversuchsstands zur
Abscheidung von CO₂ aus Synthesegas einer allothermen Wasserdampfvergasung

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Diplom- Ingenieurs
der Studienrichtung Verfahrenstechnik an der
Technischen Universität Graz

Betreuer

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Jürgen KARL

Dipl.-Ing Dr.techn. Andreas Schweiger

Autor: Roland Feiner



Technische Universität Graz

Graz, am 30. März 2010

Deutsche Fassung:

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

Statutory Declaration

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....

date

.....

(signature)

Kurzfassung:

Stichworte: SNG, CO₂, Absorption, Aminwäsche, Pottaschewäsche, Druckwasserwäsche

Die *Substitute Natural Gas* (SNG) Produktion aus verschiedensten erneuerbaren, nachhaltigen Energieträgern über den Weg der Vergasung im Heat Pipe Reformer (HPR) Verfahren und nachgeschalteter Methanierung ist ein innovatives, kompaktes Verfahren zur Substitution von Erdgas aus fossiler Quelle. Für die Einspeisung von Gas in Gasnetze gelten in Österreich die Einspeiserichtlinien der ÖVGW (*Österreichische Vereinigung für das Gas- und Wasserfach*) G31 und G33. Aus diesen Richtlinien geht hervor, dass CO₂ bis auf 2 Vol% aus dem SNG entfernt werden muss. Produktionsbedingt beinhaltet das trockene Gas nach der Methanierung jedoch etwa 60 Vol% CO₂. Dies bedingt eine CO₂ Abscheidung vor der Einspeisung in das Erdgasnetz. Ein wirtschaftliches und häufig verwendetes Verfahren ist die CO₂ Wäsche mit dem Sorbens Monoethanolamin/Wasser (Aminwäsche). Durch direktes Einleiten des heißen, methanierten Gases in die Wäsche (*Quenchen*) kann Kühlung und CO₂ Abscheidung in einem Prozess realisiert werden und dadurch eventuell sogar auf einen thermischen Austreiber im Desorber verzichtet werden.

In dieser Diplomarbeit wurde ein Wäscherversuchsstand zur Abscheidung von CO₂ aus Synthesegas aufgebaut. Grundlage für die Auslegung bildete die Modellierung mit Aspen Plus®. Es wurden die Lösungsmittel- und Gasdurchsätze bei konstanter Gaszusammensetzung variiert. Die Desorption erfolgte durch reine Druckentspannung. Versuche bei diesen Betriebsbedingungen zeigten CO₂ Abscheideraten von bis etwa 88%.

Die Versuchsdaten wurden mit den Simulationsdaten aus dem mit dem Rate- Based Modell erweiterten Gleichgewichtsmodell von Aspen Plus® korreliert, wobei sich zeigte, dass nur bei geringer Kolonnenbelastung das Absorptionsgleichgewicht erreicht werden konnte, was auf eine Stofftransportlimitierung oder Limitierung durch die Kinetik schließen lässt.

Abstract

Keywords: SNG, CO₂, absorption, amine scrubbing, potash scrubbing, pressure water scrubbing

The *Substitute Natural Gas* (SNG) production from several renewable energy sources by gasification in the Heat Pipe Reformer (*HPR*) process and downstream methanation is an innovative way to substitute natural gas from fossil source. In Austria the regulation for feeding gas into gas mains were set up by the OEVGW (*Austrian Association for Gas and Water*) in the guidelines G31 and G33. Because of these guidelines for feeding gas into Natural Gas mains the CO₂ has to be removed below 2% v/v. Synthesis gas from the methanation process has a CO₂ content of approximately 60% v/v based on the dry gas composition which has to be removed before feeding into the gas grid. Gas scrubbing with an Ethanolamine/Water solvent is a cost-effective and common process. If the hot gas from the methanation is directly fed into the gas scrubbing the gas cooling (Quench) and CO₂ removal can be achieved in one process step with the advantage that no reboiler is needed.

In this work an experimental gas scrubbing rig based on equilibrium modeling of Aspen Plus® was designed and set up. Experiments with several solvents were accomplished. For the experiments gas from a gas mixing rig was used to simulate the process. Solvent flows and gas flows were varied. The gas composition at the absorber inlet was kept constant. CO₂ is desorbed by depressurizing the solvent only. The Experiments showed that for these operating conditions CO₂ separation efficiencies up to 88% can be achieved.

Data from the experiments were correlated with the extended (with Rate- Based model) equilibrium model of Aspen Plus®. The results showed that at higher gas flows the absorption equilibrium cannot be reached. This may be related to a mass transport or kinetic limitation.

Vorwort

Diese Diplomarbeit entstand am Institut für Wärmetechnik der TU Graz in Kooperation mit der Firma Agnion Highterm Research GmbH. im Zeitraum vom August 2009 bis März 2010.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei Dipl.-Ing Dr.techn. Andreas Schweiger der mich ob seines großen Wissens und technischen Verständnisses sehr beeindruckt hat. Er sowie DDipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Hochleitner und Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Jürgen KARL haben mich tatkräftig mit ihrer Hilfe und ihren Ratschlägen bei meiner Diplomarbeit unterstützt.

Diese Diplomarbeit möchte ich in Liebe meinen Eltern widmen, die mir stets zur Seite stehen und die mir dieses Studium ermöglicht haben. Lieber Vater, liebe Mutter euer Fleiß hat mich stets inspiriert. Danke dafür!

Vielen Dank auch an meine Freundin sowie an alle meine Freunde und meine WG-Kollegen aus der „Verfahrenstechnik Wohngemeinschaft“ (Karner Stefan, Plank Markus und Preihs Andreas). Unser gemeinsames Lernen hat uns unsere guten Studienerfolge ermöglicht.

Danke

Graz, März 2010

Roland Feiner

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Aufgabenstellung	4
3	Stand der Technik- CO ₂ Abscheidung.....	5
3.1	Absorptionsverfahren	5
3.2	Membranverfahren.....	6
3.3	Adsorptionsverfahren	6
3.4	Kryogene Verfahren	7
4	Theoretische Grundlagen	8
4.1	Absorptionsverfahren	8
4.1.1	Physikalische Absorption (Physisorption)	10
4.1.2	Chemische Absorption (Chemisorption)	12
4.1.3	Auswahl des Absorptionsmittels.....	14
4.1.4	Allgemeine Erklärung des Absorptionsprozesses	15
4.1.5	Kolonneneinbauten	16
4.2	Übersicht über die Prozesse	21
4.2.1	Verfahren der physikalischen Absorption.....	22
4.2.2	Verfahren der chemischen Absorption	27
4.3	Auswahl des optimalen Verfahrens	33
4.4	Theorie zu den Versuchsreihen	36
4.4.1	Druckwasserwäsche (Wasser – Physisorption).....	36
4.4.2	Amin Wäsche (MEA - Chemisorption).....	43
4.4.3	Alkalicarbonat Wäsche (K ₂ CO ₃ – Chemisorption)	48
4.5	Vergleich der zu erwartenden Abscheideleistungen.....	51
4.6	Mögliche Verbesserung der Abscheideleistung	53
4.6.1	Betrachtung der Gasseite	56
4.7	Stofftransport.....	58
4.7.1	Diffusionskoeffizient.....	58

4.7.2	Dimensionslose Kenngrößen.....	62
4.8	Stofftransport mit chemischer Reaktion	64
4.8.1	Unterscheidung der kinetischen Regime	64
5	Versuchsplanung	68
5.1	Festlegung der Versuchsparameter.....	68
5.1.1	Synthesegas.....	68
5.1.2	Betriebsbedingungen Wäscherversuchsstand.....	68
5.1.3	Waschlösungen	69
6	Aufbau der Versuchsanlage	70
6.1	Gasmischanlage	71
6.2	Wäscherversuchsstand	73
6.2.1	Rohrleitungs- und Instrumentierungs Schema (R+I).....	73
6.2.2	Komponenten.....	76
6.3	Gasanalyse	84
6.4	Verwendete Messinstrumente	85
6.4.1	Temperaturmessung	85
6.4.2	Druckmessung / Füllstandsregelung	85
6.4.3	pH- Messung.....	86
6.4.4	Durchflussmessung	87
6.4.5	Gasanalysator (GA).....	88
6.5	Debugging	90
7	Versuchsdurchführung.....	91
7.1	Vorbereitende Arbeiten.....	91
7.2	Versuchsdurchführung.....	92
7.2.1	Versuchsmatrix.....	93
8	Versuchsergebnisse.....	94
8.1	Auswertung.....	95
9	Modellierung	97

9.1	„Equilibrium Stage Model“	97
9.2	„Rate- Based Model“	98
9.2.1	Stofftransportbeziehung nach ONDA.....	99
9.2.2	Simulationseingaben „Rate- Based Model“	100
9.2.3	Beeinflussungsmöglichkeiten des „Rate- Based Model“	101
9.3	Unterschiede zwischen „Rate- Based“ und „Equilibrium Model“	101
9.4	Validierung der Modelldaten mit den Versuchsdaten	102
9.4.1	Solvent Wasser	102
9.4.2	Solvent MEA/Wasser (3 mol/l).....	106
9.4.3	Solvent K ₂ CO ₃ /Wasser (30 gew%)	108
10	Zusammenfassung und Ausblick	111
11	Verzeichnisse	113
11.1	Literaturverzeichnis	113
11.2	Tabellenverzeichnis.....	116
11.3	Abbildungsverzeichnis	117
12	Anhang.....	120
12.1	Sicherheitsdatenblätter	120
12.1.1	Monoethanolamin.....	120
12.1.2	Kaliumkarbonat	126
12.2	Mittelwerte aus den Versuchen	131
12.3	ÖVGW Gasbeschaffenheit	133
12.3.1	Stoffaustausch mit chemischer Reaktion.....	134
12.4	Rohrleitungs- und Instrumentierungs Schema	139
12.5	Reportingliste zum Rohrleitungs- und Instrumentierungs Schema.....	140
12.6	Messgerätedetails.....	142
12.6.1	WTW® pH 296 – Klemmenbelegung	142
12.7	Guideline für die erfolgreiche Anwendung des Rate- Based Modells.....	143

Formelzeichen, Abkürzungen, Indizes, Definitionen

Lateinische Buchstaben

\dot{G}	Gasstrom [mol/s]
\dot{L}	Flüssigkeitsstrom [mol/s]
\dot{N}	Molenstrom [mol/s]
\dot{m}	Massenstrom [kg/s]
\dot{n}	Molenstromdichte [mol/(m ² s)]
a	spezifische Oberfläche [m ² /m ³]
A	Fläche [m ²]
A, B, C	Koeffizienten
a, b, c	Achsenabschnitte
c	Konzentrationseinheit [mol/l]
D	Diffusionskoeffizient [m ² /s]
d	Durchmesser [m]
E	Aktivierungsenergie [kJ/mol]
f	Funktion, Aggregatzustand flüssig
g	Aggregatzustand gasförmig
I	Intensität [W/m ²]
k	Stoffübergangszahl [m/s], präexponentieller Faktor
l	charakteristische Länge, Volumeneinheit Liter, Aggregatzustand flüssig
L	Länge [m]
p	Druck [bar, Pa, mbar]
r	Reaktionsgeschwindigkeit [mol/s], Stoffübergangswiderstand [s/m]
T	Temperatur [C, K]
V	Volumen [m ³]
W	Beladung [kg Wertstoff/kg Inertstoff]
w	Gew%
x	Mol% (meist in Flüssigphase)
X	Beladung [mol Wertstoff/mol Inertstoff] (meist in der Flüssigphase)
y	Mol% (meist in Gasphase)
Y	Beladung [mol Wertstoff/mol Inertstoff] (meist in der Gasphase)

Griechische Buchstaben

α	Absorptionskoeffizient [m ³ _{Gas} /m ³ _{LM}], Wärmeübergangszahl [W/(m ² K)]
β	Stoffübergangszahl [m/s]
δ	Grenzschichtdicke [m]
Δ	Differenz
ε	Lückengrad [-], Extinktionskoeffizient
λ	Wärmeleitfähigkeit [W/(m K)], Wellenlänge [m]
μ	dynamische Viskosität [Pa s]
ν	kinematische Viskosität [m ² /s]
ρ	Dichte [kg/m ³]

$\bar{\rho}$	molare Dichte [kg/mol]
σ	Oberflächenspannung [N/m]
ϑ	Temperatur [C]
∞	unendlich

Chemische Formeln

NH_3	Ammoniak
CO_3^{2-}	Carbonat- Ion
$RNHCOO^-$	Carboxy- Ion von Monoethanolamin und Kohlendioxid
HCN	Cyanwasserstoff (Blausäure)
HCO_3^-	Hydrogencarbonat- Ion
OH^-	Hydroxid- Ion
K^+	Kalium- Ion
$KHCO_3$	Kaliumhydrogencarbonat
KHS	Kaliumhydrogensulfid
CO_2	Kohlendioxid
CO	Kohlenmonoxid
COS	Kohlenoxidsulfid
H_2CO_3	Kohlensäure
CS_2	Kohlenstoffdisulfid
CH_4	Methan
RNH_2	Monoethanolamin (alternative Schreibweise)
C_2H_7NO	Monoethanolamin Summenformel
Na_2CO_3	Natriumcarbonat
$NaHCO_3$	Natriumhydrogencarbonat
$NaOH$	Natronlauge
K_2CO_3	Pottasche
RNH_3^+	protoniertes Monoethanolamin
H_3O^+	protoniertes Wasser
H_2S	Schwefelwasserstoff
N_2	Stickstoff
H_2O	Wasser
H^+	Wasserstoff Proton

Abkürzungen

% v/v	Vol% im anglikanischen Raum
% w/w	Gew% im anglikanischen Raum
ABB®	Messtechnikhersteller
Aspen Plus®	Simulationsprogramm der Fa. Aspentech USA, Massachusetts
B&R®	Hersteller von SPS Systemen
d.h.	das heißt
DEA	Diethanolamin
DPC	Differenzdruckregelung

DWW	Druckwasserwäsche
FI	Durchflussmesser
FIC	Durchflussregler (MFC)
FK001	Benennung einer verwendeten Füllkörperart
FK002	Benennung einer verwendeten Füllkörperart
GA	Gasanalysator
Gew%	Gewicht bezogen auf Gesamtgewicht
GGW	Gleichgewicht
HPR	heat pipe reformer
k.A.	keine Angabe
KH	Kugelhahn
LI	Füllstandsanzeige
LM	Lösungsmittel
MFC	Mass- Flow- Controller
MG	Molgewicht [Gewichtseinheit/Moleinheit]
Mol%	Molinhalt bezogen auf Gesamtmole
MV	Magnetventil
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon (organisches Lösungsmittel)
ÖVGW	Österreichische Vereinigung für Gas- und Wasserfach (Englisch: OEVGW)
PEGDME	Polyethylenglykoldimethylether (Lösungsmittel)
pH	negativer dekadischer Logarithmus der H ₃ O ⁺ Ionenkonzentration
PID	Regler mit proportionalem, integrierenden und differenzierenden Anteil
PSA	pressure swing adsorption
QI	Qualitätsmessung
QIC	Qualitätsregelung
R+I	Rohrleitungs- und Instrumentierungs Schema
SNG	substitute natural gas (Erdgassubstitut)
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
TI	Temperaturmessung
TIC	Temperaturregelung
TSA	temperature swing adsorption
u.a.	unter anderen
VNC Client	Programm die Fernsteuerung von Systemen über das Internet ermöglicht
Vol%	Volumen bezogen auf Gesamtvolumen
WTW®	Messtechnikhersteller

Tiefgestellte Indizes

1, 2	Phase
a	absolut (z.B.: Druck)
aus	Austritt
ein	Eintritt
eq	Equilibrium (Gleichgewicht)
g	gasformig
h	hydraulisch
I	Interface

i, j, k, A, B	Stoffkomponente
k	kritisch
l, f	flüssig
n	norm
s	Schüttung, spezifisch
ü	über (z.B.: Druck)

Hochgestellte Indizes

"	Zoll (Längeneinheit)
*	im Gleichgewicht, bei der dimensionslosen Henry Konstante
®	Warenzeichen, Firmenname
m	experimentell ermittelte Exponent
n	experimentell ermittelte Exponent, Reaktionsordnung, Temperaturexponent

Konstanten

g	Erdbeschleunigung 9,81 [m/s ²]
H, K _H	Henry Konstante
k	Gleichgewichtskonstante, Geschwindigkeitskonstante
R	universelle Gaskonstante 8,314 [J/mol K]

Definitionen

E	Enhancement Factor
Fr	Froude Zahl
Gr	Grashof Zahl
Ha	Hatta Zahl
Nu	Nusselt Zahl
Pr	Prandtl Zahl
Re	Reynolds Zahl
Sc	Schmidt Zahl
Sh	Sherwood Zahl
We	Weber Zahl

1 Einleitung

Die weltweit schwindenden Energieressourcen und die ungleiche Verteilung dieser machen regenerative Energiegewinnungstechnologien für den wachsenden Energiebedarf notwendig. Um diesen Hunger an Energie, auch der kommenden Generationen, stillen zu können benötigt man einen Energieträger der fossile Energiequellen wie Erdöl und Erdgas teilweise ersetzen kann. Diesen Träger könnte die Biomasse als nachwachsender Rohstoff darstellen. Die Biomasse weist eine nahezu ausgeglichene CO₂ Bilanz auf, da sie die selbe Menge an Kohlendioxid die beispielsweise bei einer Verbrennung frei gegeben wird beim Wachstum aus der Atmosphäre in sich gebunden hat. Die Einsatzmöglichkeiten sind vielseitig und reichen von der Erzeugung von Elektrizität, Synthesegas und Wärme bis zur Kraftstoffherstellung. Für die Umwandlung der Biomasse in Energie stehen viele Technologien zur Verfügung. Eine besonders effiziente Variante stellt die Vergasung der Biomasse dar. Dabei wird Biomasse in Reaktoren nach einigen Verfahrensschritten zur Herstellung von Methan verwendet. Österreich nimmt dabei eine Vorreiterrolle in der Europäischen Union ein, wie die Forschungsarbeit der Firma Anion Highterm Research GmbH. mit der Entwicklung einer 500 kW *Heat Pipe Reformer* (HPR) Vergasungsanlage und dem Ziel einer Markteinführung zeigt. Auch in GÜSSING konnte eine Biomassevergasungsversuchsanlage im MW Bereich Ende 2008 zeigen, dass Synthesegasherstellung mit Methanierung im großtechnischen Maßstab realisierbar ist. Das im Vergaser hergestellte und im Methanierungsschritt aufbereitete Gas wird auch oftmals als SNG (substitute natural gas) bezeichnet und bildet den Ausgangspunkt für mannigfaltige Verwendung mit nicht zuletzt der Möglichkeit das Gas unter Einhaltung von Richtlinien in das Gasnetz einzuspeisen. Diese Richtlinie, in Österreich die ÖVGW G31 und G33, setzt einen bestimmten Brennwertbereich des Gases und maximale Bereiche für den Molanteil von Gaskomponenten wie (H₂O, CO₂, N₂, H₂, O₂ u.a.) voraus, um in das Gasnetz einspeisen zu können. Da SNG relativ hohe CO₂ Anteile aufweisen ist eine Kohlendioxidabtrennung vor einer Einspeisung unabdingbar. In dieser Diplomarbeit wird auf die Problematik der CO₂ Abscheidung und besonders auf die Gasreinigung mittels Gaswäsche eingegangen.

In Tabelle 1-1 ist ein Auszug der ÖVGW G31 mit brenntechnischen Kenndaten und zulässigen Gasbegleitstoffen ersichtlich. Aus der Richtlinie ÖVGW G33 [vgl. (ÖVGW, 2006)] geht hervor, dass ein Methangehalt von mindestens 96%¹ gewährleistet werden muss.

Brenntechnische Kenndaten		
Wobbe - Index		13,3 – 15,7 kWh/m ³
Brennwert		10,7 – 12,8 kWh/m ³
Relative Dichte		0,55 – 0,65 kg/m ³
Gasbegleitstoffe		
Kohlenwasserstoffe: Kondensationspunkt		maximal 0° beim Betriebsdruck
Wasser: Kondensationspunkt		maximal -8° bei einem Druck von 40 bar
Sauerstoff (O ₂)		< 0,5 Vol. %
Kohlendioxid (CO ₂)		< 2 Vol. %
Stickstoff (N ₂)		< 5 Vol. %
Wasserstoff (H ₂)		< 4 Vol. %

TABELLE 1-1: ÖVGW G31 (Auszug)

[vgl. (ÖVGW, G31 - Gasbeschaffenheit, 2001)]

Wobbe- Index

Der Wobbe-Index ist ein Kennwert für die Austauschbarkeit von Gasen hinsichtlich der Wärmebelastung von Gasgeräten. Mit diesem Index soll beurteilt werden, ob ein Gas durch ein anderes Gas ohne bauliche Änderungen am Brenner ausgetauscht werden kann. Sein Zahlenwert ergibt sich aus der Division von Brennwert durch Wurzel aus relativer Dichte (oberer Wobbe- Index).

Brennwert

Wärmemenge, die bei einer vollständigen Verbrennung von einem Kubikmeter Gas im Normzustand frei wird, wenn die Temperatur des Brenngases vor dem Verbrennen und die seiner Verbrennungsprodukte 25°C beträgt und sowohl das vor der Verbrennung im Brenngas bereits vorhandene als auch das durch die Verbrennung zusätzlich gebildete Wasser nach der Verbrennung in flüssiger Form vorliegt.

¹ Andere Methangehalte sind dann zulässig, wenn alle andern Grenzwerte der ÖVGW G31 eingehalten werden und ein Brennwert von mindestens 10,7 kWh/m³ erreicht wird.

Relative Dichte

Verhältnis der Dichte eines trockenen Gases zur Dichte der trockenen Luft unter gleichen Zustandsbedingungen.

[vgl. (ÖVGW, 2001)]

In Abbildung 1-1 ist der Weg der Biomasse zu Methan und in das Erdgasnetz ersichtlich. Folgende Prozessschritte müssen realisiert werden.

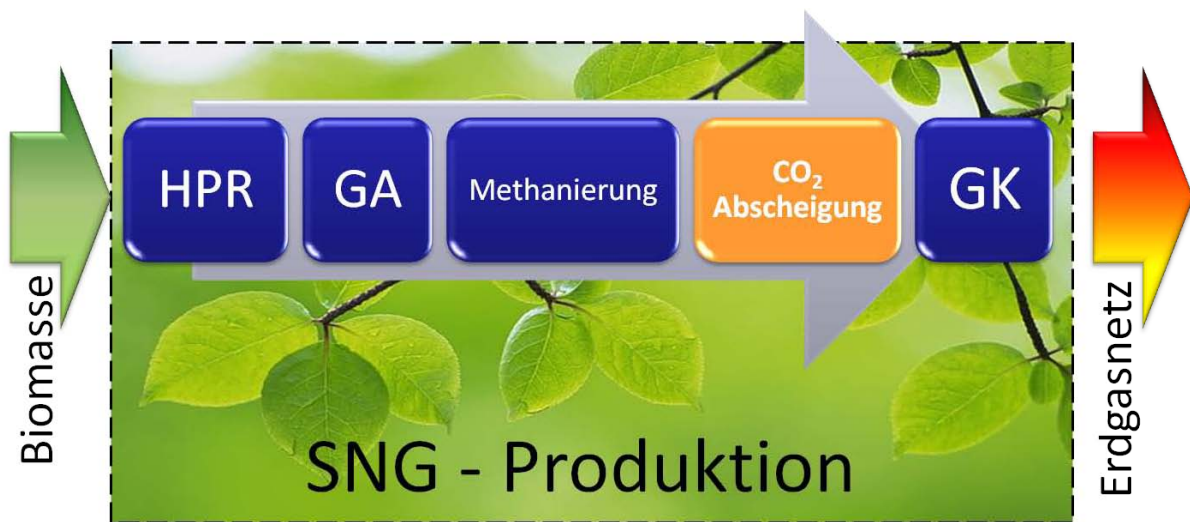


ABBILDUNG 1-1: WEG DER BIOMASSE ZUM ERDGASNETZ

dabei ist

HPR	Heat Pipe Reformer
GA	Gasreinigung
GK	Gaskonditionierung

2 Aufgabenstellung

Die Abscheidung von CO₂ aus Produktgasen stellt einen wichtigen Verfahrensschritt in der Nutzung von SNG dar. Die CO₂ Wäsche ist dabei ein sehr effektives und gebräuchliches Mittel zur Abscheidung von Kohlendioxid. In dieser Diplomarbeit wird auf die Wäschertechnologie eingegangen.

Aufgabe dieser Diplomarbeit war es einen Versuchsstand zu planen, aufzubauen und Versuche durchzuführen, sowie der Vergleich der Versuchsdaten mit der Modellierung in Aspen Plus®.

Das physikalische Grundprinzip hinter der Gaswäsche ist die Absorption welche überwiegend in Füllkörperkolonnen/Packungskolonnen durchgeführt wird. In der Industrie wird diese bewährte Technologie seit langem genutzt, um eine möglichst große Phasenkontaktflächen zwischen dem Flüssigkeits- und Gasstrom bei geringem Druckverlust für den Stoffaustausch bereit zu stellen.

Es wurde ein Versuchsstand auf Basis „Füllkörperkolonne“ zur Abscheidung von CO₂ aus einem Synthesegas mit Aspen Plus® modelliert, geplant und aufgebaut.

Für das Synthesegas wurde ein Massenstrom von 1 [kg/h] bestehend aus Kohlendioxid (CO₂), Methan (CH₄) und Wasser (H₂O) mit der Zusammensetzung laut Tabelle 2-1 bei einem Druck von 5 bar_a und einer Temperatur von 300 °C gewählt.

Methan (CH ₄)	0,22	Mol %
Kohlendioxid (CO ₂)	0,31	Mol %
Wasser (H ₂ O _(g))	0,47	Mol %

TABELLE 2-1: GEGEBENE SYNTHESGASZUSAMMENSETZUNG

Der Absorber soll bei einem Druck von 5 bar_a und 70°C und der Desorber bei atmosphärischen Druck und einer Temperatur von ebenfalls 70°C betrieben werden.

Es wurde der Einfluss verschiedener Sorbentien, Sorbenskonzentration und Sorbensdurchflüsse auf die CO₂ Abscheidung experimentell untersucht.

Die Ergebnisse aus den Versuchen wurden mit denen der Simulation abgeglichen und das Simulationsmodell adaptiert.

3 Stand der Technik- CO₂ Abscheidung

Für die Abtrennung von CO₂ aus Gasströmen gibt es zahlreiche Möglichkeiten die sich auf vier Technologien zurückführen lassen. Man unterscheidet zwischen den Absorptionsverfahren, den Adsorption- und Membranverfahren sowie kryogenen Verfahren. In dieser Diplomarbeit wird ein kurzer Überblick über diese Grundmechanismen der Kohlendioxidabtrennung gegeben. Die physikalische und die chemische Sorption werden später im Detail beschrieben.

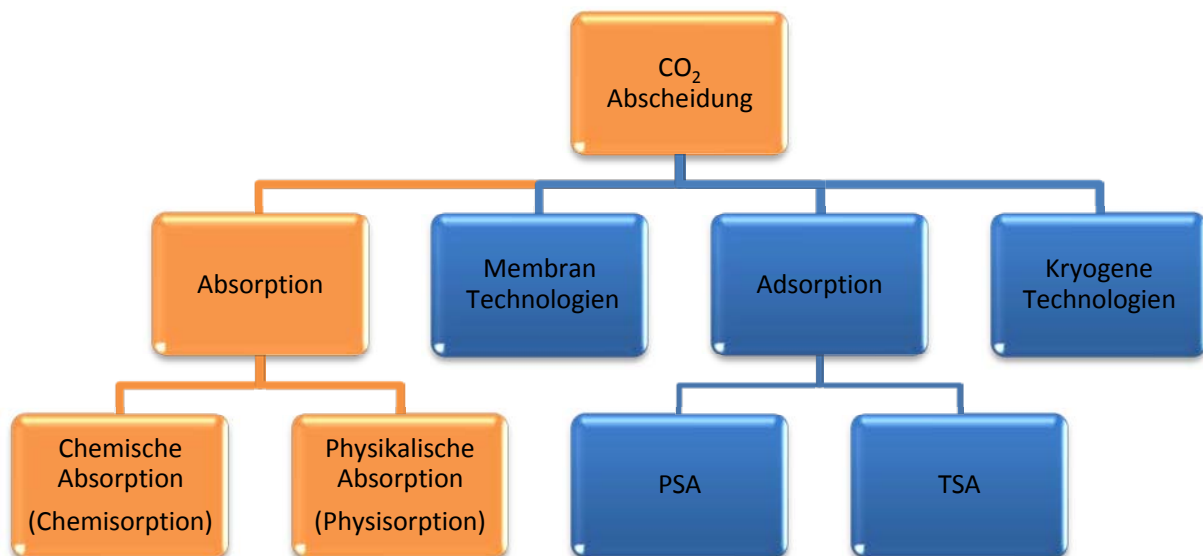


ABBILDUNG 3-1: GRUNDMECHANISMEN DER CO₂ ABSCHIEDUNG²

3.1 Absorptionsverfahren

Bei diesen Verfahren wird intensiver Kontakt zwischen einer Gasphase und einer Flüssigphase auf möglichst großer Oberfläche herbeigeführt. Je nach dem wie selektiv das Waschmedium ist, wird eine Komponente (oder mehrere Komponenten) des Gasstroms vom Lösungsmittel aufgenommen (absorbiert). Die Absorption basiert entweder auf physikalischen Kräften (man spricht dann von Physisorption) oder chemischen Kräften (man spricht dann von Chemisorption). Hoher Druck und niedrige Temperatur begünstigen die Absorption. Anschließend kann durch erwärmen, Druck absenken oder Strippen das gelöste Gas aus dem Lösungsmittel freigesetzt und das somit regenerierte Lösungsmittel wieder für die Absorption verwendet werden. Dieser Prozess läuft in nacheinander geschalteten Kolonnen ab und gilt als billig und weit verbreitet. [vgl. (Feiner, 2009)]

² In dieser Diplomarbeit wird auf die orange hinterlegten Abschnitte eingegangen.

3.2 Membranverfahren

Bei diesem Verfahren passiert ein Gasstrom eine Membrane durch die, je nach Selektivität dieser, dem Gasstrom nur CO₂ oder auch andere Gaskomponenten entzogen werden. Unter Selektivität versteht man die Fähigkeit der Membran zwischen einzelnen Komponenten des Feedgemisches zu unterscheiden z.B.: zwischen CO₂/CH₄, denn es soll nur das CO₂ aus dem Gasstrom abgeschieden werden. Für das wirtschaftliche Betreiben einer Membrane sind also einerseits die Selektivität und andererseits die Leistungsfähigkeit d.h. welche Durchflussmengen über die Membrane erzielt werden kann maßgeblich. Der Trennmechanismus der Membrane, also der Grund warum eine Membran gewisse Stoffe zurückhält und andere nicht, basiert auf verschiedenen mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften der Membranwerkstoffe. Große Nachteile der Membranverfahren sind die hohe Anfälligkeit von Membranen auf aggressive Substanzen und Verschmutzungen im Gasstrom sowie die oft nicht ausreichende Selektivität. Das Membranverfahren ist zwar als technisch ausgereift und einsetzbar, gilt aber im Vergleich zu den Absorptions- bzw. Wäscherverfahren als teuer. [vgl. (Feiner, 2009)]

3.3 Adsorptionsverfahren

Kohlendioxid kann selektiv aus Gasströmen durch poröse Materialien wie Aktivkohle, Zeolithe, Aluminium- oder Silikagelen meistens in Festbetten gebunden werden. Die Beladung geschieht unter hohem Druck und niedriger Temperatur, während die Regeneration des beladenen Adsorbens durch Druckabsenkung und Temperaturerhöhung erfolgt. Diese Verfahren werden auch als PSA (pressure swing adsorption) bzw. TSA (temperature swing adsorption) bezeichnet. Laut (Hirschberg, 1999, S. 698) eignet sich die Adsorption eher zur Feinreinigung da die maximale Kapazität von Aktivkohle mit 47,4 cm_n³ pro g Aktivkohle begrenzt ist. Außerdem ist die Anzahl der Regenerierungen begrenzt sodass hohe Betriebsmittelkosten und Stillstandszeiten entstehen.

[vgl. (Moritz, 2004, S. 29-30)]

3.4 Kryogene Verfahren

Grundsätzlich ist die Abscheidung von CO₂ einerseits durch Tieftemperaturrektifikation und andererseits durch Ausfrieren möglich. Das Gasgemisch ist generell vorher zu trocknen und zu entschwefeln. Bei der Tieftemperaturrektifikation muss zwingend in Bereichen außerhalb des Dampf-Feststoffgebiets von CO₂/CH₄, also oberhalb von 50 bar gearbeitet werden um Verstopfungen der Rektifikationskolonnen zu verhindern. Außerdem kann auf Grund des guten Lösungsverhaltens nur eine hochreine CO₂ Fraktion und mit CO₂ verunreinigtes Methan gewonnen werden. Die Variante des CO₂ Ausfrierens [vgl. (Parter, 2008, S. 153)] sieht vor, dass bevorzugt an Rippenrohrwärmetauschern das Kohlendioxid in den festen [oder flüssigen, d. Verf.] Aggregatzustand überführt wird. Dem Vorteil der höchst möglichen Methanausbeute stehen aber, bei beiden Verfahren, hohe Investitions- und Betriebskosten gegenüber sodass kryogene Verfahren nur bei Sonderanwendungen zu rechtfertigen sind. [vgl. (Fraunhofer Institut UMSICHT, 2005, S. 64-65)]

4 Theoretische Grundlagen

4.1 Absorptionsverfahren

Große Bedeutung hat die Absorption als Grundoperation in vielen Bereichen der chemischen Technik erlangt. In den vergangenen Jahren hat die Bedeutung der reaktiven Absorption, insbesondere als Schlüsseltechnologie im Bereich der Abgasreinigung bzw. der allgemeinen Umwelttechnik, stark zugenommen. Heute stellt die Reaktivabsorption die am weitesten verbreitete reaktive Trennoperation dar. [vgl. (Goedecke, 2006, S. 799)]

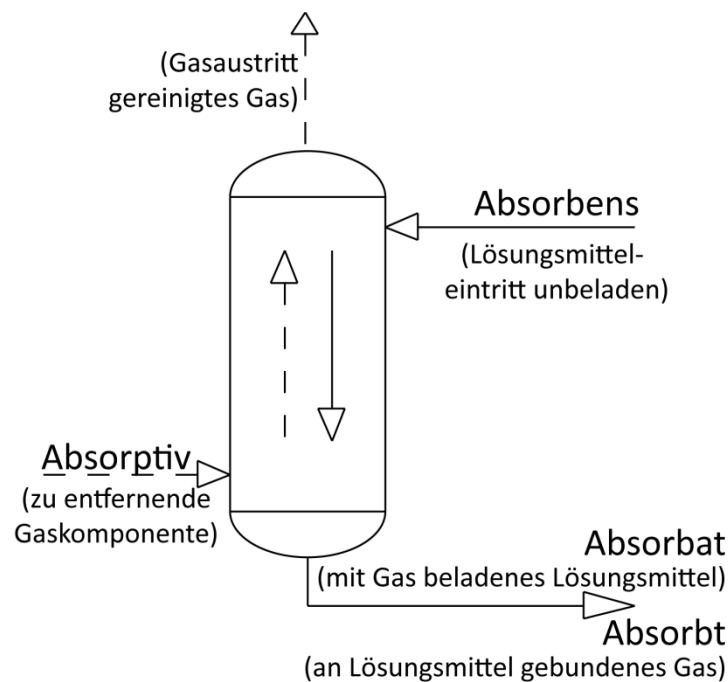


ABBILDUNG 4-1: BEGRIFFSERKLÄRUNG ABSORPTION

Allgemein versteht man unter Absorption das Aufnehmen eines Stoffs in einen anderen (in das freie Volumen). Im Fall der Gaswäsche wird ein Gas in einer Waschflüssigkeit oder einem Lösungsmittel gelöst. Das Lösungsmittel kann eine oder auch mehrere Gaskomponenten selektiv lösen.

	unbeladen	beladen
Stoff in den eingelagert werden kann (Lösungsmittel, Waschmittel)	Absorbens	Absorbat

	ungebunden	gebunden
Stoff der eingelagert wird (Gaskomponente)	Absorptiv	Absorbt

TABELLE 4-1: BEGRIFFSERKLÄRUNG ABSORPTION

Nachfolgend wird für den aufnehmenden Stoff stets der Terminus „beladenes Sorbens“ oder „unbeladenes Sorbens“ verwendet.

Die Absorption kann man noch in Verfahren der physikalischen (Physisorption) und der chemischen Absorption (die chemisch beschleunigte Absorption nennt man auch Chemisorption) gliedern. Bei der Chemisorption treten zu der physikalischen Absorption noch chemische Reaktionen zwischen dem Lösungsmittel und den zu lösenden Gaskomponenten auf. Aus diesem Grund können sie wesentlich größere Mengen von der an der Reaktion beteiligten Gaskomponente lösen.

Grundsätzlich kann man Absorption und die Desorption durch die richtige Wahl von Betriebsbedingungen wie Druck und Temperatur begünstigen.

	Absorption	Desorption
hoher Druck	✓	✗
niedere Druck	✗	✓

	Absorption	Desorption
hohe Temperatur	✗	✓
niedere Temperatur	✓	✗

TABELLE 4-2: PROZESSGESTALTUNG

Im Blockfließbild (Abbildung 4-2) ist der Weg des Lösungsmittels und des Gases schematisch erklärt.

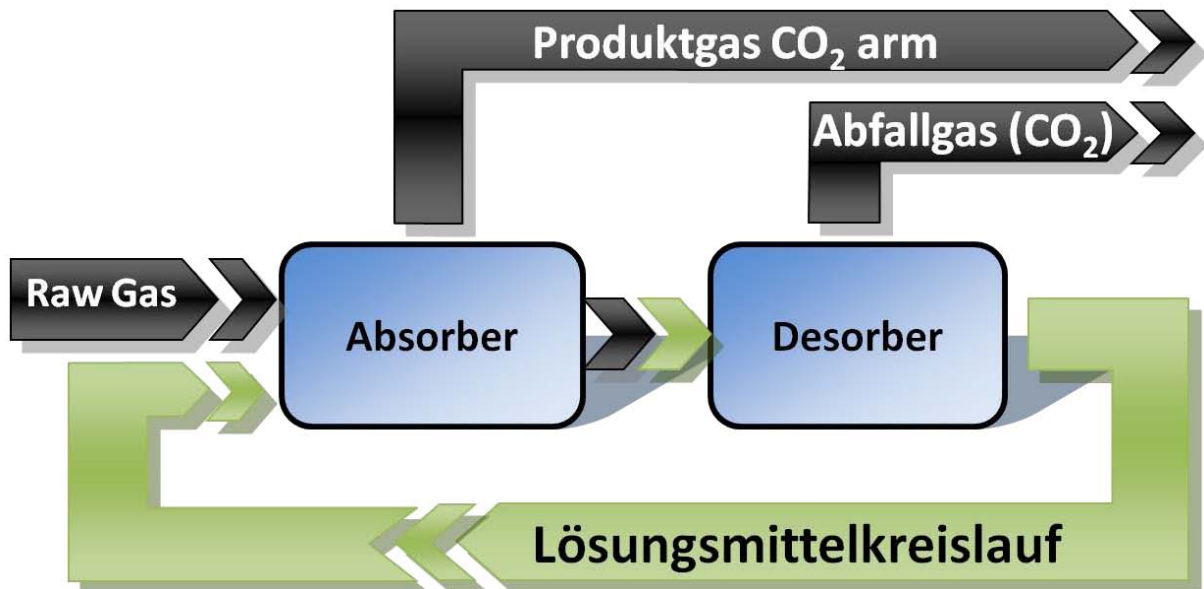
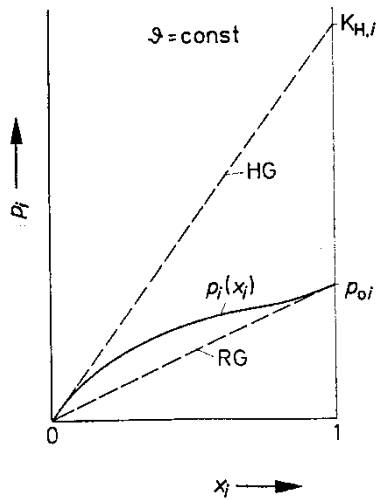


ABBILDUNG 4-2: BLOCKFLIEßBILD

Synthesegas genau wie regeneriertes Lösungsmittel treten in den Absorber ein wo das Lösungsmittel dem Gas das Kohlendioxid entzieht. Das gereinigte Gas (CO₂ arm) tritt am Absorberkopf aus. Das CO₂ beladene Lösungsmittel wird im Desorber auf ein niedrigeres Druckniveau entspannt. Bei diesem Vorgang desorbiert das CO₂ und tritt als Abfallgas (CO₂ reich) am Desorberkopf aus. Wenn das CO₂ aus dem Lösungsmittel desorbiert wurde ist das Lösungsmittel regeneriert und wird wieder in den Absorber rückgeführt.

4.1.1 Physikalische Absorption (Physisorption)

Bei der *physikalischen Absorption* findet keine chemische Reaktion statt, es werden nur die Wechselwirkungskräfte zwischen der zu lösenden Gaskomponente und der Waschflüssigkeit ausgenutzt. Der Stofftransport erfolgt ausschließlich aufgrund der Molekülattraktion. Diese Art der Absorption ist nur dann sinnvoll, wenn die Wechselwirkungskräfte (wie z.B.: die Van-der-Waals Kräfte) ausreichend groß sind. Dies ist meist bei großen Rohgasmengen mit einem hohen Gehalt an Absorptiv oder bei einer hohen Löslichkeit des zu absorbierenden Gases in der Flüssigkeit der Fall. Bei der physikalischen Absorption befindet sich in großen Lösungsmittelmengen immer nur wenig gelöster Wertstoff (CO₂). Für diesen niedrigen Konzentrationsbereich an CO₂ ist das Henry Gesetz gültig.



$p_i(x_i)$	Partialdruckkurve von i für das reale Gemisch
$K_{H,i}$	Henry- Konstante
p_i	Partialdruck von i in der Gasphase
x_i	Stoffmengenanteil von i in der Flüssigphase
HG	Gerade die das Henry- Gesetz beschreibt
RG	Gerade die das Rault- Gesetz beschreibt

ABBILDUNG 4-3 GÜLTIGKEIT DES HENRY GESETZES

[vgl. (Sattler, 1995, S. 48)]

Für den Bereich geringer Konzentration ($x_i \rightarrow 0$) gilt das Henry Gesetz, doch es kann unterschiedlich angeschrieben werden:

$$p_i = H_{i,x} \cdot x_i \quad \text{wobei} \quad H_{i,x} = [Pa] = [bar] = \text{nur } f(\text{Temperatur}) \quad \text{GL. 4-1}$$

$$p_i = H_{i,c} \cdot c_i \quad \text{mit} \quad H_{i,c} = \frac{H_{i,x}}{c_f} = \left[\frac{m^3 * Pa}{mol} \right] = \left[\frac{m^3 * bar}{mol} \right] \quad \text{GL. 4-2}$$

$$y_i = H_i^* \cdot x_i \quad \text{mit} \quad H_i^* = \frac{H_{i,x}}{p} = [-] \quad \text{GL. 4-3}$$

Die Physikalische Absorption findet meist Anwendung bei:

- großen Rohgasmengen mit einem hohen Gehalt an Absorptiv
- einer hohen Löslichkeit der zu absorbierenden Komponenten im verwendeten Waschmittel
- einer geringen Reinheitsanforderung auf der Reingasseite
- Prozessen die eine technisch reine Gaskomponente aus der nachgeschalteten Desorptionsstufe gewinnen sollen

[vgl. (Goeddecke, 2006, S. 801-802)]

4.1.2 Chemische Absorption (Chemisorption)

Die zweite Art der Absorption ist die *chemische Absorption*. Hier findet nach dem Stoffaustausch eine chemische Reaktion statt. Dadurch wird der gelöste Stoff ständig verbraucht und geht in die Waschflüssigkeit über. Diese Waschflüssigkeit muss in späteren Schritten mit erhöhtem Aufwand regeneriert werden, da sich bei der Reaktion eine chemische Bindung zwischen den Molekülen der zu lösenden Gaskomponente und den Waschfluidmolekülen ausbilden. Chemisorption führt im Gegensatz zur Physisorption auch bei geringen Partialdrücken und niedriger physikalischer Löslichkeit der zu absorbierenden Komponente(n) zu hohen Abscheidegraden bei gleichzeitig reduziertem Absorbensbedarf. Während Kohlendioxid in Wasser physikalisch absorbiert wird (ohne Reaktion)³ unterliegt es z. B.: bei Verwendung einer wässrigen Monoethanolamin Lösung der chemischen Absorption und somit einer nachlaufenden Reaktion. Ein weiterer Vorteil der chemischen Absorption ist die Selektivität, da die chemischen Bindungskräfte sehr oft spezifisch wirken. Die chemische Absorption hat aber auch Nachteile gegenüber der physikalischen. Diese sind einerseits die sehr aufwendige Regeneration des beladenen Lösungsmittels, da eine einfache Entspannung meist nicht den gewünschten Erfolg erzielt und zusätzlich noch Wärme zugeführt werden muss und andererseits die im Vergleich zu Wasser höheren Kosten der Lösungsmittel bzw. Waschmedien.

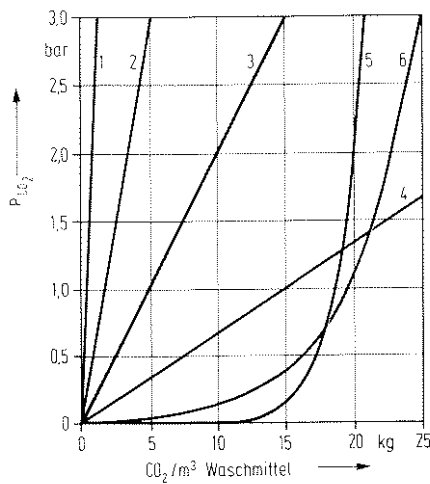
Die Chemisorption findet meist Anwendung bei/wenn:

- einer Feinreinigung des Rohgases (hohe Reinheitsanforderungen)
- die Löslichkeit der betrachteten Komponente in bekannten, leicht verfügbaren und billigen Lösungsmitteln relativ gering ist
- durch die Absorption zwischen den abzutrennenden Komponenten und dem Waschmittel unter einer chemischen Bindung ein wirtschaftlich vertretbares Reaktionsprodukt entsteht

[vgl. (Goeddecke, 2006, S. 799)]

³ Mit Ausnahme von ca. 0,7% des gelösten CO₂ das zu H₂CO₃ reagiert und dissoziiert (siehe Abbildung 4-13).

Anhand des Diagramms (Abbildung 4-4) ist der Unterschied zwischen physikalischer und chemischer Absorption besonders gut ersichtlich.



Gleichgewichtskurven verschiedener Waschmedien bei jeweiliger Arbeitstemperatur des Absorbers.

[vgl. (Winnacker Kuchler, 1982, S. 135)]

- 1) Wasser (30°C)
- 2) Propylencarbonat (30°C)
- 3) Polyethylenglycoldimethyläther (-5°C)
- 4) Methanol (-40°C)
- 5) Monoethanolamin (2,5 mol/l; 50°C)
- 6) Kaliumcarbonat (30 gew%; 105°C)

ABBILDUNG 4-4: PHYSISORPTION VS. CHEMISORPTION

Wie in Abbildung 4-4 zu erkennen ist, bilden sich die Gleichgewichtskurven der Physikalischen Lösungsmittel stets als Geraden aus, die für ein Lösungsmittel, bei steigender Betriebstemperatur im Absorber immer steiler werden. Die chemische Absorption erkennt man am gekrümmten, nahezu exponentiellen Verlauf. Die höhere Löslichkeit der Chemisorption gegenüber der Physisorption ist vor allem bei niedrigen CO_2 Partialdrücken besonders gut zu erkennen. Bei hohen Partialdrücken kann lediglich Methanol bei -40°C im Absorber als physikalisches Absorptionsmittel ähnlich hohe Löslichkeiten erreichen.

Daraus folgt, dass für die Abtrennung großer CO_2 Mengen die Chemisorption zu bevorzugen ist.

4.1.3 Auswahl des Absorptionsmittels

Bei der Auswahl der Absorptionsmittel ist in erster Linie, die Wirksamkeit und die Regenerierbarkeit zu beachten, da diese Punkte über die Wirtschaftlichkeit des gesamten Prozesses entscheiden.

Ein gängiges Waschmittel bei der physikalischen Absorption ist Wasser. Der prinzipielle Vorteil von Wasser als Waschmittel ist seine hohe Verfügbarkeit bei niedrigen Kosten. Bei der chemischen Absorption handelt es sich oft um Mischungen aus H₂O und chemisch aktiven Additiven. (z.B.: Aminen in der CO₂ Wäsche).

Bei der Auswahl der Waschflüssigkeit müssen folgende Punkte beachtet werden:

- hohe Löslichkeit der Gaskomponente
- einfache Regenerierbarkeit
- hohe Selektivität
- chemische und thermische Stabilität
- niedriger Dampfdruck
- niedriger Siedepunkt
- geringe Viskosität
- geringe Schaumneigung
- geringe Kosten
- Umweltverträglich
- geringe Korrosionsneigung

[vgl. (Goedecke, 2006, S. 802-803)]

4.1.4 Allgemeine Erklärung des Absorptionsprozesses

Beim Absorptionsprozess werden zwei Trennapparate, ein Absorber und ein Desorber benötigt. Grundsätzlich handelt es sich bei diesen Apparaten um Füllkörper- bzw. Packungskolonnen die jedoch, je nach verwendetem Waschmedium und Prozess, resistent gegen Druck, Temperatur und Korrosion sein sollten. Konstruktionsdetails siehe Kapitel 6.2 Aufbau der Versuchsanlage. Die Kolonnen werden zur Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen Waschmedium und Gas mit Füllkörpern verschiedenster Materialien und Geometrien gefüllt. Die Füllkörper können entweder regellos verteilt bzw. geschüttet oder systematisch angeordnet werden. Man nennt den Apparat dann *Füllkörperkolonne*.

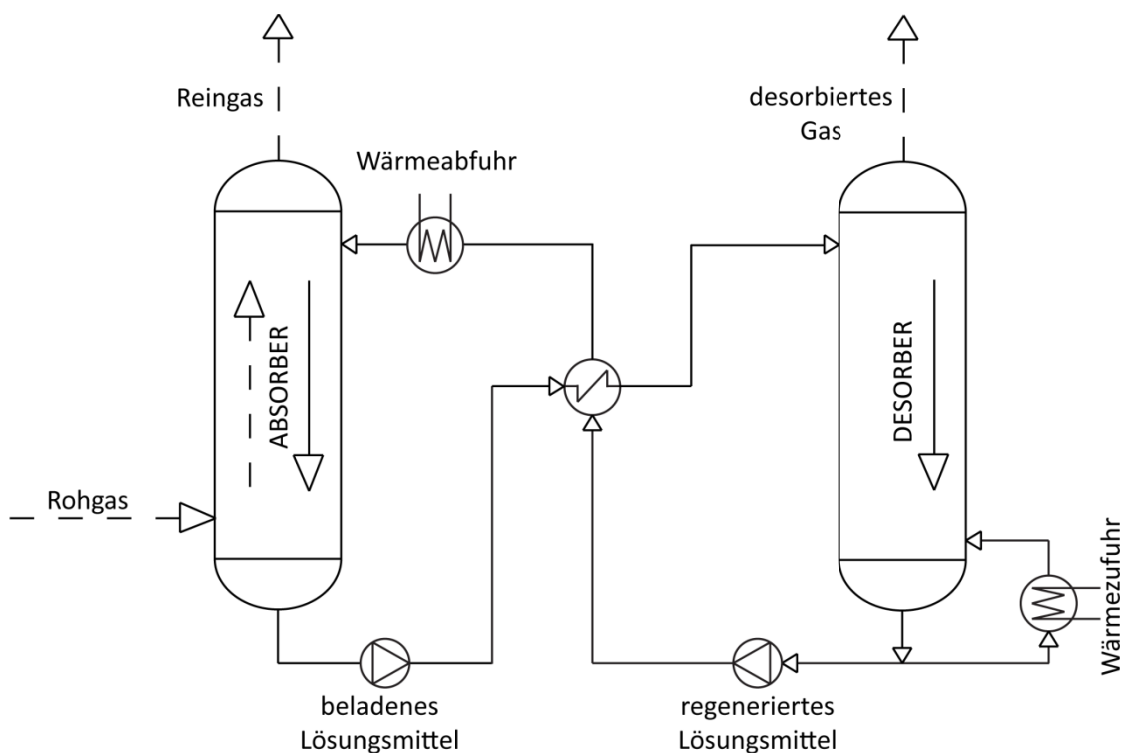


ABBILDUNG 4-5: EINFACHER ABSORPTIONSPROZESS

Alternativ zum Füllkörper kann die Kolonne auch mit einer Packung versehen werden. Darunter versteht man einen Aufbau aus Blechen der es jedoch ermöglichen muss, dass das Waschmedium nach unten und das Gas nach oben strömen können. Man spricht bei dieser Art von Kolonne von der *Packungskolonne*. Ein weiterer Ansatz der Kolonnenkonstruktion ist, dass in der Kolonne mehrere gelochte Böden eingezogen werden. Der Phasenkontakt verläuft dann so, dass auf den Böden stets Waschflüssigkeit vorhanden ist, das Gas durch die Löcher nach oben tritt und teilweise auch Waschmedium nach unten tropft. Man spricht bei dieser Art von Apparat von der *Bodenkolonne*. Von den Betriebsbedingungen unterscheidet

man die Absorber Seite die ein höheres Druck- und niedrigeres Temperaturniveau und die Desorber Seite die ein niedriges Druck- und ein hohes Temperaturniveau aufweist. (siehe Tabelle 4-2)

Im Zuge dieser Arbeit fiel die Wahl auf eine Füllkörperkolonne. Wie aus Abbildung 4-5 ersichtlich tritt das zu reinigende Rohgas in den unteren Teil des Absorbers (hohes Druckniveau, geringes Temperaturniveau) ein und steigt dann durch die Füllkörper zum Kopf der Kolonne auf. Gleichzeitig tritt regenerierte Waschlösung am oberen Teil des Absorbers ein und strömt durch über die Füllkörper der Kolonne und benetzt diese. Durch den Kontakt von Waschmedium und Gas kommt es zum Stoffaustausch und die zu lösende Komponente des Gases, in diesem Fall Kohlendioxid, geht je nach Lage des Gleichgewichts in das Waschmedium über. Das so gereinigte Gas tritt am Kopf der Kolonne aus. Im Absorbersumpf sammelt sich das beladene Lösungsmittel. Das beladene Lösungsmittel wird in den Desorber (geringes Druckniveau, hohes Temperaturniveau) geführt. Im Desorber, der in diesem Fall auch als Füllkörperkolonne konzipiert ist, desorbiert das im Waschmedium gebundene Gas und entweicht im Kopf der Desorberkolonne. Die regenerierte Waschflüssigkeit sammelt sich im Sumpf des Desorbers und wird wieder in den Absorber zurückgeführt.

Die Druckniveaus des Absorbers und des Desorbers sind in Abbildung 5-1 ersichtlich. Im gesamten Absorber herrscht ein Druck von 5 bar_a . Aus dem Absorber erfolgt die Entspannung in den Desorber mittels eines Drosselventils auf p_{Umgebung} . Aus dem Vorlagebehälter bringt eine Pumpe die Waschflüssigkeit wieder auf das Absorberdruckniveau.

4.1.5 Kolonneneinbauten

Die Einbauten in Kolonnen haben in erster Linie die Aufgabe die Stoffübergangsfläche bei möglichst geringem Druckverlust zu maximieren um so den Stoffübergang zu verbessern. Es existieren mannigfaltige Füllkörperarten aus verschiedenen Materialien. Das Prinzip ist jedoch stets das gleiche. Flüssigkeit soll möglichst großflächig in dünnem Film über die Füllkörper nach unten rieseln und dem Gas eine große Berührungsfläche mit der Flüssigkeit bieten. Für die Absorption stehen Füllkörperkolonnen und Packungskolonnen zur Verfügung. Die Bodenkolonne wird zum Zwecke der Absorption praktisch nicht eingesetzt.

(Mackowiak, 2003) gibt eine ausführliche Übersicht über die technisch verwendeten Füllkörper und Packungen.

4.1.5.1 Füllkörper

Bei den Füllkörpern (Abbildung 4-6) unterscheidet man drei Generationen, drei Grundformen (Kugel, Zylinder, Sattel) und drei technisch relevante Werkstoffe (Keramik, Metall, Kunststoff).

Die Grundform der Kugel besitzt nur als keramischer Katalysatorträger in Reaktoren Bedeutung, und ist hier nicht zu berücksichtigen.

Die erste Generation zeichnet sich durch geschlossene Mantelflächen aus. Die Vorteile die sich daraus ergeben sind die einfache Fertigung und ein daraus resultierender günstiger Preis. Wegen des relativ hohen Druckverlustes und Totvolumens werden die Füllkörper der ersten Generation in der Industrie nur noch selten eingesetzt. Durch das Aufbrechen der Mantelflächen und den dadurch neu entstandenen Geometrien haben die Füllkörper der zweiten Generation diese Nachteile beseitigt. Um eine weiter Reduzierung des spezifischen Druckverlustes zu erreichen, werden bei den Füllkörpern der dritten Generation die Körperumrisse nur noch durch ein Gitter gebildet [vgl. (Li, 2008)].

Bei der Materialauswahl sind die chemische und thermische Beständigkeit sowie die Materialkosten zu beachten.

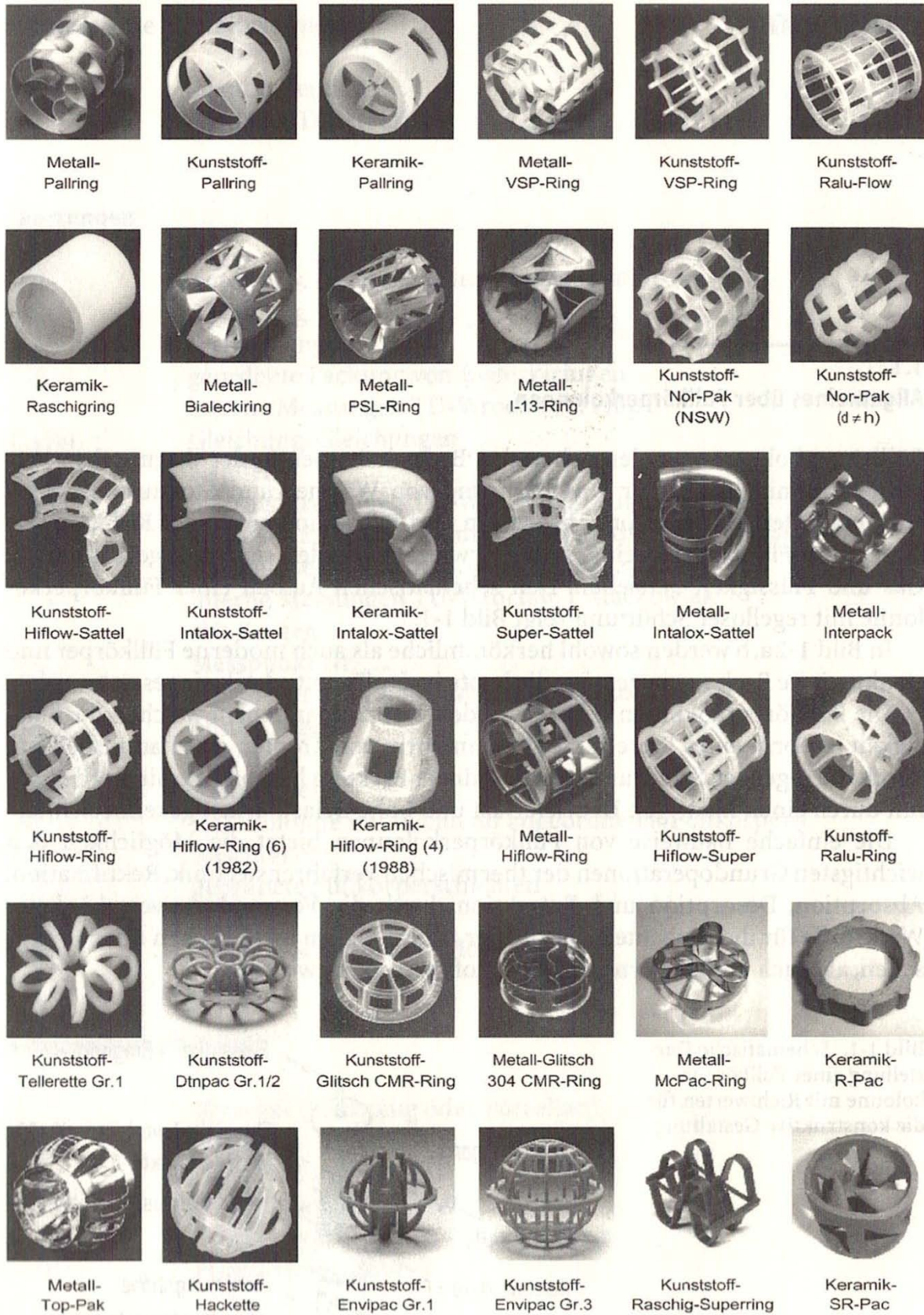


ABBILDUNG 4-6: VERSCHIEDENE FÜLLKÖRPER

[vgl. (Mackowiak, 2003, S. 12)]

4.1.5.2 Packungen

Die einheitliche Form von strukturierten Packungen realisiert eine Minimierung von Druckverlusten bei Maximierung der Oberfläche. Die Herstellung dieser Packungen ist jedoch im Vergleich zu den ungeordneten Füllkörpern schwieriger was sich in den Investitionskosten von Packungskolonnen widerspiegelt. Verschiedene Packungsarten sind in Abbildung 4-7 dargestellt.

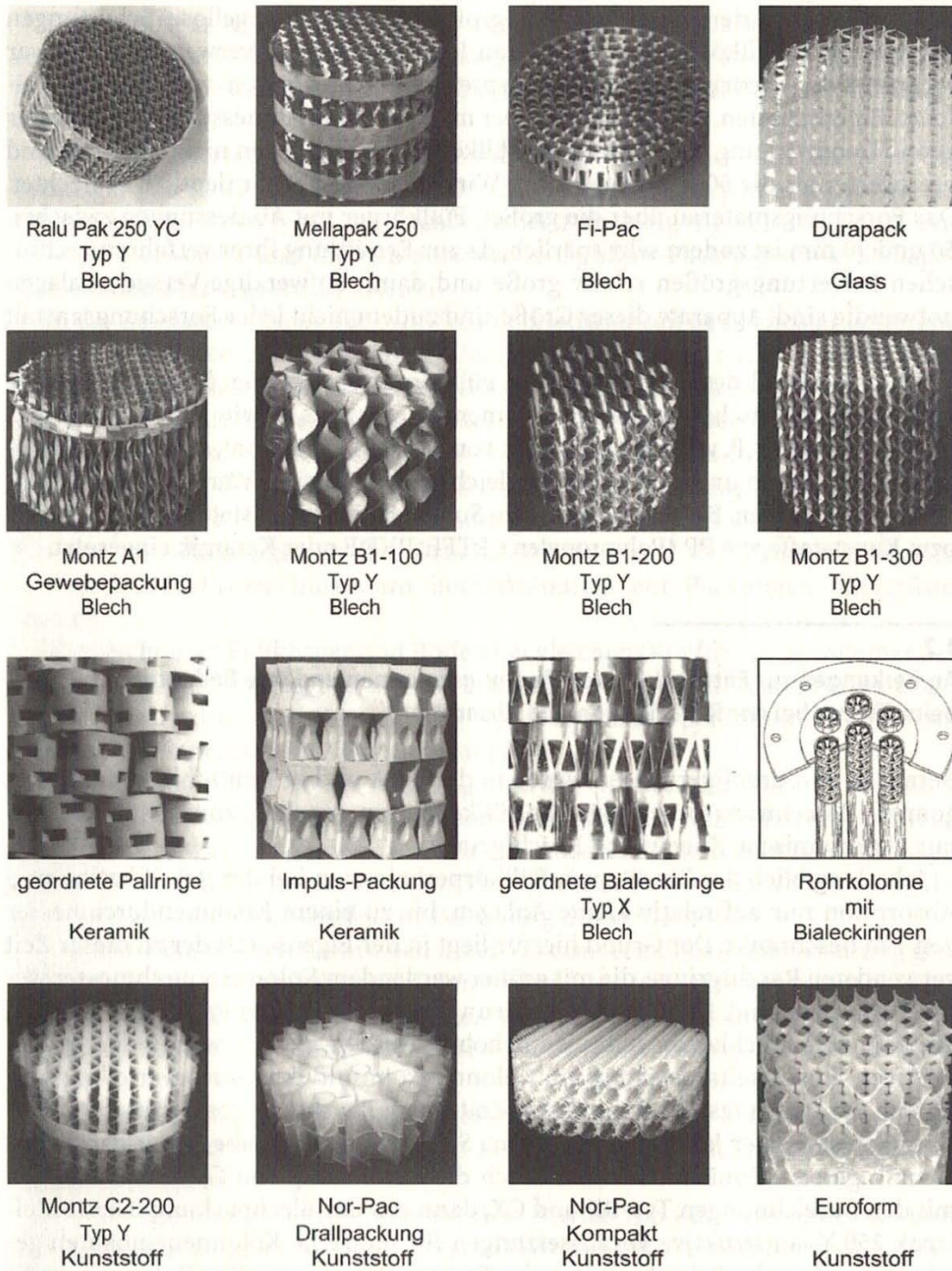


ABBILDUNG 4-7: VERSCHIEDENE PACKUNGEN

[vgl. (Mackowiak, 2003, S. 13)]

4.1.5.3 Parameter für Füllkörper und Packungen

Die wichtigsten Größen zur Charakterisierung von Füllkörpern und Packungen sind:

Porosität:
$$\varepsilon = \frac{\text{Lückenvolumen der Packung}}{\text{Gesamtvolumen}} \quad \left[\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3} \right] \quad \text{GL. 4-4}$$

Spezifische Oberfläche:
$$a = \frac{\text{Oberfläche der Packung}}{\text{Gesamtvolumen}} = \frac{A_s}{V_s} \quad \left[\frac{\text{m}^2}{\text{m}^3} \right] \quad \text{GL. 4-5}$$

Äquivalenter Durchmesser:
$$d_p = \frac{6 \cdot V_p}{A_p} = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{a} \quad [\text{m}] \quad \text{GL. 4-6}$$

Hydraulischer Durchmesser:
$$d_h = \frac{4 \cdot \varepsilon}{a} \quad [\text{m}] \quad \text{GL. 4-7}$$

Schüttungshöhe:
$$H_s \quad [\text{m}] \quad \text{GL. 4-8}$$

[vgl. (Li, 2008)]

Die Porosität ist ein Maß für das freie Volumen durch Lücken in der Packung zum Gesamtvolumen der Packung und somit wichtig für die Flutpunktberechnung.

Die Spezifische Oberfläche ist mit unter die wichtigste Größe. Denn sie gibt die Oberfläche im Bezug zum Volumen der Packung an. Daraus kann auf die Stoffübertragungsfläche geschlossen werden.

Der äquivalente Durchmesser ist der Kugeldurchmesser eines monodispersen Stoffsystems, der das gleiches Gesamtvolumen V und gleiche Gesamtoberfläche A wie das reale Stoffsystem hat und ist für die hydraulische Auslegung relevant.

Der hydraulische Durchmesser ist eine Größe die oft bei Berechnungen (zum Beispiel von Reynolds Zahlen) als charakteristische Länge herangezogen wird.

Die gesamte Stoffaustauschfläche hängt von der Schüttungshöhe ab.

4.2 Übersicht über die Prozesse

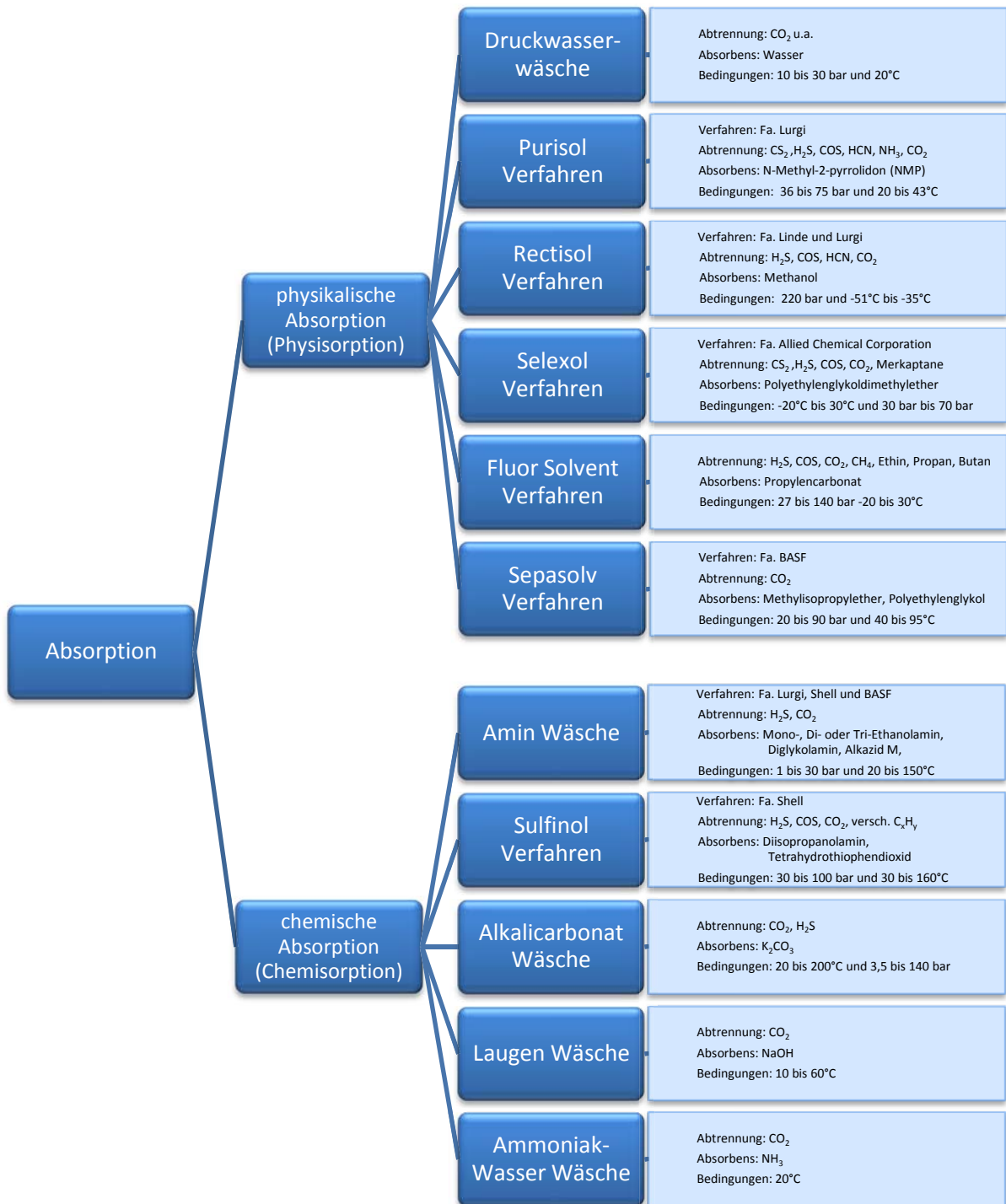


ABBILDUNG 4-8: ÜBERSICHT ÜBER DIE PROZESSE DER CO₂ ABTRENNUNG

Relevante Absorptionsprozesse und ihre Prozesseckdaten (siehe Abbildung 4-8) wurde nach Literaturrecherche aus den Werken (Moritz, 2004, S. 17-29) , (Institut für Energetik und Umwelt, 2005, S. 37) und (Enzhova, 2009, S. 17) gewonnen.

4.2.1 Verfahren der physikalischen Absorption

4.2.1.1 Druckwasserwäsche

Prozesseckdaten:

Abtrennung:	neben NH_3 , H_2S und CO_2 wird teilweise auch Methan gelöst
Absorbens:	Wasser
Bedingungen:	[vgl. (Enzhova, 2009, S. 17)]
• Absorber:	10...30 bar und 20°C
• Desorber:	1 bar und 20°C
• Lösungsmittelverluste im CO_2 :	gering
• CO_2 Abtrennungsverhältnis:	gering
• Volumenfraktion CO_2 im gereinigten Gas:	hoch

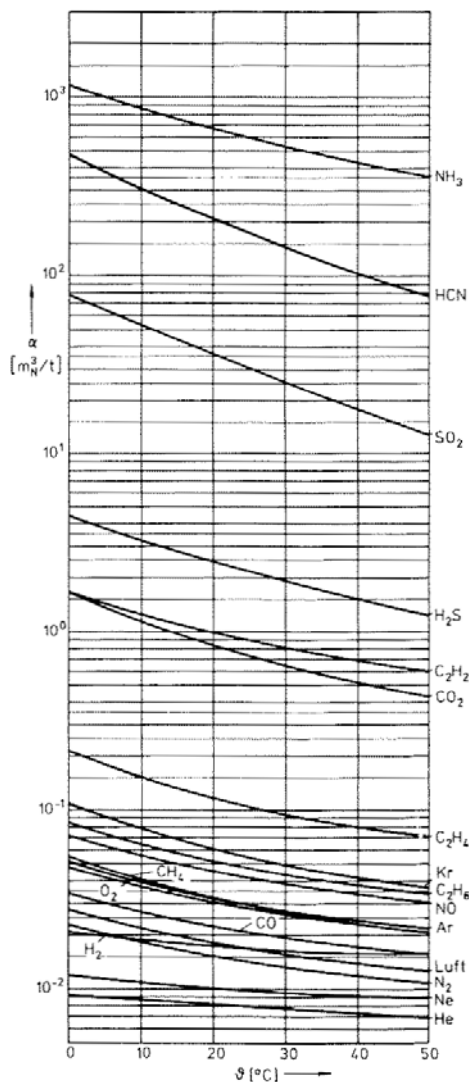


ABBILDUNG 4-9: ABSORPTION VERSCH. GASE BEI DER DWW

[vgl. (Mersmann, 2005, S. 395)].

Die Druckwasserwäsche basiert auf der Überlegung, dass sich Gase physikalisch an das Waschmedium Wasser binden. Bei hohen Drücken kann mehr Gas gebunden werden als bei niedrigen.

Im Waschmedium Wasser lösen sich neben sauren Bestandteilen wie CO_2 und H_2S auch basische Komponenten wie Ammoniak viel besser als unpolare, hydrophobe Bestandteile wie Kohlenwasserstoffe (siehe Abbildung 4-9).

In vielen technischen Anwendungsfällen werden extrem hohe Anforderungen an die Reinheit des Reingases gestellt. Laut (Mersmann, 2005) ist im Vergleich zur chemischen Absorption bei physikalischer Absorption mit größeren Kolonnen zu rechnen, ins besonders dann, wenn die aus dem Gas abzutrennenden Stoffe in der Flüssigkeit nur schlecht zu lösen sind

Für das Stoffsystem Wasser/CO₂ ist dies der Fall. Laut (Sattler, 1995, S. 51) ist das Vermögen CO₂ im Wasser physikalisch zu binden gering.

Bei einem Bezugsdruck des Gases von 1 bar sind einige Löslichkeiten wichtiger Gase in Tabelle 4-3 dargestellt.

Komponente	Löslichkeit in Wasser bei 1 bar Partialdruck des gelösten Gases [mmol/(kg*bar)]	
	0°C	25°C
Ammoniak NH ₃	53.000	28.000
Schwefelwasserstoff H ₂ S	205	102
Kohlendioxid CO ₂	75	34
Methan CH ₄	2,45	1,32

TABELLE 4-3: LÖSLICHKEITEN VON GASEN IN WASSER

[vgl. (Institut für Energetik und Umwelt, 2005, S. 38)]

Vorteile:

- Ungiftiges Lösungsmittel Wasser
- Lösungsmittel ist günstig und nahezu überall zugänglich

Nachteile:

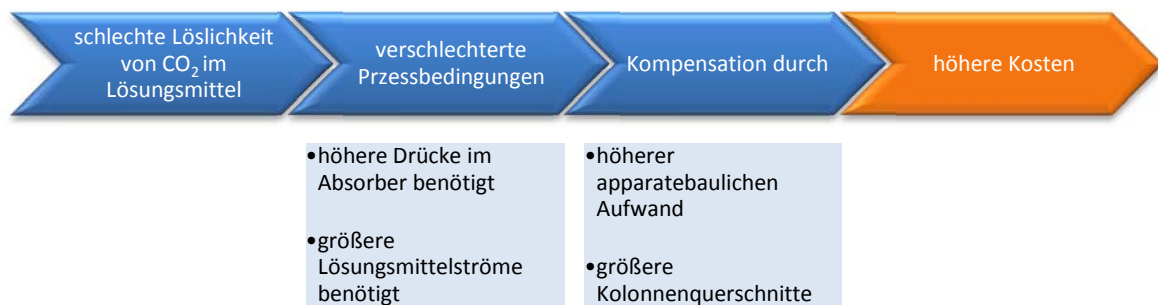


ABBILDUNG 4-10: NACHTEIL DRUCKWASSERWÄSCHE

4.2.1.2 Purisol Verfahren

Prozesseckdaten:

Verfahren:	Fa. Lurgi	
Abtrennung:	CS ₂ , H ₂ S, COS, HCN, NH ₃ , CO ₂	
Absorbens:	N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)	
Bedingungen:		[vgl. (Enzhova, 2009, S. 17)]
• Absorber:		36...75 bar und 27...43°C
• Desorber:		bis 1,5 bar und 20 bis 30°C
• Lösungsmittelverluste im CO ₂ :		kein
• CO ₂ Abtrennungsverhältnis:		25...90 %
• Volumenfraktion CO ₂ im gereinigten Gas:		1,0...3,0 Vol%

Bei diesem Verfahren wird NMP als physikalisches Absorptionsmittel bei hohen Drücken von 70 bar und mehr eingesetzt und anschließend durch Reduktion des Drucks und Auskochen des Lösungsmittels desorbiert. Da die Löslichkeit von H₂S deutlich über der von CO₂ liegt wird, wenn H₂S vorhanden ist, weniger CO₂ abgeschieden. Der CO₂ Reinheitsgrad im Reingas erreicht deshalb nur Werte größer gleich 1000 ppm Volumenanteil. Aus diesem Grund eignet sich das Purisol Verfahren nur bedingt zur Kohlendioxidabtrennung aus Gasgemischen. [vgl. (Moritz, 2004, S. 17-18)]

4.2.1.3 Rectisol Verfahren

Prozesseckdaten:

Verfahren:	Fa. Linde und Fa. Lurgi	
Abtrennung:	H ₂ S, COS, HCN, CO ₂	
Absorbens:	Methanol	
Bedingungen:		[vgl. (Enzhova, 2009, S. 17)]
• Absorber:		um 220 bar und -51...-35°C
• Desorber:		0,2...8 bar und -51°C
• Lösungsmittelverluste im CO ₂ :		keine
• CO ₂ Abtrennungsverhältnis:		um 90 %
• Volumenfraktion CO ₂ im gereinigten Gas:		keine

Dieses Verfahren wurde ursprünglich von der Fa. Linde und Fa. Lurgi unabhängig voneinander entwickelt. Es handelt sich um eine physikalische Gaswäsche bei der organische Lösungsmittel wie Methanol bei tiefen Temperaturen und hohen Drücken verwendet werden. Vorteile dieses Verfahrens sind die Eignung zur gleichzeitigen Abscheidung mehrerer Stoffe und das preisgünstige und relativ leicht erhältliche Waschmedium. Es können sehr hohe Reinheiten im Synthesegas erzielt werden. Die CO₂ Konzentration im Reingas kann Werte von kleiner 5 ppm Volumenanteile erreichen. [vgl. (Moritz, 2004, S. 19)]

4.2.1.4 Selexol Verfahren

Prozesseckdaten:

Verfahren:	Fa. Allied Chemical Corporation	
Abtrennung:	CS ₂ , H ₂ S, COS, CO ₂ , Mercaptane	
Absorbens:	Polyethylenglykoldimethylether (PEGDME)	
Bedingungen:	[vgl. (Enzhova, 2009, S. 17)]	
	• Absorber:	30...70 bar und -20...30°C
	• Desorber:	0,2...4 bar und -20...30°C
	• Lösungsmittelverluste im CO ₂ :	kein
	• CO ₂ Abtrennungsverhältnis:	70...92 %
	• Volumenfraktion CO ₂ im gereinigten Gas:	2,5...3,5 Vol%

Dieses Verfahren arbeitet mit Polyethylenglykoldimethylether (PEGDME) das die großen Vorteile hat, dass es nicht schäumt und nicht korrosiv ist. Bei diesem Prozess wird das Gas auch gleichzeitig getrocknet, sodass es sogar den Anforderungen für Leitungsnetze genügt. Im Absorber wird das Rohgas mit aufbereiteter Waschlösung im Gegenstrom gewaschen. Durch Strippen mit Luft bzw. Inertgas und Entspannen wird die beladene Lösung regeneriert. [vgl. (Moritz, 2004, S. 20)]

4.2.1.5 Fluor Solvent Verfahren

Prozesseckdaten:

Abtrennung:	H ₂ S, COS, CO ₂ , CH ₄ , Ethin, Propan, Butan	
Absorbens:	Propylencarbonat	
Bedingungen:		[vgl. (Enzhova, 2009, S. 17)]
• Absorber:		27...140 bar und -20...30°C
• Desorber:		bis 1,5 bar und -20...30°C
• Lösungsmittelverluste im CO ₂ :		kein
• CO ₂ Abtrennungsverhältnis:		30...90 %
• Volumenfraktion CO ₂ im gereinigten Gas:		1,0...3,0 Vol%

Propylencarbonat hat ein hohes Lösungsvermögen für Kohlendioxid, aber nur ein geringes für andere Gase. Es ist chemisch stabil und wirkt nicht korrosiv auf Kohlenstoffstählen. Bereits 1970 fand dieses Verfahren Einsatz bei fünf Erdgas-, einer Wasserstoff- und einer Ammoniakanlage. [vgl. (Moritz, 2004, S. 21)]

4.2.1.6 Sepasolv Verfahren

Prozesseckdaten:

Verfahren:	Fa. BASF	
Abtrennung:	CO ₂	
Absorbens:	Methylisopropylether, Polyethylenglykol	
Bedingungen:		[vgl. (BASF, 1985)]
• Absorber:		20...90 bar und 40...60°C
• Desorber:		1...1,5 bar und 90...95°C

Dieses Verfahren wird mit den Lösungsmitteln Methylisopropylether und Polyethylenglykol meistens bei einem Druck von 70 bar im Absorber betrieben. Dieses Verfahren ist allerdings weniger gebräuchlich als die anderen physikalischen Absorptionsverfahren. [vgl. (Moritz, 2004, S. 21)]

4.2.2 Verfahren der chemischen Absorption

Die Wichtigsten chemischen Absorptionsverfahren werden von (Mersmann, 2005) in Tabelle 4-4 beschrieben. Auf die einzelnen Arten der chemischen Wäsche wird ferner genauer eingegangen.

Verfahren	Waschmittel	Absorptiv	T [°C]	chemische Reaktion	Regenerieraufwand
Kaltlaugewäsche	8%-ige Natronlauge	CO ₂ , H ₂ S	10-30	$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$ $2NaOH + H_2S \rightarrow Na_2S + 2H_2O$	60 kg CaO, 300 kg Dampf, 7 m ³ Kühlwasser, 15 kWh/m ³ m _N Lauge
Heißlaugewäsche	2-4%-ige Natronlauge	COS	≥ 60	$4NaOH + COS \rightarrow Na_2CO_3 + Na_2S + 2H_2O$	60 kg CaO, 300 kg Dampf, 7 m ³ Kühlwasser, 15 kWh/m ³ m _N Lauge
kalte Pottaschewäsche	10-12%-ige K ₂ CO ₃ in H ₂ O	CO ₂	≈ 40	$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2KHCO_3$	6,5 kg Dampf/m ³ m _N CO ₂
heiße Pottaschewäsche	15-30%-ige K ₂ CO ₃ in H ₂ O	CO ₂ , H ₂ S	110-116	$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2KHCO_3$ $K_2CO_3 + H_2S \rightarrow KHCO_3 + KHS$	2,1-4,2 kg Dampf/m ³ m _N CO ₂
Monoethanolamin MEA	10-20%-ige MEA in H ₂ O	CO ₂	< 55	$2HOC_2H_4NH_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow (HOC_2H_4NH_3)_2CO_3$	3,1-6,8 kg Dampf/m ³ m _N CO ₂
Diethanolamin DEA	10-25%-ige DEA in H ₂ O	H ₂ S	≈ 20	$(HOC_2H_4)_2NH + H_2S \rightarrow (HOC_2H_4)_2NH_3S$	≈ 6,0 kg Dampf/m ³ m _N H ₂ S
Ammoniak-Wasser	5%-iges NH ₃ -Wasser	CO ₂	≈ 20	$2NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3$	6,0 kg Dampf/m ³ m _N CO ₂
Alkaid-wäsche	Alkaid M	CO ₂ , H ₂ S	≈ 20	-	≈ 7,0 kg Dampf/m ³ m _N CO ₂ , H ₂ S

TABELLE 4-4: DIE WICHTIGSTEN CHEMISCHEN ABSORPTIONSVERFAHREN

[vgl. (Mersmann, 2005, S. 309)]

4.2.2.1 Amin Wäsche

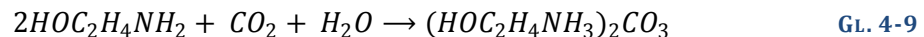
Prozesseckdaten:

Verfahren:	Fa. Lurgi, Fa. BASF, Fa. Shell
Abtrennung:	H ₂ S, CO ₂
Absorbens:	Mono-, Di- oder Tri-Ethanolamin, Diglykolamin, Alkazid M,

Bedingungen: [vgl. (Enzhova, 2009, S. 17)]

- Absorber: 1...30 bar und 20...95°C
 - Desorber: 1...25 bar und 110...150°C
 - Lösungsmittelverluste im CO₂: 0,1...0,5 mol/mol
 - CO₂ Abtrennungsverhältnis: 30...90 %
 - Volumenfraktion CO₂ im gereinigten Gas: 1,0...3,0 Vol%
-

Das derzeit gängigste und erprobteste Verfahren für die Abscheidung von CO₂ aus Rauchgasströmen ist die MEA (Monoethanolamin) – Wäsche. Dabei wird mit wässriger 10 bis 20%iger [20gew% entspricht etwa 3 mol/l, d. Verf.] Monoethanolamin Lösung gewaschen.



Aufgrund der chemischen Bindung wird auch bei kleinen CO₂ Partialdrücken eine effektive Auswaschung mit einem CO₂ – Endgehalt von kleiner 50 ppm erreicht. Die Absorption jedoch ist bei einer Temperatur von etwa 50°C zu betreiben, da sonst durch die Reaktionswärme eine zu starke Erhitzung der Lauge erfolgt. Oft kommen auch Additive zur Unterdrückung der Korrosion zum Einsatz. [vgl. (Moritz, 2004, S. 22-24)]

4.2.2.2 Sulfinol Verfahren

Prozesseckdaten:

Verfahren:	Fa. Shell
Abtrennung:	H ₂ S, CO ₂ , und verschiedene Kohlenwasserstoffe
Absorbens:	Diisopropanolamin, Tetrahydrothiophendioxid

Bedingungen: [vgl. (Shell, 1987)]

- Absorber: 30...100 bar und 30 bis 50°C
 - Desorber: 1...4 bar und 80...160°C
-

Das Sulfinol Verfahren ist im weitesten Sinne der Aminwäsche zuzuordnen. Der Unterschied zur reinen Aminwäsche ist, dass bei diesem Verfahren die Waschlösung aus einer Mischung von Diisopropanolamin als chemische Komponente, Wasser und Tetrahydrothiophendioxid (Sulfolan) als physikalisch wirkende Komponente besteht. Gegenüber den wässrigen Aminlösungen MEA und DEA besitzt dieses Waschmittel eine höhere Aufnahmekapazität. Ähnlich zu den anderen Aminwäschen ist der Restgehalt an CO_2 mit kleiner 100 ppm niedrig. [vgl. (Moritz, 2004, S. 25)]

4.2.2.3 Alkalikarbonat Wäsche

Prozesseckdaten:

Abtrennung: CO_2 , H_2S

Absorbens: K_2CO_3

Bedingungen:

[vgl. (Kellogg Rust Synfuels Inc., 1986, S. 405)]

- Absorber: 3,5...140 bar und 20...200°C
- Desorber: 1 bar und 20...200°C

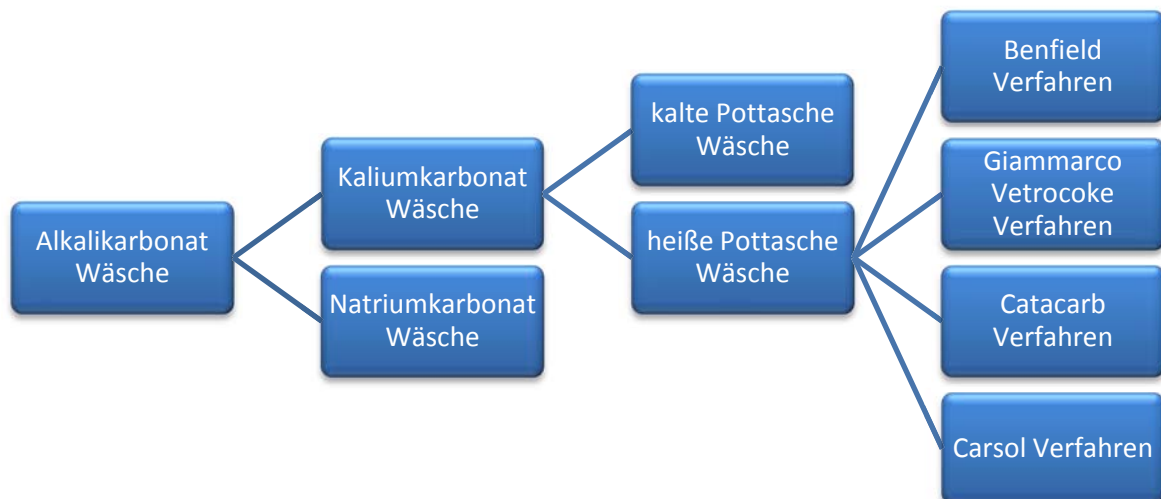


ABBILDUNG 4-11: DIE ALKALIKARBONAT WÄSCHE

Die Kaliumcarbonat Wäsche ist neben dem Ethanolamin Prozess am weitesten verbreitet. Bei der kalten Pottaschewäsche (10-12 %ige wässrige K_2CO_3 - Lösung) liegt folgende Reaktionsgleichung vor.



Der Grad der CO₂ Absorption steigt mit abnehmender Temperatur, zunehmendem Partialdruck im Gas und ansteigender Kaliumcarbonat Konzentration. Doch selbst bei hohen Temperaturen können bei dieser Art von Wäsche hohe Reinheiten erzielt werden. Nachteil der Pottaschelösung ist ihr korrosives Verhalten.

Das Verfahren der kalten Pottasche Wäsche wurde in den USA zu einem so genannten Heißpottascheverfahren weiter entwickelt, bei dem zwischen Absorber und Desorber nur ein geringes Temperaturgefälle benötigt wird. Das absorbierte CO₂ kann einfach durch Entspannen im Desorber ausgetrieben werden. Dieses Verfahren ist auch im Rahmen der Ammoniakherstellung zu finden.

In der Heißpottaschewäsche Variante Benfield wird mit 70°C bis 120°C heißer, wässriger K₂CO₃ Lösung (15-30 gew%) und mit dem aktivierenden Zusatz von 1-6%iger Diethanolamin-Lösung gewaschen. Im Absorber arbeitet man laut (Enzhova, 2009, S. 17) mit Drücken um 28 bar und Temperaturen von 107 bis 116°C und im Desorber mit 1,1 bis 1,7 bar_ü und einer Temperatur zwischen 110 bis 120°C. Ferner ist beim Benfield Verfahren mit geringem Absorbens Verlust bei der Desorption von weniger als 0,1 mol pro mol desorbiertem Gas zu rechnen. Erreichbar sind mit diesem Verfahren CO₂ Abtrennraten von 48 bis 95 % wobei im Reingas etwa 0,5 bis 1,5 Vol% CO₂ verbleiben können.

In der Giammarco- Vetrocoke Variante der Heißpottaschewäsche wird 30 bis 50 g/l Glycin als organischer Aktivator verwendet (Glycinwäsche). Außerdem wird mit Zusätzen von arseniger Säure, Arsen trioxid oder Borsäure (Lurgi- Wäsche) gearbeitet.

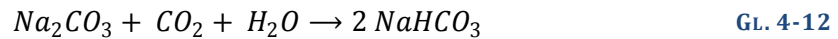
Auch in der Catacarb Variante der Heißpottaschewäsche werden anorganische Additive verwendet.

Manche Zusätze wirken als Aktivatoren und verbessern die CO₂ Abscheidung andere werden als Korrosionsinhibitor eingesetzt. Um welche Stoffe es sich dabei handelt und in welchen Konzentrationen diese verwendet werden wird meist geheim gehalten.

[vgl. (Fraunhofer Institut UMSICHT, 2005, S. 130)]

Eine weitere aber selten verwendete Variante ist die Carsol- Wäsche. Dabei wird mit anti- moniger Säure als Additiv gearbeitet und etwa bei 80°C im Absorber absorbiert.

Die Natriumkarbonatwäsche kann bei gleichzeitiger Anwesenheit von Stickstoff und Koh- lenmonoxid CO₂ selektiv Abtrennen und basiert auf folgender Reaktionsgleichung.



Die Reaktion verläuft bei niedrigen Temperaturen im Absorber zur rechten Seite und bei hohen im Desorber zur linken Seite. Obwohl die Effektivität der Na₂CO₃ – Wäsche nicht so hoch wie bei anderen Lösungsmitteln ist, befindet sich dieser Prozesstyp oft in Trockeneisan- lagen im Einsatz. [vgl. (Moritz, 2004, S. 25-28)]

4.2.2.4 Laugen Wäsche

Prozesseckdaten:

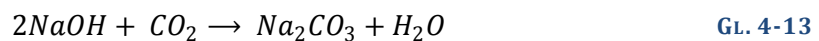
Abtrennung: CO₂

Absorbens: NaOH

Bedingungen:

- Absorber: *Druck: k.A. und 10...60°C*
 - Desorber: *k.A.*
-

Kohlendioxid reagiert bei der Laugen Wäsche mit kalter (10-30°C), wässriger 3 bis 8%-iger Natronlauge nach



zu Natriumcarbonat. Ein CO₂ Partialdruck ist bei der entstehenden Na₂CO₃- Lösung nicht messbar. Dieses Verfahren wird normalerweise nur zum Zweck der Feinreinigung verwendet, da die verbrauchte Lauge sich nur sehr aufwendig durch Kaustifizierung mit gebranntem Kalk regenerieren lässt. Es sind CO₂ Gehalte von kleiner 5 ppm erreichbar.

[vgl. (Moritz, 2004, S. 28)]

4.2.2.5 Ammoniak- Wasser Wäsche

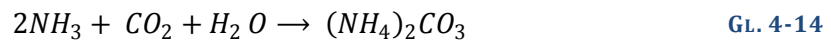
Abtrennung: CO₂

Absorbens: NH₃

Bedingungen:

- Absorber: *Druck: k.A. und 20°C*
 - Desorber: *k.A.*
-

Die Bruttoreaktionsgleichung stellt sich wie folgt dar:



Besonders bei erhöhtem Druck ist die Absorption von CO₂ in Ammoniakwasser nahezu vollständig. Jedoch ist die Regeneration des flüchtigen Ammoniaks umso schwieriger. Um dieses Verfahren wirtschaftlich zu betreiben dürfen nur Rohgase mit geringen CO₂ – Gehalten verwendet werden. Dieses Verfahren wird dem zu Folge im Bereich der Feinreinigung eingesetzt. [vgl. (Moritz, 2004, S. 28-29)]

4.3 Auswahl des optimalen Verfahrens

Es gilt das optimale Verfahren für den Absorptionsprozess mit den in der Aufgabenstellung (Kapitel 2) gegebenen Rahmenbedingungen zu finden. Da das Synthesegas, das gewaschen werden soll, bei 5 bar_a und 300°C vorliegt wäre es einerseits unwirtschaftlich ein Verfahren zu wählen bei dem auf ein höheres Drückniveau verdichtet werden muss.

Andererseits ist die Temperatur des Gasstroms mit 300°C sehr hoch und für die Absorption nahezu ungeeignet. Der Ansatz das Gas mit einem Wärmetauscher bzw. einem Kondensator auf geringere Temperaturen zu bringen wurde auf Grund von wirtschaftlichen Überlegungen verworfen. Durch direktes Einleiten des heißen Synthesegasstroms in den Absorber (man spricht von Quenchen des Gases) werden ein Wärmetauscher und ein Kühlwasserprozessstrom und seine Leitungsführung eingespart was vom wirtschaftlichen Standpunkt für eine Großanlage eine große Einsparung bedeuten würde. Zusätzlich kommt es zu einer Erwärmung des Solvents am Austritt des Absorbers durch das Quenchen, was zu einer besseren Regenerierung des Lösungsmittels im Desorber führt.

Ein weiteres Ziel ist es im Desorber einen thermischen Austreiber ein zu sparen. Der Austreiber ist ein Wärmeübertrager der das beladene Sorbens auf eine höhere Temperatur bringt und somit die Desorption begünstigt. Um die Einsparung eines Austreibers, des zugehörigen Dampfstroms und der Leitungsführung einsparen zu können muss es möglich sein die Desorption des beladenen Lösungsmittels (Regeneration) nur durch Druckentspannung vom hohen Druckniveau des Absorbers auf das niedrige Druckniveau des Desorbers zu ermöglichen.

In folgendem Diagramm (Abbildung 4-12) werden die zusammengefassten Betriebsbedingungen der einzelnen Prozesse aus Tabelle 4-5 graphisch veranschaulicht.

Art	Absorption		Desorption		Absor- bens- verlust ⁴ [mol/mol]	CO ₂ Ab- trennungs- rate ⁵ [%]	Volumen- anteil CO ₂ im Rein- gas ⁶ [%]
	T [°C]	p [bar _i]	T [°C]	p [bar _i]			
Physisorption							
Druckwasser	20	10...30	20	...1	gering	gering	hoch
Purisol	27...43	36...75	20...30	...1,5	kein	25...90	1,0...3,0
Rectisol	-51...-35	220	-51	0,2...8	kein	...90	kein
Selexol	-20...30	30...70	-20...30	0,2...4	kein	70...92	2,5...3,5
Fluor Solvent	-20...30	27...140	-20...30	...1,5	kein	30...90	1,0...3,0
Sepasolv	40...60	20...90	90...95	1...1,5	k.A.	k.A.	1,0...4,0
Chemisorption							
Amin	20...95	1...30	110..150	1...25	0,1...0,2	90...95	...0,01
Sulfinol	30...50	30...100	80...160	1...4	k.A.	k.A.	k.A.
Alkalikarbonat	20...200	3,5...140	20...200	1	k.A.	k.A.	...1,0
Laugen	10...60	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Ammoniak	20	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.

TABELLE 4-5: PROZESSBEDINGUNGEN

⁴ Wie viel mol Absorbens pro mol desorbiertem Gas verdampft und damit verloren geht.

⁵ Abtrennungsrate in % vom gesamten CO₂ Inhalt des ungereinigten Gases.

⁶ Volumenanteil an CO₂ im Produktgas.

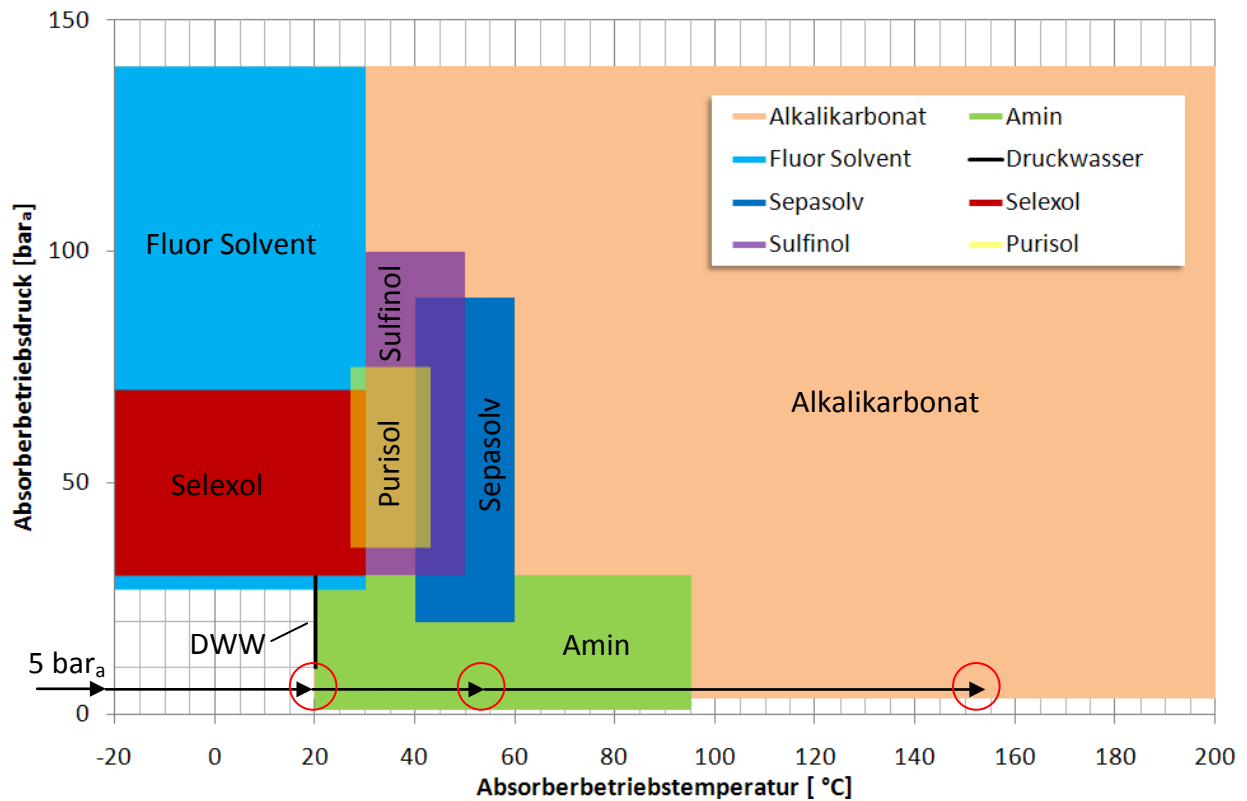


ABBILDUNG 4-12: VERFAHRENAUSWAHL

Für das Synthesegas erscheinen drei Verfahren besonders günstig. Da eine Verdichtung des Synthesegases aus wirtschaftlichen Überlegungen ausgeschlossen ist, wird ein Synthesegasdruck von 5 bar_a für die Auswahl vorausgesetzt. Somit eignen sich folgend Prozesse (siehe Abbildung 4-12):

- Druckwasserwäsche
- Amin Wäsche
- Alkalikarbonat Wäsche

Diese drei Prozesse wurden gewählt und drei Versuchsreihen mit dem Versuchs- Gaswäscher durchgeführt.

4.4 Theorie zu den Versuchsreihen

4.4.1 Druckwasserwäsche (Wasser – Physisorption)

Für die erste *Versuchsreihe* „Druckwasserwäsche“ wird als Sorbens Wasser verwendet. Die Druckwasserwäsche ist laut Tabelle 4-5 ein Prozess der Physisorption der bei Drücken von 10 bis 30 bar_a betrieben werden soll. Der Absorberdruck der für die Versuchsanlage zur Verfügung steht liegt bei 5 bar_a. Dazu kommt noch, dass die DWW im Vergleich zur Aminwäsche und zur Alkalikarbonatwäsche, welche Chemisorptionen sind, nur geringe Mengen an CO₂ absorbieren kann und nicht sehr selektiv ist. Da das Wasser bei der DWW wenig CO₂ an sich binden kann muss sehr viel Solvent im Kreis geführt werden um ansprechende Gasreinheiten zu erreichen. Entsprechend groß muss auch der Kolonnendurchmesser ausgeführt sein, um ein Fluten der Kolonne zu verhindern.

Unter „Fluten“ versteht man den Effekt, dass Gas das nach oben strömt Waschflüssigkeit in den Produktgasstrom mitreißt bzw. dass sich die Kolonne mit Waschflüssigkeit füllt bis sie überläuft. Ein sehr großer Vorteil der Druckwasserwäsche ist jedoch das billige, überall verfügbare, ungiftige Lösungsmittel. [vgl. (Mackowiak, 2003)]

Am Eintritt befinden sich in der Gasphase die Stoffkomponenten CO₂, CH₄, H₂O und in der Flüssigphase nur H₂O. Zwischen den einzelnen Komponenten der Gasphase und der Flüssigphase stellt sich ein Gleichgewicht siehe Abbildung 4-13 ein. Methan (CH₄) wird nach dem Henry'schen Gesetz nur minimal gelöst (siehe Abbildung 4-9).

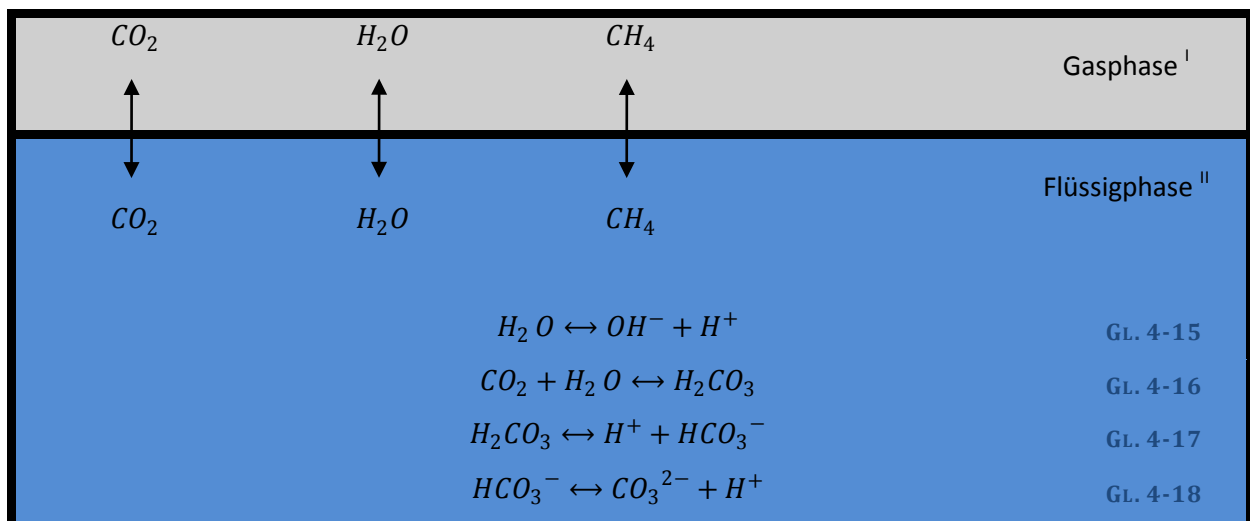


ABBILDUNG 4-13: REAKTIONEN DWW

Die Gl. 4-15 beschreibt die Autoprotolyse des Wassers. Eigentlich geht wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben bei der Physisorption CO_2 keine Reaktion mit dem Waschmittel Wasser ein. Jedoch etwa 0,7 % des gelösten CO_2 im Wasser reagiert nach Gl. 4-16 zu Kohlensäure. Diese Kohlensäure dissoziiert in zwei Stufen. Die erste Dissoziationsstufe wird in Gl. 4-17 die zweite in Gl. 4-18 beschrieben. Die Gleichgewichte sind stark vom pH-Wert abhängig.

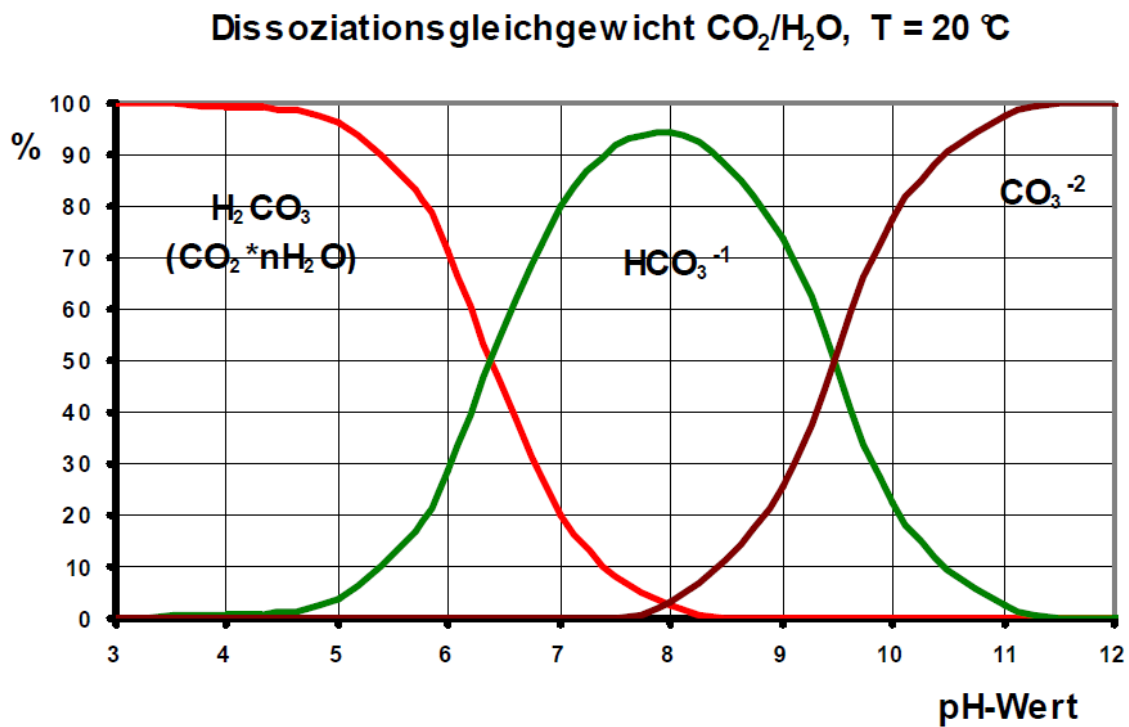


ABBILDUNG 4-14: KOHLENSÄUREGLEICHGEWICHT

[vgl. (Siebenhofer, Vorlesungsskriptum Chemisch Thermische Abwasserreinigung, 2006)]

In Abbildung 4-14 ist zu erkennen bei welchen pH- Werten welche Spezies stabil vorliegt. Im Bereich kleinerer pH- Werte liegt das Gleichgewicht auf der H_2CO_3 Seite mit ansteigendem pH- Wert erst auf der Seite von HCO_3^- und bei hohen pH- Werten auf der Seite von CO_3^{2-} .

Um qualitative Aussagen über Wasser als CO_2 Lösungsmittel treffen zu können ist die Kenntnis der Gleichgewichtslinien von Bedeutung. Man versteht darunter die maximale Menge an CO_2 die im Wasser gebunden sein kann. Da das Gleichgewicht eine Funktion des Drucks und der Temperatur ist, gibt es für jede Temperatur eine eigene Gleichgewichtslinie. Bei der Physisorption handelt es sich dabei stets um Geraden. Mit diesen Gleichgewichtslinien lässt sich die Menge an gelöstem CO_2 ermitteln.

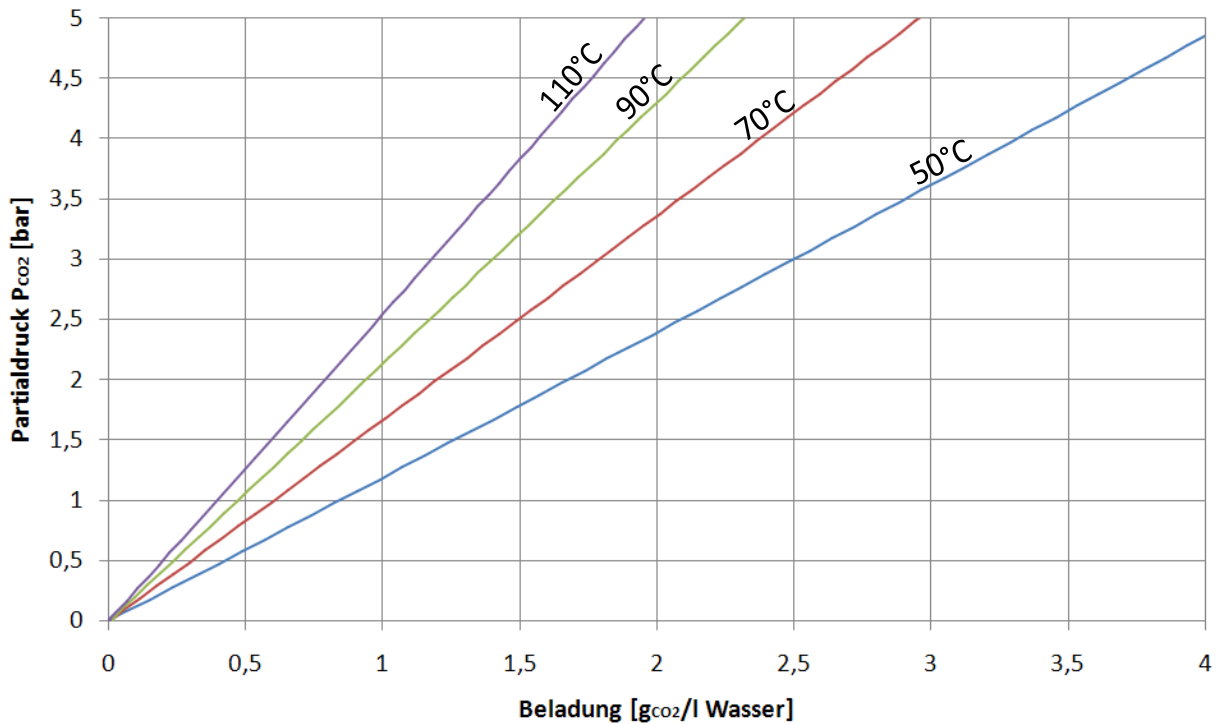


ABBILDUNG 4-15: GLEICHGEWICHTSKURVEN DWW

[Quelle: Aspen Plus V7]

Im Diagramm (Abbildung 4-15) ist die Löslichkeit in $[g_{CO_2}/\text{Liter}_{\text{Wasser}}]$ gegen den Gleichgewichtspartialdruck p_{CO_2} in [bar] aufgetragen. Der Partialdruck errechnet sich nach dem Dalton Gesetz:

$$p_{ges} = \sum_{i=1}^k p_i \quad \text{GL. 4-19}$$

$$p_i = y_i \cdot p_{ges} \quad \text{GL. 4-20}$$

dabei ist

p_{ges} Gesamtdruck

p_i Partialdruck der Komponente i

y_i Molenbruch der Komponente i

Da die Betriebsbedingungen im Absorber mit $p_{ges} = 5 \text{ bar}_a$ und der Molenbruch der Komponente CO_2 im Versuchsgas mit $y_{CO_2} = 0,5$ gegeben ist, ergibt sich nach Gl. 4-20 ein Partialdruck von $p_{CO_2} = 2,5 \text{ bar}$. Die Absorberkolonne wird bei einer Temperatur von 70° betrieben. In der Desorberkolonne wird auf den Druck $p_{ges} = 1 \text{ bar}_a$ entspannt und die Kolonne ebenfalls

bei einer Temperatur von 70°C betrieben. Da im Desorber bei der Desorption nahezu reines CO_2 anfällt, wird der Molenbruch im Desorber mit $y_{\text{CO}_2} \approx 1$ angenommen.

Um das volle CO_2 Lösungspotential des Waschmittels auszuschöpfen wird folgend der Absorptionsprozess ohne Lösungsmittelkreislauf illustriert. Ferner wird unter 4.4.2 Amin Wäsche (MEA - Chemisorption) und 4.4.3 Alkalicarbonat Wäsche (K_2CO_3 – Chemisorption) auf den Absorptionsprozess ohne Lösungsmittelkreislauf verzichtet da diese Wäschen ohne Lösungsmittelrücklauf unwirtschaftlich wären.

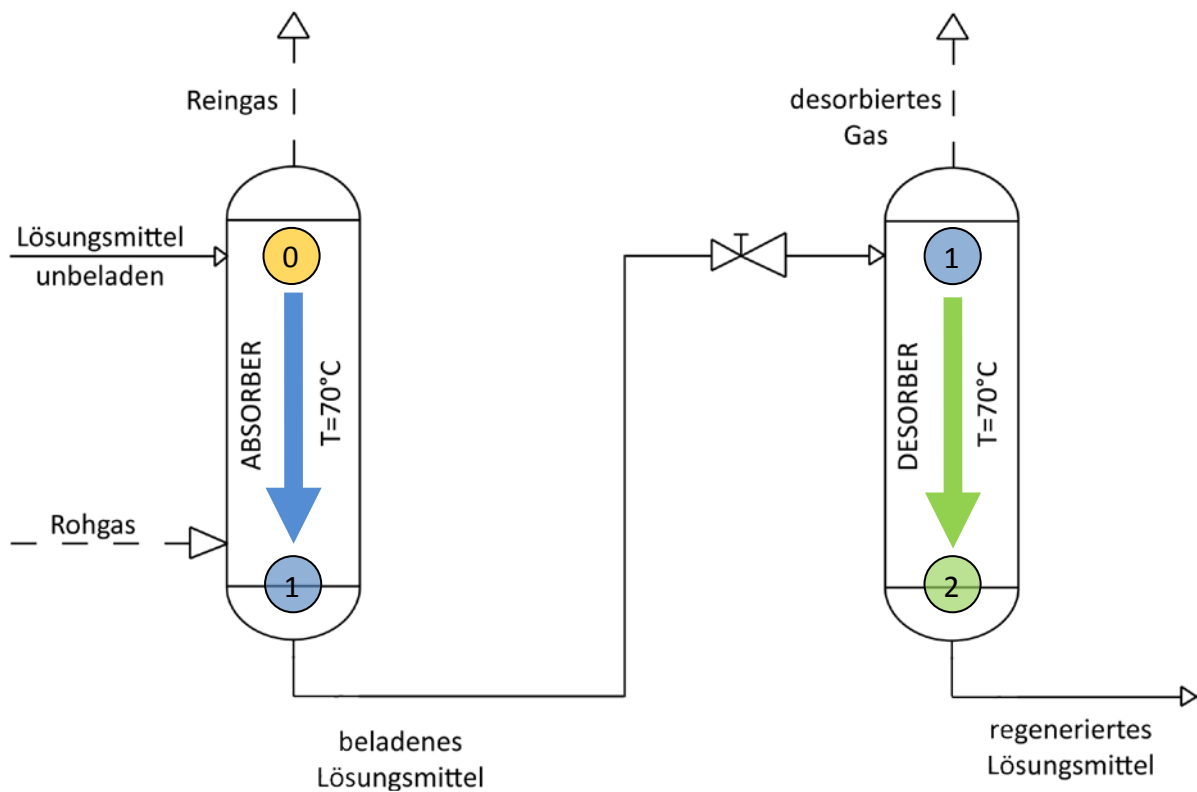


ABBILDUNG 4-16: ABSORPTIONSPROZESS OHNE LM KREISLAUF DWW

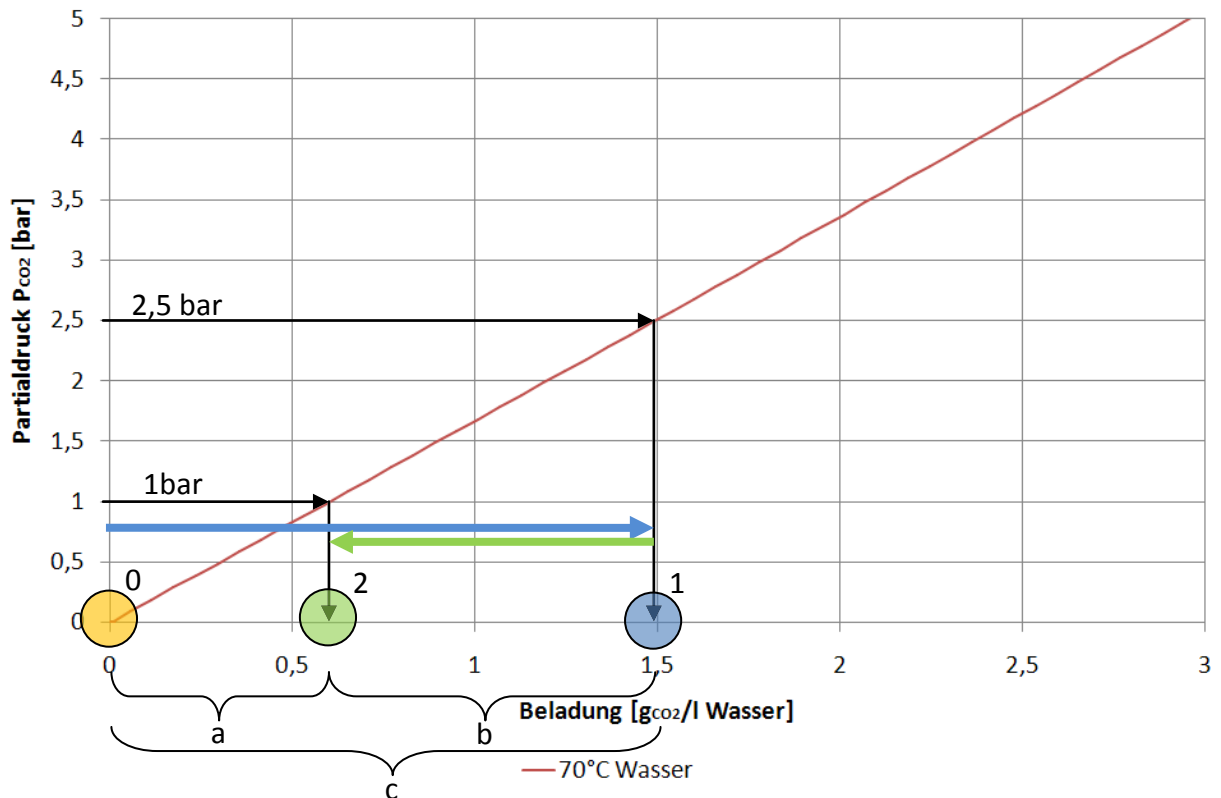




ABBILDUNG 4-17: GLEICHGEWICHT DWW OHNE LM KREISLAUF

dabei ist:

- | | |
|---|--|
| 2,5 bar | CO ₂ Partialdruck im Absorber |
| 1 bar | CO ₂ Partialdruck im Desorber |
| 0 | Beladungszustand 0 unbeladenes Lösungsmittel (H ₂ O) |
| 1 | Beladungszustand 1 Absorber |
| 2 | Beladungszustand 2 Desorber |
| a | Menge an CO ₂ in [g _{CO2} /Liter _{Wasser}] die im regenerierten Lösungsmittel verbleibt |
| b | Menge an CO ₂ in [g _{CO2} /Liter _{Wasser}] die als desorbiertes Gas abgeschieden werden kann |
| c | Menge an CO ₂ in [g _{CO2} /Liter _{Wasser}] die absorbiert werden kann |
|  | Beladungszustandsänderung im Desorber |
|  | Beladungszustandsänderung im Absorber |

Man erkennt, dass in der Absorberkolonne im Gleichgewichtsfall bei den Betriebsbedingungen der Zustand 1 (siehe Abbildung 5-6) erreicht werden kann. Im Desorber wird auf $p_{ges} = 1$ bar entspannt. Der Molenbruch an CO₂ im Desorber kann näherungsweise mit $y_{CO_2} \approx 1$ ange-

nommen werden. Das entspricht einem Partialdruck von $p_{\text{CO}_2}=1 \text{ bar}_a$. Für ein $y_{\text{CO}_2} \rightarrow 0$ würde auch den Partialdruck $p_{\text{CO}_2} \rightarrow 0 \text{ bar}$ senken. Das würde, wenn man die Gleichgewichtslinie in Abbildung 4-17 betrachtet zu einer vollständigen Entfernung von CO_2 aus dem Lösungsmittelstrom führen. Somit wird die Menge b an CO_2 in $[\text{g}_{\text{CO}_2}/\text{Liter}_{\text{Wasser}}]$ als desorbiertes Gas im Desorber abgeschieden und die Menge a an CO_2 in $[\text{g}_{\text{CO}_2}/\text{Liter}_{\text{Wasser}}]$ verbleibt im regenerierten Lösungsmittel.

Betrachtet man nun den Fall, dass das Absorbens aus den Desorber wieder rückgeführt wird.

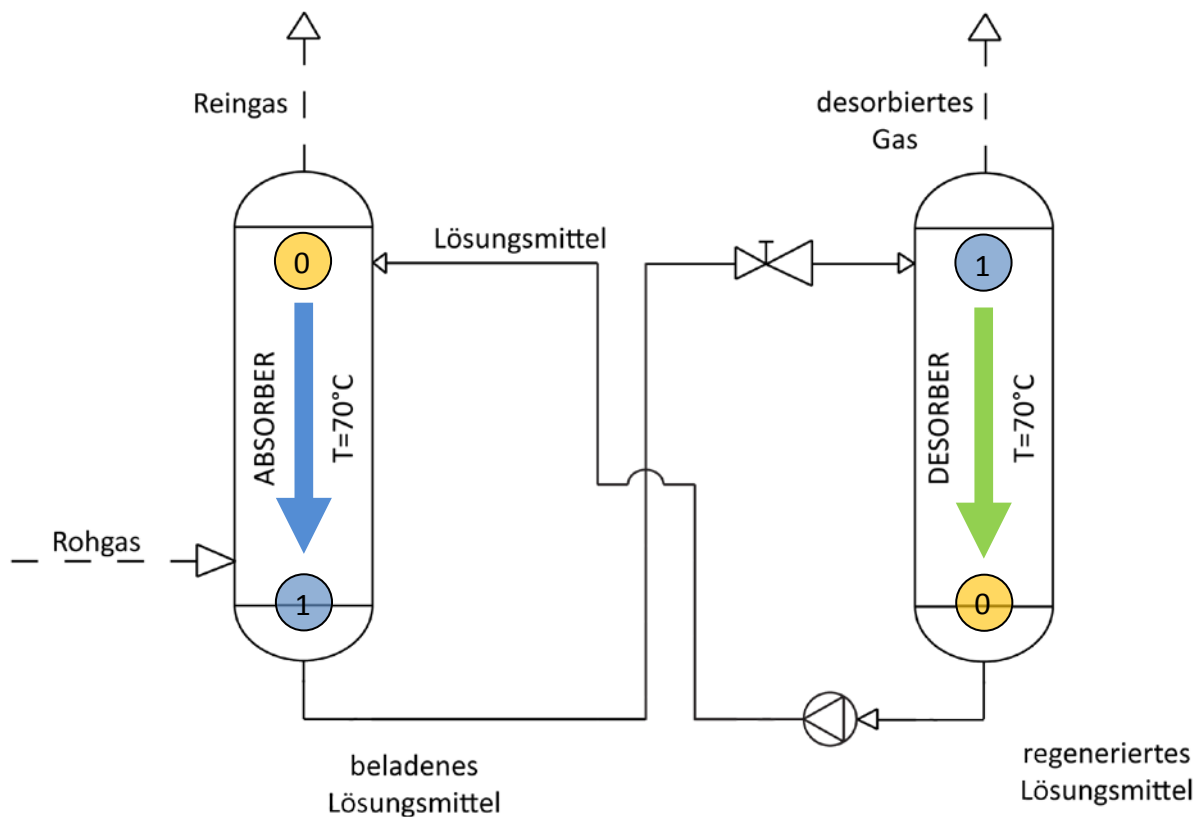


ABBILDUNG 4-18: ABSORPTIONSPROZESS MIT LM KREISLAUF DWW

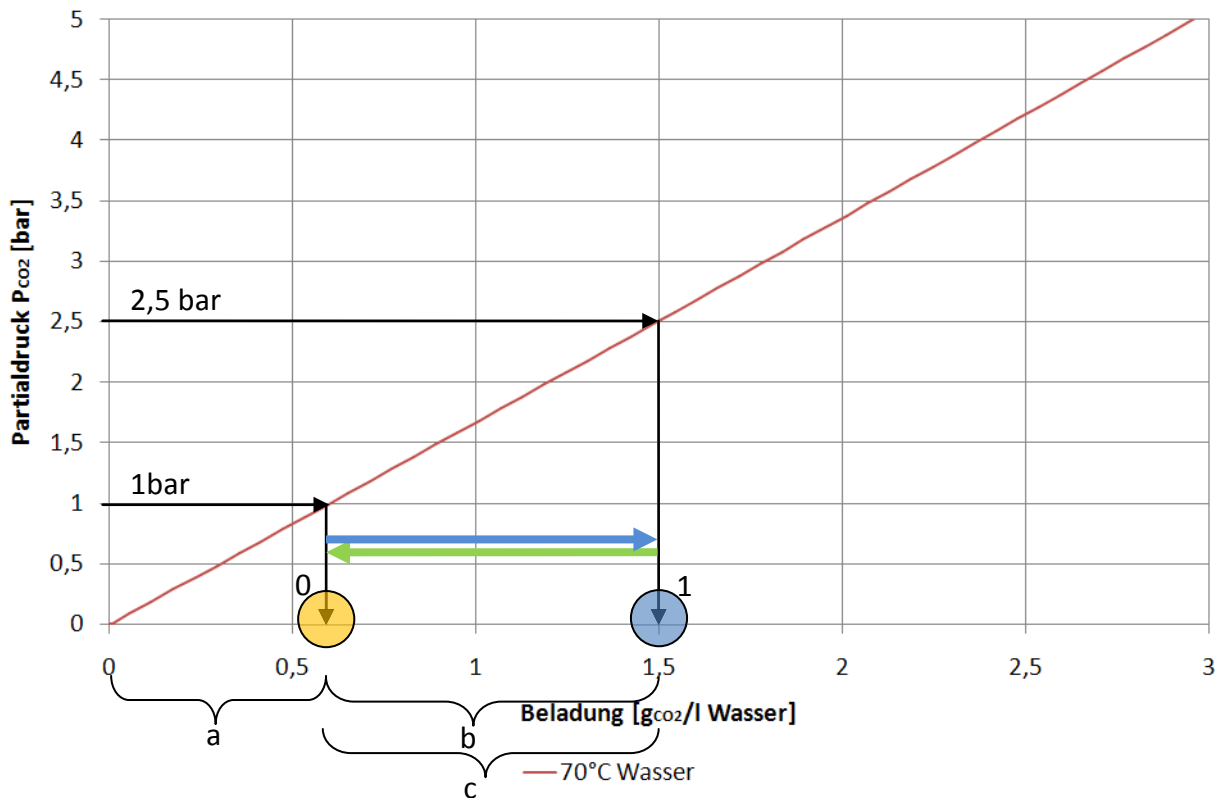




ABBILDUNG 4-19: GLEICHGEWICHT DWW MIT LM KREISLAUF

dabei ist:

2,5 bar	CO ₂ Partialdruck im Absorber
1 bar	CO ₂ Partialdruck im Desorber
0	Beladungszustand 0 Desorber
1	Beladungszustand 1 Absorber
a	Menge an CO ₂ in $[g_{\text{CO}_2}/\text{Liter}_{\text{Wasser}}]$ die im regenerierten Lösungsmittel verbleibt
b	Menge an CO ₂ in $[g_{\text{CO}_2}/\text{Liter}_{\text{Wasser}}]$ die als desorbiertes Gas abgeschieden werden kann
c	Menge an CO ₂ in $[g_{\text{CO}_2}/\text{Liter}_{\text{Wasser}}]$ die absorbiert werden kann
	Beladungs Zustandsänderung im Desorber
	Beladungs Zustandsänderung im Absorber

Aus dem Vergleich der Abbildung 5-8 mit Abbildung 5-6 geht hervor, dass der Abschnitt c in der Abbildung 5-6 kleiner ist. Das heißt es kann weniger CO₂ in $[g_{\text{CO}_2}/\text{Liter}_{\text{Wasser}}]$ absorbiert werden kann. Am Absorberaustritt (gasseitig) stellt sich ein Gleichgewicht ein das über die tatsächlich absorbierte CO₂ Menge entscheidet (siehe Kapitel 4.6.1 und Kapitel 4.5)

4.4.2 Amin Wäsche (MEA - Chemisorption)

Für die zweite *Versuchsreihe* „Aminwäsche“ stehen verschiedenste Amine zur Verfügung. Da die Wäsche mit MEA als gängigstes und erprobtestes Verfahren der Aminwäsche zur Abscheidung von CO₂ und H₂S gilt, wird in einer zweiten Versuchsreihe das Sorbens Monoethanolamin (MEA) verwendet. Die MEA Wäsche ist ein Verfahren der Chemisorption das große Mengen an CO₂, abhängig von der Temperatur, absorbieren kann. Ein Nachteil ist aber, dass bei der Amin Wäsche MEA in den Gasströmen verloren wird. Dieser MEA Verlust muss dem Kreislauf wieder zugeführt werden, was zu erhöhten Betriebskosten und MEA Emissionen führt. Die Grenzwerte für MEA Emissionen liegen bei 1 ppm.

Monoethanolamin befindet sich bei atmosphärischen Bedingungen im flüssigen Aggregatzustand. Die Summenformel von Monoethanolamin ist C₂H₇NO. Es besteht aus 2 Methylgruppen (-CH₂-) einer Alkoholgruppe (-OH) sowie einer Amingruppe (-NH₂). Das stellt sich in der Strukturformel wie folgt dar.

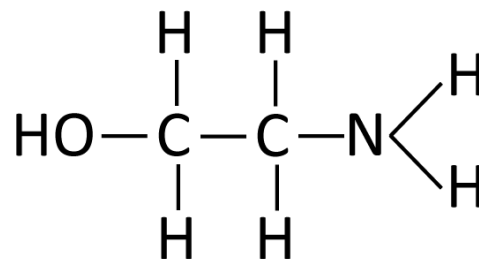


ABBILDUNG 4-20: STRUKTURFORMEL MEA

Man betrachtet in der Chemie die (-NH₂) Gruppe als anorganisch und übrigen Teil der Verbindung in Strukturformel Abbildung 4-20 als organischen Rest. Dieser Rest soll ferner mit dem Buchstaben „R“⁷ bezeichnet und somit abgekürzt werden.

⁷ „R“ entspricht also C₂H₅O. Somit entspricht RNH₂ Monoethanolamin.

Folgende Reaktionen laufen bei der MEA – Wäsche ab.

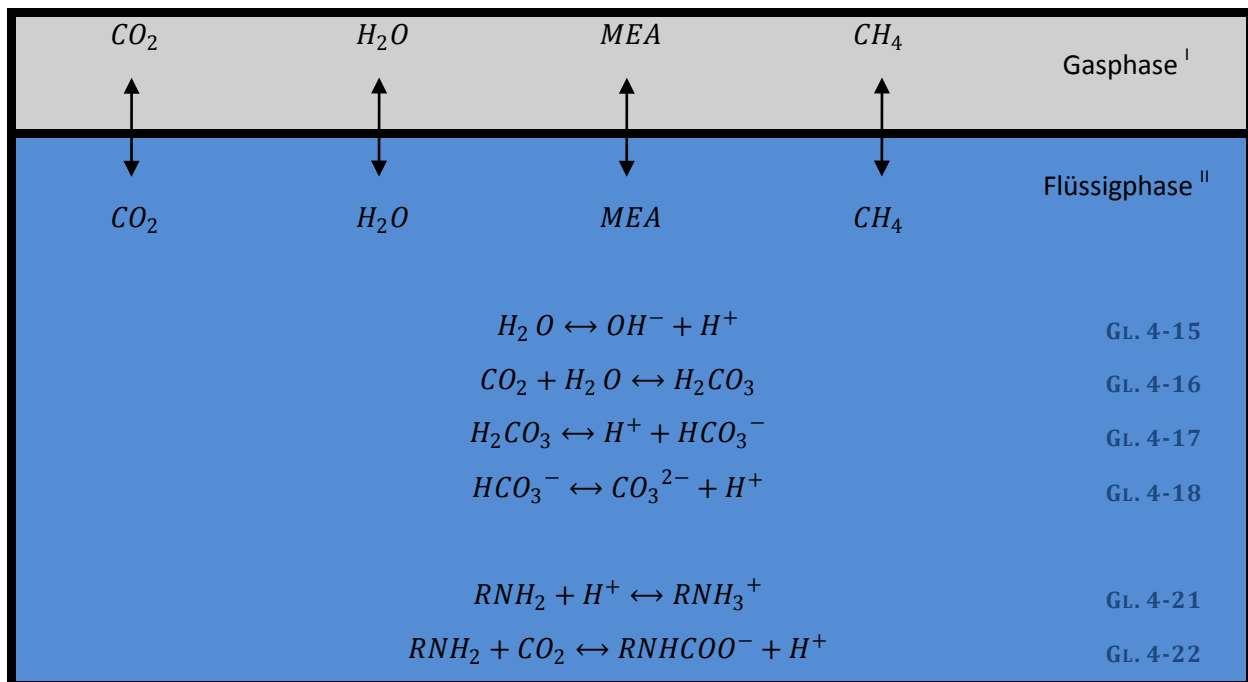


ABBILDUNG 4-21: REAKTIONEN MEA WÄSCHE

[vgl. (Kohl, 1997, S. 46)]

Bei der MEA Wäsche wird das Waschmedium aus Gemischen von Wasser und MEA hergestellt. Wasser nimmt dabei jedoch stets den größten Anteil ein.

Da sich Wasser im Waschmedium befindet, reagieren gleich wie bei der Druckwasserwäsche, nur etwa 0,7% des im Wasser physikalisch gelösten CO_2 nach den Gleichungen Gl. 4-15 bis Gl. 4-18. Die Chemisorption wird erst durch das MEA ermöglicht. Es kommt im Waschmedium einerseits zu einer Protonierung des MEA nach Gl. 4-21 und andererseits zur Reaktion nach Gl. 4-22 die das CO_2 bindet. Die Reaktionen können in beide Richtungen je nach Umgebungsbedingungen laufen.

Da eine H₂O/MEA Lösung mit der Konzentration 3mol/l als Waschmedium verwendet wird, wurden dafür die Gleichgewichtskurven mit Aspen Plus[®] simuliert. Im Gegensatz zur Physisorption sind bei der Chemisorption die Gleichgewichtslinien Kurven n-ter Ordnung.

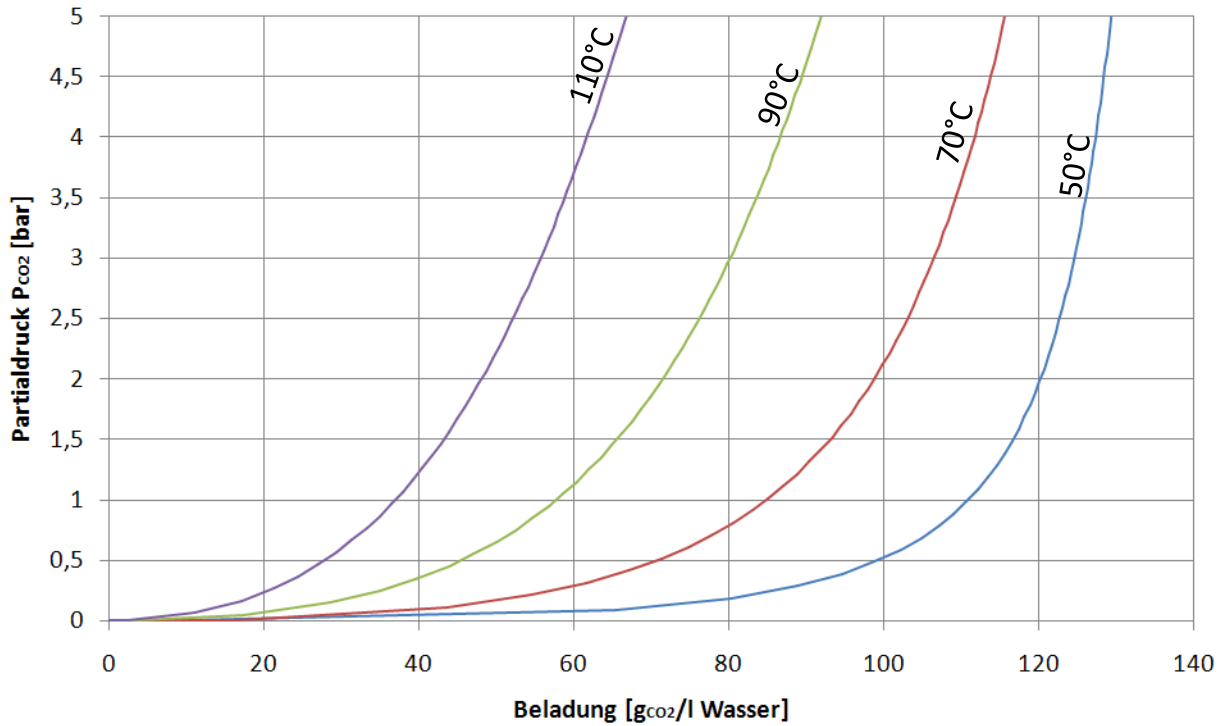


ABBILDUNG 4-22: GLEICHGEWICHTSKURVEN MEA

[Quelle: Aspen Plus V7]

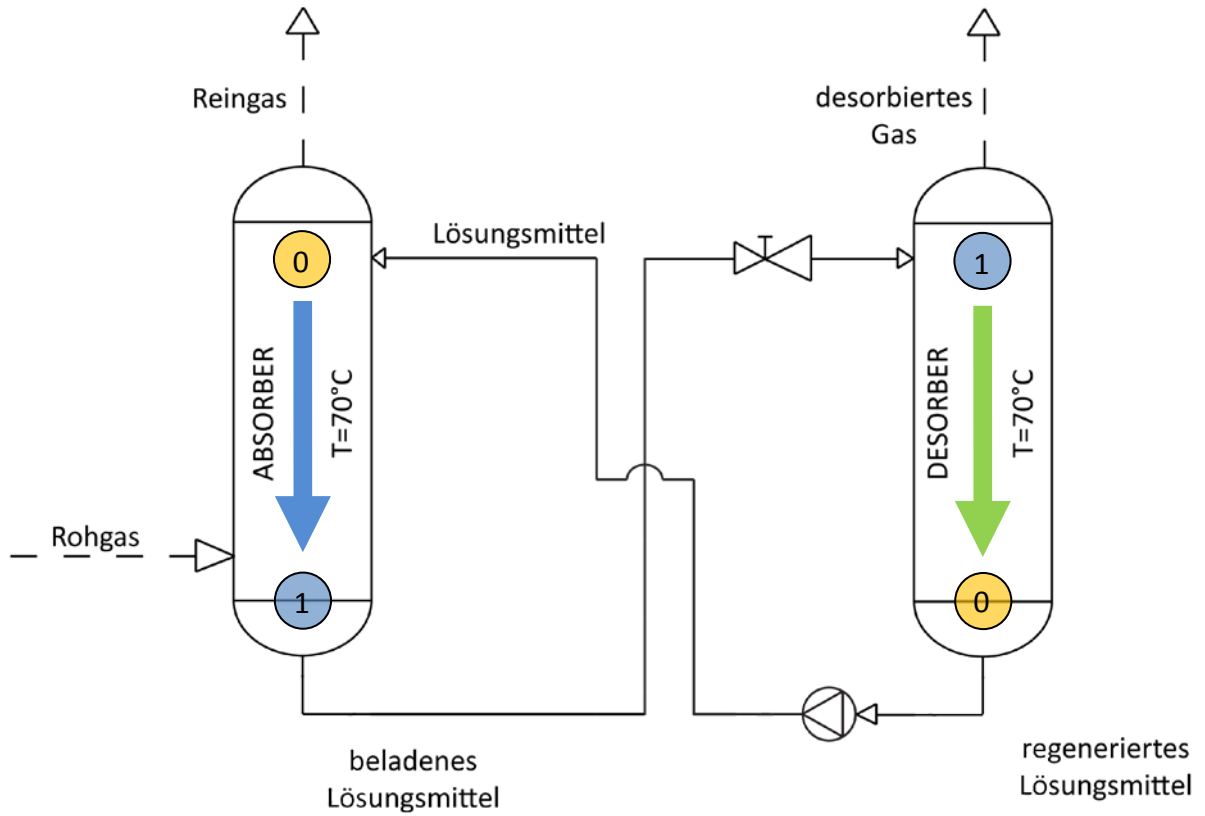


ABBILDUNG 4-23: ABSORPTIONSPROZESS MIT LM KREISLAUF MEA

Der CO₂ Partialdruck wird wie in Abschnitt 4.4.1 im Absorber mit 2,5 und im Desorber mit 1 bar_a ermittelt.

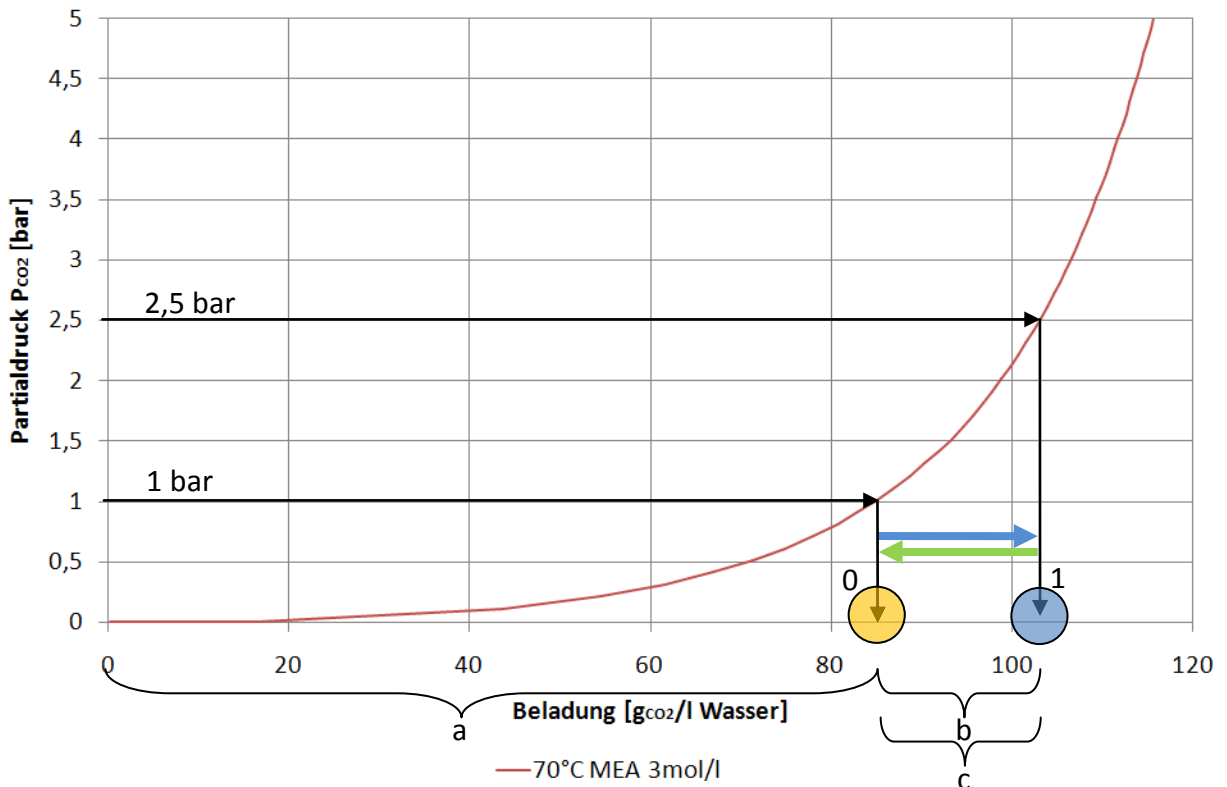




ABBILDUNG 4-24: GLEICHGEWICHT MEA MIT LM KREISLAUF

2,5 bar	CO ₂ Partialdruck im Absorber
1 bar	CO ₂ Partialdruck im Desorber
0	Beladungszustand 0 vorbeladenes Lösungsmittel (H ₂ O)
1	Beladungszustand 1 Absorber
a	Menge an CO ₂ in [g _{CO2} /Liter _{Wasser}] die im regenerierten Lösungsmittel verbleibt
b	Menge an CO ₂ in [g _{CO2} /Liter _{Wasser}] die als desorbiertes Gas abgeschieden werden kann
c	Menge an CO ₂ in [g _{CO2} /Liter _{Wasser}] die absorbiert werden kann
	Beladungszustandsänderung im Desorber
	Beladungszustandsänderung im Absorber

In Abbildung 4-24 sind die Beladungszustände 0 und 1 für Desorber und Absorber auf der Abszisse ersichtlich. Zu erkennen ist, dass im Vergleich zu Wasser Abbildung 4-19, um den Faktor 21, größere Mengen an CO₂ gebunden werden können.

4.4.3 Alkalicarbonat Wäsche (K_2CO_3 – Chemisorption)

Die Alkalicarbonat Wäsche ist neben der Amin Wäsche das gebräuchlichste Verfahren. Die heiße Pottaschewäsche ermöglicht eine Abscheidung von CO_2 als auch H_2S . Große Vorteile gegenüber der MEA Wäsche sind, dass auch bei höheren Temperaturen noch adäquate CO_2 Mengen absorbiert werden können, eine Regeneration durch reine Druckentspannung möglich ist, die Pottasche (K_2CO_3) günstig ist und nicht im Desorbergasstrom verloren geht.

Bei dieser Wäsche laufen folgende Reaktionen ab:

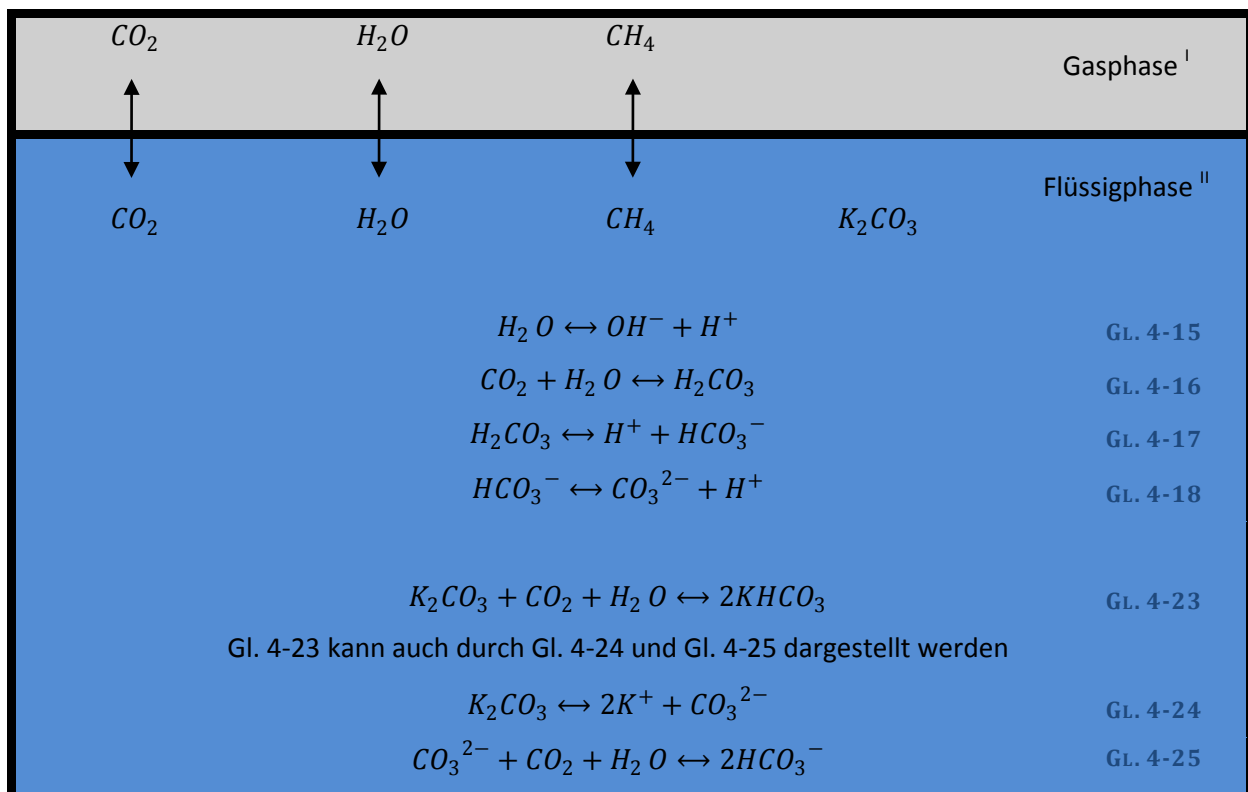


ABBILDUNG 4-25: REAKTIONEN K_2CO_3 WÄSCHE

[vgl. (Kellogg Rust Synfuels Inc., 1986, S. 354)]

Das verwendete Waschmedium besteht zu 70 gew% aus Wasser und zu 30 gew% aus K_2CO_3 . Da sich Wasser im Waschmedium befindet, reagieren gleich wie bei der Druckwasserwäsche, etwa 0,7% des im Wasser physikalisch gelösten CO_2 nach den Gleichungen Gl. 4-15 bis Gl. 4-18. Die Chemisorption wird erst durch das K_2CO_3 ermöglicht. Es kommt im Absorber zur Reaktion mit der das CO_2 gebunden wird nach Gl. 4-23 bzw. nach Gl. 4-24 und Gl. 4-25. Im Desorber, bei der Regeneration, laufen diese Reaktionen dann umgekehrt ab.

Aus der Aspen Plus® Simulation ergeben folgende Gleichgewichtslinien.

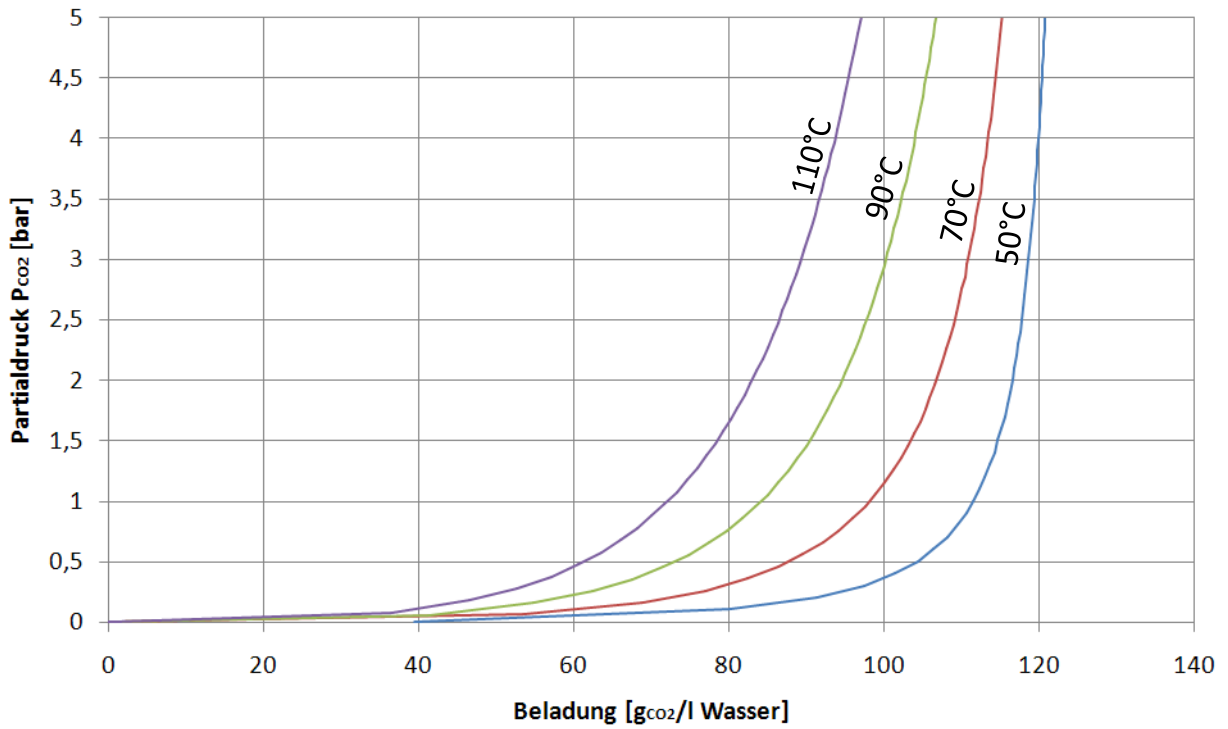


ABBILDUNG 4-26: GLEICHGEWICHTSKURVEN K₂CO₃

[Quelle: Aspen Plus V7]

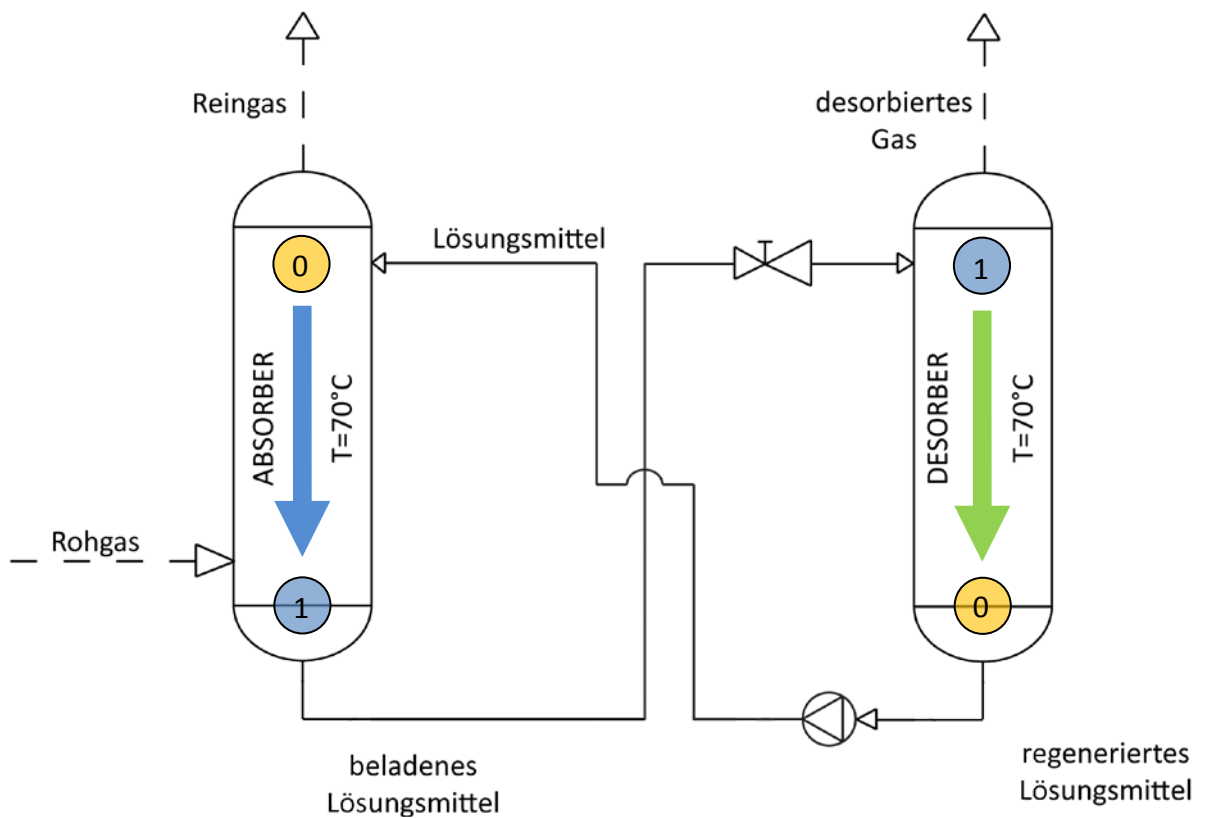


ABBILDUNG 4-27: ABSORPTIONSPROZESS MIT LM KREISLAUF K₂CO₃

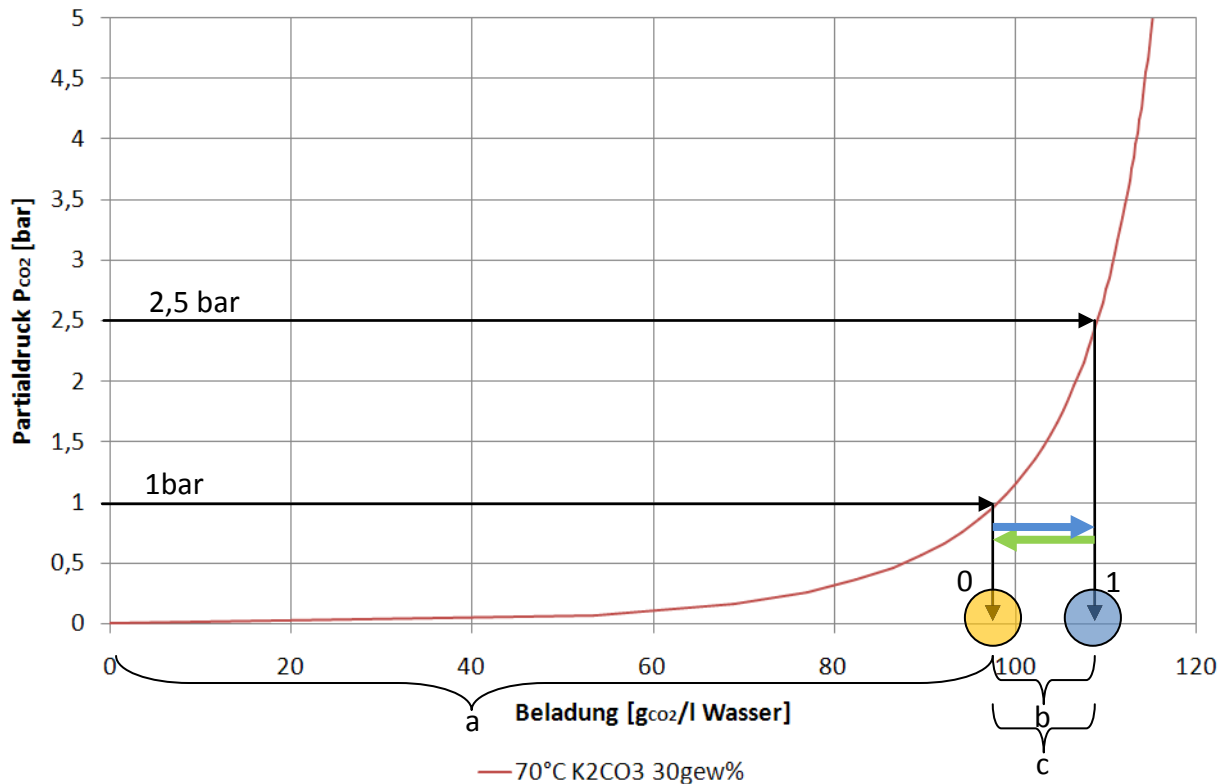


ABBILDUNG 4-28: GLEICHGEWICHT K_2CO_3 MIT LM KREISLAUF

[Quelle: Aspen Plus V7]

dabei ist:

2,5 bar	CO_2 Partialdruck im Absorber
1 bar	CO_2 Partialdruck im Desorber
0	Beladungszustand 0 Desorber
1	Beladungszustand 1 Absorber
a	Menge an CO_2 in [$\text{g}_{\text{CO}_2}/\text{Liter}_{\text{Wasser}}$] die im regenerierten Lösungsmittel verbleibt
b	Menge an CO_2 in [$\text{g}_{\text{CO}_2}/\text{Liter}_{\text{Wasser}}$] die als desorbiertes Gas abgeschieden werden kann
c	Menge an CO_2 in [$\text{g}_{\text{CO}_2}/\text{Liter}_{\text{Wasser}}$] die absorbiert werden kann
←	Beladungszustandsänderung im Desorber
←	Beladungszustandsänderung im Absorber

In Abbildung 4-28 sind die Beladungszustände 0 und 1 für Desorber und Absorber auf der Abszisse ersichtlich. Zu erkennen ist, dass im Vergleich zu Wasser Abbildung 4-19 größere Mengen an CO_2 gebunden werden können. Das Solvent MEA/Wasser vermag ähnlich große Mengen an CO_2 abzuscheiden.

4.5 Vergleich der zu erwartenden Abscheideleistungen

Wie in den Kapiteln 4.4.1 bis 4.4.3 wird für den CO₂ Partialdruck im Absorber $p_{CO_2}=2,5 \text{ bar}_a$ und für den Desorberpartialdruck $p_{CO_2}=1 \text{ bar}_a$ angenommen.

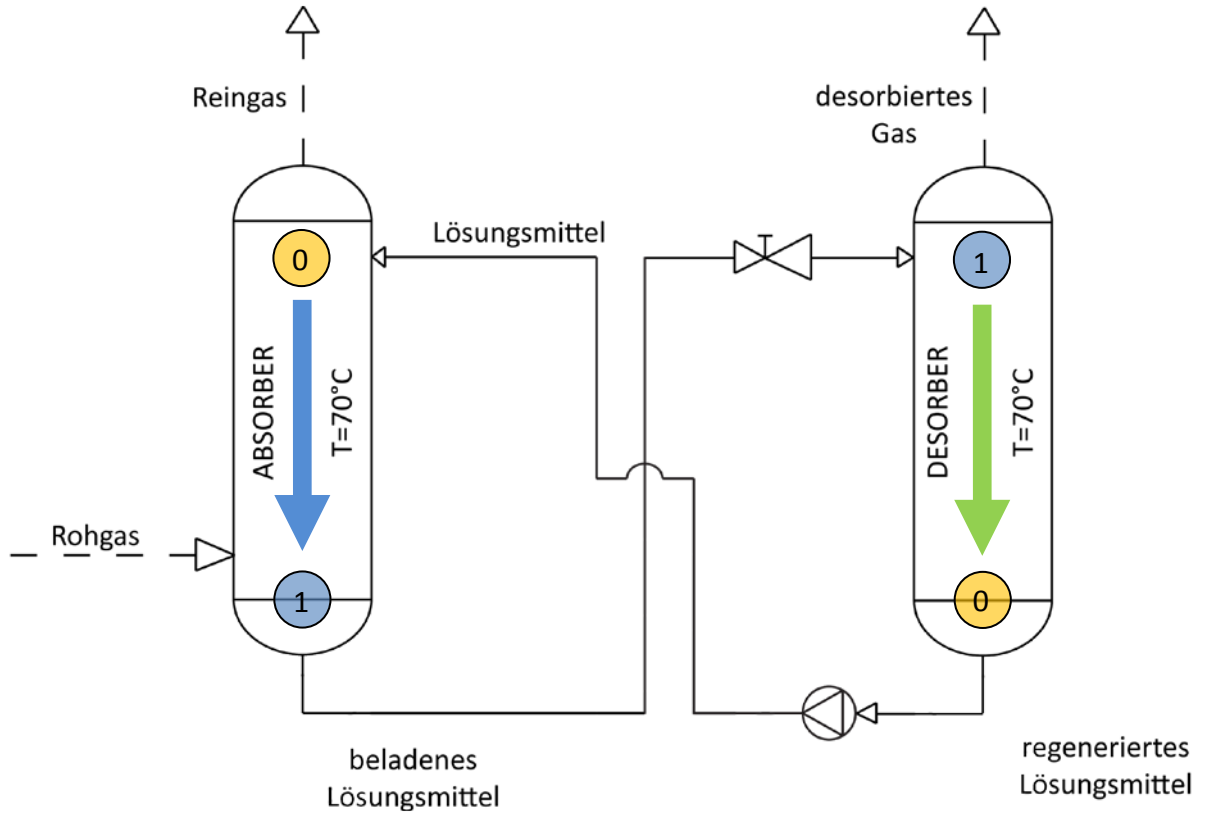


ABBILDUNG 4-29: ABSORPTIONSPROZESS MIT LM KREISLAUF VERGLEICH

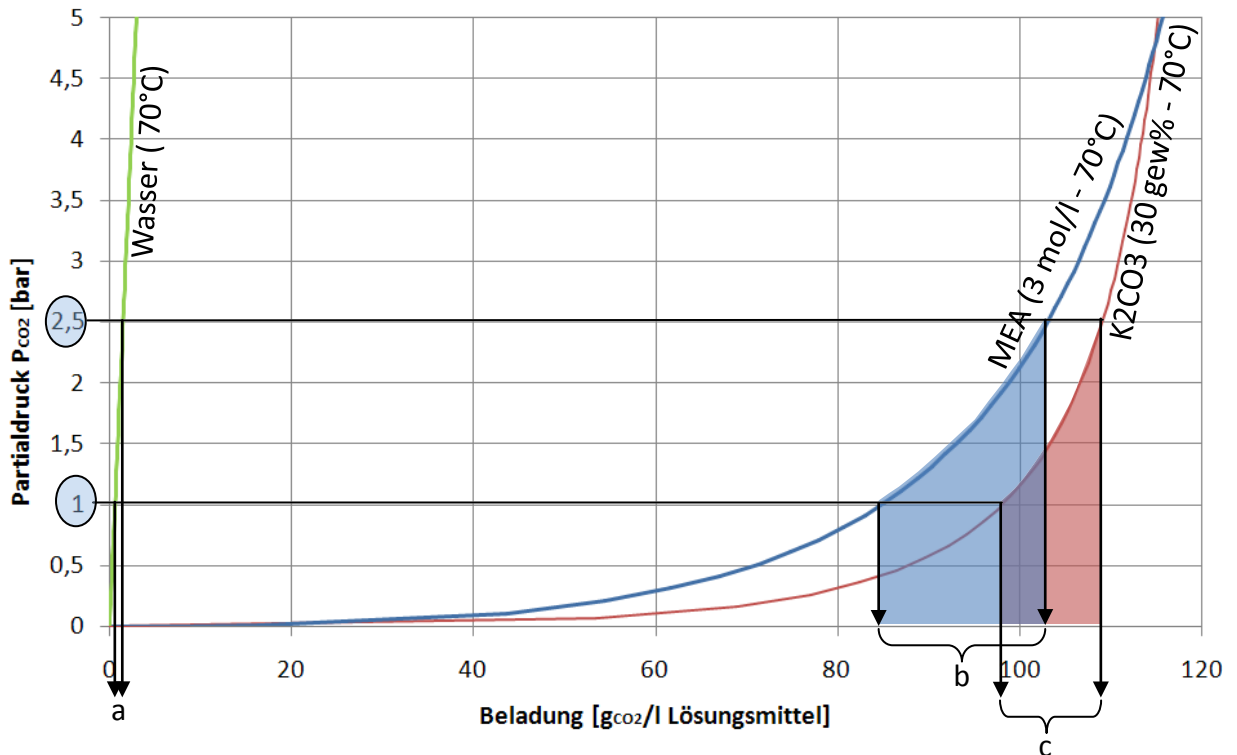


ABBILDUNG 4-30: VERGLEICH DER ZU ERWARTENDEN CO₂ AUFNAHME

[Quelle: Aspen Plus V7]

- 2,5 bar CO₂ Partialdruck im Absorber
- 1 bar CO₂ Partialdruck im Desorber
- a Menge an CO₂ in [g_{CO2}/Liter_{Wasser}] die bei der Druckwasserwäsche abgeschieden werden kann.
- b Menge an CO₂ in [g_{CO2}/Liter_{Wasser}] die bei der MEA Wäsche abgeschieden werden kann.
- c Menge an CO₂ in [g_{CO2}/Liter_{Wasser}] die bei der K₂CO₃ Wäsche abgeschieden werden kann.

Aus dem Diagramm Abbildung 4-30 ist zu erkennen, dass Wasser als Lösungsmittel im Vergleich zu MEA um den Faktor 21 und K₂CO₃ um den Faktor 12 geringere Mengen an CO₂ aufnehmen kann. Aus dem Gleichgewichtsdiagramm bei 70°C ist zu erkennen dass MEA und K₂CO₃ bei gleichen Solventumläufen ähnlich große Mengen an CO₂ aufnehmen können. Betrachtet man jedoch die absolut mögliche Menge an CO₂ die absorbiert werden kann, steht die heiße Pottaschewäsche mit einer Aufnahmefähigkeit von 109,11 [g_{CO2}/Liter_{Wasser}] das effektivste Waschmedium dar (siehe Tabelle 4-6).

	Gelöste CO ₂ Masse im Gleichgewicht bei $p_{CO_2} = 1 \text{ bar}_{\ddot{u}}$	Gelöste CO ₂ Masse im Gleichgewicht bei $p_{CO_2} = 2,5 \text{ bar}_{\ddot{u}}$	Lösbare CO ₂ Menge für das Absorber/Desorber System
<i>H₂O bei 70°C</i>	0,60 $\left[\frac{g_{CO_2}}{l_{H_2O}}\right]$	1,49 $\left[\frac{g_{CO_2}}{l_{H_2O}}\right]$	0,89 $\left[\frac{g_{CO_2}}{l_{H_2O}}\right]$
<i>MEA bei 70°C</i>	84,80 $\left[\frac{g_{CO_2}}{l_{H_2O}}\right]$	103,05 $\left[\frac{g_{CO_2}}{l_{H_2O}}\right]$	18,25 $\left[\frac{g_{CO_2}}{l_{H_2O}}\right]$
<i>K₂CO₃ bei 70°C</i>	98,10 $\left[\frac{g_{CO_2}}{l_{H_2O}}\right]$	109,11 $\left[\frac{g_{CO_2}}{l_{H_2O}}\right]$	11,01 $\left[\frac{g_{CO_2}}{l_{H_2O}}\right]$

TABELLE 4-6: LÖSBARE CO₂ MENGEN IM VERGLEICH

Es wird aber nicht die gesamte, laut Tabelle 4-6 lösbare CO₂ Menge des Solvents genutzt, da sich im besten Fall Gleichgewicht zwischen Reingasaustritt und Solventeintritt einstellt. Es wird nur die Differenz zwischen $Y_{ein} \left[\frac{mol_{CO_2}}{mol_{N_2}}\right]$ am Synthesegaseintritt und $Y_{aus} \left[\frac{mol_{CO_2}}{mol_{N_2}}\right]$ am Reingasaustritt im Waschmedium gelöst (siehe Kapitel 4.6.1).

Es wurde ein geringer Gasstrom für die Versuche gewählt um dem Gleichgewicht möglichst nahe zu kommen.

4.6 Mögliche Verbesserung der Abscheideleistung

Großes Potential in der Verbesserung der Abscheideleistung besteht in der Einbindung eines thermischen Austreibers bzw. Erhöhung der Temperatur im Desorber. Das regenerierte Lösungsmittel hätte dann im Absorber eine erhöhte CO_2 Aufnahmefähigkeit.

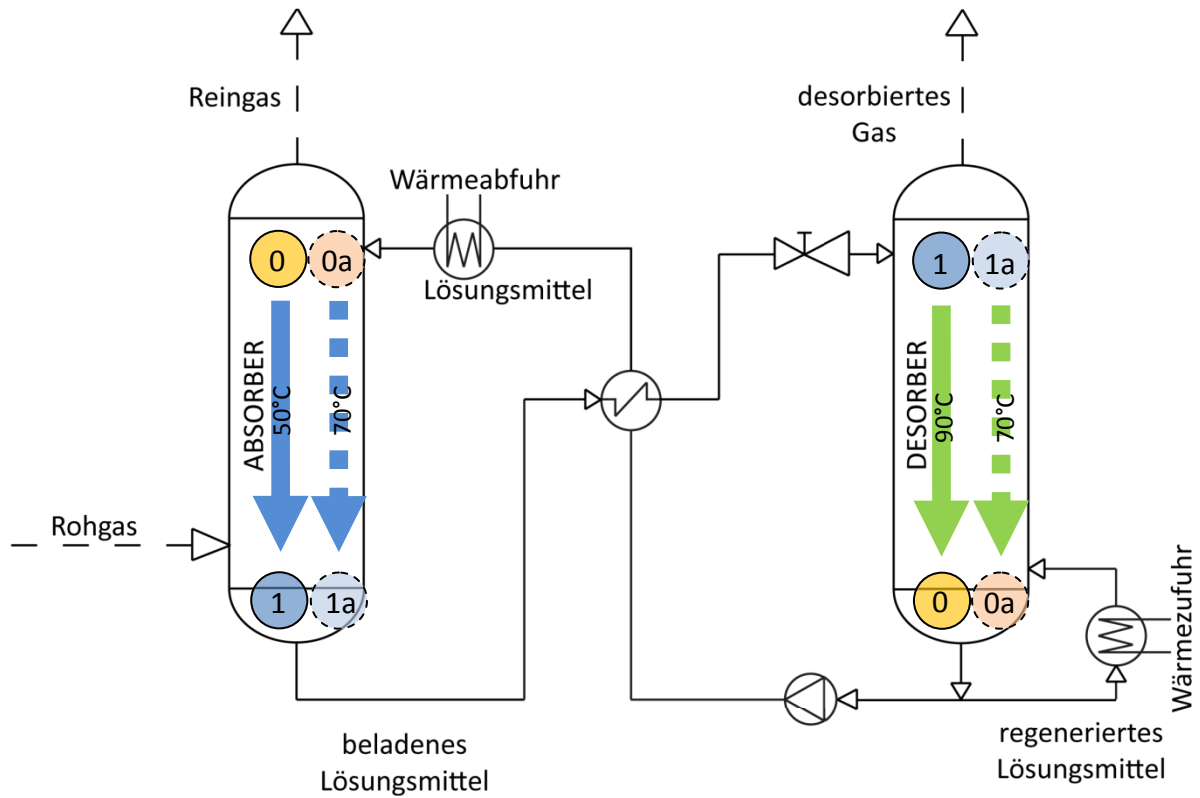


ABBILDUNG 4-31: ABSORPTIONSPROZESS MIT LM KREISLAUF (NIGHTISOTHERM)

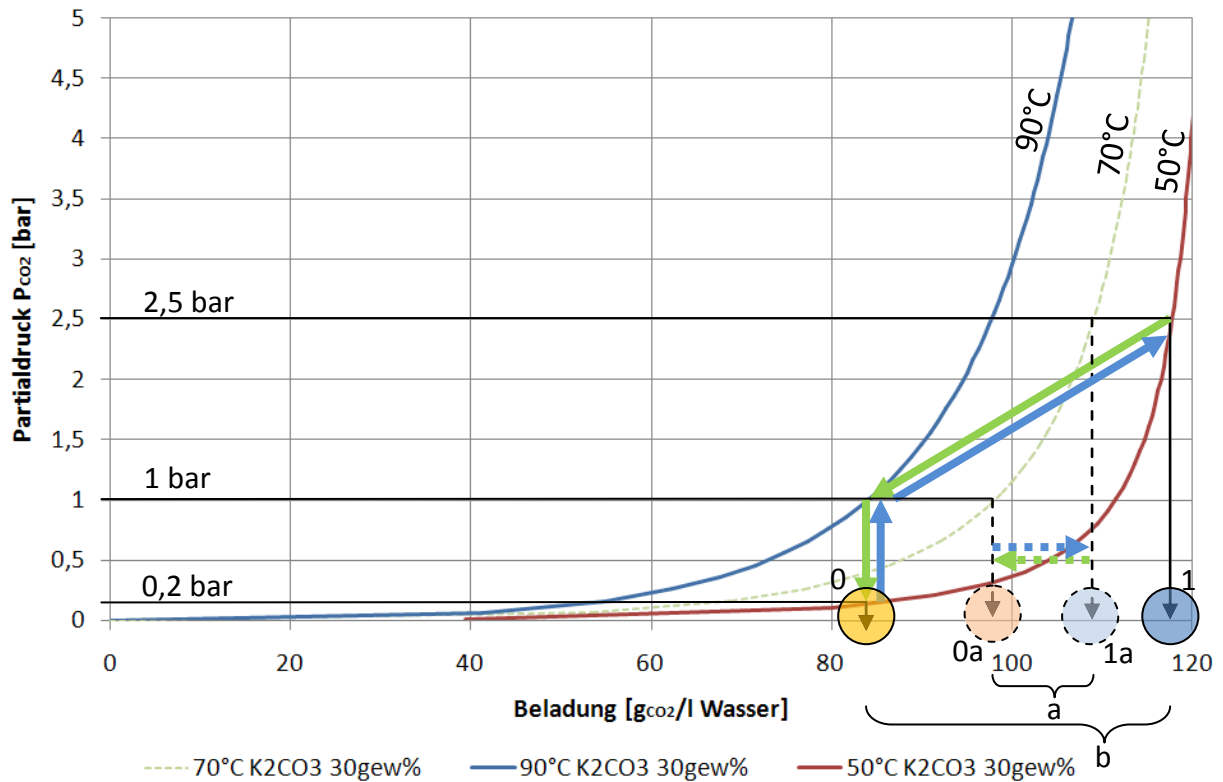









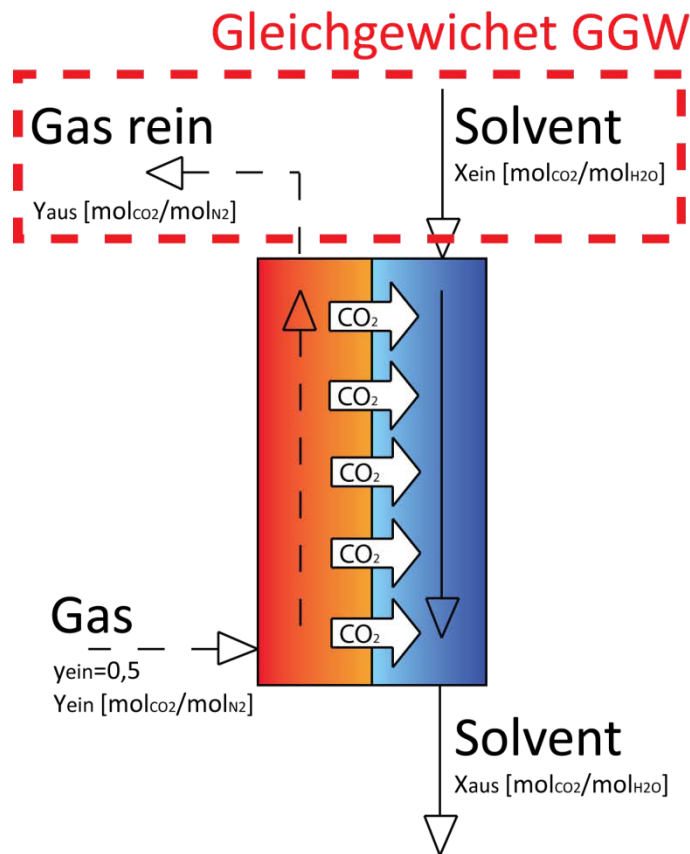
ABBILDUNG 4-32: VERGLEICH ISOTHERMER ZU NICHTISOTHERMER BETRIEBSWEISE

2,5 bar	CO ₂ Partialdruck im Absorber
1 bar	CO ₂ Partialdruck im Desorber
	GGW- Linie Desorber bei 90°C und 30gew% K ₂ CO ₃ (Desorber)
	GGW- Linie Desorber bei 50°C und 30gew% K ₂ CO ₃ (Absorber)
	GGW- Linie Desorber bei 70°C und 30gew% K ₂ CO ₃ (isotherm zum Vergleich)
0	Beladungszustand 0 Desorber (nichtisothermer Betrieb)
1	Beladungszustand 1 Absorber (nichtisothermer Betrieb)
0a	Beladungszustand 0a Desorber (isothermer Betrieb)
1a	Beladungszustand 1a Absorber (isothermer Betrieb)
a	Menge an CO ₂ in [g _{CO2} /Liter _{Wasser}] die im regenerierten Lösungsmittel verbleibt
b	Menge an CO ₂ in [g _{CO2} /Liter _{Wasser}] die als desorbiertes Gas abgeschieden werden kann
	Beladungszustandsänderung im Desorber (nichtisothermer Betrieb)
	Beladungszustandsänderung im Absorber (nichtisothermer Betrieb)
	Beladungszustandsänderung im Desorber (isothermer Betrieb)
	Beladungszustandsänderung im Absorber (isothermer Betrieb)

In der Abbildung 4-32 ist ersichtlich, dass bei der nichtisothermen Betriebsweise (Absorber 50°C und der Desorber bei 90°C) eine größere CO₂ Menge (Achsenabschnitt b) als beim isothermen Betrieb (Achsenabschnitt a) aus dem zu reinigenden Gas abgeschieden werden kann. Ausgehend vom Beladungszustand 1 der sich in etwa am Gaseintritt im Absorber einstellt wird das Lösungsmittel im Desorber durch eine Druck und Temperaturänderung auf den Beladungszustand 0 gebracht. Der CO₂ Partialdruck beträgt dabei etwa 1 bar. Bevor das Lösungsmittel wieder in den Absorber gelangt wird es bei gleichem Beladungszustand auf die Absorbtemperatur von 50°C abgekühlt. Damit verringert sich der GGW Partialdruck auf etwa 0,2 bar. Aus diesem Grund kann am Absorberkopf eine größere Gasreinheit erzielt werden. Die Erklärung dazu findet sich in Kapitel 4.6.1.

4.6.1 Betrachtung der Gasseite

Das Gas tritt über dem Absorbersumpf mit $y_{CO_2}=0,5$ ein. Wie aus Abbildung 4-33 erkannt werden kann tritt am Absorberkopf das regenerierte Lösungsmittel (vom Desorber kom-



mend) mit einer gewissen Eintrittsbe-
ladung $X_{EIN} \left[\frac{\text{mol CO}_2}{\text{mol H}_2\text{O}} \right]$ ein. Im besten
Fall kommt es zum Gleichgewicht zwi-
schen dem Reingas das am Kopf aus-
tritt und dem Solvent am Eintritt
($X_{EIN} \stackrel{GGW}{\rightleftharpoons} Y_{AUS}$). Um die Vorstellung
zu erleichtern kann man sich den Ab-
sorber als Gegenstromwärmetauscher
vorstellen. Das „heiße“ Medium stellt
das Solvent das am Kopf eintritt dar.
Das „kalte“ Medium stellt das Gas dar.
Das Gas kann keine höhere Tempera-
tur als das „heiße“ Medium (Solvent-
eintritt) erreichen.

ABBILDUNG 4-33: ABSORBER GGW BETRACHTUNG

Ob das Gleichgewicht zwischen dem gereinigten Gas und dem eintretenden Lösungsmittel erreicht wird hängt vom Stoffübergang ab, der mit steigender Solventmenge auf Grund höherer Turbulenz verbessert wird. Diese Verbesserung des Stoffübergangs durch eine Erhöhung des Solventumlaufs ist jedoch nur bis zur Lösungsmittelsättigung also bis $Y_{AUS} \left[\frac{\text{mol CO}_2}{\text{mol N}_2} \right]$ und $X_{EIN} \left[\frac{\text{mol CO}_2}{\text{mol H}_2\text{O}} \right]$ im Gleichgewicht stehen möglich (siehe Abbildung 4-34).

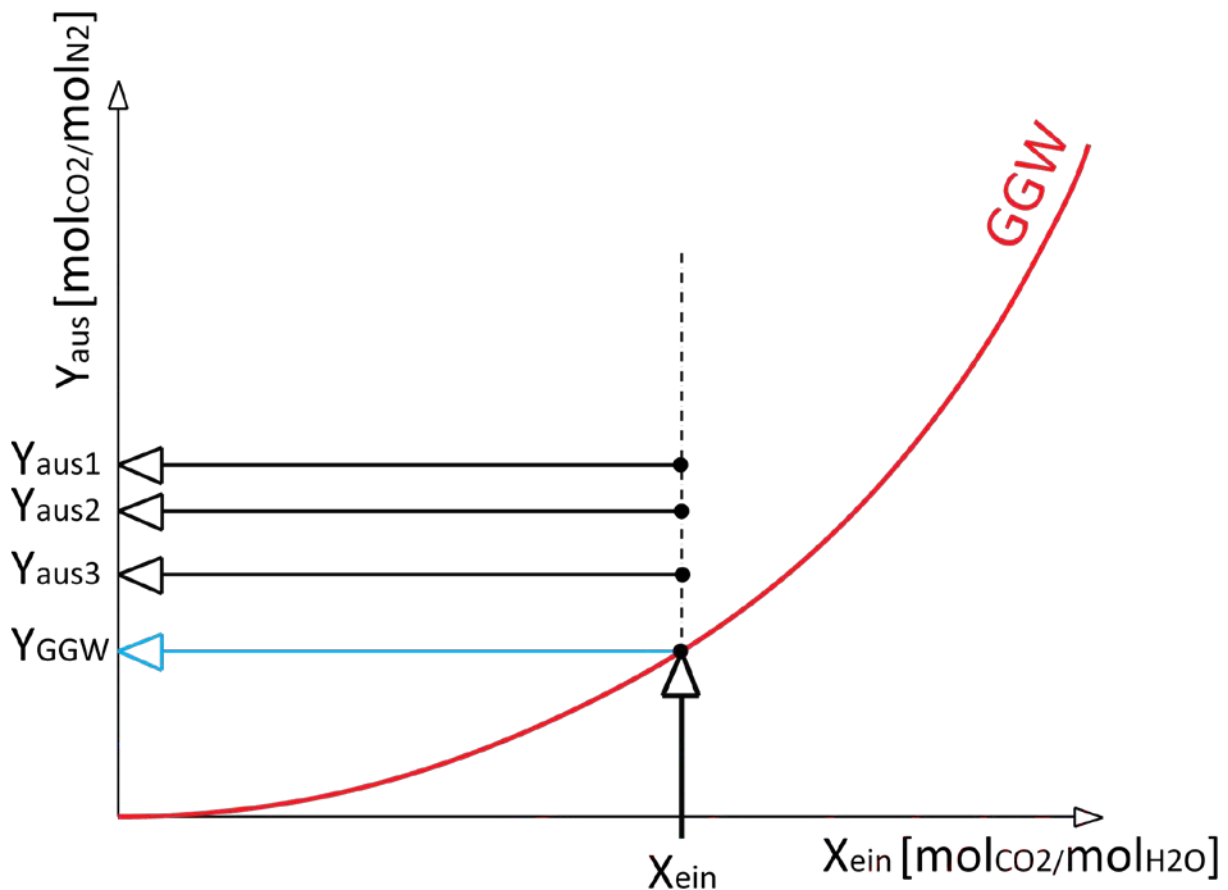


ABBILDUNG 4-34: DER WEG ZUM GLEICHGEWICHT

In Abbildung 4-34 zu erkennen Verschiedene Austrittsbeladungen $Y_{AUS} \left[\frac{\text{mol CO}_2}{\text{mol N}_2} \right]$. Es gilt $Y_{AUS1} > Y_{AUS2} > Y_{AUS3} > Y_{GGW}$. Um von Y_{AUS1} gesehen aus Y_{AUS2} erreichen zu können muss der Stoffübergang (z. B.: durch Turbulenzvergrößerung durch höheren Solventmassenstrom) erhöht werden. Man kann Stoffübergang so weit erhöhen bis man Y_{GGW} erreicht. Danach hat eine weitere Erhöhung des Solventmassenstroms $\rightarrow \infty$ keine Auswirkung auf die Austrittsbeladung des gereinigten Gases $Y_{AUS} \equiv Y_{GGW}$.

Aus dieser Erkenntnis lässt sich folgern, dass die einzige Möglichkeit Y_{GGW} zu senken ist das Solvent einer geringeren Eintrittsbeladung $X_{EIN} \left[\frac{\text{mol CO}_2}{\text{mol H}_2\text{O}} \right]$ in den Absorber ein zurückzuführen - das heißt besser desorbieren. Das würde eine Verschiebung von X_{EIN} nach links und Y_{GGW} nach unten bedeuten. Eine Verringerung von X_{EIN} ist nur durch Erhöhung der Temperatur bzw. Verringerung des Drucks im Desorber möglich.

4.7 Stofftransport

Bei der CO₂ Wäsche mittels Absorption kommt es zum Transport von CO₂ aus der Gasphase in eine Flüssigphase. Dieser Stofftransport kann allgemein durch zwei Mechanismen erfolgen.

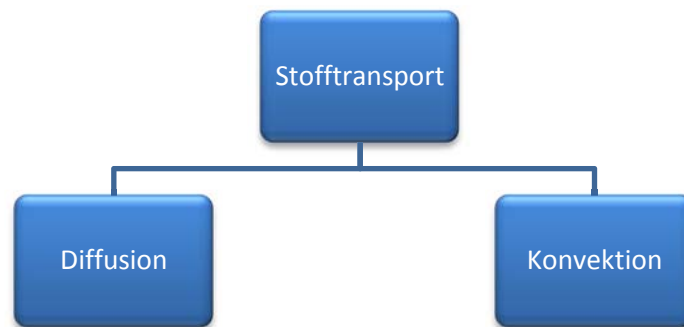


ABBILDUNG 4-35: MECHANISMEN DES STOFFTRANSPORTS

In realen Systemen laufen Diffusion und Konvektion stets kombiniert und gleichzeitig ab. Die Diffusion überwiegt an der Phasengrenzfläche und die Konvektion im Kern eines fluiden Mediums. Obwohl die schnellere Konvektion den größten Teil eines fluiden Mediums erfasst, werden viele reale Vorgänge durch die langsamere Diffusion an den Phasengrenzflächen entschieden beeinflusst. Das heißt die Diffusion bestimmt die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs. [vgl. (Christen, 2005, S. 307)]

4.7.1 Diffusionskoeffizient

Der Proportionalitätsfaktor D wird als Diffusionskoeffizient [m^2/s] bezeichnet. Er beschreibt die Fähigkeit eines Stoffes, sich auf Grund von molekularen Ausgleichsvorgängen durch einen anderen hindurch zu bewegen. Der Diffusionskoeffizient hängt vom diffundierenden Stoff, dem ruhenden Stoff, den Konzentrationen, dem Druck und der Temperatur ab.

Die Größenordnungen der Diffusionskoeffizienten in verschiedenen Medien sind in der Tabelle 4-7 ersichtlich.

Diffusionskoeffizienten in	Größenordnung D [m ² /s]
gasförmigen Stoffen	10 ⁻⁶ bis 10 ⁻⁴
flüssigen Stoffen	10 ⁻¹⁰ bis 10 ⁻⁸
festen Stoffen	10 ⁻³⁰ bis 10 ⁻⁹

TABELLE 4-7: GRÖßENORDNUNGEN VON DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN

[vgl. (Christen, 2005)]

diffundierender Stoff	ruhender Stoff	Temperatur [°C]	D [m ² /s]
CO ₂ (g)	H ₂ O (l)	20	1,8 · 10 ⁻⁹
N ₂ (g)	H ₂ O (l)	20	1,9 · 10 ⁻⁹
CO ₂ (g)	Luft (g)	0	13,8 · 10 ⁻⁶

TABELLE 4-8: EINIGE DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN

[vgl. (Christen, 2005)]

4.7.1.1.1 Ermittlung der Diffusionskoeffizienten mittels halbempirischen Ansätzen

Für diese Arbeit wurden die Diffusionskoeffizienten aus Aspen Plus verwendet. Es gibt jedoch die Möglichkeit Diffusionskoeffizienten mittels halbempirischen Ansätzen zu errechnen.

Diffusion in der Gasphase von einem binären Gasmisch:

Für die Diffusion eines Gases 1 in einem Gas 2 kann der Ansatz nach *Fuller/Schettler/Giddings* zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten herangezogen werden.

$$D_{1,2} = \frac{1,43 \cdot 10^{-7} \cdot T^{1,75}}{p \cdot (MG_{12})^{0,5} \cdot \left[(\sum v)_1^{\frac{1}{3}} + (\sum v)_2^{\frac{1}{3}} \right]} \quad \text{Gl. 4-26}$$

dabei ist p Druck [bar]

T Temperatur [K]

MG_i Molmasse $\left[\frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right]$

$$MG_{12} = \frac{2}{\frac{1}{MG_1} + \frac{1}{MG_2}}$$

v Diffusionsvolumen (siehe Tabelle 4-9)

C	15,9	F	14,7
H	2,31	Cl	21,0
O	6,11	Br	21,9
N	4,54	I	29,8
Aromatischer Ring	-18,3	S	22,9
Heterozyklischer Ring	-18,3		
H_2	6,12	CO	18,0
O_2	16,3	CO_2	26,9
N_2	18,5	H_2O	13,1
Luft	19,7	NH_3	20,7

TABELLE 4-9: DIFFUSIONSVOLUMEN ν VERSCHIEDENER STOFFEDiffusion in der Gasphase von einem Mehrkomponenten - Gasgemisch:

Für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten eines gasförmigen Stoffes in einem Gasgemisch gilt nach einem Vorschlag von *Wilke*:

$$D_{1m} = \frac{1 - x_1}{\sum_{i=2}^K \frac{x_i}{D_{1i}}} \quad \text{GL. 4-27}$$

dabei ist	D_{1m}	Diffusionskoeffizient der von Stoff 1 in der Mischung
	D_{1i}	binärer Diffusionskoeffizient des Systems 1i
	x	Molanteil

Diffusion in der Flüssigphase von einem binären Flüssigkeitsgemisch:

Für die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten für die Diffusion eines gelösten Stoffes in einem Lösungsmittel kann für wässrige Lösungen folgender Ansatz verwendet werden:

$$D = 1,25 \cdot 10^{-12} \cdot (V_1^{-0,19} - 0,292) \cdot T^{1,52} \cdot \eta_2^\varepsilon \quad \text{GL. 4-28}$$

dabei ist	T_b	Normalsiedetemperatur (Siedetemperatur bei 1bar)
	V_1	Molvolumen des gelösten Stoffes bei T_b in $\left[\frac{cm^3}{mol}\right]$
	T	Temperatur [K]
	η_2	dynamische Zähigkeit des LM in [cP] ($1cP \triangleq 10^{-3} Pa \cdot s$)
	ε	$\varepsilon = \frac{9,58}{V_1} - 1,12$

Diffusion in der Flüssigphase von einem Mehrkomponenten - Flüssigkeitsgemisch:

Für die Diffusion eines gelösten Stoffes in einem Flüssigkeitsgemisch kann der Ansatz nach *Wilke - Chang* zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten herangezogen werden.

$$D_{1m} = 7,4 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{\sqrt{\Phi \cdot MG \cdot T}}{\eta_m \cdot V_1^{0,6}} \quad \text{GL. 4-29}$$

dabei ist $\Phi \cdot MG = \sum_{j=2}^K x_j \cdot \Phi_j \cdot MG_j$

T_b Normalsiedetemperatur (Siedetemperatur bei 1bar)

V_1 Molvolumen des gelösten Stoffes bei T_b in $\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\right]$

η_m dynamische Zähigkeit der Mischung in [cP]

($1\text{cP} \triangleq 10^{-3}\text{Pa} \cdot \text{s}$)

Φ Assoziationsfaktor des LM

Wasser $\Phi = 2,6$

Methanol $\Phi = 1,9$

Ethanol $\Phi = 1,5$

nicht assoziiert $\Phi = 1$

[vgl. (Brenn, 2006)]

4.7.2 Dimensionslose Kenngrößen

Der Stoffübergangskoeffizient und seine Abhängigkeit von den Stoffeigenschaften des Mediums der Fluidynamik und der Geometrie des Systems sind derart komplex, dass mit Hilfe von Dimensionsanalysen folgende Dimensionslose Größen zur Beschreibung des Stoffübergangs eingeführt wurden. [vgl. (Christen, 2005, S. 320)]

4.7.2.1.1 Sherwoodzahl

$$Sh = \frac{\beta \cdot l}{D} = \frac{\dot{n}_{Konvektion}}{\dot{n}_{Diffusion}} \quad \text{GL. 4-30}$$

dabei ist l charakteristische Länge[m]

Die Sherwoodzahl ist eine dimensionslose Kennzahl die das Verhältnis vom tatsächlichen Stofftransport an eine Phasengrenzfläche zu einem fiktiven Stofftransport, der durch reine Diffusion in einer Schicht der charakteristischen Dicke l entstehen würde.

4.7.2.1.2 Schmidtzahl

$$Sc = \frac{\nu}{D} = \frac{\mu}{\rho \cdot D} \quad \text{GL. 4-31}$$

dabei ist ν kinematische Viskosität des Mediums $\left[\frac{m^2}{s}\right]$

μ dynamische Viskosität des Mediums $[Pa \cdot s] = \left[\frac{kg}{m \cdot s}\right]$

Die Schmidtzahl ist eine reine Stoffgröße. Sie vergleicht die Fähigkeit eines Stoffsystems, Strömungsimpulse durch Reibung zu übertragen, mit der Fähigkeit, Stoffteilchen durch Diffusion zu verschieben. Die Größenordnungen der Schmidtzahl in verschiedenen Medien sind in der Tabelle 4-10 ersichtlich.

Schmidtzahlen in	Größenordnung Sc [-]
gasförmigen Stoffen	0,5 bis 2,0
flüssigen Stoffen	$\gg 2,0$

TABELLE 4-10: GRÖßENORDNUNGEN VON SCHMIDTZAHLN

[vgl. (Christen, 2005)]

diffundierender Stoff	ruhender Stoff	Sc [-]
H ₂ O (g)	Luft (g)	0,60
CH ₄ (g)	Luft (g)	0,84
O ₂ (g)	H ₂ O (l)	558
Ethanol (g)	H ₂ O (l)	1200

TABELLE 4-11: EINIGE SCHMIDTZAHLN

[vgl. (Christen, 2005, S. 322)]

4.7.2.2 Dimensionslose Gleichung für den Stoffübergang

Mit Hilfe der Dimensionslosen Kennzahlen kann folgende Beziehung für die Ermittlung des Stoffübergangs postuliert werden.

$$Sh = A \cdot Re^m \cdot Sc^n \quad \text{GL. 4-32}$$

dabei ist A experimentell ermittelte Konstante
 m, n experimentell ermittelte Exponenten

Es gibt die verschiedensten Ansätze für ebene Platten, Kugeln, Zylinder, Rohren und Kanälen usw. Da die Reynolds Zahlen und Schmidt Zahlen relativ leicht zugänglich sind kann so über die Sherwood Zahl auf den Stoffübergangskoeffizienten β geschlossen werden.

Die Gl. 4-32 stellt eine sehr einfache Gleichung zur Ermittlung des Stoffübergangs dar. In dieser Arbeit wurde jedoch die in Aspen Plus implementierte Beziehung nach ONDA (siehe Kapitel 9.2.1) verwendet.

4.8 Stofftransport mit chemischer Reaktion

Bei der Chemisorption sieht der Ablauf des Absorptionsvorganges wie folgt aus:

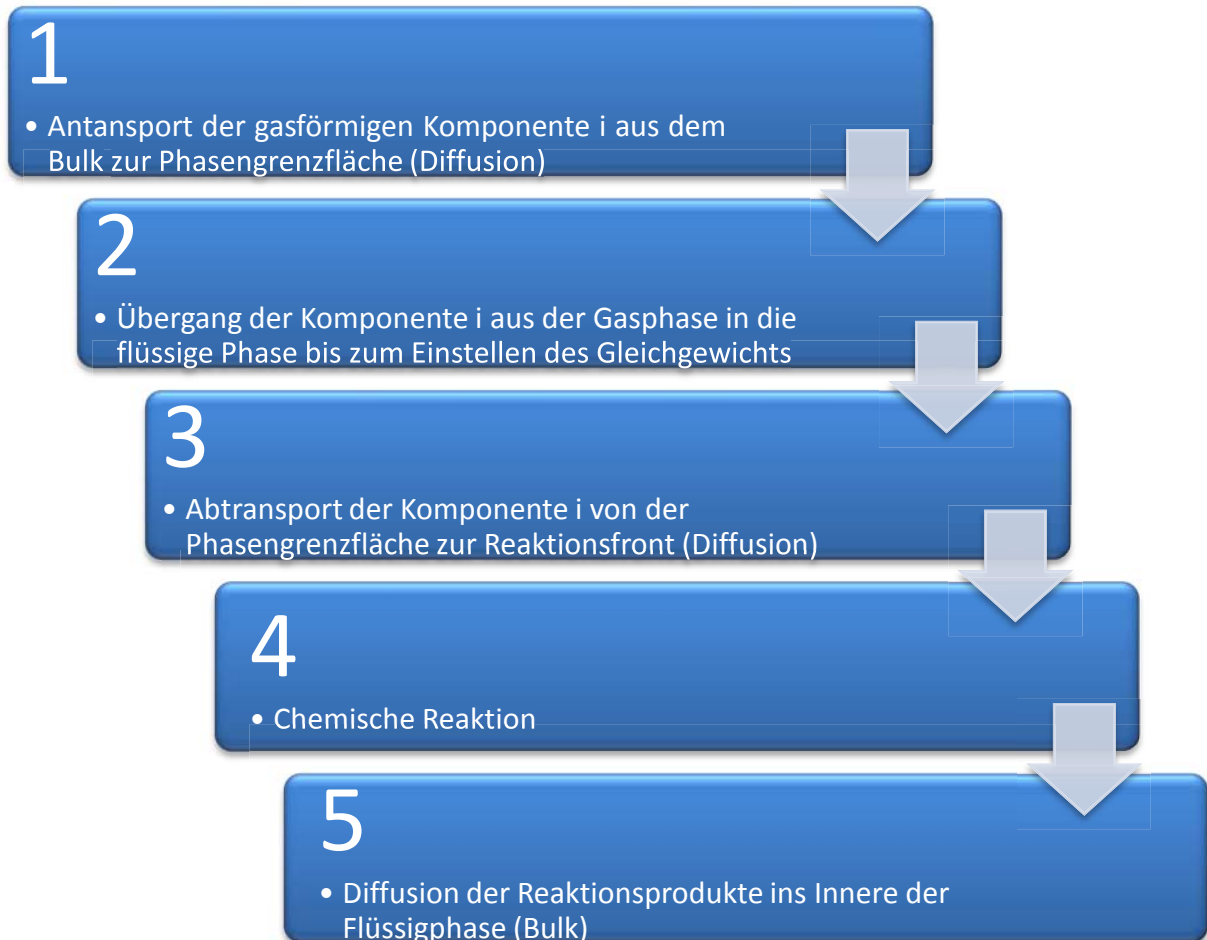


ABBILDUNG 4-36: STOFFÜBERGANG MIT REAKTION

[vgl. (Siebenhofer, Vorlesungsskriptum Reaktionstechnik II, 2007)]

Die Grundlage zur Berechnung der auftretenden Stoffströme bilden die verschiedenen Stoffübergangsmodelle. Zweckmäßiger Weise beschränkt man sich dabei auf die Zweifilmtheorie. Sie liefert bei im Vergleich zum Stoffaustausch schnell ablaufenden Reaktionen ähnliche Ergebnisse wie aufwendigere Theorien.

4.8.1 Unterscheidung der kinetischen Regime

Für die Ausführungen in diesem Kapitel wird für den Reaktant, der aus der Gasphase übertritt der Buchstabe a und für den Reaktant in der Flüssigphase der Buchstabe b verwendet. Es wird vorausgesetzt, dass gasförmiges a in der Flüssigkeit löslich ist, b aber nicht aus der Flüssigkeit in die Gasphase treten kann. Aus diesem Grund muss a zuerst in die Flüssigphase eintreten und an die Reaktionsfront gelangen. Das heißt die Reaktion läuft nur in der Flüssigkeit ab.

Nach (Levenspiel, 1999, S. 528) kann man zwischen acht verschiedenen kinetischen Regimen unterscheiden die sich über einen Bereich von einer sehr langsamen geschwindigkeitskontrollierten, bis zu sehr schnellen, stoffübergangskontrollierten Reaktionen hin erstreckt.

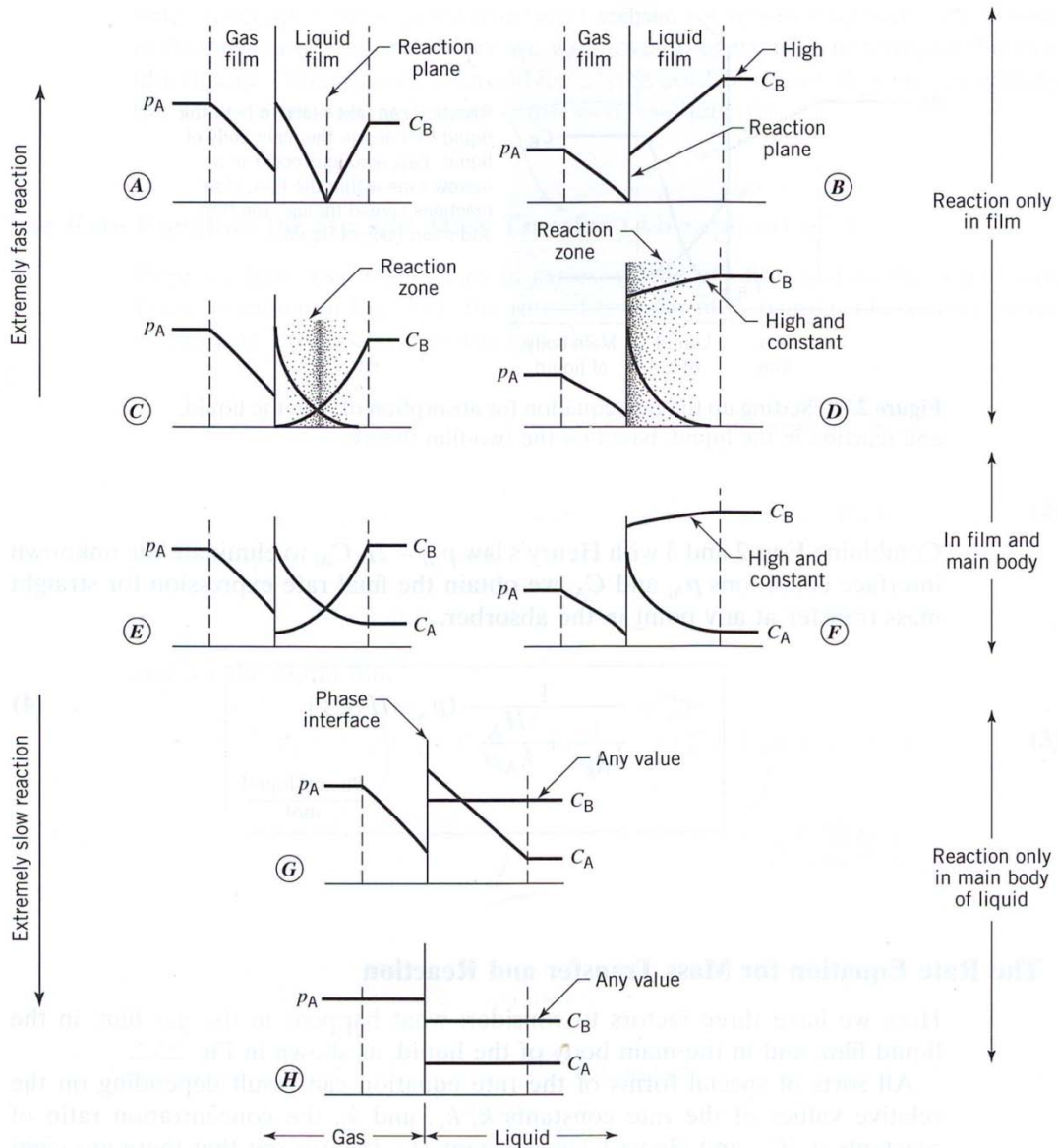


ABBILDUNG 4-37: KINETISCHE REGIME

[vgl.(Levenspiel, 1999, S. 528)]

- Regime A:** Hierbei handelt es sich um eine augenblickliche (instantane) Reaktion. Die Gasphasenkomponente a und die Flüssigphasenkomponente b existieren an keiner Stelle innerhalb der Grenzschicht gleichzeitig. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Regimes hängt in starkem Maße von den Diffusionskoeffizienten und den Konzentrationen der Komponenten in den jeweiligen Phasen ab. Das heißt mit zunehmender Konzentration der Flüssigphasenkomponente b wird die Reaktionszone immer weiter zur Phasengrenzfläche hin verschoben.
- Regime B:** Auch bei diesem Regime ist die Reaktion instantan. Im Gegensatz zum Regime A ist die Konzentration der Flüssigphasenkomponente b sehr groß. Für diesen Spezialfall hat sich die Reaktionszone zur Gas-Flüssig-Phasengrenze hin verschoben. Die Erhöhung der Konzentration von b hat keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, denn diese wird durch den gaseitigen Stoffübergang β_g und durch die Größe der Stoffaustauschfläche bestimmt.
- Regime C:** Man spricht hier von einer Überlagerung des Stofftransportes durch eine schnelle Reaktion zweiter Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist zwar nicht mehr so groß wie bei Regime A oder B, aber es gelingt der Komponente a noch immer nicht, in den Bulk der Flüssigphase ein zu dringen, weil sie vorher in der flüssigseitigen Grenzschicht abreagiert. Die Reaktionsebene hat sich nun zu einer Reaktionszone ausgeweitet und die Komponente a und b können nebeneinander vorliegen. Einflussgrößen sind die Stoffaustauschfläche, die Bulkkonzentrationen der Komponente b und auch die Stoffübertragungskoeffizienten.
- Regime D:** Hier liegt die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit wie im Fall C vor, jedoch ist die Konzentration der Komponente b so hoch, dass sie über die Dicke der Grenzschicht nicht merklich abnimmt somit kann c_b als konstant angenommen werden und die Reaktionskinetik zweiter Ordnung reduziert sich zu einer Reaktion pseudo- erster Ordnung bezüglich i.
- Regime E, F:** Stofftransport- und Reaktionsgeschwindigkeit sind von der gleichen Größenordnung. Die Abreaktion von a findet in der Grenzfläche und im Bulk der Flüssigphase statt. Ein mathematisches Modell für die Beschreibung dieser Modelle ist noch nicht entwickelt. Zu berücksichtigende Größen sind die Bulkkonzentration, die Stoffübergangskoeffizienten und der Partialdruck der Komponente a.

- Regime G:** Der Hauptteil der Reaktion findet nicht mehr in der Grenzschicht der Flüssigphase, sondern im Flüssigkeitskern statt. Ein kleiner Teil der Gasphasenkomponente a wird im Film umgesetzt. Dabei ist noch der flüssigseitige Stoffübergangskoeffizient β_1 von Bedeutung.
- Regime H:** Dieses Regime repräsentiert eine unendlich langsame Reaktion. Die Größe der Stoffaustauschfläche und die Stoffübergangskoeffizienten sind ohne Bedeutung. In diesem Fall wird die Reaktionsgeschwindigkeit nur durch die chemische Kinetik beeinflusst.

5 Versuchsplanung

5.1 Festlegung der Versuchsparameter

5.1.1 Synthesegas

Das Synthesegas aus der Methanierung am Wäschereintritt wurde in der Aufgabenstellung (Kapitel 2) definiert. Gegeben war 1 [kg/h] Gas mit 300°C, 5 bar_a und einer Zusammensetzung nach Tabelle 2-1.

Für die Versuche in dieser Arbeit wurden jedoch folgende Vereinfachungen getroffen.

Druck	5 bar _a		Druck	5 bar _a
Temp. Gaseintritt	300 °C		Temp. Gaseintritt	70 °C
Methan (CH ₄)	0,22 Mol %		Stickstoff (N ₂)	0,5 Vol% ⁸
Kohlendioxid (CO ₂)	0,31 Mol %		Kohlendioxid (CO ₂)	0,5 Vol%
Wasser (H ₂ O _(g))	0,47 Mol %			
Massenstrom	1,0 kg/h		Massenstrom	0,1 kg/h
		Normvolumenstrom	1,0 ⁹ L _n /min	

TABELLE 5-1: VERSUCHSGAS

Die Substitution von CH₄ mit N₂ ist zulässig, da diese beiden Stoffe eine ähnliche Absorptionscharakteristik aufweisen, Stickstoff jedoch sicherheitstechnisch unkritisch ist.

5.1.2 Betriebsbedingungen Wäscherversuchsstand

In Tabelle 5-2 sind tabellarisch die Betriebsbedingungen für den Wäscherversuchsstand zusammengefasst. In Abbildung 5-1: Druckstufen visualisiert.

	Druck	Temperatur
Absorber	5 bar _a	70 °C
Desorber	atmosphärisch	70 °C

TABELLE 5-2: BETRIEBSBEDINGUNGEN

⁹ Das entspricht einem Massenstrom von 0,096 [kg/h].

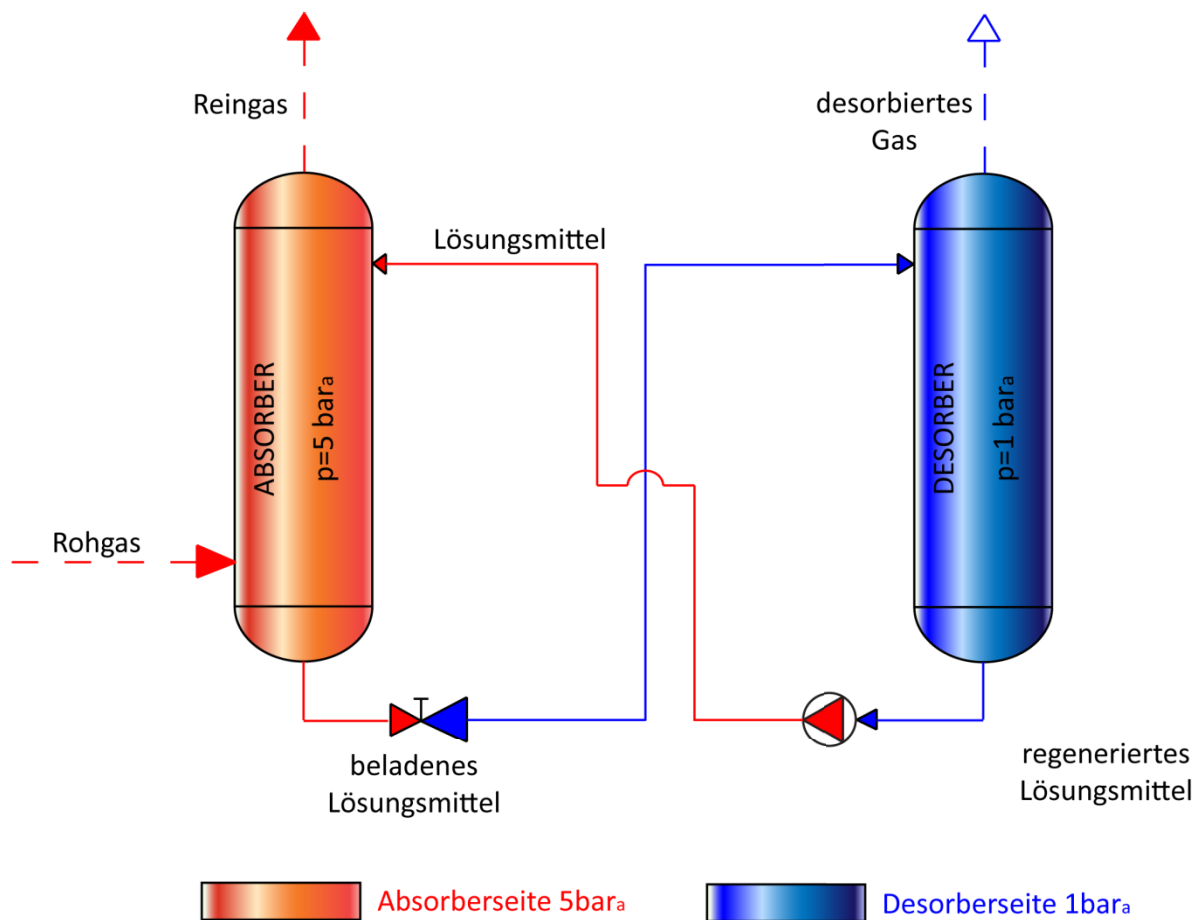


ABBILDUNG 5-1: DRUCKSTUFEN

5.1.3 Waschlösungen

Folgende Solvent wurden verwendet:

- Reinstoff **Wasser**
- Mischung **MEA/H₂O** ($c_{\text{MEA}} = 3 \text{ mol/l}$)
- Mischung **K₂CO₃/ H₂O** (30 gew% K₂CO₃)

Der Solventdurchfluss wurde in folgenden Stufen variiert.

- 0,3 Liter/min
- 0,5 Liter/min
- 0,7 Liter/min
- 1,0 Liter/min
- 1,25 Liter/min

6 Aufbau der Versuchsanlage

Die Versuchsanlage besteht aus drei Teilen bzw. Apparaturen siehe Abbildung 6-1.

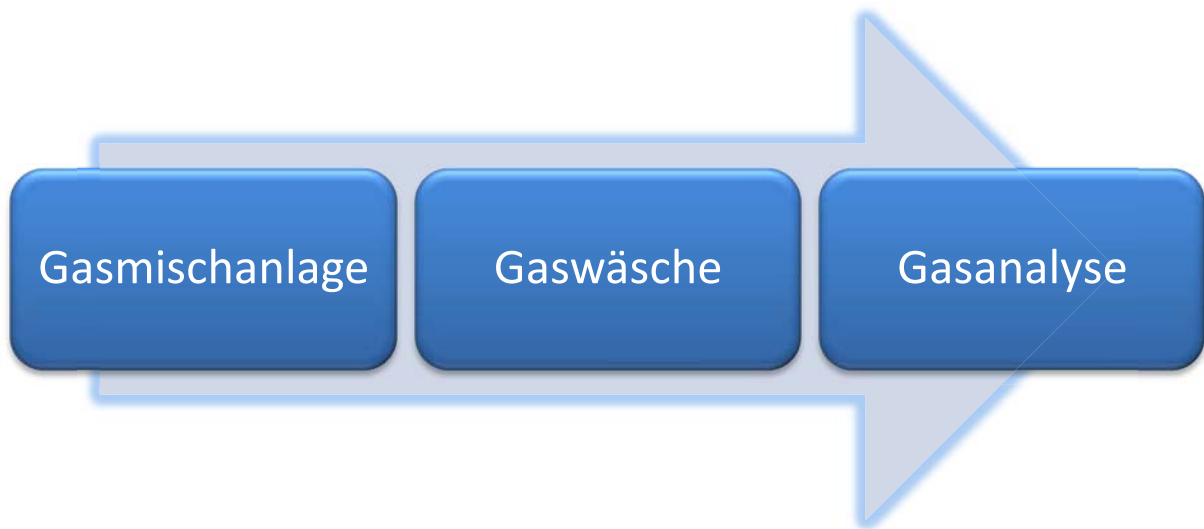


ABBILDUNG 6-1: TEILE DER VERSUCHSANLAGE

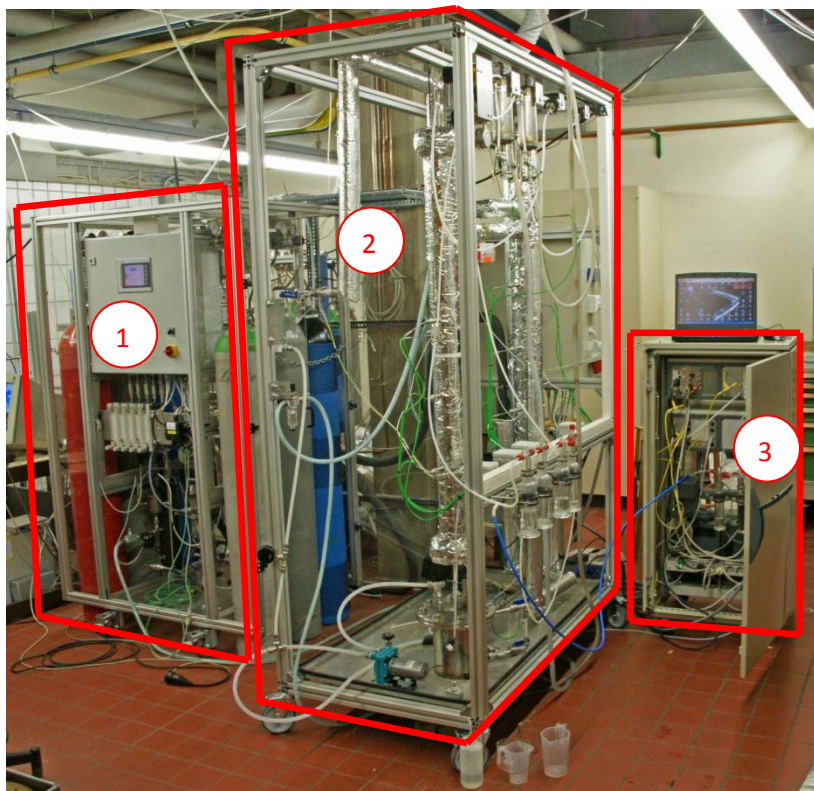


ABBILDUNG 6-2: VERSUCHSANORDNUNG

- 1..... Gasmischanlage
- 2..... Wäscherversuchsstand
- 3..... Gasanalysator

6.1 Gasmischanlage

Den ersten Abschnitt bildet die mobile Gasregelstrecke (Steuerung über autonome SPS B&R®) und den dazu gehörigen Befeuchter (Abbildung 6-4). Damit kann aus den einzelnen Gaskomponenten (CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , N_2 , H_2O) ein Synthesegas gemischt werden.

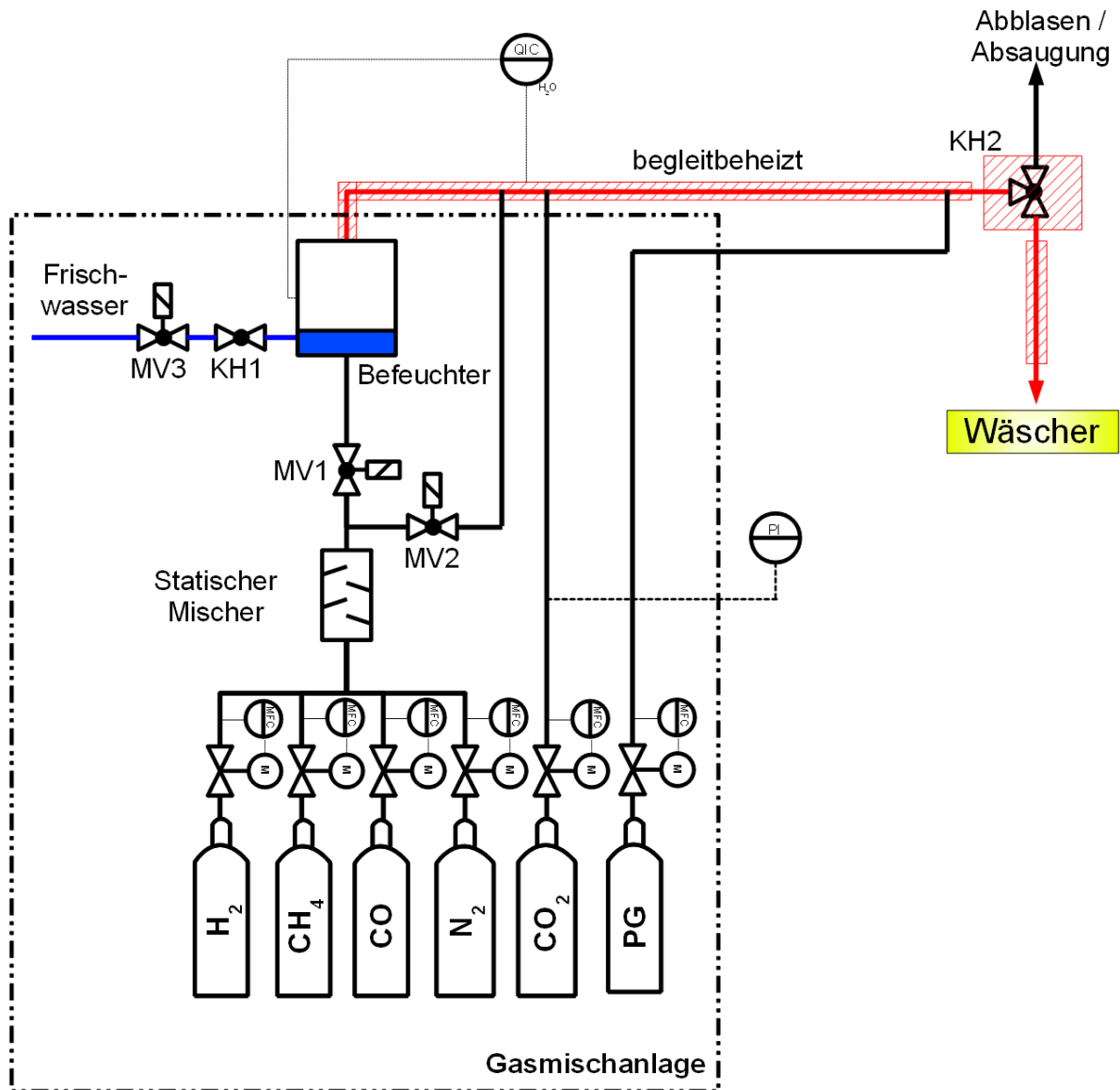


ABBILDUNG 6-3: „R+I“ GASMISCHANLAGE

[vgl. (Irschara, 2009)]

Durch die Mass-Flow-Controller (MFC) kann die gewünschte Gasmischung aus H_2 , CH_4 , CO und N_2 eingestellt werden. Über die Magnetventile MV1 und MV2 kann der Befeuchter durchströmt oder umgangen werden. Durch das Öffnen des Magnetventils (MV1) und gleichzeitigem Schließen des Magnetventils (MV2) strömt das Gasgemisch durch den Befeuchter. Im Befeuchter kann der Gasstrom bei Temperaturen zwischen 20°C und 90°C mit

deionisiertem Wasser beladen werden. Die Feuchte wird an einem Feuchtesensor (QVC) gemessen. Die Regelung der gewünschten Feuchte erfolgt automatisch durch die SPS. Ein im Befeuchter eingebauter Füllstandsmesser gewährleistet den konstanten Flüssigkeitsstand. Eine Begleitheizung (siehe rote Schraffur in der Abbildung 6-3) hält das Gasgemisch auf 120°C und verhindert eventuelle Kondensation bei feuchtebeladenen Gasgemischen.



ABBILDUNG 6-4: DETAILANSICHT VOM BEFEUCHTER

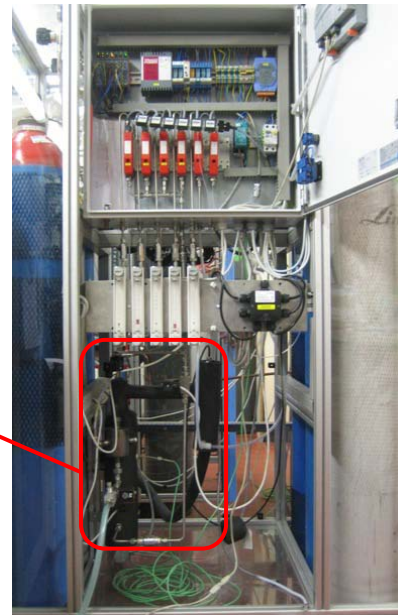


ABBILDUNG 6-5: GASMISCHANLAGE MIT BEFEUCHTER

[vgl. (Irschara, 2009)]

Für die Versuche am Wäscherversuchsstand wird das Gasgemisch laut Tabelle 5-1 hergestellt. Da es sich um ein trockenes (H_2O freies) Gas handelt wird der Befeuchter umgangen. Über die SPS werden Volumenströme von 0,5 [l_n/min] CO_2 und 0,5 [l_n/min] N_2 eingestellt. Die Begleitbeheizung wird zur Gasvorwärmung aktiviert. Das entstehende Gasgemisch (ca. 0,1 kg/h) wird in den Wäscherversuchsstand geführt.

6.2 Wäscherversuchsstand

6.2.1 Rohrleitungs- und Instrumentierungs Schema (R+I)

Im „R+I“ sind die Apparate, die Leitungen und die Sensorik (Druckmessung, Qualitätsmessung, Temperaturmessung) eingezeichnet und mit Beschriftungen versehen (siehe Abbildung 6-8). In Abbildung 6-6 ist der Weg der Waschflüssigkeit und in Abbildung 6-7 der Weg des Produkt- bzw. Abfallgases durch den Versuchswäscher visualisiert.

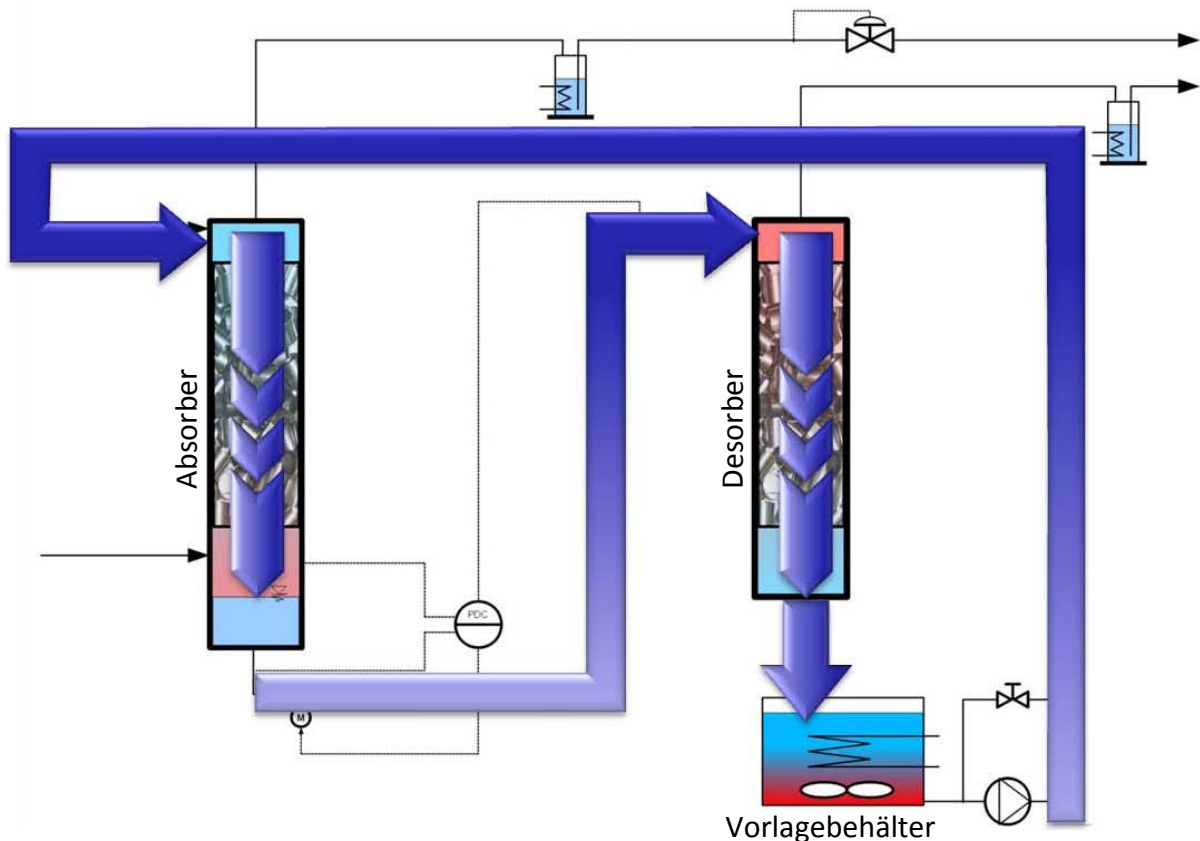


ABBILDUNG 6-6: SOLVENTWEG

Die linke Kolonne stellt den Absorber und die rechte den Desorber dar. Der Behälter unter dem Desorber wird als Vorlagebehälter bezeichnet. Die Pumpe fördert aus dem Vorlagebehälter die regenerierte Waschflüssigkeit in den Absorber in dem 5 bar_a herrschen. Dort kommt es zum Phasenkontakt mit dem zu reinigenden Gas. Das beladene Solvent sammelt sich im Sumpf und wird aus diesem mittels eines motorbetätigten Stellventils entspannt. Bei der Entspannung von 5 auf 1 bar_a desorbiert das CO₂ bereits und es entsteht eine Zwei-Phasen-Strömung. Dieser Strom tritt in den Desorber ein und es erfolgt eine weitere Desorption bzw. Regeneration vom Lösungsmittel. Das regenerierte Lösungsmittel sammelt sich im Vorlagebehälter von wo es wieder auf den Absorberdruck gepumpt wird.

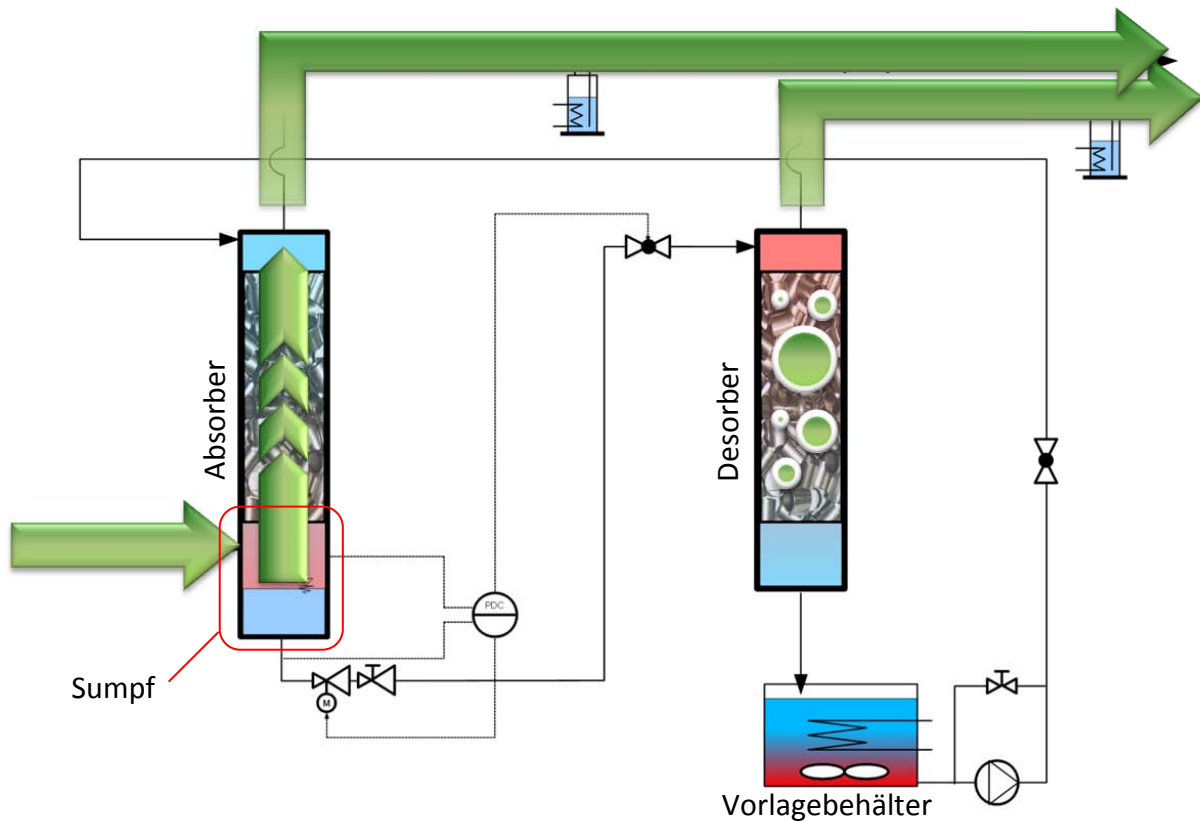


ABBILDUNG 6-7: GASWEG

Das zu reinigende Gas tritt oberhalb des Sumpfes ein und bewegt sich in Richtung Kopf der Kolonne. In dieser Zeit des Phasenkontaktes wird CO_2 im Lösungsmittel absorbiert. Das gereinigte CO_2 arme Gas tritt am Absorberkopf aus. Das CO_2 welches sich im Lösungsmittel und somit im Sumpf der Absorberkolonne befindet, bleibt bis zur Druckentspannung über das Ventil im Lösungsmittel gebunden. Über die Entspannung wird dann das CO_2 desorbiert und das Lösungsmittel so regeneriert. Das CO_2 reiche Gas tritt dann über den Desorberkopf aus.

Im „R+I“ Abbildung 6-8 ist zu erkennen, dass im Absorber mit (I008, I009, I010) wie im Desorber mit (I003, I004, I005) die Temperaturprofile in der Füllkörperschüttung aufgezeichnet wurden. Die mit roter Schraffur umgebenen Anlagenteile sind begleitbeheizt. Sämtliche Sensorik ist mit der Benennung (Ixxx) versehen wobei sich eine Beschreibung in der „Reporting Liste“ im Anhang unter Kapitel 12.5 finden lässt.

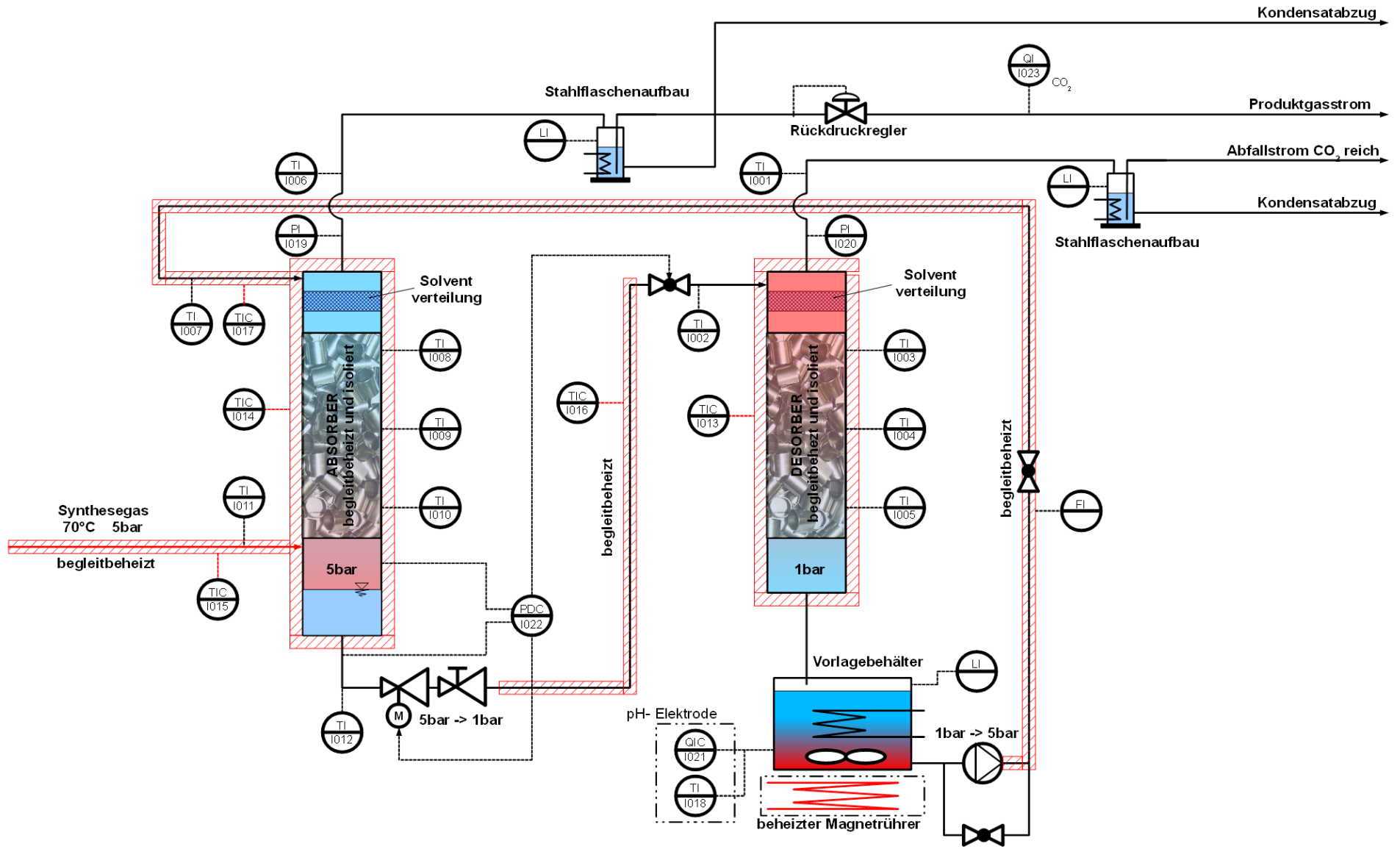


ABBILDUNG 6-8: „R+I“ WÄSCHERVERSUCHSSTAND

6.2.2 Komponenten

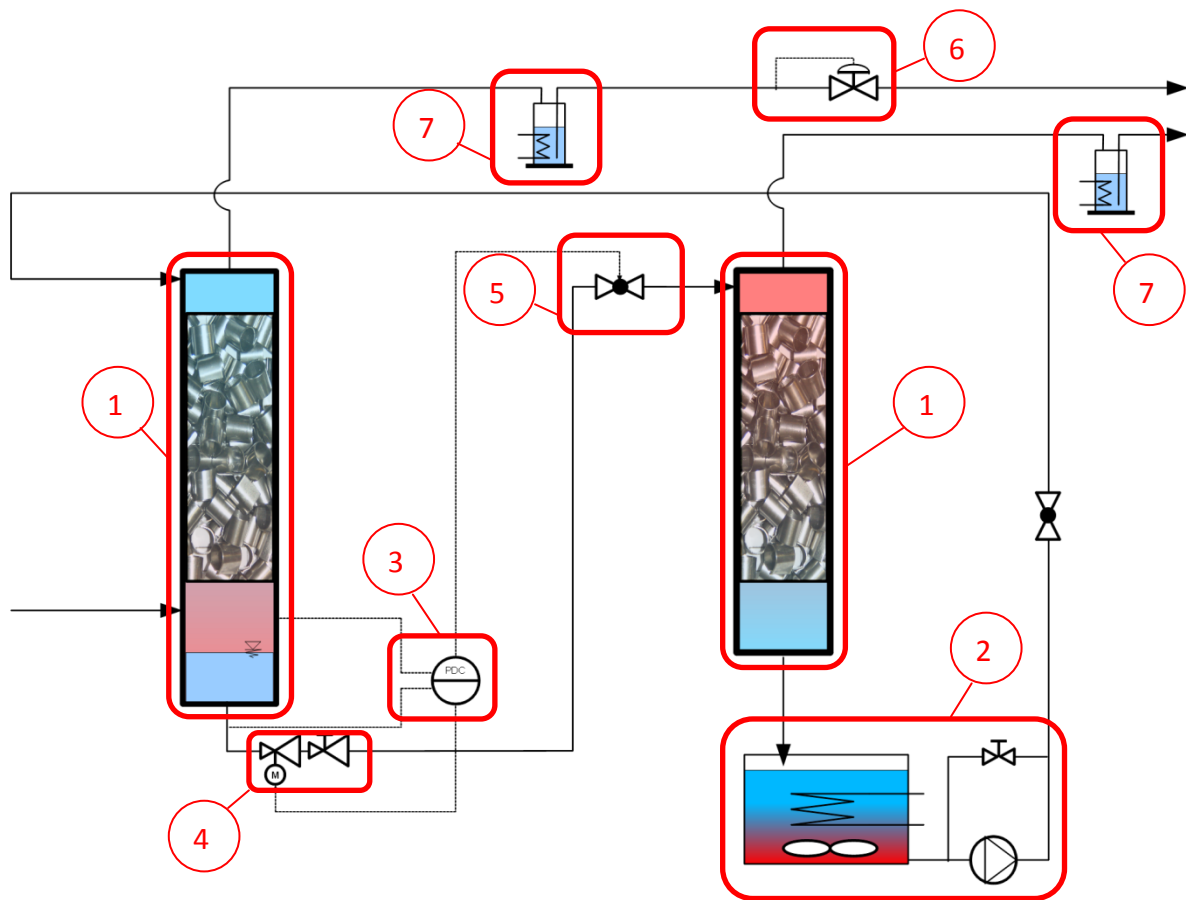


ABBILDUNG 6-9: „R+I“ WÄSCHERVERSUCHSSTAND VEREINFACHT

6.2.2.1 Kolonnen

Die Kolonnen sind Rohre mit Innendurchmesser von 38,4 mm auf die beidseitig ein Vorschweißflansch aufgeschweißt wurde. Die Länge der Kolonnen mit den Vorschweißflanschen beträgt 1,4 Meter. In beiden Kolonnen, Absorber und Desorber, befindet sich eine regellose Füllkörperschüttung mit der Höhe von 1m.

Es standen zwei verschiedene Füllkörper (Tabelle 6-1) zur Verfügung. Es wurden die Füllkörper FK 002 gewählt da wegen der großen Wandstärke des FK 001 ein schlechteres Flutverhalten erwartet wurde.


Benennung	FK 001	FK 002
Form und Struktur		
Material	Keramik	Metall
Abmessung	Ø5 x 5 x 1mm	Ø6 x 6 x 0,3mm

TABELLE 6-1: VERWENDETE FÜLLKÖRPER

Um die Schüttung im Kolonnenrohr zu halten wurde in das Rohr ein Einsatz eingeschweißt und ein Gitter eingelegt (Abbildung 6-11). Unterschiede zwischen Absorber und Desorber gibt es lediglich in der Position der Halteinrichtung und den eingeschweißten Rohrstopfen.

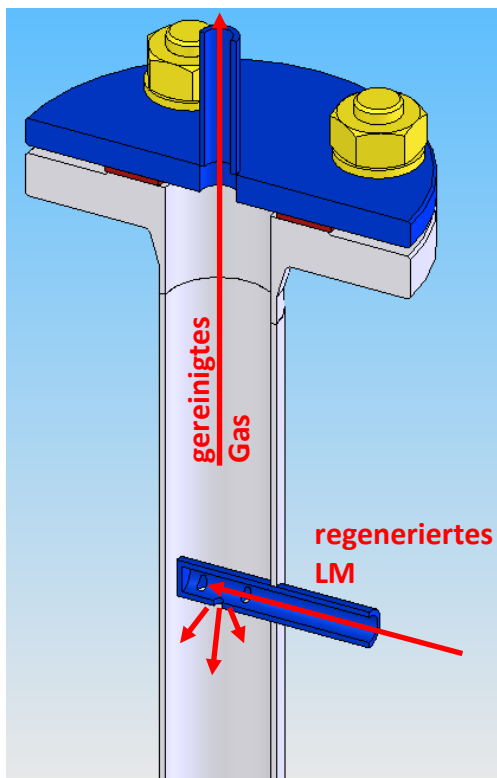


ABBILDUNG 6-10: ABSORBERKOPF

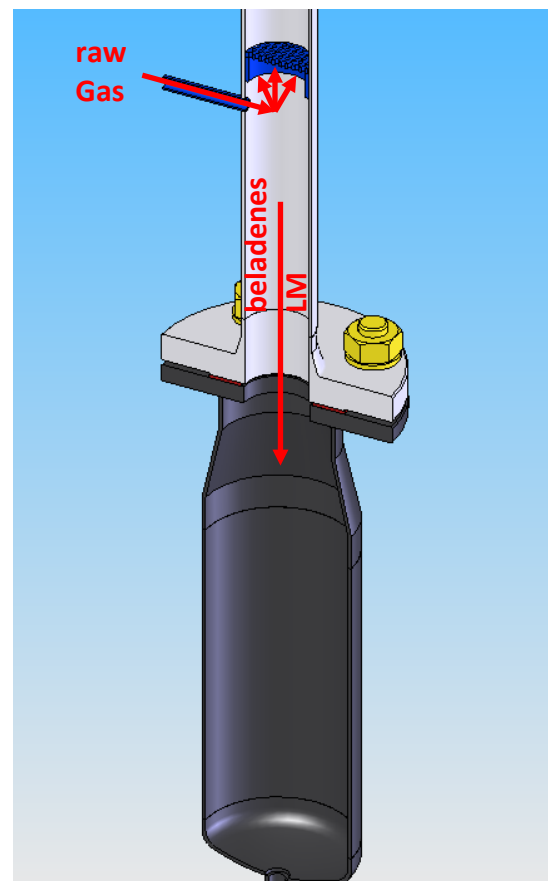


ABBILDUNG 6-11: ABSORBERSUMPF

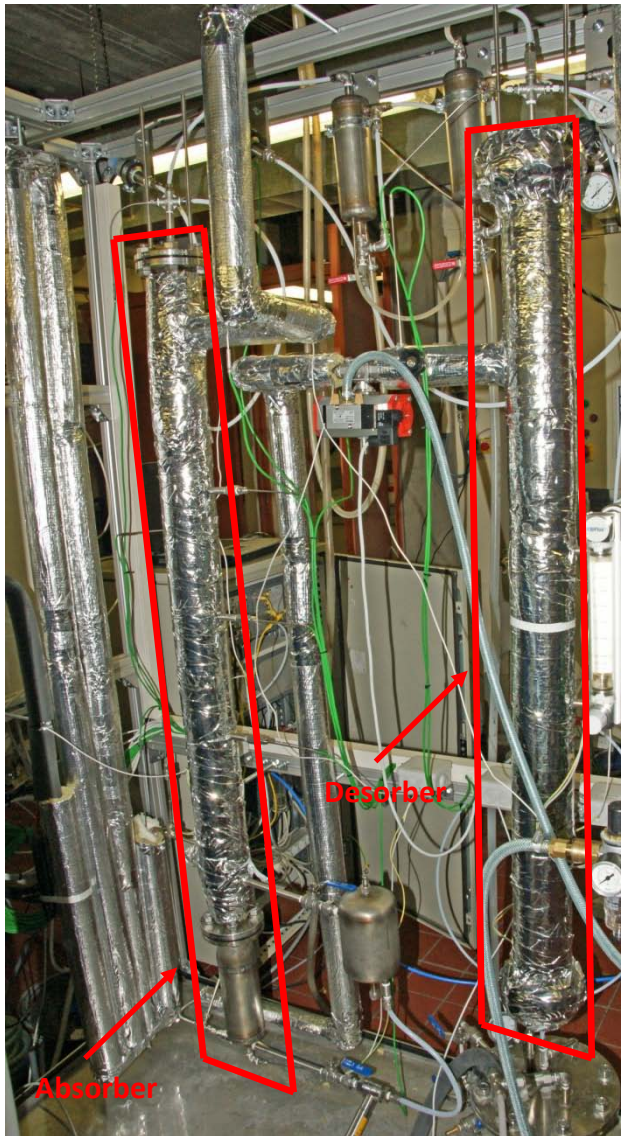


ABBILDUNG 6-13: ABSORBER, DESORBER

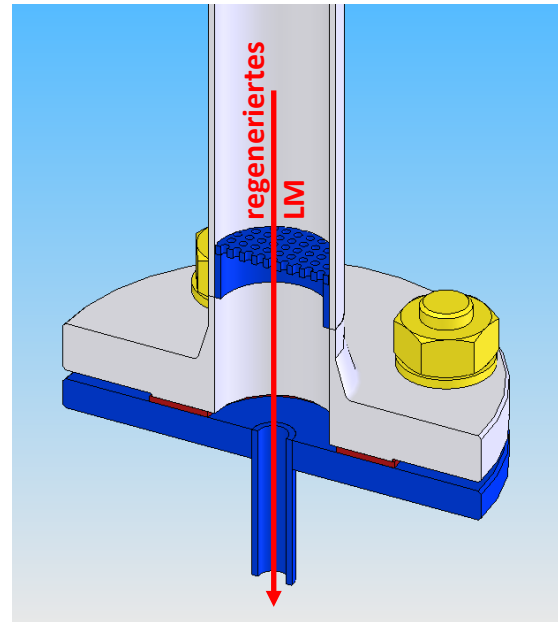


ABBILDUNG 6-12: DESORBER

In Abbildung 6-13 ist links der Absorber mit Sumpf zu sehen, rechts der Desorber. Der Desorber ist ohne Sumpf ausgeführt, denn das regenerierte Waschmedium fließt direkt aus dem Desorber in den Vorlagebehälter.

6.2.2.2 Vorlagebehälter mit Pumpengruppe

Der Vorlagebehälter wurde aus Edelstahl gefertigt um der Korrosivität der Waschmedien entgegen zu wirken. Durch die druckbeständige Bauweise wäre es, für zukünftige Versuche, auch möglich die Desorberseite unter Druck zu betreiben.

Am Vorlagebehälter befinden sich drei Rohrstutzen (Abbildung 6-14), der rechte als Saugstutzen für die Pumpe (mit Filter) der mittlere als Einlauf für den Desorber und am linken Rohrstutzen ist ein Manometer und ein Sicherheitsventil angebracht. Zusätzlich sind eine optische Füllstandsanzeige sowie eine Einführung für eine PH-Messelektrode und eine Tem-

peraturmesssonde vorgesehen. Im Inneren des Behälters ist eine Rohrwendel (Abbildung 6-15) installiert um die Vorlage entweder heizen oder kühlen zu können.

In Abbildung 6-14 ist im rechten Bildbereich eine vierfach wirkende Membranpumpe zu sehen. Der Volumenstrom wird über eine Bypassschaltung eingestellt und an einem Rotameter auf der Druckseite nach der Pumpe abgelesen.

Die Pumpe fördert das Waschmedium auf 5 bar_a in den Absorber. Der Durchfluss wird manuell eingestellt (geregelt).

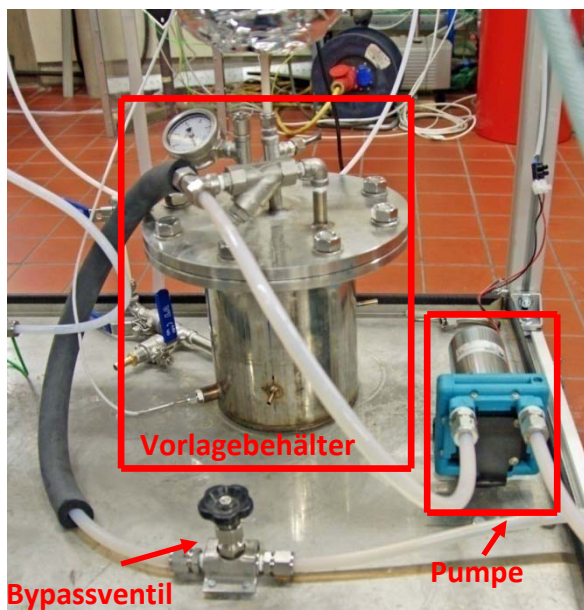


ABBILDUNG 6-14: VORLAGE UND PUMPENGRUPPE

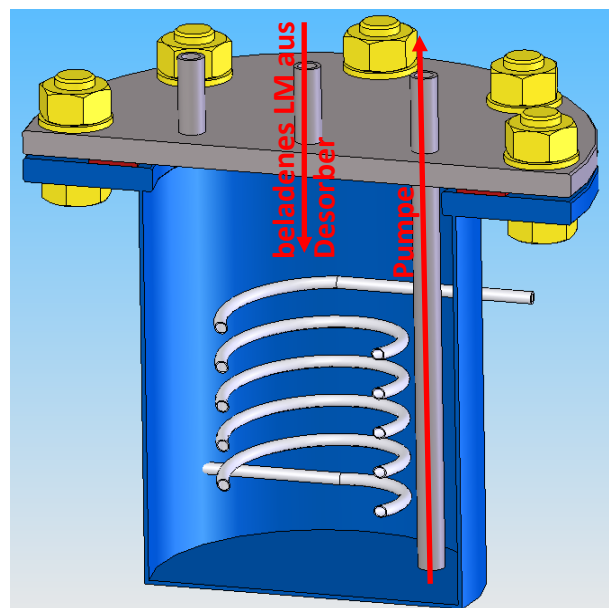


ABBILDUNG 6-15: VORLAGEBEHÄLTER

6.2.2.3 Differenzdrucksensor am Sumpf

Der Differenzdrucksensor ist an der Sumpfunterseite und in der Nähe des Gaseintritts an der Absorberkolonne angeschlossen. Über den Differenzdruck wird der Füllstand im Absorbersumpf gemessen, welche als Eingangsgröße für die Füllstandsregelung im Sumpf dient. Über diesen Füllstand wird einerseits das Motorventil für die Entspannung sowie das druckluftbetätigte Ventil für eine etwaige Notabschaltung geregelt.

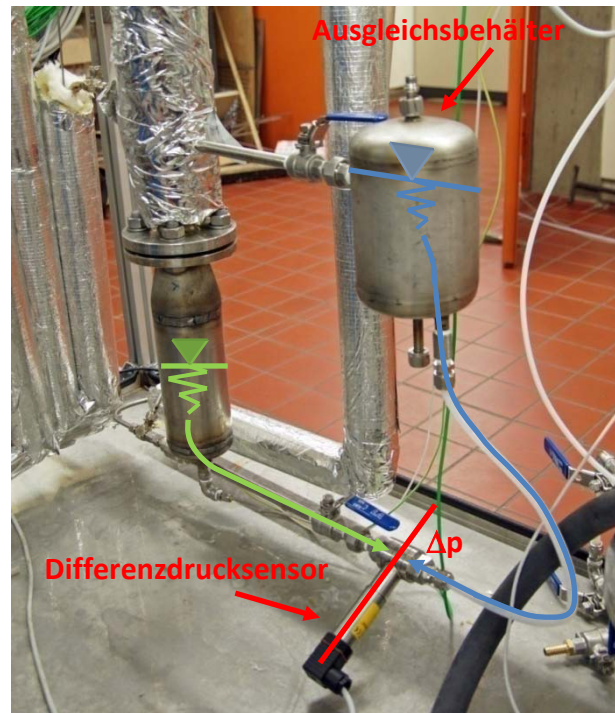


ABBILDUNG 6-16: DIFFERENZDRUCKMESSUNG

6.2.2.4 Entspannungsventile

Für die Entspannung von 5 auf 1 bar_a wird ein Motorventil eingesetzt. Um die Regelcharakteristik des Motorventils zu verbessern wurde ein manuell betätigbares Drosselventil nachgeschaltet. Die Regelgröße für das Entspannungsmotorventil ist der Sumpffüllstand der als Sollwert am „Touch Screen“ der SPS festgelegt werden kann.

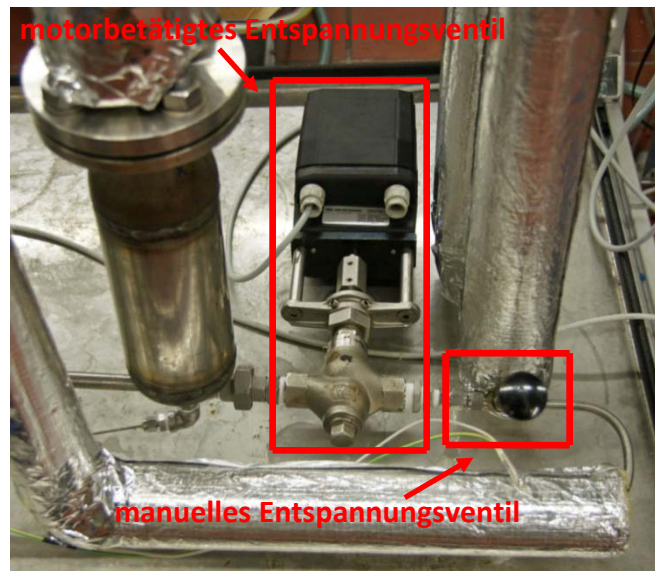


ABBILDUNG 6-17: ENTSPANNUNGSVENTILE

6.2.2.5 Druckluftbetätigtes Ventil

Dieses Ventil wurde zuerst für eine Zweipunktregelung der Anlage (für einen Betrieb ohne kontinuierlich arbeitendes Motorventil) konzipiert. Dieses druckluftbetätigte Ventil befindet sich direkt vor dem Waschflüssigkeitseinlauf des Desorbers. Über eine Schalthysterese (zwischen vollkommen offen und vollkommen geschlossen) kann der Füllstand im Sumpf zwischen einem Minimum und einem Maximum gehalten werden. Da die Anlage nun mit einem kontinuierlichen Entspannungs- Motor- Ventil ausgerüstet ist erfüllt das druckluftbetätigte Ventil lediglich die Sicherheitsabschaltung. Falls aus irgendwelchen Gründen der Füllstand im Sumpf unter einen minimalen Wert fällt schließt dieses Ventil um das direkte Durchschießen von Gas aus dem mit 5 bar_a beaufschlagten Absorber in den Desorber zu verhindern.



ABBILDUNG 6-18: DRUCKLUFTBETÄTIGTES VENTIL

6.2.2.6 Rückdruckregler

Der Rückdruckregler dient als Druckhaltesystem im Absorber. Der mechanische Regler arbeitet autonom und hat aufgrund der geringen Gasmenge eine sehr schlechte Regelcharakteristik, was durch manuelles Nachstellen korrigiert werden muss.

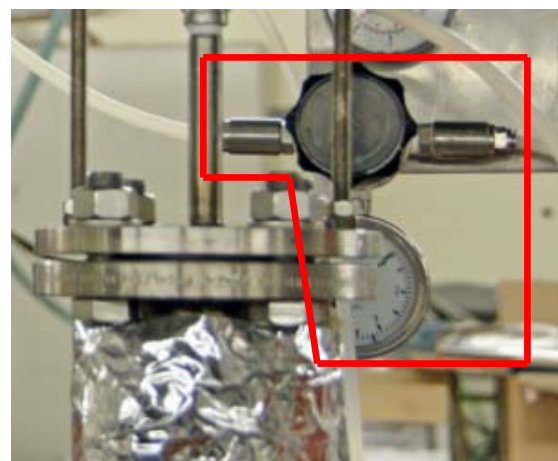


ABBILDUNG 6-19: RÜCKDRUCKREGLER

6.2.2.7 Kühlfallen

Um etwaige Feuchte aus Produktgas bzw. Abfallgas entfernen zu können wurde eine Waschflaschenkonstruktion die als Kühlfalle dient verwendet. Im Inneren dieser Kühlfallen befinden sich Rohrwendel die von Kühlwasser durchströmt werden. An der Wendel kann dann Feuchte aus den Gasen kondensieren.

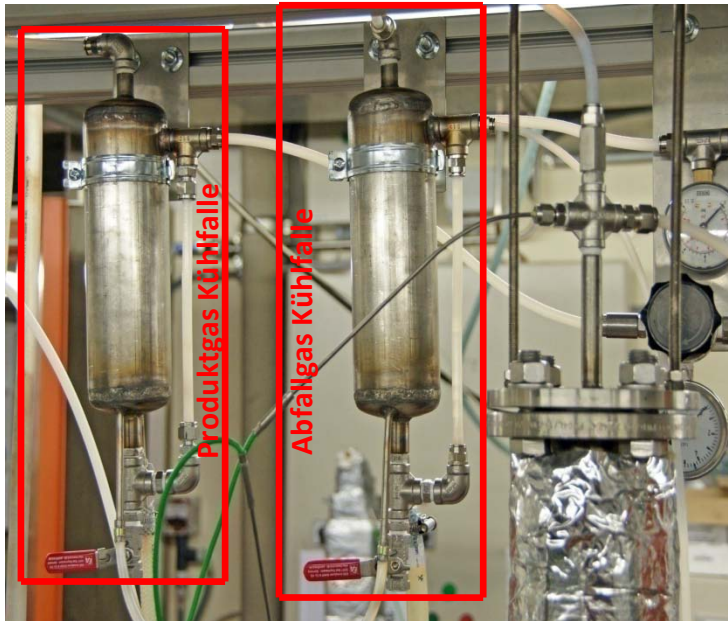


ABBILDUNG 6-20: KÜHLFALLEN FÜR PRODUKT- UND ABFALLGAS

Durch das Rohr im oberen Klöpperboden tritt das zu kühlende Gas ein und bewegt sich dann entlang der Kühlwendel bis zum Stutzen rechts oben (Abbildung 6-21). Der Stutzen im unteren Klöpperboden dient lediglich zur Kondensatableitung.

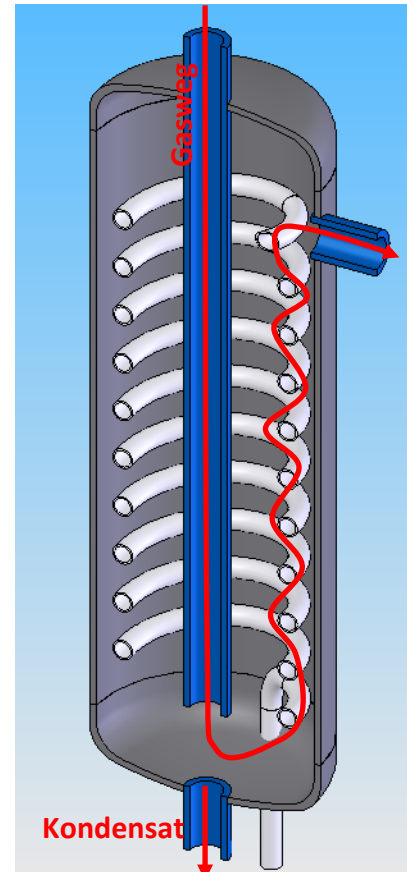


ABBILDUNG 6-21: KÜHLFALLE

6.2.2.8 Begleitheizungen

Es wurden sämtliche Leitungen sowie die Absorber- und Desorberkolonne mit Begleitheizungen versehen um in der Betriebsweise in zukünftigen Versuchen so flexibel wie möglich agieren zu können. In unserem Fall wird die gesamte Versuchsanlage isotherm mit 70°C betrieben was über PID- Regler mit der SPS verwirklicht wurde.

6.2.2.9 SPS und Visualisierung

Die SPS (Speicherprogrammierbare Steuerung) der Firma B&R® (Abbildung 6-23) übernimmt alle Regelaufgaben des Versuchswäschers. In zyklischen Programmen wurden die einzelnen Regler für Sumpffüllstand, Beheizung usw. sowie ein Schreiber realisiert. Es besteht jederzeit die Eingriffsmöglichkeit (ohne PC!) über das sogenannte „Power Panel“ siehe Abbildung 6-24. Dieses Panel ist mit einer „Touch Screen“ Funktion ausgestattet ist. Der gesamte Betrieb der Anlage kann über dieses Panel als auch über einen VNC-Client bedient werden.



ABBILDUNG 6-22: VISUALISIERUNG

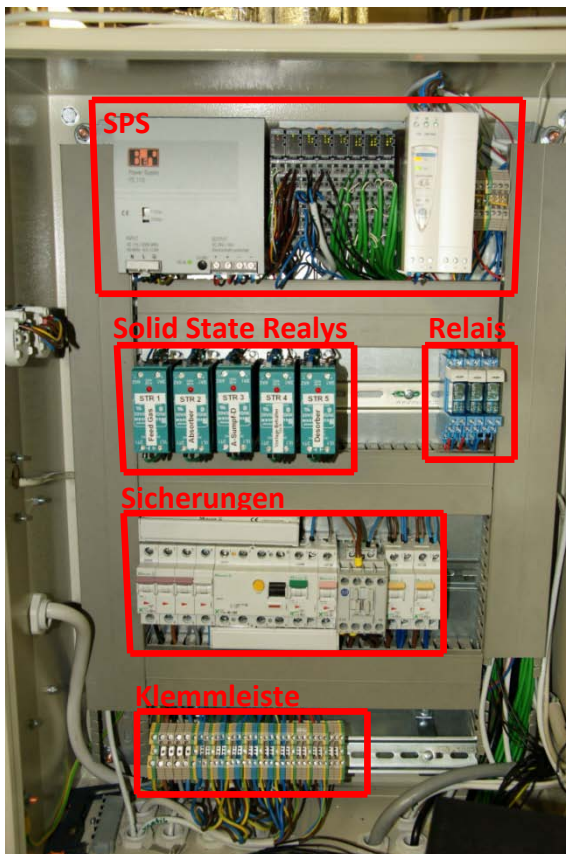


ABBILDUNG 6-23: SCHALTSCHRANK



ABBILDUNG 6-24: POWER PANEL

6.3 Gasanalyse

Den dritten Abschnitt des Versuchsaufbaus bildet die Gasanalyse. Diese wird mittels eines Gasanalysators („R+I“ siehe Abbildung 6-25) durchgeführt. Der Gasanalysator (GA) kann Volumenkonzentrationen verschiedener Gase (CO_2 bis 60 Vol%) in Gasströmen detektieren.

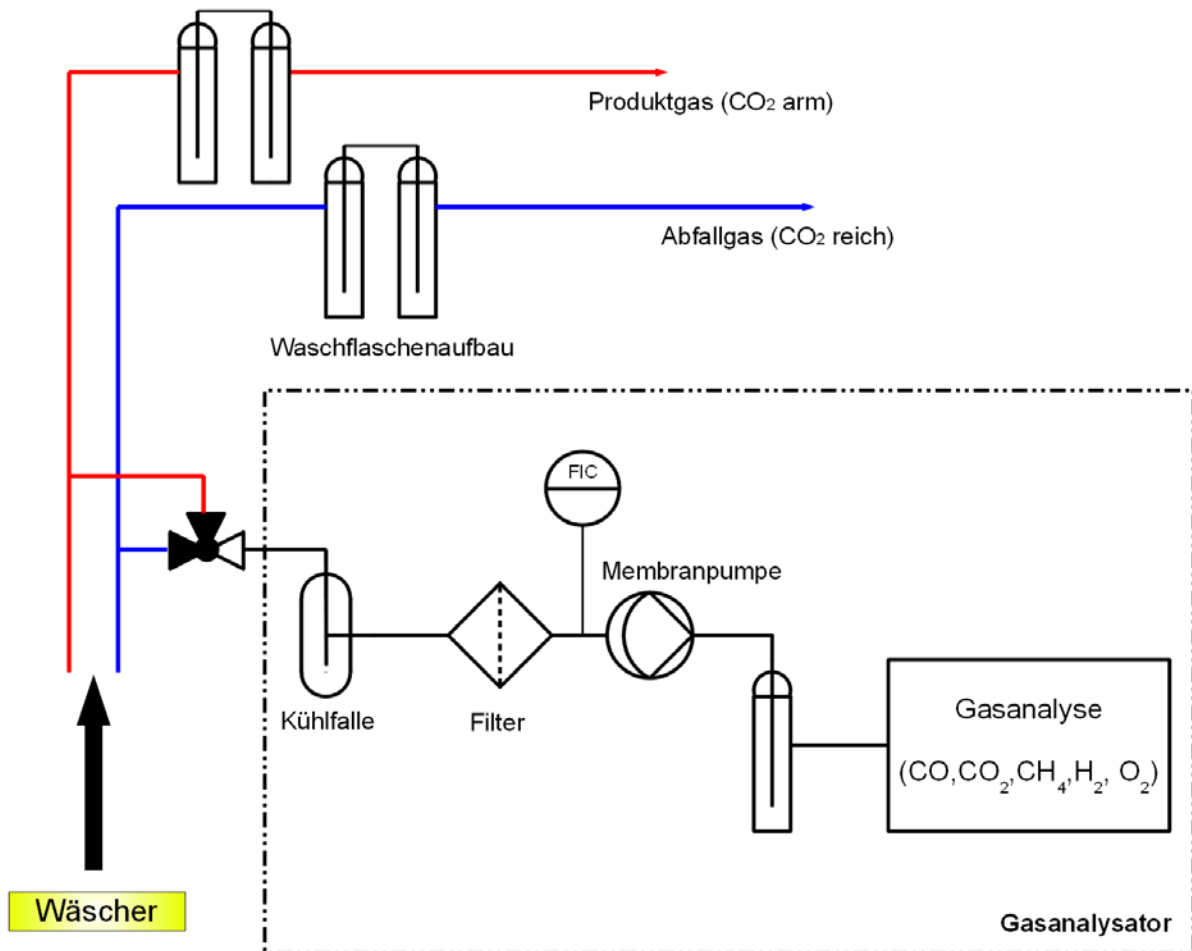


ABBILDUNG 6-25: „R+I“ GASANALYSE

[vgl. (Irschara, 2009)]

Mit dem Gasanalysator wird für diese Messaufgabe nur CO_2 gemessen und N_2 als Rest definiert. Das Produktgas besteht hauptsächlich aus N_2 und Resten an CO_2 , das Desorbergas fast ausschließlich aus CO_2 . Aufbau und Funktion sind im Kapitel 6.4.5 genau beschrieben. Die Volumenströme des Produktgases und des Abfallgases wurden mit dem Seifenblasenzähler „Gilibrator 2®“ (siehe Kapitel 6.4.4) kalibriert.

6.4 Verwendete Messinstrumente

6.4.1 Temperaturmessung

Für die Temperaturmessung werden Thermoelemente (Typ K)¹⁰ (Abbildung 6-26) eingesetzt die eine Thermospannung liefern sowie ein Pt 100 Widerstandstemperatursensor (Abbildung 6-27) im Vorlagebehälter der über den pH Wert Messumformer – WTW® pH 296 ein Stromsignal (4...20mA) liefert. Die Messsignale wurden in die SPS geführt und visualisiert.



ABBILDUNG 6-26: THERMOELEMENT



ABBILDUNG 6-27: PT 100

6.4.2 Druckmessung / Füllstandsregelung

Für die Ermittlung der Drücke in Absorber und Desorber werden Absolutdrucksensoren (Abbildung 6-28) verwendet. Der Flüssigkeitsspiegel im Absorbersumpf wird über einen Differenzdrucksensor Abbildung 6-29 (Messbereich 0...200mbar) geregelt siehe Kapitel 6.2.2.3.



ABBILDUNG 6-28: ABSOLUTDRUCKSENSOR

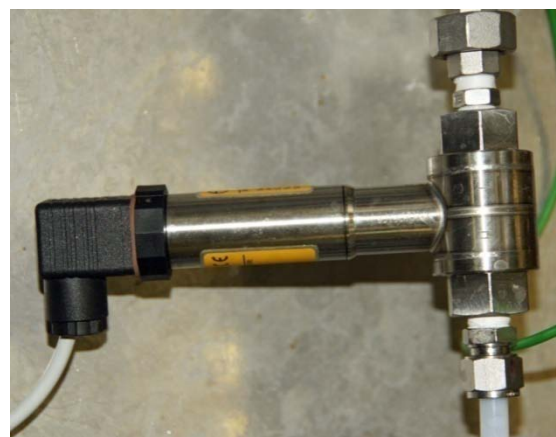


ABBILDUNG 6-29: DIFFERENZDRUCKSENSOR

¹⁰ Material Thermopaar NiCr-Ni.

6.4.3 pH- Messung

6.4.3.1 Messumformer

Im Vorlagebehälter soll der pH- Wert gemessen werden um den Waschfortschritt beurteilen zu können. Da der pH- Wert stark von der Temperatur abhängig ist, ist die Temperaturkompensation unumgänglich. Die Messsonde (Kapitel 6.4.3.2) ist an den Messumformer „WTW® pH 296“- als analoges Signal angeschlossen. Die Temperatur im Vorlagebehälter wird mit einem Widerstandstemperturfühler Pt 100 gemessen und an den Messumformer angeschlossen. Der Messumformer berechnet intern die Temperaturkompensation und gibt den pH- Wert sowie die Temperatur als Stromsignal aus. Diese werden dann von der SPS aufgezeichnet.



ABBILDUNG 6-30: MESSUMFORMER DISPLAY



ABBILDUNG 6-31: MESSUMFORMER „pH- 296“

6.4.3.2 pH- Messsonde

Diese pH- Messsonde (Abbildung 6-32) hat einen Messbereich von pH 0 bis 14 bei Temperaturen von 0 bis 100°C. Sie besitzt einen festen Polymerelektrolyten und damit kein Diaphragma, dass bei kritischen Medien wie Suspensionen oder Abwässern kontaminiert werden kann. Diese Messsonde ist sehr robust und chemisch beständig.



ABBILDUNG 6-32: METTLER TOLEDO „INLAB EXPERT“



ABBILDUNG 6-33: PH- MESSSONDEN EINFÜHRUNG

6.4.4 Durchflussmessung

Zur Kalibrierung der Gasvolumenströme am Absorberkopf (Produktgas CO_2 arm) und am Desorberkopf (Abfallgas CO_2 reich) wurde der Seifenblasenzähler „Gilibrator 2®“ verwendet. Der Seifenblasenzähler zeigt die Durchflussrate unter Betriebsbedingungen an und zeichnet sich durch eine hohe Messgenauigkeit aus. Beim elektronischen Seifenblasenzähler „Gilibrator 2®“ wird in einem Messrohr mit einem definierten Volumen eine Seifenblase erzeugt. Das Durchlaufen der Blase wird fotoelektrisch registriert, die dazu benötigte Zeit gemessen, vom Mikroprozessor der Durchfluss errechnet und auf einem LCD-Display angezeigt.

[vgl. (Fa. Lauper, 2009)]



ABBILDUNG 6-34: GILIBRATOR 2



ABBILDUNG 6-35: GILIBRATOR 2 DISPLAY

6.4.5 Gasanalysator (GA)

Die Gaszusammensetzungen des Produkt- und Abfallgases wurden im Gasanalysator (GA) durchgeführt. Der modular aufgebaute Gasanalysator der Firma ABB® (Abbildung 6-36) besteht aus der Messgaspumpe, der Kühlfalle, den Analysator-Modulen (CALDOS 17, URAS 14) und einer Zentralen Prozessoreinheit (CPU).

URAS 14:

Das Messmodul URAS 14 dient zur Detektion von CO, CO₂ und CH₄. Das dabei verwendete Verfahren nennt sich NDIR (nicht dispersive Infrarot Absorption) und beruht auf der Resonanzabsorption gasspezifischer Schwingungsrotationsbanden heteroatomiger Gase im mittleren Infrarot Spektralbereich zwischen 2µm und 12µm. Durch die Befüllung des Strahlungsempfängers kann die selektive Messung der unterschiedlichen Komponenten erfolgen.



ABBILDUNG 6-36: GASANALYSATOR (GA)

Der Zusammenhang zwischen Strahlungsabsorption und Messgaskonzentration ist durch die LAMBERT – BEER Beziehung gegeben:

$$I_1 = I_0 \cdot e^{-\varepsilon(\lambda) \cdot \rho \cdot L} \quad \text{Gl. 6-1}$$

wobei

I_1	Intensität [W/m ²]
I_0	Anfangsintensität [W/m ²]
L	Länge der Messküvette [m]
ρ	Dichte des Messgases [kg/m ³]
$\varepsilon(\lambda)$	von der Wellenlänge λ abhängige Extinktionskoeffizient [L/mol * cm]

Die Abbildung 6-37 zeigt den schematischen Aufbau des URAS 14. Dabei gelangt der Infrarotstrahl vom Strahler (1) durch eine Blende (2) und das Chopperrad (3) in die rohrförmige Messküvette (4). Die Messküvette durch einen Steg in eine Mess- und eine Vergleichsseite geteilt. Die Messung erfolgt durch einen Membrankondensator im Empfänger (6). Hierbei erzeugt das Chopperrad einen Druckeffekt, der von der Membran aufgefangen, verstärkt und in ein elektrisches Messsignal umgewandelt wird. Vor dem Empfänger befindet sich eine Kalibrierküvette (5) die zur internen Kalibrierung dient.

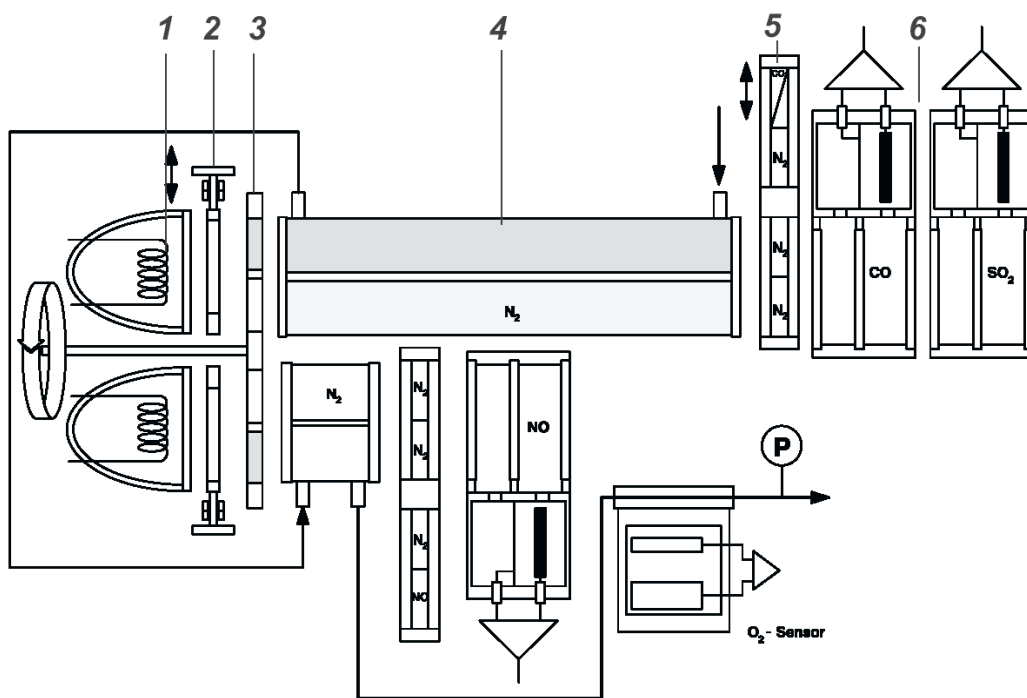


ABBILDUNG 6-37: SCHEMATISCHER AUFBAU URAS 14

[vgl. (Bamberger, 2006)]

CALDOS 17:

Das Wärmeleitfähigkeits-Analysatormodul CALDOS 17 dient zur Messung des Wasserstoffes, wobei sich das Modul die unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten von Gasen zu Nutze macht. Drei übereinander angeordnete Siliziumchips bilden zusammen die Analysechamber, die das Kernstück des Moduls bildet. Der mittlere Siliziumchip enthält eine Membran, auf die zwei durch elektrischen Strom beheizbare Dünnschichtwiderstände aufgebracht sind. Durch Diffusion gelangt das zu messende Gas in die Messkammern. Hierbei kommt das Messgas mit einem der Dünnschichtwiderstände in Berührung und entzieht diesem seine Wärme. Die dabei entstehende Temperaturdifferenz wird durch den elektrischen Strom ausgeglichen. Er ist ein Maß für die Konzentration der Messkomponente im Messgas.

Die im Gas noch enthaltenen Gase wie CO, CO₂ und CH₄, welche jeweils eine unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit besitzen, werden intern im Gasanalysator rechnerisch kompensiert. Mit dem CALDOS 17 kann auch der Sauerstoff gemessen werden. Dies geschieht durch den Sauerstoffsensor, der nach dem paramagnetischen Verfahren arbeitet.

[vgl. (Bamberger, 2006)]

6.5 Debugging

In diesem Kapitel möchte ich auf Probleme mit der Versuchsanlage und über die Lösungsansätze zur Beseitigung dieser eingehen. In ersten Vorversuchen trat am Absorber (zu diesem Zeitpunkt - optische Sumpffüllstandsanzeige, keine angeflanschte Sumpfergrößerung wie sie in Abbildung 6-11 zu sehen ist und manuelle Regelung der Entspannung) regelmäßig Fluten der Absorberkolonne auf. Die Ursachen für die schlechte Regelbarkeit und das Fluten waren die Füllkörper und der zu kleine Sumpf der Absorberkolonne. Die Füllkörper FK 001 wurden gegen FK 002 ausgetauscht (siehe Tabelle 6-1). Die Füllkörper FK 001 scheinen durch die große Wanddicke und den kleinen Durchmesser die Waschflüssigkeit ähnlich einer Kapillare zu halten was sich ungünstig auf die Flutcharakteristik auswirkte. Zur Verbesserung der Regelbarkeit wurde eine Sumpfergrößerung angeflanscht (Abbildung 6-11). Die optische Messung des Füllstandes im Sumpf wurde durch einen Differenzdruckmesser ersetzt was zum Vorteil hatte, dass die Regelung der Entspannung über ein Motorventil mit der SPS möglich wurde. Eine druckluftbetätigte Membranpumpe die die Waschflüssigkeit sehr unstehtig und pulsierend in den Absorber förderte wurde durch eine vierfach wirkende Membranpumpe mit nachgeschaltetem Dämpfer ersetzt. Das Resultat war ein stationärer Waschmittelvolumenstrom.

7 Versuchsdurchführung

7.1 Vorbereitende Arbeiten

- Zuerst ist der Vorlagebehälter (6.2.2.2) mit dem gewünschten Waschmedium zu füllen.
- Der Magnetrührer unter dem Vorlagebehälter wird eingeschaltet.
- Das Rückdruckventil (6.2.2.6) im Produktgasstrom sowie die Entspannungsventile (6.2.2.4) sind geschlossen. Der Sollwert für den Sumpffüllstand wird am „Touch Screen“ eingegeben.
- Der Kühlmittelzulauf (Wasser) für die Kühlfallen wird geöffnet.
- Dann wird die Gasmischanlage (6.1) in Betrieb genommen und der gewünschte Gasvolumenstrom in Normliter pro Minute (in unserem Fall 0,5 l/min N₂ und 0,5 l/min CO₂) an der SPS der Gasmischanlage eingestellt.
- Der Absorberdruck steigt stetig an bis er den Wert 5 bar_a erreicht. Um einen weiteren Druckanstieg zu verhindern wird nun das Rückdruckventil so eingestellt dass der Druck bei 5 bar_a stabil ist.
- Nun wird die Pumpe (6.2.2.2) in Betrieb genommen und das Waschmedium wird in den Absorber gefördert. Zugleich ist mit der Bypassschaltung und dem Flüssigkeitsrotameter ein konstanter Waschmittelvolumenstrom einzustellen. Es ist unbedingt darauf zu achten, dass der Druck auf der Druckseite 6 bar_a nicht übersteigt, denn dann würde die Pumpe Schaden nehmen. Der Druck am Ausgang der Pumpe kann an einem Manometer abgelesen werden.
- An dieser Stelle wird am „Touch Screen“ der Regler des Motor-Entspannungs-Ventils aktiviert das druckluftbetätigte Ventil (6.2.2.5) geöffnet und der Regler für die Notabschaltung des druckluftbetätigte Ventils aktiviert.
- Es folgt die Kontrolle und eventuelle Nachregulierung des Rückdruckventils und des Drucks am Pumpenausgang über die Bypassschaltung.
- Die Ansaugleitung des Gasanalysators (6.3) wird an den Produktgasaustritt des Wäscherversuchsstand angeschlossen
- Der Schreiber, der alle Werte aufzeichnet wird an der SPS aktiviert.
- Ist an dieser Stelle ein stationärer Betrieb gewährleistet wird der Regler für die Heizungen am „Touch Screen“ aktiviert und die Temperatursollwerte eingegeben.

- Man wartet bis sich die Temperaturen im gesamten Wäscherversuchsstand stabilisiert haben, der Zulauf des Waschmediums konstant ist und der Druck im Absorber stabil bleibt, sodass dann der Versuch beginnen kann.

7.2 Versuchsdurchführung

Beim Versuch ist darauf zu achten, dass die in Kapitel 7.1 definierten Parameter stabil gehalten wird. Das heißt es ist stets der Durchfluss des Waschmediums, der Druck am Ausgang der Pumpe, der Absorberdruck und der Sumpffüllstand stabil zu halten. Wenn notwendig ist auf Druckänderungen im Absorber mit dem Nachregeln des Rückdruckventils, auf eine Drucksteigerung am Pumpenausgang mit Nachregeln des Bypassventils oder des Flüssigkeitsrotameters und auf eine ungewollte Änderung des Sumpffüllstandes mit Nachregelung des manuellen Entspannungsventils zu reagieren.

Wird der Betriebspunkt stabil gehalten, pendelt sich in der Versuchszeit der CO₂ Gehalt in Vol% auf einen bestimmten Wert ein. Bleibt die CO₂ Konzentration nach einer gewissen Zeit, bei stationärer Betriebsweise konstant, ist der Versuch beendet.

Das Ergebnis ist eine CO₂ Konzentration im Produktgas bei einer bestimmten Gaszusammensetzung und einem Gasvolumenstrom bei einer bestimmten Waschmittelzusammensetzung und einem Waschmittelvolumenstrom.

7.2.1 Versuchsmatrix

Folgende Versuche wurden am Wäscherversuchsstand durchgeführt.

Sorbentien	Gasstrom [ln/min]		Waschflüssigkeitsdurchflüsse[l/min]			
	N ₂	CO ₂				
Wasser	0,5	0,5	0,5	0,7	1,0	1,25
K ₂ CO ₃ / Wasser	0,5	0,5	0,3	0,5	0,7	
K ₂ CO ₃ / Wasser	1,0	1,0	0,3			
K ₂ CO ₃ / Wasser	1,5	1,5	0,3			
MEA / Wasser	0,5	0,5	0,3	0,5		
MEA / Wasser	1,0	1,0	0,3			
MEA / Wasser	1,5	1,5	0,3			

TABELLE 7-1: VERSUCHSMATRIX

8 Versuchsergebnisse

Für die Versuche wurden der Gasstrom (siehe Tabelle 8-1 blauer Bereich) und der Waschflüssigkeitsstrom (siehe Tabelle 8-2 blauer Bereich) variiert.

	$V_{\text{norm_mix}}$ [ln/min]	V_n [ln/min]	m [kg/h]	m_{ges} [kg/h]	n [mol/h]	n_{ges} [mol/s]	x [mol%]	V_{Betrieb} [l/min]
N ₂	1,0	0,5	0,03749	0,09638	1,338	2,676	50	0,255
CO ₂		0,5	0,05889		1,338			
N ₂	2,0	1,0	0,07497	0,19275	2,676	5,353	50	0,509
CO ₂		1,0	0,11778		2,676			
N ₂	3,0	1,5	0,11246	0,28913	4,014	8,029	50	0,764
CO ₂		1,5	0,17667		4,014			

(Betriebsbedingungen 5bar, 70°C)

TABELLE 8-1: VARIERTE GASSTRÖME

	V_{betrieb} [l/min]	ρ_{Betrieb} [kg/m ³]	m [kg/h]
Wasser	0,5	977,34	29,32
Wasser	0,7		41,05
Wasser	1,0		58,64
Wasser	1,25		73,30
K ₂ CO ₃ /Wasser (30 gew%)	0,3	1275,48	22,96
K ₂ CO ₃ /Wasser (30 gew%)	0,5		38,26
K ₂ CO ₃ /Wasser (30 gew%)	0,7		53,57
MEA/Wasser (3 mol/l)	0,3	1080,75	19,45
MEA/Wasser (3 mol/l)	0,5		32,42

(Betriebsbedingungen 5bar, 70°C)

TABELLE 8-2: VARIERTE FLUIDSTRÖME

8.1 Auswertung

Exemplarisch wird hier anhand Abbildung 8-1 die Auswertung eines Betriebspunktes beschrieben. Es handelt sich hierbei um einen Betriebspunkt der mit Waschmedium MEA/Wasser (3mol/l), einem Gasvolumenstrom von 1 l/min (0,5 l/min N₂ und 0,5 l/min CO₂) und einem Solventstrom von 0,5 l/min gemessen wurde.

Das Diagramm wurde in zwei Phasen geteilt. Zum einen die Startphase (Einlaufzeit) in der das Rückdruckventil 6.2.2.6 so einzustellen ist, dass der Absorberbetriebsdruck möglichst konstant auf 5 bar_a gehalten werden kann. Zum anderen die Versuchsphase (Versuchszeit) in der bei möglichst konstantem Absorberdruck darauf gewartet wird, dass sich die Produktgasqualität auf einen konstanten Wert einschwingt – alle Parameter sind stationär.

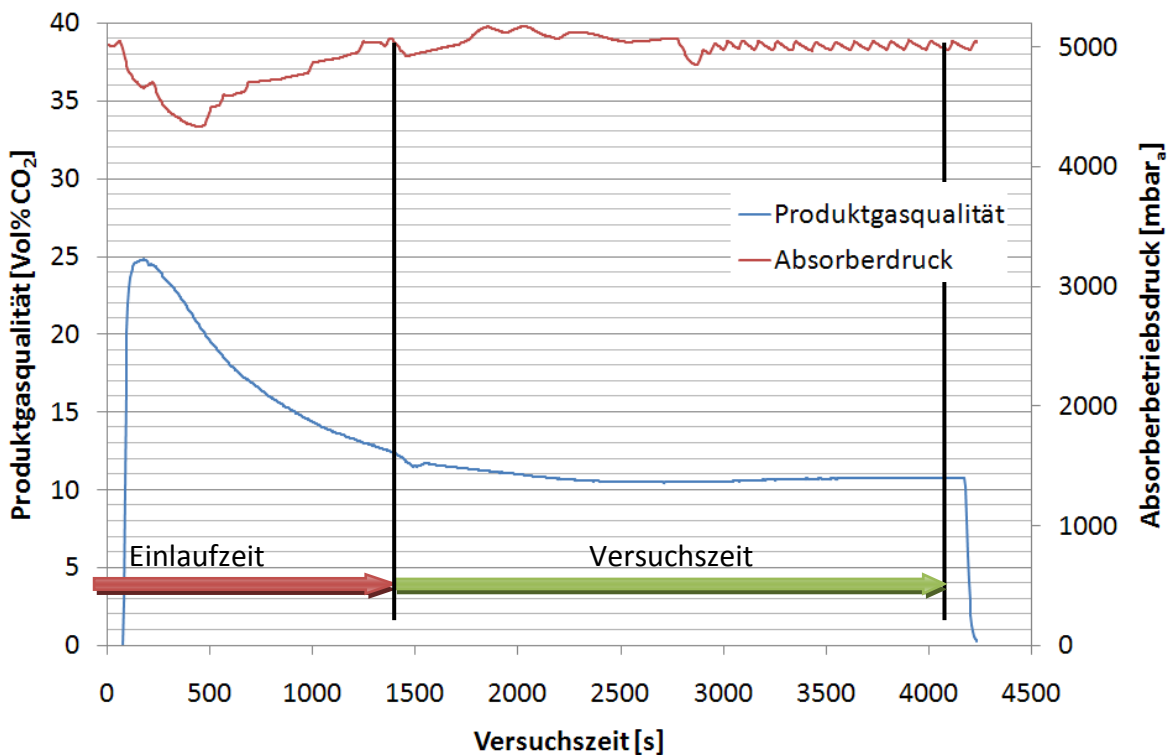


ABBILDUNG 8-1: BETRIEBSPUNKTAUSWERTUNG

Wie im Diagramm zu erkennen stellt sich für diesen Betriebspunkt die Produktgasqualität bei etwa 10,5 Vol% CO₂ ein. Auf diese Art und Weise wurden alle stationären Betriebspunkte des Wäschers aus Tabelle 8-3 experimentell ermittelt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 8-3 tabellarisch zusammengefasst.

Sorbentien	Gasstrom [ln/min]		Solvent [l/min]	Produktgasqualität [Vol% CO ₂]
	N ₂	CO ₂		
Wasser	0,5	0,5	0,5	28,5
Wasser	0,5	0,5	0,7	21,0
Wasser	0,5	0,5	1,0	14,0
Wasser	0,5	0,5	1,25	13,5
K ₂ CO ₃ / Wasser	0,5	0,5	0,3	14,0
K ₂ CO ₃ / Wasser	0,5	0,5	0,5	14,0
K ₂ CO ₃ / Wasser	0,5	0,5	0,7	13,5
K ₂ CO ₃ / Wasser	1,0	1,0	0,3	21,0
K ₂ CO ₃ / Wasser	1,5	1,5	0,3	28,0
MEA / Wasser	0,5	0,5	0,3	10,5
MEA / Wasser	0,5	0,5	0,5	10,5
MEA / Wasser	1,0	1,0	0,3	16,0
MEA / Wasser	1,5	1,5	0,3	26,0

TABELLE 8-3: ZUSAMMENGEFASSTE VERSUCHSERGEBNISSE

In der Tabelle 8-3 sind die Waschmedien sowie der Waschmediumsvolumenstrom und die Gasvolumenströme des zu reinigenden Gases eingetragen. Als Ergebnis wird stets die erreichte Produktqualität am Absorberkopf ausgewiesen.

9 Modellierung

Die Modellierung mit dem Simulationsprogramm Aspen Plus® wurde als Basis des Versuchswäschers aufgebaut. Die Modellierung soll durch die Messdaten (Betriebspunkte siehe Tabelle 8-3) validiert werden. Dabei werden zwei Modelle, das „Equilibrium Stage Model“ und das „Rate-Based Model“ gegenübergestellt. Für den Aufbau von Rate-Based Modellen sind (Aspentech, Rate-Based Model of the CO₂ Capture Process by MEA using Aspen Plus, 2008) und (Aspentech, Rate-Based Model of the CO₂ Capture Process by K₂CO₃ using Aspen Plus, 2008) notwendig.

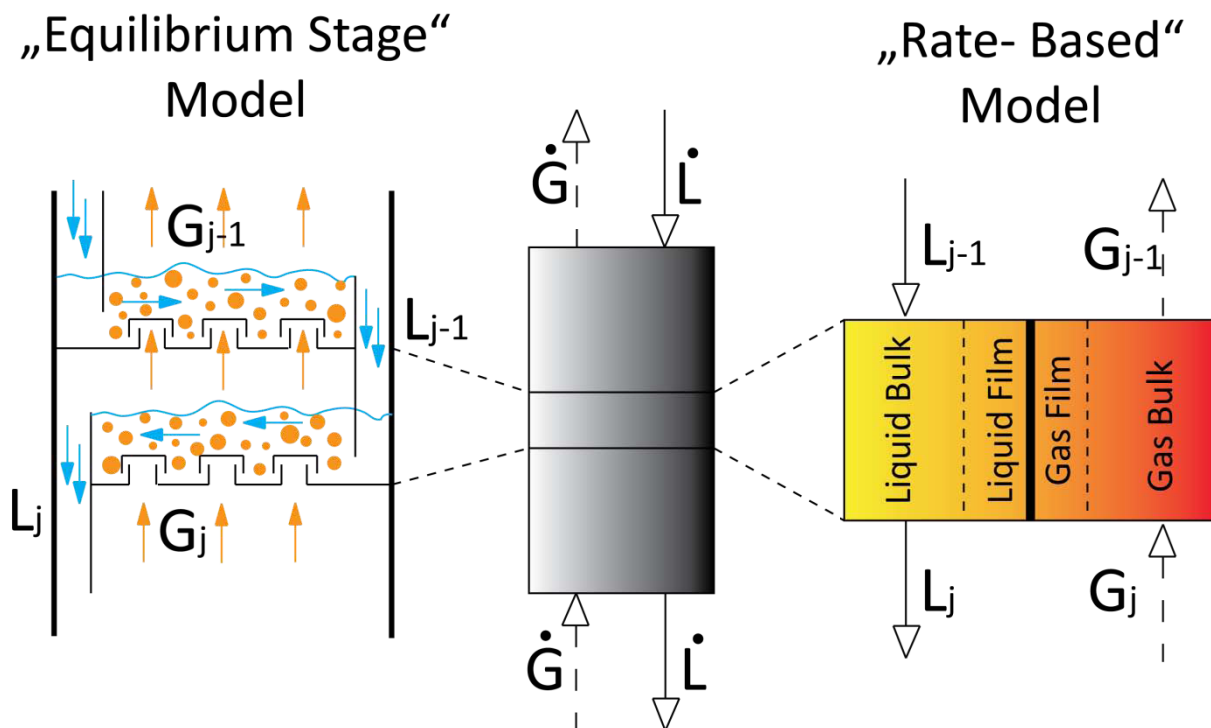


ABBILDUNG 9-1: ASPEN PLUS® MODELLE

9.1 „Equilibrium Stage Model“

Dieses Modell geht von der klassischen Gleichgewichtsstufenberechnung, wie sie auch bei der Destillation üblich ist, aus. Aus der Gasmenge und der Flüssigkeitsmenge wird die Betriebslinie des Absorbers ermittelt. Das Gleichgewicht wird von Aspen errechnet. Es muss bei diesem Modell eine Anzahl von Stufen vorgegeben werden. Mit Eintrittsgaskonzentration und Anzahl der Stufen wird immer abwechselnd Bilanz und dann Gleichgewicht auf den Boden berechnet und so die Austrittskonzentration ermittelt.

9.2 „Rate- Based Model“

Dieses Stoffübertragungsmodell errechnet über bekannte Korrelationen für Wärme- und Stofftransport die Austrittskonzentration. Dieses Modell geht auch auf die Füllkörper Geometrien und Abmessungen ein und ist aus diesem Grund über einen großen Bereich von Betriebsbedingungen sehr genau und lässt eine Berechnung der Stufenhöhe zu. Dieses Modell ist ebenso für Bodenkolonnen geeignet. Mit Eintrittsgaskonzentration und Kolonnenhöhe (muss vorgegeben werden) wird die Austrittskonzentration ermittelt. Je nach Typ der Kolonneneinbauten empfiehlt Aspen Korrelation:

Glockenboden- kolonne	Siebboden- kolonne	Ventilboden- kolonne	Füllkörper- kolonne	Packungs- kolonne
AICHe	AICHe	AICHe	Onda	Bravo et al. (85)
Hughmark	Chan-Fair (84)	Scheffe- Weiland	Bravo- Fair	Bravo et al. (92)
Gerster et al.	Zuiderweg	Gerster et al.	Billet- Schultes	Billet- Schultes
	Gerster et al.			
	Cheng- Chuang			

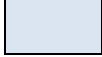
 Aspen Empfehlung

TABELLE 9-1: MODELL KORRELATIONEN

9.2.1 Stofftransportbeziehung nach ONDA

(Onda K., Takeuchi H. and Okumoto Y., Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns, 1968) [Quelle: Aspen Plus®]

Diese Beziehungen nach Onda wurden bei der Simulation des Wäscherprozesses für die Füllkörperkolonnen in Aspen Plus® eingesetzt.

Binäre Stoffübergangskoeffizienten der Flüssigkeit und des Dampfes:

$$\beta_{i,k}^L = 0,0051 \cdot (Re_L')^{0,667} \cdot (Sc_{L,i,k})^{-0,5} \cdot (a_p \cdot d_p)^{0,4} \cdot \left(\frac{\mu^L \cdot g}{\rho^L} \right)^{0,333} \quad \text{GL. 9-1}$$

$$\beta_{i,k}^V = 2,0 \cdot (Re_V)^{0,7} \cdot (Sc_{V,i,k})^{0,333} \cdot a_p \cdot D_{i,k}^V \cdot (a_p \cdot d_p)^{-2} \quad \text{GL. 9-2}$$

für $d_p < 0,015m$

$$\beta_{i,k}^V = 5,23 \cdot (Re_V)^{0,7} \cdot (Sc_{V,i,k})^{0,333} \cdot a_p \cdot D_{i,k}^V \cdot (a_p \cdot d_p)^{-2} \quad \text{GL. 9-3}$$

für $d_p > 0,015m$

Stoffaustauschfläche $a^l = a_w \cdot A_t \cdot h_p$ [m²]

benetzte spezifische Austauschfläche $a_w = a_p \cdot \left[1 - \exp \left(-1,45 \cdot \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right) \right) \right] \cdot Re_L^{0,1} \cdot Fr_L^{-0,05} \cdot We_L^{0,2}$ [$\frac{m^2}{m^3}$]

Froude Zahl der Flüssigkeit $Fr_L = \frac{a_p \cdot (u_s^L)^2}{g}$ [-]

Reynolds Zahl von Flüssigkeit und Dampf $Re_L = \frac{\rho^L \cdot u_s^L}{\mu^L \cdot a_p}$ und $Re_V = \frac{\rho^V \cdot u_s^V}{\mu^V \cdot a_p}$ [-]

Reynolds Zahl bezogen auf die benetzten Oberfläche $Re_L' = \frac{\rho^L \cdot u_s^L}{\mu^L \cdot a_w}$ [-]

Schmidt Zahl von Flüssigkeit und Dampf $Sc_{L,i,k} = \frac{\mu^L}{\rho^L \cdot D_{i,k}^L}$ und $Sc_{V,i,k} = \frac{\mu^V}{\rho^V \cdot D_{i,k}^V}$ [-]

Leerrohrgeschwindigkeit von Flüssigkeit und Dampf $u_s^L = \frac{L}{\rho^L \cdot A_t}$ und $u_s^V = \frac{V}{\rho^V \cdot A_t}$ [$\frac{m}{s}$]

Weber Zahl der Flüssigkeit

$$We_L = \frac{\rho^L \cdot (u_s^L)^2}{a_p \cdot \sigma}$$

[-]

A_t	Querschnittsfläche der Kolonne	$[m^2]$
a_p	spezifische Oberfläche der Packung	$\left[\frac{m^2}{m^3}\right]$
$D_{i,k}^L$ und $D_{i,k}^V$	Diffusionskoeffizienten	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
d_p	Packungsgröße (z.B.: Raschig Ringe 0,006m)	$[m]$
h_p	Packungshöhe	$[m]$
L und V	Molenstrom Flüssigkeit und Dampf	$\left[\frac{kmol}{s}\right]$
μ^L und μ^V	dynamische Viskosität	$[Pa \cdot s]$
ρ^L und ρ^V	Dichten	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$
$\bar{\rho}^L$ und $\bar{\rho}^V$	Molare Dichten	$\left[\frac{kmol}{m^3}\right]$
σ	Oberflächenspannung	$\left[\frac{N}{m}\right]$
σ_c	kritische Oberflächenspannung	$\left[\frac{N}{m}\right]$

9.2.2 Simulationseingaben „Rate- Based Model“

Folgende Eingaben wurden für die Simulationen mit den einzelnen Waschmedien in Aspen Plus® **PackRating I Rate based** getroffen (siehe Tabelle 9-2). Aus den Aspen Manuals (Aspentech, 2008) für MEA und K_2CO_3 sowie Kapitel 12.7 sind die von Aspen empfohlene Eingaben zu entnehmen.

	H ₂ O	MEA/H ₂ O	K ₂ CO ₃ /H ₂ O
Flow model	Countercurrent	Countercurrent	Mixed
Interfacial area factor	1,5	1,5	0,6
Film resistance (liquid)	Discrxn	Discrxn	Discrxn
Film resistance (vapor)	Film	Film	Film
Film non- ideality correction	Yes , Yes	No , No	Yes , Yes
Mass transfer correlation	Onda (1986)	Onda (1986)	Onda (1986)
Interfacial area correlation	Onda (1986)	Onda (1986)	Onda (1986)
Liquid phase Holdup correlation	Stichlmair (1989)	Stichlmair (1989)	Stichlmair (1989)
additional discretization points (liquid)	No	Yes (5 points) 0,1/0,2/0,3/0,4/0,5	Yes (5 points) 0,0001/0,001/0,01/ 0,1/0,5

TABELLE 9-2: „PACK RATING“ EINGABEN

9.2.3 Beeinflussungsmöglichkeiten des „Rate- Based Model“

Es besteht die Möglichkeit bei der Simulation in Aspen Plus® im **Rate- Based** Menü unter **Pack Rating** die Stoffübertragungsfläche über einen Skalierungsfaktor, den so genannten **Interfacial area factor** anzupassen. Die Stoffübertragungsfläche die Aspen für die Simulation benutzt ist die aus der Korrelation für die Stoffaustauschfläche (siehe 9.2.1) gewonnene mit dem **Interfacial area factor** multiplizierte Fläche. Der **Interfacial area factor** stellt einen Trimmparameter dar.

Somit hat man Eingriff in das Modell und kann, falls notwendig, das Modell für eine optimale Übereinstimmung mit beobachtetem Verhalten anpassen.

9.3 Unterschiede zwischen „Rate- Based“ und „Equilibrium Model“

Es werden Eingaben für die Aspen Kolonne (genannt **RadFrac**) gemacht. Dann kann mittels „drop- down menu“ zwischen den beiden Modellen gewählt werden.

Einige Spezifikationen die für das **Equilibrium Model** genutzt werden, werden für das **Rate- Based Model** nur in der Equilibrium basierenden Initialisierung genutzt und für den **Rate- Based** Modus ignoriert.

Das **Rate- Based Model** basiert auf dem **Equilibrium Model** und erweitert dieses um den Stoffübergang und die Kinetik.

9.4 Validierung der Modelldaten mit den Versuchsdaten

Die, mit dem Versuchswäscher experimentell ermittelten Betriebspunkte, werden mit dem Equilibrium- und Rate- Based Model verglichen. Auf der Abszisse der Diagramme ist der Massenstrom des Waschmediums [kg/h] der im Kreislauf geführt wird. Über Ordinate ist die Produktgasqualität [Vol% CO₂] bezogen auf das trockene Gas aufgetragen.

Mit steigendem Waschmediumsstrom sinkt die CO₂ Menge [Vol% CO₂] im Produktgas. Verschiedene Gasvolumenströme stellen sich im Diagramm als verschiedene Linien dar (siehe Abbildung 9-2, Abbildung 9-4 und Abbildung 9-6).

Aus der Simulation gewonnene Daten sind als Linien dargestellt, die experimentell ermittelten Betriebspunkte stellen sich auch in den Diagrammen als Punkt dar.

9.4.1 Solvent Wasser

Für Solvent Wasser nutzt Aspen Plus® folgende chemische Reaktionen. Gleichgewichtskonstanten werden nach Gl. 9-10 berechnet, Reaktionsgeschwindigkeiten nach Gl. 9-5.

$$\ln(k_{eq}) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T \quad \text{Gl. 9-4}$$

k_{eq} Gleichgewichtskonstante

A,B,C,D Koeffizienten

T Temperatur [K]

$$r = k \cdot T^n \cdot e^{\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right)} \cdot \prod_{i=1}^N (c_i)^{a_i} \quad \text{Gl. 9-5}$$

r Reaktionsgeschwindigkeit

k präexponentieller Faktor

T absolute Temperatur [K]

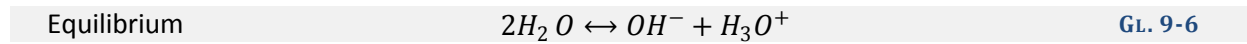
n Temperaturexponent

E Aktivierungsenergie

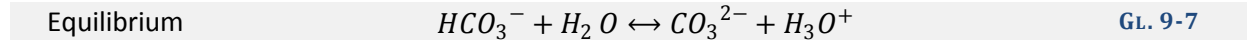
R universelle Gaskonstante $8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$

c_i Konzentration der Komponente i

a_i Stöchiometrischer Faktor der Komponente i



$$A=132,89888 \quad B=-13445,9 \quad C=-22,4773 \quad D=0$$

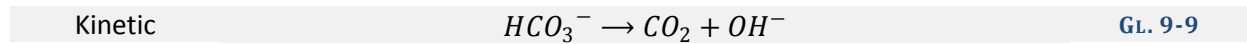


$$A=216,05043 \quad B=-12431,7 \quad C=-35,4819 \quad D=0$$

Für das Rate- Based Model wird zusätzlich ein sogenanntes **Reaction Set** benötigt.



$$k=4,32 \cdot 10^{13} \quad n=0 \quad E=55,471 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$$



$$k=2,38 \cdot 10^{17} \quad n=0 \quad E=123,305 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$$

[Quelle: Aspen Plus]

Im folgenden Diagramm (Abbildung 9-2) wurden die Simulationsergebnisse und die experimentellen Datenpunkte zum Vergleich eingetragen.

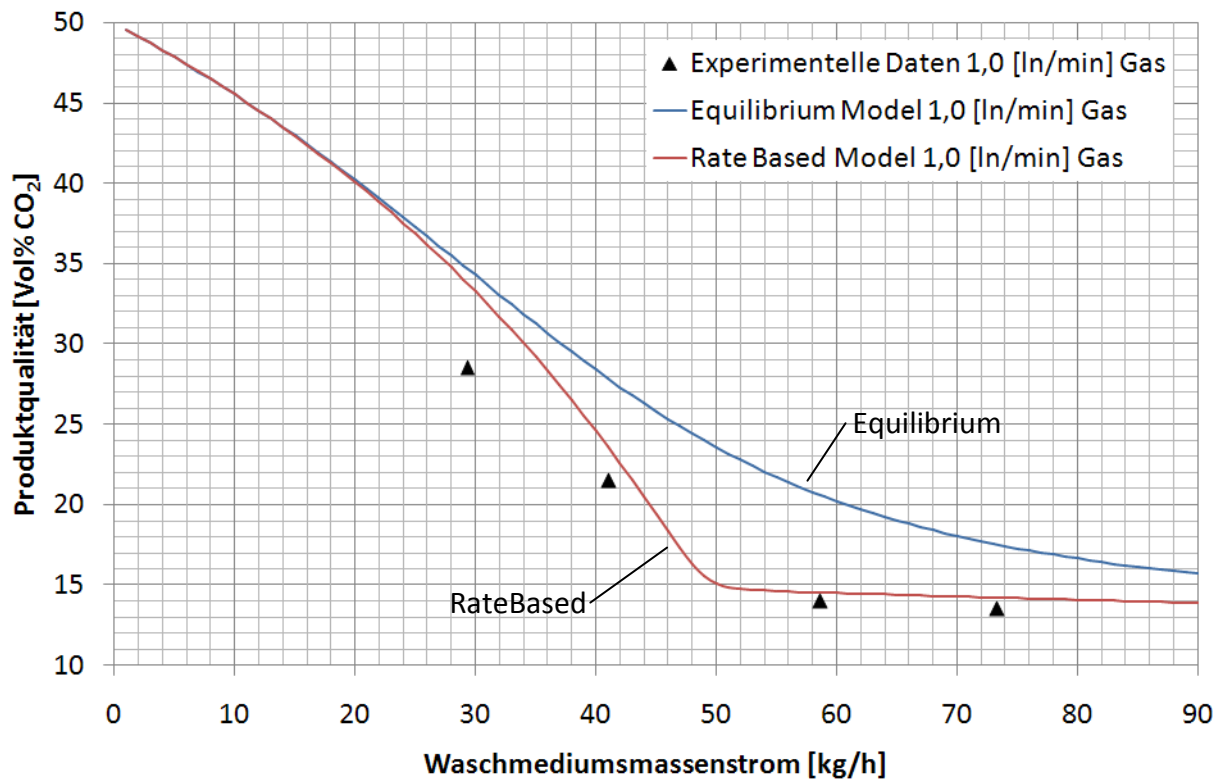


ABBILDUNG 9-2: MODELLVERGLEICH SOLVENT WASSER

Aus Abbildung 9-2 ist eine gute Übereinstimmung der experimentellen Daten zum Rate- Based Model, vor allem im Bereich größerer Solventströme zu erkennen. Eine gute Übereinstimmung mit dem Rate- Based Model spiegelt sich auch in den CO₂ Abscheidegraden in Abbildung 9-3 wieder.

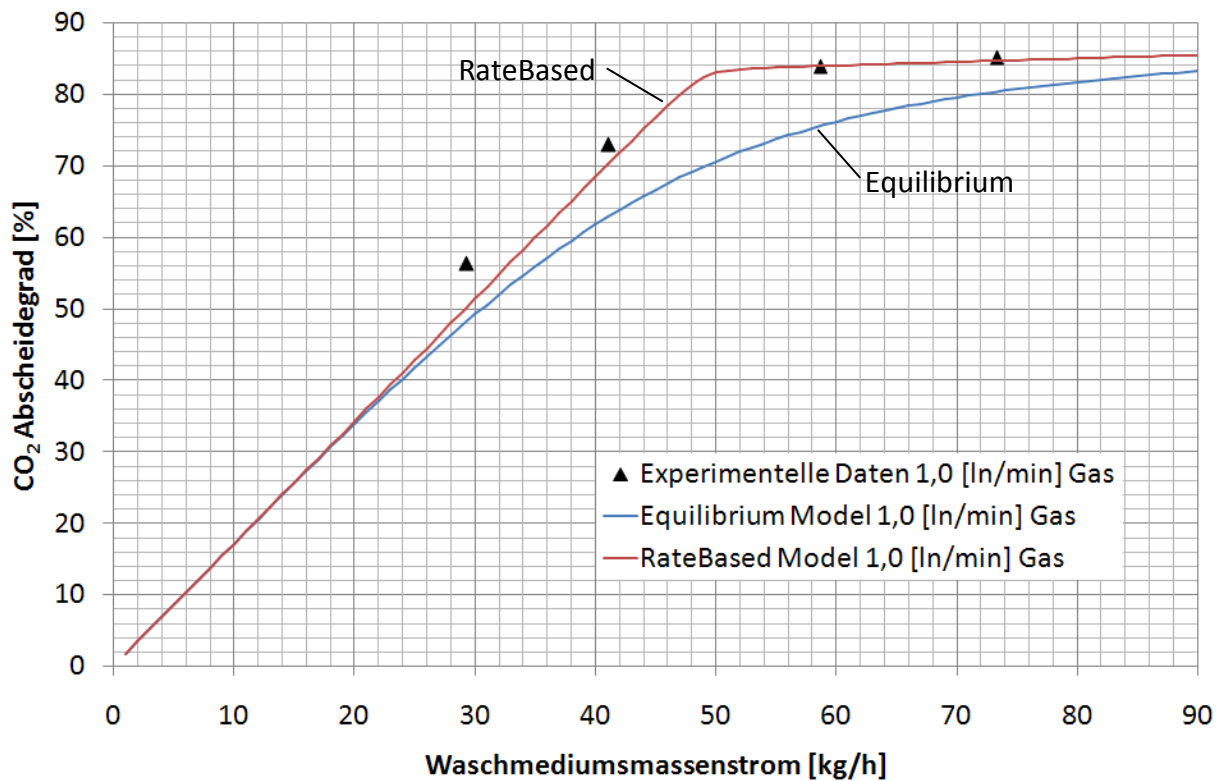


ABBILDUNG 9-3: CO₂ ABSCHIEDERATEN SOLVENT WASSER

Es wurden mit dem Waschmedium Wasser bei einem Gasstrom von 1,0 [ln/min] Abscheidegrade von bis zu 85,1% erreicht.

$$\text{Abscheidegrad in \%} = \frac{\text{Masse } CO_{2,EIN} - \text{Masse } CO_{2,AUS}(\text{Produktgas})}{\text{Masse } CO_{2,EIN}} \quad \text{GL. 9-10}$$

Für die experimentell ermittelten Abscheidegrade musste die Masse CO₂ die im Produktgas austritt ermittelt werden. Die Gaszusammensetzung des Produktgases war durch die Messung mit dem Gasanalysator bekannt. Der gesamte Produktgasvolumenstrom wurde mittels Luftblasenzähler (6.4.4) ermittelt. Somit konnte die im Produktgasstrom austretende CO₂ Masse errechnet werden.

$$\text{Masse } CO_{2,AUS}(\text{Produktgas}) = \dot{V}_{ges}(\text{Produktgas}) \cdot x_{CO_2} \cdot \rho_{CO_2} \quad \text{GL. 9-11}$$

dabei ist \dot{V}_{ges} Produktgasvolumen mit „Gilibrator“ gemessen
 x_{CO_2} Vol% CO₂ im Produktgas
 ρ_{CO_2} Dichte CO₂ bei Produktgasaustrittsbedingungen

9.4.2 Solvent MEA/Wasser (3 mol/l)

Für Solvent MEA/Wasser nutzt Aspen Plus® folgende chemische Reaktionen. Gleichgewichtskonstanten werden nach Gl. 9-10 berechnet, Reaktionsgeschwindigkeiten nach Gl. 9-5

Equilibrium	$H_2O + MEAH^+ \leftrightarrow MEA + H_3O^+$			GL. 9-12
	A=-3,038325	B=-7008,357	C=0	D=-0,0031348
Equilibrium	$2H_2O \leftrightarrow OH^- + H_3O^+$			GL. 9-13
	A=132,89888	B=-13445,9	C=-22,4773	D=0
Equilibrium	$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+$			GL. 9-14
	A=216,05043	B=-12431,7	C=-35,4819	D=0
Kinetic	$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$			GL. 9-15
	$k=4,32 \cdot 10^{13}$	n=0	$E=55,471 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	
Kinetic	$HCO_3^- \rightarrow CO_2 + OH^-$			GL. 9-16
	$k=2,38 \cdot 10^{17}$	n=0	$E=123,305 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	
Kinetic	$MEA + CO_2 + H_2O \rightarrow MEACOO^- + H_3O^+$			GL. 9-17
	$k=1,17 \cdot 10^6$	n=0	$E=7,524 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	
Kinetic	$MEACOO^- + H_3O^+ \rightarrow MEA + CO_2 + H_2O$			GL. 9-18
	$k=1,93 \cdot 10^{14}$	n=0	$E=31,283 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	

[Quelle: Aspen Plus]

Im Diagramm Abbildung 9-4 ist zu erkennen, dass weder das Equilibrium- noch das Rate-Based Model zu einer guten Übereinstimmung mit den experimentellen Daten führt. Vor allem die experimentellen Daten bei 1,0 [ln/min] Gas erscheinen vom CO₂ Gehalt zu gering.

Die Gründe dafür sind in einer nicht ideal isothermen Betriebsweise begründet. Die Simulation wurde für Absorber- und Desorbtemperatur von genau 70°C durchgeführt. Um zu zeigen was eine Temperaturveränderung im Desorber bewirken kann, wurde im Desorber eine Temperaturabweichung von nur 3°C auf 73°C definiert (Abbildung 9-4 blau gepunktete Linie). Daraus ist zu erkennen, dass bei dieser Temperaturabweichung die Simulation mit den experimentellen Daten eine gute Übereinstimmung zeigt.

Für das Lösungsmittel Wasser konnte keine Temperaturabweichung gemessen werden, da durch um den Faktor 10 größere Solventumläufe eine Erwärmung des Solvents über 70°C verhindert haben, was sich in der guten Übereinstimmung mit den experimentellen Daten widerspiegelt.

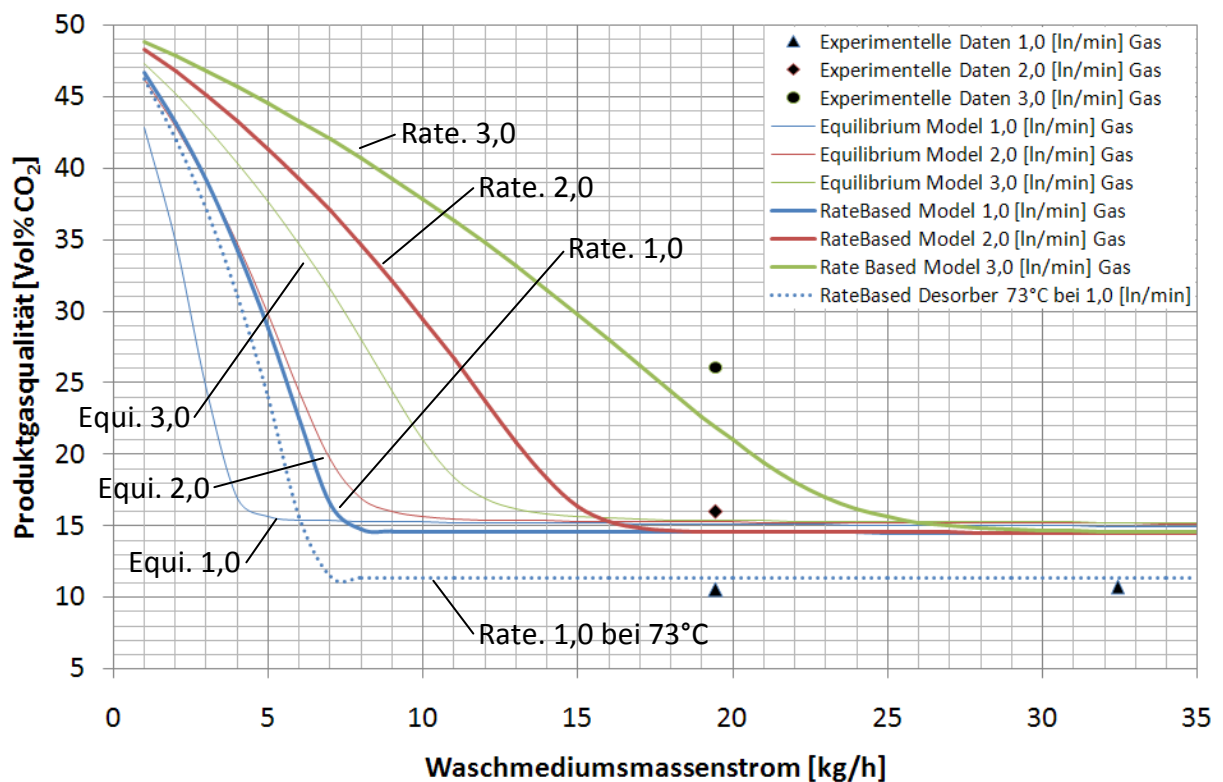


ABBILDUNG 9-4: MODELLVERGLEICH SOLVENT MEA/WASSER

Es wurden mit dem Waschmedium MEA/Wasser (3mol/l) Abscheidegrade (siehe Abbildung 9-5) von bis zu 87,8% erreicht.

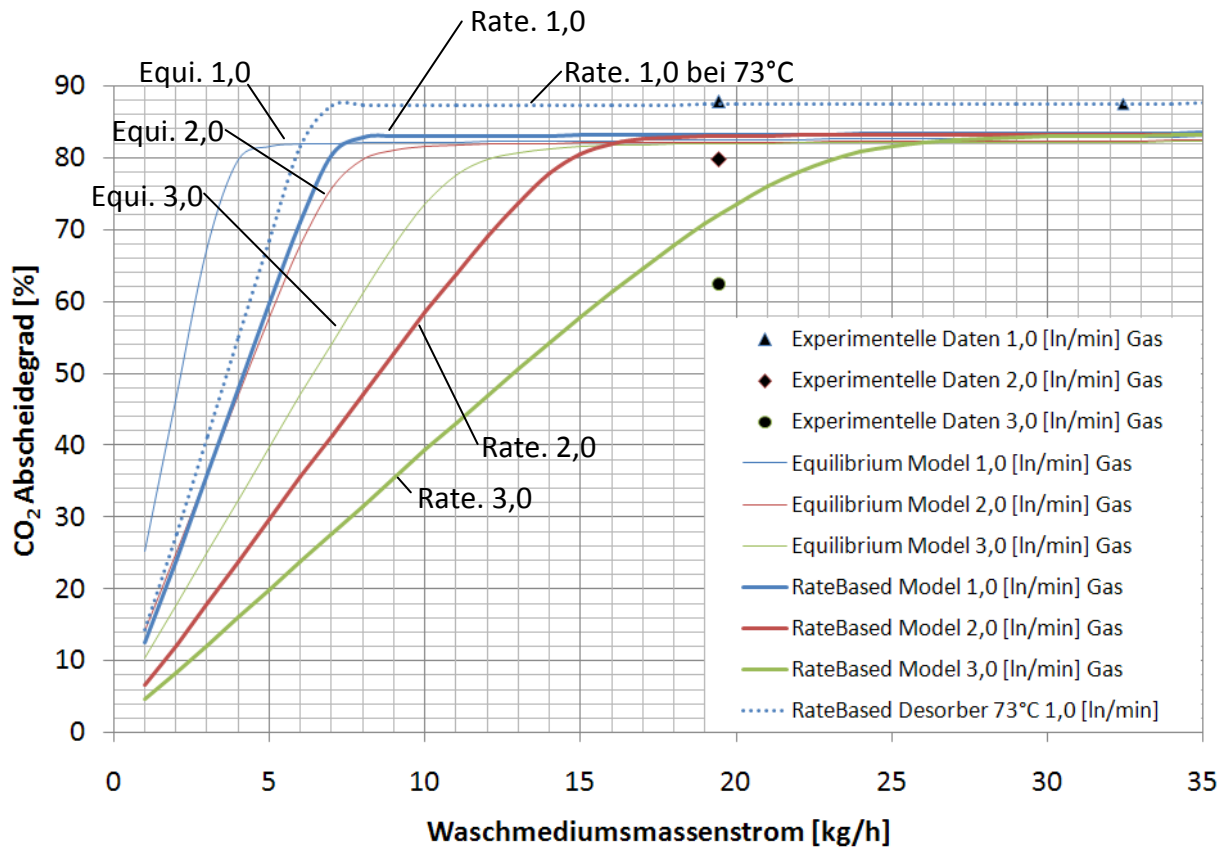


ABBILDUNG 9-5: ABSCHIEDERATEN SOLVENT MEA/WASSER (3MOL/L)

9.4.3 Solvent K_2CO_3 /Wasser (30 gew%)

Für Solvent K_2CO_3 /Wasser nutzt Aspen Plus® folgende chemische Reaktionen. Gleichgewichtskonstanten werden nach Gl. 9-10 berechnet, Reaktionsgeschwindigkeiten nach Gl. 9-5

Dissociation	$K_2CO_3 \leftrightarrow CO_3^{2-} + K^{2+}$	GL. 9-19
Equilibrium	$2H_2O \leftrightarrow OH^- + H_3O^+$	GL. 9-20
	A=132,89888 B=-13445,9 C=-22,4773 D=0	
Equilibrium	$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+$	GL. 9-21
	A=216,05043 B=-12431,7 C=-35,4819 D=0	

Kinetic $CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$ Gl. 9-22

$$k=4,32 \cdot 10^{13} \quad n=0 \quad E=55,471 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$$

Kinetic $HCO_3^- \rightarrow CO_2 + OH^-$ Gl. 9-23

$$k=2,38 \cdot 10^{17} \quad n=0 \quad E=123,305 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$$

Im folgenden Diagramm (Abbildung 9-2) wurden die Simulationsergebnisse und die experimentellen Datenpunkte zum Vergleich eingetragen.

Es zeigen sich gute Übereinstimmungen der experimentellen Daten bei Gasvolumenströmen von 2,0 und 3,0 [ln/min] mit dem Rate- Based Model. Die experimentellen Daten bei 1,0 [ln/min] Gas erscheinen vom CO₂ Gehalt zu gering. Durch die Simulation des Desorbers bei 76°C anstatt von 70°C (Abbildung 9-6 blau gestrichelte Linie) konnte eine gute Übereinstimmung erreicht werden.

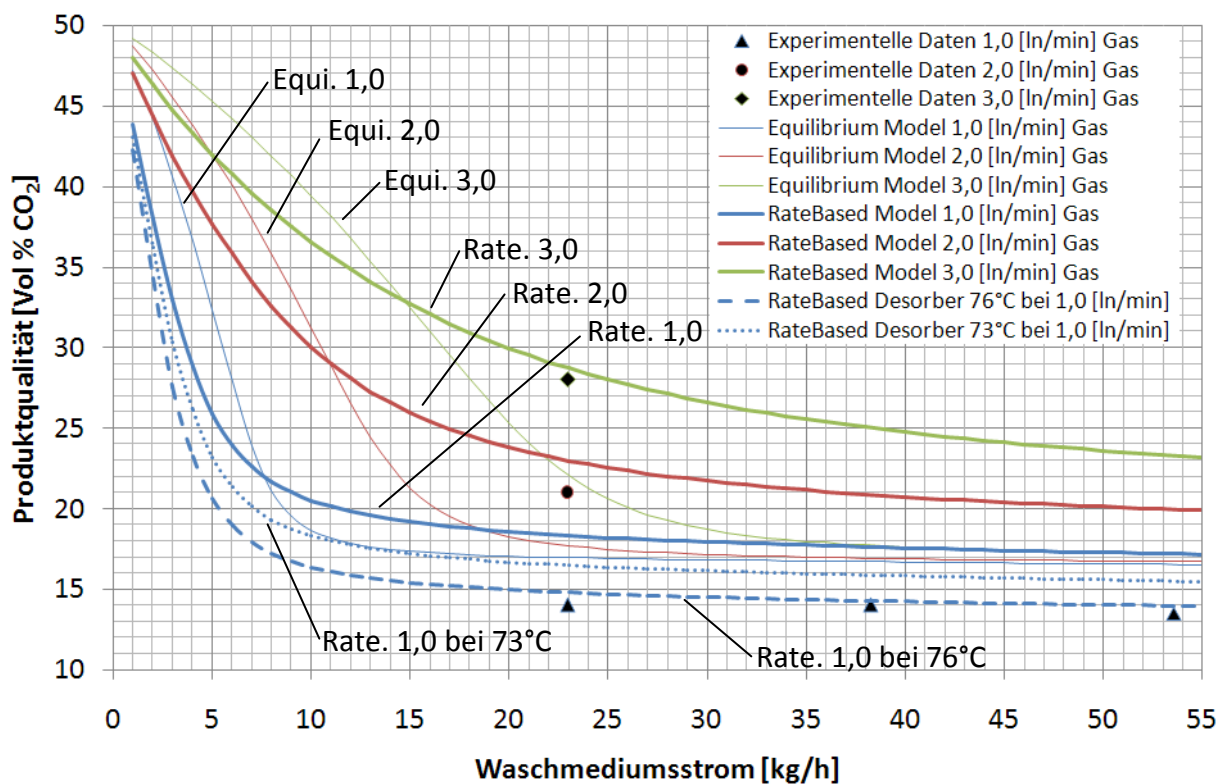


ABBILDUNG 9-6: MODELLVERGLEICH SOLVENT K₂CO₃/WASSER

Die gute Übereinstimmung bei Gasvolumenströmen von 2,0 und 3,0 [ln/min] spiegelt sich auch in einer guten Übereinstimmung der Abscheidegraden bei besagten Volumenströmen

mit dem Rate- Based Model wieder (siehe Abbildung 9-7). Es wurden mit dem Waschmedium K_2CO_3 /Wasser (30 gew%) Abscheidegrade von bis zu 88,1% erreicht.

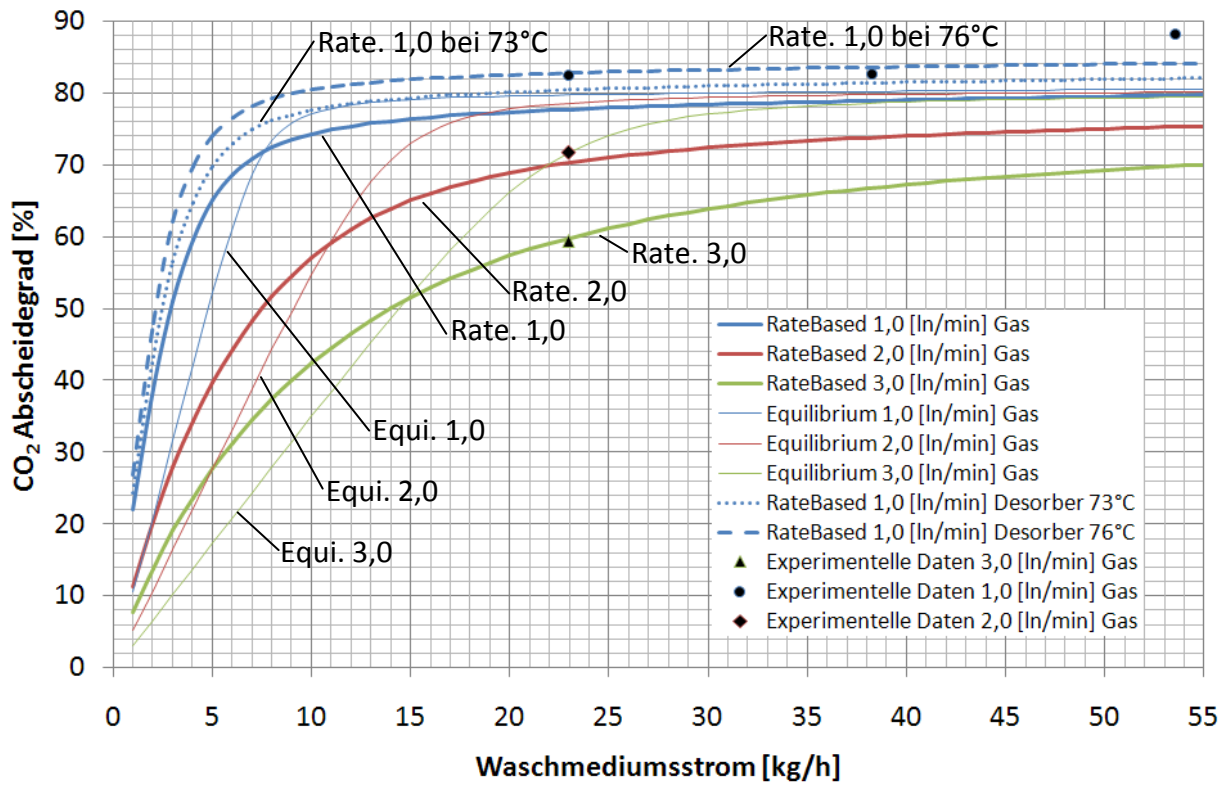


ABBILDUNG 9-7: ABSCHIEDERATEN SOLVENT K_2CO_3 /WASSER (30 GEW%)

10 Zusammenfassung und Ausblick

Die Einspeisung von Erdgas erfordert die Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte nach ÖVGW G31 und G33 was eine Abscheidung von CO₂ bis auf 2 Vol% vorschreibt. Das Ergebnis einer Literaturrecherche zeigte, dass absorptive Verfahren sehr wirtschaftlich und weit verbreitet sind, kryogene Verfahren wegen des hohen Energieaufwands nur für Sonderanwendungen zu rechtfertigen sind und adsorptive Verfahren eher zur Feinreinigung geeignet sind. In einer Vorstudie wurden Membranverfahren mit Wäscherverfahren verglichen – mit dem Ergebnis, dass Membranverfahren zwar technisch ausgereift, aber im Vergleich zum Wäscherverfahren teuer und sehr empfindlich auf Verunreinigungen im Gasstrom sind. Da im Produktgas von Biomassevergasungen mit nachgeschalteter Methanierung Teerverunreinigungen nicht auszuschließen sind und dieses stark mit Wasser beladen ist, ist für die CO₂ Abscheidung das absorptive Wäscherverfahren das geeignetste. Aus den vielen Waschverfahren konnten aus der Literatur die Aminwäsche (MEA/Wasser 3 mol/l), die Alkalikarbonatwäsche (K₂CO₃/Wasser 30 gew%) sowie die Druckwasserwäsche als optimale Verfahren für diese Betriebsbedingungen identifiziert werden. Nach einer Vormodellierung wurde ein Versuchswäscher bestehend aus zwei Füllkörperkolonnen mit einem Innendurchmesser von 38,4 mm und einer aktiven Schüttungshöhe von 1 m geplant und aufgebaut. Als Füllkörper wurden 6 mm Raschig- Ringe verwendet. Unter der Vorgabe eines Absorberdrucks von 5 bar_a und Desorberdrucks von 1 bar_a sowie isothermen Betriebsbedingungen bei 70°C, wurde ein Gasgemisch von 50 Vol% CO₂ /50 Vol% N₂ gereinigt. Bei diesen Bedingungen konnten 13 stationäre Betriebspunkte unter Verwendung der Solvents Wasser, MEA/Wasser und K₂CO₃/Wasser bei Gasmassenströmen zwischen 0,1 bis 0,3 kg/h und Solventumläufen von 0,3 bis 1,25 l/min vermessen werden. Dabei wurden CO₂ Abscheidegrade von bis zu 88,1% erreicht. Die Gleichgewichtsmodellierung und Simulation mit Aspen Plus® zeigte, dass Wasser als Lösungsmittel im Vergleich zu MEA um den Faktor 21 und K₂CO₃ um den Faktor 12 geringere Mengen an CO₂ absorbieren kann. Die Druckwasserwäsche erreicht mit der 10 fachen Lösungsmittelmenge ähnlich gute Abscheideraten wie die Wäsche mit den Lösungsmitteln MEA/Wasser und K₂CO₃/Wasser. Unter der Verwendung von zwei unterschiedlichen Modellansätzen – „Equilibrium Model Radfrac“ und „Rate-Based Model Rate Based Distillation“ wurde die Güte der Modelle ermittelt um die 13 Betriebspunkte möglichst genau abzubilden. Das „Rate-Based Model“ zeigte gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Betriebspunkten.

Für zukünftige Arbeiten ist eine weitere Automatisierung der Druckhaltung im Absorber, Austausch des automatischen Drosselventils im Wäschersumpf sowie Einbindung einer automatischen Volumenstromregelung für den Solventumlauf denkbar. Die Kalibrierung der Temperaturmessung und die Verstärkung der Wärmedämmung soll eine Verbesserung der Messgenauigkeit der Experimente erhöhen. Die Bestimmung von zusätzlichen Betriebspunkten soll die Genauigkeit des Modells weiter erhöhen. Die Modellierung des Gesamtsystems unter Verwendung der validierten Modelle kann Rückschlüsse auf die Abscheideeffizienz des Verfahrens geben. Dabei soll berücksichtigt werden, dass heißes Produktgas mit hoher Wasserbeladung das Lösungsmittel erwärmt und somit die reine Druckentspannung durch eine thermische Desorption unterstützt wird. Die Ergebnisse dieser Modellierung sollten in weiteren Experimenten mit feuchtem Synthesegas (CH_4 , CO_2 und H_2O) und nichtisothermer Betriebsweise geprüft werden. Hierbei kann auch der Methanschlupf validiert werden. Ein Austausch der Füllkörper gegen eine effizientere Packung soll den Abscheideprozess verbessern und damit die Kolonnenhöhe verringern sowie die Anwendbarkeit des Modells auf andere Einbauten prüfen. Der Betrieb mit realem Produktgas aus der Versuchsvergasungsanlage am Institut für Wärmetechnik soll die Güte des Verfahrens weiter prüfen.

11 Verzeichnisse

11.1 Literaturverzeichnis

Aspentech. (2008). *Rate- Based Model of the CO₂ Capture Process by MEA using Aspen Plus*. USA, Massachusetts: Support File.

Aspentech. (2008). *Rate-Based Model of the CO₂ Capture Process by K₂CO₃ using Aspen Plus*. USA, Massachusetts: Support File.

Bamberger, G. (2006). *Heißgasentschwefelung für SOFC-Anwendungen*. TU Graz- Institut für Wärmetechnik.

BASF, P. (1985). *Patentnr. EP0172408A2*. Europa.

Brenn, G. (2006). *Vorlesungsskriptum Stoffübertragung*. TU Graz- Institut für Strömungslehre und Wärmeübertragung.

Christen, D. (2005). *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik*. Berlin-Heidelberg: Springer.

Enzhova, N. (9. Jänner 2009). Modern Methods for Removing Carbon Dioxide from Flue Gases Emitted by Thermal Power Stations. *Thermal Engineering* (56), S. 15-21.

Fa. Lauper. (2009). *Gilibrator 2 Technische Informationen*. (GSM (Gesellschaft für Schadstoffmesstechnik GmbH)) Abgerufen am 30. Dezember 2009 von <http://www.lauper-instruments.ch>

Fa. Overlack. (2009). *Sicherheitsdatenblätter*. Abgerufen am 27. März 2010 von www.overlack.de

Feiner, u. a. (2009). *CO₂ Abtrennung aus methanhaltigem Synthesegas*. TU Graz- Institut für thermische Verfahrenstechnik.

Fraunhofer Institut UMSICHT. (2005). *Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse*. DVGW und BGW Studie.

Goedecke, R. (2006). *Fluidverfahrenstechnik* (Bd. 2). Weinheim: WILEY-VCH.

Görner, K. (2009). *Post-Combustion Carbon Capture PCC*. Gelsenkirchen: Kompetenznetzwerk Kraftwerkstechnik NRW.

Hirschberg, G. (1999). *Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau*. Heidelberg: Springer.

Institut für Energetik und Umwelt. (2005). *Evaluierung der Möglichkeiten zur Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz*. Leipzig.

Irschara, F. (2009). *Entschwefelung von biogenen Produktgasen*. TU Graz- Institut für Wärmetechnik.

Kellogg Rust Synfuels Inc. (1986). *Advanced Coal Gasification*. Houston: U.S Department of Commerce.

Kohl, A. (1997). *Gas Purification* (Bd. 5). Texas: Gulf Publishing.

Levenspiel, O. (1999). *Chemical Reaktion Engineering*. Oregon: Wiley.

Li, Y. (2008). Chemisch beschleunigte CO₂- absorption mittels wässriger Amine in einer Minipackungskolonne. Bochum: Dissertation Ruhr- Universität Bochum .

Mackowiak, J. (2003). *Fluidodynamik von Füllkörpern und Packungen* (2. Auflage Ausg.). Berlin Heidelberg: Springer.

Mersmann, A. (2005). *Thermische Verfahrenstechnik* (2. Ausg.). Berlin- Heidelberg: Springer.

Moritz, K. (2004). *Verfahren zum Entzug von CO₂ aus Rauchgasen und der Atmosphäre*. Norderstedt: GRIN Verlag.

ÖVGW. (2001). *G31 - Gasbeschaffenheit*. Wien: Österreichische Vereinigung für das Gas- und Wasserfach.

ÖVGW. (2006). *G33 - regenerative Gase Biogas*. Wien: Österreichische Vereinigung für das Gas- und Wasserfach.

Parter, J. (2008). *Biogasaufbereitung zu Biomethan (Tagungsband)*. ISET Biogastagung: UNI Kassel.

Sattler, K. (1995). *Thermische Verfahrenstechnik*. Weinheim: VCH.

Schubert, S. (2004). *Aktivatoren bei der Absorption von CO₂*. Dortmund: Dissertation.

Shell, P. (1987). *Patentnr. US4714480*. United States.

Siebenhofer, M. (2006). *Vorlesungsskriptum Chemisch Thermische Abwasserreinigung* (5. Ausg.). TU Graz- Institut für thermische Verfahrenstechnik.

Siebenhofer, M. (2007). *Vorlesungsskriptum Reaktionstechnik II*. TU Graz- Institut für thermische Verfahrenstechnik.

Winnacker Küchler. (1982). *Chemische Technologie* (4. Ausg., Bd. 2). München Wien: Hanser.

11.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: ÖVGW G31 (Auszug).....	2
Tabelle 2-1: Gegebene Synthesegaszusammensetzung	4
Tabelle 4-1: Begriffserklärung Absorption	8
Tabelle 4-2: Prozessgestaltung.....	9
Tabelle 4-3: Löslichkeiten von Gasen in Wasser	23
Tabelle 4-4: Die wichtigsten chemischen Absorptionsverfahren	27
Tabelle 4-5: Prozessbedingungen	34
Tabelle 4-6: Lösbare CO ₂ Mengen im Vergleich.....	52
Tabelle 4-7: Größenordnungen von Diffusionskoeffizienten.....	59
Tabelle 4-8: Einige Diffusionskoeffizienten.....	59
Tabelle 4-9: Diffusionsvolumen ν verschiedener Stoffe.....	60
Tabelle 4-10: Größenordnungen von Schmidtzahlen	62
Tabelle 4-11: Einige Schmidtzahlen	63
Tabelle 5-1: Versuchsgas.....	68
Tabelle 5-2: Betriebsbedingungen	68
Tabelle 6-1: Verwendete Füllkörper	77
Tabelle 7-1: Versuchsmatrix.....	93
Tabelle 8-1: Variierte Gasströme	94
Tabelle 8-2: Variierte Fluidströme	94
Tabelle 8-3: Zusammengefasste Versuchsergebnisse	96
Tabelle 9-1: Modell Korrelationen	98
Tabelle 9-2: „Pack Rating“ Eingaben	100
Tabelle 12-1: Mittelwerte aus den Versuchen.....	131
Tabelle 12-2: Einspeiserichtlinie G31	133
Tabelle 12-3: Reporting Liste.....	141

11.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Weg der Biomasse zum Erdgasnetz.....	3
Abbildung 3-1: Grundmechanismen der CO ₂ Abscheidung.....	5
Abbildung 4-1: Begriffserklärung Absorption	8
Abbildung 4-2: Blockfließbild	10
Abbildung 4-3 Gültigkeit des Henry Gesetzes.....	11
Abbildung 4-4: Physisorption vs. Chemisorption.....	13
Abbildung 4-5: Einfacher Absorptionsprozess	15
Abbildung 4-6: Verschiedene Füllkörper.....	18
Abbildung 4-7: Verschiedene Packungen.....	19
Abbildung 4-8: Übersicht über die Prozesse der CO ₂ Abtrennung	21
Abbildung 4-9: Absorption versch. Gase bei der DWW	22
Abbildung 4-10: Nachteil Druckwasserwäsche	23
Abbildung 4-11: Die Alkalikarbonat Wäsche.....	29
Abbildung 4-12: Verfahrensauswahl.....	35
Abbildung 4-13: Reaktionen DWW	36
Abbildung 4-14: Kohlensäuregleichgewicht.....	37
Abbildung 4-15: Gleichgewichtskurven DWW	38
Abbildung 4-16: Absorptionsprozess ohne LM Kreislauf DWW.....	39
Abbildung 4-17: Gleichgewicht DWW ohne LM Kreislauf.....	40
Abbildung 4-18: Absorptionsprozess mit LM Kreislauf DWW	41
Abbildung 4-19: Gleichgewicht DWW mit LM Kreislauf	42
Abbildung 4-20: Strukturformel MEA	43
Abbildung 4-21: Reaktionen MEA Wäsche	44
Abbildung 4-22: Gleichgewichtskurven MEA.....	45
Abbildung 4-23: Absorptionsprozess mit LM Kreislauf MEA	46
Abbildung 4-24: Gleichgewicht MEA mit LM Kreislauf	46
Abbildung 4-25: Reaktionen K ₂ CO ₃ Wäsche.....	48
Abbildung 4-26: Gleichgewichtskurven K ₂ CO ₃	49
Abbildung 4-27: Absorptionsprozess mit LM Kreislauf K ₂ CO ₃	49
Abbildung 4-28: Gleichgewicht K ₂ CO ₃ mit LM Kreislauf	50
Abbildung 4-29: Absorptionsprozess mit LM Kreislauf Vergleich.....	51

Abbildung 4-30: Vergleich der zu erwartenden CO ₂ Aufnahme	51
Abbildung 4-31: Absorptionsprozess mit LM Kreislauf (nichtisotherm).....	53
Abbildung 4-32: Vergleich isothermer zu nichtisothermer Betriebsweise.....	54
Abbildung 4-33: Absorber GGW Betrachtung.....	56
Abbildung 4-34: Der Weg zum Gleichgewicht	57
Abbildung 4-35: Mechanismen des Stofftransports	58
Abbildung 4-36: Stoffübergang mit Reaktion	64
Abbildung 4-37: Kinetische Regime	65
Abbildung 5-1: Druckstufen	69
Abbildung 6-1: Teile der Versuchsanlage.....	70
Abbildung 6-2: Versuchsanordnung.....	70
Abbildung 6-3: „R+I“ Gasmischanlage.....	71
Abbildung 6-4: Detailansicht vom Befeuchter	72
Abbildung 6-5: Gasmischanlage mit Befeuchter.....	72
Abbildung 6-6: Solventweg	73
Abbildung 6-7: Gasweg	74
Abbildung 6-8: „R+I“ Wäscherversuchsstand	75
Abbildung 6-9: „R+I“ Wäscherversuchsstand vereinfacht.....	76
Abbildung 6-10: Absorberkopf.....	77
Abbildung 6-11: Absorbersumpf.....	77
Abbildung 6-12: Desorber	78
Abbildung 6-13: Absorber, Desorber	78
Abbildung 6-14: Vorlage und Pumpengruppe	79
Abbildung 6-15: Vorlagebehälter	79
Abbildung 6-16: Differenzdruckmessung.....	80
Abbildung 6-17: Entspannungsventile	80
Abbildung 6-18: Druckluftbetätigtes Ventil	81
Abbildung 6-19: Rückdruckregler.....	81
Abbildung 6-20: Kühlfallen für Produkt- und Abfallgas	82
Abbildung 6-21: Kühlfalle	82
Abbildung 6-22: Visualisierung.....	83
Abbildung 6-23: Schaltschrank.....	83

Abbildung 6-24: Power Panel.....	83
Abbildung 6-25: „R+I“ Gasanalyse.....	84
Abbildung 6-26: Thermoelement.....	85
Abbildung 6-27: Pt 100.....	85
Abbildung 6-28: Absolutdrucksensor.....	85
Abbildung 6-29: Differenzdrucksensor.....	85
Abbildung 6-30: Messumformer Display.....	86
Abbildung 6-31: Messumformer „pH- 296“.....	86
Abbildung 6-32: Mettler Toledo „Inlab Expert“.....	86
Abbildung 6-33: pH- Messsonden Einführung.....	87
Abbildung 6-34: Gilibrator 2.....	87
Abbildung 6-35: Gilibrator 2 Display.....	87
Abbildung 6-36: Gasanalysator (GA).....	88
Abbildung 6-37: Schematischer Aufbau URAS 14.....	89
Abbildung 8-1: Betriebspunktauswertung.....	95
Abbildung 9-1: Aspen Plus® Modelle.....	97
Abbildung 9-2: Modellvergleich Solvent Wasser.....	104
Abbildung 9-3: CO ₂ Abscheideraten Solvent Wasser.....	105
Abbildung 9-4: Modellvergleich Solvent MEA/Wasser.....	107
Abbildung 9-5: Abscheideraten Solvent MEA/Wasser (3mol/l).....	108
Abbildung 9-6: Modellvergleich Solvent K ₂ CO ₃ /Wasser.....	109
Abbildung 9-7: Abscheideraten Solvent K ₂ CO ₃ /Wasser (30 gew%).....	110
Abbildung 12-1: Regime A und Regime B.....	138