

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Modellierungskonzepte reaktiver Trennverfahren

2.1.1 Generelle Aspekte

Für die reaktive Absorption ist entscheidend, dass neben der reinen physikalischen Absorption der gewünschten Gaskomponenten auch die chemische Reaktion der Komponenten mit dem Lösungsmittel abläuft. Die inerten Gaskomponenten wie beispielsweise Stickstoff (N_2) bleiben von diesem Phänomen unberührt. Dass durch diese Tatsache moderate Betriebsbedingungen ermöglicht werden, ist bereits in der Einleitung angesprochen worden. Durch die auftretende(n) Reaktion(en) werden die Komponenten meist in die entsprechenden Elektrolyte überführt. Diese sind wiederum in polaren Medien wie Wasser (H_2O) gut löslich, sodass an die eigentlichen gewünschten Komponenten in reiner Form (u.a. CO_2) keine besonders hohen Anforderungen hinsichtlich ihrer physikalischen Löslichkeit in dem Absorbens gestellt werden müssen.⁸ Für die reaktive Absorption von CO_2 laufen die chemischen Reaktionen allein in der Flüssigphase ab. Dieser Aspekt wird auch im Modell berücksichtigt.

Für die physikalische Absorption ist der Partialdruck der zu lösenden Komponente ein sensibler Einflussparameter auf den Prozess. Insbesondere bei niedrigen CO_2 -Konzentrationen erweisen sich die bei der Reaktivabsorption ablaufenden Reaktionen als besonders vorteilhaft. Eine unbegrenzte Löslichkeit und chemische Bindung der abzutrennenden Komponente, in diesem Fall dem CO_2 , ist jedoch nicht gegeben. Dieser Aspekt beruht auf der Tatsache, dass die Reaktionen i.d.R. durch die Stöchiometrie sowie Reaktionsgleichgewichte limitiert werden. Ebenfalls stellt die Exothermie der auftretenden Reaktionen, bei der Wärme im hohen Maße frei wird, eine besondere Herausforderung an die Modellbildung.

⁸ (Sherwood, et al., 1975)

Neben den zu berücksichtigenden Stofftransportphänomenen sind daher auch die Wärmetransportphänomene unbedingt zu beachten.

Da eine Großzahl der technisch realisierten Reaktivabsorptionsprozesse stationär ablaufen, wird im Zuge dieser Arbeit die Simulation im stationären Zustand (engl.: *steady-state*) betrieben.

2.1.2 Gleichgewichtsstufenmodell

Für die Modellierung von Reaktivabsorptionsprozessen ist in den letzten Jahrzehnten sehr oft das Modell der theoretischen Trennstufe genutzt worden (siehe Abschnitt 1.2). Das Gleichgewichtsstufenmodell besteht bereits seit dem Jahr 1893 und ist von SOREL⁹ veröffentlicht worden. Eine Vielzahl weiterer Publikationen hat sich intensiv mit diesem Modell auseinandergesetzt und unterschiedlichste Aspekte zu der Modellentwicklung, der Modelllösung sowie dem Anwendungsbereich erörtert.¹⁰

Das Gleichgewichtsmodell tätigt die Annahme, dass der austretende Gasstrom eines Packungssegments oder eines Bodens der Kolonne im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem entsprechenden, austretenden Flüssigkeitsstrom steht. Durch die Implementierung von Gleichungen, welche Reaktionsgleichgewichte und -kinetiken berücksichtigen, lassen sich die chemischen Reaktionen für die Chemisorption beschreiben. Außerdem finden diese Gleichungen in den Energie- und Komponentenbilanzen Berücksichtigung.

Wie gut sich ein realer Prozess nun mit dem Gleichgewichtsstufenmodell abbilden lässt, hängt vor allem von dem physikalischen Stofftransport und der Geschwindigkeit der ablaufenden Reaktionen ab.

Die Hatta-Zahl, welche zur Klassifizierung unterschiedlicher Absorptionsregime hinzugezogen werden kann, wird hierbei gemäß Gleichung (Gl.) (2.1.1) definiert.¹¹

⁹ (Sorel, 1893)

¹⁰ (Henley & Seader, 1981)

¹¹ (Astarita, 1967)

$$Ha = \frac{1}{k_L} \sqrt{\frac{2}{n+1} k (c^*)^{n-1} D} \quad (2.1.1)$$

Die Hatta-Zahl gibt das Verhältnis zwischen maximal möglichem Umsatz und maximal möglichem Stofftransport in der Reaktionszone an.

Es lässt sich demnach, je nach Größe der Hatta-Zahl, zwischen sehr schneller, schneller, mittlerer und langsamer chemischer Reaktion, immer bezogen auf den physikalischen Stofftransport, unterscheiden.¹²

Für den Fall, dass sehr schnelle Reaktionen vorliegen, lässt sich der reaktive Stofftransport durch Verwendung des Reaktionsgleichgewichtszustandes zufriedenstellend wiedergeben. Der Einsatz eines nichtreaktiven Gleichgewichtsstufenmodells mit Berücksichtigung der chemischen Reaktionsgleichgewichte ist für diesen theoretischen Fall mit hinreichender Genauigkeit möglich. Nicht-Idealitäten lassen sich zusätzlich durch die Angabe eines Bodenwirkungsgrades berücksichtigen. Liegt jedoch der Fall vor, dass die auf den Stofftransport bezogene Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt, steigt die Bedeutung der Reaktionskinetik enorm. Der Effekt der Reaktionskinetik dominiert die real ablaufenden Prozesse und muss daher sowohl in der Stoff- als auch in der Energiebilanzierung Beachtung finden. Diese Methodik der Modellbildung wird im nächsten Kapitel 2.1.3 genauer erläutert.

Als weiterer Effekt muss die beschleunigende Wirkung der Reaktionen auf den Stofftransport genannt werden. Hierbei werden im Allgemeinen (i.A.) sogenannte Enhancementfaktoren hinzugezogen.¹³ Die Werte können durch experimentelle Untersuchungen sowie durch die Betrachtung vereinfachter theoretischer Modelle ermittelt werden. Da unter realen Bedingungen komplexe Mehrkomponentensysteme vorliegen, lassen sich die Enhancementfaktoren nicht mit ausreichender Genauigkeit durch Untersuchungen vereinfachter binärer Systeme ableiten.

Für die industriell betriebenen Reaktivabsorptionsprozesse hat sich gezeigt, dass das thermodynamische Gleichgewicht meist nicht erreicht wird. Sowohl der Einsatz der

¹² (Doraiswamy & Sharma, 1984)

¹³ (Danckwerts, 1970)

Berechnungsgrößen des Bodenwirkungsgrades sowie sogenannter HETP-Werte (height equivalent to a theoretical plate) können die vorliegenden Mehrkomponentensysteme mit nur unzureichender Genauigkeit abbilden. Aus diesem Grund wird die Modellbildung mittels eines kinetisch basierten Ansatzes (rate-based Ansatz) präferiert. Abbildung 1 veranschaulicht nochmals die wichtigsten Annahmen und Grundsätze beider Modelle. Das Modell des rate-based Ansatzes wird hierbei im nachfolgenden Abschnitt 2.1.3 weiter spezifiziert.

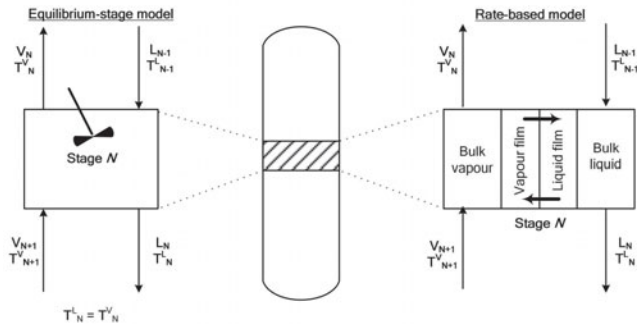


Abbildung 1: Gleichgewichtsstufenmodell vs. rate-based Modell.¹⁴

2.1.3 Kinetisch basiertes Modell

Die Modellierung von kinetisch bestimmten Systemen kann über den sogenannten *Rate-based Approach* erfolgen.¹⁵ Der Ansatz verbindet Stoffübergangsraten von Mehrkomponentensystemen und koppelt diese mit Wärmeübergangsphänomenen sowie den auftretenden chemischen Reaktionen.

Zur Beschreibung der Stoffübergangsphänomene an der Phasengrenzfläche zwischen Gas- und Flüssigphase haben sich im Wesentlichen zwei Modellvorstellungen etabliert¹⁶.

¹⁴ (Abu Zahra, 2009)

¹⁵ (Seader, 1989)

¹⁶ (Baehr & Stephan, 2013), S. 89-97

Diese sind i.A. unter folgenden Bezeichnungen bekannt:

- a) *Zweifilmmodell* nach Lewis und Whitman (1923)
- b) *Oberflächenerneuerungstheorien*: Grenzflächentheorie nach Danckwerts (1951) und Penetrationstheorie nach Higbie (1935)

Die enthaltenen Modellparameter werden i.d.R. durch Korrelationen abgeschätzt. Hierbei haben Erfahrungen gezeigt, dass das *Zweifilmmodell* vorteilhaft ist, da eine größere Anzahl an Korrelationen in der Literatur veröffentlicht ist. Diese sind in den meisten Fällen an die verschiedenen Einbauten der Kolonnen sowie unterschiedliche Stoffsysteme anpassbar. Dieser Aspekt ist insbesondere für die Simulation von industriell genutzten Prozessen von elementarer Bedeutung. Aus diesem Grund soll im weiteren Verlauf dieser Arbeit lediglich auf die Beschreibung des *Zweifilmmodells* eingegangen werden.

Das *Zweifilmmodell* (siehe Abbildung 2) basiert auf der Annahme, dass der gesamte Stoffübergangswiderstand in zwei Filmen liegt, die neben der Phasengrenzfläche angeordnet sind. Hierbei geschieht der Stofftransport in diesen Bereichen allein durch stationäre Diffusion. Für die Kernphasen (engl.: bulk) wird angenommen, dass eine vollständige Durchmischung besteht, sodass hier keinerlei Konzentrationsgradienten vorliegen. Als Resultat ergibt sich in den Filmregionen ein eindimensionaler diffusiver Stofftransport senkrecht zur Phasengrenzfläche.

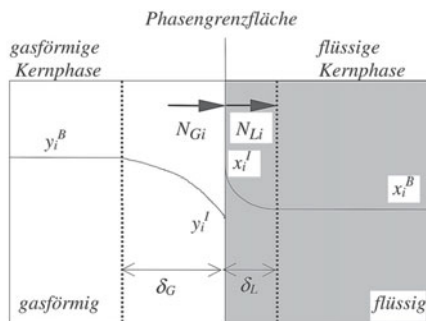


Abbildung 2: Prinzipskizze des Zweifilmmodells.¹⁷

¹⁷ (Kenig, et al., 2002)

Da, wie bereits in Kapitel 2.1.2 erwähnt, Mehrkomponentensysteme vorliegen, muss ebenfalls Mehrkomponentendiffusion in den Filmphasen berücksichtigt werden. Hierzu werden i.A. die Maxwell-Stefan-Gleichungen (MSG) hinzugezogen. Diese können aus der kinetischen Gastheorie abgeleitet werden.¹⁸ Durch die MSG werden die diffusiven Stoffflüsse mit den Gradienten ihrer chemischen Potentiale verknüpft. Zur Beschreibung realer Fluide können die MSG in generalisierter Form hinzugezogen werden (siehe Gl. (2.1.2)).¹⁹

$$d_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_i N_{Lj} - x_j N_{Li}}{c_{Lt} \mathfrak{D}_{ij}} \quad \text{für } i = 1, \dots, n \quad (2.1.2)$$

Hierbei beschreibt d_i die generalisierte Triebkraft gemäß Gl. (2.1.3).

$$d_i = \frac{x_i}{\Re T} \frac{d\mu_i}{dz} \quad \text{für } i = 1, \dots, n \quad (2.1.3)$$

In ähnlicher Weise können Gleichungen für die Gasphase generiert werden. Die Beschreibung des Stofftransports zwischen Gas- und Flüssigphase lässt sich demnach über eine Kombination der Zweifilmtheorie und der MSG erzielen. Der Phasengleichgewichtszustand wird als Annahme im Gegensatz zum Gleichgewichtsmodell lediglich an der Phasengrenzfläche erreicht.

Abschließend sei als Kommentar angefügt, dass die Filmdicke δ (s. Abbildung 2) ein reiner Modellparameter ist und an dieser Stelle nicht mit beispielsweise einem realen Flüssigkeitsfilm verwechselt werden darf. Die Filmdicke kann hierbei anhand von Stoffübergangskorrelationen abgeleitet werden. Durch in der Literatur verfügbare Korrelationen lassen sich Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von physikalischen Stoffdaten und hydrodynamischen Verhältnissen in dem entsprechenden Kolonnenabschnitt beschreiben (siehe Gl. (2.2.5) und (2.2.7)).²⁰

¹⁸ (Hirschfelder, et al., 1964)

¹⁹ (Taylor & Krishna, 1993)

²⁰ (Sherwood, et al., 1975)

2.1.3.1 Bilanzgleichungen

Für ein Mehrkomponentensystem, welches durch ein kinetisch basiertes Modell beschrieben werden kann, werden die Komponentenbilanzen für die beiden Phasen separat formuliert.²¹ Da bei dem Reaktivabsorptionsprozess mit CO₂ chemische Reaktionen in der flüssigen Phase auftreten, muss die stationäre Bilanz der flüssigen Phase (2.1.4) um einen entsprechenden Quellterm erweitert werden. Die Komponentenbilanz der gasförmigen Phase (2.1.5) kann dementsprechend vereinfacht dargestellt werden.

$$0 = -\frac{d}{dt}(Lx_i^B) + (N_{Li}^B a^I + R_{Li}^B \phi_L) A_c \text{ für } i = 1, \dots, n \quad (2.1.4)$$

$$0 = \frac{d}{dt}(Gy_i^B) - N_{Gi}^B a^I A_c \text{ für } i = 1, \dots, n \quad (2.1.5)$$

Die Gleichungen (2.1.4) und (2.1.5) zeigen die jeweiligen Komponentenbilanzen in ihrer differentiellen Form. Sie können in dieser Form zur Beschreibung eines Kontinuums (z.B. Packungskolonnen) hinzugezogen werden. Bei Anlagen mit diskreten Elementen (z.B. Bodenkolonnen) wandeln sich die differentiellen Terme in finite Differenzen um. Die Bilanzen werden somit zu algebraischen Gleichungen reduziert.

Für die Kernphasenbilanzen wird die Summationsbedingung für die Molenbrüche ergänzend hinzugezogen (Gl. (2.1.6) und (2.1.7)).

$$\sum_{i=1}^n x_i^B = 1 \quad (2.1.6)$$

$$\sum_{i=1}^n y_i^B = 1 \quad (2.1.7)$$

Der volumetrische Hold-up ϕ_L (siehe (2.2.11)) ist eine Funktion der Gas- und Flüssigkeitsbelastungen innerhalb der Kolonne. Ermittelt wird er durch entsprechende Korrelationen. Für das Modell dieser Arbeit wird die Korrelation nach (Billet & Schultes, 1999) verwendet (siehe Abschnitt 2.2.4).

Neben den Komponentenbilanzen müssen ebenfalls differentielle Energiebilanzen zur vollständigen Beschreibung des Modells formuliert werden. Hierzu wird das Produkt aus flüssigem molarem Hold-up und spezifischer Enthalpie betrachtet. Für

²¹ (Kenig & Górak, 1995)

kontinuierliche Systeme können in Analogie zu den jeweiligen Komponentenbilanzen die Gl. (2.1.8) und (2.1.9) definiert werden.

$$0 = -\frac{d}{dt}(Lh_L^B) + (Q_L^B a^I - R_L^B \phi_L \Delta H_{RL}^0) A_c \quad (2.1.8)$$

$$0 = \frac{d}{dt}(Gh_G^B) - Q_G^B a^I A_c \quad (2.1.9)$$

Für die Modellierung dynamischer Prozesse ergeben sich die Gl. (2.1.4) und (2.1.5) sowie Gl. (2.1.8) und (2.1.9) zu partiellen Differentialgleichungen, welche die Ableitung des Hold-up nach der Zeit enthalten.²²

2.1.3.2 Kopplung von Stofftransport und Reaktionen im flüssigen Film

Über den Stofftransport in den entsprechenden Filmzonen lassen sich die Komponentenflüsse N_i^B mittels (2.1.4) und (2.1.5) beschreiben. Da die Annahme eines eindimensionalen, zur Phasengrenzfläche normalen Stoffübergangs besteht, ergeben sich differentielle Komponentenbilanzen. Hierbei müssen die Phänomene des Stofftransports mit simultan ablaufenden Reaktionen im Film berücksichtigt werden.²³

$$\frac{dN_{Li}}{dz} - R_{Li} = 0 \quad \text{für } i = 1, \dots, n \quad (2.1.10)$$

Um die Gl. (2.1.10), welche eine einfache Komponentenbilanz mit Berücksichtigung des Reaktionsquellterms darstellt, mit Prozessvariablen in Verbindung zu bringen, werden weitere Beziehungen benötigt. Hierbei spricht man von sogenannten *constitutive relations*.²⁴ Hierzu werden die Gesetze der Mehrkomponentendiffusion (siehe (2.1.2) und (2.1.3)) zur Beschreibung der Komponentenflüsse N_i herangezogen, zur Beschreibung der Quellterme R_i die Reaktionskinetiken. Letztere sind hierbei vor allem eine Funktion des Reaktionsmechanismus und stellen i.d.R. nichtlineare Funktionen der Zusammensetzung der jeweiligen Phase und Temperatur dar.²⁵

²² (Kenig, et al., 2002)

²³ (Kenig, et al., 2002)

²⁴ (Taylor & Krishna, 1993)

²⁵ (Westerterp, et al., 1984)

Am Beispiel der flüssigen Phase lässt sich verdeutlichen, wie Randbedingungen (RB) genutzt werden können, um die Gleichung (2.1.10) zu vervollständigen.

$$x_i(z = 0) = x_i^I \text{ und } x_i(z = \delta_L) = x_i^B \text{ für } i = 1, \dots, n \quad (2.1.11)$$

Die RB leiten sich aus den Annahmen zur Filmtheorie her und sind demnach im Modell zulässig. Hierbei wird die Zusammensetzung an den beiden jeweiligen Filmgrenzen definiert.²⁶

Die Gl. (2.1.10) in Kombination mit Gl. (2.1.11) führt zu einem Grenzwertproblem in vektorieller Form. Die Konzentrationsprofile lassen sich in Abhängigkeit von der Filmortsordinate bestimmen. Unter Berücksichtigung der Modellgleichungen können über die Profile die Komponentenflüsse ermittelt werden.²⁷

Die Grenzwerte für Gl. (2.1.10), welche die Zusammensetzung (siehe (2.1.11)) beschreiben, sind externen Ursprungs. Eine kompakte analytische Lösung dieser Gl. und der Gl. (2.1.11) in Matrixschreibweise lässt sich nur erzielen, indem weitere Annahmen bezüglich der Diffusion und der Reaktionsquellterme getroffen werden.²⁸ Ist dies nicht zulässig oder möglich, müssen die Grenzwerte aus der Lösung des Gesamtgleichungssystems bestimmt werden. Hierbei werden die Werte der Kernphasen beider Phasen aus den Komponentenbilanzen (2.1.4) und (2.1.5) abgeleitet. Um eine Beziehung zwischen der Flüssigphasenzusammensetzung x_i^I mit der Gasphasenzusammensetzung y_i^I , jeweils an der Phasengrenzfläche, herzuleiten, wird eine thermodynamische Gleichgewichtsbeziehung hergestellt. Zudem kann diese mit der Kontinuitätsgleichung für die molaren Flüsse, die durch die Grenzfläche treten, verknüpft werden.²⁹

$$y_i^I = K_i x_i^I \quad (2.1.12)$$

²⁶ (Kenig, et al., 2002)

²⁷ (Kenig, et al., 2002)

²⁸ (Kenig, 2000)

²⁹ (Kenig, et al., 1997)

Die molaren Flüsse an der Phasengrenzfläche variieren zu denen an der Grenze zwischen Film und Kernphase, da chemische Umwandlungen simultan zum Stofftransport ablaufen. Das Gleichungssystem des Modells lässt sich vervollständigen, indem die Kontinuitätsbeziehungen für die Massen- und Energieflüsse an der Phasengrenzfläche implementiert werden. Zudem müssen die erforderlichen Übergangsbeziehungen zwischen Kern- und Filmregion für beide Phasen definiert sein.³⁰

Zu der analytischen und numerischen Lösungsmethode der Gleichungen zur Kopplung von Stofftransport und Reaktion sollen im nachfolgenden Abschnitt 2.1.4 einige Erläuterungen angegeben werden.

2.1.4 Prozesssimulator

In den letzten Jahren und Jahrzehnten hat sich eine Vielzahl von kommerziell verfügbaren Prozesssimulatoren auf dem Markt etabliert. Parallel hierzu laufen immer wieder Bestrebungen von Firmen (*in-house*) und Privatpersonen, die Vorteile dieser Software zu adaptieren und in eine eigens gewählte und vertraute Programmierumgebung einzubetten.

Insbesondere die Reaktivabsorption ist in einer Vielzahl an Prozesssimulatoren erprobt worden. Bei den kommerziell verfügbaren sei hier Aspen Plus® (RateSep), Aspen HYSYS®, ProTreat™, ProMax oder auch gProms (vergleichbar mit ACM - eigene Programmiersprache) genannt. Für die *in-house* Varianten lassen sich Chemasim (BASF) und CO2SIM (SINTEF/NTNU) nennen.³¹

Der wohl entscheidende Vorteil der genannten kommerziellen Prozesssimulatoren ist, dass u.a. der Zugriff auf eine Vielzahl an Stoffdaten, kinetischer Größen, unterschiedliche Kolonnentypen mit verschiedenen Kolonneneinbauten, thermodynamischen Modellen

³⁰ (Kenig, 2000)

³¹ (Kale, et al., 2011)

und empirisch basierten Stofftransport Korrelationen ermöglicht ist. Durch einfache Befehle oder Verknüpfungen lässt sich auf all diese Werte simpel zugreifen.

Dieser Aspekt birgt jedoch auch das größte Risiko für den Nutzer. Da die Einbindung der genannten Größen sehr einfach umzusetzen und direkt verfügbar ist, entfällt häufig das kritische Hinterfragen bei dem Anwender. Hierbei können Gleichungen zum einen fehlerbehaftet oder veraltet, zum anderen aber auch für den zu betrachtenden Anwendungsfall ungeeignet sein. Oft laufen die Berechnungen im Hintergrund, sodass dem Nutzer die Möglichkeit verweigert wird, die explizit ablaufenden Prozesse und Berechnungen zu hinterfragen und überprüfen. Dies wird in den häufigsten Fällen gemacht, um zum einen die Expertise bei den Simulationstools nicht preiszugeben, auf der anderen Seite eine anwenderfreundliche Bedienung mit einem übersichtlichen User-Software-Interface, jedoch auf Kosten der Transparenz, zu ermöglichen. Zudem wird in der Regel dem Nutzer die Anpassung von Korrelationen und weiteren Berechnungen verweigert. Somit wird die Implementierung von neueren und anwendungsbezogen geeigneteren Korrelationen nicht ermöglicht. Insbesondere die Anpassung der Korrelationen an die gegebenen Bedingungen und die Erweiterung dieser auf noch nicht erprobte Bedingungen ist eines der wesentlichen Kriterien, die die Modellbetrachtung von realen Prozessen in einer Simulationsumgebung, z.B. zur Untersuchung von scale-up Problematiken, interessant machen.

Aus den genannten Gründen wird in dieser Arbeit das Modell in die Simulationsumgebung Aspen Custom Modeler® implementiert. Diese besitzt eine Schnittstelle zu Aspen Properties®, sodass die Vorteile der anderen kommerziell angebotenen Tools auch hier gegeben sind. Insbesondere zur Berechnung der thermodynamischen und physikalischen Stoffgrößen ist diese Schnittstelle von elementarer Bedeutung. Des Weiteren bieten ACM dem Nutzer vollständige Transparenz aller ablaufenden Berechnungen und Prozesse, da die Implementierung aller Variablen und sonstiger genutzter Größen eigenständig vorgenommen werden muss. Auch die Berechnungsmethoden sowie die zu nutzenden Korrelationen müssen sorgfältig ausgewählt und eingebunden werden.

Diverse Nicht-Idealitäten, wie dies bei der Betrachtung von Fluiden der Fall ist, sollen berücksichtigt werden. In diesem Modell werden die Nicht-Idealitäten der flüssigen

Phase durch das Electrolyte-NRTL-Modell betrachtet, für die gasförmige Phase die Zustandsgleichung nach Redlich-Kwong. Eine Übersicht weiterer, in dieser Arbeit genutzter thermodynamischer Größen und deren Berechnungsmethoden lässt sich gemäß Aspen Properties® der Tabelle 1 entnehmen.

Tabelle 1: Thermodynamische Eigenschaften und die entsprechenden Berechnungsmethoden.

Berechnete Größe	Modell
Enthalpien – gas/flüssig	Redlich-Kwong / Watson, DIPPR
Dyn. Viskositäten – gas/flüssig	Chapman-Enskog-Brokaw / Andrade,
Molares Volumen – gas/flüssig	Soave-Redlich-Kwong / Rackett
Therm. Leitfähigkeit – gas/flüssig	Stiel-Thodos / Sato-Riedel, DIPPR
Oberflächenspannung	Hakim-Steinberg-Stiel, DIPPR
Diffusionskoeffizienten – gas/flüssig	Chapman-Enskog / Wilke-Chang

Die Simulationssoftware ACM ermöglicht dem Nutzer ebenfalls, das Gesamtmodell in einzelne Modelle und Submodelle zu untergliedern. Durch diesen Aspekt wird die Komplexität des Modells gebrochen und durch viele kleine miteinander verknüpfte Schritte transparenter. In jedem dieser Submodelle können nun die gewünschten Berechnungen wie z.B. die des Wärme- und Stofftransportes vorgenommen werden, wobei auf physikalische, chemische oder auch hydrodynamische Parameter gemeinsam zugegriffen werden kann. Durch das Hinzu- oder Abschalten einzelner Berechnungsmethoden für den Stoff- und Wärmetransport lassen sich somit zum einen einfache Fick'sche Diffusion oder auch komplexere Nernst-Planck Diffusion betrachten, zum anderen beispielsweise adiabate oder auch nicht-adiabate Prozesse.

Als ein letzter genannter, wichtiger Aspekt ermöglicht die Simulationssoftware ACM das Lösen komplexer partieller Differentialgleichungen sowie vereinfachter algebraischer Gleichungen. Hierzu stehen unterschiedliche implizite und explizite Methoden als Ansätze zur Lösung der entsprechenden partiellen (häufig: Zeit-abhängigen) Gleichungen zur Verfügung (z.B.: Implicit Euler, Explicit Euler). Zur numerischen Lösung von Anfangswertproblemen (Gewöhnliche DGLs) sind ebenfalls Verfahren wie das

Runge-Kutta(4)-Verfahren verfügbar. Als Standardverfahren zur numerischen Lösung von nichtlinearen Gleichungen und Gleichungssystemen ist in ACM ebenfalls das Newton-Verfahren implementiert. Die Vorgabe von zulässigen Toleranzen ist hierbei ein elementarer Schritt, der vom Nutzer getätigt werden muss.

2.2 Modellparameter

Die Simulation auf Basis des rate-based Modells ist stark abhängig von der Qualität der genutzten Modellparameter. Aus diesem Grund ist es sehr wichtig, die Güte der Modellparameter laufend zu hinterfragen und falls möglich anzupassen. Mit einer zunehmenden Modellierungstiefe muss daher auch die Qualität der genutzten Modellparameter steigen. Dieses lässt sich jedoch nur durch einen erhöhten experimentellen Aufwand und einer detaillierteren theoretischen Beschreibung realisieren, sodass hierdurch ein erhöhter Zeitaufwand betrieben werden muss.

2.2.1 Thermodynamische Gleichgewichte

Für die Reaktivabsorption ist die Betrachtung wässriger Systeme, die sowohl molekulare als auch elektrolytische Komponenten enthalten, elementar wichtig. Hierbei treten mitunter erhebliche Abweichungen vom idealen Verhalten auf. Der Ursprung der elektrolytischen Komponenten kann durch die Dissoziationsprodukte gelöster Moleküle und die Reaktionsprodukte absorbiert Gase begründet werden.³²

Als Berechnungsgrundlage solcher Systeme haben sich für die Gas/Flüssigkeitsgleichgewichte vor allem zwei Methoden etabliert. Zum einen kann das *Electrolyte-NRTL-Modell* (siehe auch: (Chen, et al., 1982), (Chen & Evans, 1986), (Mock & Evans, 1984), (Mock, et al., 1986)) und zum anderen das *Pitzer-Modell* (siehe auch: (Pitzer & Mayorga, 1973), (Pitzer, 1973)) genannt werden.

Der Vorteil des Electrolyte-NRTL-Modells ist es, dass es die Aktivitätskoeffizienten für elektrolytische und molekulare Spezies sowohl in wässrigen als auch in gemischten

³² (Kenig, et al., 2002)

Lösungsmitteln berechnen kann.³³ Zur Berechnung werden binäre Wechselwirkungsparameter der Spezies benötigt. Eine Reduzierung auf die gewöhnlichen *NRTL-Gleichungen* (siehe auch: (Reid, et al., 1987)) tritt auf, wenn die Konzentration der elektrolytischen Spezies in der Flüssigphase gegen Null strebt.

Ein Ausdruck für die Gibbs'sche Exzessenergie wird analog zu den gewöhnlichen NRTL-Gleichungen abgeleitet. Hierbei wird der Ausdruck durch Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung, dem Pitzer-Debye-Hückel-Term und der Born-Gleichung, angepasst. Ersteres berücksichtigt die lokalen Wechselwirkungen, zweites beschreibt die weitreichenden Ion-Ion-Wechselwirkungen. Die Born-Gleichung bezieht die Gibbs'sche Energie der ionischen Spezies von dem Zustand unendlicher Verdünnung bei gemischten Lösungsmitteln auf einen ähnlichen Zustand in wässrigen Lösungen (siehe: (Chen & Evans, 1986) und (Mock, et al., 1986)). Um das Electrolyte-NRTL-Modell auch bei der Reaktivabsorption nutzen zu können, ist eine Erweiterung auf Mehrkomponentensysteme unverzichtbar. Hierbei werden Modellparameter wie Reinstoff-Dielektrizitätskonstanten für nichtwässrige Lösungsmittel, Bornradien der ionischen Komponenten sowie binäre NRTL-Wechselwirkungsparameter (molekular-molekular, molekular-elektrolytisch und elektrolytisch-elektrolytisch) benötigt.³⁴

Das Pitzer-Modell, welches eine Weiterentwicklung des Modells von GUGGENHEIM³⁵ darstellt, kann ausschließlich auf wässrige Lösungsmittel angewandt werden. Der Gültigkeitsbereich kann für Elektrolytlösungen bis zu einer Ionenstärke von bis zu 6 mol/kg angegeben werden.³⁶ Den theoretischen Hintergrund des Pitzer-Modells liefert die auf dem Hartkugel-Modell basierende Debye-Hückel-Theorie. Diesem liegt ein genereller Ausdruck für die Gibbs'sche Energie zugrunde. Ein elektrostatischer Term, welcher die Hartkugelwechselwirkungen berücksichtigt, ein weiterer Term für Kräfte

³³ (Kenig, et al., 2002)

³⁴ (Kenig, et al., 2002)

³⁵ (Guggenheim & Turgeon, 1955)

³⁶ (Horvath, 1985)

von kurzer Reichweite zwischen zwei Komponenten und ein dritter Term für ternäre Wechselwirkungen sind in dem Modell enthalten.³⁷

Wie bei dem Electrolyte-NRTL-Modell werden auch bei dem Pitzer-Modell unterschiedliche Modellparameter benötigt. Diese sind im Gegensatz zum erst genannten jedoch lediglich auf reine Wechselwirkungsparameter beschränkt. Auch hier werden die binären Wechselwirkungsparameter (molekular-molekular, molekular-elektrolytisch und elektrolytisch-elektrolytisch) benötigt. Zudem werden ternäre Parameter zwischen zwei Kationen und einem Anion sowie zwischen zwei Anionen und einem Kation berücksichtigt. Um einen Gültigkeitsbereich auch für hohe Elektrolytkonzentrationen abzubilden, sind die ursprünglichen Pitzer-Gleichungen (siehe: (Counce & Perona, 1986), (Edwards, et al., 1978)) modifiziert (siehe: (Pitzer & Mayorga, 1973), (Pitzer & Kim, 1974)) und weiterentwickelt (siehe: (Edwards, et al., 1978)) worden.

Für die Löslichkeit von Gasen wird der entsprechende Henry-Koeffizient hinzugezogen. Dieser stellt eine Proportionalität zwischen der Konzentration des physikalisch gelösten Gases in der Flüssigphase und dem dazugehörigen Partialdruck in der Gasphase her. Da bei der reaktiven Absorption ebenfalls auftretende Reaktionen mitberücksichtigt werden müssen, verkompliziert sich die Bestimmung dieser Parameter. Aus diesem Grund wird häufig eine Prädiktion der Größen aus chemisch inerten Systemen vorgenommen. Hierbei wird die Proportionalität von Henry-Koeffizienten ähnlicher, chemisch inerter Spezies benutzt, um die Löslichkeitseigenschaften von reaktiven Komponenten abzuschätzen. Als Beispiel für das in dieser Arbeit zu betrachtende CO₂-System kann die N₂O-Analogie zur Ermittlung der CO₂-Gaslöslichkeit in Aminlösungen angeführt werden.³⁸

Die Nicht-Idealitäten sowohl der Gasphase als auch der flüssigen elektrolythaltigen Phase müssen für die Berechnung des Phasengleichgewichts berücksichtigt werden. Für die Gasphase kann hierbei der Henry-Koeffizient mit einem Korrekturterm angepasst werden. Dieser Term enthält die Ionenstärke sowie einen weiteren Parameter, in den

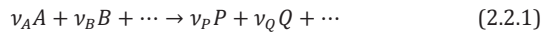
³⁷ (Kenig, et al., 2002)

³⁸ (Versteeg, et al., 1996)

sämtliche Beiträge der elektrolytischen Spezies des Absorbens und der gasförmigen Komponenten einbezogen werden.³⁹ Ebenfalls besteht die Möglichkeit, Aktivitäts- und Fugazitätskoeffizienten anstelle der Konzentrationen im flüssigen Absorbens und der Partialdrücke in der Gasphase zu verwenden. Diese Berechnungsmethode hängt stark von der Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten in der Flüssigphase sowie des Beschreibungsansatzes der Gasphase ab. Für letzteres werden i.d.R. Zustandsgleichungen hinzugezogen. Als weit verbreitet können an dieser Stelle exemplarisch die Gleichungen nach *SOAVE-REDLICH-KWONG* sowie nach *PENG-ROBINSON* genannt werden (siehe auch: (Reid, et al., 1987)). Alternativ können Zustandsgleichungen verwendet werden, die sowohl für die flüssige als auch für die gasförmige Phase Gültigkeit besitzen.⁴⁰

2.2.2 Chemische Gleichgewichte

Für die zu betrachteten chemischen Reaktionen bei der Reaktivabsorption muss die Berücksichtigung des chemischen Gleichgewichtes vorgenommen werden. Nach Definition entspricht das chemische Gleichgewicht hierbei dem Minimum der Gibbs'schen Enthalpie (auch: freie Gibbs'sche Energie).⁴¹ Für wichtige Informationen wie die Gleichgewichtszusammensetzung oder auch die Richtung der ablaufenden Reaktionen können Prädiktionen aus der Abhängigkeit der freien Gibbs'schen Energie von dem Reaktionsverlauf vorgenommen werden.



Als Parameter zur Beschreibung des chemischen Gleichgewichtes hat sich die Gleichgewichtskonstante K^{eq} ergeben. Hierbei kann für eine Reaktion gemäß (2.2.1) die Gleichgewichtskonstante gemäß (2.2.2) definiert werden.⁴²

³⁹ (Danckwerts, 1970)

⁴⁰ (Kuranov, et al., 1997)

⁴¹ (Baerns, et al., 2013), S.50

⁴² (Westerterp, et al., 1984)

$$K^{eq} = \frac{a_P^{\nu_P} a_Q^{\nu_Q}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} \quad (2.2.2)$$

Gl. (2.2.2) bezieht sich hierbei mit den jeweiligen Aktivitäten a_i auf die Reaktionen in flüssiger Phase. Für Prozesse, bei denen ebenfalls Gasphasenreaktionen ablaufen, werden diese durch die entsprechenden Partialdrücke p_i der Edukte und Produkte ersetzt. Müssen zusätzlich Nicht-Idealitäten für die Gase berücksichtigt werden, sind die Fugazitäten f_i zu verwenden.⁴³

Ein weiteres wichtiges Merkmal ist die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K^{eq} von Prozessgrößen wie der Temperatur. Hierbei haben sich Beziehungen ergeben, die zur Beschreibung hinzugezogen werden können.

Für die Abhängig der K^{eq} von der Temperatur kann die van't Hoffsche Reaktionsisobare⁴⁴ gemäß (2.2.3) hinzugezogen werden.

$$\frac{d \ln K^{eq}}{dT} = \frac{\Delta H_R^0}{R T^2} \quad (2.2.3)$$

Für die meisten chemischen Reaktionen, die bei der Reaktivabsorption ablaufen, gilt, dass Wärme freigesetzt wird. Es wird an dieser Stelle von exothermen Reaktionen gesprochen. Aus Gl. (2.2.3) folgt, dass die Gleichgewichtskonstante K^{eq} mit steigender Temperatur abnimmt. Als negativer Aspekt hieraus resultiert, dass das chemische Gleichgewicht zu Lasten der Produkte verschoben wird.

Wie bereits in Abschnitt 2.2.1 erwähnt, treten aufgrund des wässrigen Milieus und der ablaufenden Flüssigphasenreaktionen eine Vielzahl an elektrolytischen Komponenten auf. Das Verhalten dieser elektrolytischen Lösungen ist durch komplexe Reaktionssysteme gekennzeichnet. Hierbei treten komplette Dissoziationsreaktionen von schwächeren Elektrolyten, partielle Dissoziationsreaktionen von ionischen Komponenten sowie die Bildung von Ionen aus molekularer Spezies auf.⁴⁵ Die genannten Reaktionen laufen i.d.R. sehr schnell ab und können als instantan bezeichnet

⁴³ (Hougen, et al., 1962)

⁴⁴ (Baerns, et al., 2013), S. 51

⁴⁵ (Kenig, et al., 2002)

werden. Es zeigt sich an dieser Stelle, welchen enormen Einfluss die exakte Beschreibung der Reaktionskinetik (siehe hierzu auch Kapitel 2.2.5) sowie der Gleichgewichtskonstanten besitzt. Zur Implementierung in das Modell können konzentrations- oder aktivitätsbezogene Gleichgewichtskonstanten als Funktion der Temperatur aus der Literatur entnommen werden.⁴⁶ Für die Reaktionssysteme MEA-CO₂ und AMP-CO₂, jeweils in wässrigem Milieu, können temperaturabhängige Berechnungsmethoden für K^{eq} mit den entsprechenden, benötigten Koeffizienten der Schnittstelle Aspen Properties® entnommen werden.

Hierzu ergibt sich K^{eq} als Funktion der Temperatur und des Druckes gemäß (2.2.4).⁴⁷

$$\ln(K^{eq}) = A + \frac{B}{T} + C * \ln(T) + D * T + E * \frac{P - P_{ref}}{P_{ref}} \quad (2.2.4)$$

Im Zuge dieser Arbeit werden die ersten vier Glieder (A, B, C und D) zur Beschreibung von K^{eq} genutzt, sodass die Druckabhängigkeit (E-Glied) der hier zu betrachtenden Flüssigphasenreaktionen vernachlässigt werden kann.

2.2.3 Physikalische Stoffdaten

Für die Berechnung von physikalischen Stoffdaten kann auf Aspen Properties® zurückgegriffen werden. In Kapitel 2.1.4 ist in Tabelle 1 bereits eine Übersicht über die genutzten Berechnungsmethoden gegeben worden. Im Folgenden sollen nun einige kurze Erläuterungen angefügt werden, um ein besseres Verständnis für die jeweiligen berechneten, meist thermodynamischen Größen zu erhalten.

Zunächst sollen die Berechnungsmethoden für die *Diffusionskoeffizienten*, welche in den Modellen genutzt werden, betrachtet werden. Hierbei gilt im i.A., dass die Diffusionskoeffizienten stark von der Viskosität und den Dichten bzw. den molaren Volumina abhängig sind. Auch weitere Stoffgrößen wie die Oberflächenspannung sind zur Berechnung von Mischungsstoffdaten und Stoffübergangskorrelationen wichtige

⁴⁶ (Hougen, et al., 1962)

⁴⁷ siehe Aspen Properties®

Größen. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, die genutzten Stoffdaten möglichst präzise durch unterschiedliche Berechnungsmethoden zu beschreiben.⁴⁸

Da für die Betrachtung der Mehrkomponentendiffusion die Stefan-Maxwell'schen sowie die effektiven Diffusionskoeffizienten benötigt werden, müssen zunächst binäre Fick'sche Diffusivitäten ermittelt werden.

Bei geringen Drücken wird für die Gasphase das Modell nach *WILKE-LEE*⁴⁹ verwendet. In der Literatur werden bei Nutzung der Berechnungsmethode maximale Abweichungen von 10-20 % berichtet.⁵⁰ Für die Diffusionskoeffizienten bei moderaten Drücken wird die Methode nach *CHAPMAN-ENSKOG*⁵¹ in den zu betrachtenden Modellen genutzt, welche auf dem Ansatz des Lennard-Jones (6-12) Potentials basiert.⁵²

Für die Flüssigphase kann i.A. festgehalten werden, dass die Diffusionskoeffizienten für die vorliegenden Spezies um Größenordnungen kleiner sind als die der Gase. Ausschlaggebend für diesen genannten Aspekt ist die dichtere Packung der Moleküle in Flüssigkeiten, die zu verstärkten Wechselwirkungen der Moleküle untereinander führt. Ein theoretischer Ansatz, welcher den Diffusionsprozess beleuchtet, führt zu der *Stokes-Einstein-Beziehung*⁵³. Als eine anwendungsorientierte Berechnungsmethode für die effektiven Diffusionskoeffizienten molekularer Spezies in der Flüssigphase wird die Methode nach *WILKE-CHANG* verwendet. Diese stellt eine empirische Modifikation der Stokes-Einstein-Beziehung dar, wobei der mittlere Fehler in der Literatur mit rund 10% angegeben werden kann.⁵⁴ Als Annahme wird bei der Methode getätigt, dass die diffundierenden Moleküle in unendlicher Verdünnung vorliegen und somit keine Wechselwirkungen der Moleküle gleicher Spezies untereinander auftreten bzw.

⁴⁸ (Kenig, et al., 2002)

⁴⁹ (Reid, et al., 1987)

⁵⁰ (Reid, et al., 1987)

⁵¹ Aspen Properties®

⁵² (Cussler, 2009)

⁵³ (Horvath, 1985)

⁵⁴ (Wilke & Chang, 1955)

berücksichtigt werden müssen. Als Gültigkeitsbereich kann für ingenieurtechnische Anwendungen eine Konzentration von bis zu 10 Mol-% angegeben werden.

Für die elektrolytischen Spezies, welche bei der Reaktivabsorption vermehrt auftreten, muss die Berechnung der entsprechenden Diffusionskoeffizienten vorgenommen werden. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Berechnungsmethoden für diese Komponenten speziell entwickelt und angepasst worden sind. Die effektiven Diffusionskoeffizienten werden für elektrolytische Komponenten im Falle verdünnter Lösungen mit der *Nernst-Hartley-Gleichung*⁵⁵ bestimmt. Die Annahme einer verdünnten Lösung darf hierbei getätigt werden, da bei der Reaktivabsorption die Konzentrationen an Elektrolyten in Lösung i.d.R. gering sind.

Um die binären Diffusionskoeffizienten für die Gasphase auf effektive Diffusionskoeffizienten für Mehrkomponentensysteme zu erweitern, wird ein weiterer Ansatz benötigt. Dieser Ansatz wird durch die Methode nach *WILKE*⁵⁶ bzw. in erweiterter Form nach *WILKE-LEE*⁵⁷ geliefert. Genau genommen ist erst genannte Gleichung jedoch nur für den einseitigen Fall der Diffusion hergeleitet worden, sodass die Nutzung dieser Gleichung eigentlich auf diesen Sonderfall begrenzt ist. Für binäre Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung wird nach dem Satz von *VIGNES*⁵⁸ eine Umrechnung in Stefan-Maxwell-Diffusionskoeffizienten in den Modellen vorgenommen.

Wie bereits oben erwähnt, hat die *Viskosität* einen enormen Einfluss auf das Modell. Für die Viskosität von elektrolythaltigen Mischungen kann der Berechnungsansatz nach *ANDRADE*⁵⁹ in Verbindung mit der Elektrolytkorrektur nach *JONES-DOLE*⁶⁰ genutzt werden. Als Modellparameter werden die Ionenbeweglichkeit und die Ionenleitfähigkeit

⁵⁵ (Horvath, 1985)

⁵⁶ (Wilke, 1950)

⁵⁷ (Wilke & Lee, 1955)

⁵⁸ (Vignes, 1966)

⁵⁹ (Reid, et al., 1987)

⁶⁰ (Horvath, 1985)

benötigt. Hierzu müssen zunächst nach der drei-parametrigen Andrade-Gleichung die Reinstoffviskositäten der molekularen Spezies bestimmt werden. Über eine Mischungsregel kann auf die Mischungsviskosität der flüssigen elektrolytfreien Phase geschlossen werden. Mittels der Elektrolytkorrektur nach Jones-Dole wird dann eine Umrechnung in die Viskosität der Flüssigphase vorgenommen. Hiernach stehen die oben gewünschten Parameter dem Modell zur Verfügung.⁶¹ Für die gasförmige Phase kann der Ansatz nach *CHAPMAN-ENSKOG-BROKAW*⁶² hinzugezogen werden, um die Viskosität der Gasphase in einem Mehrkomponentensystem zu beschreiben.

Zur Bestimmung der *molaren Volumina* der molekularen Spezies in der Flüssigphase wird die *Rackett-Gleichung*⁶³ angewandt. Hierbei werden die kritische Temperatur, Druck und Volumen sowie weitere Anpassungsparameter als Berechnungsgrößen benötigt. Mittels der zwei-parametrigen Gleichung von *CLARKE*⁶⁴ kann die Berechnung molarer Volumina von elektrolytischen Spezies erfolgen.⁶⁵

Zur Berechnung von Stoffübergangskoeffizienten sowie effektiven Phasengrenzflächen (siehe Abschnitt 2.2.4) wird die *Oberflächenspannung* benötigt. Hierzu hat sich, je nach Verfügbarkeit der benötigten Parameter, zum einen für molekulare Spezies der Ansatz nach *HAKIM-STEINBERG-STIEL*, zum anderen die komplexere Berechnungsmethode nach *DIPPR* ergeben.⁶⁶ Um die Korrektur der durch die Mischungsregel erhaltenen MischungsOberflächenspannung auf die elektrolytischen Komponenten vorzunehmen, kann die Methode nach *ONSAGER* und *SAMARAS*⁶⁷ herangezogen werden. Zur Berechnung mittels dieser Methode werden die Dielektrizitätskonstante der Mischung sowie das molare Volumen der Elektrolyte benötigt. Sie kann insgesamt als additiver

⁶¹ (Kenig, et al., 2002)

⁶² (Gani & Jorgensen, 2001)

⁶³ (Rackett, 1970)

⁶⁴ (Aspen Technology Inc., 2000)

⁶⁵ (Kenig, et al., 2002)

⁶⁶ (Aspen Technology Inc., 2000)

⁶⁷ (Horvath, 1985)

Term zu der sich aus den molekularen Komponenten ergebenden Oberflächenspannung gesehen werden.⁶⁸

2.2.4 Stofftransport- und fluiddynamische Eigenschaften

Für das Zweifilmmmodell ist die *flüssig- und gasseitige Filmdicke* ein entscheidender Modellparameter. Hierbei spielen die Stoffeigenschaften wie beispielsweise die Oberflächenspannung, Diffusivitäten oder auch Viskositäten eine wesentliche Rolle. Auch die Strömungszustände in der Kolonne, die wiederum stark abhängig von den Kolonneneinbauten sind, besitzen einen großen Einfluss.

Ebenfalls für den wichtigen Modellparameter der *effektiven Stoffaustauschfläche* (2.2.10) gilt entsprechendes. Diese ist im erheblichen Maße von der geometrischen Oberfläche abhängig und kann somit durch unterschiedlich genutzte Einbautentypen variieren. Als Beispiel sei an dieser Stelle eine einfache Füllkörperkolonne, wie z.B. mit Ringen oder Sätteln, genannt. Bei moderaten Berieselungsdichten kann nicht die gesamte zur Verfügung stehende Oberfläche benetzt werden, sodass die effektive Stoffaustauschfläche kleiner als die gesamte geometrische Oberfläche ist.

Zur Bestimmung der genannten und auch vieler weiterer Modellparameter werden i.A. Korrelationen hinzugezogen, die i.d.R. empirischen Ursprung besitzen. Entscheidend bei der Nutzung von Korrelationen ist es hierbei, die Gültigkeitsbereiche, in denen sie entwickelt worden sind, einzuhalten. Nur innerhalb dieser Grenzen ist die Korrektheit der ermittelten Größen gewährleistet. Mit Hilfe von Korrelationen ist es zudem möglich, ein scale-up (oder scale-down) auf unterschiedliche Betriebszustände vorzunehmen. Viele der Korrelationen nutzen sogenannte *dimensionslose Kennzahlen*. So lassen sich beispielsweise die flüssigkeits- und gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten durch die Sherwood-Zahl (Sh) in Abhängigkeit der Reynolds-Zahl (Re), die Schmidt-Zahl (Sc) und auch weiteren charakteristischen dimensionslosen Kennzahlen beschreiben.⁶⁹ Nach (Billet & Schultes, 1999) ergeben sich die Stoffübergangskoeffizienten gemäß der

⁶⁸ (Kenig, et al., 2002)

⁶⁹ (Sherwood & Pigford, 1952)

Korrelationen nach Gl. (2.2.5) sowie (2.2.7). Zur Berechnung der beiden Größen müssen Abhängigkeiten von der Dichte beider Phasen ρ_L und ρ_V , die dynamischen Viskositäten η_L und η_V , die Oberflächenspannung σ_L , die Rohrrohrgeschwindigkeiten beider Phasen u_L und u_V , jeweils bezogen auf den Kolonnenquerschnitt, die spezifische Oberfläche a der Packung und das Hohlraumvolumen ε berücksichtigt werden. Zudem werden die empirisch ermittelten, packungsspezifischen Konstanten C_L und C_V benötigt. Für die Packung des Typs Mellapak 250Y ergeben sich die Konstanten zu $C_L = 1,332$ und $C_V = 0,419$ mit einem zu verwendenden Hohlraumvolumen von $\varepsilon = 0.970$.

$$k_L = \beta_L a_{ph} = C_L 12^{1/6} \bar{u}_L^{1/2} \left(\frac{D_L}{d_h} \right)^{1/2} a \left(\frac{a_{ph}}{a} \right) \quad (2.2.5)$$

Die effektive Geschwindigkeit \bar{u}_L der Flüssigphase in der Kolonne ergibt sich aus dem Verhältnis von Leerrohrgeschwindigkeit u_L zum volumetrischen Hold-up der Flüssigphase ϕ_L (siehe Gl. (2.2.6)).

$$\bar{u}_L = \frac{u_L}{\phi_L} \quad (2.2.6)$$

Für den gaseitigen Stoffübergangskoeffizient k_V kann die Gl. (2.2.7) hinzugezogen werden.

$$k_V = \beta_V a_{ph} = C_V \frac{1}{(\varepsilon - \phi_L)^{1/2}} \frac{a^{3/2}}{d_h^{1/2}} D_V \left(\frac{u_V}{a v_V} \right)^{3/4} \left(\frac{v_V}{D_V} \right)^{1/3} \left(\frac{a_{ph}}{a} \right) \quad (2.2.7)$$

Hierbei gilt für den Parameter a_{ph} , welcher die spezifische Phasengrenzfläche beschreibt, nach (Billet & Schultes, 1999) der Zusammenhang gemäß Gl. (2.2.8).

$$\frac{a_{ph}}{a} = 1.5 (a d_h)^{-0.5} \left(\frac{u_L d_h}{v_L} \right)^{-0.2} \left(\frac{u_L^2 \rho_L d_h}{\sigma_L} \right)^{0.75} \left(\frac{u_L^2}{g d_h} \right)^{-0.45} \quad (2.2.8)$$

Der hydraulische Durchmesser in der Packung lässt sich durch Gl. (2.2.9) ermitteln.

$$d_h = 4 \frac{\varepsilon}{a} \quad (2.2.9)$$

Zur Berechnung der bereits oben genannten effektiven Stoffaustauschfläche wird in dieser Arbeit jedoch die Korrelation nach (Tsai, et al., 2011) gemäß (2.2.10) verwendet. Zu den Gründen dieser Entscheidung sei an dieser Stelle auf das Kapitel 3.5.2 verwiesen.

$$\frac{a_e}{a_p} = 1.34 \left[\left(\frac{\rho_L}{\sigma} \right) g^{1/3} \left(\frac{Q}{L_p} \right)^{4/3} \right]^{0.116} \quad (2.2.10)$$

Die Korrelation ist unter experimentellen Bedingungen bei spezifischer Fläche der Packung im Intervall von 125-500 m²/m³ für eine Flüssigbeladung von 2,5-75 m³/(m²h) ermittelt worden. Die Oberflächenspannung σ (30-72 mN/m) hat einen wesentlichen Einfluss auf die effektive Stoffaustauschfläche, wohingegen die Gasgeschwindigkeit (0,6 -2,3 m/s), die Viskosität der Flüssigkeit η_L (1-15 mPas) sowie die Anordnung der Kanäle in der Packung kaum Einfluss besitzen.⁷⁰

Ebenfalls in dem Modell betrachtet und durch Korrelationen bestimmt ist der sogenannte *Hold-up* der Flüssigphase (2.2.11) in der Kolonne sowie der *Druckverlust* (2.2.14), welcher durch die Strömungswiderstände hervorgerufen wird. Beide Korrelationen sind dem Werk von (Billet & Schultes, 1999) entnommen worden.

Zur Berechnung des volumetrischen Hold-ups ϕ_L ist die Korrelation nach Gl. (2.2.11) angewendet worden.

$$\phi_L = \left(12 \frac{1}{g} \frac{\eta_L}{\rho_L} u_L a^2 \right)^{1/3} \left(\frac{a_h}{a} \right)^{2/3} \quad (2.2.11)$$

Der flüssige Hold-up ist als Funktion der Flüssigbeladung, der hydraulischen Oberfläche a_h sowie einiger Materialeigenschaften aufgeführt. Hierbei hat sich gezeigt, dass die hydraulische Oberfläche a_h im Bereich kleiner Reynoldszahlen (Re) geringer zunimmt als im Bereich großer Re, sobald die Flüssigbelastung steigt (siehe (2.2.12) und (2.2.13)).

$$Re_L = \frac{u_L \rho_L}{a \eta_L} < 5: \frac{a_h}{a} = C_h \left(\frac{u_L \rho_L}{a \eta_L} \right)^{0.15} \left(\frac{u_L^2 a}{g} \right)^{0.1} \quad (2.2.12)$$

$$Re_L = \frac{u_L \rho_L}{a \eta_L} \geq 5: \frac{a_h}{a} = C_h 0.85 \left(\frac{u_L \rho_L}{a \eta_L} \right)^{0.25} \left(\frac{u_L^2 a}{g} \right)^{0.1} \quad (2.2.13)$$

Zur Berechnung wie die empirisch ermittelte Konstante C_h benötigt, die sich für den Einbautentyp Mellapak 250Y zu $C_h = 0.554$ ergibt.

Für weitere Erläuterungen sowie die Berechnung des flüssigen Hold-ups oberhalb des Staupunktes der Kolonne sei an dieser Stelle auf (Billet & Schultes, 1999) verwiesen.

⁷⁰ (Tsai, et al., 2011)

Für den Druckverlust ist ebenfalls eine Korrelation aus (Billet & Schultes, 1999) herangezogen worden. Die Implementierung der Gl. (2.2.14) – (2.2.19) ist hierzu vorgenommen worden.

$$\frac{\Delta p_0}{H} = \psi_0 \frac{a}{\varepsilon^3} \frac{F_V^2}{2} \frac{1}{K} \quad (2.2.14)$$

Der Druckverlust ist abhängig von der geometrischen Oberfläche a , dem Hohlraumvolumen ε , dem Gasbelastungsfaktor $F_V = u_V \sqrt{\rho_V}$ (2.2.15), welcher sich aus dem Produkt der Gasgeschwindigkeit u_V mit der Quadratwurzel der Dichte des Gases ρ_V ergibt, sowie dem K-Faktor. Dieser ergibt sich nach Gl. (2.2.16) und berücksichtigt das erhöhte Hohlraumvolumen der Kolonne in Wandnähe.

$$\frac{1}{K} = 1 + \frac{2}{3} \frac{1}{1-\varepsilon} \frac{d_p}{d_C} \quad (2.2.16)$$

Der Widerstandskoeffizient ψ_0 gemäß Gl. (2.2.17) ist abhängig von einer packungsspezifischen Konstante $C_{p,0} = 0,292$ sowie der Reynoldszahl des Gases Re_V (siehe Gl. (2.2.18)), welche wiederum vom Partikeldurchmesser (siehe Gl. (2.2.19)) abhängig ist. Gemäß der Kanal-Modellvorstellung, welche in (Billet & Schultes, 1999) verwendet worden ist, lässt sich der Partikeldurchmesser hierbei als packungsspezifische Größe interpretieren. Berechnen lässt sich dieser als Verhältnis von Volumen der Packung zu Gesamtoberfläche der Packung.

$$\psi_0 = C_{p,0} \left(\frac{64}{Re_V} + \frac{1.8}{Re_V^{0.08}} \right) \quad (2.2.17)$$

$$Re_V = \frac{u_V d_p}{(1-\varepsilon) \nu_V} K \quad (2.2.18)$$

$$d_p = 6 \frac{1-\varepsilon}{a} = 6 \frac{V_P}{A_P} \quad (2.2.19)$$

In dem Fall des Reaktivabsorptionsprozesses von CO_2 ist der flüssigkeitsbezogene Hold-up für die in der Flüssigphase ablaufenden Reaktionen elementar wichtig. Der Druckverlust hat hierbei einen direkten Einfluss auf u.a. Phasengleichgewichte. Diese wirken sich ebenfalls wiederum auf den Hold-up aus. Auch hängen beide Größen von den Strömungszuständen, Einbautentypen und physikalischen Stoffdaten ab. Die genannten Aspekte zeigen, wie einzelne Parameter miteinander verknüpft sind und wie wichtig die hinreichend genaue Bestimmung dieser Parameter somit ist. Für den

Hold-up und den Druckverlust gilt in einigen speziellen Fällen sogar, dass diese so stark miteinander verknüpft sind, dass sie nicht direkt, separat berechenbar sind. Daher lassen sich in diesen Fällen beide Größen nur iterativ berechnen.⁷¹

Zur Betrachtung unterschiedlicher Belastungsbereiche können in den meisten Fällen unterschiedliche Korrelationen hinzugezogen werden. Eine Einteilung in einen Bereich unterhalb des Staupunktes und in einen Bereich zwischen Stau- und Flutpunkt hat sich etabliert (siehe auch (Billet & Schultes, 1999)).

Letztendlich ist die größte Herausforderung für den Anwender, geeignete Korrelationen für ein zu betrachtendes Anwendungsgebiet ausfindig zu machen und in das Modell zu implementieren. Hierbei spielen Erfahrungswerte des Anwenders in der Regel eine sehr große Rolle. Im besten Fall werden verschiedene Korrelationen, die für ein zu lösendes Problem anwendbar sind, miteinander verglichen und anhand experimenteller Daten untersucht. Es hat sich gezeigt, dass die Wahl der Korrelationen für ein Modell vorzugsweise aus einer gemeinsamen Quelle vorgenommen werden sollte, da diese anhand derselben Experimente validiert und unter Umständen stark miteinander verknüpft sind.

Die Korrelationen besitzen hierbei einen direkten Einfluss auf die erhaltenen Simulationsergebnisse. Als Beispiel seien an dieser Stelle axiale Konzentrations- oder auch Temperaturprofile zu nennen. Eine Auswahl an weiteren geeigneten Korrelationen hat sich nach (Kenig, et al., 2002) vor allem in (Onda, et al., 1968), (Kolev, 1976) sowie (Rocha, et al., 1996) gezeigt.

⁷¹ (Billet & Schultes, 1999)

2.2.5 Reaktionskinetiken

In Kapitel 2.1 ist bereits erörtert worden, dass die Annahme des Erreichens eines Gleichgewichtszustandes oft nicht die Realität hinreichend genau abbildet. Trotz der Tatsache, dass bei der Reaktivabsorption viele der auftretenden Reaktionen schnell ablaufen, darf die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes und somit die Annahme von instantanen Reaktionen nicht getätigt werden. Eine Berücksichtigung der Reaktionskinetik ist aus genannten Gründen daher unerlässlich.

Wird fälschlicher Weise die Annahme getroffen, dass alle Reaktionen als instantan angesehen werden können, zeigt sich für die Absorptionsrate von CO₂ ein zu hoher Wert und dementsprechend eine zu geringe Gasphasenkonzentration. Diese Tatsache würde sich direkt auf eine Unterdimensionierung der Kolonne auswirken.

Aus diesem Grund ist es entscheidend, die einzelnen Reaktionen des gesamten Reaktionssystems in kinetisch kontrollierte sowie instantan ablaufende Reaktionen zu unterteilen.



Für eine homogene, kinetisch kontrolliert ablaufende Reaktion vom Typ (2.2.20) lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit gemäß (2.2.21) darstellen.⁷²

$$r = k_{hin} c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B} - k_{rück} c_P^{\nu_P} c_Q^{\nu_Q} \quad (2.2.21)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{hin} für die Hinreaktion lässt sich über den Arrhenius-Ansatz gemäß (2.2.22) berechnen.⁷³

$$k_{hin} = k_0 e^{\frac{E_A}{R T}} \quad (2.2.22)$$

Für die Rückreaktion $k_{rück}$ kann K^{eq} zur Berechnung hinzugezogen werden.⁷⁴

$$k_{rück} = \frac{k_{hin}}{K^{eq}} \quad (2.2.23)$$

⁷² (Baerns, et al., 2013), S. 81 f

⁷³ (Baerns, et al., 2013), S. 140

⁷⁴ (Baerns, et al., 2013)

Zur Vermessung kinetischer Parameter von Flüssigphasenreaktionen können experimentelle Untersuchungen hinzugezogen werden. Hierzu genutzt und unterschieden werden Apparate, in denen ein Phasenwechsel der gasförmigen Komponenten realisiert wird (*Laminarstrahlabsorber* (Cullen & Davidson, 1957), *Doppelrührzelle* (Laddha & Danckwerts, 1981) etc.) sowie Apparate, die ohne Phasenübergang der gasförmigen Komponenten arbeiten (*Rapid-Mixing-Methode* (Hikita, et al., 1977), *Stopped-Flow-Methode* (Barth, et al., 1986) etc.).⁷⁵ Für Erläuterungen zu den aufgezeigten Methoden sei auf die angegebenen Quellen sowie (Kenig, et al., 2002) verwiesen.

Für diese Arbeit sollen keine eigenständigen, experimentellen Versuchsdurchführungen zur Betrachtung der Reaktionskinetik vorgenommen werden. Für das MEA-CO₂-System sind bereits experimentelle Untersuchungen sowie diverse Literaturwerte, welche bereits ausgiebig diskutiert worden sind, verfügbar. Für das AMP-CO₂-System werden ebenfalls in der Literatur aufgezeigte Daten verwertet. In diesem Zuge sollen reaktionskinetische Parameter zweier unterschiedlicher Quellen nacheinander implementiert und miteinander verglichen werden (siehe Kapitel 3.2.2). Im Anschluss hieran wird einer der beiden Datensätze als Grundlage für die weiteren Untersuchungen dienen.

2.3 Alkanolamine als chemische Absorptionsmittel für CO₂

*„Alkanolamines are the most popular absorbents used to remove CO₂ from process gas streams.“*⁷⁶

Dieses Zitat zeigt die enorme Bedeutung, die Alkanolaminen in der heutigen Forschung und auch Wirtschaft zukommt. Daher ist es von forschungs- und wirtschaftsseitigem Interesse, sich genauer mit der Thematik der Alkanolaminlösungen auseinanderzusetzen.

⁷⁵ (Kenig, et al., 2002)

⁷⁶ (Vaidya & Kenig, 2007)

2.3.1 Definition - Alkanolamine⁷⁷

Aminoalkohole, eher bekannt unter dem Synonym Alkanolamine, zeichnen sich dadurch aus, dass sie mindestens eine Hydroxylgruppe (-OH) und eine Aminogruppe (-NH₂, -NHR, -NR₂) besitzen. Als Grundgerüst der chemischen Struktur dienen in der Regel Alkane. Die Aminogruppe sorgt dafür, dass ausreichend Alkalinität für die Absorption des CO₂ vorhanden ist. Hierbei gibt die Alkalinität Auskunft über das Säurebindungsvermögen der betrachteten Komponente. Die Hydroxylgruppe dient hingegen zum einen dazu, den Dampfdruck der Komponente zu reduzieren, zum anderen die Löslichkeit der Komponente in einer polaren (wässrigen) Lösung zu erhöhen.⁷⁸

Eine Untergruppierung der Alkanolamine kann vorgenommen werden, indem geschaut wird, wie viele Wasserstoff-Atome (H) des Ammoniaks (NH₃) durch eine Alkanolgruppe ersetzt worden sind. Hierdurch ergibt sich eine Unterteilung in primäre (-NH₂), sekundäre (-NHR) sowie tertiäre (-NR₂) Amine gemäß ihrer Aminofunktion. Als Besonderheit lassen sich die sterisch gehinderten Amine anfügen, welche sich durch eine oder mehrere angelagerte Substituenten (i.d.R. Alkylgruppen) am Molekül auszeichnen.

2.3.2 Beschreibung der verwendeten Absorbens

Im Laufe dieser Arbeit werden das primäre Alkanolamin *Monoethanolamin* (MEA) sowie das primäre, sterisch gehinderte Alkanolamin *2-Amino-2-methyl-1-propanol* (AMP) betrachtet.

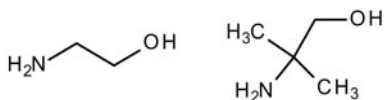


Abbildung 3: Strukturformel des MEA (links) sowie des AMP (rechts).

⁷⁷ (Schmitz, 2014)

⁷⁸ (Kohl & Nilsen, 1997)

Einen kurzen Überblick über ausgewählte Stoffdaten soll die Tabelle 2 bieten.

Tabelle 2: Auswahl einiger Stoffdaten von MEA und AMP.⁷⁹

Stoffdaten	Einheit	MEA	AMP
Reinstoffdaten			
Molare Masse	kg/kmol	61,08	89,14
Dichte bei 20 °C	kg/m ³	1020	934
Dampfdruck bei 50 °C	Pa	343	550
Siedetemperatur bei 101,3 kPa	°C	172	165
Schmelztemperatur bei 101,3 kPa	°C	10	30
spez. Verdampfungsenthalpie bei 101,3	kJ/kg	811,3	457,7
dyn. Viskosität η bei 40 °C	mPa s	10,02	46,93
Sicherheitshinweise			
Flammpunkt	°C	85	81
MAK (Analogieabschätzung bzw. RD ₅₀)	mg/m ³	2 - 4	7,5 - 19
Toxologische Daten	mg/kg	1720	2900
H-Sätze	-	302/312/314	315/319/412
Amin-Wasser-Lösung			
pK _s -/pH-Wert (5 %ige Lösung)	-	9,44 / 11,6	10,2 / 12
Heat of absorption (25 °C) ^(*)	kJ/mol _{CO2}	88,91	63,95
Wärmekapazität c_p ($x_{\text{Amine}} = 0,4$; 30 °C)	J/mol K	112	147

(*) bezogen auf $w_{\text{Amin}} = 30$ Gew.-% und CO₂-Beladung von 0,565 (MEA) bzw. 0,862 (AMP) mol_{CO2}/mol_{Amin}

⁷⁹ GESTIS-Stoffdatenbank des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung; Forschung der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA); Aspen Properties User Interface; (Kim, et al., 2013); (Chiu & Li, 1999); (Hsu & Li, 1997)

Modellbasierte Untersuchung der CO₂-Abscheidung
aus Kraftwerksabgasen

Vergleich zweier Alkanolamine

Schmitz, O.

2016, XXIV, 148 S. 70 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-658-12447-2