

**Untersuchungen zur Anwendung  
immobilisierter Aktivatoren bei der Absorption von CO<sub>2</sub>  
mit wässrigen Methyldiethanolamin - Lösungen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Dr.-Ing.**

vom Fachbereich Bio- und Chemieingenieurwesen der Universität Dortmund  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Stephan Schubert

aus

Nordhorn

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Dezember 2004

1. Gutachter: Prof. Dr. D. W. Agar

2. Gutachter: Prof. Dr. G. Versteeg

**Dortmund 2004**

## Zusammenfassung

Zur Entfernung größerer  $\text{CO}_2$  - Mengen aus Erd- oder Synthesegas werden heutzutage aufgrund ihrer hohen Beladungsfähigkeit und vergleichsweise guten Regenerationseigenschaften bevorzugt Wäschen mit dem tertiären Methyldiethanolamin (MDEA) verwendet. Zur Steigerung der erzielbaren Reinheiten werden den MDEA-Lösungen dabei geringe Mengen an primären oder sekundären Aminen zugesetzt, die die  $\text{CO}_2$  - Aufnahme im Absorber durch eine Carbamatbildung deutlich beschleunigen. Die Zugabe dieser so genannten Aktivatoren führt jedoch nachteilig zu einer höheren Korrosivität der MDEA-Lösungen insbesondere in den heißen Teilen des Desorbers. Zudem müssen diese Aktivatoren im Waschmittelkreislauf thermisch regeneriert werden, womit sich der Wärmebedarf bei der Regeneration des Waschmittels gegenüber dem einer reinen MDEA-Lösung erhöht.

Vor diesem Hintergrund ergibt sich die Überlegung, die chemischen Aktivatoren gezielt im Absorber zurückzuhalten - d.h. zu immobilisieren -, so dass diese einerseits zur Leistungssteigerung beim Absorptionsvorgang zu Verfügung stehen, andererseits jedoch die negativen Begleiterscheinungen in den anderen Anlagenteilen verhindert werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es zu untersuchen, ob sich die Absorption von  $\text{CO}_2$  mit einer wässrigen Methyldiethanolamin(MDEA)-Lösung durch immobilisierte Aktivatoren in ähnlicher Weise steigern lässt, wie dies durch Zugabe flüssiger Aktivatoren in Form primärer bzw. sekundärer Amine der Fall ist. Auf Grundlage von experimentellen Untersuchungen zur Charakterisierung und Quantifizierung der bei dieser kombinierten Ab- und Adsorption ablaufenden Stofftransport- und Reaktionsschritte kann gezeigt werden, dass eine Intensivierung der Absorption von  $\text{CO}_2$  mit einer wässrigen MDEA-Lösung für den Fall, dass die Adsorption durch die immobilisierten primären Amine als Parallelreaktion in der flüssigen Phase stattfindet jedoch prinzipiell nicht möglich ist, da die die Adsorption von gelöstem  $\text{CO}_2$  durch immobilisierte Aktivatoren deutlich langsamer erfolgt, als die Bindung von gelöstem  $\text{CO}_2$  durch eine Flüssigphasenreaktion mit MDEA.

Auf Grundlage der Untersuchungen lässt sich jedoch ein alternatives Verfahrenskonzept zur Entfernung von  $\text{CO}_2$  aus einem Gasgemisch in einem dreiphasigen System ableiten, bei dem das  $\text{CO}_2$  zunächst durch eine schnelle Gasphasenadsorption mit immobilisierten primären Aminen direkt aus dem Gasstrom heraus gebunden und anschließend durch Abgabe an eine überfließende MDEA-Lösung aus dem System entfernt wird.

Ein solch hybrides Ad- / Absorptionsverfahren würde die wesentlichen Vorteile der ursprünglichen Verfahrensidee, ein geringer Energieverbrauch bei der Regeneration sowie eine geringe Korrosivität der verwendeten MDEA-Lösung, aufgreifen und gleichzeitig eine hohe Reinheit des zu behandelnden Gases ermöglichen.

## Summary

These days, because of its high loading and relatively good regeneration properties, the preferred method of removing larger quantities of CO<sub>2</sub> from natural gas and synthesis gas is washing with tertiary methyldiethanolamine (MDEA). To increase the achievable levels of purity, small amounts of primary or secondary amines are added to the MDEA solutions, which considerably accelerate CO<sub>2</sub> absorption in the absorber by forming carbamate. However, one disadvantage of adding these so-called activators is that they increase the corrosiveness of the MDEA solutions, especially in the hot parts of the desorber. In addition to this, these activators must be thermally regenerated in the washing agent cycle, which increases the heat requirements for regenerating the washing agent compared to a pure MDEA solution.

Against this background, it was considered whether it would be possible to specifically retain the chemical activators in the absorber – in other words, to immobilize them - so that, on the one hand, they are available to improve performance during the absorption process and, on the other, negative concomitant phenomena in other parts of the system are prevented.

The objective of this study is to examine whether the absorption of CO<sub>2</sub> with an aqueous methyldiethanolamine (MDEA) solution can be increased with immobilized activators in a similar way to the addition of liquid activators in the form of primary or secondary amines. On the basis of experiments to characterize and quantify the substance transport and reaction stages that take place in this combined absorption and adsorption process it can be demonstrated that, in principle, intensification of CO<sub>2</sub> absorption with an aqueous MDEA solution is not possible when adsorption by immobilized primary amines takes place as a parallel reaction in the liquid phase, since adsorption of dissolved CO<sub>2</sub> by immobilized activators is much slower than bonding of dissolved CO<sub>2</sub> via a liquid phase reaction with MDEA.

However, on the basis of the investigation it was discovered that it is possible to derive an alternative process concept to remove CO<sub>2</sub> from a gas mixture in a three-phase system in which the CO<sub>2</sub> is bonded directly from the gas flow by rapid gas phase adsorption with immobilized primary amines and is then removed from the system by releasing it to an MDEA solution flowing over the top.

A hybrid adsorption/absorption process such as this would provide the main advantages of the original process idea, reduce energy consumption for regeneration and reduce the corrosiveness of the MDEA solution and also enable a high level of purity in the gases being treated.

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für technische Chemie B des Fachbereichs Chemietechnik der Universität Dortmund.

Professor Agar danke ich ganz herzlich für die Überlassung des Promotionsthemas, die Vielzahl anregender Diskussionen und die freundliche Unterstützung meiner Arbeit. Weiterhin danke ich Professor Versteeg für die Übernahme des Koreferates sowie Professor Górak und Professor Fahlenkamp für ihre Bereitschaft, in der Prüfungskommission mitzuwirken.

Ich danke meinen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl und im Fachbereich für die freundliche Arbeitsatmosphäre und den konstruktiven Dialog. Mein besonderer Dank gilt in diesem Zusammenhang meinem Nachfolger, Xiaohui Zhang, für seine tatkräftige Hilfe zum Ende meiner Arbeit. Ohne die Unterstützung der technischen Mitarbeiter des Lehrstuhls sowie der Werkstätten des Fachbereichs wäre die Umsetzung vieler Experimente nicht möglich gewesen. Für die gute Zusammenarbeit und kurzfristigen Problemlösungen danke ich ihnen sehr.

Den studentischen Hilfskräften sowie den von mir betreuten Vertiefungspraktikantinnen, Studien- und Diplomarbeitern danke ich für ihr Engagement und ihre Kreativität bei der Bearbeitung der gestellten Themen. Die Zusammenarbeit hat mir stets viel Freude bereitet und wertvolle Impulse für die weitere Arbeit geliefert.

Der Max-Buchner-Forschungstiftung danke ich für das gewährte Stipendium zur finanziellen Unterstützung meiner Tätigkeit.

Stephan Schubert

Leverkusen, im Dezember 2004

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1 Absorption	3
2.1.1 Mathematische Beschreibung der physikalischen Absorption	4
2.1.2 Absorption mit chemischer Reaktion	8
2.1.3 Technische Absorptionsverfahren	13
2.2 Adsorption	15
2.2.1 Physikalische Beschreibung der Adsorption	15
2.2.2 Adsorptionsgleichgewichte	16
2.2.3 Adsorptionskinetik	18
2.2.4 Bestimmung von Modellparametern zur Beschreibung der Adsorption	23
<b>3. Absorption von CO<sub>2</sub> mittels Alkanolaminen</b>	<b>27</b>
3.1 Einführung	27
3.2 Chemische Grundlagen	27
3.2.1 Primäre, sekundäre und tertiäre Alkanolamine	27
3.2.2 Mischungen von Alkanolaminen	31
3.2.3 Sterisch gehinderte Amine	32
3.3 Technische Anwendung von Alkanolaminen	34
3.3.1 Monoethanolamin	35
3.3.2 Diethanolamin	35
3.3.3 Methyldiethanolamin	36
3.3.4 Korrosion	37
<b>4. Konzept der Immobilisierung von Aktivatoren bei der CO<sub>2</sub>-Absorption</b>	<b>40</b>
<b>5. Strategien zur Immobilisierung von Aktivatoren</b>	<b>43</b>
5.1 Immobilisierung homogener Katalysatoren/Aktivatoren	43
5.2 Heterogenisierung von Katalysatoren/Aktivatoren	44
5.3 Immobilisierung und Strukturierung von heterogenisierten Katalysatoren /Aktivatoren auf Basis funktionalisierter Polymere	45
5.3.1 Mechanische Immobilisierung von Ionenaustauscherpartikeln	45
5.3.2 Beschichtung von Trägerstoffen mit funktionalisierten Polymeren	47
5.3.3 Immobilisierung von funktionalisierten Polymeren in porösen Trägermaterialien	48
5.4 Auswahl eines geeigneten Aktivators	49
<b>6. CO<sub>2</sub> - Adsorption aus der Gasphase</b>	<b>51</b>
6.1 Ziel der Untersuchungen	51
6.2 Versuchsaufbau	51

---

6.3	Versuchsprogramm	52
6.4	Auswertung der Versuchsergebnisse	53
6.4.1	Durchbruchskurven für Stickstoff	53
6.4.2	Durchbruchskurven für CO <sub>2</sub>	54
6.5	Zusammenfassung der Versuchsergebnisse	58
<b>7.</b>	<b>CO<sub>2</sub> - Absorption in einer begasten Rührzelle</b>	<b>59</b>
7.1	Ziel der Untersuchungen	59
7.2	Versuchsaufbau	59
7.3	Versuchsprogramm	61
7.4	Auswertung der Versuchsergebnisse	63
7.4.1	Absorptionsmessungen mit Wasser und flüssigen Aminen	63
7.4.2	Absorptionsmessungen mit immobilisierten primären Aminen	65
7.4.3	Absorptionsmessungen mit aktivierten MDEA-Lösungen	67
7.5	Zusammenfassung der Versuchsergebnisse	68
<b>8.</b>	<b>CO<sub>2</sub> - Absorption in einer Doppelrührzelle</b>	<b>69</b>
8.1	Ziel der Untersuchungen	69
8.2	Versuchsaufbau	69
8.3	Versuchsprogramm	71
8.4	Auswertung der Versuchsergebnisse	72
8.4.1	Bestimmung des physikalischen Stoffübergangskoeffizienten	72
8.4.2	Bestimmung der Reaktionskinetik CO <sub>2</sub> - MDEA	75
8.4.3	Bestimmung der Reaktionskinetik CO <sub>2</sub> - immobilisierte Amine	80
8.4.4	Vergleich der Messungen mit aktivierten MDEA-Lösungen	83
8.5	Zusammenfassung der Versuchsergebnisse	85
<b>9.</b>	<b>CO<sub>2</sub> - Adsorption aus der Flüssigphase</b>	<b>86</b>
9.1	Ziel der Untersuchungen	86
9.2	Versuchsaufbau	86
9.3	Versuchsprogramm	87
9.4	Mathematische Modellierung der Versuchsanlage	88
9.4.1	Modellierung der Zulaufstrecke	88
9.4.2	Modellierung der gepackten Säule	90
9.5	Auswertung der Versuchsergebnisse	92
9.5.1	Bestimmung der Modellparameter zur Beschreibung des Anlagenverhaltens	92
9.5.2	Bestimmung der Adsorptionsisothermen bei 15 °C	95
9.5.3	Bestimmung der Adsorptionskinetik bei 15 °C	97
9.5.4	Bestimmung der Adsorptionsisothermen und der Adsorptionskinetik bei 25 °C	99
9.6	Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse	102

---

<b>10. CO<sub>2</sub> - Desorption von immobilisierten Aktivatoren</b>	<b>104</b>
10.1 Ziel der Versuche	104
10.2 Versuchsaufbau und Versuchsprogramm	104
10.3 Auswertung der Versuche	104
<b>11. Verfahrenskonzepte</b>	<b>107</b>
11.1 Überprüfung des ursprünglichen Verfahrenskonzeptes	107
11.2 Entwicklung eines alternativen Verfahrenskonzeptes	109
11.2.1 Verfahrensidee	109
11.2.2 Möglichkeiten der technischen Umsetzung	110
11.2.3 Ergebnisse erster Untersuchungen	112
11.2.4 Optimierungspotentiale	112
<b>12. Zusammenfassung</b>	<b>114</b>
<b>A. Stoffdaten</b>	<b>115</b>
<b>B. Literaturverzeichnis</b>	<b>117</b>

## Symbolverzeichnis

### Lateinische Buchstaben

a	spezifische Oberfläche	$[\text{m}^2/\text{m}^3]$
$a_{\text{RP}}$	Parameter Redlich-Peterson-Isotherme	$[\text{m}^3/\text{mol}]$
A	Fläche	$[\text{m}^2]$
b	Parameter Langmuir-Isotherme	$[\text{m}^3/\text{mol}]$
$b_{\text{RP}}$	Parameter Redlich-Peterson-Isotherme	$[\text{m}^3/\text{mol}]$
Bo	Bodenstein-Zahl	$[-]$
c	Konzentration	$[\text{mol}/\text{m}^3]$
$c^*$	Gleichgewichtskonzentration	$[\text{mol}/\text{m}^3]$
$d_p$	Partikeldurchmesser	$[\text{m}]$
$d_{\text{Pore}}$	Porendurchmesser	$[\text{m}]$
D	Diffusionskoeffizient	$[\text{m}^2/\text{s}]$
$D_{\text{ax}}$	axialer Dispersionskoeffizient	$[\text{m}^2/\text{s}]$
E	Verstärkungsfaktor (enhancement factor)	$[-]$
Ha	Hatta-Zahl	$[-]$
He	Henry-Konstante	$[\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}]$
j	Stoffstromdichte	$[\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})]$
J	Stoffstrom	$[\text{mol}/\text{s}]$
k	(Reaktions-)Geschwindigkeitskonstante	$[1/\text{s}]$
$K_{\text{H}}$	Konstante Henry-Isotherme	$[\text{m}^3/\text{kg}]$
$K_{\text{F}}$	Konstante Freundlich Isotherme	$[\text{m}^3/\text{kg}]$
Kn	Knudsen-Zahl	$[-]$
$K_{\text{W}}$	Reaktionsgleichgewichtskonstante	$[-]$
L	Länge	$[\text{m}]$
m	Masse	$[\text{kg}]$
n	Stoffmenge	$[\text{mol}]$
$n_{\text{F}}$	Exponent Freundlich Isotherme	$[-]$
$n_{\text{RP}}$	Exponent Redlich-Peterson-Isotherme	$[-]$
p	Druck	$[\text{Pa}]$
q	Adsorbensbeladung	$[\text{mol}/\text{kg}]$
$n_{\text{F}}$	Adsorbensbeladung im Gleichgewicht	$[\text{mol}/\text{kg}]$
$q_{\text{mon}}$	monomolekularer Adsorbensbeladung	$[\text{mol}/\text{kg}]$
Q	Absorbensbeladung	$[\text{Nm}^3/\text{m}^3]$
r	Reaktionsrate	$[\text{mol}/(\text{m}^3\cdot\text{s})]$

---

R	allgemeine Gaskonstante	[Pa·m <sup>3</sup> /(mol·K)]
Re <sub>p</sub>	Reynoldszahl	[-]
u	Lehrrohrgeschwindigkeit	[m/s]
V	Volumen	[m <sup>3</sup> ]
$\dot{V}$	Volumenstrom	[m <sup>3</sup> /s]
T	Temperatur	[K]
y	Volumenanteil	[-]

### Griechische Buchstaben

$\beta$	Stoffübergangskoeffizient	[m/s]
$\delta$	Filmdicke	[m]
$\varepsilon$	Gesamtporosität	[-]
$\lambda_F$	freie Weglänge	[m]
$\mu_p$	Tortuositätsfaktor	[-]
$\nu$	stöchiometrischer Koeffizient	[-]
$\nu_{dyn}$	dynamische Viskosität	[m <sup>2</sup> /s]
$\theta$	Verweilzeit	[s]
$\rho_s$	Schüttdichte	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_p$	Partikeldichte	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\tau$	Verweilzeit	[s]

### Indizierung

ad	Adsorption
A	Adsorptiv / Adsorpt
de	Desorption
ext	externe
G	gasförmiger Reaktand
i	Komponente i
int	interne
j	Reaktion j
L	flüssiger Reaktand
l	Flüssigphase
M	Marker

## 1. Einleitung

Die Entfernung von Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) ist bei der industriellen Aufbereitung von Gasgemischen, wie z.B. Ergasen oder Synthesegas, ein wichtiger Prozessschritt. Für die Abtrennung des Sauerstoffes sprechen meist ökonomische Gründe aber auch die Vermeidung von Korrosion sowie umwelt- und prozesstechnischer Probleme können eine Abtrennung erfordern. So enthalten beispielsweise saure Erdgase bis zu 10 vol-% an Kohlenstoffdioxid [Onke96], welches zur Erhöhung des spezifischen Brennwertes entfernt werden muss. Da  $\text{CO}_2$  in Verbindung mit Wasser korrosiv wirkt, wird es bereits vor dem Transport des Erdgases entfernt, um Schädigungen der Gaspipelines durch Lochfraßkorrosion zu vermeiden. Ein Beispiel für die Aufbereitung von Synthesegasen findet sich bei der Ammoniaksynthese, bei der in einem katalytischen Verfahren unter hohem Druck Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff gewonnen wird. Der über ein Steamreforming oder eine partielle Oxidation gewonnene Wasserstoff enthält nach der CO-Konvertierung je nach Ausgangsstoff 10 - 50 vol-%  $\text{CO}_2$ . Eine Abtrennung des  $\text{CO}_2$  ist in diesem Fall zum einen aus ökonomischer Sicht geboten, da eine Verdünnung des Wasserstoffs zu einer Erhöhung der benötigten Verdichterleistungen führt, zum anderen stellt  $\text{CO}_2$  aber auch ein Katalysatorgift für die bei der Ammoniaksynthese verwendeten Katalysatoren dar [Ullm03].

Die  $\text{CO}_2$ -Entfernung findet bei großtechnischen Verfahren fast ausschließlich durch Absorption mit einem physikalischen oder chemischen Lösungsmittel statt, wobei die Wahl des Lösungsmittels abhängig ist von der Reinheitsanforderung an das zu behandelnde Gas sowie der Menge des abzutrennenden  $\text{CO}_2$ . Verbreitete physikalische Absorptionsverfahren, die in der Regel bei großen  $\text{CO}_2$  Mengen und geringeren Reinheitsanforderungen zum Einsatz kommen, sind das Rectisol-Verfahren von LURGI und LINDE auf Basis von Methanol, das Purisol-Verfahren von LURGI auf Basis von N-Methylpyrrolidon sowie das Selexol-Verfahren von UOP auf Basis eines Gemisches mehrerer Polyethylen-glykol-dimethylether.

Bei den chemischen Verfahren, die höhere Reinheiten des zu behandelnden Gases ermöglichen, gibt es die so genannten „heiße Pottaschewäschen“ auf Basis von heißen Kaliumcarbonatlösungen. Von industrieller Bedeutung sind hierbei beispielsweise das Benfield-Verfahren, lizenziert von UOP, und das Catacarb-Verfahren, lizenziert von EICKMEYER. Da die Bindung des  $\text{CO}_2$  in Form von Hydrogencarbonat relativ langsam verläuft, werden bei den technischen Anwendungen die Absorption beschleunigende Additive (Promotoren) zugesetzt, wie beispielsweise Vanadate, Borate und Arsenate oder auch Diethanolamin (DEA) [Kohl97].

Die meisten angewendeten chemischen Absorptionsverfahren sind jedoch die Aminwäschen, bei denen wässrige Lösungen von primären, sekundären oder tertiären Alkanolaminen als Waschmittel eingesetzt werden. Primäre und sekundäre Aminlösungen ermöglichen dabei aufgrund der chemischen Bindung des  $\text{CO}_2$  in Form eines Carbamats höhere Reinheiten als tertiäre Aminlösungen, allerdings benötigen sie mehr Energie bei der Regeneration und sind - im Gegensatz zu tertiären Aminlösungen - korrosiv. Zur Entfernung größerer  $\text{CO}_2$  - Mengen werden heutzutage aufgrund ihrer hohen Beladungsfähigkeit und vergleichsweise guten Re-

generationseigenschaften bevorzugt Wäschen mit dem tertiären Methyldiethanolamin (MDEA) verwendet. Zur Steigerung der erzielbaren Reinheiten werden den MDEA-Lösungen dabei geringe Mengen an primären oder sekundären Aminen zugesetzt, die die  $\text{CO}_2$ -Aufnahme im Absorber durch die Carbamatbildung deutlich beschleunigen. Beispiele dieser Lösungen sind: „GAS/SPEC“ (DOW CHEMICAL COMPANY), „aMDEA“ (BASF) oder „Elf activated MDEA“ (ELF AQUITAINE).

Die Zugabe dieser so genannten Aktivatoren führt jedoch nachteilig zu einer höheren Korrosivität der MDEA-Lösungen insbesondere in den heißen Teilen des Desorbers. Zudem müssen diese Aktivatoren im Waschmittelkreislauf thermisch regeneriert werden womit sich der Wärmebedarf bei der Regeneration des Waschmittels gegenüber dem einer reinen MDEA-Lösung erhöht.

Vor diesem Hintergrund ergibt sich die Überlegung, die chemischen Aktivatoren gezielt im Absorber zurückzuhalten, so dass diese einerseits zur Leistungssteigerung beim Absorptionsvorgang zu Verfügung stehen, andererseits jedoch die negativen Begleiterscheinungen in den anderen Anlagenteilen verhindert werden. Vorteilhaft erscheint es dabei, die Aktivatoren in Form einer reaktiven Stoffaustauscherpackung im Absorber mechanisch zu immobilisieren. Die Carbamatbildung würde dann als chemische Adsorption durch die Reaktion zwischen  $\text{CO}_2$  und den in der Stoffaustauscherpackung immobilisierten Amingruppen stattfinden. Durch die Abgabe von Hydrogencarbonationen an die überfließende MDEA-Lösung würde der immobilisierte Aktivator dabei in-situ und kontinuierlich regeneriert.

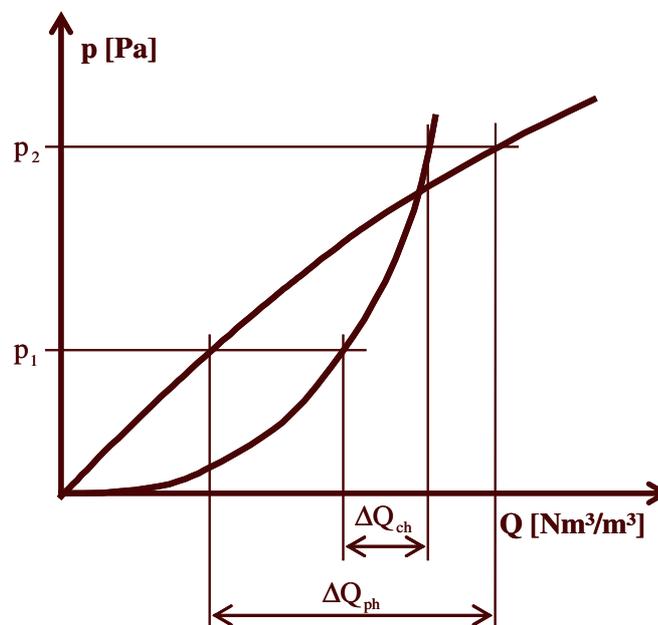
Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Möglichkeit einer Leistungssteigerung der  $\text{CO}_2$ -Absorption mit einer wässrigen MDEA-Lösung durch immobilisierte Aktivatoren zu untersuchen. In Kapitel 2 werden zunächst die theoretischen Grundlagen zur Ab- und Adsorption zusammengefasst, die zum Verständnis der durchgeführten experimentellen Untersuchungen und der mathematischen Modellbildung notwendig sind. Kapitel 3 gibt einen Überblick über die chemische Absorption von  $\text{CO}_2$  mit wässrigen Aminlösungen auf dessen Grundlage in Kapitel 4 das Konzept der Immobilisierung von Aktivatoren detailliert erläutert wird und anschließend in Kapitel 5 Strategien zur technischen Umsetzung diskutiert werden. In den Kapiteln 6 bis 10 werden dann die verschiedenen durchgeführten experimentellen Untersuchungen zur Charakterisierung und Quantifizierung der bei der kombinierten Ab- und Adsorption ablaufenden Stofftransport- und Reaktionsschritte beschrieben. Basierend auf den erarbeiteten Ergebnissen wird in Kapitel 11 eine Bewertung des Konzeptes vorgenommen und ein alternatives Konzept zur Verwendung von immobilisierten Aktivatoren zur  $\text{CO}_2$  Entfernung entwickelt. In Kapitel 12 werden die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit kurz zusammengefasst.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1 Absorption

Unter Absorption versteht man die vollständige oder teilweise Aufnahme eines Gases oder Dampfes (Absorbend) bei dessen Kontakt mit einer Waschflüssigkeit (Absorbens). Die Gaslöslichkeit kann entweder durch physikalische Kräfte (Molekularattraktion) bei den so genannten physikalischen Wäschen oder durch echte chemische Bindungen bei den so genannten chemischen Wäschen bedingt sein [Ullm03].

In Abbildung 2-1 sind typische Gleichgewichtskurven für beide Arten der Absorption einander gegenübergestellt. Das Aufnahmevermögen des Lösungsmittels wird hierbei durch die Beladung  $Q$ , gemessen in  $\text{Nm}^3(\text{Absorbend})/\text{m}^3(\text{Absorbens})$ , beschrieben und zum Partialdruck  $p$  der gelösten Komponente in der Gasphase in Beziehung gesetzt.



**Abbildung 2-1** Gleichgewichtskurven für die chemische (ch) und physikalische (ph) Absorption

Während die Beladung bei der physikalischen Absorption, zunächst dem Henryschen Gesetz folgend, nahezu linear mit dem Partialdruck in der Gasphase ansteigt, sind die gekrümmten Kurven bei der chemischen Absorption durch die Absättigung der chemisch aktiven Waschmittelkomponente im nur schwach physikalisch wirkenden wässrigen Lösungsmittel gekennzeichnet.

Aus den Kurvenverläufen ergeben sich die folgenden beiden Grundregeln:

- Bei hohen Partialdrücken ( $p_2$ ) vermag im Allgemeinen das physikalisch wirkende, bei niedrigen ( $p_1$ ) das chemisch wirkende Waschmittel mehr zu lösen. Hohe Prozessdrücke und hohe Konzentrationen der abzutrennenden Gaskomponente begünstigen somit die physikalische Absorption, niedrige Prozessdrücke und Konzentrationen die chemische.

- Ein physikalisch beladenes Lösungsmittel gibt bei einer Partialdrucksenkung von  $p_1$  auf  $p_2$  erheblich mehr gelöstes Gas wieder frei als ein chemisch beladenes ( $\Delta Q_{\text{ph}} > \Delta Q_{\text{ch}}$ ). Physikalisch wirkende Lösungsmittel eignen sich daher weitaus besser für eine Entspannungsregeneration (s. Kapitel 2.1.3) als chemische, die praktisch immer thermisch regeneriert werden müssen, was energetisch aufwendiger ist.

### 2.1.1 Mathematische Beschreibung der physikalischen Absorption

In bewegten fluiden Medien erfolgt der Konzentrationsausgleich durch aufgezwungene Konvektion, verursacht beispielsweise durch turbulente Strömung oder Rühren. Liegen zwei Phasen vor, im Fall der Absorption eine Gas- und eine Flüssigphase, so lässt sich annehmen, dass im Kern jeder Phase keine Konzentrationsgradienten vorliegen. Erfolgt zwischen den Phasen ein Stoffaustausch, dann stellen sich jedoch in den Phasengrenzschichten Konzentrationsgradienten ein, die die Stoffübergangsgeschwindigkeit bestimmen.

Für die Beschreibung und Erfassung der Geschwindigkeit des Stoffaustausches, d.h. der Stoffübergangskoeffizienten, zwischen zwei fluiden Medien existieren verschiedene Modellvorstellungen, die für den Fall der physikalischen Absorption, d.h. den Stoffübergang von der Gas- in die Flüssigkeitsphase ohne Reaktion, im Folgenden kurz vorgestellt werden.

#### Die Zweifilmtheorie

Die Zweifilmtheorie ermöglicht die mathematisch einfachste Beschreibung des Stoffübergangs von der Gas- in die Flüssigkeitsphase und wurde zuerst postuliert von Whitman [*Whit23*].

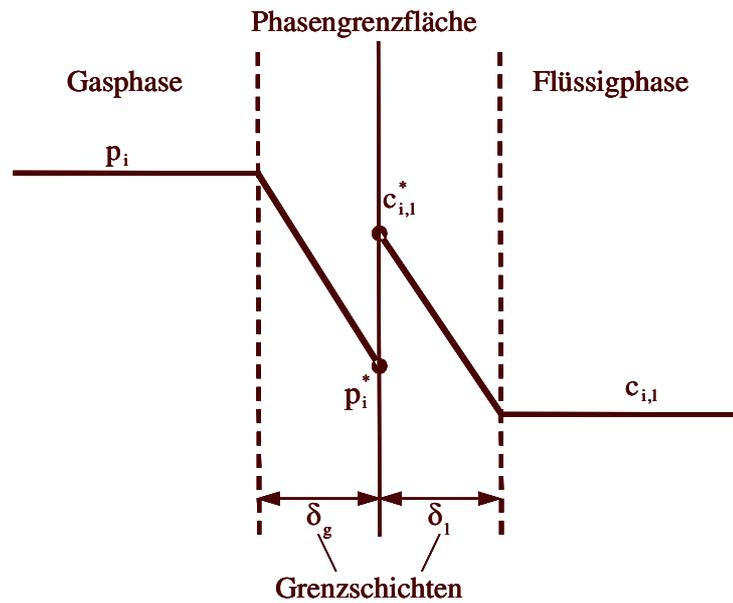
Diesem Modell liegt die Annahme zugrunde, dass auf beiden Seiten der Phasengrenzfläche ein stagnierender Film existiert, in dem der durch die Konzentrationsgradienten gekennzeichnete Transportwiderstand liegt (s. Abbildung 2-2). Zwischen dem Film und der Kernphase findet keine Vermischung statt. Der Stofftransport durch den Film erfolgt mittels molekularer Diffusion und kann in Form der Stoffstromdichte  $j$  entsprechend dem 1. Fickschen Gesetz beschrieben werden:

$$j_i = -D_i(T) \cdot \frac{\Delta c_i}{\delta} = -\beta_i(T) \cdot \Delta c_i \quad (2-1)$$

Hierbei sind  $D_i$  der molekulare Diffusionskoeffizient der Komponente  $i$ ,  $\delta$  die effektive Grenzschichtdicke und  $\Delta c_i$  die Differenz zwischen den Konzentrationen an der Phasengrenzfläche und in der fluiden Kernphase. Der Quotient  $D_i / \delta$  wird als Stoffübergangskoeffizient  $\beta_i$  bezeichnet.

Es wird weiterhin angenommen, dass an der Grenzfläche ein Phasengleichgewicht vorliegt. Für Gas-/ Flüssigsysteme wird das Phasengleichgewicht in der Regel durch das Henrysche Gesetz beschrieben, d.h. im Falle des Gleichgewichts ist der Gasphasenpartialdruck  $p_i^*$  proportional zur Flüssigphasenkonzentration  $c_i^*$ :

$$p_i^* = He_i(T) \cdot c_{i,l}^* \quad (2-2)$$



**Abbildung 2-2** Konzentrationsverlauf für ein Gas/Flüssigsystem nach der Zweifilmtheorie

Für die Geschwindigkeit des Stoffaustauschs zwischen den beiden Phasen muss im stationären Zustand gelten, dass die Stoffstromdichten durch die Phasengrenzschichten auf Gas – und Flüssigkeitsseite gleich groß sind, d.h.

$$j_{i,g} = j_{i,l} = j_i \quad (2-3)$$

wobei gilt:

$$j_{i,l} = k_{i,l} \cdot \Delta c_{i,l} = \beta_{i,l} \cdot (c_{i,l}^* - c_{i,l}) \quad (2-4)$$

$$j_{i,g} = k_{i,g} \cdot \Delta c_{i,g} = \beta_{i,g} \cdot (c_{i,g} - c_{i,g}^*) \quad (2-5)$$

Wird ein ideales Gasverhalten in der Gasphase angenommen, so lassen sich die Konzentrationen in der Gasphase durch die entsprechenden Partialdrücke ausdrücken:

$$c_{i,g} = \frac{n_{i,g}}{V} = \frac{p_i}{R \cdot T} \quad (2-6)$$

$$\Rightarrow j_{i,g} = \frac{\beta_{i,g}}{R \cdot T} \cdot (p_i - p_i^*) \quad (2-7)$$

Eliminiert man nun  $p_i^*$  und  $c_{i,l}^*$  aus den Gleichungen (2-4) und (2-7) unter Berücksichtigung von Gleichung (2-3) so erhält man für die Stoffstromdichte:

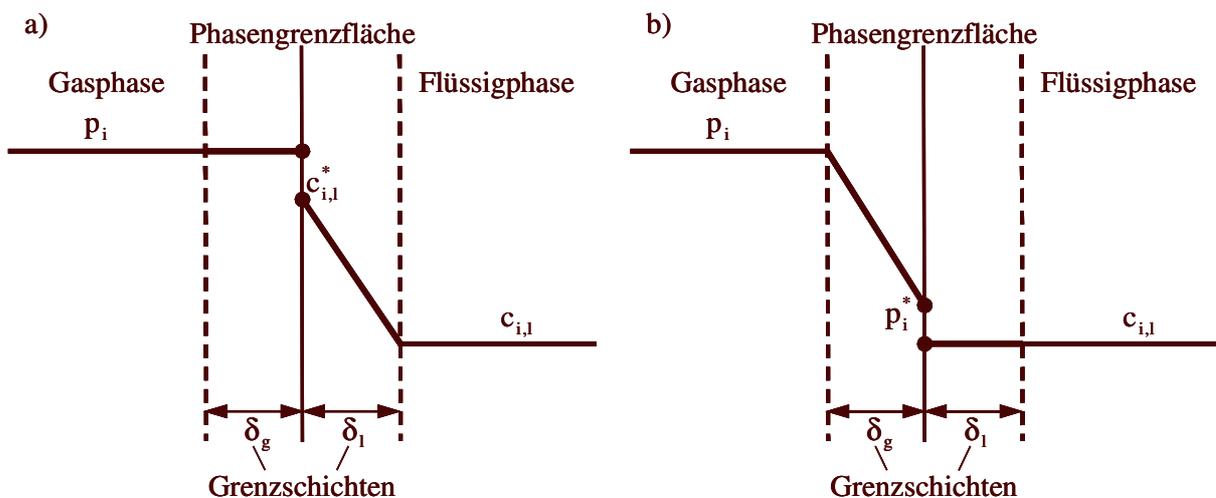
$$j_i = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{i,l}} + \frac{R \cdot T}{He_i} \cdot \frac{1}{\beta_{i,g}}} \cdot \left( \frac{p_i}{He_i} - c_{i,l} \right) = \beta_{i,l}^{\text{eff}} \cdot \left( \frac{p_i}{He_i} - c_{i,l} \right) \quad (2-8)$$

bzw.

$$j_i = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{i,g}} + \frac{He_i}{R \cdot T} \cdot \frac{1}{\beta_{i,l}}} \cdot \frac{p_i - He_i \cdot c_{i,l}}{R \cdot T} = \beta_{i,g}^{eff} \cdot \frac{(p_i - He_i \cdot c_{i,l})}{R \cdot T} \quad (2-9)$$

Gleichung (2-8) setzt formal voraus, dass sich der gesamte Transportwiderstand im Flüssigkeitsfilm befindet; dabei liegt die Annahme zugrunde, dass sich der Partialdruck  $p_{i,g}$  bis zur Phasengrenzfläche erstreckt (s. Abbildung 2-3 a). Analog entspricht Gleichung (2-9) der Annahme, dass der gesamte Transportwiderstand auf der Gasseite liegt (s. Abbildung 2-3 b). Die Größen  $\beta_{i,l}^{eff}$  und  $\beta_{i,g}^{eff}$  werden als auf die Flüssigkeits- bzw. die Gasseite bezogene Stoffdurchgangskoeffizienten bezeichnet.

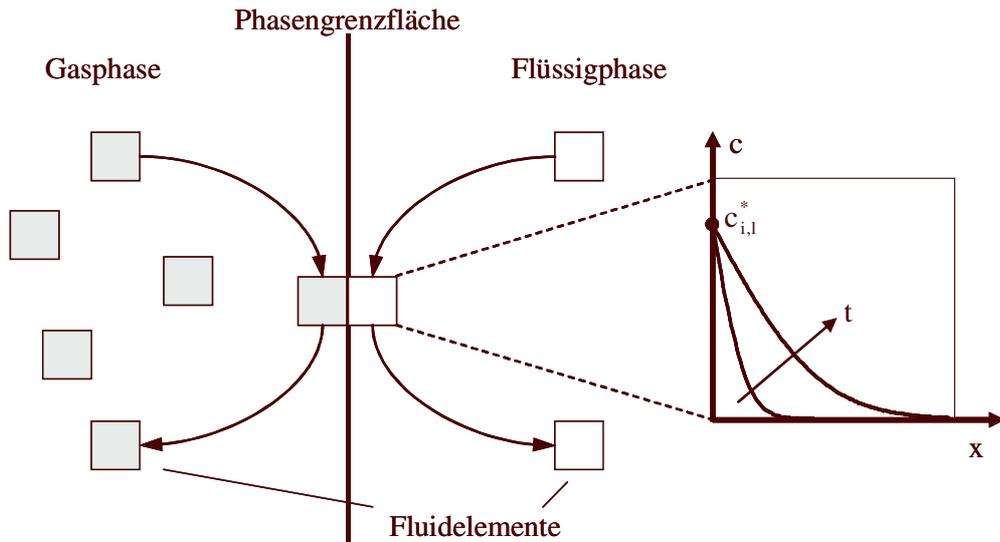
Das Filmmodeil beschreibt den Stoffübergang anschaulich, beruht jedoch auf starken Vereinfachungen der tatsächlichen Verhältnisse an der Phasengrenzfläche. Ein wesentlicher Schwachpunkt dieses Modells besteht darin, dass das Konzentrationsprofil in Nähe der Grenzfläche nicht stetig differenzierbar ist. Derartige Diskontinuitäten widersprechen der physikalischen Realität. Trotzdem hat seine Anwendung bei der quantitativen Beschreibung von Austauschprozessen, insbesondere der Absorption, Extraktion und teilweise auch der Rektifikation erhebliche praktische Bedeutung erlangt und sich dort bewährt.



**Abbildung 2-3** Konzentrationsverläufe für ein Gas-Flüssigsystem nach der Zweifilmtheorie für den Fall, dass sich der gesamte Transportwiderstand auf der Flüssigkeitsseite a) bzw. auf der Gasseite b) befindet

### Die Oberflächenerneuerungstheorie

Die Oberflächenerneuerungstheorie wurde zuerst von R. Higbie [Hig35] zur Beschreibung des Stoffüberganges eingeführt und anschließend von P. V. Danckwerts [Danc51] modifiziert. Sie beruht auf der Annahme, dass die Fluidelemente auf beiden Seiten der Phasengrenzfläche nach einer bestimmten Verweilzeit durch Fluidelemente aus der jeweiligen Kernphase ausgetauscht werden (s. Abbildung 2-4).



**Abbildung 2-4** Schematische Darstellung der Oberflächenerneuerungstheorie

So lange sich die Fluidelemente an der Grenzfläche befinden erfolgt ein instationärer Stofftransport, der sich mathematisch durch das 2. Ficksche Gesetz beschreiben lässt:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (2-10)$$

Bei der Absorption einer Komponente  $i$  ergibt sich für die flüssigseitige Stoffstromdichte

$$j_{i,l}(t) = \sqrt{\frac{D_{i,l}}{\pi \cdot t}} \cdot (c_{i,l}^* - c_{i,l}) \quad (2-11)$$

unter Berücksichtigung der Randbedingungen:

$$c_i(t = 0, x) = c_{i,l} \quad (2-12)$$

$$c_i(t, x = 0) = c_{i,l}^* \quad (2-13)$$

$$c_i(t, x \rightarrow \infty) = c_{i,l} \quad (2-14)$$

Higbie geht bei seinem Ansatz davon aus, dass alle Oberflächenelemente nach einer konstanten Verweilzeit  $\theta$  ausgetauscht werden. Die mittlere flüssigseitige Stoffstromdichte erhält man in diesem Fall durch Integration von Gleichung (2-11) über die Verweilzeit:

$$\bar{j}_i = \frac{1}{\theta} \cdot \int_0^\theta j_i(t) \cdot dt = 2 \cdot \sqrt{\frac{D_{i,l}}{\pi \cdot \theta}} \cdot (c_{i,l}^* - c_{i,l}) \quad (2-15)$$

Im Gegensatz zur Filmtheorie, die eine lineare Beziehung zwischen dem Diffusions- und Stoffübergangskoeffizienten liefert, erhält man entsprechend der Oberflächenerneuerungstheorie von Higbie folgenden Zusammenhang:

$$\beta_{i,l} = 2 \cdot \sqrt{\frac{D_{i,l}}{\pi \cdot \theta}} \quad (2-16)$$

Je kürzer die Verweilzeit  $\theta$  ist, desto größer ist die übertragene Stoffmenge. Anhand dieser Gleichung erkennt man den Einfluss des Rührens einer Flüssigkeit: mit zunehmender Rührwirkung wird die Verweilzeit  $\theta$  kleiner und demnach die übertragene Stoffmenge größer.

Während Higbie eine konstante Verweilzeit bis zur Oberflächenerneuerung vorschlug, wird bei Danckwerts die Erneuerungsrate durch eine Verteilungsfunktion beschrieben. Der stochastische Charakter der Geschwindigkeitsverteilung bei turbulenter Strömung legt den Gedanken nahe, dass die Fluidelemente eine Verweilzeitverteilung besitzen, d.h. die Verweilzeit der Fluidelemente an der Phasengrenzfläche einer Zufallsverteilung unterliegt. Hierbei wird angenommen, dass die Wahrscheinlichkeit der Rückvermischung eines Fluidelements an der Oberfläche mit dem Kern der Flüssigkeit unabhängig vom Alter der Fluidelemente an der Oberfläche ist.

Die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Oberflächenelement ausgetauscht wird, lässt sich mathematisch beschreiben durch

$$E(t) = s \cdot e^{-st} \quad (2-17)$$

wobei  $s$  dem Anteil der Phasengrenzfläche entspricht, der pro Zeiteinheit erneuert wird.

Die mittlere flüssigkeitsseitige Stoffstromdichte erhält man in diesem Fall aus der Integration von Gleichung (2-11) unter Berücksichtigung der Verweilzeitverteilung:

$$\bar{j}_i = s \cdot \int_0^{\infty} e^{-st} \cdot j_i(t) \cdot dt = \sqrt{D_{i,l} \cdot s} \cdot (c_{i,l}^* - c_{i,l}) \quad (2-18)$$

Für den Stoffübergangskoeffizienten nach Danckwerts erhält man somit folgenden Zusammenhang:

$$\beta_{i,l} = \sqrt{D_{i,l} \cdot s} \quad (2-19)$$

Wie bei Higbie ist auch hier der Stoffübergangskoeffizient proportional zur Wurzel des Diffusionskoeffizienten. Abschließend lässt sich jedoch sagen, dass in vielen Fällen die Differenz in den berechneten Absorptionsraten auf der Basis dieser drei Modelle kleiner ist als die Fehlertoleranzen der physikalischen Stoffdaten, die zur Berechnung benötigt werden. In vielen Fällen wird daher die wesentlich einfacher zu handhabende Zweifilmtheorie für entsprechende Berechnungen zugrunde gelegt [Baer92].

### 2.1.2 Absorption mit chemischer Reaktion

Die quantitative Beschreibung des Stoffübergangs mit chemischer Reaktion aus der Gas- in die Flüssigkeitsphase soll im Folgenden anhand des Zweifilmmodells erläutert werden. Zunächst soll dabei zwischen zwei Grenzfällen unterschieden werden.

- a) Die chemische Reaktion läuft überwiegend im Inneren der Flüssigkeit ab, so dass die Umsetzung in der Grenzschicht vernachlässigt werden kann. (Diese Situation kann vereinfacht so betrachtet werden, als sei dem Ablauf der chemischen Reaktion in der

Kernflüssigkeit ein Stoffübergangswiderstand in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht vorgelagert.)

- b) Die aus der Gasphase absorbierte Komponente reagiert praktisch vollständig in der Grenzschicht ab.

Die beiden Fälle sollen im Folgenden für ein System betrachtet werden, bei dem eine Komponente aus der Gasphase (G) zunächst in die flüssige Phase übergeht und dort mit einer Komponente aus der Flüssigphase (L) zu einem in der Flüssigkeit gelösten Produkt (P) entsprechend folgender Reaktionsgleichung reagiert:



Vereinfachend wird angenommen, dass die Absolutwerte der stöchiometrischen Koeffizienten  $v_i$  gleich 1 sind, dass kein Transportwiderstand auf der Gasseite existiert und dass die Partialdrücke von L und P vernachlässigbar klein sind.

### Fall a)

Für den auf die Volumeneinheit der Flüssigkeit bezogenen Stoffmengenstrom der übergehenden Komponente  $J_G$  gilt:

$$J_G = j_G \cdot a = \beta_{G,l} \cdot a \cdot (c_{G,l}^* - c_{G,l}) \quad (2-21)$$

Im stationären Zustand ist der Stoffmengenstrom gleich der Geschwindigkeit der Abreaktion in der Flüssigkeit, die beschrieben werden kann durch:

$$r = k_r' \cdot c_{G,l} \cdot c_{L,l} \quad (2-22)$$

Liegt der flüssige Reaktand L in großem Überschuss vor, kann  $c_{L,l}$  vereinfachend als konstant angesehen werden ( $k_r = k_r' \cdot c_{L,l}$ ) und man erhält:

$$r = k_r \cdot c_{G,l} \quad (2-23)$$

Durch Gleichsetzen der Gleichungen (2-21) und (2-23) lässt sich die unbekannte Konzentration  $c_{G,l}$  eliminieren, so dass sich ergibt:

$$J_G = \frac{1}{\frac{1}{k_r} + \frac{1}{\beta_{G,l} \cdot a}} \cdot c_{G,l}^* \quad (2-24)$$

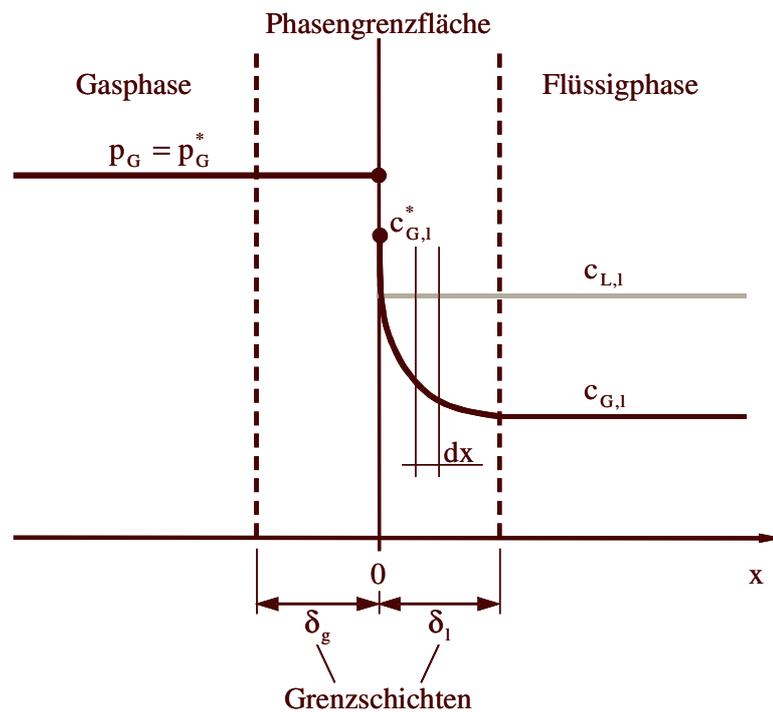
Gleichung (2-24) zeigt, dass sich die Widerstände, d.h. die charakteristischen Größen für den Stofftransport und die chemische Reaktion, reziprok addieren. Die Konzentration  $c_{G,l}^*$  erhält man wiederum unter Annahme des Phasengleichgewichts aus dem Henry-Gesetz entsprechend Gleichung (2-2).

**Fall b)**

Zur mathematischen Beschreibung des Stofftransportes und der Abreaktion der Komponenten G und L in der Grenzschicht, können für ein differentielles Volumenelement im stationären Zustand die folgenden Stoffbilanzen aufgestellt werden (s. Abbildung 2-5):

$$D_{G,l} \cdot \frac{\partial^2 c_G}{\partial x^2} - k'_r \cdot c_G \cdot c_L = 0 \quad (2-25)$$

$$D_{L,l} \cdot \frac{\partial^2 c_L}{\partial x^2} - k'_r \cdot c_G \cdot c_L = 0 \quad (2-26)$$



**Abbildung 2-5** Konzentrationsverlauf für ein Gas/Flüssigsystem nach der Zweifilmtheorie mit chemischer Reaktion in der flüssigseitigen Grenzschicht

Unter der Annahme, dass der flüssige Reaktand L wie im Fall a) in großem Überschuss vorliegt ( $k_r = k'_r \cdot c_{L,l}$ ), ist nur Gleichung (2-25) zu lösen, die dann lautet:

$$D_{G,l} \cdot \frac{\partial^2 c_G}{\partial x^2} - k_r \cdot c_G = 0 \quad (2-27)$$

Mit den Randbedingungen

$$x = 0: \quad c_G = c_{G,l}^*$$

$$x = \delta_l: \quad c_G = c_{G,l}$$

lautet die Lösung schließlich:

$$c_G(x) = \frac{c_G^* \cdot \sinh\left(Ha \cdot \left(1 - \frac{x}{\delta_l}\right)\right) + c_{G,l} \cdot \sinh\left(Ha \cdot \frac{x}{\delta_l}\right)}{\sinh(Ha)} \quad (2-28)$$

Hierbei ist  $Ha$  die dimensionslose Hatta-Zahl, die das Verhältnis der maximalen chemischen Reaktionsrate zum Maximum des rein physikalischen Stoffübergangs beschreibt. In diesem Fall ergibt sie sich zu:

$$Ha = \sqrt{\frac{k_r \cdot c_{G,l}^* \cdot \delta_l}{\beta_{G,l} \cdot c_{G,l}}} = \frac{1}{\beta_{G,l}} \cdot \sqrt{k_r \cdot D_{G,l}} \quad (2-29)$$

Der auf die Volumeneinheit der Flüssigkeit bezogene Stoffmengenstrom  $J_G$  ergibt sich aus dem Konzentrationsgradienten direkt an der Phasengrenzfläche:

$$J_G = a \cdot j_G \Big|_{x=0} = -D_{G,l} \cdot a \cdot \frac{\partial c_G}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (2-30)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (2-28) folgt daraus:

$$J_G = \frac{Ha}{\tanh(Ha)} \cdot \left(1 - \frac{c_{G,l}}{c_{G,l}^*} \cdot \frac{1}{\cosh(Ha)}\right) \cdot \beta_{G,l} \cdot a \cdot c_{G,l}^* \quad (2-31)$$

Der Einfluss der chemischen Reaktion auf die Geschwindigkeit des flüssigkeitsseitigen Stoffüberganges lässt sich quantitativ durch den so genannten Verstärkungsfaktor  $E$  („enhancement factor“) erfassen. Er ist definiert als das Verhältnis der Stoffstromdichte bei der Absorption mit chemischer Reaktion zur Stoffstromdichte bei rein physikalischer Absorption. Unter Berücksichtigung der Gleichungen (2-4) und (2-31) ergibt er sich zu:

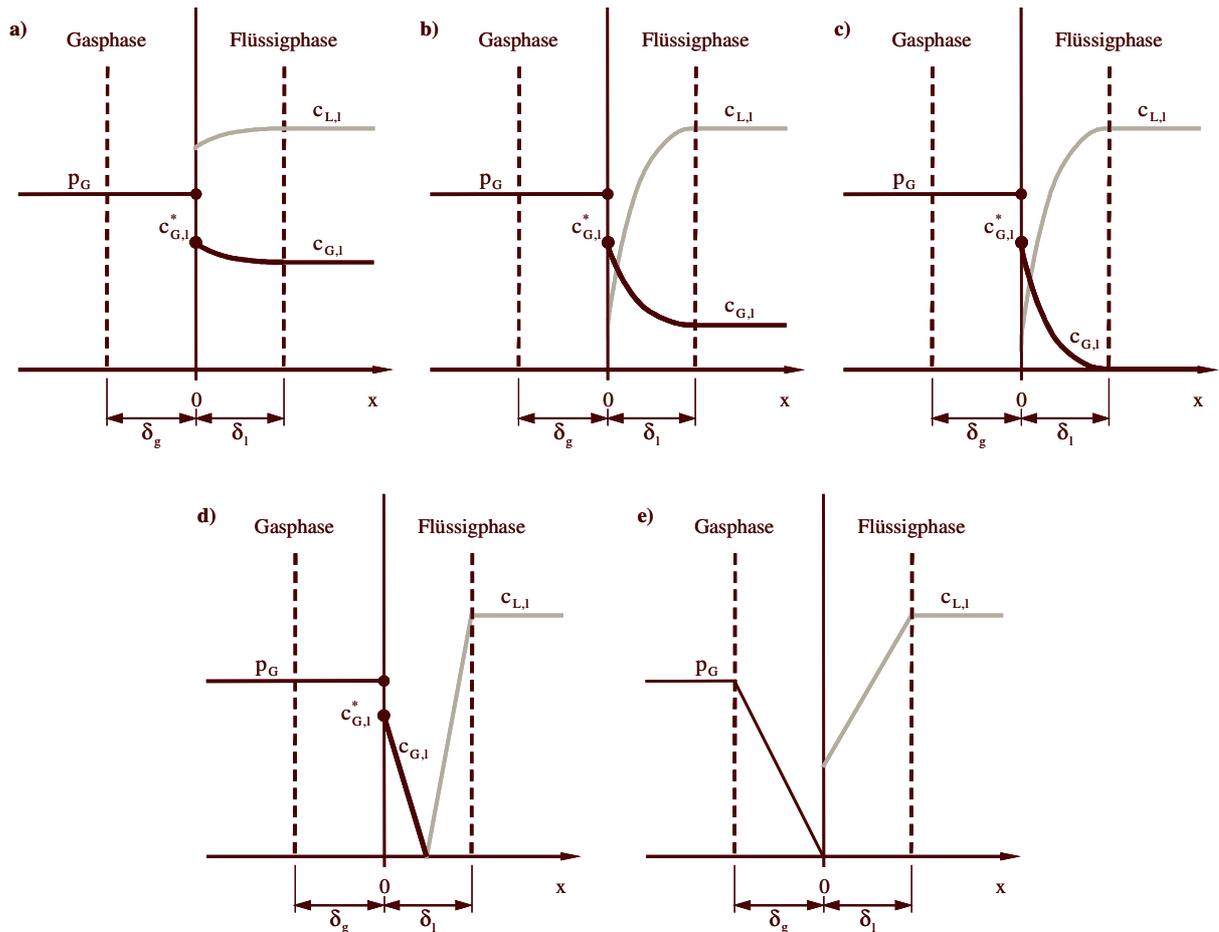
$$E = \frac{j_{G,chem}}{j_{G,phys}} = \frac{\frac{Ha}{\tanh(Ha)} \cdot \left(1 - \frac{c_{G,l}}{c_{G,l}^*} \cdot \frac{1}{\cosh(Ha)}\right) \cdot c_{G,l}^*}{c_{G,l}^* - c_{G,l}} \quad (2-32)$$

Nimmt man zur Vereinfachung an, dass die Reaktion lediglich in der Grenzschicht stattfindet ( $c_{G,l} = 0$ ), so folgt für den Verstärkungsfaktor  $E$ :

$$E = \frac{Ha}{\tanh(Ha)} \quad (2-33)$$

Für die Stoffübergangsgeschwindigkeit mit Reaktion gilt in diesem Fall:

$$J_G = E \cdot \beta_{G,l} \cdot a \cdot c_{G,l}^* \quad (2-34)$$



**Abbildung 2-6** Konzentrationsverlauf für ein Gas-Flüssigsystem nach der Zweifilmtheorie für eine durch Stoffübergang beeinflusste Reaktion

Bei der Betrachtung des Stoffübergangs von der Gas- in die Flüssigkeitsphase lassen sich drei durch unterschiedliche Größen der Hatta-Zahl charakterisierte Bereiche der Reaktionsgeschwindigkeit unterscheiden (s. Abbildung 2-6).

- Im Fall einer langsamen Reaktion mit  $Ha < 0,3$  wird die Stoffübergangsgeschwindigkeit durch die Reaktion praktisch nicht erhöht, d.h.  $\tanh(Ha) \approx Ha$  und  $E \approx 1$ .
- Bei einer Reaktion mit mittlerer Geschwindigkeit mit  $0,3 < Ha < 3$  wird der enhancement factor  $E$  größer als 1, d.h. die chemische Reaktion führt zu einer Zunahme der Stoffübergangsgeschwindigkeit.
- Bei einer schnellen Reaktion mit  $Ha > 3$  gilt  $\tanh(Ha) \approx 1$  und  $E \approx Ha$ . Die übertretende Komponente reagiert vollständig in der Grenzschicht ab, d.h. die Konzentration  $c_G = 0$  kann bereits für  $x < \delta_l$  erreicht werden. Die Stoffübergangsgeschwindigkeit hängt hier nicht mehr vom Stoffübergangskoeffizienten sondern von der Geschwindigkeitskonstanten  $k_r$  und dem Diffusionskoeffizienten  $D_{G,l}$  ab. Gleichung (2-34) geht in diesem Fall über in:

$$J_G = \sqrt{k_r \cdot D_{G,l}} \cdot c_{G,l}^* \quad (2-35)$$

d)/e) Bei einer noch höheren Reaktionsgeschwindigkeit, d.h. bei  $Ha \gg 3$ , können die beiden Reaktanden nicht gleichzeitig nebeneinander existieren. Die spontane Reaktion verläuft in einer Fläche, die entweder in der Grenzschicht oder in der Phasengrenzfläche liegt. Für den Fall d) ergibt sich die Stoffmengenstromdichte zu:

$$J_G = k_{G,1} \cdot c_{G,1}^* \cdot \left( 1 + \frac{D_{L,1}}{D_{G,1}} \cdot \frac{c_{L,1}}{c_{G,1}^*} \right) \quad (2-36)$$

Der Verstärkungsfaktor  $E_{sp}$  für die spontan verlaufende Reaktion beträgt:

$$E_{sp} = 1 + \frac{D_{L,1}}{D_{G,1}} \cdot \frac{c_{L,1}}{c_{G,1}^*} \quad (2-37)$$

Da die Diffusionskoeffizienten der beiden Reaktanden im Allgemeinen nicht sehr unterschiedlich sind [Baer92], wird der Verstärkungsfaktor im Wesentlichen durch das Konzentrationsverhältnis  $c_{L,1}/c_{G,1}^*$  bestimmt. Mit zunehmender Konzentration der Komponente L verschiebt sich die Reaktionszone immer weiter zur Phasengrenzfläche, bis schließlich, wie in e) dargestellt, die Stoffübergangsgeschwindigkeit durch den gaseitigen Stoffübergang bestimmt wird:

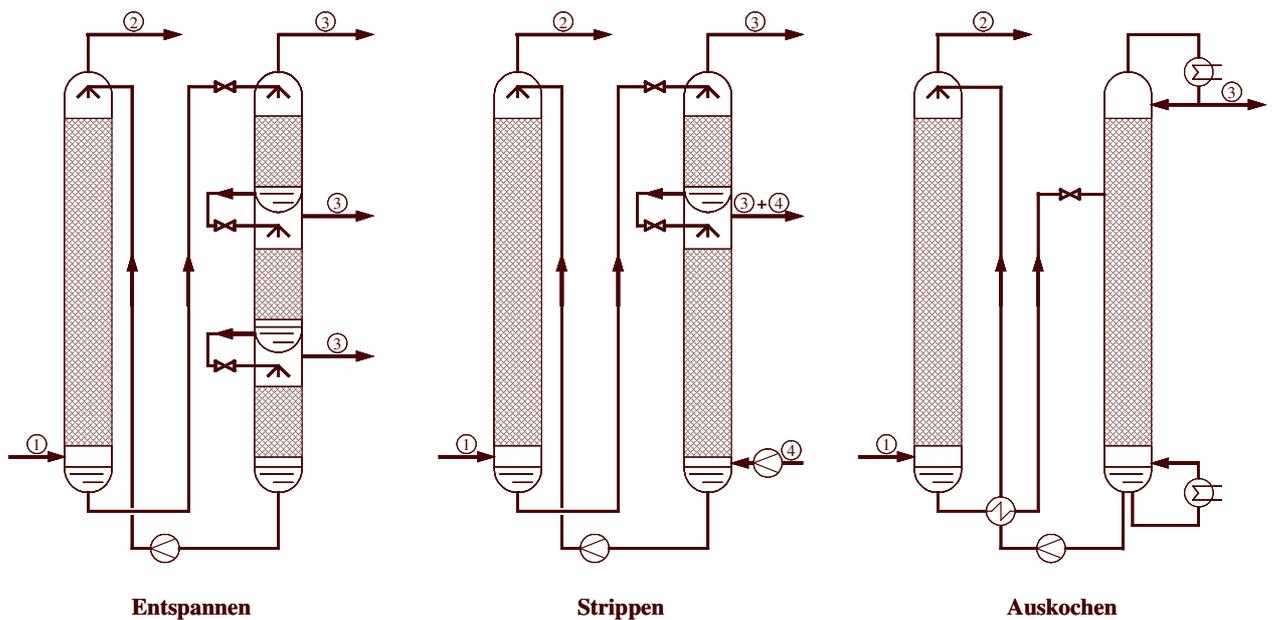
$$J_G = \beta_{G,g} \cdot c_{G,g} \quad (2-38)$$

### 2.1.3 Technische Absorptionsverfahren

Die Absorption hat sich insbesondere zur Entfernung saurer Komponenten aus Rohgas und Synthesegas bewährt, wird aber mit Erfolg auch zur Abtrennung anderer Rohgasbestandteile, wie Wasserdampf, höhere Kohlenwasserstoffe und eine Reihe von Spurenbestandteilen verwendet [Ullm03]. Eine technische Gasabsorptionsanlage besteht aus zwei wichtigen Grundeinheiten, einer Absorptions- und einer Desorptionseinheit. Im Absorber, der mit Füllkörpern, Austauschböden oder strukturierten Packungen ausgerüstet ist, nimmt das im Gegenstrom geführte Lösungsmittel bei in der Regel hohen Drücken und moderaten Temperaturen eine oder mehrere Komponenten mehr oder weniger selektiv auf. Nach dieser Beladung wird das Lösungsmittel in nahezu allen Fällen in die Desorptionseinheit geführt, dort von den aufgenommenen Gasbestandteilen bei niedrigen Drücken und in der Regel höheren Temperaturen befreit und anschließend dem Absorber wieder zugeführt.

Während sich die Absorber in der Regel nur durch die Zahl und Art der Einbauten sowie der daraus resultierenden Höhe unterscheiden, hat man für die Regeneration die Wahl zwischen drei Grundtypen (s. Abbildung 2-7): der Entspannungsregeneration, dem Strippen und dem Auskochen. Die Entspannungsregeneration ist die einfachste und kostengünstigste Methode, bei der das unter Druck beladene Lösungsmittel in einer oder mehreren Stufen druckentlastet wird. Erheblich steigern lässt sich die Regenerationswirkung durch Strippen mit einem inerten Gas. Sofern es völlig frei von dem zu absorbierenden Stoff ist, kann bei genügender Höhe des Strippers die Restbeladung beliebig weit herabgesetzt werden. Zu berücksichtigen ist dabei

jedoch, dass die freigesetzte Gaskomponente durch das Strippgas verdünnt wird, was manchmal erwünscht ist, mitunter aber eine wirtschaftliche Weiterverarbeitung unmöglich macht. Höchste Reinheitsanforderungen lassen sich ohne Fremdgasbedarf durch eine thermische Regeneration, dem Auskochen, erzielen; beruhend auf der Tatsache, dass das Lösungsvermögen für alle Gase mit steigenden Temperaturen im Allgemeinen abnimmt. Das Lösungsmittel wird mit seinem Eigendampf gestrippt, der anschließend aus dem Abgas auskondensiert und zurückgeführt wird. Die thermische Regeneration ist wegen der Wärmetauscher im Zulauf, am Sumpf und am Kopf des Regenerators sowohl bezüglich der Investition als auch der Betriebsmittel für Heizen und Kühlen die aufwendigste der drei Regenerationsarten.



**Abbildung 2-7** Verschiedene Arten der Regeneration  
 ① Rohgas, ② Reingas, ③ Abgas, ④ Strippgas

## 2.2 Adsorption

Adsorption bezeichnet die Bindung von Teilchen aus einer fluiden – gasförmigen oder flüssigen – Phase an einen Feststoff. Der umgekehrte Vorgang wird Desorption genannt [Neum66]. Die Kräfte der Wechselwirkung solch einer Bindung können allein physikalischer Natur oder in einer chemischen Reaktion begründet sein, im zweiten Fall spricht man auch von einer Chemisorption. Die Triebkraft für die Adsorption ist ein von außen aufgeprägtes Ungleichgewicht, d.h. das System versucht, ausgehend von diesem Ungleichgewicht im Laufe des Prozesses einen neuen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Während die Lage dieses Gleichgewichtszustandes durch die Thermodynamik beschrieben wird, ist die Geschwindigkeit, mit der das neue Gleichgewicht angestrebt wird, durch die Kinetik bestimmt.

In der Terminologie [Bath01] für die Beschreibung von Adsorptionsprozessen (s. Abbildung 2-8) wird der adsorbierende Feststoff als Adsorbens bezeichnet. Die zu adsorbierende Komponente in der Fluidphase ist das Adsorptiv, während sie in der gebundenen sorbierten Form als Adsorpt bezeichnet wird. Der Komplex aus Adsorpt und Adsorbens ist das Adsorbat.

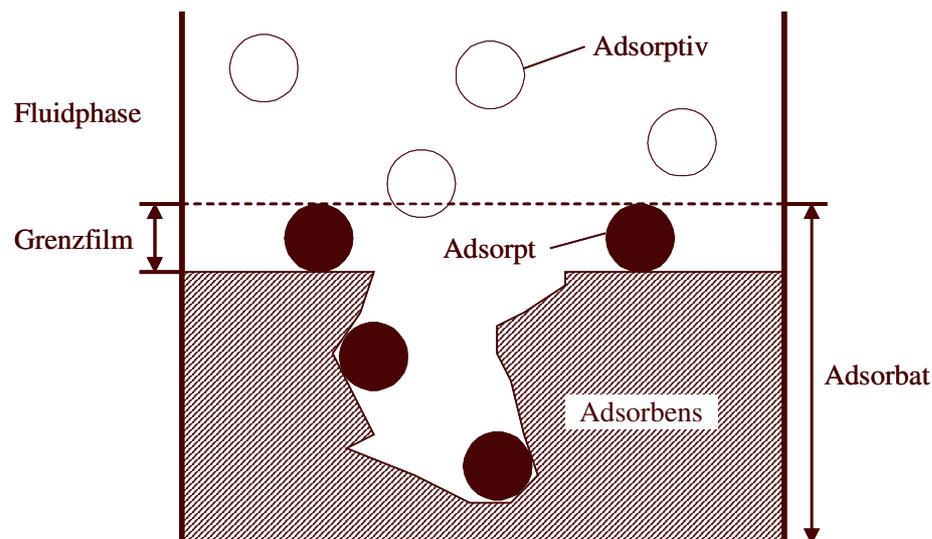
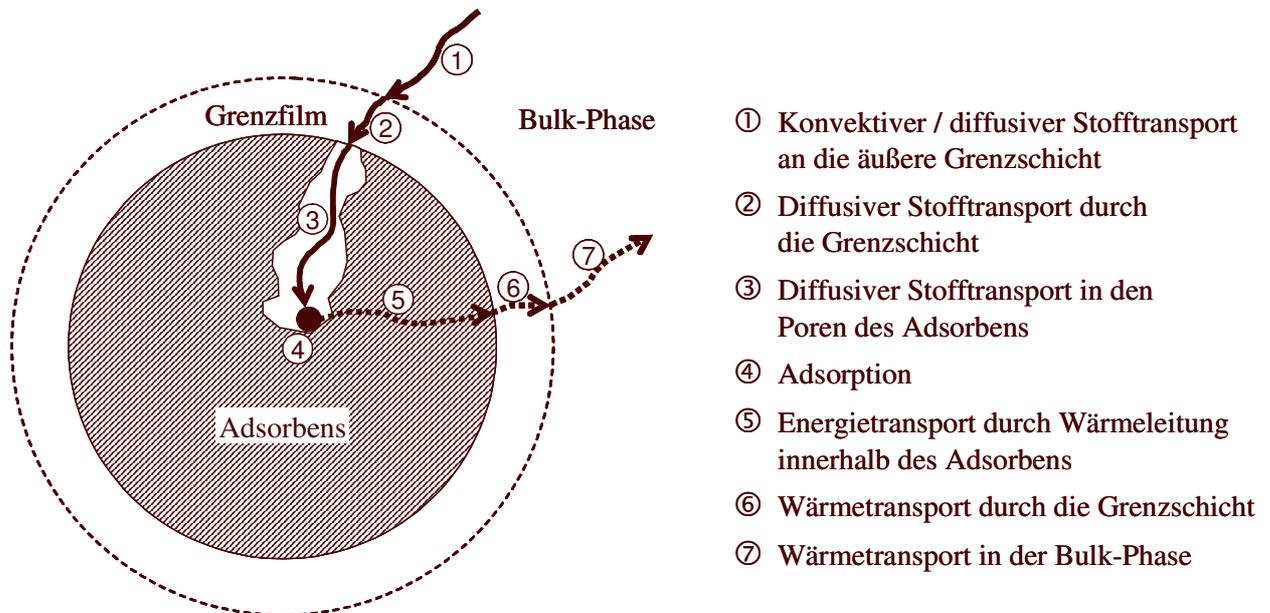


Abbildung 2-8 Grundbegriffe der Adsorption

### 2.2.1 Physikalische Beschreibung der Adsorption

Bei Adsorptions-Prozessen finden neben der eigentlichen Adsorption verschiedene konvektive und diffusive Stofftransportprozesse sowie diverse Wärmetransport- und Wärmeleitungs-vorgänge statt. Entsprechend Abbildung 2-9 lassen sich sieben Teilschritte identifizieren [Bath01]. Der Grenzfilm um das Adsorbens ist keine real existierende Schicht, sondern eine Hilfsvorstellung für die mathematische Beschreibung. Der Stofftransport erfolgt durch Diffusion, wobei üblicherweise ein linearer Konzentrationsgradient im Grenzfilm angenommen wird.



**Abbildung 2-9** Teilschritte der Adsorption

In den Poren des Adsorbens laufen verschiedene Diffusionsmechanismen teilweise parallel, teilweise nacheinander ab. Diese Vorgänge werden in Kapitel 2.2.3 näher erläutert.

Obwohl es sich bei der Adsorption/Desorption in der flüssigen und der gasförmigen Phase um den gleichen Prozess handelt, haben die unterschiedlichen Aggregatzustände der fluiden Phase einen erheblichen Einfluss. So tritt bei der Gasphasenadsorption neben der Adsorption häufig auch eine Kondensation des Adsorbats auf, was u.a. zu einer Adsorptions - Desorptions - Hysterese führt [Bath01]. Durch die zusätzlich frei werdende Kondensationswärme und der geringen volumetrischen Wärmekapazität von Gasen treten in technischen Gasphasen-Adsorptionsprozessen zudem erhebliche Wärmetönung auf, so dass diese Prozesse (fast) immer als nicht-isotherm anzusehen sind. Demgegenüber führt die höhere volumetrische Wärmekapazität der flüssigen Phase zu einer ausreichenden Aufnahme der entstehenden Wärme, so dass man hier in der Regel von nahezu isothermen Verhältnissen ausgehen kann.

## 2.2.2 Adsorptionsgleichgewichte

Die Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichts erfolgt üblicherweise über Adsorptionsisothermen. Dabei wird die Adsorbensbeladung im Gleichgewicht  $q_A^*$  [mol(Adsorpt)/kg(Adsorbens)] im Fall der Gasphasenadsorption über dem Partialdruck  $p_A$  [Pa] oder der Gasphasenkonzentration  $c_A$  [mol(Adsorptiv)/m<sup>3</sup>(Gas)] des Adsorptivs und im Fall der Flüssigphasenadsorption über der Konzentration des Adsorptivs in der Flüssigphase  $c_A$  [mol(Adsorptiv)/m<sup>3</sup>(Flüssigkeit)] aufgetragen.

Den einfachsten Fall der Adsorption stellt die Einkomponentenadsorption dar. Obwohl dieser Fall in der Praxis nur selten auftritt, kann man häufig jedoch davon ausgehen, dass sich bestimmte Komponenten inert verhalten oder dass das Problem durch Definition einer Leitkomponente, die die ungünstigen (oder ähnlichen) Eigenschaften der anderen Komponenten

bündelt, reduziert werden kann [Bath01]. Im Folgenden werden einige der gebräuchlichsten Einkomponenten-Isothermen erläutert.

### Henry-Isotherme

Unter den Annahmen, dass

- alle Adsorptionsplätze energetisch gleichwertig sind,
- alle Adsorptionsplätze besetzt werden können und
- keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen auftreten

lässt sich der Zusammenhang zwischen Beladung und Gleichgewichtskonzentration durch die ein-parametrische Henry-Isotherme wiedergeben:

$$q_A^*(T) = K_H(T) \cdot c_A \quad (2-39)$$

Diese Isothermengleichung ist zwar thermodynamisch nicht ableitbar, kann jedoch insbesondere in kleinen Konzentrationsbereichen gemessene Gleichgewichtsdaten häufig ausreichend genau wiedergeben.

### Langmuir-Isotherme

Bei der Langmuir-Isotherme handelt es sich um eine Zwei-Parameter-Gleichung, die thermodynamisch hergeleitet werden kann [Lang18]. Obwohl diese Herleitung von der Gasphasen-Adsorption ausgeht, wird die Gleichung auch für die Flüssigphase verwendet.

Unter den Annahmen, dass:

- alle Adsorptionsplätze energetisch gleichwertig sind,
- alle Adsorptionsplätze besetzt werden können,
- keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen auftreten und
- eine monomolekulare Bedeckung der Adsorptionsoberfläche stattfindet

ergibt sich für das Gleichgewicht zwischen Adsorptivkonzentration und Adsorbensbeladung:

$$q_A^*(T) = q_{\text{mon}}(T) \cdot \frac{b(T) \cdot c_A}{1 + b(T) \cdot c_A} \quad (2-40)$$

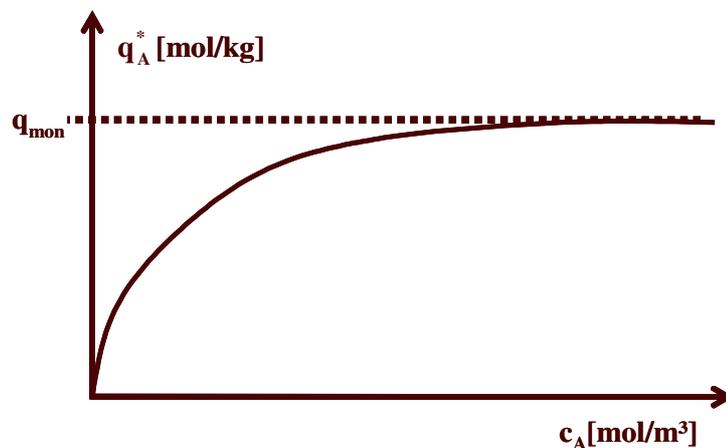


Abbildung 2.10 Langmuir-Isotherme

Für kleine Konzentrationen ( $c_A \rightarrow 0$ ) geht die Langmuir-Isotherme in eine einfache lineare Beziehung über und nähert sich für  $c \rightarrow \infty$  einem Sättigungszustand (s. Abbildung 2.10), der monomolekularen Beladung  $q_{\text{mon}}$ .

### Freundlich-Isotherme

Bei der Freundlich-Isotherme handelt es sich um eine weitgehend empirisch abgeleitete Zwei-Parameter-Gleichung. Sie lautet in der üblichen Form [Freu06], [Sips48]:

$$q_A^*(T) = K_F(T) \cdot c_A^{n_F(T)} \quad (2-41)$$

Da der Exponent an die vorliegenden Messdaten angepasst werden muss, gibt es keine typische Form der Isothermen (s. Abbildung 2.11), vielmehr werden alle Potential-Funktionen als Freundlich-Isothermen zusammengefasst.

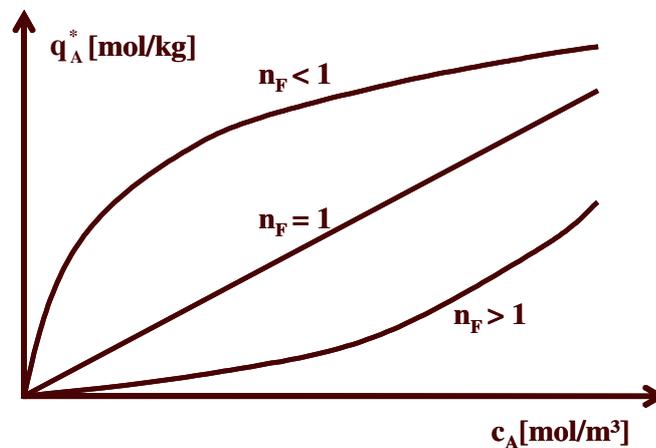


Abbildung 2.11 Freundlich-Isothermenfeld bei verschiedenen Werten des Exponenten  $n_F$

### Redlich-Peterson-Isotherme

Eine Kombination aus den Isothermen-Gleichungen von Langmuir und Freundlich ist die empirische Redlich-Peterson-Isotherme, die entsprechend drei Anpassungsparameter hat und experimentelle Ergebnisse vor allem im unteren Konzentrationsbereich genauer wiedergibt:

$$q_A^*(T) = \frac{a_{\text{RP}}(T) \cdot c_A}{1 + b_{\text{RP}}(T) \cdot c_A^{n_{\text{RP}}}} \quad (2-42)$$

### 2.2.3 Adsorptionskinetik

Der Stofftransport bei der Adsorption erfolgt entsprechend Abbildung 2.12 in 4 Schritten, wobei der erste Schritt, der konvektive bzw. diffusive Transport in der fluiden Phase nicht der Kinetik der Adsorption zugerechnet wird. Zur Stofftransportkinetik zählen somit:

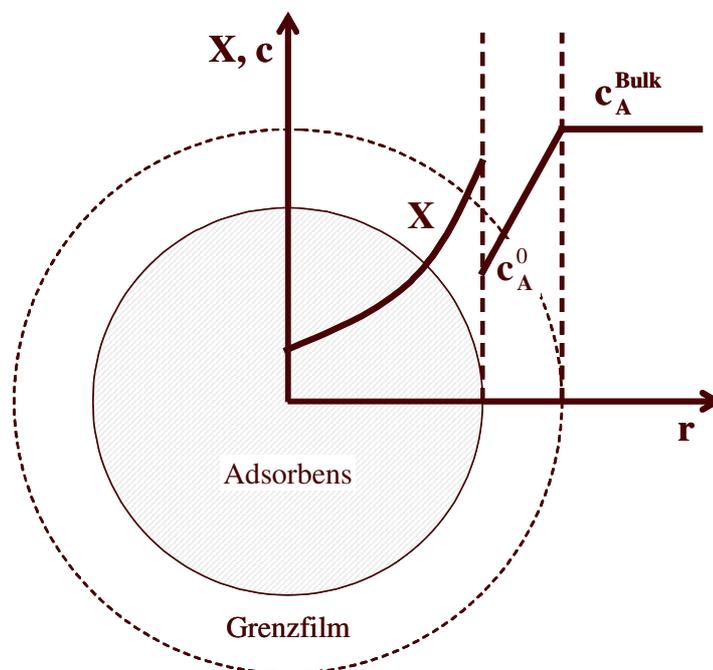
- der diffusive Stofftransport durch die Grenzschicht
- der diffusive Stofftransport in den Poren des Adsorbens
- die Adsorption

Da die eigentliche Adsorption im Allgemeinen nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, kann ihre Kinetik bei der Beschreibung von technischen Prozessen häufig vernachlässigt werden.

Die mathematische Darstellung der Kinetik kann prinzipiell auf zwei verschiedene Arten erfolgen. Entweder wird der Transportprozess als ein globaler Stoffdurchgang (homogenes Modell) oder als Kombination von verschiedenen parallel und/oder sequentiell ablaufenden Mechanismen (heterogenes Modell) beschrieben.

### Heterogenes Modell

Beim heterogenen Modell werden der Stofftransport durch die Grenzschicht und der innerpartikuläre Transport getrennt voneinander betrachtet. Entsprechend Abbildung 2.12 wird der Stofftransport durch die Grenzschicht üblicherweise durch eine lineare Partialdruck-/Konzentrationsdifferenz und einen Stoffübergangskoeffizienten beschrieben.



**Abbildung 2.12** Heterogenes Modell zur Beschreibung der Adsorptionskinetik

Als Bezugsfläche setzt man im Allgemeinen die spezifische Oberfläche des Partikels  $a_p$  ein. Für den durchtretenden Stoffstrom  $j$  ergibt sich demnach unter Verwendung der Gasphasen-/Flüssigphasenkonzentrationen

$$j = \beta \cdot a_p \cdot (c_A^{\text{Bulk}} - c_A^0) \quad (2-43)$$

wobei  $c_A^0$  die Konzentration des Adsorptivs an der äußeren Oberfläche des Adsorbens-Partikels darstellt.

Dominiert wird die Stofftransportkinetik jedoch in der Regel vom Stofftransport in den Poren. Nach [Bath01] finden dabei teilweise parallel, teilweise nacheinander, die folgenden fünf verschiedenen Mechanismen statt:

1. Viskose Strömung (nur Gasphase)
2. Knudsen-Diffusion (nur Gasphase)
3. Freie Porendiffusion (Gas- und Flüssigphase)
4. Oberflächendiffusion (Gas- und Flüssigphase)
5. Interkristalline Diffusion (Gas- und Flüssigphase)

Während die ersten beiden Mechanismen ausschließlich in der Gasphase stattfinden, werden die anderen drei Phänomene in beiden Phasen beobachtet. Die mathematische Beschreibung der Mechanismen erfolgt über dem Fickschen Gesetz analoge Gleichungen der allgemeinen Form:

$$j = -D \cdot a \cdot \frac{\partial X}{\partial r} \quad (2-44)$$

mit einem Diffusionskoeffizienten  $D$ , der spezifischen Fläche  $a$  und dem Gradienten  $\partial X / \partial r$  als treibende Kraft. Die spezifische Fläche  $a$  kann je nach Mechanismus der Porenquerschnitt oder die Porenoberfläche sein, als Potentialgröße  $X$  werden entsprechend Totaldruck-, Partialdruck- oder Beladungs-/Konzentrations-Differenzen verwendet. Der Diffusionskoeffizient ist in der Regel abhängig von der Temperatur, von Stoffgrößen des Systems, wie z.B. die Molmasse des Adsorptivs. Des Weiteren beinhalten Berechnungsgleichungen für den Diffusionskoeffizienten einen Widerstands – oder Tortuositätsfaktor  $\mu_p$ , der die Verlängerung des Diffusionswegs durch Umlenkungen, Erweiterungen, Verengungen, Verzweigungen u.ä. in den Porenkanälen berücksichtigt [Bath01].

Ein wichtiges Kriterium zur Unterscheidung der einzelnen Mechanismen ist das Verhältnis von freier Weglänge der Moleküle zum Durchmesser der Poren, welches Knudsen-Zahl  $Kn$  genannt wird:

$$Kn = \frac{\lambda_F}{d_{\text{Pore}}} \quad (2-45)$$

Die freie Weglänge ist nach der kinetischen Gastheorie definiert als [Bath01]:

$$\lambda_F = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma_G^2 \cdot p_0} \quad (2-46)$$

Eine viskose Strömung in den Poren tritt auf, wenn der Porendurchmesser deutlich größer als die freie Weglänge der Adsorptiv-Moleküle ist ( $d_{\text{Pore}} > 10 \cdot \lambda_F$ ) und auf das Porensystem in dem Adsorbens eine äußere Druckdifferenz aufgeprägt wird, wie z.B. bei der Druckwechsel-Adsorption.

Die Knudsen-Diffusion findet ausschließlich in Poren statt, deren Durchmesser deutlich kleiner als die freie Weglänge ist ( $d_{\text{Pore}} < 0,1 \cdot \lambda_F$ ). In diesem Fall dominieren die Stöße zwischen Porenwand und Adsorptiv-Molekülen.

Die freie Diffusion, die im Gegensatz zur viskosen Strömung und Knudsen-Diffusion sowohl in der Gas- wie auch Flüssigphase auftritt, erfolgt in Poren, deren Durchmesser deutlich größer als die freie Weglänge ist ( $d_{\text{pore}} > 10 \cdot \lambda_F$ ).

Parallel zu den Transportmechanismen, die im freien Porenraum stattfinden, werden Adsorpt-Moleküle in der sorbierten Phase transportiert. Bei der Oberflächendiffusion kommt es aufgrund eines Beladungsgradienten entlang der Oberfläche zu einem Platzwechsel der adsorbierten Moleküle. Die interkristalline Diffusion, die auch als aktivierte Spaltdiffusion bezeichnet wird und von der Oberflächendiffusion nur schwer zu unterscheiden ist, findet in Mikroporen statt, deren Durchmesser den Durchmessern der Adsorptiv-Moleküle entsprechen. In der Flüssigphase wird zwischen Oberflächen- und aktivierter Spaltdiffusion nicht unterschieden, sondern beide Phänomene in einem Diffusionskoeffizienten zusammengefasst. Die Trennung der einzelnen Diffusionsmechanismen ist häufig nicht eindeutig, insbesondere in Übergangsbereichen ( $0,1 \cdot \lambda_F < d_{\text{pore}} < 10 \cdot \lambda_F$ ) ist es nur eingeschränkt möglich, nur einen dominierenden Mechanismus und somit nur eine physikalische Beschreibung des Stofftransports zu finden. Im Fall einer Überlagerung von Knudsen- und freier Diffusion gilt für den Gesamt-Diffusionskoeffizienten unter der Annahme äquimolarer Diffusion [Baer92]

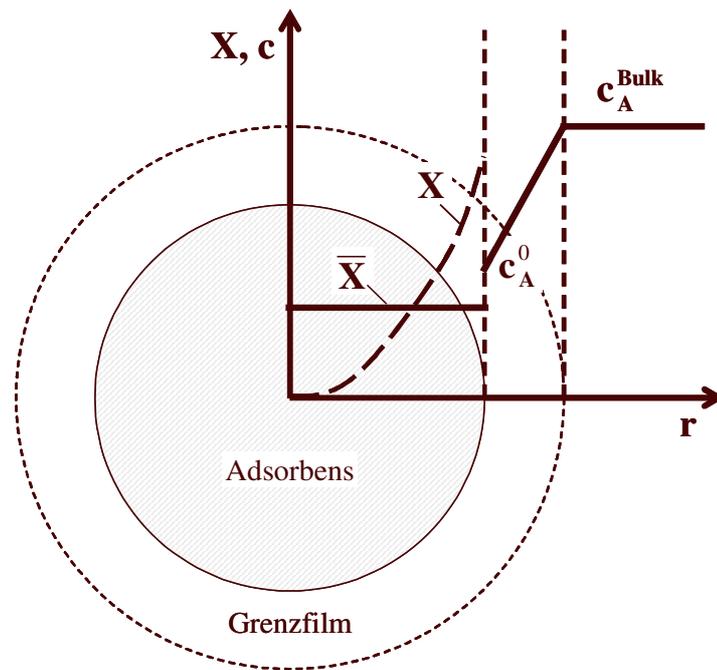
$$\frac{1}{D_{\text{ges}}} = \frac{1}{D_{\text{Kn}}} + \frac{1}{D_{\text{Diff}}} \quad (2-47)$$

Bei einer Überlagerung von laminarer Strömung und Knudsen-Diffusion in der Gasphase sowie einer Überlagerung der beiden für die Flüssigphase relevanten Mechanismen, Oberflächendiffusion und Porendiffusion, ergibt sich der Gesamt-Diffusionskoeffizient aus der Addition der einzelnen Koeffizienten.

### Homogenes Modell

Da die Kinetik und die ihr zugrunde liegenden dominierenden Stofftransportmechanismen in der Praxis vielfach nicht bekannt sind, wird der Stofftransport zwischen Adsorbens und der fluiden Phase häufig über einen LDF (Linear-Driving-Force)-Ansatz beschrieben [Bath01]. Bei diesem Ansatz werden die Adsorption, die Diffusion in den Poren des Adsorbens und der Transport durch den Grenzfilm zu einem effektiven Stofftransportwiderstandskoeffizienten  $\beta_{\text{eff}}$  zusammengefasst. Unter Annahme eines parabolischen Beladungsprofils im Partikel (s. Abbildung 2.13) kann dabei für die über den Katalysatorradius gemittelte Beladung  $\bar{q}_A$  geschrieben werden:

$$\frac{\partial \bar{q}_A}{\partial t} = \beta_{\text{eff}} \cdot a(q_A^* - \bar{q}_A) \quad (2-48)$$



**Abbildung 2.13** Homogenes Modell zur Beschreibung der Adsorptionskinetik

### 2.2.4 Bestimmung von Modellparametern zur Beschreibung der Adsorption

Die Bestimmung der Parameter zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts und der Adsorptionskinetik erfolgt häufig durch Auswertung so genannter Durchbruchkurven [Seid95]. Dazu wird am Adsorbereingang zum Zeitpunkt  $t = 0$  ein Konzentrationsprung aufgegeben und der zeitliche Verlauf der Austrittskonzentration während der Gleichgewichtseinstellung aufgezeichnet (s. Abbildung 2.14).

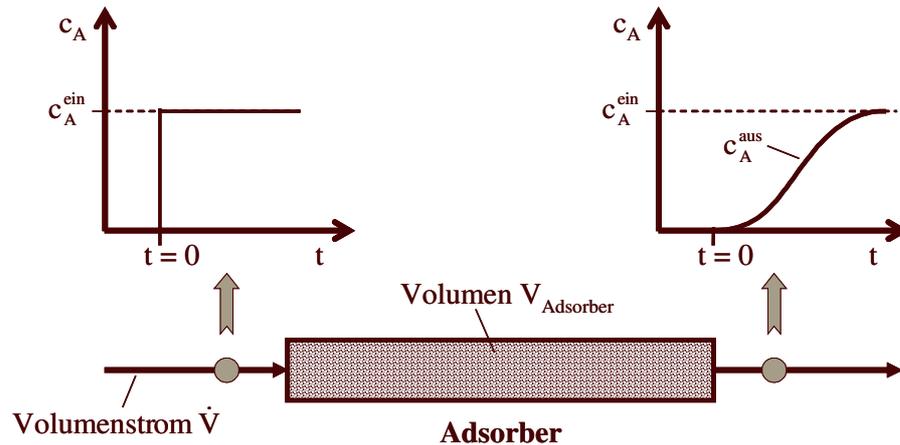


Abbildung 2.14 Modellparameterbestimmung mit Hilfe von Durchbruchkurven

Ist das Adsorbens zu Beginn des Versuches unbeladen, so lässt sich die Beladung im Gleichgewichtszustand  $q_A^*$  anhand der folgenden integralen Massenbilanz berechnen:

$$\dot{V} \cdot \int_0^{\infty} (c_A^{\text{ein}} - c_A^{\text{aus}}(t)) dt = \varepsilon \cdot V_{\text{Adsorber}} \cdot c_A^{\text{ein}} + (1 - \varepsilon) \cdot V_{\text{Adsorber}} \cdot \rho_P \cdot q_A^* \quad (2-49)$$

Wiederholt man diesen Versuch für verschiedene Eingangskonzentrationen, erhält man die nötigen Wertepaare ( $q_A^* = f(c_A)$ ) zur Bestimmung der Isothermengleichung.

Die für die Auswertung benötigte Gesamtporosität  $\varepsilon$  ist häufig schwierig direkt zu bestimmen, vor allem wenn das Adsorbens porös ist. In diesem Fall setzt sich die Gesamtporosität zusammen aus der externen Porosität  $\varepsilon_{\text{ext}}$ , die den Lückengrad der Schüttung beschreibt, ohne die Poren des Adsorbens zu berücksichtigen, und der internen Porosität  $\varepsilon_{\text{int}}$ , die den Anteil des Porenvolumens im Adsorbens beschreibt:

$$\varepsilon_{\text{ext}} = \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{Adsorber}}} \quad (2-50)$$

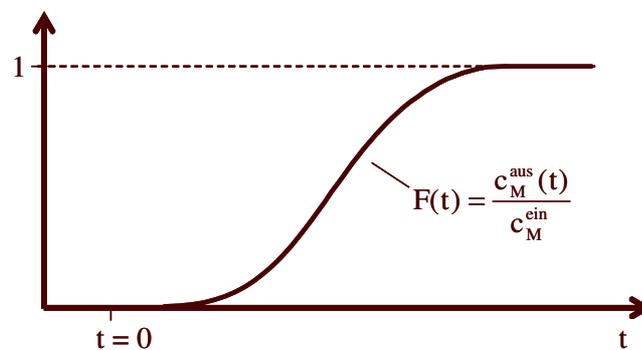
$$\varepsilon_{\text{int}} = \frac{V_{\text{int}}}{V_{\text{Adsorbens}}} \quad (2-51)$$

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{ext}} + V_{\text{int}}}{V_{\text{Adsorber}}} = \varepsilon_{\text{ext}} + (1 - \varepsilon_{\text{ext}}) \cdot \varepsilon_{\text{int}} \quad (2-52)$$

Im Allgemeinen wird die Porosität daher über die mittlere Verweilzeit  $\tau$  berechnet, die wiederum experimentell durch Auswertung von Durchbruchversuchen bestimmt werden kann.

$$\varepsilon = \frac{\dot{V}}{V_{\text{Adsorber}}} \cdot \tau \quad (2-53)$$

Bei der Aufgabe des stufenförmigen Eingangssignals zur Bestimmung der mittleren Verweilzeit wird ein so genannter Marker verwendet, der die physikalischen Eigenschaften des Systems nicht beeinflussen darf und gegenüber dem Adsorbens inert sein muss, d.h. nicht adsorbiert werden darf. Die augenblickliche Markerkonzentration  $c_M^{\text{aus}}(t)$  am Adsorberausgang bezogen auf die Eingangskonzentration  $c_M^{\text{ein}}$  ergibt die dimensionslose F-Kurve (s. Abbildung 2.15). Die F-Kurve erfasst alle Volumenelemente, die den Absorber bis zum Zeitpunkt  $t$  nach Aufgabe des Konzentrationssprungs wieder verlassen haben.



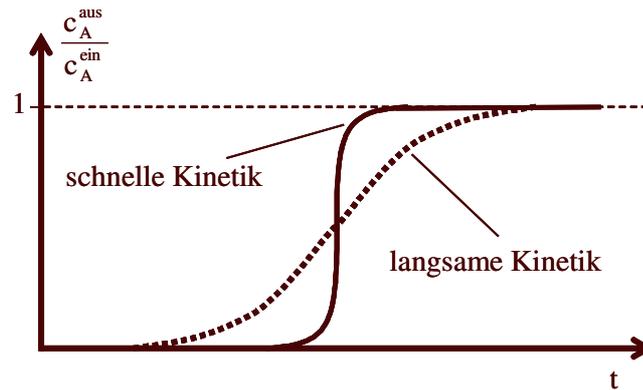
**Abbildung 2.15** F-Kurve einer Verweilzeitverteilung

Die mittlere Verweilzeit  $\tau$ , auch als 1. Moment bezeichnet, erhält man aus der F-Kurve nach Gleichung (2-54) bzw. nach Einführung diskreter Messpunkte durch Gleichung (2-55) [Baer92].

$$\tau = \int_0^{\infty} (1 - F) dt \quad (2-54)$$

$$\tau \approx \sum_i (1 - F_i) \Delta t_i \quad (2-55)$$

Die Parameter zur Beschreibung der Adsorptionskinetik lassen sich prinzipiell aus der Krümmung der Durchbruchkurven ableiten. Mit zunehmender Hemmung des Stofftransports, d.h. Abnahme der Adsorptionskinetik, kommt es dabei zu einer Abflachung der Durchbruchkurve (s. Abbildung 2.16) [Bath01]. Eine analytische Auswertung der Adsorptionskinetik ist jedoch vielfach nicht möglich, weshalb man die gesuchten Parameter in der Regel durch eine numerische Modellanpassung unter Verwendung dynamischer Simulationswerkzeuge, wie z.B. „gPROMS“ oder „Aspen Custom Modeler“, ermittelt.

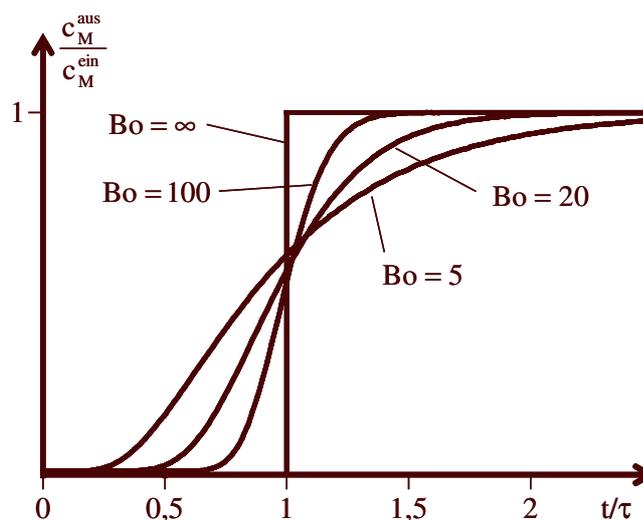


**Abbildung 2.16** Einfluss der Adsorptionskinetik auf die Krümmung der Durchbruchskurve

Zu berücksichtigen ist dabei, dass es aufgrund von Dispersionseffekten im Adsorber ebenfalls zu einer Krümmung der Durchbruchskurve kommen kann. In Abbildung 2.17 ist der Einfluss der Dispersion auf die auf die Krümmung der Durchbruchskurve eines inerten Markers in Abhängigkeit der so genannten Bodensteinzahl dargestellt. Die dimensionslose Bodensteinzahl stellt das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Konvektion und Dispersion im Adsorber dar und lässt sich mit der Rohrrohrgeschwindigkeit  $u$ , der Adsorberlänge  $L_{\text{Adsorber}}$  und dem axialen Dispersionskoeffizienten  $D_{\text{ax}}$  formulieren zu:

$$Bo = \frac{u \cdot L_{\text{Adsorber}}}{D_{\text{ax}}} \quad (2-56)$$

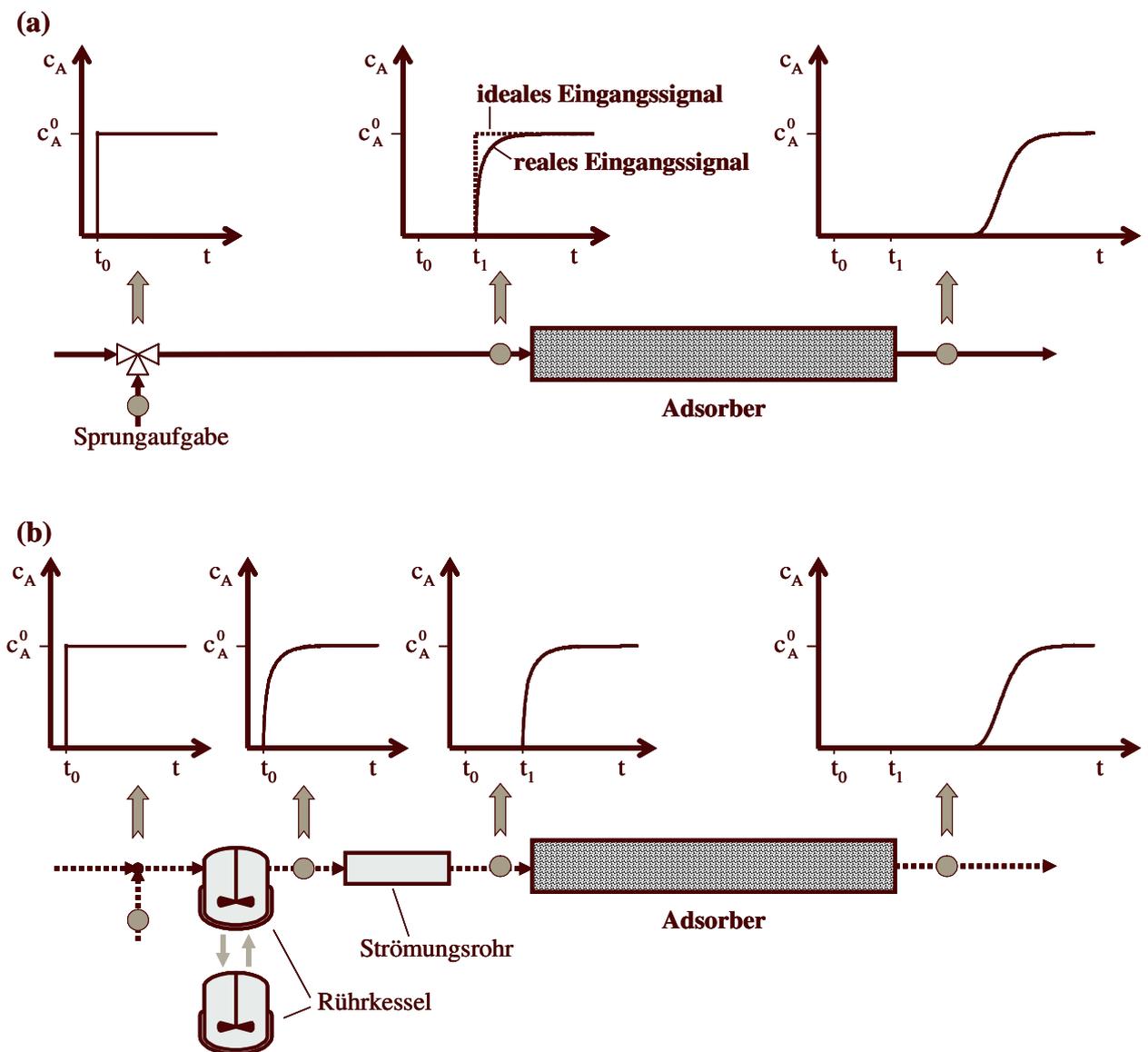
Bevor die Adsorptionskinetik bestimmt wird, sollte daher zunächst in unabhängigen Versuchen der axiale Dispersionskoeffizient ermittelt und in das numerische Modell implementiert werden.



**Abbildung 2.17** Einfluss der axialen Dispersion auf die Krümmung der Durchbruchskurve

Die Aufgabe eines idealen Konzentrationssprungs direkt am Adsorbereingang ist häufig nicht zu verwirklichen, d.h. in der Realität wird der Marker bzw. das Adsorptiv an einem beliebigen Punkt im Zulaufstrom hinzu gegeben. Zwischen dem Punkt der Konzentrationsaufgabe und

dem Adsorbereingang kommt es jedoch aufgrund von Mischungseffekten bereits zu einem Abflachen des Signals, so dass für die Auswertung nicht mehr von einem idealen Konzentrationsprung am Eingang ausgegangen werden kann (s. Abbildung 2.18 (a)). Eine modellgestützte Auswertung bietet hier die Möglichkeit, das reale Eingangssignal abzubilden, indem die Zulaufstrecke durch ein mehrparametriges Modell [Baer92], d.h. durch Kombination idealer Reaktoren (Rührkessel, Strömungsrohr), abgebildet wird (s. Abbildung 2.18 (b)).



**Abbildung 2.18** (a) Abflachung des Eingangssignals durch Mischungseffekte zwischen Punkt der Konzentrationsaufgabe und Adsorbereingang.  
 (b) Mehrparametriges Modell zur Abbildung des realen Eingangssignals

## 3. Absorption von CO<sub>2</sub> mittels Alkanolaminen

### 3.1 Einführung

Alkanolaminlösungen werden industriell häufig verwendet zur Entfernung saurer Bestandteile aus Erd-, Synthese- und sonstigen Prozessgasen [Kohl97]. Das erste Patent zur Absorption von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S mit Hilfe von Alkanolaminen stammt aus dem Jahr 1930 [Bott30]. Verwendet wurde damals in den Gasreinigungsanlagen Triethanolamin (TEA), welches das erste kommerziell erhältliche Alkanolamin war.

Die Amine, die sich heutzutage als besonders geeignet erwiesen haben für die Gasreinigung und das Triethanolamin weitgehend verdrängt haben, sind Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA) und Methyldiethanolamin (MDEA).

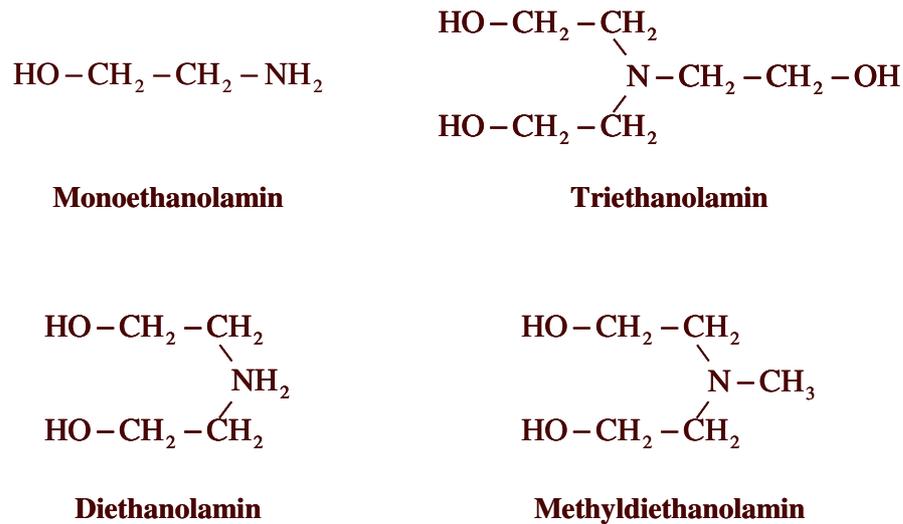
Neben den einfachen Aminlösungen werden verbreitet auch Aminmischungen mit verschiedenen Additiven genutzt. Diese Lösungen basieren in der Regel auf einer wässrigen MDEA-Lösung und enthalten darüber hinaus als so genannte Aktivatoren primäre/sekundäre Amine sowie Korrosions-Inhibitoren und Schaumunterdrücker. Durch eine gezielte Wahl der Zusätze können diese Lösungen angepasst werden zur selektiven H<sub>2</sub>S-Entfernung, zur teilweisen oder vollständigen CO<sub>2</sub>-Entfernung, für hohe oder niedrige Sauer gasanteile oder entsprechend andere Spezifikationsanforderungen [Meis83].

Eine spezielle Klasse an Aminen zur Sauer gasabsorption stellen die so genannten sterisch gehinderten Amine dar, die eine sterische Hinderung nutzen, um die Reaktion zwischen dem CO<sub>2</sub> und der Amingruppe zu beeinflussen bzw. kontrollieren [Sart83].

### 3.2 Chemische Grundlagen

#### 3.2.1 Primäre, sekundäre und tertiäre Alkanolamine

Alkanolamine bestehen aus einer Aminogruppe und wenigstens einem Hydroxylrest (s. Abbildung 3-1). Während die Hydroxylreste den Dampfdruck der Verbindung reduzieren und ihre Wasserlöslichkeit erhöhen, generiert die Aminogruppe die nötige Basizität in der wässrigen Lösung zur Absorption der sauren Komponenten. Amine mit zwei Wasserstoffatomen am Stickstoffatom, wie z.B. Monoethanolamin (MEA), werden primäre Amine genannt und weisen die größte Basizität auf. Sekundäre Amine, wie z.B. Diethanolamin (DEA), haben ein Wasserstoffatom am Stickstoffatom. Beim Triethanolamin (TEA) und Methyldiethanolamin (MDEA) sind die Wasserstoffatome der Amingruppe vollständig durch Alkyl- bzw. Hydroxylreste substituiert. Diese Amine werden tertiäre Amine genannt und weisen eine geringe Basizität als primäre und sekundäre Amine auf.



**Abbildung 3-1** Strukturformeln von Alkanolaminen zur Gasreinigung

Primäre und sekundäre Alkanolamine reagieren mit CO<sub>2</sub> zu einem Carbamat. Die Reaktion lässt sich in zwei Schritten formulieren [Vers96]:



Während der zweite Schritt für alle Amine als momentane Gleichgewichtsreaktion angenommen werden kann, haben Untersuchungen gezeigt [Blau83], dass für den ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt kein allgemeingültiger Reaktionsmechanismus angegeben werden kann.

Für das primäre MEA erfolgt der erste Schritt in einer bimolekularen Reaktion 2. Ordnung. Die Reaktionsrate für die Abreaktion von CO<sub>2</sub> lässt sich durch folgenden Ansatz schreiben:

$$r_{\text{CO}_2} = -k_2 \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{MEA}] \quad (3-3)$$

Für andere primäre oder sekundäre Alkanolamine liegt die Reaktionsordnung zwischen zwei und drei. Danckwerts [Danc79] stellt einen Reaktionsmechanismus vor, der die Reaktion zwischen CO<sub>2</sub> und dem Alkanolamine über die Bildung eines Zwitterion mit anschließender Entfernung eines Wasserstoffprotons durch eine Base B beschreibt:



Die Reaktionsrate für die Abreaktion von CO<sub>2</sub> lässt sich nach dem vorgeschlagenen Mechanismus schreiben als:

$$r_{\text{CO}_2} = -\frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}]}{\frac{1}{k_2} + \frac{k_{-2}}{k_2 \cdot \sum k_b \cdot [\text{B}]}} \quad (3-6)$$

Der Ausdruck  $\sum k_b \cdot [B]$  umfasst den Beitrag aller potentiellen Basen an der Deprotonierung.

In wässriger Lösung treten als solche Protonenakzeptoren Wasser, OH<sup>-</sup>-Ionen und die Amine selbst auf [Blau83].

Für Gleichung (3-6) lassen sich zwei Asymptoten ableiten:

1. Für den Fall, dass  $\frac{1}{k_2} \gg \frac{k_{-2}}{k_2 \cdot \sum k_b \cdot [B]}$  ist, die Deprotonierung also sehr schnell erfolgt, lässt sich die Reaktion vereinfachend als Reaktion 2. Ordnung beschreiben. Für die Reaktionsrate gilt:

$$r_{\text{CO}_2} = -k_2 \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}] \quad (3-7)$$

2. Ist  $\frac{1}{k_2} \ll \frac{k_{-2}}{k_2 \cdot \sum k_b \cdot [B]}$  so folgt für die Reaktionsrate der Ausdruck:

$$r_{\text{CO}_2} = -\frac{k_2}{k_{-2}} \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}] \cdot \sum k_b \cdot [B] \quad (3-8)$$

Betrachtet man Gleichung (3-8), so erkennt man, dass eine Gesamtreaktionsordnung von drei möglich ist, d.h., der von Danckwerts vorgestellte Mechanismus die beobachteten Reaktionsordnungen beschreiben kann.

Tertiäre Alkanolamine reagieren in der Regel nicht direkt mit CO<sub>2</sub>, obwohl sich einige Autoren in der Literatur finden, die für extrem hohe pH- Werte eine solche Reaktion vorhersagen. Jørgensen [Jørg54] untersuchte die Reaktion von Triethanolamin (TEA) bei hohen pH- Werten (pH ≈ 13) und folgerte, dass die Bildung von Monoalkylcarbonat erfolgt:



Bei niedrigeren pH-Werten (pH < 11), wie sie gewöhnlich bei den verwendeten Aminlösungen vorliegen, kann diese Reaktion allerdings nach Meinung vieler Autoren [Vers96] vernachlässigt werden.

Der geeignetste Mechanismus für die Beschreibung der chemischen Absorption von CO<sub>2</sub> in tertiäre Aminlösungen wurde von Donaldson [Dona80] vorgestellt. Hierbei wirkt das tertiäre Amin zunächst als eine Art basischer Katalysator für die Reaktion von CO<sub>2</sub> mit Wasser



und stabilisiert im weiteren Verlauf der Reaktion das vorliegende Hydrogencarbonat.

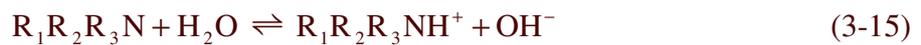
Die Reaktionsrate für diesen Mechanismus, dem eine Reaktionsordnung von zwei zugrunde liegt, lässt sich folgendermaßen formulieren:

$$r_{\text{CO}_2} = -k_2 \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}] \quad (3-11)$$

In wässrigen Aminlösungen finden neben den oben beschriebenen Reaktionen zusätzlich folgende Parallelreaktionen statt:

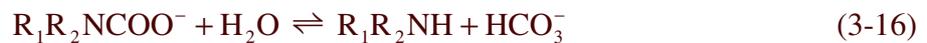


Die Reaktion (3-12) kann in der Regel vernachlässigt werden, da das Gleichgewicht weit auf Seiten der Edukte liegt [Pins56]. Der Reaktion (3-13) hingegen muss mehr Beachtung geschenkt werden, da die Hydroxid- und die Aminkonzentration miteinander im Gleichgewicht stehen:



Die Dissoziation des Bikarbonats zum Karbonat entsprechend Gleichung (3-14) spielt hingegen wiederum eine untergeordnete Rolle, da auch hier das Gleichgewicht auf Seiten der Edukte liegt.

Bei der Absorption mit primären Aminen findet die Reaktion (3-13) kaum statt, denn die Carbamatbildung entsprechend den Gleichungen (3-1) und (3-2) dominiert. Da die Carbamate im Falle primärer Amine eine hohe Stabilität aufweisen, d.h. die Carbamat-Hydrolyse entsprechend Gleichung (3-16) nur sehr langsam verläuft, ist die Kapazität der Lösungen auf etwa 0,5 Mol CO<sub>2</sub> pro Mol Amin beschränkt.



Die Carbamate sekundärer Amine sind in der Regel weniger stabil, so dass die Kapazität dieser Lösungen über denen primärer Amine liegt. Bei tertiären Aminen, die wie oben beschrieben keine Carbamate bilden, lassen sich theoretisch entsprechend Gleichung (3-10) Kapazitäten bis zu 1 Mol CO<sub>2</sub> pro Mol Amin erreichen.

Die Geschwindigkeit der Reaktion von CO<sub>2</sub> mit den Alkanolaminen ist im starken Maße abhängig von der Basizität des Amins. Sowohl für die Carbamatbildung als auch für die Reaktion mit tertiären Aminen entsprechend Gleichung (3-10) ergeben sich höhere Reaktionsraten mit steigender Basizität des Amins [Vers96]. Die Reaktion von CO<sub>2</sub> mit primären Aminen ist somit im Allgemeinen schneller als die Reaktion mit sekundären Aminen, die wiederum deutlich schneller als die Reaktion mit tertiären Aminen ist.

In der Literatur findet sich eine Vielzahl an Untersuchungen hinsichtlich der Reaktionskinetik von CO<sub>2</sub> mit Alkanolaminen. In Tabelle 3-1 sind einige dieser kinetischen Konstanten für Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA) und Methyldiethanolamin (MDEA) zusammengefasst. Einen umfassenden Überblick über die Kinetik der Reaktion von CO<sub>2</sub> mit Alkanolaminen in wässrigen und nichtwässrigen Lösungen bieten Versteeg et al. [Vers96].

**Tabelle 3-1** Kinetiken für die Reaktion zwischen CO<sub>2</sub> und MEA, DEA bzw. MDEA

MEA		$r_{\text{CO}_2} = -k_2 \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{MEA}]$			
$k_2$ [m <sup>3</sup> /mol·s]	Temperatur [K]	Konzentration [mol/m <sup>3</sup> ]	Quelle		
3,60	293	0 – 49	[Bart86]		
4,70	298	0 – 49	[Bart86]		
7,74	303	0 – 2000	[Sada85]		
10,4	318	0 – 3200	[Litt92]		
25,7	333	0 – 3200	[Litt92]		
DEA		$r_{\text{CO}_2} = -\frac{k_2 \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{DEA}]}{1 + \frac{k_{-2}}{k_{\text{DEA}} \cdot [\text{DEA}] + k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}}$			
$k_2$ [m <sup>3</sup> /mol·s]	$k_2 \cdot k_{\text{DEA}} / k_{-2}$ [10 <sup>-3</sup> m <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> ·s]	$k_2 \cdot k_{\text{H}_2\text{O}} / k_{-2}$ [10 <sup>-6</sup> m <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> ·s]	Temperatur [K]	Konzentration [mol/m <sup>3</sup> ]	Quelle
3,24	0,87	1,7	298	0 – 4358	[Litt92]
4,36	0,98	1,56	303	0 – 3000	[Litt92]
7,31	1,40	2,17	318	0 – 3000	[Litt92]
20,2	1,94	2,93	333	0 – 3000	[Litt92]
MDEA		$r_{\text{CO}_2} = -k_2 \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{MDEA}]$			
$k_2$ [m <sup>3</sup> /mol·s]	Temperatur [K]	Konzentration [mol/m <sup>3</sup> ]	Quelle		
$3,9 \cdot 10^{-3}$	293	0 – 2200	[Litt90]		
$5,1 \cdot 10^{-3}$	298	0 – 2200	[Litt90]		
$7,2 \cdot 10^{-3}$	303	0 – 2200	[Litt90]		
$17,0 \cdot 10^{-3}$	318	0 – 2200	[Litt90]		
$41,0 \cdot 10^{-3}$	333	0 – 2200	[Litt90]		

### 3.2.2 Mischungen von Alkanolaminen

Waschmittel mit Mischungen von Alkanolaminen, d.h. in der Regel Mischungen aus tertiären und primären/sekundären Aminen, werden in den letzten Jahren verstärkt zur Absorption von CO<sub>2</sub> verwendet, da sie die hohen Absorptionskapazitäten der tertiären Amine kombinieren mit den hohen Absorptionsraten der primären/sekundären Amine [Vers96]. Die primären/sekundären Amine agieren dabei durch die schnelle Reaktion zum Carbamat als Aktivatoren, analog zu den Promotoren, die erfolgreich zur Leistungssteigerung von Heißpottaschewäschen eingesetzt werden. Bei diesen Promotoren handelt es sich um Borate,

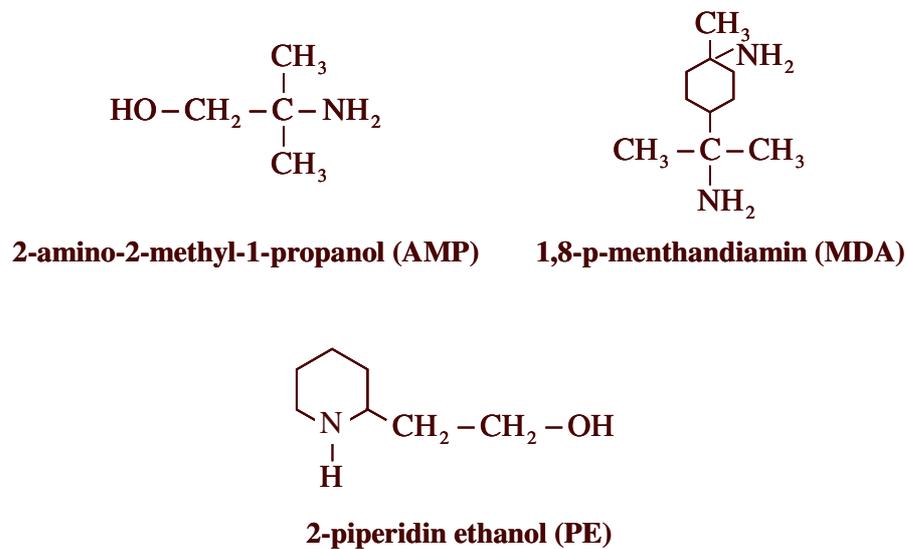
Sulfite aber auch primäre/sekundäre Amine, die die Absorptionsraten der Kaliumkarbonat-Lösungen deutlich erhöhen [ASTA81].

Die Reaktion von CO<sub>2</sub> mit Mischungen aus Aminen lässt sich durch ein System von Parallelreaktionen beschreiben. Für den Fall einer MEA-MDEA-Lösung ergibt sich für die Gesamtreaktionsrate unter Berücksichtigung der Reaktionen entsprechend Gleichung (3-6), Gleichung (3-11) und Gleichung (3-13) [Liao02]:

$$r_{\text{CO}_2} = - \frac{k_{2,\text{MEA}} [\text{CO}_2] \cdot [\text{MEA}]}{1 + \frac{k_{-2,\text{MEA}}}{k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-] + k_{\text{MEA}} \cdot [\text{MEA}] + k_{\text{MDEA}} \cdot [\text{MDEA}] + k_{2,\text{MDEA}} [\text{CO}_2] \cdot [\text{MDEA}] + k_{\text{OH}^-}^* [\text{CO}_2] \cdot [\text{OH}^-]} \quad (3-17)$$

### 3.2.3 Sterisch gehinderte Amine

Die chemischen Reaktionen von CO<sub>2</sub> mit sterischen gehinderten Aminen werden detailliert diskutiert von Sartori & Savage [Sart83]. Ein sterisch gehindertes Amin ist definitionsgemäß ein primäres Amin, bei dem am Stickstoffatom ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, oder ein sekundäres Amin, bei dem das Stickstoffatom an ein sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist (s. Abbildung 3-2).



**Abbildung 3-2** Beispiele für sterisch gehinderte Amine [Sart83]

Sterisch gehinderte Amine haben eine höhere Kapazität (bis zu 1 Mol CO<sub>2</sub> pro Mol Amin) als klassische primäre oder sekundäre Amine, bei deutlich höheren Reaktionsraten als tertiäre Amine (s. Tabelle 3-2). Die Stabilität des bei der Reaktion von einem sterisch gehinderten Amin mit CO<sub>2</sub> gebildeten Carbamats ist dabei deutlich geringer als die Stabilität der Carbamate von MEA oder DEA. Anhand der in Tabelle 3-3 aufgeführten Gleichgewichtskonstanten der Carbamathydrolyse entsprechend Gleichung (3-16) ist zudem zu erkennen, dass die Stabilität des AMP-Carbamats deutlich mit zunehmender Temperatur abnimmt.

In der Literatur finden sich auch Untersuchungen zur Verwendung von Aminmischungen mit sterisch gehinderten Aminen und primären Aminen, da sterische Amine, wie z.B. AMP, die gleiche Absorptionskapazität wie MDEA bei jedoch höherer Reaktionsrate aufweisen. Xiao et al. stellten in ihren Untersuchungen fest, dass bereits geringe Mengen an MEA die Absorptionsrate von CO<sub>2</sub> in eine wässrige AMP-Lösung deutlich erhöhen [Xiao00].

Da sterisch gehinderte Amine in ihrer Herstellung jedoch deutlich teurer als herkömmliche Alkanolamine sind, werden sie industriell bisher nur in wenigen Prozessen („Flexsorb“, Exxon Co.) eingesetzt [Kohl97].

**Tabelle 3-2** Kinetiken für die Reaktion zwischen CO<sub>2</sub> und sterisch gehinderten Aminen

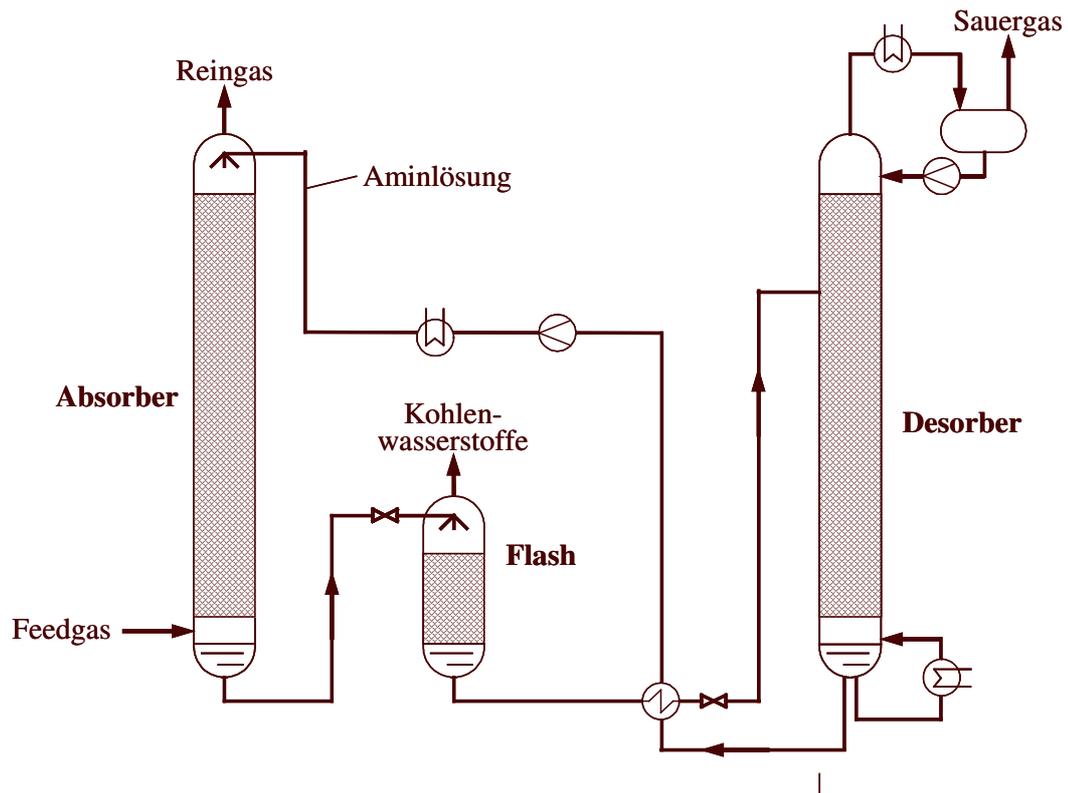
<b>PE</b>		$r_{\text{CO}_2} = -\frac{k_2 \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{PE}]}{1 + \frac{k_{-2}}{k_{\text{PE}} \cdot [\text{PE}] + k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}}$			
$k_2$ [m <sup>3</sup> /mol·s]	$k_2 \cdot k_{\text{PE}} / k_{-2}$ [10 <sup>-6</sup> m <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> ·s]	$k_2 \cdot k_{\text{H}_2\text{O}} / k_{-2}$ [10 <sup>-6</sup> m <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> ·s]	Temperatur [K]	Konzentration [mol/m <sup>3</sup> ]	Quelle
0,448	13,39	1,764	293	0 – 2500	[Xu93]
0,861	24,41	3,205	303	0 – 2500	[Xu93]
1,468	42,76	5,521	313	0 – 2500	[Xu93]
<b>AMP</b>		$r_{\text{CO}_2} = -\frac{k_2 \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{AMP}]}{1 + \frac{k_{-2}}{k_{\text{AMP}} \cdot [\text{AMP}] + k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}}$			
$k_2$ [m <sup>3</sup> /mol·s]	$k_2 \cdot k_{\text{AMP}} / k_{-2}$ [10 <sup>-4</sup> m <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> ·s]	$k_2 \cdot k_{\text{H}_2\text{O}} / k_{-2}$ [10 <sup>-6</sup> m <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> ·s]	Temperatur [K]	Konzentration [mol/m <sup>3</sup> ]	Quelle
10,0	1,27	8,36	298	0 – 2373	[Bosc90]

**Tabelle 3-3** Gleichgewichtskonstanten der Carbamthydrolyse für MEA, DEA und AMP [Park02]

$Kw_c = \frac{[\text{R}_1\text{R}_2\text{NCOO}^-]}{[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}] \cdot [\text{HCO}_3^-]}$			
Temperatur [°C]	<b>MEA</b>	<b>DEA</b>	<b>AMP</b>
	$Kw_c$ [10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /mol]	$Kw_c$ [10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /mol]	$Kw_c$ [10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /mol]
313	26,771	2,297	0,2767
333	16,150	1,510	1,5070·10 <sup>-4</sup>
353	6,860	0,879	3,0250·10 <sup>-8</sup>

### 3.3 Technische Anwendung von Alkanolaminen

Die Auswahl der richtigen Waschlösung für eine technische Sauergaswäsche ist von vielen Faktoren abhängig, wie dem Druck und der Temperatur des zu reinigenden Gases, den Konzentrationen der sauren Bestandteile und den Reinheitsanforderungen an das behandelte Gas. Aber auch wirtschaftliche Aspekte, wie der Energieverbrauch und die Korrosionseigenschaften, die entscheidend für die Werkstoffauswahl sind, spielen bei der Auswahl des geeignetsten Verfahrens eine Rolle.

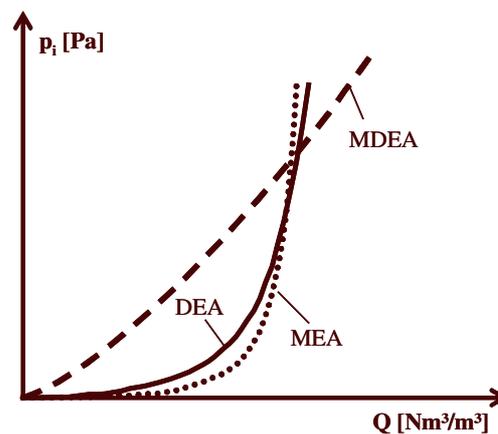


**Abbildung 3-3** Fließbild einer typischen CO<sub>2</sub>-Aminwäsche mit thermischer Regeneration

Abbildung 3-3 zeigt eine typische CO<sub>2</sub>-Aminwäsche: Das mit CO<sub>2</sub> beladene Feedgas strömt in den unteren Bereich des mit Böden oder einer Packung ausgefüllten Absorbers, wo es in Kontakt mit der aminhaltigen Waschlösung gebracht wird. Das gereinigte Gas verlässt den Absorber über Kopf, während die beladene Aminlösung vom unteren Teil des Absorbers in einen Flash geführt wird. Im Flash wird die beladene Aminlösung auf einen niedrigeren Druck gebracht, um gelöste Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Die Aminlösung fließt dann durch einen Wärmetauscher weiter in den Desorber, wo die sauren Gasbestandteile unter Energieeintrag durch einen Verdampfer herausgestrippt werden. Die sauren Gase verlassen den Desorber über Kopf, die gereinigte Aminlösung wird über den Sumpf abgeführt. Die heiße gereinigte Lösung wird im Wärmetauscher mit der beladenen Lösung abgekühlt, auf Betriebsdruck gepumpt und nochmals gekühlt, bevor sie in den Absorber eintritt.

### 3.3.1 Monoethanolamin

Wässrige Lösungen von Monoethanolamin (MEA), die für viele Jahre bevorzugt zur Entfernung von H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> aus Erdgas und Synthesegas verwendet wurden, werden zunehmend durch effizientere Systeme, vor allem im Hochdruckbereich, ersetzt [Kohl97]. Zur Reinigung von Gasen mit geringen Sauer gasanteilen, bei niedrigen Gasdrücken und hohen Reinheitsanforderungen werden MEA-Lösungen allerdings immer noch bevorzugt, da sich MEA bereits bei niedrigen Sauer gaspartialdrücken stark belädt (s. Abbildung 3-4). Ein Nachteil von MEA ist, dass MEA mit COS und CS<sub>2</sub> irreversibel reagiert, so dass es zu deutlichen Verlusten an chemischer Aktivität der Waschlösung kommt, falls diese Komponenten in signifikantem Maße im Gasstrom enthalten sind [Pear61]. Zudem sind Lösungen von MEA deutlich korrosiver als Lösungen der meisten anderen Amine, insbesondere wenn die Aminkonzentration über 20 % liegt und die Lösung stark mit CO<sub>2</sub> beladen ist (s. Kapitel 3.3.4). Ein weiterer Nachteil von MEA ist die hohe Stabilität des gebildeten Carbamats, was zu einem hohen Energiebedarf beim Strippen der Lösung im Desorber führt.



**Abbildung 3-4** Schematisches Beladungsdiagramm für verschiedene Alkanolamine (Partialdruck  $p_i$  der sauren Komponente über Beladung  $Q$  der wässrigen Aminlösung)

### 3.3.2 Diethanolamin

Wässrige Lösungen von Diethanolamin (DEA) wurden für viele Jahre vor allem zur Reinigung von Raffineriegasen eingesetzt, die üblicherweise gewisse Mengen an COS und CS<sub>2</sub> enthalten. Sekundäre Amine reagieren schwächer mit COS und CS<sub>2</sub> und die gebildeten Reaktionsprodukte sind im Vergleich zu den Reaktionsprodukten von primären Aminen und COS bzw. CS<sub>2</sub> weniger korrosiv [Kohl97]. DEA eignet sich aufgrund seiner Gleichgewichtskurve (s. Abbildung 3-4), wenn auch nicht so gut wie primäre Amine, zur Behandlung von Gasen mit geringen Sauer gasanteilen und bei hohen Reinheitsanforderungen. Verglichen mit tertiären Aminen müssen sekundäre Amine zur Regeneration aber ebenfalls aufgrund des gebildeten Carbamats unter höherem Energiebedarf gestrippt werden [Ullm03].

### 3.3.3 Methyldiethanolamin

Wässrige Lösungen von Methyldiethanolamin eignen sich insbesondere zur selektiven Absorption von H<sub>2</sub>S in Gegenwart auch großer Mengen CO<sub>2</sub>, da es mit CO<sub>2</sub> nur relativ langsam reagiert. Prinzipiell lassen sich tertiäre Amine, wie in Kapitel 3.2.1 erläutert, deutlich höher beladen als primäre und sekundäre, allerdings sind entsprechend Abbildung 3-4 hohe Reinheiten des behandelten Gases nur unter gewissem Aufwand zu erzielen. Sie sind jedoch kaum korrosiv und lassen sich relativ einfach, d.h. mit geringem Energieeintrag, regenerieren. Um die hohe Kapazität von MDEA-Lösungen auch für CO<sub>2</sub>-Wäschen zu nutzen, bildet MDEA in der Regel die Grundlage für die in den vorangegangenen Kapiteln erläuterten Aminmischungen. Die Zugabe von primären und sekundären Aminen führt wie bereits erläutert zu einer deutlichen Erhöhung der Reaktionsraten, wobei jedoch, insbesondere wenn MEA oder DEA als Aktivatoren verwendet werden, die Aminmischungen deutlich korrosiver sind als reine MDEA-Lösungen. Auch der Energiebedarf für die Regeneration steigt durch Zugabe der Aktivatoren, da ihre mit dem CO<sub>2</sub> gebildeten stabilen Carbamate nur durch höheren Energieeintrag, d.h. bei höheren Temperaturen, gespalten werden können. Beim „Activated MDEA“ Prozess der BASF wird Piperazin als Aktivator verwendet, welches weniger korrosiv als MEA oder DEA ist, so dass aMDEA-Lösungen nicht korrosiver als reine MDEA-Lösungen sind [Gerh88].

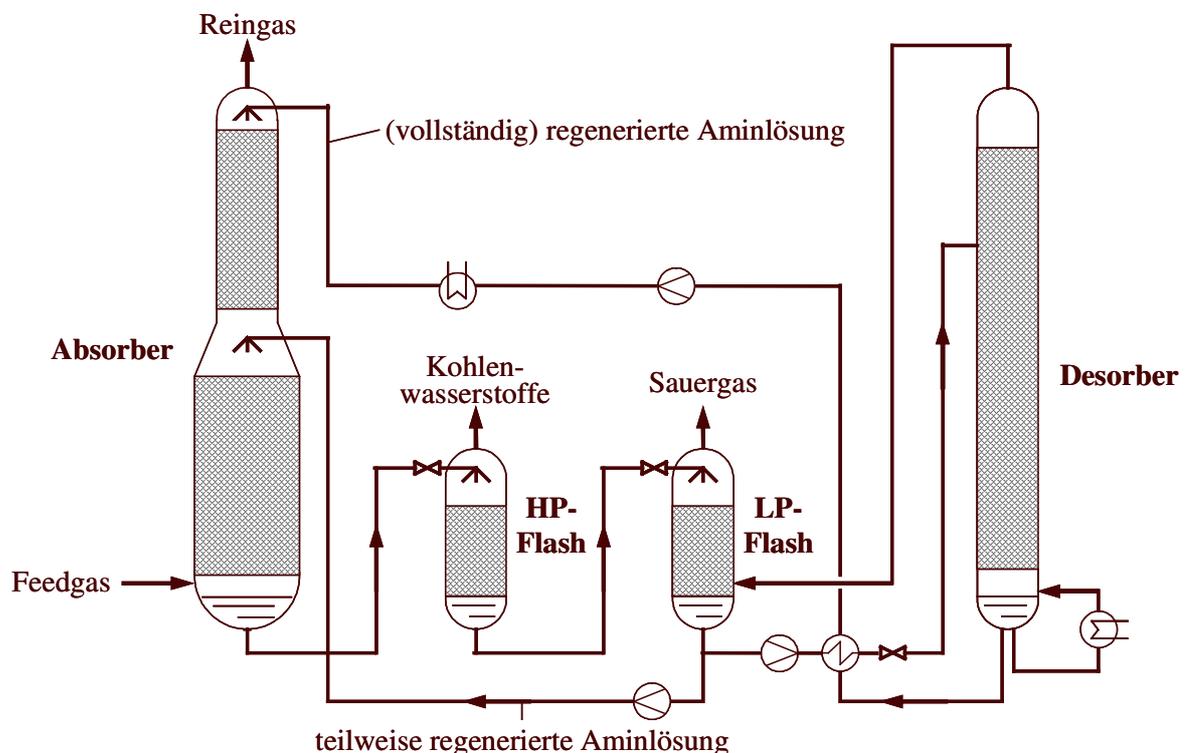


Abbildung 3-5 Fliesbild einer zweistufigen aMDEA-Wäsche [Gerh88]

Der aMDEA-Prozess kann mit einer oder zwei Absorptionsstufen arbeiten, je nach Anforderung an die Reinheit des zu behandelnden Gases. Abbildung 3-5 zeigt schematisch einen zweistufigen Prozess, bei dem im unteren Teil des Absorbers mit einer nur teilweise

regenerierten aMDEA-Lösung der Großteil an CO<sub>2</sub> entfernt wird und im oberen Teil des Absorbers mit einer (vollständig) regenerierten Lösung die Feinreinigung stattfindet. Die beladene Aminlösung wird aus dem Absorber kommend zunächst in einem Hochdruck-Flash (HP-Flash) von absorbierten Kohlenwasserstoffen befreit, bevor sie in einem Niederdruck-Flash (LP-Flash) teilweise regeneriert wird. Zur Effizienzsteigerung wird das heiße Kopfgas des Desorbers durch die Lösung im Niederdruck-Flash geleitet. Vom Niederdruck-Flash wird ein Teil der Lösung direkt zum unteren Teil Absorber zurückgeführt. Die restliche Lösung fließt in den Desorber, wo sie unter Energieeintrag durch einen Verdampfer nahezu vollständig regeneriert wird, bevor sie zum oberen Teil des Absorbers zurückgeführt wird.

### 3.3.4 Korrosion

Korrosion stellt ein großes Problem beim Betrieb von Aminwäschen dar [Kohl97]. Eisen korrodiert dabei in Abwesenheit von Inhibitoren in wässrigen Lösungen aufgrund elektrochemischer Reaktionen. Die anodische Halbreaktion ist die Oxidation von Eisen zum Eisen(II)-Ion:



Die kathodische Halbreaktion ist die Reduktion von Wasserstoffprotonen zu elementarem Wasserstoff:



Der elementare Wasserstoff kombiniert in der Regel zu molekularem Wasserstoff (H<sub>2</sub>), wobei unter bestimmten Umständen der atomare Wasserstoff auch ins Metallgitter diffundieren kann. Als Gesamtreaktion ergibt sich als Summe der Halbreaktionen:



Die Reaktion ist irreversibel und die Reaktionsrate somit nur abhängig von der Temperatur und der Konzentration der Edukte. D.h. die Reaktionsrate entsprechend Gleichung (3-20) und somit die Korrosion steigt mit steigender Wasserstoffprotonenkonzentration (sinkendem pH-Wert), mit steigender Temperatur und, da es eine elektrochemische Reaktion ist, mit steigender Leitfähigkeit der Lösung.

In Abbildung 3-6 sind die Bereiche einer CO<sub>2</sub> Gaswäsche gekennzeichnet, in denen Korrosion verstärkt auftritt. Wie in der Abbildung angedeutet ist, lassen sich dabei prinzipiell zwei Arten der Korrosion unterscheiden [Kohl97]: die nasse CO<sub>2</sub>-Korrosion und die Amin-Korrosion.

Die nasse CO<sub>2</sub>-Korrosion tritt in den Bereichen auf, in denen die Metalloberflächen mit einer wässrigen - Amin freien - CO<sub>2</sub>-Lösung in Kontakt kommen. Dieses ist der Fall im Kopf des Desorbers und im unteren Bereich des Absorbers, falls das Feedgas beim Eintritt mit Wasser gesättigt ist. Die Ursache für die nasse CO<sub>2</sub>-Korrosion ist, dass ein Teil des in Wasser gelösten CO<sub>2</sub> zum Bikarbonat hydrolysiert und somit eine schwache Säure entsteht:



Die steigende Wasserstoffprotonenkonzentration durch die Reaktion entsprechend Gleichung (3-21) beschleunigt die Korrosion entsprechend Gleichung (3-20). Anhand der Gesamtreaktion der nassen CO<sub>2</sub>-Korrosion



erkennt man, dass die Korrosion mit steigender CO<sub>2</sub>-Konzentration im Wasser bzw. steigendem CO<sub>2</sub>-Partialdruck die Korrosion zunimmt.

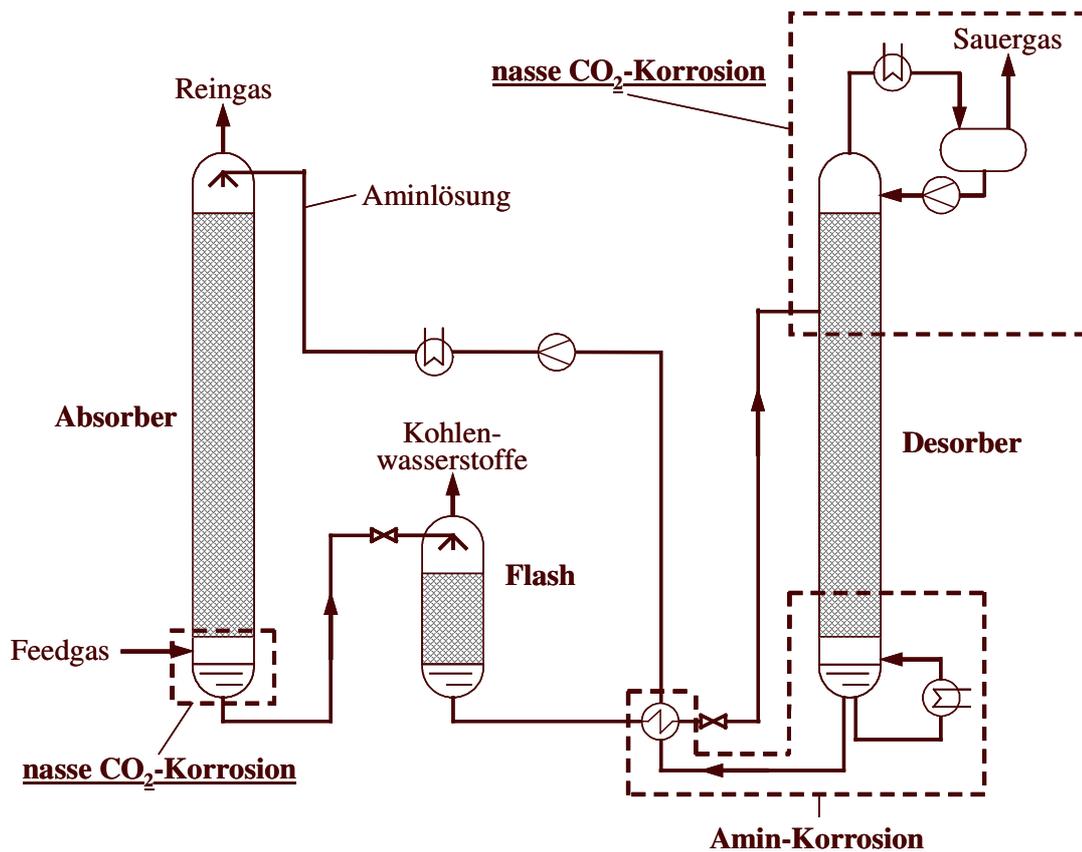


Abbildung 3-6 Bereiche einer CO<sub>2</sub>- Wäsche mit verstärkter Korrosion

Die Amin-Korrosion tritt vor allem im heißen Bereich des Desorbers sowie in den Rohrleitungen vom Desorber zum Wärmeaustauscher und auf der heißen Seite im Wärmeaustauscher statt. Sie wird dabei beeinflusst durch mehrere Faktoren [Kohl97]:

- hohe Betriebstemperaturen
- hohe CO<sub>2</sub>-Beladung der Aminlösung
- Verunreinigungen der Aminlösung, wie Abbauprodukte und hitzebeständige Salze
- Aminkonzentration
- Art des Amins

Reine Aminlösungen und sowie reine wässrige Lösungen von Aminen sind nicht korrosiv, da sie nur eine geringe Leitfähigkeit und einen hohen pH-Wert haben [Dupa93]. Beladene Aminlösungen jedoch können recht korrosiv sein, da sie eine hohe Leitfähigkeit haben und einen pH-Wert, der deutlich unter dem unbeladener Aminlösungen liegt.

Die genauen Mechanismen der Amin-Korrosion sind noch nicht vollständig geklärt [Kohl97]. Sicher ist jedoch, dass sowohl das gelöste CO<sub>2</sub> als auch die Amine selbst Protonendonatoren für die Korrosionsreaktion sein können. Riesenfeld & Bohm [Ries51] legen dar, dass CO<sub>2</sub> entsprechend der Gleichungen (3-23) und (3-24) aus der beladenen Aminlösung freigesetzt werden kann und entsprechend Gleichung (3-25) Eisencarbonat bildet.



Das entstehende Eisencarbonat besitzt nur eine geringe Löslichkeit und bildet einen dünnen Eisencarbonatfilm auf den Metallwänden, der sogar einen geringen Schutz vor weiterer Korrosion darstellt.

Mit dem Ansatz, dass freigesetztes CO<sub>2</sub> Korrosion verursacht, lassen sich viele der beobachteten Korrosionsphänomene erklären [Kohl97]. Zum Beispiel sind primäre Amine, wie MEA, stärker korrosiv als sekundäre und tertiäre Amine, da es in Aminlösungen mit primären Aminen, die sich nur schwierig strippen lassen, hohe Konzentrationen an CO<sub>2</sub>-Aminsalzen in den heißen Zonen des Prozesses gibt. Im Gegensatz dazu lässt sich CO<sub>2</sub> aus Methyl-diethanolamin leicht herausstrippen. Es ist daher deutlich weniger korrosiv, da der Großteil des gebundenen CO<sub>2</sub> bereits bei niedrigeren Temperaturen entfernt wird und somit weniger CO<sub>2</sub> in den heißen Zonen Korrosion verursachen kann.

Kosseim et al. [Koss84] zeigen eine andere Quelle an Protonen für die Korrosion durch beladene Aminlösungen auf.



So bilden sich bei der Reaktion von CO<sub>2</sub> mit Aminen entsprechend Gleichungen (3-26) und (3-27) Alkanol-Ammoniumionen (R<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup> und R<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>), die als Säuren Protonen für die Korrosion liefern können:



Die Reaktion entsprechend Gleichung (3-28) veranschaulicht, dass die Korrosion mit zunehmender Aminkonzentration zunimmt, was generell richtig ist [Kohl97]. Da primäre Amine eine stärkere Base sind als sekundäre Amine oder tertiäre Amine, enthalten Lösungen primärer Amine einen höheren Anteil an Ammoniumionen und sind daher korrosiver als Lösungen der anderen Aminospezies.

## 4. Konzept der Immobilisierung von Aktivatoren bei der CO<sub>2</sub>-Absorption

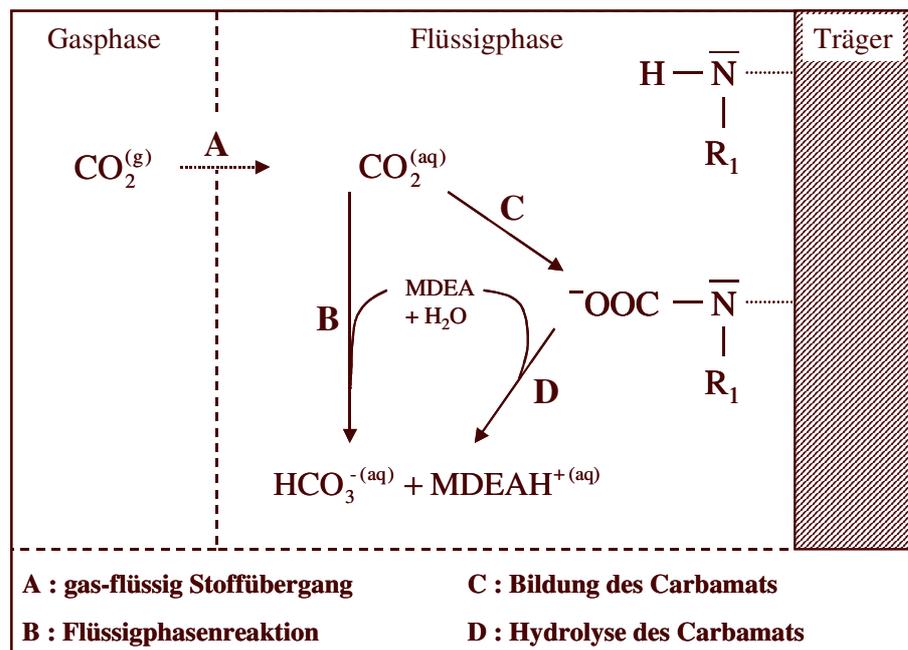
Durch die Zugabe von flüssigen primären bzw. sekundären Aminen als Aktivatoren zu wässrigen Lösungen von Methyldiethanolamin (MDEA) ist es möglich, die Absorptionsraten bei der Absorption von CO<sub>2</sub> deutlich zu erhöhen (s. Kapitel 3). Während diese Aktivatoren die Performance des Prozesses im Absorber verbessern, bereiten sie in anderen Anlagenteilen, d.h. vor allem im Desorber, jedoch Probleme. Zum einen wird mehr Energie benötigt, um die beladene Waschlösung zu regenerieren, da die von den Aktivatoren gebildeten Carbamate sich erst bei höheren Temperaturen zersetzen und das gebundene CO<sub>2</sub> wieder freisetzen. Zum anderen wirken die Aktivatoren, wie z.B. Monoethanolamin (MEA) oder Diethanolamin (DEA), vor allem in den heißen Bereichen des Desorbers stark korrosiv. Die nötige Temperaturerhöhung im Desorber zur Spaltung der Carbamate wirkt sich dabei zusätzlich negativ, d.h. korrosionsfördernd, aus.

Eine Prozessverbesserung muss das Ziel haben, die positiven Eigenschaften der Aktivatoren für den Absorptionsvorgang weiterhin zu nutzen, ihre negativen Auswirkungen auf den Gesamtprozess jedoch zu minimieren. Möglich erscheint dies, indem die Aktivatoren im Absorber zurückgehalten, d.h. gezielt von den anderen Bereichen des Prozesses fern gehalten werden. Da eine Abtrennung und Zurückhaltung flüssiger Komponenten zu aufwendig ist, ist es sinnvoll, die Aktivatoren zunächst auf einem festen Träger zu immobilisieren und diesen Träger dann im Absorber zu verankern.

Die immobilisierten Aktivatoren ließen sich dabei mit den Einbauten kombinieren, die in Absorptionskolonnen zur Erhöhung der gas-flüssig Stoffaustauschfläche in Form von Füllkörpern oder strukturierten Packungen bereits integriert sind. Das Ergebnis wären dann Einbauten mit zwei Funktionalitäten: Erzeugung von Phasengrenzfläche und chemische Aktivität zur Erhöhung der Absorptionsrate. Die chemisch aktiven Einbauten könnten gezielt in den Bereichen der Kolonne eingesetzt werden, in denen sie besonders vorteilhaft sind. So wäre es denkbar, analog einer zweistufigen aMDEA-Wäsche (s. Abbildung 3-5), die Absorberkolonne im unteren Bereich, wo bei hohem CO<sub>2</sub>-Partialdruck bereits durch eine reine MDEA-Lösung ein Großteil des sauren Gases entfernt werden kann, mit herkömmlichen Einbauten auszurüsten und lediglich im oberen Bereich, quasi zur Feinreinigung, chemisch aktive Einbauten zu verwenden.

Ein möglicher Mechanismus für die Absorption von CO<sub>2</sub> in eine wässrige MDEA-Lösung mit auf einem Träger immobilisierten Aktivatoren zeigt schematisch Abbildung 4-1. Durch den gas-flüssig Stoffübergang (A) löst sich das CO<sub>2</sub> zunächst physikalisch in der wässrigen Lösung. Dort stehen ihm nun zwei parallele Reaktionswege zur Verfügung: zum einen die relativ langsame Reaktion (B) mit dem in Lösung befindlichen MDEA entsprechend Gleichung (3-10) direkt zum Hydrogencarbonat und zum anderen die Reaktion (C) zum Carbamat mit den immobilisierten primären Aminen analog Gleichung (3-4). Durch Hydrolyse des Carbamats (C) entsprechend Gleichung (3-16), d.h. durch Abgabe von Hydrogencarbonationen an

die überfließende MDEA-Lösung (D), werden die Aktivatoren in-situ im Absorber regeneriert und stehen für die weitere Absorption bereit. Um eine Leistungssteigerung durch die immobilisierten Aktivatoren zu erzielen, müssen die Schritte (C) und (D) in Summe schneller ablaufen, als Reaktionsschritt (B). Da die Carbamatbildung eine sehr schnelle Reaktion ist, d.h. im Falle von MEA und DEA etwa 1000 mal schneller abläuft als die CO<sub>2</sub>-MDEA-Reaktion (s. Tabelle 3-1), wird der geschwindigkeitsbestimmende Schritt vermutlich die Hydrolyse des Carbamats sein. Nur wenn die immobilisierten primären und sekundären Amine schnell wieder für eine erneute Carbamatbildung zur Verfügung stehen, ist eine Leistungssteigerung für den Absorptionsvorgang durch die Aktivatoren möglich.



**Abbildung 4-1** Schematische Darstellung der Absorption mit immobilisierten Aktivatoren

Neben den Reaktionsgeschwindigkeiten spielt die generelle Verfügbarkeit der Aktivatoren eine wichtige Rolle. Dies umfasst, dass die immobilisierten primären/sekundären Amine

1. in ausreichender Konzentration im Absorber vorhanden sind,
2. dauerhaft stabil am Träger haften und
3. gut zugänglich für das aus der Gasphase übertretende CO<sub>2</sub> sind.

Die Konzentration an Aktivatoren und die Stabilität der Trägerhaftung hängt von der Art der Immobilisierung ab. Die Zugänglichkeit für das aus der Gasphase übertretende CO<sub>2</sub> an die immobilisierten Aktivatoren wird neben der Trägerstruktur auch durch die Prozessführung beeinflusst. Die Zugänglichkeit ist insofern wichtig, dass letztendlich nicht allein die Schritte (B) und (C+D) die Absorptionskinetik bestimmen, sondern von entscheidender Bedeutung ist, inwieweit der Stoffübergang, Schritt (A), durch die Reaktionen (B) bzw. (C +D) beeinflusst, d.h. erhöht, werden kann.

Die Untersuchungen zur Machbarkeit des Konzeptes „immobilisierte Aktivatoren“ umfassen daher folgende Punkte:

- 
1. Auswahl eines hinsichtlich Kapazität und Stabilität geeigneten Immobilisierungsverfahrens.
  2. Charakterisierung der Bindung von CO<sub>2</sub> an immobilisierte primäre/sekundäre Amine (Carbamatbildung).
  3. Charakterisierung der Regeneration (Carbamathydrolyse) von immobilisierten primären/sekundären Aminen.
  4. Charakterisierung des Einflusses der immobilisierten Aktivatoren bzw. der verwendeten Trägerstrukturen auf den gas-flüssig Stoffübergang.

## 5. Strategien zur Immobilisierung von Aktivatoren

Während sie bei der reaktiven Absorption noch unbekannt ist, wird die Immobilisierung aktiver Komponenten bei katalytischen Verfahren bereits vielfach angewendet. Ziel ist es in diesem Fall, die aktiven Komponenten, d.h. die Katalysatoren, im Reaktionsraum zurückzuhalten, um eine möglichst effektive und insbesondere mehrmalige Nutzung dieser häufig teureren Stoffe in einem Prozess zu erreichen. Die Anforderungen hinsichtlich der Konzentration, Stabilität und Zugänglichkeit sind bei immobilisierten Aktivatoren und Katalysatoren jedoch vergleichbar, weshalb im Folgenden die bisher für Katalysatoren technisch realisierte Immobilisierungsstrategien hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf die Immobilisierung von Aktivatoren kurz diskutiert werden sollen.

### 5.1 Immobilisierung homogener Katalysatoren/Aktivatoren

Betrachtet man technische Systeme, bei denen homogene Katalysatoren im Reaktionsraum zurückgehalten werden, so lassen sich unterschiedliche Grade der Immobilisierung charakterisieren.

Systeme, bei denen sich der flüssige Katalysator in einer zweiten flüssigen Phase befindet, weisen den geringsten Immobilisierungsgrad auf. Diese Zweiphasensysteme bestehen in der Regel aus einem organischen Lösungsmittel als Reaktionsmedium und einem organophoben Lösungsmittel als zweite Phase, die den Katalysator enthält [Behr97]. Beim Austritt aus dem Reaktor wird die Katalysatorphase abgetrennt und direkt wieder in den Reaktor zurückgeführt. Der Katalysator verbleibt somit quasi immobilisiert im Reaktionssystem.

Eine nächste Stufe der Immobilisierung stellen Membranverfahren dar. Die hierbei verwendeten Membranen sind für Substrat- und Produktmoleküle durchlässig, für den Katalysator dagegen nicht, so dass dieser im Reaktionssystem zurückgehalten, d.h. immobilisiert, wird. Diese Form der Immobilisierung wird in der Biotechnologie im Bereich der Enzymimmobilisierung häufig eingesetzt [Vogt91].

Um die Abtrennbarkeit von homogenen Katalysatoren zu erhöhen, können diese auch in größere Strukturen mechanisch eingeschlossen werden. Bekanntestes Beispiel für diese Einschlusstechnik ist die Immobilisierung von Übergangsmetallkomplexen in Zeolithen [Vogt91]. Dabei wird der Katalysator in den Hohlräumen des Zeolithen synthetisiert und ist letztendlich aufgrund seiner Größe im Hohlraum mechanisch immobilisiert.

Hinsichtlich der Immobilisierung von primären/sekundären Aminen im Absorber einer CO<sub>2</sub>-MDEA-Wäsche erscheinen die drei Verfahren, bei denen der Katalysator bzw. Aktivator in homogener Form im Absorber zurückgehalten wird, nicht praktikabel. Zum einen wird ausschließlich mit wässrigen Lösungen gearbeitet, zum anderen sind die Aktivatoren wie MEA- und DEA-Moleküle kleiner als MDEA-Moleküle, so dass eine mechanische Abtrennung nicht möglich ist.

## 5.2 Heterogenisierung von Katalysatoren/Aktivatoren

Die klassische Art der Immobilisierung bei der Katalyse stellt die Verwendung eines heterogenisierten Katalysators dar. Hierbei handelt es sich um einen homogenen Katalysator, der an der Oberfläche eines festen - in der Regel chemisch inerten - Trägermaterials gebunden ist. Heterogene Katalysatoren sind, falls sie im Reaktor suspendiert werden, aufgrund ihrer Größe sehr gut mechanisch abtrennbar und können leicht im Reaktor zurückgehalten werden. In der Regel werden heterogene Katalysatoren in Festbettreaktoren als Schüttungen eingesetzt, wodurch die aktiven Zentren fest im Reaktor immobilisiert sind.

Als anorganische Träger werden Oxide wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{MgO}$  eingesetzt [Behr97]. Eine herausragende Stellung besitzen hier preiswerte, synthetische Silikate aufgrund ihrer gut untersuchten physikalischen Eigenschaften, ihrer Reinheit, ihres inerten chemischen Verhaltens sowie der vielseitigen und einfachen Möglichkeiten der Funktionalisierung über Silanolgruppen (s. Abbildung 5.5).

Als organische Träger werden Polymere bzw. Copolymere aus z.B. Styrol bzw. Divinylbenzol eingesetzt. Eine weit verbreitete Gruppe stellen Trägerkatalysatoren auf Basis von Ionenaustauscherharzen dar, die je nach Funktionalität als saure oder basische Katalysatoren eingesetzt werden. Bekanntes technisches Beispiel, bei dem ein katalytisch wirkendes Ionenaustauscherharz durch spezielle Packungs-/Schüttungsstrukturen im Reaktionsapparat immobilisiert ist, ist die Reaktivdestillation [Kunz99].

Für die Immobilisierung von Aktivatoren für die  $\text{CO}_2$ -Absorption ist die Heterogenisierung ein geeignetes Verfahren. Insbesondere die Verwendung von Ionenaustauscherharzen und ihre Strukturierung analog zur Reaktivdestillation erscheint sinnvoll, da bei der Absorption wie bei der Reaktivdestillation neben der chemischen Aktivität auch weitere Faktoren, wie ein geringer Druckverlust und ein guter gas-flüssig Stofftransport, eine entscheidende Rolle spielen. Während bei der Reaktivdestillation hauptsächlich saure Ionenaustauscher in Form von sulfonierten Styrol-Vinylbenzol-Copolymeren verwendet werden [Kunz99], würden sich als immobilisierte Aktivatoren Ionenaustauscher eignen, die mit primären bzw. sekundären Aminen funktionalisiert sind.

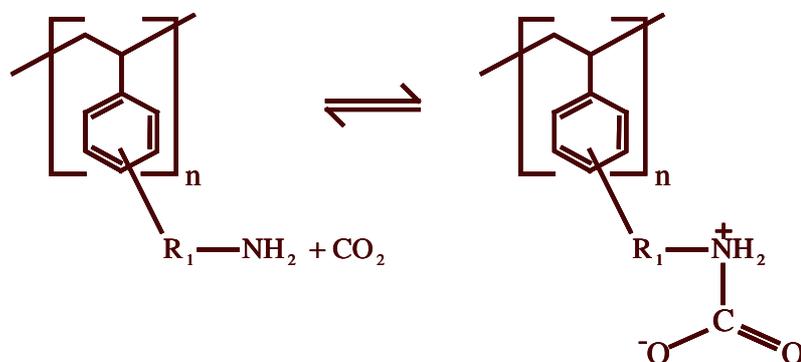


Abbildung 5-1 Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit an einem Polymer verankerten Amin [Diaf93]

Diaf et al. [Diaf93] zeigen, dass primäre und sekundäre Amine, die an ein Styrol-Vinylbenzol-Copolymer chemisch gebunden sind, wie die ungebundenen Spezies  $\text{CO}_2$  in Form von Zwitterionen binden (s. Abbildung 5-1). Die Bindungskapazität und -stabilität steigt dabei mit zunehmender Basizität des verankerten Amins.

## 5.3 Immobilisierung und Strukturierung von heterogenisierten Katalysatoren /Aktivatoren auf Basis funktionalisierter Polymere

### 5.3.1 Mechanische Immobilisierung von Ionenaustauscherpartikeln

Kommerziell erhältliche Ionenaustauscherpartikel, wie DOWEX<sup>®</sup> (DOW CHEMICAL COMPANY) Amberlyst<sup>®</sup> (ROHM & HAAS) oder Lewatit<sup>®</sup> (BAYER AG), sind funktionalisierte, kugelförmige Polymere/Copolymere mit Durchmessern im Bereich von 0,4 mm bis 1,2 mm. Die chemische Aktivität dieser porösen Polymerkugeln liegt im Bereich von 1 – 2,5 meq/l. Zum Teil werden diese Kugeln in einfachen Schüttungen verwendet, in denen sie jedoch hohen mechanischen Belastungen ausgesetzt sind. Da sie selbst noch durch die Lösung eine Volumenvergrößerung durch Quellung erfahren, ist ein Brechen der Ionenaustauscherkugeln und ein Abrieb in der Regel nicht zu vermeiden [Kunz99]. Die feinen Abnutzungen verunreinigen die Waschlösung und erhöhen den ohnehin hohen Druckverlust über die Schüttung zusätzlich.

Zur Verringerung der mechanischen Beanspruchung der Polymerkugeln und zur Verringerung des Druckverlustes sind verschiedene Strukturierungskonzepte entwickelt worden:

Die SULZER CHEMTECH AG bietet zu diesem Zweck katalytische Stoffaustauschpackungen (Katapack-S) an [Stri95], [Mori01]. Diese bestehen aus stapelartig angeordneten Packungselementen, die aus mehreren längs der Hauptströmungsrichtung ausgerichteten Lagen aufgebaut sind (siehe Abbildung 5.2). Die Lagen selbst setzen sich aus kissenartigen Taschen zusammen, dessen Wände für das Medium durchlässig sind. Diese Taschen werden mit den aktiven Ionenaustauschern gefüllt, wobei darauf zu achten ist, Raum zur Quellung zu lassen.

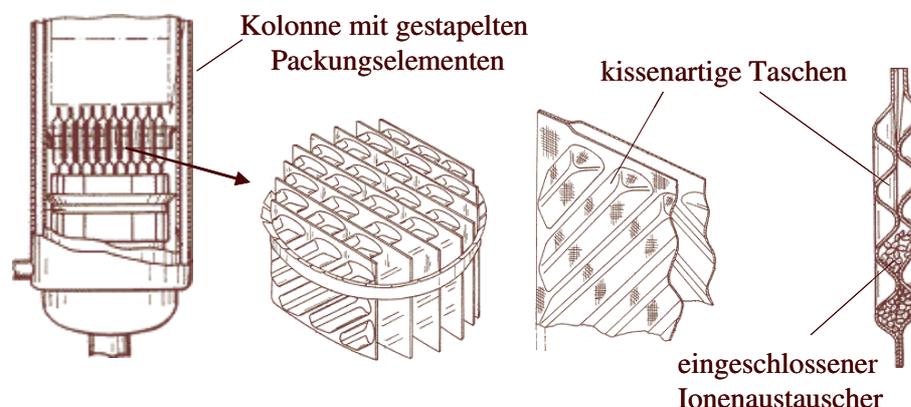
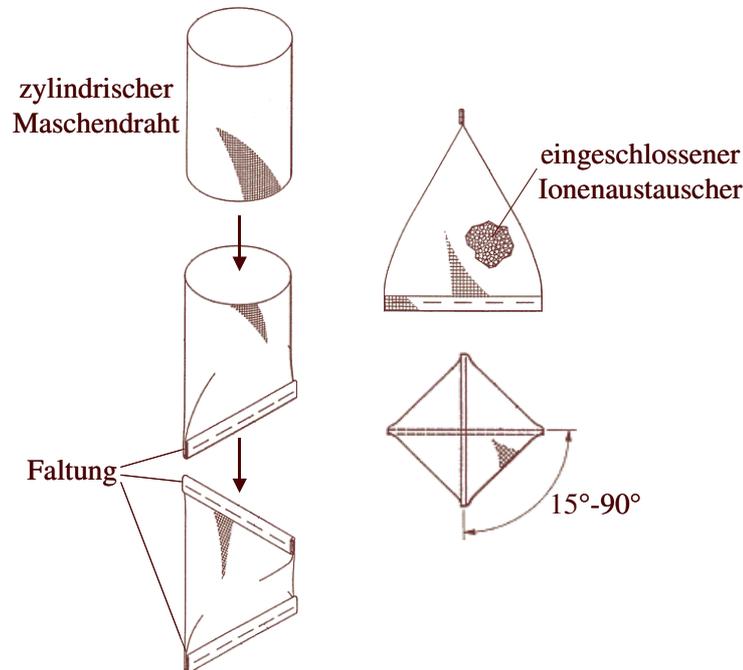


Abbildung 5.2 Katalytische Stoffaustauschpackungen der SULZER CHEMTECH AG [Stri95]

Die Zwischenräume der Taschen werden als Strömungskanäle verwendet, die gegeneinander gekreuzt angeordnet sind, so dass für eine gute Durchmischung der fluiden Phasen gesorgt ist. Die katalytischen Stoffaustauschpackungen sind mechanisch stabil und verursachen, wie auch herkömmliche strukturierte Packungselemente, relativ geringe Druckverluste.



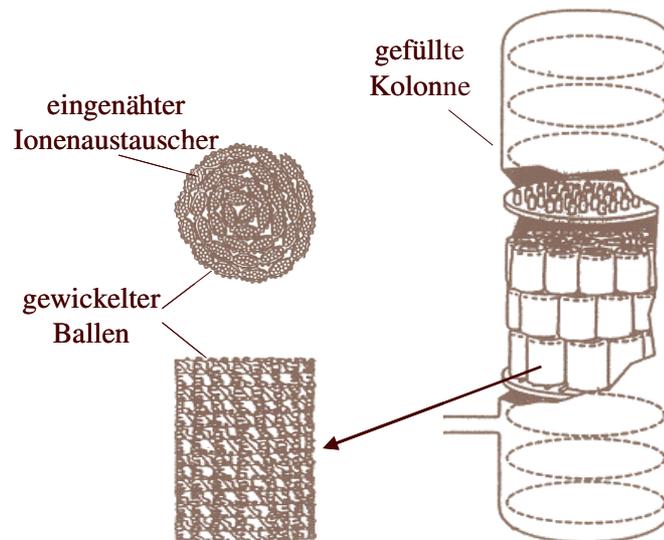
**Abbildung 5.3:** Katalytischen Maschendrahttaschen der CHEMICAL RESEARCH & LICENSING COMPANY [Hear92]

Das Konzept der CHEMICAL RESEARCH & LICENSING COMPANY sieht den Einschluss von Ionenaustauscherharz in Maschendraht vor [Hear92]. Hierzu wird ein zylindrischer Maschendraht, der doppelt so lang wie breit ist, mit Ionenaustauscherharz gefüllt und die Enden durch Faltung verschlossen (s. Abbildung 5.3). Die Faltungen haben zueinander einen Winkel von  $15^\circ-90^\circ$ . Die so geformten Ionenaustauschertaschen werden dann als Schüttung im Apparat verwendet, wobei die Schüttdichte in weiten Grenzen variiert werden kann. Für die Anwendung bei gas-flüssig Systemen ist zur Verringerung des Druckverlustes eine eher geringe Schüttdichte, d.h. eine hohe Schüttungsporosität, anzustreben.

In den Taschen ist das Quellen des Ionenaustauscherharzes durch einen ausreichenden Hohlraumanteil möglich, zudem ist durch den Maschendraht als Einschlussmaterial auch eine gewisse Verformungsmöglichkeit gegeben. Bei großen Packungshöhen kann es jedoch leicht durch mechanische Belastung zu Verformungen der Taschen kommen, die einen Verschleiß bis hin zur Zerstörung der eingeschlossenen Polymerkugeln zur Folge haben können [Kunz99].

CDTECH<sup>®</sup> bietet ebenfalls eine katalytische Packung auf Basis herkömmlicher kugelförmiger Ionenaustauscherharze an. Hierbei wird das Ionenaustauscherharz zwischen zwei Lagen eines Glasfasergewebes eingenäht [Kunz99]. Zur Verstärkung wird das Glasfasergewebe mit einer rostfreien Edelstahlstrickmatte aufgerollt und fest vernäht. Die ballenförmigen Packungen (s.

Abbildung 5.4) werden in zwei Größen hergestellt, wobei die Größen so dimensioniert sind, dass zwölf kleine Ballen das Volumen eines großen Ballen einnehmen. Ziel dieser Größenwahl ist es, alle üblichen Kolonnendurchmesser ausfüllen zu können. Ein großer Ballen hat einen Durchmesser von ca. 40 cm bei einer Länge von ca. 50 cm. Die Kolonnen werden mit Stapelhöhen von bis zu drei Ballen auf einem Zwischenboden gefüllt. Die Packung besitzt allerdings nur einen geringen Hohlraumanteil, so dass relativ hohe Druckverluste gegeben sind, was für den Einsatz in gas-flüssig Systemen eher ungünstig ist.



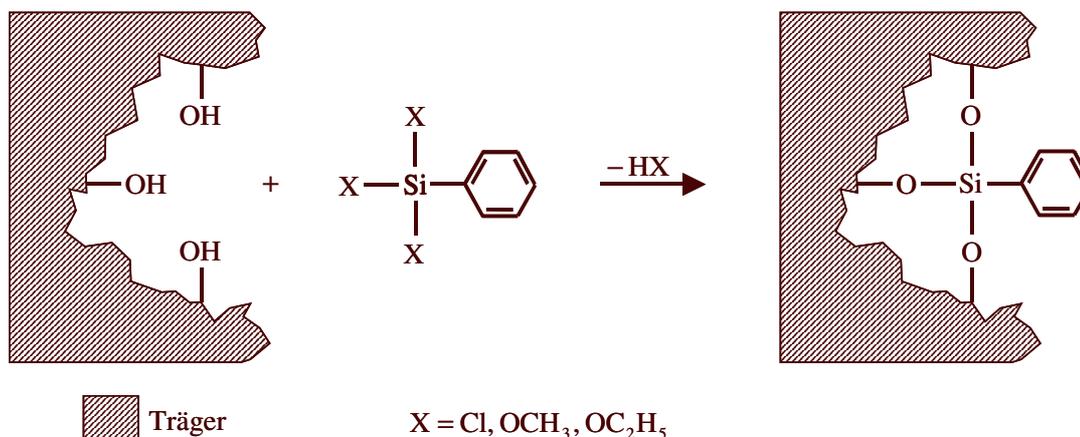
**Abbildung 5.4:** Katalytischen Ballen von CDTECH® [Kunz99]

### 5.3.2 Beschichtung von Trägerstoffen mit funktionalisieren Polymeren

Um die einfache Funktionalisierung von Polymeren mit der Stabilität keramischer, metallischer oder gläserner Trägermaterialien zu kombinieren gibt es auch Versuche, diese inerten Träger mit einem funktionalisierten Polymer bzw. Ionenaustauscher zu beschichten.

Beim Verfahren der CHEMICAL RESEARCH & LICENSING COMPANY [Smit78] wird dazu das funktionalisierte Polymer zunächst separat hergestellt, dann in einem aromatischen oder chlorierten Lösungsmittel gelöst und anschließend auf die Oberfläche eines unporösen Trägers aufgebracht. Nachdem das Lösungsmittel verdunstet ist, bildet das Polymer eine geschlossene Hülle um den Träger und ist somit mechanisch gebunden. Um die Löslichkeit zu gewährleisten, ist der Vernetzungsgrad des Polymers jedoch in der Regel gering, wodurch es im späteren Einsatz zum Ablösen der Beschichtung kommen kann. Eine Möglichkeit, dem Ablösen des Polymers entgegen zu wirken, ist, das aufgebrachte Polymer nachträglich weiter zu vernetzen. Voraussetzung ist hierfür ein im Polymer enthaltener, nicht vollständig abreagierter Vernetzer, wie z. B. Divinylbenzol, der nachträglich beispielsweise durch UV-Licht zur Reaktion gebracht wird. Da das Polymer aber, selbst wenn es hoch vernetzt ist, in Flüssigkeiten und Lösungsmitteln quillt, sind auch hier mechanische Spannungen zu erwarten, die zu einem Abplatzen der Polymerhülle führen können. Die spezifische chemische Aktivität dieser Poly-

mer-Trägerstruktur ist darüber hinaus in der Regel deutlich kleiner als die der porösen Ionenaustauscherharze, da die chemisch aktive Oberflächenschicht nur recht dünn ist [Kunz99].



**Abbildung 5.5:** Beschichtung eines inerten Trägers durch Silanisierung [Kunz99]

Eine andere Möglichkeit, inerte Träger mit einem funktionalisierten Ionentauscher zu beschichten, ist die Silanisierung. Dabei wird ein funktionalisiertes Monomer in einer monomolekularen Schicht chemisch an die Trägeroberfläche gekoppelt [Kunz99]. Der Träger ist vorzugsweise makroporös, damit dieser eine möglichst große Gesamtoberfläche und gleichzeitig genügend große Poren besitzt, um eine Stofftransportlimitierung möglichst gering zu halten. Zur Anwendbarkeit des Prinzips muss der Träger Silanolgruppen besitzen, die mit Silanen chemische Verbindungen eingehen (s. Abbildung 5.5). Als Träger kommen daher z. B. Kieselgele oder poröses Glas in Frage. Ein geeignetes Silan ist z. B. Trichlorphenylsilan, wobei der Phenylrest die Funktionalisierungsmöglichkeit über eine alkylierende Reaktion ermöglicht.

Eine mechanische Beanspruchung durch Quellung ist bei dieser Beschichtungsart nicht gegeben. Ein großer Nachteil ist allerdings, dass bei dieser Beschichtungsart die Anzahl der aktiven Stellen aufgrund der lediglich monomolekularen Schicht ebenfalls sehr klein ist, wodurch ein nach dieser Methode hergestellter Katalysator bzw. Aktivator für den technischen Einsatz ungeeignet erscheint.

### 5.3.3 Immobilisierung von funktionalisierten Polymeren in porösen Trägermaterialien

Bei porösen Trägermaterialien, wie offenporigem Glas oder Keramikmaterial, lassen sich funktionalisierte Polymere im Inneren des Trägers auch mechanisch immobilisieren. Bei einem Verfahren von Bareis et al. [Bare76] wird das Trägermaterial zunächst mit einer Suspension getränkt, die ein gelöstes funktionalisiertes Polymer enthält. Das Lösungsmittel wird dann verdampft, wobei sich die Polymerpartikel zunächst an den Wänden und in den Hohlräumen des Trägermaterials anlagern. Durch Erhitzen bis an den Erweichungspunkt werden die Partikel anschließend untereinander verbunden, so dass sich eine Polymerstruktur bildet, die größer als die Porenöffnungen des Trägers sind. Das Polymer ist somit mechanisch in den

Poren fixiert, eine direkte Haftung an der Trägeroberfläche ist nicht erforderlich. Da das Trägermaterial eine höhere mechanische Stabilität aufweist als das Polymer, ist dieses durch den Träger von mechanischer Belastung weitgehend geschützt. Bei der Herstellung ist jedoch zu beachten, dass beim Erhitzen die Polymere nicht vollständig schmelzen.

Eine andere Möglichkeit, funktionalisierte Polymere in porösen Trägermaterialien zu verankern, schlägt Kunz vor [Kunz94]. Im Gegensatz zu dem oben erläuterten Verfahren, bei dem die Tränklösung bereits polymerisiertes Material enthält, wird bei dem von ihm vorgeschlagenen Verfahren der poröse Träger zunächst mit einer Monomerlösung, bestehend aus Styrol, Divinylbenzol und einem Porenbildner ( $C_6$ - bis  $C_{16}$ -Alkane), getränkt. Die Polymerisation findet anschließend, z.B. als Fällungspolymerisation, direkt in den Poren statt. Der Vorteil dieses Verfahrens ist eine sehr gleichmäßige Verteilung des Polymers in den Porenräumen des Trägermaterials. Durch die Verwendung eines Porenbildners ergibt sich außerdem für das Polymer eine hohe Porosität, wodurch eine hohe spezifische Oberfläche und somit große Anzahl aktiver Zentren erzielt werden kann. Bei den Trägermaterialien verwendet Kunz verschiedene Formen, wie z.B. Kugeln, Raschig-Ringe oder Füllringe, die sich für Reaktorschüttungen eignen.

#### 5.4 Auswahl eines geeigneten Aktivators

Wie der Literaturüberblick in den vorangegangenen Abschnitten zeigt, sind Polymere gut geeignet, um mit basischen oder sauren funktionellen Gruppen stabil und mit für technische Prozesse ausreichender Konzentration funktionalisiert zu werden. Insbesondere saure Ionenaustauscherkugeln werden bereits für viele Prozesse bereits erfolgreich eingesetzt, nicht zuletzt aufgrund der guten Möglichkeiten, sie in den Kolonnen zu lokalisieren und strukturieren. Im Rahmen dieser Arbeit, soll daher nun untersucht werden, ob sich ein basischer, d.h. mit primären/sekundären Aminen funktionalisierter, Ionenaustauscher eignet, die Absorption von  $CO_2$  in wässrige Lösungen zu beschleunigen.

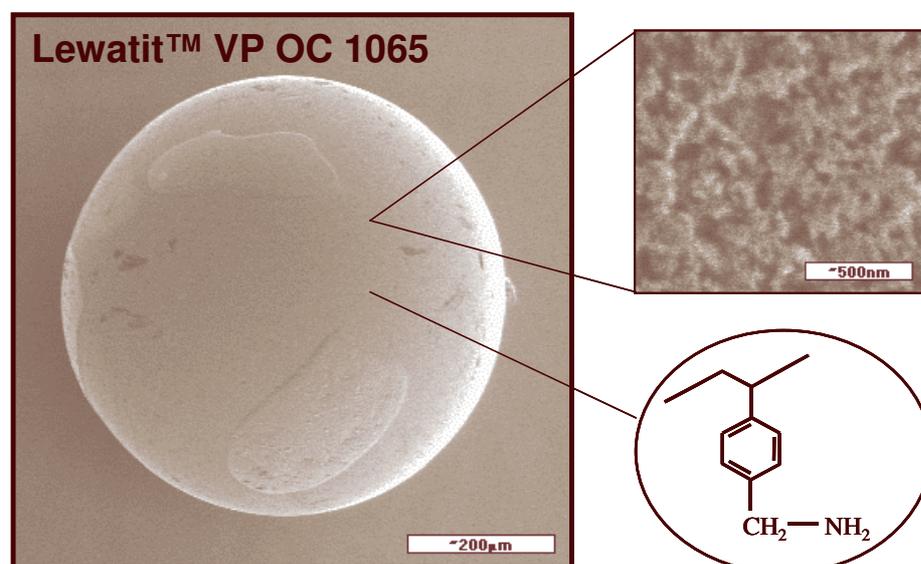


Abbildung 5.6: Basischer Ionenaustauscher Lewatit® VP OC 1065 der BAYER AG

Die BAYER AG bietet hierzu mit dem basischen Ionenaustauscher „Lewatit® VP OC 1065“ ein geeignetes Produkt an [Baye03]. Die kugelförmigen, makroporösen Polystyrolkugeln (s. Abbildung 5.6) sind mit dem primären Benzylamin funktionalisiert. Die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

**Tabelle 5-1** Chemische und physikalische Eigenschaften von „Lewatit® VP OC 1065“ [Baye03]

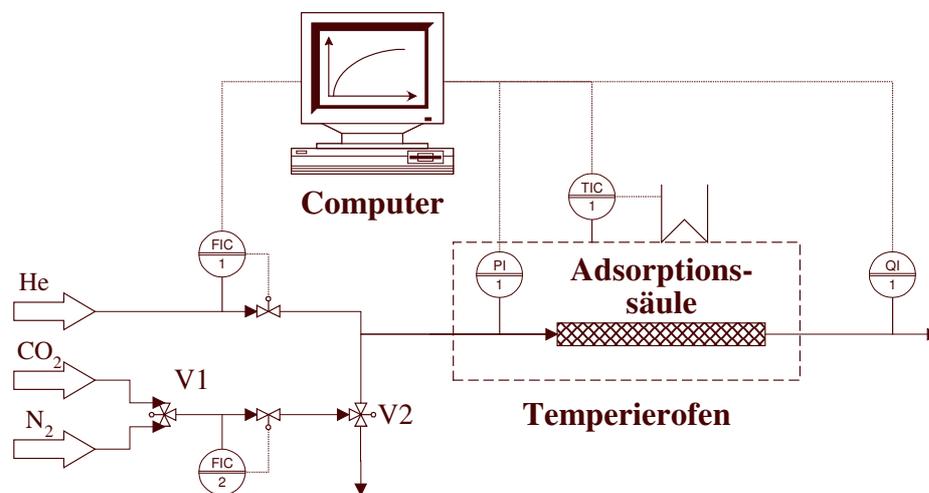
Stoffdaten von Lewatit VP OC 1065	
Funktionelle Gruppe	Primäres Amin
Korngröße	0,5 mm - 1 mm
Schüttdichte	540 g/l
Apparente Dichte	1092 g/l
Chemische Kapazität	2,3 min eq./l
Porenvolumen	0,27 ml/g
Regeneriermittel	NaOH
Temperaturbeständigkeit	-10 °C - 100 °C

## 6. CO<sub>2</sub> - Adsorption aus der Gasphase

### 6.1 Ziel der Untersuchungen

Mit Hilfe der Experimente zur Adsorption von CO<sub>2</sub> aus der Gasphase soll untersucht werden, inwieweit die an einem Polystyrol fixierten immobilisierten primären Amine in Form des Ionenaustauschers „Lewatit® VP OC 1065“ CO<sub>2</sub> binden können. Neben der Bestimmung der Adsorbenskapazität sollen dabei auch Rückschlüsse auf die Kinetik des Adsorptionsvorgangs gezogen werden.

### 6.2 Versuchsaufbau



**Abbildung 6-1** Versuchsaufbau für die Adsorption von CO<sub>2</sub> aus der Gasphase

Für die Untersuchung zur Adsorption von CO<sub>2</sub> auf dem Ionenaustauscher „Lewatit® VP OC 1065“ werden 3,34 g Ionenaustauscherkugeln in eine gewickelte Glassäule gepackt, die einen Innendurchmesser von 4 mm und eine Länge von 1,0 m hat. Die Glassäule wird zur Temperierung in einen Temperierofen eines Gaschromatographen gehängt. Die Charakterisierung des Adsorptionsverhaltens soll entsprechend Kapitel 2.2.4 durch Auswertung von Durchbruchkurven erfolgen. Dazu wird am Säuleneingang ein Konzentrationssprung aufgegeben und am Säulenausgang die zeitliche Änderung der Austrittskonzentration gemessen.

Der Volumenstrom des Trägergases Helium wird über ein Ventil (FIC 1) des Gaschromatographen eingestellt (s. Abbildung 6-1). Der Gasvolumenstrom des Markers Stickstoffs (N<sub>2</sub>) bzw. des Adsorptivs (CO<sub>2</sub>) wird über das externe Ventil FIC 2 geregelt, wobei die Einstellung, ob N<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub> verwendet wird, über ein Drei-Wege-Handventil (V1) erfolgt. Da das Ventil FIC 2 einige Sekunden Ansprechzeit benötigt, bis sich der gewünschte Gasdurchsatz eingeregelt hat, wird der Gasstrom vor Aufgabe des Stufensignals durch das Handventil (V2) zunächst in die Atmosphäre geleitet.

Die Analyse des die Säule verlassenden Gasstroms erfolgt durch den Wärmeleitfähigkeitsdetektor des Gaschromatographen. Das Signal wird an einen Computer übertragen, wo es mit

hinsichtlich der Gaszusammensetzung ausgewertet wird. Die Ofentemperatur und der Druck des Gases werden ebenfalls durch die Messinstrumente des Gaschromatographen erfasst und an den Computer übertragen.

### 6.3 Versuchsprogramm

Wie in Kapitel 2.2.4 erläutert, ist es zur Bestimmung der Adsorbensbeladung durch Auswertung von Durchbruchkurven notwendig, zunächst das freie Volumen des Systems, d.h. das Volumen der Gaszuleitung sowie das freie Volumen der Schüttung zu ermitteln. Da es sich bei dem Ionenaustauscher um poröse Kugeln handelt, soll das freie Volumen aus der mittleren Verweilzeit eines Markers bestimmt werden. In den Versuchen FG 1 bis FG 3 (s. Tabelle 6-1) werden dazu Konzentrationssprünge mit verschiedenen Konzentrationen inerten Stickstoffs aufgegeben.

**Tabelle 6-1** Spezifikationen der Versuche zur CO<sub>2</sub>-Adsorption aus der Gasphase

Versuchsreihe	Marker/ Adsorptiv	Volumenstrom [ml/min]	Konzentration [vol-%]	Temperatur [°C]
FG 1	N <sub>2</sub>	20	10,0	25
FG 2	N <sub>2</sub>	20	7,5	25
FG 3	N <sub>2</sub>	20	5,0	25
FG 4	CO <sub>2</sub>	20	10,0	25
FG 5	CO <sub>2</sub>	20	7,5	25
FG 6	CO <sub>2</sub>	20	5,0	25
FG 7	CO <sub>2</sub>	10	20,0	25
FG 8	CO <sub>2</sub>	50	4,0	25
FG 9	CO <sub>2</sub>	20	10,0	40
FG 10	CO <sub>2</sub>	20	10,0	55

Die Adsorption von CO<sub>2</sub> wird zunächst für eine Temperatur von 25°C untersucht. Um eine Adsorptionsisotherme bestimmen zu können, werden bei einem konstanten Volumenstrom in den Versuchen FG 4 bis FG 6 verschiedene CO<sub>2</sub>-Konzentrationen aufgegeben.

In den Versuchen FG 7 und FG 8 wird neben der Konzentration auch der Volumenstrom variiert. Zum einen werden dadurch zwei weitere Wertepaare für die Adsorptionsisotherme ermittelt, zum anderen dienen diese Versuche dazu, den Einfluss des Volumenstroms auf die Adsorptionskinetik diskutieren zu können.

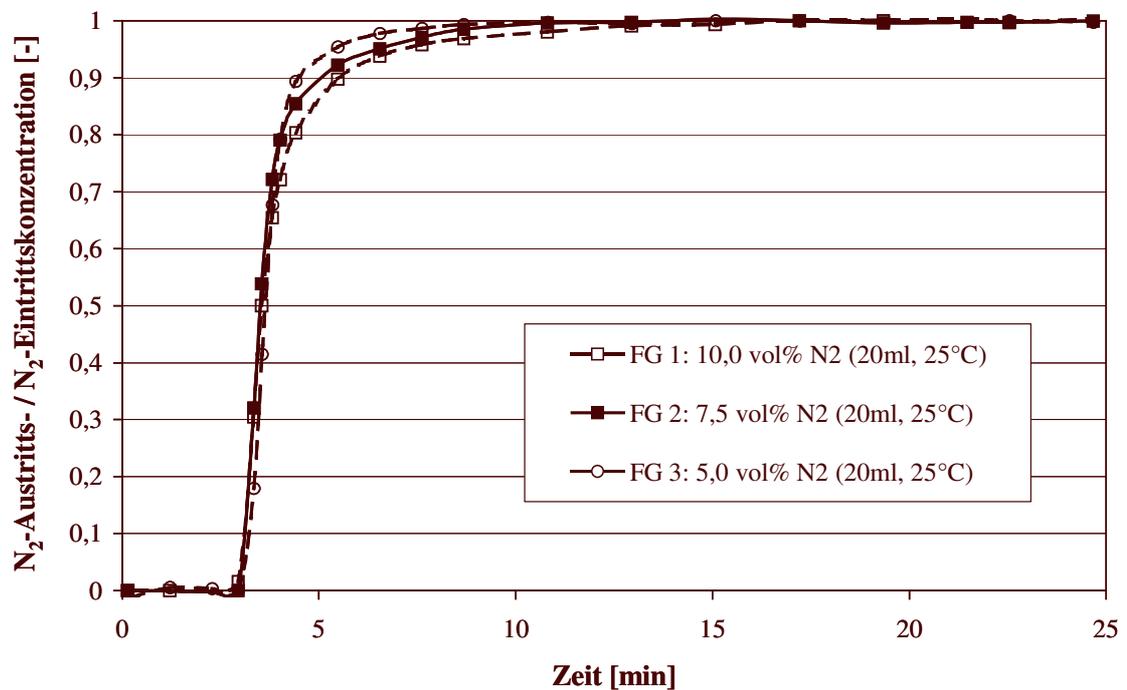
Um Aussagen über die Temperaturabhängigkeit der Adsorbensbeladung und der Adsorptionskinetik zu treffen, werden bei konstanter CO<sub>2</sub>-Konzentration in den Versuchen FG 9 und FG 10 Temperaturen von 40°C bzw. 55°C eingestellt.

Der Druck der Gases am Säuleneingang beträgt  $1,10 \cdot 10^5$  Pa bei den Versuchen mit einer Temperatur von 25°C, bei den Versuchen mit Temperaturen von 40°C bzw. 55°C steigt er auf  $1,16 \cdot 10^5$  Pa bzw.  $1,21 \cdot 10^5$  Pa an.

## 6.4 Auswertung der Versuchsergebnisse

### 6.4.1 Durchbruchkurven für Stickstoff

Die Durchbruchkurven der Versuche FG 1 bis FG 3, d.h. die zeitlichen Verläufe der auf die N<sub>2</sub>-Eintrittskonzentrationen normierten N<sub>2</sub>-Austrittskonzentrationen, sind in Abbildung 6-2 dargestellt. Bei allen drei Versuchen steigt die Austrittskonzentration nach etwa 3 Minuten steil an und erreicht nach etwa 10 Minuten den Wert der jeweiligen Eingangskonzentration. Dass alle drei Durchbruchkurven trotz unterschiedlicher Eingangskonzentrationen nahezu identisch sind, zeigt, dass Stickstoff gegenüber einer Bindung an den Ionenaustauscherkugeln als inert betrachtet werden kann.



**Abbildung 6-2** Durchbruchkurven von Stickstoff für verschiedene Eingangskonzentrationen bei konstantem Volumenstrom

Entsprechend Kapitel 2.2.4 lässt sich aus der mittleren Verweilzeit  $\tau_{\text{FG},\text{N}_2}$  des Stickstoffs und dem Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{FG},\text{N}_2}$  das freie Volumen  $V_{\text{FG},\text{frei}}$  des Systems errechnen:

$$V_{\text{FG},\text{frei}} = \dot{V}_{\text{FG},\text{N}_2} \cdot \tau_{\text{FG},\text{N}_2} \quad (6-1)$$

Die mittleren Verweilzeiten errechnen sich wiederum aus dem Integral:

$$\tau_{\text{FG},\text{N}_2} = \int_0^{\infty} \left( 1 - \frac{c_{\text{N}_2}^{\text{aus}}(t)}{c_{\text{N}_2}^{\text{ein}}} \right) dt \quad (6-2)$$

Mit der durchschnittlichen mittleren Verweilzeit von  $\tau_{\text{FG},\text{N}_2} = 3,95$  min (s. Tabelle 6-2) ergibt sich schließlich ein freies Volumen von  $V_{\text{FG},\text{frei}} = 79,0$  ml. Das Volumen der Gasleitungen

beträgt in Summe etwa  $V_{\text{FG,Leitungen}} = 70 \text{ ml}$ , so dass sich bei einem Leervolumen der Säule von  $V_{\text{FG,Säule}} = 12,6 \text{ ml}$  aus dem gemessenen freiem Volumen eine Gesamtporosität in der Säule abschätzen lässt zu:

$$\varepsilon_{\text{FG}} = \frac{V_{\text{FG,frei}} - V_{\text{FG,Leitungen}}}{V_{\text{FG,Säule}}} = \frac{79,0 - 70}{12,6} = \underline{\underline{0,72}} \quad (6-3)$$

Die hohe Gesamtporosität ist darauf zurückzuführen, dass die Säule mit feuchten Partikeln befüllt worden ist, die beim Trocknen im Gasstrom deutlich sichtbar geschrumpft sind.

**Tabelle 6-2** Mittlere Verweilzeiten von Stickstoff

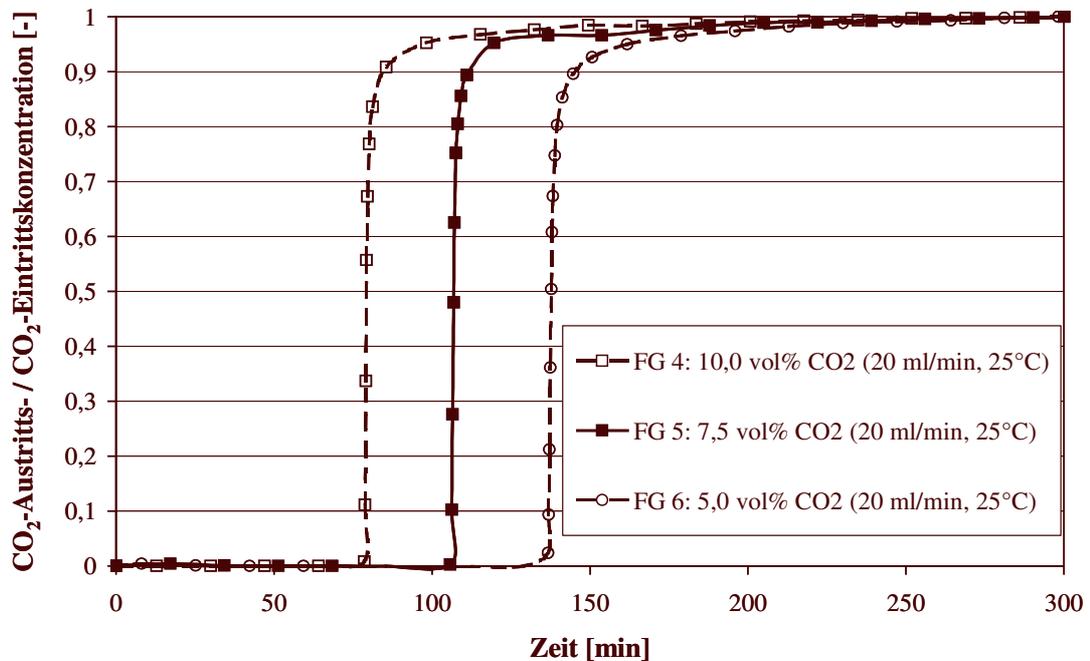
Versuchsreihe	Mittlere Verweilzeit [min]
FG 1	4,11
FG 2	3,91
FG 3	3,83
Mittelwert:	3,95 ( $\pm 3,57 \%$ )

#### 6.4.2 Durchbruchkurven für CO<sub>2</sub>

In Abbildung 6-3 sind die Durchbruchkurven für die Versuche FG 4 bis FG 6, d.h. für die Versuche bei 25°C mit konstantem Volumenstrom und variiertes CO<sub>2</sub>-Eingangskonzentration aufgetragen. Im Vergleich zu den Versuchen mit Stickstoff sind die Durchbruchzeiten, d.h. der Zeitraum, nach dem CO<sub>2</sub> am Säulenausgang detektiert wird, deutlich länger, was für eine Adsorption des CO<sub>2</sub> durch die immobilisierten primären Amine des Ionenaustauschers spricht. Die Durchbruchzeiten sind dabei abhängig vom CO<sub>2</sub>-Stoffmengenstrom: Beim Versuch mit dem höchsten CO<sub>2</sub>-Stoffmengenstrom (FG 4) steigt die Austrittskonzentration nach etwa 80 min, beim Versuch mit dem mittleren CO<sub>2</sub>-Stoffmengenstrom (FG 5) nach etwa 105 min und beim Versuch mit dem geringsten CO<sub>2</sub>-Stoffmengenstrom (FG 6) nach etwa 135 min an. Der Anstieg aller drei Kurven erfolgt nahezu senkrecht. Erst oberhalb eines Wertes der normierten Ausgangskonzentration von 0,85 flachen die Kurven ab und erreichen jeweils innerhalb von 20 min einen Wert von 0,95. Der stationäre Endwert, an dem die Austrittskonzentration der Eintrittskonzentration entspricht, wird etwa jeweils nach weiteren 80 min erreicht.

Hinsichtlich der Adsorptionskinetik lässt sich aus dem sehr steilen Anstieg der Kurven entsprechend Kapitel 2.2.4 schlussfolgern, dass die Adsorption quasi instantan erfolgt und für den Grossteil der Adsorptionsplätze keine Stofftransporthemmung vorliegt. Lediglich für die Adsorptionsplätze, die jeweils nach Erreichen eines Wertes der normierten Austrittskonzentration von 0,85 besetzt werden, deutet der sehr langsame Anstieg der Kurven auf den stationären Endwert auf eine langsame, vermutlich durch den Stofftransport limitierte

Adsorptionskinetik hin. Abbildung 6-4, in der die Durchbruchkurven der Versuche FG 4, FG 7 und FG 8 dargestellt sind, zeigt, dass der Volumenstrom keinen Einfluss auf die Adsorptionskinetik hat. Die CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentrationen der drei Versuche steigen nach dem Durchbruch wieder nahezu senkrecht an und flachen, wie zuvor beschrieben, erst im oberen Bereich ab.



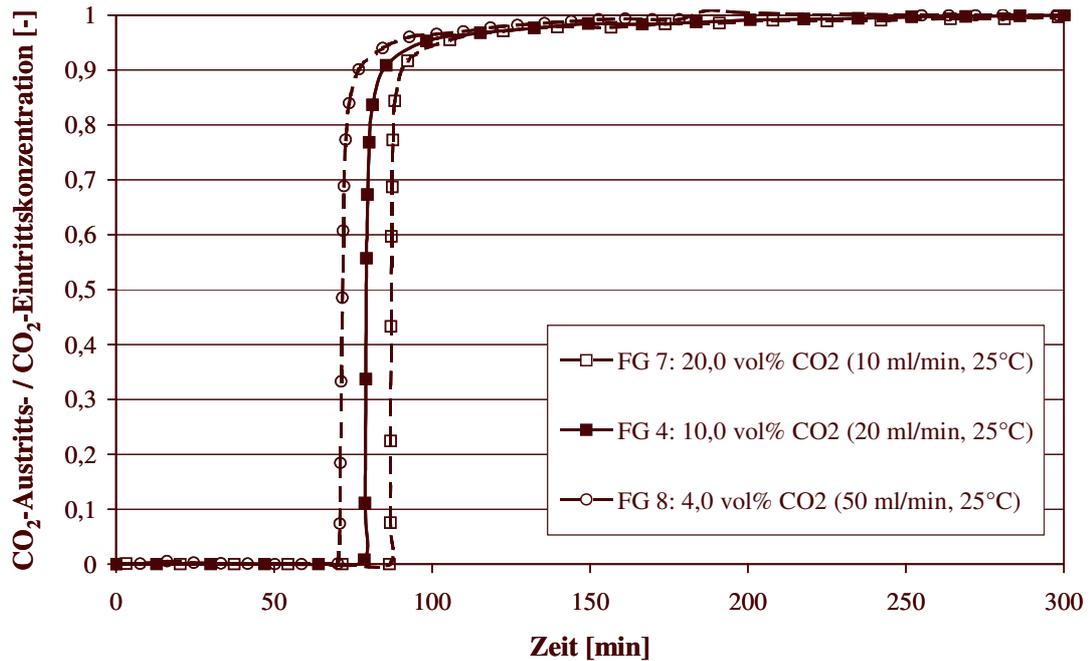
**Abbildung 6-3** Durchbruchkurven von CO<sub>2</sub> für verschiedene Eingangskonzentrationen bei konstantem Volumenstrom und konstanter Temperatur

Die Durchbruchzeiten der in Abbildung 6-4 dargestellten Versuche sind trotz gleicher CO<sub>2</sub>-Stoffmengenströme nicht identisch. Es zeigt sich vielmehr eine Abhängigkeit von der Gasphasenkonzentration, wobei die adsorbierte Menge an CO<sub>2</sub> mit zunehmender CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Gasphase zunimmt. Der funktionelle Zusammenhang zwischen Adsorbensbeladung und Gasphasenkonzentration kann, wie in Kapitel 2.2.2 erläutert, durch eine Adsorptionsisotherme wiedergegeben werden. Die Adsorbensbeladung im Gleichgewicht  $q_{\text{CO}_2}^*$  lässt sich jeweils analog Gleichung (2-49) aus der Durchbruchkurve berechnen:

$$q_{\text{CO}_2}^* = \frac{c_{\text{CO}_2}^{\text{ein}}}{m_{\text{Lewatit}}} \cdot \left[ \dot{V}_{\text{FG}} \cdot \int_0^{\infty} \left( 1 - \frac{c_{\text{CO}_2}^{\text{aus}}(t)}{c_{\text{CO}_2}^{\text{ein}}} \right) dt - V_{\text{FG, frei}} \right] \quad (6-4)$$

Die eintretende CO<sub>2</sub>-Gasphasenkonzentration  $c_{\text{CO}_2}^{\text{ein}}$  [mol/m<sup>3</sup>] kann dabei aus dem Volumenanteil  $y_{\text{CO}_2}^{\text{ein}}$  [vol-%] über das ideale Gasgesetz bestimmt werden:

$$c_{\text{CO}_2}^{\text{ein}} = \frac{p_{\text{FG}} \cdot y_{\text{CO}_2}^{\text{ein}}}{R \cdot T} \quad (6-5)$$



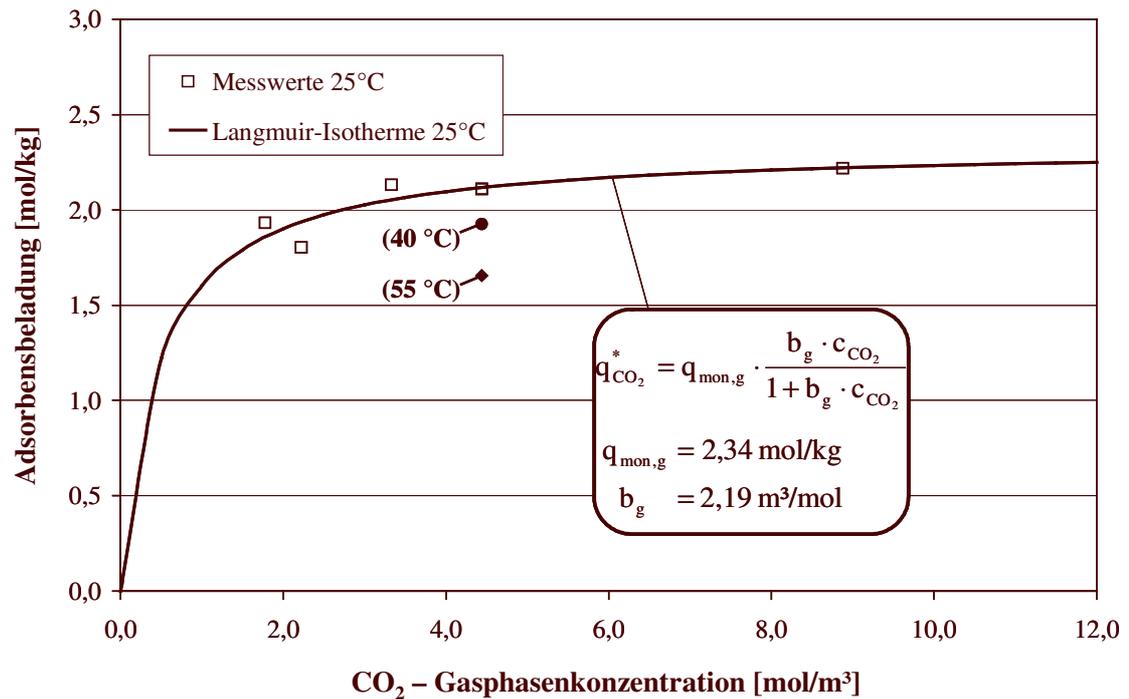
**Abbildung 6-4** Durchbruchkurven von CO<sub>2</sub> für verschiedene Eingangskonzentrationen und Volumenströme bei konstanter Temperatur

Die berechneten Adsorbensbeladungen sind in Tabelle 6-3 zusammengefasst. Wie die graphische Auftragung in Abbildung 6-5 zeigt, lässt sich der funktionelle Zusammenhang zwischen Adsorbensbeladung und Gasphasenkonzentration bei einer Temperatur von 25°C durch eine Langmuir-Isotherme anpassen.

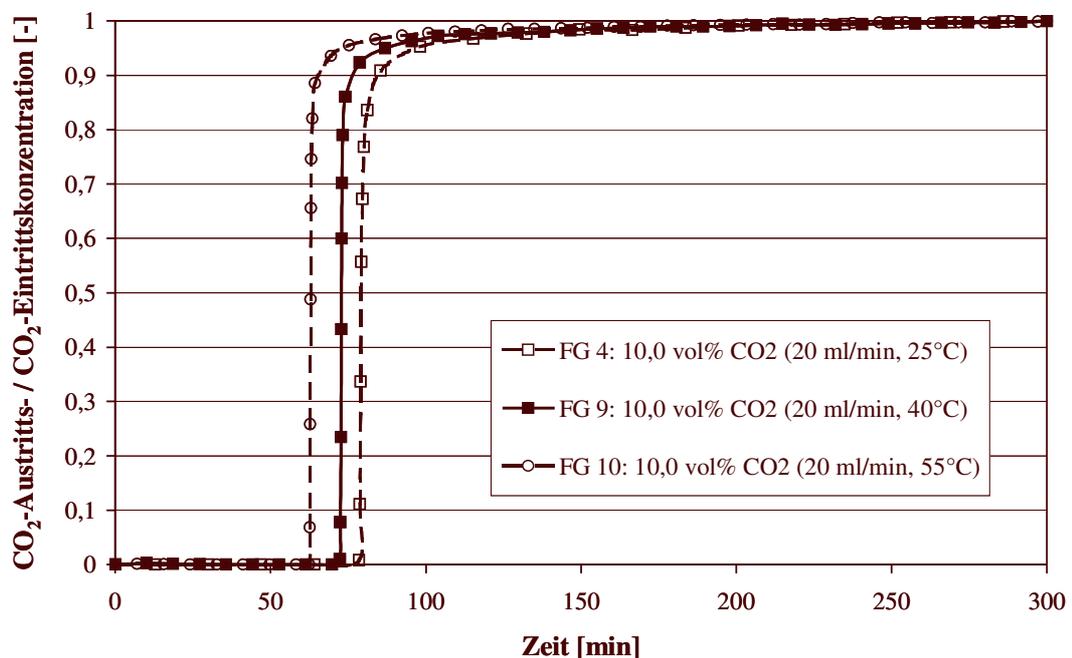
**Tabelle 6-3** Adsorbensbeladung bei der CO<sub>2</sub>-Adsorption aus der Gasphase

Versuchsreihe	Temperatur [°C]	CO <sub>2</sub> - Gasphasenkonzentration [mol/m <sup>3</sup> ]	Adsorbensbeladung [mol/kg]
FG 4	25	4,44	2,11
FG 5	25	3,33	2,13
FG 6	25	2,22	1,80
FG 7	25	8,88	2,22
FG 8	25	1,78	1,93
FG 9	40	4,44	1,93
FG 10	55	4,44	1,66

Ein Vergleich der Adsorbensbeladungen der Versuche FG 4, FG 9 und FG 10 zeigt, dass bei gleicher CO<sub>2</sub>-Gasphasenkonzentration die Adsorbensbeladung mit steigender Temperatur abnimmt. Dies ist plausibel, da Adsorptionsvorgänge in der Regel mit einer Wärmetönung einhergehen (s. Kapitel 2.2.1) und somit eine Temperaturerhöhung das Adsorptionsgleichgewicht in Richtung des freien Moleküls verschiebt.



**Abbildung 6-5** Langmuir-Isotherme für die Adsorption von CO<sub>2</sub> aus der Gasphase durch Ionenaustauscherkugeln „Lewatit® VP OC 1065“ bei 25 °C



**Abbildung 6-6** Durchbruchkurven von CO<sub>2</sub> für verschiedene Temperaturen bei konstanter Eingangskonzentrationen und konstantem Volumenstrom

Bei den in Abbildung 6-6 dargestellten Durchbruchkurven zeigt sich dies in den mit steigender Temperatur kürzer werdenden Durchbruchzeiten. Auf den typischen Verlauf der Kurven und somit auf die Adsorptionskinetik hat die Temperaturerhöhung keinen Einfluss.

## 6.5 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen deutlich, dass CO<sub>2</sub> durch an einem Polystyrol immobilisierte primäre Amine in Form des Ionenaustauschers „Lewatit® VP OC 1065“ gebunden werden kann. Für eine Temperatur von 25°C kann das Adsorptionsgleichgewicht durch eine Langmuir-Isotherme wiedergegeben werden. Die ermittelte maximale Adsorptionskapazität, die in der Langmuir-Gleichung durch die Faktor der monomolekularen Beladung  $q_{\text{mon,g}}$  ausgedrückt wird, liegt mit 2,34 mol/kg in der Größenordnung der vom Hersteller angegebenen chemischen Aktivität (s. Tabelle 4.1). Bei höheren Temperaturen nimmt die Kapazität erwartungsgemäß ab, allerdings werden auch bei 55°C noch signifikante Mengen an CO<sub>2</sub>, d.h. über 70% der maximalen Adsorptionskapazität, adsorbiert.

Der Verlauf der gemessenen Durchbruchkurven deutet auf eine sehr schnelle Adsorptionskinetik hin, d.h. für den Großteil der Adsorptionsplätze existieren bei der Adsorption von CO<sub>2</sub> aus der Gasphase keine nennenswerten Stofftransportwiderstände und das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich spontan ein.

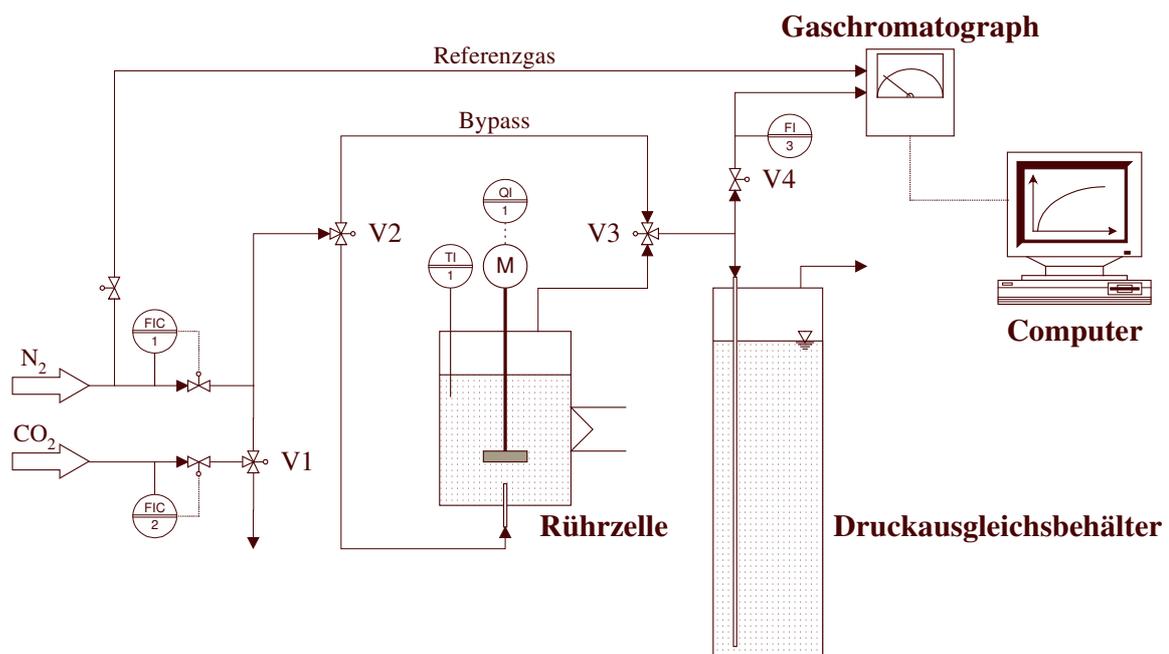
## 7. CO<sub>2</sub> - Absorption in einer begasten Rührzelle

### 7.1 Ziel der Untersuchungen

Anhand von Versuchen mit einer begasten Rührzelle werden qualitative Untersuchungen hinsichtlich des Absorptionsverhaltens von flüssigen und immobilisierten Aminen sowie deren Kombinationen in wässriger Lösung durchgeführt.

Dabei soll zunächst geklärt werden, ob überhaupt eine Bindung von CO<sub>2</sub> durch auf einem Polymer immobilisierte primäre Amine möglich ist, wenn diese in wässriger Lösung suspendiert sind. Anschließend soll untersucht werden, ob sich die Absorption von CO<sub>2</sub> in eine wässrige Lösung von tertiärem Methyl-diethanolamin (MDEA) durch die Zugabe von immobilisierten primären Aminen als Aktivatoren in ähnlicher Weise beschleunigen lässt, wie durch die Zugabe von flüssigen Aktivatoren.

### 7.2 Versuchsaufbau

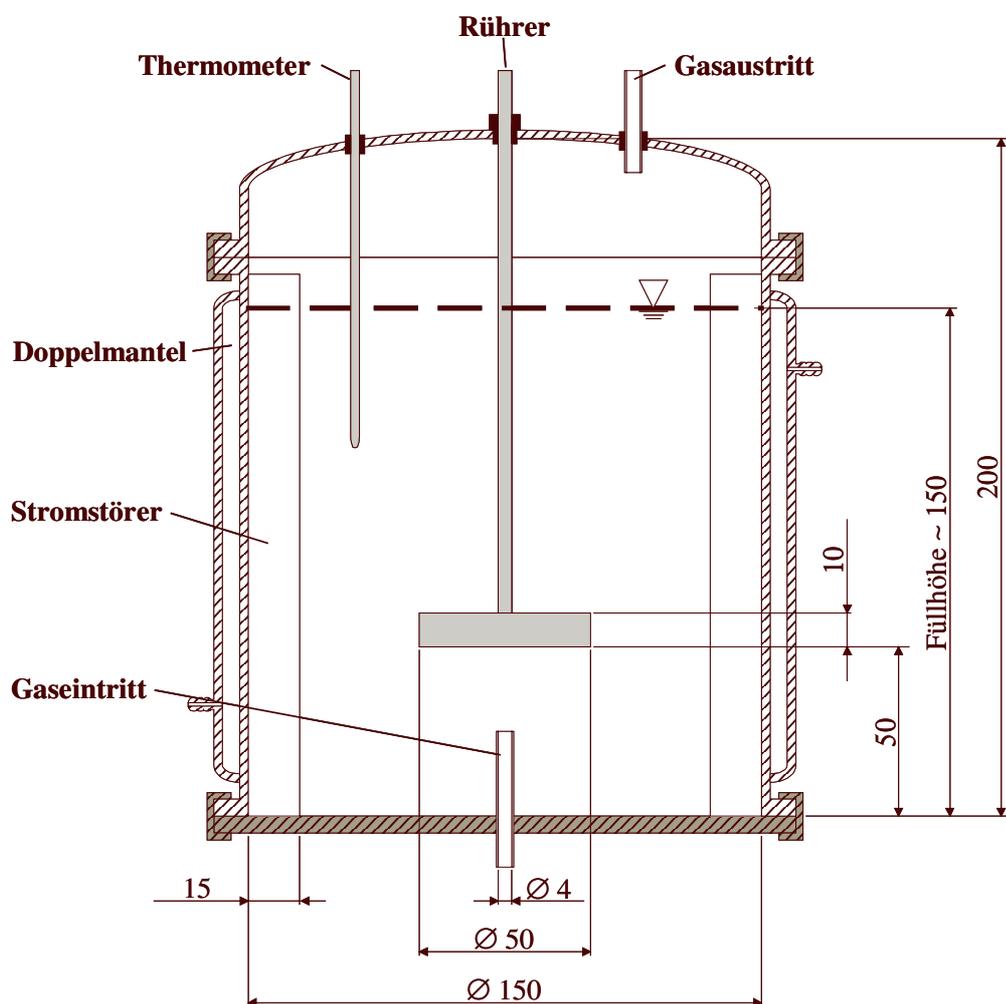


**Abbildung 7-1** Versuchsaufbau für die Absorptionsmessungen mit einer begasten Rührzelle

Die Rührzelle wird bezüglich der Flüssigkeit bzw. Suspension diskontinuierlich betrieben (s. Abbildung 7-1). Zur Untersuchung des Absorptionsverhaltens von flüssigen und immobilisierten Aminen sowie deren Kombinationen in wässriger Lösung wird einem kontinuierlich durch die Rührzelle strömenden N<sub>2</sub>-Gasstrom am Startzeitpunkt der jeweiligen Messung ein CO<sub>2</sub>-Stufensignal aufgegeben. Anhand der zeitlichen Verläufe der CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentrationen (Durchbruchskurven) können das Absorptionsverhalten der verschiedenen Lösungen bzw. Suspensionen mit einander verglichen werden [Ori00].

Die Regelung der Volumenströme des Stickstoffs und des Kohlenstoffdioxids erfolgt getrennt je über ein regelbares Durchflussventil (FIC 1 bzw. FIC 2). Da diese Ventile einige Sekunden

Ansprechzeit benötigen, bis sich der gewünschte Gasdurchsatz eingeregelt hat, kann der CO<sub>2</sub>-Gasstrom vor Aufgabe des Stufensignals durch das Handventil (V1) zunächst in die Atmosphäre geleitet werden. Nach dem Start der Messung werden die Gasströme der beiden Komponenten zusammengeführt und über eine gemeinsame Gasleitung, in der eine vollständige Durchmischung stattfindet, von unten in die Rührzelle eingeleitet. Nach dem Durchströmen der Flüssigkeit bzw. der Suspension wird das Gas über den Rührzellendeckel abgezogen. Ein Teil des Gases wird zur Analyse durch den Wärmeleitfähigkeitsdetektor eines Gaschromatographen der Firma Hewlett Packard geleitet. Mit Hilfe eines angeschlossenen Computers und des Messwerterfassungsprogramms „HP ChemStation“ wird die zeitliche Änderung der Wärmeleitfähigkeit erfasst und hinsichtlich der Gaszusammensetzung ausgewertet.



**Abbildung 7-2** Schematische Darstellung der verwendeten Rührzelle

Da das Messsignal des Wärmeleitfähigkeitsdetektors stark vom Gasdurchfluss abhängt, wird dieser durch das Gas-Rotameter (FI 3) und das Handventil (V4) auf einen konstanten Wert von 50 ml/min geregelt. Um eine durch Druckschwankungen im System hervorgerufene Störung des aufgezeichneten Messsignals zu minimieren, wird der restliche Gasstrom über ein Tauchrohr durch einen mit Wasser gefüllten Druckausgleichsbehälter in die Atmosphäre geleitet. Zur Kalibrierung der Analytik kann der Gasstrom durch eine entsprechende Stellung

der Drei-Wege-Ventile (V2) und (V3) über einen Bypass an der Rührzelle vorbei geleitet werden.

Die Temperierung der Rührzelle erfolgt über einen Doppelmantel und wird mit Hilfe eines Thermostaten geregelt. Die Messung der Flüssigkeits- bzw. Suspensionstemperatur erfolgt durch ein Quecksilberthermometer (TI 1). Der Rührer zur Dispersion des Gases und Suspension der immobilisierten Aktivatoren ist am Deckel der Rührzelle angebracht und wird durch einen Motor (M) angetrieben. Mittels eines magnetischen Drehzahlmessers (QI 1) erfolgt die Messung der am Motor eingestellten Rührerdrehzahl, die an einem entsprechenden Verstärker digital angezeigt wird.

Der Innendurchmesser der verwendeten Rührzelle beträgt 150 mm, die Höhe 200 mm (s. Abbildung 7-2). Es wird ein Schrägblattrührer mit einem Durchmesser von 50 mm verwendet. Vier gleichmäßig über den Umfang verteilte Stromstörer mit einer Breite von je 15 mm unterstützen die Durchmischung. Der Gaseintritt am Boden der Rührzelle erfolgt durch ein Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm, wobei sich die Austrittsöffnung genau auf mittlerer Höhe zwischen Boden und Rührer befindet.

### 7.3 Versuchsprogramm

Als Vergleichsgrundlage werden zunächst Versuche mit destilliertem Wasser durchgeführt. Da sich die Absorptionskapazität von CO<sub>2</sub> in Wasser anhand von Literaturdaten leicht berechnen lässt, können aus diesen Durchbruchkurven auch Rückschlüsse auf das Verweilzeitverhalten der Versuchsanlage gezogen werden.

**Tabelle 7-1** Standardbedingungen für die Absorptionsversuche mit der begasten Rührzelle

Versuchsgröße		Standardwert	Toleranz
Temperatur in der Rührzelle	$T_{RZ}$ [K]	25	$\pm 0,2$
Druck in der Rührzelle	$p_{RZ}$ [Pa]	$1,15 \cdot 10^5$	$\pm 0,05 \cdot 10^5$
Volumen der Flüssigkeit/Suspension	$V_{RZ,L}$ [l]	2,5	$\pm 0,01$
N <sub>2</sub> -Volumenstrom	$\dot{V}_{RZ,N_2}$ [l/min]	1,00	$\pm 0,01$
CO <sub>2</sub> -Volumenstrom	$\dot{V}_{RZ,CO_2}$ [l/min]	0,74	$\pm 0,01$
Rührerdrehzahl	[U/min]	1000	$\pm 5$

Es folgen Versuche mit wässrigen Lösungen des tertiären Methyldiethanolamins (MDEA), sekundären Diethanolamins (DEA) sowie einer Mischung aus MDEA und DEA, bei der das sekundäre Amin als flüssiger Aktivator zu verstehen ist. Die Gesamtkonzentration an gelösten Aminen beträgt jeweils 0,25 mol/l. Ein Vergleich der Durchbruchkurven der wässrigen MDEA- und wässrigen DEA-Lösung gibt Aufschluss über das unterschiedliche Absorptionsverhalten von tertiären und sekundären Aminen. Die Messungen mit der wässrigen MDEA-Lösung bilden auch die Grundlage für die Beurteilung des Einflusses von flüssigen bzw. immobilisierten Aktivatoren auf die Absorption von CO<sub>2</sub> mit aktivierten MDEA-Lösungen.

Als immobilisierte Aktivatoren werden die Ionenaustauscherkugeln „Lewatit<sup>®</sup> VP OC 1065“ (s. Kapitel 5.4) verwendet. Um zu überprüfen, ob diese, wenn sie in wässriger Lösung suspendiert sind, CO<sub>2</sub> binden, werden zunächst Versuche durchgeführt, bei denen unterschiedliche Mengen an Ionenaustauscherkugeln in destilliertem Wasser suspendiert sind. Zur Untersuchung des Einflusses immobilisierter Aktivatoren auf die Absorptionsleistung wässriger MDEA-Lösungen werden dann Versuche durchgeführt, bei denen die Ionenaustauscherkugeln in einer MDEA-Lösung suspendiert sind. Die Kapazität der zugesetzten immobilisierten primären Amine entspricht dabei der Kapazität der in den MDEA/DEA-Versuchen verwendeten flüssigen Aktivatoren.

**Tabelle 7-2** Spezifikationen der Absorptionsversuche mit der begasten Rührzelle

Versuchsreihe	Spezifikation der Flüssigkeit in der Rührzelle <sup>(1)</sup>
RZ 1	destilliertes Wasser
RZ 2	wässrige Lösung mit MDEA (0,25 mol/l)
RZ 3	wässrige Lösung mit DEA (0,25 mol/l)
RZ 4	wässrige Lösung mit MDEA (0,20 mol/l) und DEA (0,05 mol/l)
RZ 5	Suspension von 400 ml Lewatit (NaOH regeneriert) in destilliertem Wasser
RZ 6	Suspension von 600 ml Lewatit (NaOH regeneriert) in destilliertem Wasser
RZ 7	Suspension von 400 ml Lewatit (MDEA regeneriert) in destilliertem Wasser
RZ 8	Suspension von 400 ml Lewatit (N <sub>2</sub> regeneriert) in destilliertem Wasser
RZ 9	Suspension von 400 ml Lewatit (NaOH regeneriert) in wässriger MDEA-Lösung (0,20 mol/l)

<sup>(1)</sup> Volumenangaben Lewatit in ml Schüttvolumen

Um Messfehler zu minimieren, werden alle Versuche mehrmals durchgeführt. Eine Auflistung aller Versuchsreihen findet sich in Tabelle 7-2. Die Mengenangaben bezüglich der verwendeten Ionenaustauschermenge bezeichnen jeweils das in einem Standzylinder ausgemessene Schüttvolumen der zugegebenen Ionenaustauscherkugeln. Für die Menge an zu suspendierenden Ionenaustauscherkugeln ergibt sich aufgrund der einzubringenden Rührerleistung eine Obergrenze von 600 ml, bei deren Überschreiten sich größere Mengen am Rührzellenboden ablagern und nicht von einer vollständigen Suspendierung ausgegangen werden kann.

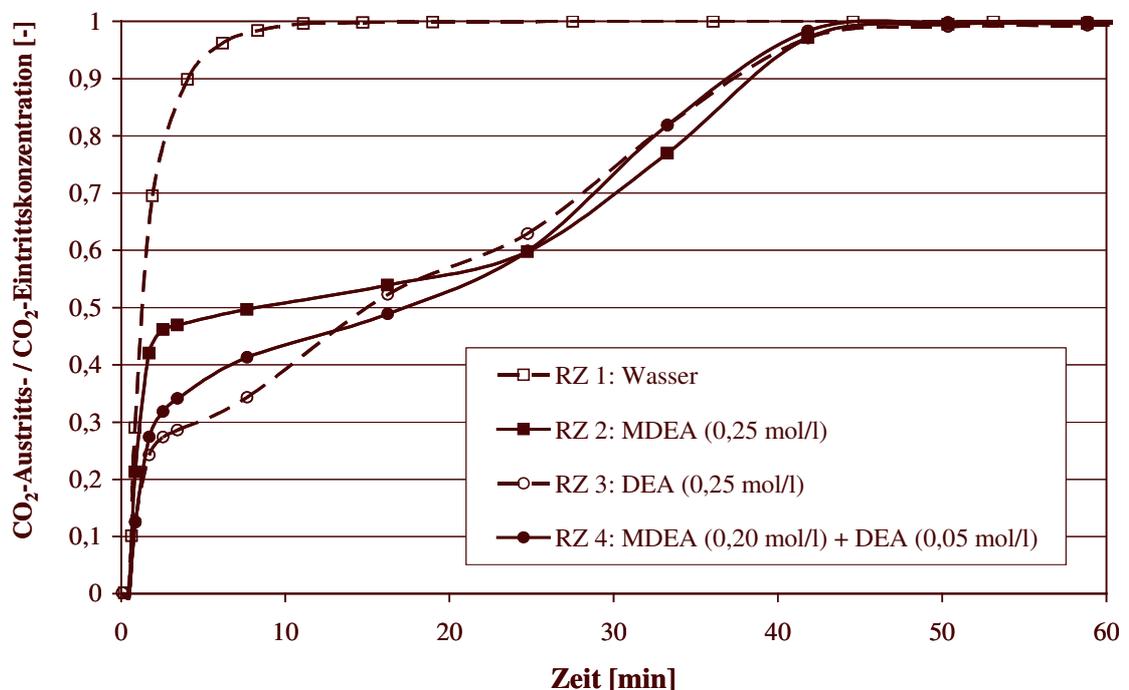
Die mit CO<sub>2</sub> beladenen Ionenaustauscherkugeln werden nach einem Versuch regeneriert und für folgende Versuche wieder verwendet. Die Regeneration erfolgt standardisiert in einem separaten Rührgefäß durch einstündiges Suspendieren in einer 1n NaOH (RZ 5 & RZ 6) bzw. MDEA-Lösung (RZ 7) mit anschließendem mehrmaligem Waschen mit destilliertem Wasser bis zur pH-Neutralität. Vor Versuchsreihe RZ 8 werden die suspendierten, beladenen Ionenaustauscherpartikel in der begasten Rührzelle belassen und lediglich über 2 Stunden mit N<sub>2</sub> begast.

Die wässrigen Aminlösungen werden für jeden Versuch neu angesetzt. Das Methyldiethanolamin und das Diethanolamin haben Reinheiten von 98 % und stammen von der Firma Fluka (Buchs/Deutschland).

## 7.4 Auswertung der Versuchsergebnisse

### 7.4.1 Absorptionsmessungen mit Wasser und flüssigen Aminen

Die gemessenen CO<sub>2</sub>-Durchbruchkurven, d.h. die Auftragung der auf die Eintrittskonzentration normierte CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration über die Messzeit, sind für je eine Messung der Versuchsreihen mit Wasser (RZ 1), einer wässrigen Lösung des tertiären Amins MDEA (RZ 2) bzw. sekundären Amins DEA (RZ 3) und einer Lösung mit einem MDEA-DEA Gemisch (RZ 4) in Abbildung 7-3 dargestellt.



**Abbildung 7-3** Durchbruchkurven für die Absorption von CO<sub>2</sub> mit Wasser und flüssigen Aminlösungen in einer begasten Rührzelle

Die CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration steigt bei dem Versuch mit Wasser nach etwa 1 Minute steil an und erreicht bereits nach 10 Minuten den Wert der Eingangskonzentration. Die leichte Krümmung der Kurve spiegelt dabei das typische Verweilzeitverhalten einer Rührzelle wieder. Die Menge an CO<sub>2</sub>, die sich in Wasser löst, lässt sich über das Henrysche Gesetz abschätzen, da unter den gegebenen Versuchsbedingungen das CO<sub>2</sub> in Wasser zu 99,5 % [Frei78] physikalisch gelöst ist. Mit der Henrykonstanten,  $He(T_{RZ}) = 2,971 \cdot 10^6 \frac{\text{Pa} \cdot \text{l}}{\text{mol}}$  [Vers88], ergibt sich:

$$n_{\text{RZ,CO}_2}^{\text{RZ1}} = \frac{\dot{V}_{\text{RZ,CO}_2}}{\dot{V}_{\text{RZ,CO}_2} + \dot{V}_{\text{RZ,N}_2}} \cdot \frac{P_{\text{RZ}}}{\text{He}(T_{\text{RZ}})} \cdot V_{\text{RZ}} = \underline{\underline{0,041 \text{ mol}}} \quad (7-1)$$

Das freie Gasvolumen der Versuchsanlage  $V_{\text{RZ,G}}$ , d.h. die Summe aus dem Volumen der Gasleitungen und dem Gasvolumen in der Rührzelle, lässt sich aus der Durchbruchkurve in Analogie zu Gleichung (2-49) berechnen:

$$V_{\text{RZ,G}} = (\dot{V}_{\text{RZ,N}_2} + \dot{V}_{\text{RZ,CO}_2}) \cdot \int_0^\infty \left( 1 - \frac{c_{\text{CO}_2}^{\text{aus}}(t)}{c_{\text{CO}_2}^{\text{ein}}} \right) dt - \frac{n_{\text{RZ,CO}_2}^{\text{RZ1}}}{c_{\text{CO}_2}^{\text{ein}}} \quad (7-2)$$

Wenn die Eingangskonzentration  $c_{\text{CO}_2}^{\text{ein}}$  entsprechend Gleichung (2-6) unter Annahme eines idealen Gasverhaltens berechnet wird, ergibt sich ein Wert von  $V_{\text{RZ,G}} = 1,34 \text{ l}$ .

Die Durchbruchkurven der Versuchsreihen mit wässrigen Lösungen der Amine zeigen, dass die Amine deutliche Mengen an CO<sub>2</sub> in der Lösung binden. Die Durchbruchkurven weisen dabei drei charakteristische Zonen auf, die besonders ausgeprägt bei der MDEA-Lösung zu beobachten sind. Zunächst steigt die CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration analog zu den Versuchen mit Wasser nach etwa einer Minute steil an. Bei einem Wert der normierten Austrittskonzentration von ca. 0,46 knickt die Kurve für die MDEA-Lösung ab und steigt über einem Zeitraum von etwa 25 Minuten nur geringfügig an. In der dritten Zone steigt die Austrittskonzentration wieder deutlich schneller an und erreicht nach insgesamt etwa 45 Minuten den Wert der Eintrittskonzentration. Da die wässrige MDEA-Lösung das CO<sub>2</sub> nicht vollständig aus dem Gasstrom absorbieren kann, entspricht der steile Anstieg in Zone 1 dem physikalischen Durchbruch des aufgegebenen CO<sub>2</sub>, entsprechend dem Verweilzeitverhalten des Rührzellensystems. Der Konzentrationswert am Knickpunkt der Kurve zu Beginn von Zone 2 zeigt, wie viel Prozent des durchströmenden CO<sub>2</sub> von der Lösung aufgenommen wird, d.h. er ist ein Kriterium für die maximale Absorptionsgeschwindigkeit. Im Falle der MDEA-Lösung bedeutet dies, dass diese unter den gegebenen Versuchsbedingungen maximal etwa 0,54 l/min CO<sub>2</sub> absorbieren kann. Da die Fläche zwischen den Durchbruchkurven der Messungen mit Wasser und mit wässriger Aminlösung die durch das Amin gebundene CO<sub>2</sub>-Menge charakterisiert, ist die Länge der Zone 2 abhängig von der Kapazität der Lösung. Gegen Ende von Zone 2 ist die Lösung nahezu mit CO<sub>2</sub> gesättigt, so dass in Zone 3 kaum noch CO<sub>2</sub> absorbiert werden kann und schließlich am Ende von Zone 3 das gesamte einströmende CO<sub>2</sub> die Rührzelle auch wieder verlässt.

Betrachtet man die Durchbruchkurve für die wässrige DEA-Lösung, so erkennt man, dass die Lösung, wie entsprechend Kapitel 3.2 zu erwarten war, eine höhere maximale Absorptionsrate besitzt als die MDEA-Lösung. Am Knickpunkt zu Beginn von Zone 2 lässt sich eine maximale CO<sub>2</sub>-Absorptionsrate von etwa 0,75 l/min ablesen.

Wie die Durchbruchkurve der wässrigen Lösung des MDEA-DEA-Gemisches (RZ 4) verdeutlicht, kann die Absorptionsrate einer MDEA-Lösung durch Zugabe von DEA als Aktivator signifikant erhöht werden. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen erhöht sich

die maximale Absorptionsrate durch Substitution von 20 % des MDEA durch DEA von etwa 0,54 l/min auf über 0,70 l/min.

Die Mengen an CO<sub>2</sub> ( $n_{\text{RZ,CO}_2}^i$ ), die von den verschiedenen Aminlösungen in den Versuchsreihen RZ 2, RZ 3 und RZ 4 absorbiert werden, lassen sich unter der Annahme, dass sich die hydrodynamischen Eigenschaften der wässrigen Aminlösungen aufgrund der geringen Konzentrationen nicht von denen reinen Wassers unterscheiden, d.h. das freie Gasvolumen unverändert bleibt, entsprechend Gleichung (7-1) berechnen:

$$n_{\text{RZ,CO}_2}^i = c_{\text{CO}_2}^{\text{ein}} \cdot (\dot{V}_{\text{RZ,N}_2} + \dot{V}_{\text{RZ,CO}_2}) \cdot \int_0^\infty \left( 1 - \frac{c_{\text{CO}_2}^{\text{aus}}(t)}{c_{\text{CO}_2}^{\text{ein}}} \right) dt - V_{\text{RZ,G}} \cdot c_{\text{CO}_2}^{\text{ein}} \quad (7-3)$$

In Tabelle 7-3 sind die absorbierten Mengen der Versuchsreihen RZ 1 bis RZ 4 zusammengestellt. Man erkennt, dass unter den gegebenen Versuchsbedingungen, d.h. einer Temperatur von 25 °C und einem CO<sub>2</sub> - Partialdruck von  $5,75 \cdot 10^4$  Pa, die maximalen Löslichkeiten von 0,5 Mol CO<sub>2</sub> pro Mol DEA bzw. 1,0 Mol CO<sub>2</sub> pro Mol MDEA (s. Kapitel 3) nicht erreicht werden.

**Tabelle 7-3** Menge an absorbierten CO<sub>2</sub> bei der Absorption mit flüssigen Aminlösungen in einer begasten Rührzelle

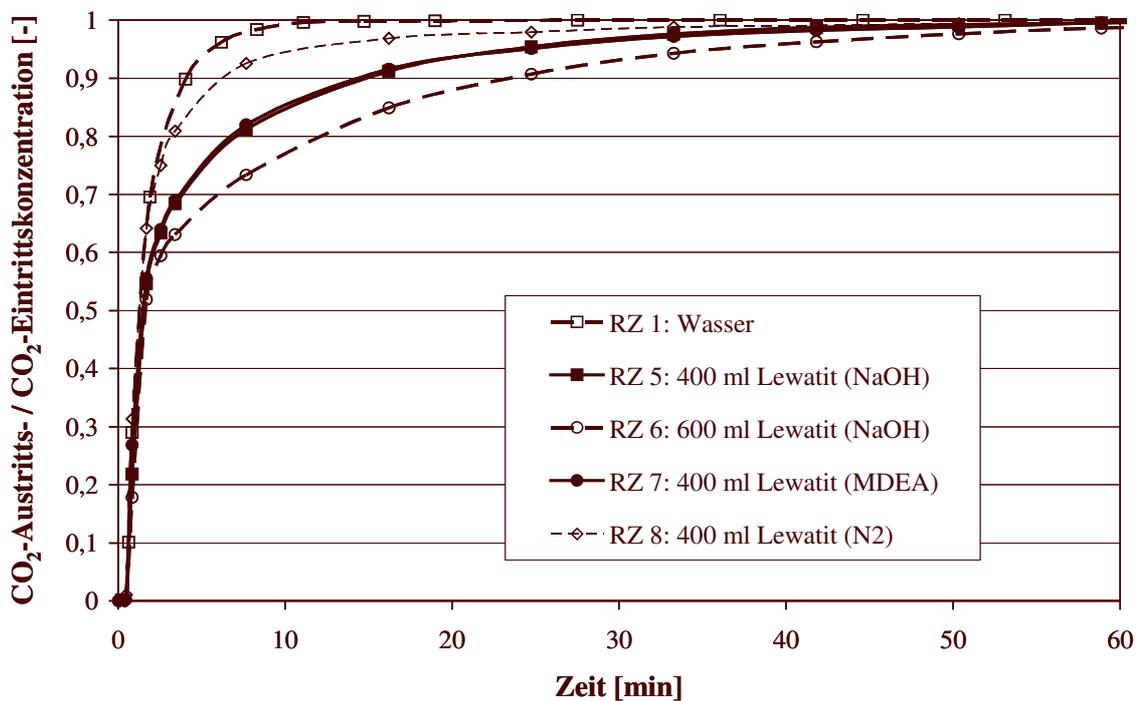
Versuchsreihe	Spezifikation	Absorbierte CO <sub>2</sub> -Menge [mol]
RZ 1	Wasser	0,041
RZ 2	MDEA	0,531
RZ 3	DEA	0,578
RZ 4	MDEA + DEA	0,565

#### 7.4.2 Absorptionsmessungen mit immobilisierten primären Aminen

Abbildung 7-4 zeigt die Durchbruchkurven für je eine Messung mit wässrigen Suspensionen von Ionenaustauscherpartikeln („Lewatit<sup>®</sup> VP OC 1065“) entsprechend der Versuchsreihen RZ 4 bis RZ 8 sowie zum Vergleich die Durchbruchkurve für eine Messung der Versuchsreihe mit Wasser (RZ 1).

Die Durchbruchkurven der Suspensionen zeigen bei allen Versuchsreihen qualitativ den gleichen Verlauf. Betrachtet man beispielsweise RZ 5, so erkennt man, dass die Austrittskonzentration an CO<sub>2</sub> wiederum analog zu den Versuchen mit Wasser nach etwa einer Minute steil ansteigt. Bei einem Wert der normierten Austrittskonzentration von etwa 0,57 knickt die Kurve leicht ab und nähert sich dann mit abnehmender Steigung langsam dem Wert 1 an. Nach etwa 60 Minuten ist dieser Wert, d.h. der Zeitpunkt, an dem die CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration der Eintrittskonzentration entspricht, erreicht. Dem Wert am Knickpunkt der Kurve lässt sich wiederum die jeweilige maximale Absorptionsrate entnehmen. Für die Suspensionen mit 400 ml und 600 ml chemisch regenerierter Ionenaustauscherkugeln (RZ 5, RZ 6 bzw. RZ 7) ergibt sich jeweils eine maximale Absorptionsrate von etwa 0,45 ml/min. Mit zunehmender

Ionenaustauschermenge, d.h. zunehmender Konzentration an immobilisierten primären Aminen, flachen die Kurven deutlich stärker ab und es bedarf einer längeren Zeit, bis die Austrittskonzentration den Wert der Eintrittskonzentration erreicht. Die Fläche zwischen der Durchbruchskurve der Messung mit Wasser und den Durchbruchkurven der Messungen mit den Suspensionen charakterisiert wiederum die jeweils gebundene Menge an CO<sub>2</sub>. Wie zu erwarten ist, erhöht sich die Menge an gebundenem CO<sub>2</sub> mit zunehmender Konzentration an immobilisierten primären Aminen. Ein Vergleich der Durchbruchkurven RZ 5 und RZ 7 zeigt, dass die Regeneration der beladenen Ionenaustauscherpartikel mit NaOH bzw. MDEA gleichwertig ist. Die Durchbruchskurve RZ 8 hingegen offenbart, dass eine gleichwertige Regeneration der Suspension durch Spülen mit N<sub>2</sub> nicht möglich ist.



**Abbildung 7-4** Durchbruchkurven für die Absorption von CO<sub>2</sub> mit immobilisierten primären Aminen in einer begasten Rührzelle

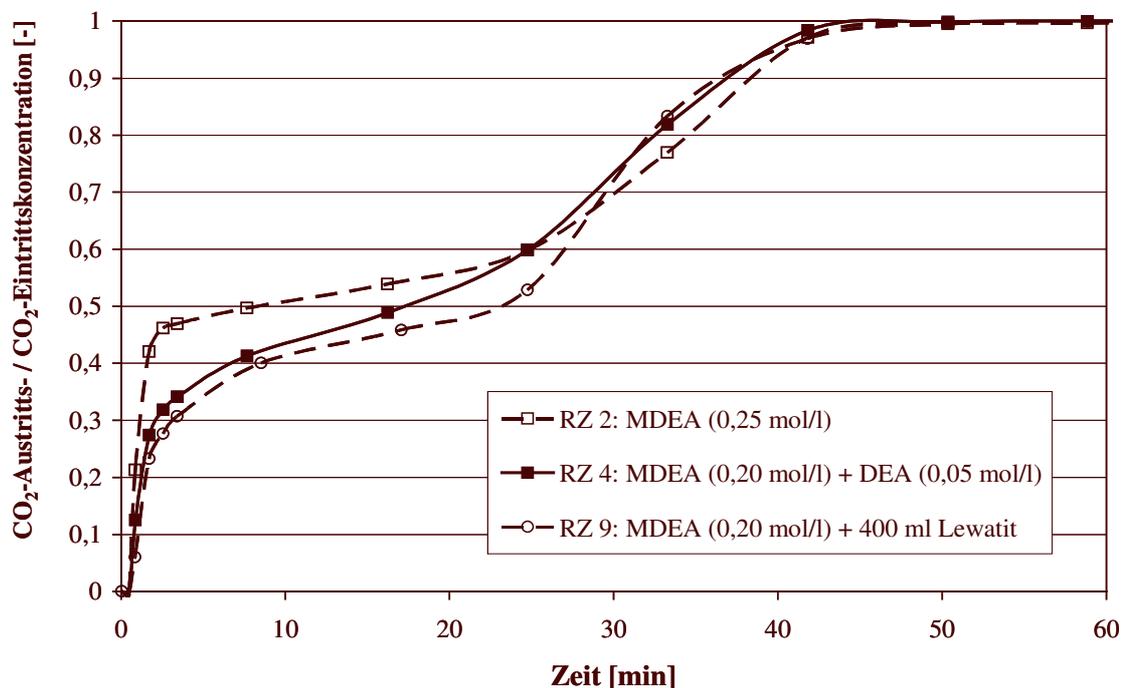
**Tabelle 7-4** Menge an absorbierten CO<sub>2</sub> bei der Absorption mit immobilisierten primären Aminen in einer begasten Rührzelle

Versuchsreihe	Spezifikation	Absorbierte CO <sub>2</sub> -Menge [mol]
RZ 5	400 ml Lewatit (NaOH)	0,155
RZ 6	600 ml Lewatit (NaOH)	0,240
RZ 7	400 ml Lewatit (MDEA)	0,154
RZ 8	400 ml Lewatit (N <sub>2</sub> )	0,084

Die Mengen an CO<sub>2</sub> ( $n_{RZ,CO_2}^i$ ), die in den jeweiligen Versuchsreihen mit immobilisierten primären Aminen absorbiert werden, können wieder entsprechend Gleichung (7-3) berechnet werden. Wie man der Tabelle 7-4 entnehmen kann, steigt die Menge an absorbierten CO<sub>2</sub> etwa proportional mit der Menge an suspendierten Ionenaustauscherpartikeln. Die Kapazität der suspendierten Ionenaustauscherpartikel entspricht unter den gegebenen Versuchsbedingungen jedoch etwa nur einem Drittel der vom Hersteller angegebenen chemischen Aktivität (s. Tabelle 4.1), die z.B. für 400 ml Ionenaustauscherkugeln bei etwa 0,45 mol liegt.

### 7.4.3 Absorptionsmessungen mit aktivierten MDEA-Lösungen

Die Ergebnisse der Absorptionsmessungen mit einer wässrigen MDEA-Lösung mit flüssigem Aktivator (RZ 4) und einer wässrigen MDEA-Lösung mit immobilisierten suspendierten Aktivatoren (RZ 9) sind in Abbildung 7-5 dargestellt. Zum Vergleich ist darüber hinaus die Durchbruchkurve der Messung mit einer reinen wässrigen MDEA-Lösung aufgetragen. Alle drei Kurven weisen die in Kapitel 7.4.1 beschriebenen drei charakteristischen Zonen auf, d.h. einen steilen Anstieg der CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration zu Beginn der Messungen, dann einen Bereich von etwa 25 Minuten mit geringer Steigung und schließlich den wiederum steileren Anstieg der CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration auf den Wert der Eintrittskonzentration, der bei allen drei Kurven nach insgesamt etwa 45 Minuten erreicht wird.



**Abbildung 7-5** Durchbruchkurven für die Absorption von CO<sub>2</sub> mit aktivierten MDEA-Lösungen in einer begasten Rührzelle

Wie ebenfalls schon in Kapitel 7.4.1 gezeigt wurde, erhöht sich die maximale Absorptionsrate einer wässrigen MDEA-Lösung durch Substitution von 20 % des MDEA durch DEA signifikant, d.h. unter den gegebenen Versuchsbedingungen von etwa 0,54 l/min auf über 0,70 l/min

(RZ 2 bzw. RZ 4). Werden nun anstelle des flüssigen Aktivators DEA immobilisierte Aktivatoren in Form der Ionenaustauscherkugeln „Lewatit<sup>®</sup> VP OC 1065“ der wässrigen MDEA-Lösung hinzugeben, so ergibt sich auch hier eine signifikante Steigerung der maximalen Absorptionsrate. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen steigt die maximale Absorptionsrate ebenfalls auf deutlich über 0,70 l/min an.

Die in Versuchsreihe RZ 9 absorbierte Menge an CO<sub>2</sub> errechnet sich entsprechend Gleichung (7-3) zu 0,601 mol. Sie liegt somit etwas höher als der Wert der Lösung mit flüssigen Aktivatoren (s. Tabelle 7-3), wobei zu berücksichtigen ist, dass die Kapazität der zugegebenen immobilisierten Aktivatoren mit 0,155 mol auch etwas höher ist als die Kapazität, die sich entsprechend Tabelle 7-3 für 0,05 mol DEA errechnen lässt ( $\approx 0,145$  mol).

## 7.5 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse zeigen deutlich, dass auf einem Polymer immobilisierte primäre Amine in Form der Ionenaustauscherkugeln „Lewatit<sup>®</sup> VP OC 1065“, wenn diese in wässriger Lösung suspendiert sind, CO<sub>2</sub> in signifikantem Maße binden. Die Bindung ist reversibel, d.h. die beladenen Ionenaustauscherkugeln können chemisch regeneriert und anschließend zur erneuten CO<sub>2</sub>-Bindung wieder verwendet werden. Die Regeneration kann dabei sowohl, wie vom Hersteller empfohlen [Baye03], durch eine NaOH-Lösung als auch durch eine wässrige MDEA-Lösung erfolgen. Die Möglichkeit einer Regeneration der beladenen Ionenaustauscherkugeln durch eine wässrige MDEA-Lösung ist insofern wichtig, als dass die Realisierbarkeit des Konzeptes der Immobilisierung von Aktivatoren im Absorber im entscheidenden Maße von deren in-situ Regenerierbarkeit abhängt (s. Kapitel 4).

Des Weiteren kann gezeigt werden, dass sich die Absorption von CO<sub>2</sub> mit einer wässrigen MDEA-Lösung durch die Zugabe von immobilisierten primären Aminen als Aktivatoren in ähnlicher Weise beschleunigen lässt, wie durch die Zugabe von flüssigen Aktivatoren.

Die Absorptionsversuche in einer begasten Rührzelle konnten die in der Zielvorgabe (s. Kapitel 7.1) aufgeworfenen Fragen vollständig positiv beantworten. Das Konzept der Immobilisierung von Aktivatoren bei der Absorption von CO<sub>2</sub> mit wässrigen MDEA-Lösungen konnte somit bestätigt werden. Da die Stoffaustauschflächen zwischen den drei Phasen (gas-flüssig, flüssig-fest und gas-fest) in der begasten Rührzelle unbekannt sind können die einzelnen Stofftransportvorgänge und Reaktionsschritte, die entsprechend Abbildung 4-1 bei der Absorption mit immobilisierten Aktivatoren auftreten, durch die Versuche jedoch nicht separat von einander quantifiziert werden.

## 8. CO<sub>2</sub> - Absorption in einer Doppelrührzelle

### 8.1 Ziel der Untersuchungen

Die Versuche in der begasteten Rührzelle (s. Kapitel 7) zeigen qualitativ, dass auf einem Polymer immobilisierte primäre Amine in Form der Ionenaustauscherkugeln „Lewatit<sup>®</sup> VP OC 1065“, wenn diese in wässriger Lösung suspendiert sind, CO<sub>2</sub> in signifikantem Maße binden und die Absorption von CO<sub>2</sub> in eine wässrige Methyldiethanolamin(MDEA)-Lösung unter den gegebenen Versuchsbedingungen durch die Zugabe von immobilisierten primären Aminen beschleunigt werden kann.

Das Ziel weiterführender Versuche ist es nun, die entsprechend Abbildung 4-1 ablaufenden Stofftransportvorgänge und Reaktionen, d.h. vor allem die Reaktion von CO<sub>2</sub> in der wässrigen MDEA-Lösung (Schritt B) sowie die Bindung von CO<sub>2</sub> durch die immobilisierten primären Amine des „Lewatit<sup>®</sup> VP OC 1065“ (Schritt C), genauer zu quantifizieren.

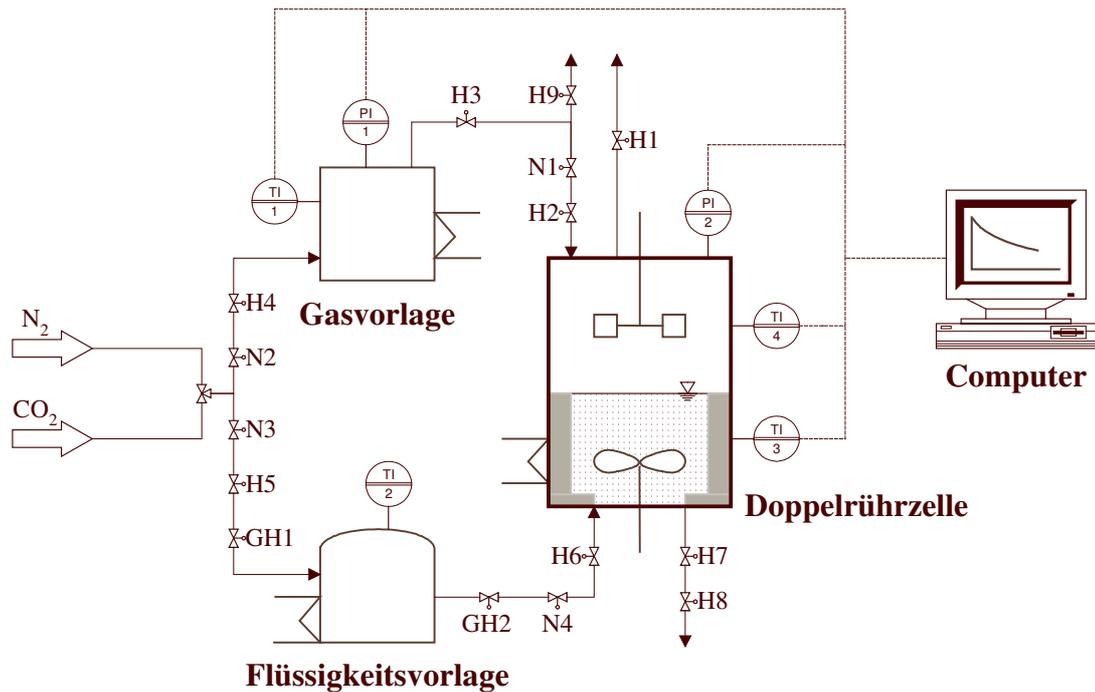
Zur Bestimmung von Reaktionskinetiken bei gleichzeitig auftretendem Stoffübergang haben sich eine Reihe von Laborabsorbern, wie z.B. der Fallfilmabsorber, der Laminar-Jet Absorber oder die Doppelrührzelle, bewährt [Danc70]. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Doppelrührzelle verwendet, da diese sich im Gegensatz zu den beiden anderen genannten Absorbern auch zur Untersuchung von Suspensionen eignet [Quic89].

### 8.2 Versuchsaufbau

Die Doppelrührzelle besteht aus einem doppelwandigen der von oben und unten durch je einen Flansch verschlossen wird [Idin00]. Das Gesamtvolumen der Rührzelle beträgt 1096 ml, bei einem Innendurchmesser von 10 cm. Zur gleichmäßigen Durchmischung der Gasphase wird ein Scheibenrührer verwendet, der durch den oberen Flansch geführt wird. Durch den unteren Flansch wird ein Propellerrührer geführt, der zur gleichmäßigen Durchmischung der Flüssigkeit dient (s. Abbildung 8-1). Die Umdrehungszahlen der Rührer werden elektronisch gesteuert. Zur Verbesserung der Durchmischung der jeweiligen Phase und zur Erzielung einer ebenen Stoffaustauschfläche ist die Rührzelle zudem mit sechs Stromstörern ausgestattet. Die Temperierung erfolgt über den Doppelmantel mit Hilfe eines Thermostaten. Um ein Kondensieren der Flüssigkeit am oberen Flansch zu verhindern, kann dieser mit Hilfe eines Heizbandes separat temperiert werden [Rich01].

Am oberen Flansch befindet sich ein Druckmessumformer, der den Druck der Gasphase in der Rührzelle an das Messdatenerfassungssystem, d.h. den angeschlossenen Computer, überträgt. Aus der zeitlichen Druckabnahme können bei der Auswertung die kinetischen Parameter abgeleitet werden [Kuck03]. Die Temperaturen der Gasphase und der flüssigen Phase werden ebenfalls vom Messdatenerfassungssystem aufgezeichnet.

Die Doppelrührzelle wird bezüglich der Gasphase und der Flüssigkeit diskontinuierlich betrieben.



**Abbildung 8-1** Schematische Darstellung der verwendeten Doppelrührzelle

Der Flüssigkeitsvorlagebehälter mit einem Volumen von 3 Litern dient zum einen als Vorratsgefäß und zum anderen wird in ihm vor jedem Versuch die Reaktionslösung thermisch entgast. Dazu wird die Flüssigkeit eine längere Zeit bei Rückflusskühlung mit Hilfe eines heizbaren Magnetrührers bis zum Sieden erhitzt und anschließend auf Versuchstemperatur abgekühlt. Während des Entgasen und des Abkühlen wird der Flüssigkeitsvorlagebehälter mit Stickstoff gespült.

Vor Beginn einer Messung wird der über einen Thermostaten temperierte Gasvorlagebehälter (984 ml Volumen) bis zu einem Druck von 1700 – 1800 mbar mit reinem CO<sub>2</sub> gefüllt. Die Doppelrührzelle wird über den Hahn H1 mit Hilfe einer Vakuumpumpe zunächst evakuiert und anschließend über die Hähne GH2, H6 sowie das Nadelventil N4 mit der Reaktionslösung aus der Flüssigkeitsvorlage gefüllt. Bei der Untersuchung von Suspensionen wird der Feststoff vor dem Evakuieren der Doppelrührzelle über eine Öffnung im oberen Flansch eingefüllt.

Nach Schließen der Ventile und Hähne werden beide Rührer eingeschaltet. Wenn der Druck und die Temperatur im Reaktor konstante Werte erreicht haben, wird Hahn (H3) geöffnet. Das Nadelventil (N1) wird leicht geöffnet und die Aufzeichnung der Messdaten gestartet. Durch zügiges Öffnen und Schließen des Hahnes (H2) wird dann eine definierte Menge an CO<sub>2</sub> aus der Gasvorlage in die Rührzelle eingedüst. Die Messung wird gestoppt, wenn die Druckabnahme im Reaktor sich deutlich verringert. Anschließend werden die Rührer abgestellt und der Rührzelle durch den Hahn (H9) belüftet. Das Ablassen der Reaktionslösung erfolgt über die Hähne (H7) und (H8).

### 8.3 Versuchsprogramm

Als erstes werden Messungen mit reinem Wasser durchgeführt, anhand derer der physikalische Stoffübergangskoeffizient für CO<sub>2</sub> in der Doppelrührzelle bestimmt werden soll. Der physikalische Stoffübergangskoeffizient wird benötigt, um aus den folgenden Versuchen die Reaktionsparameter bestimmen zu können. Wie Tabelle 8-1 zu entnehmen ist, werden zur Bestimmung der kinetischen Konstanten für die Reaktion von CO<sub>2</sub> mit MDEA Versuche (DZ 2 und DZ 3) mit wässrigen MDEA-Lösungen der Konzentrationen 0,20 mol/l bzw. 1,0 mol/l durchgeführt. Zur Bestimmung der kinetischen Konstanten der chemischen Adsorption von CO<sub>2</sub> durch die immobilisierten primären Amine erfolgen Messungen (DZ 4 bis DZ 7) mit verschiedenen Mengen (20 ml bis 80 ml Schüttvolumen) in Wasser suspendierter Ionenaustauscherkugeln.

Um zu untersuchen, ob sich durch Zugabe von immobilisierten primären Aminen in Form der Ionenaustauscher „Lewatit<sup>®</sup> VP OC 1065“ die Absorption von CO<sub>2</sub> in eine wässrige MDEA-Lösung unter den gegebenen Versuchsbedingungen beschleunigen lässt, werden in der Versuchsreihe DZ 8 einer 1,0 mol/l MDEA-Lösung 80 ml Ionenaustauscherkugeln hinzu gegeben. Zum Vergleich werden in Versuchsreihe DZ 9 zu einer 1,0 mol/l MDEA-Lösung 0,05 mol/l des flüssigen primären Monoethanolamin (MEA) hinzu gegeben.

**Tabelle 8-1** Spezifikationen der Absorptionsversuche mit der begasten Rührzelle

Versuchsreihe	Spezifikation der Flüssigkeit in der Rührzelle <sup>(1)</sup>
DZ 1	destilliertes Wasser
DZ 2	wässrige Lösung mit MDEA (0,20 mol/l)
DZ 3	wässrige Lösung mit MDEA (1,0 mol/l)
DZ 4	Suspension von 20 ml Lewatit in destilliertem Wasser
DZ 5	Suspension von 40 ml Lewatit in destilliertem Wasser
DZ 6	Suspension von 60 ml Lewatit in destilliertem Wasser
DZ 7	Suspension von 80 ml Lewatit in destilliertem Wasser
DZ 8	Suspension von 80 ml Lewatit in wässriger MDEA-Lösung (0,2 mol/l)
DZ 9	wässrige Lösung mit MDEA (0,2 mol/l) und MEA (0,05 mol/l)
DZ 10	Suspension von 80 ml Lewatit in wässriger MDEA-Lösung (1,0 mol/l)
DZ 11	wässrige Lösung mit MDEA (1,0 mol/l) und MEA (0,05 mol/l)

<sup>(1)</sup> Volumenangaben Lewatit in ml Schüttvolumen

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit werden alle Versuche mindestens einmal wiederholt. Das Volumen der zu untersuchenden Flüssigkeiten bzw. Suspensionen beträgt dabei jeweils 520 ml.

Die Rührerdrehzahlen werden bei allen Versuchen konstant gehalten. Der Scheibenrührer in Gasphase wird mit 1000 U/min betrieben. Bei dieser Umdrehungsgeschwindigkeit kann von einer ideal durchmischten Gasphase ausgegangen werden, d.h. eine Erhöhung der Drehzahl wirkt sich auf den Stoffübergang nicht weiter aus [Rich01]. Der Propellerrührer zur Durchmi-

schung der Flüssigkeit bzw. Suspension wird mit einer Drehzahl von 260 U/min betrieben. Bei dieser Drehzahl kann einerseits von einer glatten Flüssigkeitsoberfläche und andererseits von einer vollständigen Suspension der Ionenaustauscherkugeln ausgegangen werden. Vollständige Suspension bezeichnet dabei den Zustand, wenn die Verweilzeit der auf dem Rührzellenboden liegenden Partikel nicht länger als eine Sekunde ist [Alba83]. Eine Erhöhung der Drehzahl des Propellerrührers würde die Durchmischung zwar weiter verbessern, allerdings würden die Störungen der Flüssigkeitsoberfläche stark zunehmen [Roth02].

Als Anfangspartialdruck von CO<sub>2</sub> werden  $2,5 \cdot 10^4$  Pa gewählt, wobei geringe Schwankungen beim Eindüsen durch das Öffnen und Schließen des Hahnes (H2) auftreten können. Die Versuche in der Doppelrührzelle müssen im Gegensatz zu den bisher durchgeführten Untersuchungen bei einer Temperatur von 30 °C durchgeführt werden, da aufgrund der Laborumgebungstemperatur ein Betreiben der Anlage bei konstanten 25 °C nicht möglich ist. Die Standardbedingungen für die Versuche sind nochmals in Tabelle 8-2 zusammengefasst.

**Tabelle 8-2** Standardbedingungen für die Versuche mit der Doppelrührzelle

Versuchsgröße			Wert
Temperatur in der Doppelrührzelle	$T_{DZ}$	[K]	30
Volumen der Flüssigkeit/Suspension	$V_{DZ,1}$	[l]	0,52
Rührerdrehzahl Gasphase		[U/min]	1000
Rührerdrehzahl Flüssigkeit		[U/min]	260
CO <sub>2</sub> -Partialdruck nach Eindüsen	$p_{DZ}$	[Pa]	ca. $2,5 \cdot 10^4$

Die wässrigen Aminlösungen werden für jeden Versuch neu angesetzt. Das Methyldiethanolamin und das Monoethanolamin haben Reinheiten von 98 % und stammen von der Firma Fluka (Buchs/Deutschland).

## 8.4 Auswertung der Versuchsergebnisse

### 8.4.1 Bestimmung des physikalischen Stoffübergangskoeffizienten

Der bei der physikalischen Absorption in die Flüssigkeit übertretende Stoffstrom ergibt sich nach der Zweifilmtheorie entsprechend Kapitel 2.1.1 aus

$$J_{CO_2,1} = \beta_{DZ,1} \cdot A_{DZ} \cdot (c_{CO_2,1}^* - c_{CO_2,1}) \quad (8-1)$$

Die zeitliche Änderung der Stoffmenge an CO<sub>2</sub> in der Gasphase kann beschrieben werden durch

$$-\frac{\partial n_{CO_2,g}(t)}{\partial t} = -\frac{\partial p_{CO_2}(t)}{\partial t} \cdot \frac{V_{DZ,g}}{R \cdot T_{DZ}} \quad (8-2)$$

und entspricht dem in die Flüssigkeit übertretenden Stoffstrom. Nach Gleichsetzen von Gleichung (8-1) und Gleichung (8-2) folgt unter Berücksichtigung des Henryschen Gesetzes ent-

sprechend Gleichung (2-2) und unter der Annahme, dass kein gaseitiger Stofftransportwiderstand vorliegt ( $p_{\text{CO}_2} = p_{\text{CO}_2}^*$ ):

$$\frac{\partial p_{\text{CO}_2}(t)}{\partial t} \cdot \frac{V_{\text{DZ,g}}}{R \cdot T_{\text{DZ}}} = -\beta_{\text{DZ,l}} \cdot A_{\text{DZ}} \cdot \left( \frac{p_{\text{CO}_2}(t)}{\text{He}_{\text{CO}_2}(T_{\text{DZ}})} - c_{\text{CO}_2,\text{l}} \right) \quad (8-3)$$

Das Volumen der Gasphase  $V_{\text{DZ,g}}$  ergibt sich aus der Differenz von Gesamtvolumen und Volumen der Flüssigkeit zu:

$$V_{\text{DZ,g}} = V_{\text{DZ}} - V_{\text{DZ,f}} = \underline{\underline{5,76 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3}} \quad (8-4)$$

Die Stoffaustauschfläche  $A_{\text{DZ}}$  entspricht der Flüssigkeitsoberfläche und beträgt

$$A_{\text{DZ}} = \frac{\pi}{4} \cdot (0,10 \text{ m})^2 = \underline{\underline{7,854 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2}} \quad (8-5)$$

Die Henry Konstante hat bei der gegebenen Versuchstemperatur von  $T_{\text{DZ}} = 30^\circ\text{C}$  einen Wert von  $\text{He}_{\text{CO}_2} = 3327 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol}}$  [Vers88].

Der physikalische Stoffübergangskoeffizient  $\beta_{\text{DZ,l}}$  lässt sich prinzipiell durch eine analytische Auswertung des gemessenen Druckverlauf bestimmen. Da zu Beginn der Messung kein CO<sub>2</sub> in der Flüssigkeit ( $c_{\text{CO}_2,\text{l}} = 0$ ) gelöst ist, vereinfacht sich Gleichung (8-3) zu

$$\frac{\partial p_{\text{CO}_2}(t)}{\partial t} = \beta_{\text{DZ,l}} \cdot \frac{A_{\text{DZ}}}{V_{\text{DZ,g}}} \cdot \frac{R \cdot T_{\text{DZ}}}{\text{He}_{\text{CO}_2}(T_{\text{DZ}})} \cdot p_{\text{CO}_2}(t) \quad (8-6)$$

Findet man nun eine geschlossene Funktion  $p(t)$  für den gemessenen Druckverlauf, lässt sich für den Grenzfall  $t \rightarrow 0$  aus einer graphischen Auftragung von  $\partial p(t)/\partial t$  gegen  $p(t)$  der gewünschte Wert ableiten.

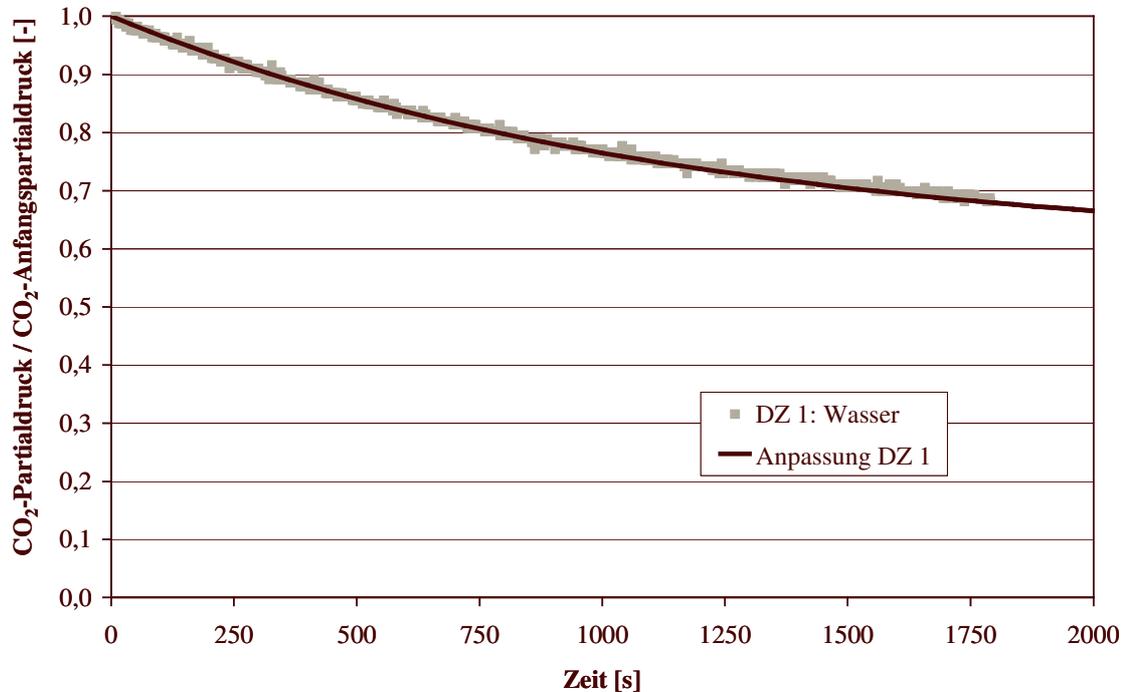
Häufig ist es jedoch nicht möglich, eine geschlossene Funktion zu finden die mit hinreichender Genauigkeit den gemessenen Druckverlauf (s. Abbildung 8-2) wiedergibt. Darüber hinaus wird bei dieser Art der Auswertung nur der Anfang der Messung berücksichtigt. Da der Druckaufnehmer jedoch eine gewisse Trägheit besitzt, ist gerade für die direkt nach dem Eindüsen des Gases aufgezeichneten Werte von einer höheren Ungenauigkeit auszugehen, als für die später gemessene Werte.

Für die Bestimmung des physikalischen Stoffübergangskoeffizienten wird daher ein mathematisches Modell zur Beschreibung der Absorption von CO<sub>2</sub> mit Wasser in einer Doppelrührzelle erstellt. Mit Hilfe des dynamischen Simulationsprogramms „Aspen Custom Modeler“ (ACM) wird dann durch eine numerische Modell Anpassung der gesuchte Parameter auf Grundlage des gesamten gemessenen Druckverlaufs ermittelt.

Die Gas- und die Flüssigphase werden bei dem Modell getrennt von einander bilanziert. Die Stoffmengenbilanz für CO<sub>2</sub> in der Flüssigphase lautet unter der Annahme, dass die Reaktion von CO<sub>2</sub> mit Wasser entsprechend Kapitel 3.2.1 vernachlässigt werden können:

$$V_{DZ,1} \cdot \frac{\partial c_{CO_2,l}}{\partial t} = \beta_{DZ,1} \cdot A_{DZ} \cdot \left( \frac{p_{CO_2}(t)}{He_{CO_2}(T_{DZ})} - c_{CO_2,l} \right) \quad (8-7)$$

Für die Stoffmengenbilanz bezüglich des CO<sub>2</sub> in der Gasphase wird Gleichung (8-3) verwendet.



**Abbildung 8-2** Druckverlauf bei der Absorption von CO<sub>2</sub> mit Wasser - Messwerte und Ergebnis der Anpassung

Die numerische Anpassung des physikalischen Stoffübergangskoeffizienten erfolgt mit Hilfe der Parameterschätzfunktion des ACM. In Abbildung 8-2 sind der gemessene sowie der nach Anpassung des Stoffübergangskoeffizienten berechnete Druckverlauf bei der Absorption von CO<sub>2</sub> in Wasser dargestellt. Man erkennt eine gute Übereinstimmung über den gesamten Messzeitraum zwischen den gemessenen und den berechneten Werten. In Tabelle 8-3 sind die aus zwei Versuchen ermittelten Stoffübergangskoeffizienten zusammengefasst. Als mittlerer Wert ergibt sich  $\beta_{DZ,1} = 3,485 \cdot 10^{-5} \frac{m}{s}$ .

**Tabelle 8-3** Berechnete physikalische Stoffübergangskoeffizienten

Versuchsreihe	Experiment	Physikalischer Stoffübergangskoeffizient [m/s]
DZ 1	1	$3,364 \cdot 10^{-5}$
	2	$3,604 \cdot 10^{-5}$
	Mittelwert	$3,485 \cdot 10^{-5} (\pm 4,9 \%)$

### 8.4.2 Bestimmung der Reaktionskinetik CO<sub>2</sub> - MDEA

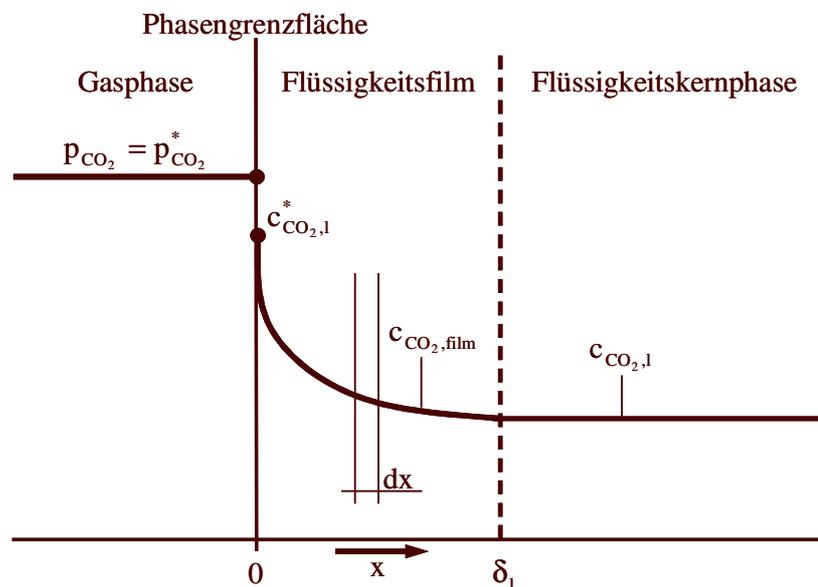
Die Reaktionskinetik von CO<sub>2</sub> mit MDEA wird ebenfalls durch eine modellgestützte Auswertung der gemessenen Druckverläufe ermittelt. Das mathematische Modell basiert auf der Zweifilmtheorie für die Absorption mit chemischer Reaktion (s. Kapitel 2.1.2) und berücksichtigt auf der Flüssigkeitsseite entsprechend Kapitel 3.2.1 die folgenden Reaktionen:



Alle fünf Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen, wobei die Reaktionen 2 und 5 kinetisch limitiert sind während die übrigen Reaktionen quasi spontan ablaufen. Auf der Flüssigkeitsseite werden der Flüssigkeitsfilm sowie die Flüssigkeitskernphase separat bilanziert.

Die Stoffmengenbilanz für eine Komponente *i* im Flüssigkeitsfilm lautet:

$$\frac{\partial c_{i,\text{film}}}{\partial t} = D_{i,l} \cdot \frac{\partial^2 c_{i,\text{film}}}{\partial x^2} + \sum_j v_{j,i} \cdot r_j \quad (8-13)$$



**Abbildung 8-3** Schematische Darstellung des mathematischen Modells hinsichtlich der Komponente CO<sub>2</sub>

Unter der Annahme, dass kein gaseitiger Stofftransportwiderstand vorliegt ( $p_{\text{CO}_2} = p_{\text{CO}_2}^*$ ) lauten die örtlichen Randbedingungen für diese Differentialgleichung im Falle von CO<sub>2</sub> (s. Abbildung 8-3):

$$x = 0: \quad c_{\text{CO}_2, \text{film}} = c_{\text{CO}_2}^* = \frac{p_{\text{CO}_2}}{H_{\text{CO}_2}} \quad (8-14)$$

$$x = \delta_1: \quad c_{\text{CO}_2, \text{film}} = c_{\text{CO}_2, l} \quad (8-15)$$

Die übrigen im Modell berücksichtigten Komponenten ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , MDEA und  $\text{MDEAH}^+$ ) treten nicht in die Gasphase über, von daher lauten für sie die örtlichen Randbedingungen:

$$x = 0: \quad \frac{\partial c_{i, \text{film}}}{\partial x} = 0 \quad (8-16)$$

$$x = \delta_1: \quad c_{i, \text{film}} = c_{i, l} \quad (8-17)$$

Die Filmdicke  $\delta_1$  lässt sich entsprechend der Zweifilmtheorie aus dem in Kapitel 8.4.1 ermittelten physikalischen Stoffübergangskoeffizienten und dem Diffusionskoeffizienten von  $\text{CO}_2$  in Wasser [Vers96] abschätzen:

$$\delta_1 = \frac{D_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}}{\beta_{\text{DZ}, l}} = \frac{2,165 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}}{3,485 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}}{\text{s}}} = \underline{\underline{6,231 \cdot 10^{-5} \text{ m}}} \quad (8-18)$$

Die Diffusionskoeffizienten  $D_{i, l}$  der Komponenten sind für die beiden untersuchten MDEA-Konzentrationen der Stoffdatenbank von „Aspen Properties“ entnommen und werden im Anhang aufgeführt.

Die Stoffmengenbilanz für eine Komponente  $i$  in der Flüssigkeitskernphase lautet:

$$\left( V_{\text{DZ}, l} - A_{\text{DZ}} \cdot \delta_1 \right) \cdot \frac{\partial c_{i, l}}{\partial t} = -A_{\text{DZ}} \cdot D_{i, l} \cdot \left. \frac{\partial c_{i, \text{film}}}{\partial x} \right|_{x=\delta_1} + \left( V_{\text{DZ}, l} - A_{\text{DZ}} \cdot \delta_1 \right) \cdot \sum_j v_{j, i} \cdot r_j \quad (8-19)$$

Aus der Stoffmengenbilanz bezüglich des  $\text{CO}_2$  in der Gasphase ergibt sich wiederum die Gleichung zur Beschreibung des zeitlichen Druckverlaufs:

$$\frac{\partial p_{\text{CO}_2}(t)}{\partial t} \cdot \frac{V_{\text{DZ}, g}}{R \cdot T_{\text{DZ}}} = A_{\text{DZ}} \cdot D_{\text{CO}_2, l} \cdot \left. \frac{\partial c_{\text{CO}_2, \text{film}}}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (8-20)$$

Die Reaktionsraten  $r_j$  im Flüssigkeitsfilm bzw. in der Flüssigkeitskernphase berechnen sich entsprechen der Gleichungen (8-8) bis (8-12) wie folgt:

$$r_1 = -k_1 + \frac{k_1}{K_{W1}} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} \quad (8-21)$$

$$r_2 = -k_2 \cdot c_{\text{CO}_2} \cdot c_{\text{OH}^-} + \frac{k_2}{K_{W2}} \cdot c_{\text{HCO}_3^-} \quad (8-22)$$

$$r_3 = -k_3 \cdot c_{\text{HCO}_3^-} \cdot c_{\text{OH}^-} + \frac{k_3}{K_{W_3}} \cdot c_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (8-23)$$

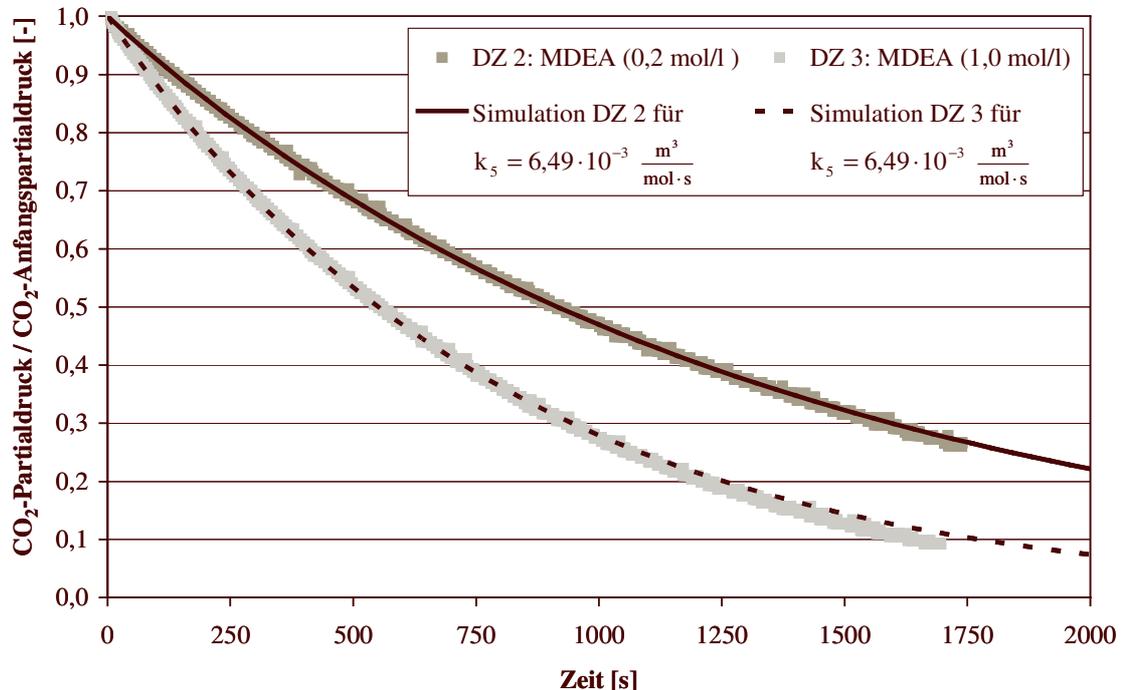
$$r_4 = -k_4 \cdot c_{\text{MDEA}} \cdot c_{\text{OH}^-} + \frac{k_4}{K_{W_4}} \cdot c_{\text{MDEAH}^+} \quad (8-24)$$

$$r_5 = -k_5 \cdot c_{\text{CO}_2} \cdot c_{\text{MDEA}} + \frac{k_5}{K_{W_5}} \cdot c_{\text{HCO}_3^-} \cdot c_{\text{MDEAH}^+} \quad (8-25)$$

Die Werte für die Geschwindigkeitskonstanten  $k_j$  für die ersten vier Reaktionen sowie alle Gleichgewichtskonstanten  $K_{W_j}$  sind der Literatur entnommen und im Anhang aufgelistet.

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_5$  wird mit Hilfe der Parameterschätzfunktion des ACM durch Anpassung des berechneten an den gemessenen Druckverlauf ermittelt.

In Abbildung 8-4 sind die gemessenen sowie die nach Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_5$  berechneten Druckverläufe bei der Absorption von CO<sub>2</sub> mit den wässrigen MDEA-Lösungen entsprechend der Versuchsreihen DZ 2 und DZ 3 aufgetragen. Wie erwartet, ist die Geschwindigkeit des Druckabfalls, d.h. die Absorptionsrate, bei der 1,0 mol/l MDEA-Lösung größer als bei der 0,2 mol/l MDEA-Lösung. Beide Druckverläufe lassen sich gut durch das mathematische Modell wiedergeben.



**Abbildung 8-4** Druckverläufe bei der Absorption von CO<sub>2</sub> mit einer wässrigen MDEA-Lösung - Messwerte und Ergebnisse der Simulationsrechnungen für  $k_5 = 6,49 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$

Die angepassten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 8-4 zusammengefasst. Als mittlerer Wert aus insgesamt vier Messungen ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante für

die Reaktion von CO<sub>2</sub> mit MDEA bei 30 °C von  $k_5 = 6,49 \cdot 10^{-3} \text{ [m}^3 \text{ / (mol} \cdot \text{s)]}$ . Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten (s. Tabelle 3.1), d.h. die Abweichung zum von Littel et al. [Litt90] gemessenen Wert liegt mit ca. 9,9 % in der Größenordnung der Standardabweichung (9,7 %) des ermittelten Wertes.

**Tabelle 8-4** Berechnete Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von CO<sub>2</sub> mit MDEA

Versuchsreihe	Experiment	Geschwindigkeitskonstante $k_5$ [m <sup>3</sup> /mol·s]
DZ 2 (0,2 mol/l MDEA)	1	$7,00 \cdot 10^{-3}$
	2	$6,19 \cdot 10^{-3}$
DZ 3 (1,0 mol/l MDEA)	1	$7,02 \cdot 10^{-3}$
	2	$5,74 \cdot 10^{-3}$
	Mittelwert	$6,49 \cdot 10^{-3} (\pm 9,7 \%)$

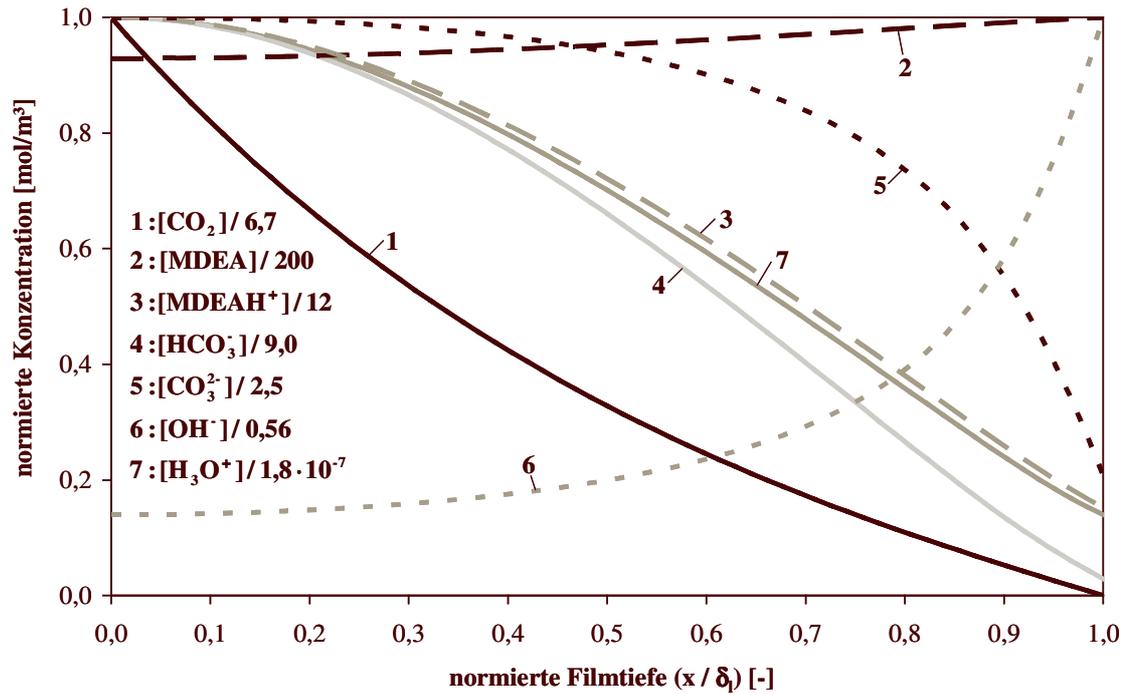
In Abbildung 8-5 bzw. Abbildung 8-6 sind die berechneten Konzentrationsprofile im Flüssigkeitsfilm für die Absorption von CO<sub>2</sub> in eine 0,2 mol/l bzw. 1,0 mol/l MDEA-Lösung zum Zeitpunkt  $t = 100 \text{ s}$  dargestellt. Während die MDEA-Konzentration in beiden Fällen zur Phasengrenzfläche hin nur geringfügig abnimmt, ist bei der OH<sup>-</sup>-Konzentration eine deutliche Verarmung zur Phasengrenzfläche hin erkennbar. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration fällt in beiden Fällen zum Ende des Films fast auf null ab. Im Fall der 1,0 mol/l MDEA-Lösung kann davon ausgegangen werden, dass das absorbierte CO<sub>2</sub> nahezu vollständig im Grenzfilm abreagiert, da der diffusive Stoffstrom an der Stelle  $x = \delta_1$  nahezu null ist, d.h.

$$\dot{n} = -A_{DZ} \cdot D_{\text{CO}_2,1} \cdot \left. \frac{\partial c_{\text{CO}_2, \text{film}}}{\partial x} \right|_{x=\delta_1} \approx 0 \quad (8-26)$$

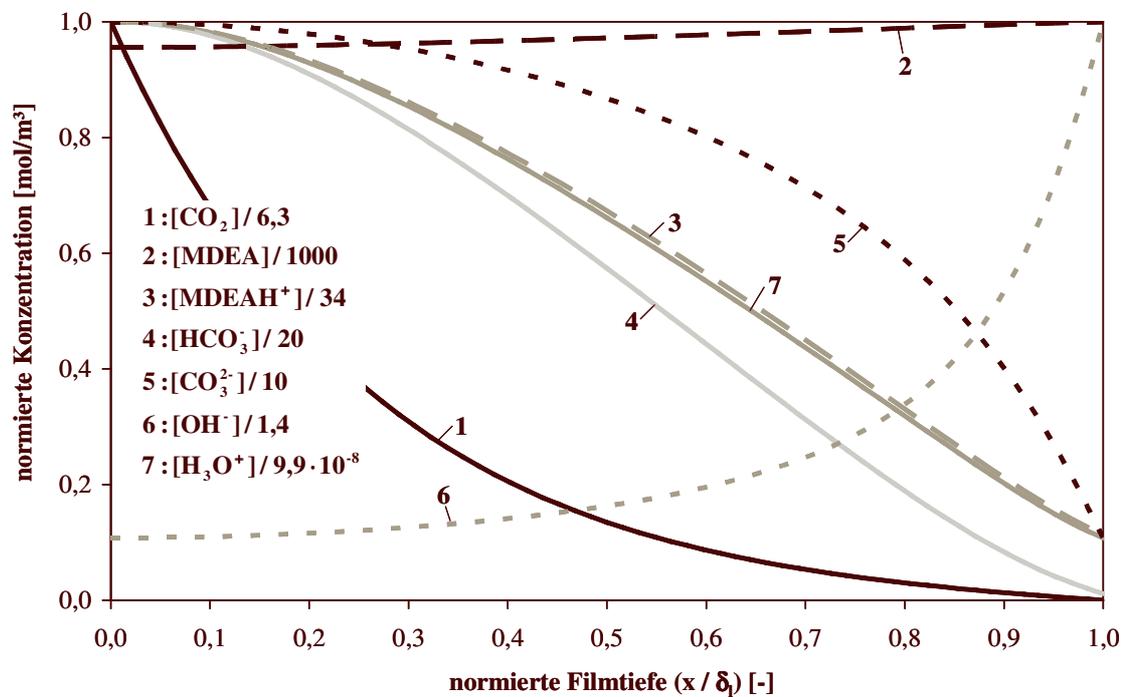
Bei der 0,2 mol/l MDEA-Lösung reagiert das CO<sub>2</sub> nicht vollständig im Film ab. Es findet hingegen, wie man anhand des CO<sub>2</sub>-Konzentrationsprofils deutlich erkennen kann, noch ein diffusiver Stoffstrom in die Kernphase statt., d.h.

$$\dot{n} = -A_{DZ} \cdot D_{\text{CO}_2,1} \cdot \left. \frac{\partial c_{\text{CO}_2, \text{film}}}{\partial x} \right|_{x=\delta_1} > 0 \quad (8-27)$$

Berechnet man für beide Fälle die Hatta-Zahl (s. Kapitel 2.1.2) so bestätigen sich diese Aussagen. Für die 1,0 mol/l MDEA-Lösung ergibt sich Hatta-Zahl von  $Ha_{1,0} = 3,45$  für die 0,2 mol/l MDEA-Lösung eine Hatta-Zahl von  $Ha_{0,2} = 1,54$ .



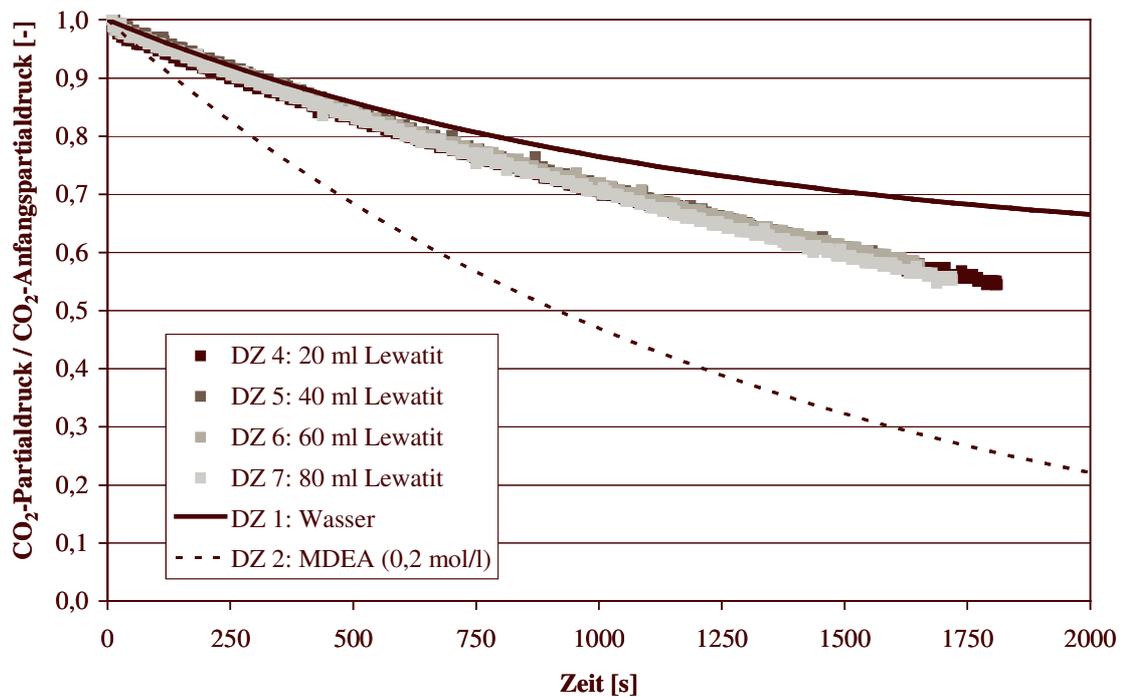
**Abbildung 8-5** Berechnete Konzentrationsprofile im Flüssigkeitsfilm für die Absorption von CO<sub>2</sub> mit einer 0,2 mol/l MDEA-Lösung zum Zeitpunkt ( $t = 100 \text{ s}$ ),  $\delta_1 = 62 \mu\text{m}$



**Abbildung 8-6** Berechnete Konzentrationsprofile im Flüssigkeitsfilm für die Absorption von CO<sub>2</sub> mit einer 1,0 mol/l MDEA-Lösung zum Zeitpunkt ( $t = 100 \text{ s}$ ),  $\delta_1 = 62 \mu\text{m}$

### 8.4.3 Bestimmung der Reaktionskinetik CO<sub>2</sub> - immobilisierte Amine

Die gemessenen Druckverläufe der Versuchsreihen DZ 4 bis DZ 7 mit suspendierten immobilisierten primären Aminen in Form der Ionenaustauscherkugeln „Lewatit<sup>®</sup> VP OC 1065“ sind Abbildung 8-7 dargestellt. Zum Vergleich sind die in den vorangegangenen Kapiteln berechneten Druckverläufe für die Absorption mit reinem Wasser sowie für die Absorption mit einer 0,2 mol/l MDEA-Lösung ebenfalls in dem Diagramm dargestellt.



**Abbildung 8-7** Druckverläufe bei der Absorption von CO<sub>2</sub> mit suspendierten immobilisierten primären Aminen

Während der ersten 500 s ist keine signifikante Abweichung der Druckverläufe DZ 4 bis DZ 7 von dem berechneten Druckverlauf für die Absorption von CO<sub>2</sub> mit reinem Wasser zu erkennen. Erst zu späteren Zeiten ist die Druckabnahme, d.h. die Absorptionsrate, bei den Suspensionen höher als bei reinem Wasser. Im Gegensatz zu den wässrigen Lösungen mit flüssigen Aminen, bei denen die Druckabnahme gerade zu Beginn der Versuche deutlich größer ist als bei reinem Wasser, können die suspendierten Partikel unter den gegebenen Versuchsbedingungen den gas-flüssig Stoffübergang somit nicht direkt beschleunigen. Entsprechend der Zweifilmtheorie für die Absorption mit chemischer Reaktion (s. Kapitel 2.1.2) deuten die gemessenen Druckverläufe vielmehr darauf hin, dass die Bindung des gelösten CO<sub>2</sub> durch die immobilisierten primären Amine erst in der Kernphase der Flüssigkeit stattfindet und nicht bereits im Flüssigkeitsfilm, wie dies bei den flüssigen Aminen der Fall ist. Ursache hierfür ist vermutlich, dass die suspendierten Partikel mit einem mittleren Durchmesser von  $d_p = 7,5 \cdot 10^{-4}$  m zu groß sind, um durch eine Reaktion im Flüssigkeitsfilm ( $\delta_1 = 6,231 \cdot 10^{-5}$  m) den Stofftransport durch diesen positiv beeinflussen zu können.

Pal et al. [Pal82] haben diesbezüglich bei ihren Untersuchungen festgestellt, dass lediglich suspendierte katalytische Partikel, die kleiner als die Filmdicke sind, die Reaktionsrate im Film erhöhen können.

Zur Quantifizierung der Bindungskinetik von CO<sub>2</sub> durch die immobilisierten primären Amine wird daher ein mathematisches Modell erstellt und in ACM implementiert, bei dem die Reaktion von CO<sub>2</sub> mit dem immobilisierten primären Amin lediglich in der Flüssigkeitskernphase stattfindet. Da die Menge an suspendierten immobilisierten primären Aminen, wie Abbildung 8-7 zeigt, keinen signifikanten Einfluss auf den Druckverlauf und somit auf die Bindungsgeschwindigkeit hat, wird zur Beschreibung der Kinetik ein Ansatz pseudo-erster Ordnung bezüglich der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Flüssigkeitskernphase gewählt:

$$r_6 = -k_6 \cdot c_{\text{CO}_2} \quad (8-28)$$

Die Stoffmengenbilanz bezüglich CO<sub>2</sub> in der Flüssigkeit lautet:

$$V_{\text{DZ},l} \cdot \frac{\partial c_{\text{CO}_2,l}}{\partial t} = \beta_{\text{DZ},l} \cdot A_{\text{DZ}} \cdot \left( \frac{p_{\text{CO}_2}(t)}{\text{He}_{\text{CO}_2}(T_{\text{DZ}})} - c_{\text{CO}_2,l} \right) + V_{\text{DZ},l} \cdot r_6 \quad (8-29)$$

Für die Stoffmengenbilanz bezüglich des CO<sub>2</sub> in der Gasphase wird wie bereits bei der Modellierung der physikalischen Absorption in Kapitel 8.4.1 Gleichung (8-3) verwendet:

$$\frac{\partial p_{\text{CO}_2}(t)}{\partial t} \cdot \frac{V_{\text{DZ},g}}{R \cdot T_{\text{DZ}}} = -\beta_{\text{DZ},l} \cdot A_{\text{DZ}} \cdot \left( \frac{p_{\text{CO}_2}(t)}{\text{He}_{\text{CO}_2}(T_{\text{DZ}})} - c_{\text{CO}_2,l} \right) \quad (8-3)$$

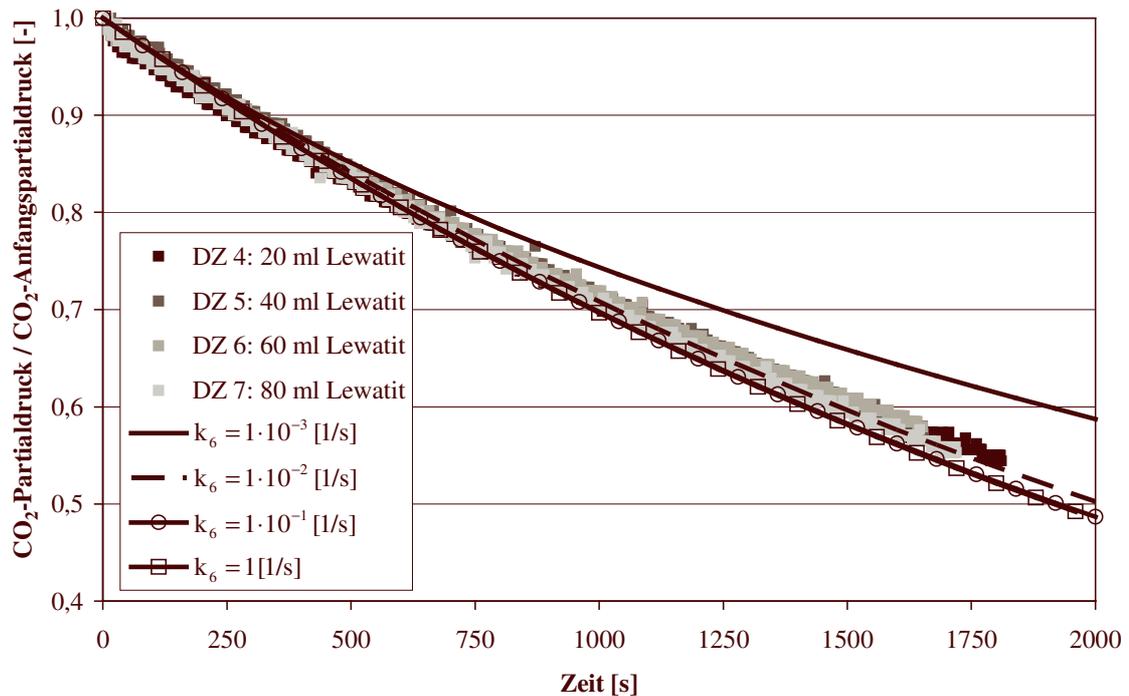
Der Parameter zur Quantifizierung der Bindungskinetik, die Geschwindigkeitskonstante  $k_6$ , wird durch eine numerische Anpassung der Modellberechnungen an die gemessenen Druckverläufe unter Verwendung der Parameterschätzfunktion des ACM ermittelt. In Tabelle 8-5 sind die so für die einzelnen Versuche erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten zusammengefasst.

**Tabelle 8-5** Berechnete Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von CO<sub>2</sub> mit suspendierten immobilisierten primären Aminen

Versuchsreihe	Experiment	Geschwindigkeitskonstante $k_6$ [1/s]
DZ 4 (20 ml Lewatit)	1	$8,47 \cdot 10^{-3}$
	2	$8,77 \cdot 10^{-3}$
DZ 5 (40 ml Lewatit)	1	$9,78 \cdot 10^{-3}$
	2	$10,04 \cdot 10^{-3}$
DZ 4 (60 ml Lewatit)	1	$8,34 \cdot 10^{-3}$
	2	$8,29 \cdot 10^{-3}$
DZ 5 (80 ml Lewatit)	1	$11,32 \cdot 10^{-3}$
	2	$10,64 \cdot 10^{-3}$
	Mittelwert	$9,50 \cdot 10^{-3}$ ( $\pm 12\%$ )

Es bestätigt sich, dass die Feststoffmenge keinen signifikanten Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante hat. Als mittlerer Wert ergibt sich  $k_6 = 9,50 \cdot 10^{-3} \text{ [1/s]}$ .

Um die Aussagekraft des durch die numerische Anpassung ermittelten Wertes zu überprüfen, wird eine Sensitivitätsanalyse bezüglich der Geschwindigkeitskonstanten  $k_6$  durchgeführt. In Abbildung 8-8 sind dazu die gemessenen sowie die mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten berechneten Druckverläufe aufgetragen.

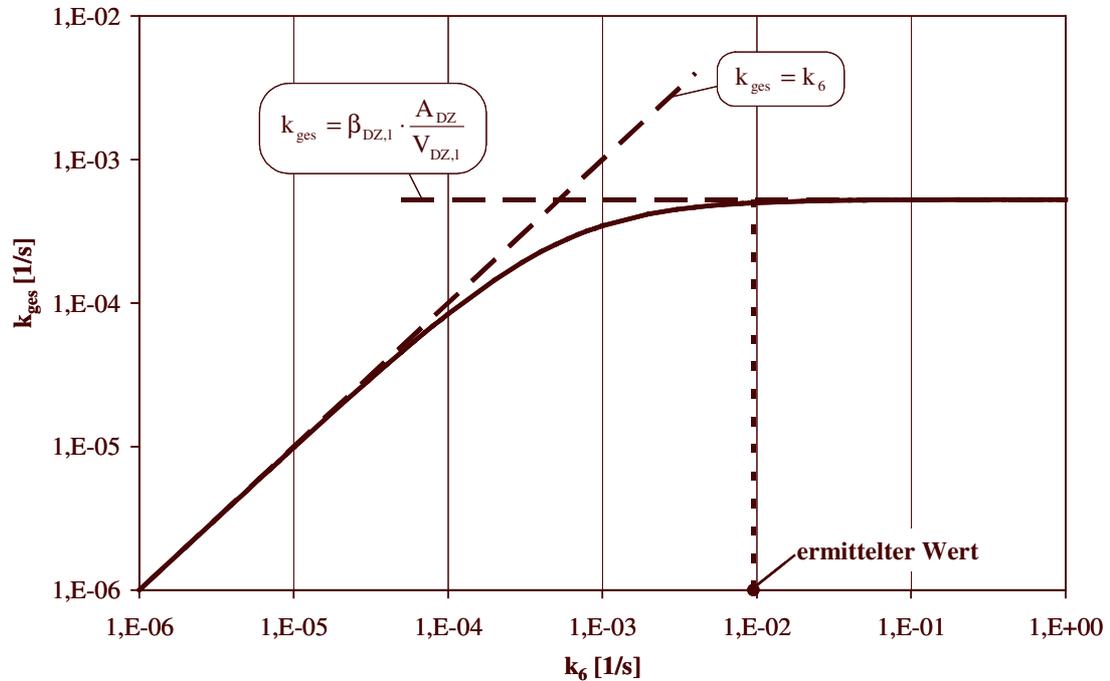


**Abbildung 8-8** Sensitivitätsanalyse bezüglich der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von CO<sub>2</sub> mit suspendierten Partikeln in der Flüssigkeitskernphase

Der mit einem Wert von  $k_6 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ [1/s]}$  berechnete Druckverlauf gibt die gemessenen Kurven zwar am besten wieder, die mit größeren Geschwindigkeitskonstanten berechneten Druckverläufe unterscheiden sich von diesem jedoch nicht signifikant. Der Unterschied zwischen den berechneten Druckverläufen mit  $k_6 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ [1/s]}$  und  $k_6 = 1 \cdot 10^{-1} \text{ [1/s]}$  ist geringer als die Streuung der Messwerte und zwischen den berechneten Druckverläufen mit  $k_6 = 1 \cdot 10^{-1} \text{ [1/s]}$  bzw.  $k_6 = 1 \text{ [1/s]}$  ist kein Unterschied erkennbar. Entsprechend Kapitel 2.1.1 addieren sich bei einem gas-flüssig Stoffübergang mit Reaktion in der Kernphase die charakteristischen Widerstände reziprok, d.h. der charakteristische Parameter zur Beschreibung der Gesamtabsorptionskinetik  $k_{\text{ges}}$  ergibt sich aus:

$$k_{\text{ges}} = \frac{1}{\frac{V_{\text{DZ},1}}{\beta_{\text{DZ},1} \cdot A_{\text{DZ}}} + \frac{1}{k_6}} \quad (8-30)$$

Die Auftragung von  $k_{\text{ges}}$  über  $k_6$  in Abbildung 8-9 zeigt, dass für die ermittelte Geschwindigkeitskonstante sich eine Gesamtabsorptionskinetik  $k_{\text{ges}}$  ergibt, die sich bereits in dem Bereich befindet, der vom Stofftransportwiderstand dominiert wird.

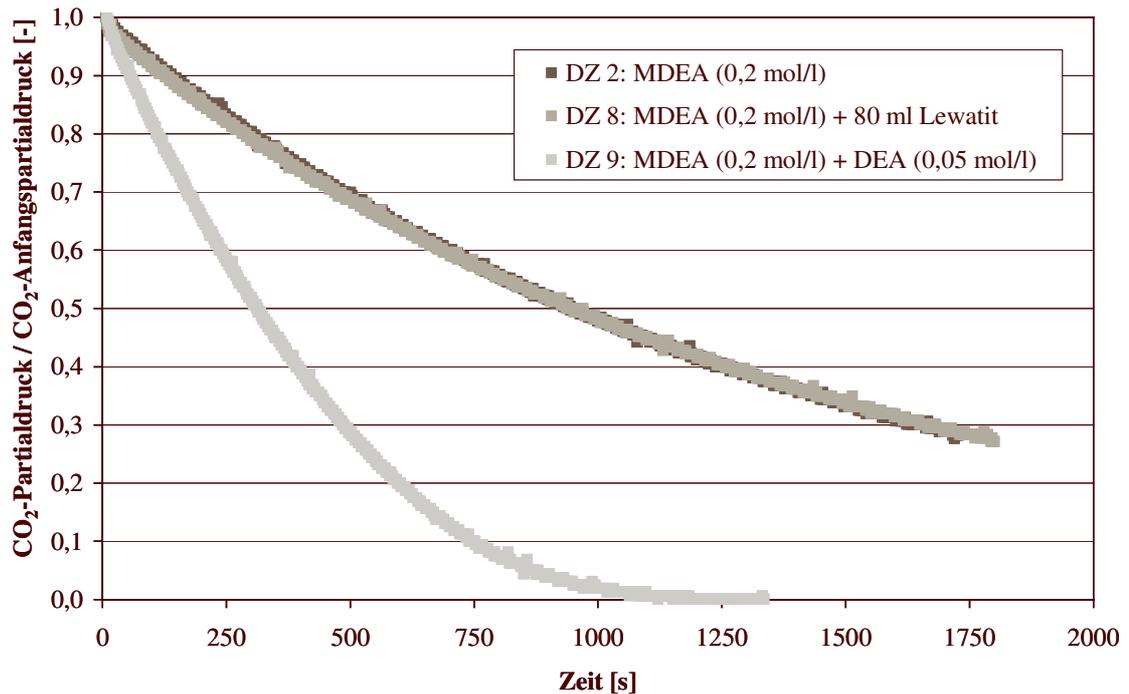


**Abbildung 8-9** Gesamtabsorptionskinetik bei einem gas-flüssig Stoffübergang mit Reaktion in der Kernphase

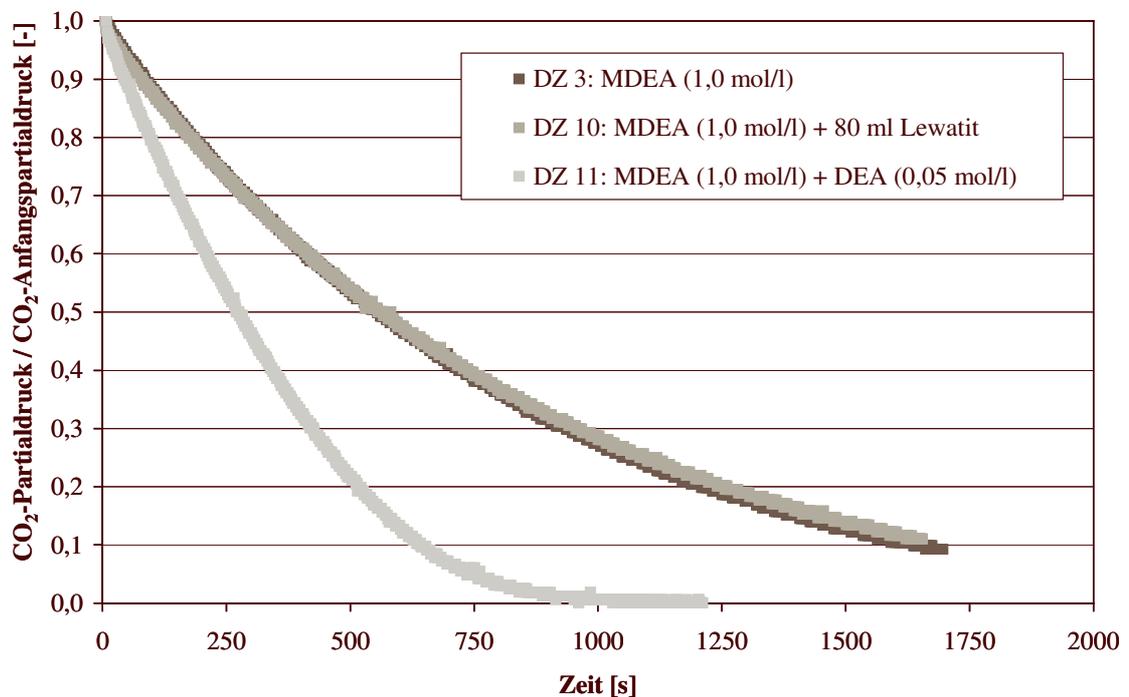
Eine genaue Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_6$  ist für diesen Bereich nicht möglich, da die Absorptionsraten, d.h. die gemessenen Druckverläufe, nicht mehr sensitiv bezüglich der Geschwindigkeit der Reaktion in der Flüssigkeitskernphase sind. Die durch die numerische Anpassung ermittelte Geschwindigkeitskonstante entspricht von daher vermutlich nicht dem tatsächlichen Wert der Geschwindigkeitskonstante für Reaktion von CO<sub>2</sub> mit den immobilisierten primären Aminen. Als Ergebnis der Untersuchung lässt sich festhalten, dass die Bindung von CO<sub>2</sub> durch die suspendierten Ionenaustauscherkugeln so schnell ist ( $k_6 \geq 1 \cdot 10^{-2}$  [1/s]), dass die Absorption letztlich durch den gas-flüssig Stofftransport limitiert ist. Dies erklärt auch, warum die Menge an suspendierten immobilisierten primären Aminen keinen Einfluss auf die gemessenen Druckverläufe hat.

#### 8.4.4 Vergleich der Messungen mit aktivierten MDEA-Lösungen

In Abbildung 8-10 sind die gemessenen Druckverläufe der Absorption mit aktivierten 0,2 mol/l MDEA-Lösungen der Versuchsreihen DZ 8 und DZ 9 sowie zum Vergleich der Druckverlauf der Absorption von CO<sub>2</sub> mit einer reinen 0,2 mol/l MDEA-Lösung aufgetragen.



**Abbildung 8-10** Vergleich des Absorptionsverhaltens von CO<sub>2</sub> mit einer wässrigen MDEA-Lösung und aktivierten MDEA-Lösungen bei ein Konzentration von 0,2 mol/l MDEA



**Abbildung 8-11** Vergleich des Absorptionsverhaltens von CO<sub>2</sub> mit einer wässrigen MDEA-Lösung und aktivierten MDEA-Lösungen bei ein Konzentration von 1,0 mol/l MDEA

Man erkennt, dass durch Zugabe eines flüssigen Aktivators (0,05 mol/l MEA) sich die Absorptionsrate gegenüber der reinen MDEA-Lösung deutlich steigern lässt, eine Zugabe von immobilisierten Aktivatoren in Form der Ionenaustauscherkugeln „Lewatit® VP OC 1065“

hingegen keine signifikante Veränderung des Druckverlaufs bewirkt. Das gleiche Ergebnis erhält man für die in Abbildung 8-11 dargestellten Versuche mit einer 1,0 mol/l MDEA-Lösung (DZ 3, DZ 10 und DZ 11).

Die Ergebnisse der Versuche können angesichts der in Kapitel 8.4.2 und 8.4.3 gewonnenen Erkenntnisse jedoch nicht verwundern. Bei der Absorption von CO<sub>2</sub> mit flüssigen Aminen in der Doppelrührzelle ist die Reaktion im Film entscheidend, die durch Zugabe flüssiger primärer Amine aufgrund der schnellen Reaktion von CO<sub>2</sub> mit dieser Aminspezies (s. Kapitel 3.2.1) deutlich gesteigert werden kann. Da die immobilisierten primären Amine aufgrund der Größe der suspendierten Ionenaustauscherkugeln nicht im Flüssigkeitsfilm mit dem gelösten CO<sub>2</sub> reagieren, können sie die Absorptionsrate auch nicht positiv beeinflussen.

## 8.5 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Im Rahmen der Untersuchungen in der Doppelrührzelle konnte für die Reaktion von CO<sub>2</sub> mit MDEA entsprechend Gleichung (8-12) eine Geschwindigkeitskonstante ermittelt werden, die mit den Literaturwerten gut übereinstimmt. Der bei einer Temperatur von 30 °C gemessene Wert beträgt  $k_5 = 6,49 \cdot 10^{-3} \text{ [m}^3 \text{ / (mol} \cdot \text{s)]}$ . Simulationsrechnungen zeigen, dass das CO<sub>2</sub> bei der Absorption bei einer 0,2 mol/l MDEA-Lösung zum Großteil bzw. bei einer 1,0 mol/l MDEA-Lösung bereits vollständig im Flüssigkeitsfilm abreagiert.

Die Kinetik der Reaktion von CO<sub>2</sub> mit immobilisierten primären Aminen in Form der suspendierten Ionenaustauscherkugeln „Lewatit<sup>®</sup> VP OC 1065“ kann mit Hilfe der Doppelrührzelle nicht genau quantifiziert werden. Die Bindung des CO<sub>2</sub> durch die immobilisierten primären Amine findet vermutlich aufgrund der Größe der suspendierten Ionenaustauscherkugeln nur in der Flüssigkeitskernphase statt. Als unteren Grenzwert erhält für die Geschwindigkeitskonstante entsprechend Gleichung (8-28) einen Wert von  $k_6 \geq 1 \cdot 10^{-2} \text{ [1/s]}$ . Der gas-flüssig Stoffübergang ist in diesem Fall der geschwindigkeitslimitierende Schritt und verhindert eine exaktere Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten.

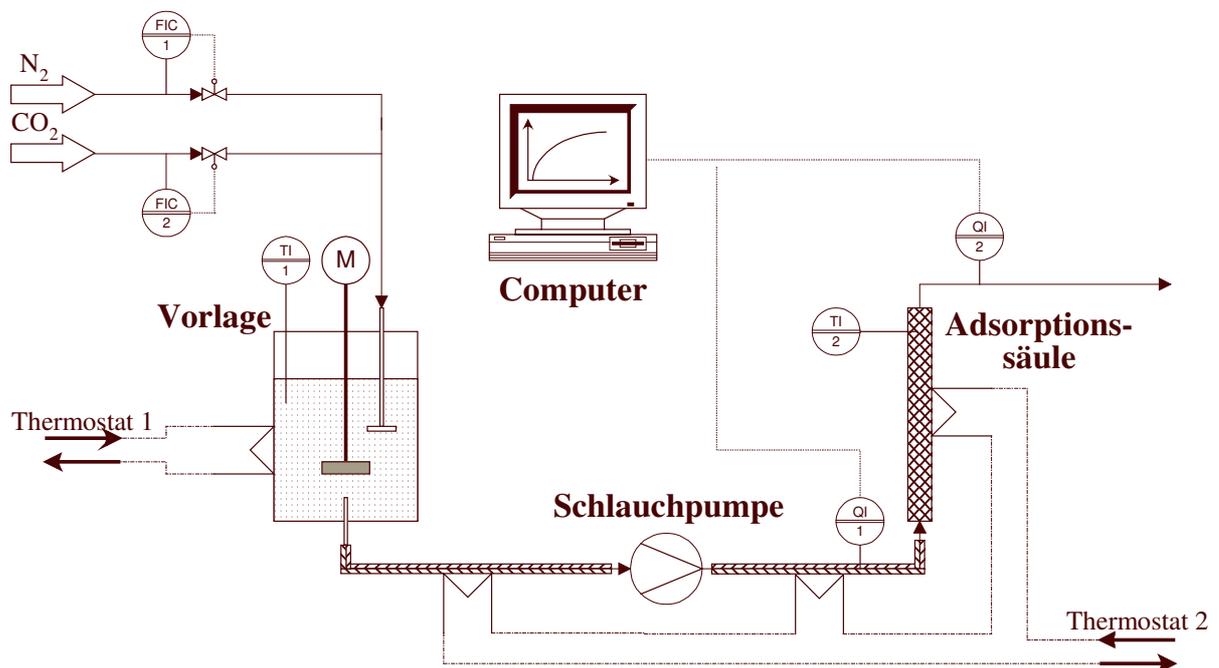
Im Gegensatz zu den Versuchen in der begasten Rührzelle kann keine Beschleunigung der Absorption von CO<sub>2</sub> mit einer wässrigen MDEA-Lösung durch die suspendierten Amine erzielt werden, da auch hier der Stofftransport durch den Film, bzw. die Tatsache, dass das CO<sub>2</sub> bereits im Film mit den flüssigen Aminen fast vollständig abreagiert, die Reaktion von CO<sub>2</sub> mit den immobilisierten primären Aminen in der Flüssigkeitskernphase verhindert.

## 9. CO<sub>2</sub> - Adsorption aus der Flüssigphase

### 9.1 Ziel der Untersuchungen

Zur Beschreibung des Absorptionsprozesses von CO<sub>2</sub> unter Verwendung immobilisierter Amine entsprechend Kapitel 4 ist es wichtig, die Geschwindigkeit der Bindung des gelösten CO<sub>2</sub> an die immobilisierten primären Amine zu quantifizieren. Bei den Versuche mit immobilisierten primären Aminen in Form der suspendierten Ionenaustauscherpartikel „Lewatit® VP OC 1065“ in der Doppelrührzelle (s. Kapitel 8) konnte aufgrund einer Stofftransportlimitierung beim Übergang von CO<sub>2</sub> aus der Gas- in die Flüssigphase lediglich ein unterer Grenzwert ermittelt werden, der jedoch als Quantifizierung unzureichend ist. Aus diesem Grund soll die Geschwindigkeit der Bindung von gelöstem CO<sub>2</sub> durch immobilisierte primäre Amine nochmals durch Versuche mit einer gepackten Säule quantifiziert werden. Um eine mögliche Limitierung durch den gas-flüssig Stoffübergang zu umgehen, wird eine reine Flüssigphasenadsorption durchgeführt, bei der die verwendeten wässrigen Lösungen zuvor separat mit CO<sub>2</sub> versetzt werden.

### 9.2 Versuchsaufbau



**Abbildung 9-1** Versuchsaufbau für die Bestimmung der Adsorptionskinetik von gelöstem CO<sub>2</sub> in einer gepackten Säule

Zur Bestimmung der Adsorptionsgeschwindigkeit von in Wasser gelöstem CO<sub>2</sub> durch den Ionenaustauscher „Lewatit VP OC 1065“ werden 17,0 g regenerierte Ionenaustauscherkugeln in eine zylindrische Glassäule gepackt, die einen Durchmesser von 2 cm und eine Länge von 10 cm hat. Die CO<sub>2</sub>-Lösung wird in der Vorlage hergestellt (s. Abbildung 9-1), indem das Wasser unter Rühren mit einem CO<sub>2</sub>-haltigen Gasstrom begast wird. Es ist dabei mit Hilfe der

beiden Ventile FIC 1 und FIC 2 möglich, durch Variation des Stickstoffanteils verschiedene CO<sub>2</sub> Konzentrationen der Lösung einzustellen.

Die Adsorptionsgeschwindigkeit soll entsprechend Kapitel 2.2.4 durch Auswertung von Durchbruchkurven ermittelt werden. Vor Beginn einer Messung sind die Zuleitung und die Säule mit reinem Wasser gefüllt. Die Aufgabe des KonzentrationsSprungs erfolgt, indem ab Start der Messung die CO<sub>2</sub>-haltige Lösung mittels der Schlauchpumpe in die Säule gefördert wird. Die zeitliche Änderung der Austrittskonzentration am Säulenausgang wird mit dem Leitfähigkeitsmessgerät QI 2 gemessen. Da damit zu rechnen ist, dass es durch die Pumpe und die Schlauchleitungen bereits zu einem Abflachen des Stufensignals in der Zulaufstrecke kommt, wird bei den ersten Versuchen (s. Kapitel 9.3) zunächst durch das Leitfähigkeitsmessgerät QI 1 das Eingangssignal erfasst. Die Leitfähigkeitsmessgeräte sind an einen Computer angeschlossen, mit dem deren Signale in Konzentrationsverläufe umgerechnet werden können.

Die Vorlage wird über einen Doppelmantel mit Hilfe des Thermostaten 1 temperiert. Die gepackte Säule sowie die Schlauchleitungen werden durch einen zweiten Thermostaten temperiert, wobei - um ein Ausgasen des gelösten CO<sub>2</sub> aus der Lösung in der Zuleitung und der Säule zu verhindern - die Temperatur des zweiten Thermostaten 5 °C unterhalb der Temperatur des ersten Thermostaten liegt.

### 9.3 Versuchsprogramm

Die Bestimmung der Parameter zur Beschreibung der Adsorptionskinetik von gelöstem CO<sub>2</sub> durch immobilisierte primäre Amine soll durch eine numerische Modellanpassung unter Verwendung des dynamischen Simulationsprogramms „Aspen Custom Modeler“ (ACM) erfolgen. Da aufgrund von Mischungseffekten in den Schläuchen und der Pumpe nicht mehr von einem idealen Konzentrationsprung am Eingang ausgegangen werden kann, wird wie in Kapitel 2.2.4 erläutert, ein mehrparametrisches Modell zur Beschreibung der Zulaufstrecke verwendet.

Um die zur Beschreibung der Zulaufstrecke benötigten Parameter zu ermitteln, werden bei verschiedenen Volumenströmen in den Versuchen AF 1 und AF 2 (s. Tabelle 9-1) zunächst die Durchbruchkurven eines inerten Markers (NaCl) am Säuleneingang gemessen. Anschließend werden in den Versuchen AF 3 bis AF 6 für verschiedene Flüssigkeitsvolumenströme die Durchbruchkurven des inerten Markers am Säulenausgang bestimmt, um die Parameter zur mathematischen Beschreibung der gepackten Säule zu ermitteln.

Die Adsorption von CO<sub>2</sub> wird zunächst bei einer Vorlagentemperatur von 20 °C und einer Säulentemperatur von 15 °C untersucht. Um eine Adsorptionsisotherme bestimmen zu können, wird in den Versuchen AF 7 bis AF 9 der CO<sub>2</sub>-Gehalt der Flüssigkeit in der Vorlage durchströmenden Gases variiert. Da die Flüssigphasenkonzentration entsprechend dem Henryschen Gesetzes (s. Kapitel 2.1.1) proportional zum Gasphasenpartialdruck ist, werden dadurch verschiedene CO<sub>2</sub>-Gehalte der Lösung eingestellt. Nach einer Bestimmung der Adsorptionsisotherme sollen die Versuche auch bezüglich der Adsorptionskinetik ausgewertet

werden. Die Versuche AF 10 und AF 11, bei denen die Lösung in der Vorlage mit einem reinen CO<sub>2</sub>-Strom begast wird, dienen zur Untersuchung des Einflusses des Volumenstroms auf die Adsorptionskinetik.

**Tabelle 9-1** Spezifikationen der Versuche zur Bestimmung der Adsorptionskinetik von gelöstem CO<sub>2</sub>

Versuch	Volumenstrom [ml/min]	Spezifikation der Lösung	Temperatur Vorlage [°C]	Temperatur Säule [°C]
AF 1	16	NaCl (0,5 mol/l)	20	15
AF 2	18	NaCl (0,5 mol/l)	20	15
AF 3	8	NaCl (0,5 mol/l)	20	15
AF 4	12	NaCl (0,5 mol/l)	20	15
AF 5	16	NaCl (0,5 mol/l)	20	15
AF 6	20	NaCl (0,5 mol/l)	20	15
AF 7	12	Begast mit CO <sub>2</sub> (100%)	20	15
AF 8	12	Begast mit CO <sub>2</sub> (70%) und N <sub>2</sub> (30%)	20	15
AF 9	12	Begast mit CO <sub>2</sub> (50%) und N <sub>2</sub> (50%)	20	15
AF 10	8	Begast mit CO <sub>2</sub> (100%)	20	15
AF 11	16	Begast mit CO <sub>2</sub> (100%)	20	15
AF 12	12	Begast mit CO <sub>2</sub> (100%)	30	25
AF 13	12	Begast mit CO <sub>2</sub> (70%) und N <sub>2</sub> (30%)	30	25
AF 14	12	Begast mit CO <sub>2</sub> (50%) und N <sub>2</sub> (50%)	30	25

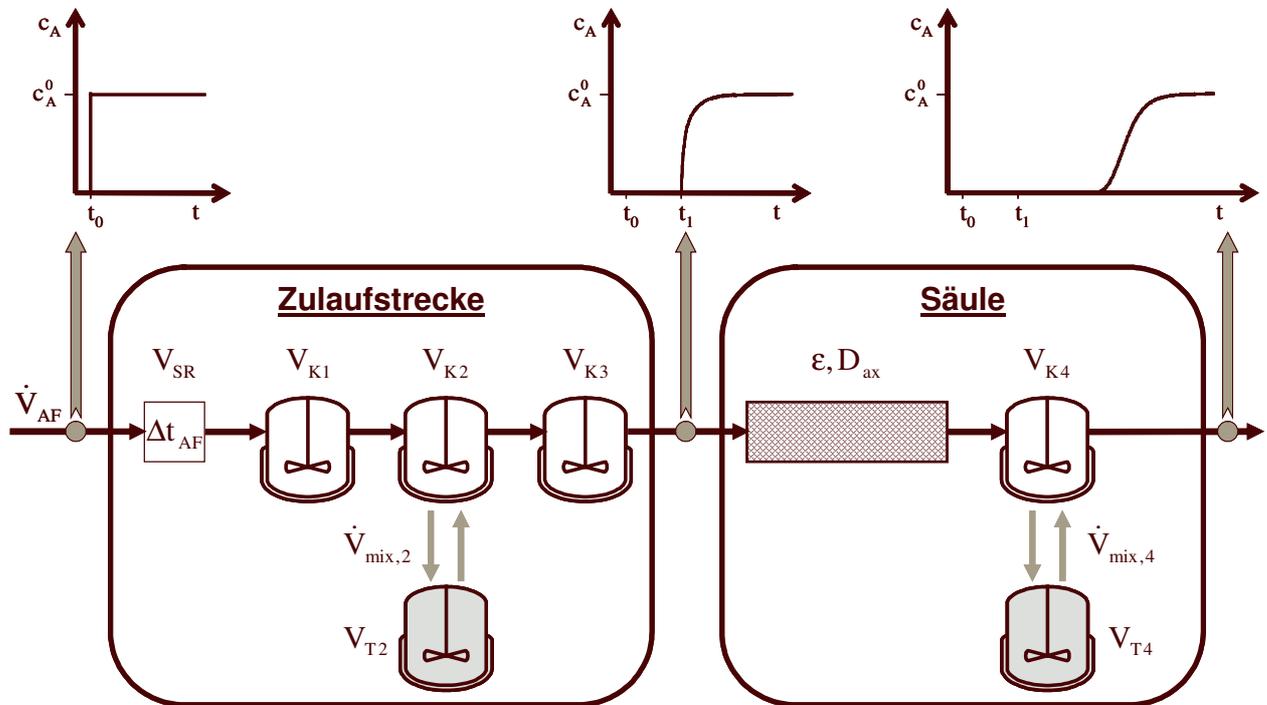
Anhand der Versuche AF 12 bis AF 14, die wiederum mit verschiedenen Flüssigphasenkonzentrationen durchgeführt werden, soll für eine Temperatur von 25°C die Adsorptionsisotherme sowie die Adsorptionskinetik ermittelt werden. Die Temperatur der Flüssigkeitsvorlage beträgt bei diesen Versuchen 30 °C.

## 9.4 Mathematische Modellierung der Versuchsanlage

### 9.4.1 Modellierung der Zulaufstrecke

Die Zulaufstrecke wird durch die Kombination von einem idealen Strömungsrohr, charakterisiert durch das Volumen  $V_{SR}$ , und einer Kaskade von drei idealen Rührkesseln, charakterisiert

siert durch die Volumina  $V_{K1}$ ,  $V_{K2}$ ,  $V_{K3}$ , beschrieben (s. Abbildung 9-2). Der mittlere Rührkessel hat zusätzlich ein Totvolumen  $V_{T2}$ , wobei der interne Zirkulationsstrom zwischen dem Rührkesselvolumen  $V_{K2}$  und dem Totvolumen durch den Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{mix},2}$  gegeben ist.



**Abbildung 9-2** Schematische Darstellung des mathematischen Modells zur Beschreibung der Versuchsanlage

Das ideale Strömungsrohr wird bei der Implementierung in ACM als Totzeitglied modelliert. Die Totzeit  $\Delta t_{\text{AF}}$ , d.h. die Verzögerungszeit mit der das Eingangssignal in den ersten Rührkessel gegeben wird, ergibt sich aus dem Rohrvolumen  $V_{\text{SR}}$  und dem jeweiligen Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{AF}}$  des Versuchs:

$$\Delta t_{\text{AF}} = \frac{V_{\text{SR}}}{\dot{V}_{\text{AF}}} \quad (9-1)$$

Die mathematische Bilanzierung des ersten Rührkessels hinsichtlich der zeitlichen Änderung der Konzentration an gelöstem CO<sub>2</sub> lautet:

$$V_{K1} \cdot \frac{\partial c_{K1,\text{CO}_2}}{\partial t} = \dot{V}_{\text{AF}} \cdot (c_{K1,\text{CO}_2}^{\text{ein}} - c_{K1,\text{CO}_2}^{\text{aus}}) \quad (9-2)$$

Für den zweiten Rührkessel mit dem Totvolumen  $V_{T2}$  ergeben sich zur Beschreibung der zeitlichen Konzentrationsänderung im Rührkesselvolumen bzw. Totvolumen die zwei gekoppelten Differentialgleichungen

$$V_{K2} \cdot \frac{\partial c_{K2,CO_2}}{\partial t} = \dot{V}_{AF} \cdot (c_{K2,CO_2}^{ein} - c_{K2,CO_2}^{aus}) - \dot{V}_{mix,2} \cdot (c_{K2,CO_2}^{aus} - c_{T2,CO_2}^{aus}) \quad (9-3)$$

$$V_{T2} \cdot \frac{\partial c_{T2,CO_2}}{\partial t} = \dot{V}_{mix,2} \cdot (c_{K2,CO_2}^{aus} - c_{T2,CO_2}^{aus}) \quad (9-4)$$

Der interne Zirkulationsstrom  $\dot{V}_{mix,2}$  wird dabei aus dem jeweiligen Volumenstrom  $\dot{V}_{AF}$  und dem Zirkulationsfaktor  $Y_{mix,2}$  berechnet:

$$\dot{V}_{mix,2} = Y_{mix,2} \cdot \dot{V}_{AF} \quad (9-5)$$

Die Komponentenbilanz für den dritten Rührkessel lautet analog zur Bilanz des ersten Rührkessels entsprechend Gleichung (9-2):

$$V_{K3} \cdot \frac{\partial c_{K3,CO_2}}{\partial t} = \dot{V}_{AF} \cdot (c_{K3,CO_2}^{ein} - c_{K3,CO_2}^{aus}) \quad (9-6)$$

Das Volumen des idealen Strömungsrohres, die Volumina der Rührkessel, das Totvolumen sowie der Zirkulationsfaktor sind nun die Parameter, die durch eine numerische Anpassung der gemessenen Durchbruchkurven bestimmt werden sollen.

#### 9.4.2 Modellierung der gepackten Säule

Die gepackte Säule lässt sich durch ein eindimensionales, zweiphasiges Dispersionsmodell beschreiben [Baer92]. Die Stoffbilanz für die Flüssigphase lautet unter der Annahme, dass die Adsorptionskinetik durch ein homogenes Modell entsprechend Kapitel 2.2.3 beschrieben werden kann:

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial c_{CO_2}}{\partial t} = - \frac{\dot{V}_{AF}}{A_{Säule}} \cdot \frac{\partial c_{CO_2}}{\partial x} + \varepsilon \cdot D_{ax} \frac{\partial^2 c_{CO_2}}{\partial x^2} - \beta_{eff,ad} \cdot a_{Packung} \cdot \rho_P \cdot (q_{CO_2}^{GI} - q_{CO_2}) \quad (9-7)$$

Die Gesamtporosität  $\varepsilon$ , der axiale Dispersionskoeffizient  $D_{ax}$  sowie der effektive Stofftransportkoeffizient  $\beta_{eff,ad}$  bei der Adsorption (die effektive Adsorptionskinetik) sollen durch die Durchbruchversuche angepasst werden.

Der Querschnitt der Säule  $A_{Säule}$  berechnet sich aus deren Durchmesser zu:

$$A_{Säule} = \frac{\pi}{4} \cdot (0,02 \text{ m})^2 = \underline{\underline{3,142 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2}} \quad (9-8)$$

Die spezifische Packungsoberfläche  $a_{Packung}$  ergibt sich aus der externen Porosität  $\varepsilon_{ext}$  und der spezifischen Partikeloberfläche des kugelförmigen Ionenaustauschers:

$$a_{Packung} = (1 - \varepsilon_{ext}) \cdot a_{Partikel} \quad (9-9)$$

Rechnet man mit einem mittleren Durchmesser der Ionenaustauscherkugeln von  $d_p = 0,75 \text{ mm}$ , so erhält man für die spezifische Partikeloberfläche:

$$a_{\text{Partikel}} = \frac{6}{d_p} = \underline{\underline{8000 \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}}} \quad (9-10)$$

Die externe Porosität lässt sich aus der Schüttdichte  $\rho_s$  und der Partikeldichte  $\rho_p$  (s. Tabelle 4-1) berechnen:

$$\varepsilon_{\text{ext}} = 1 - \frac{\rho_s}{\rho_p} = 1 - \frac{540 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{1092 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = \underline{\underline{0,505}} \quad (9-11)$$

Mit diesen Werten ergibt sich schließlich eine spezifische Packungsoberfläche von

$$a_{\text{Packung}} = \underline{\underline{3956 \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}}}.$$

Aus der Stoffbilanz für das Adsorbens erhält man entsprechend Gleichung (2-48) den Ausdruck für die zeitlich veränderliche CO<sub>2</sub>-Beladung:

$$\frac{\partial q_{\text{CO}_2}}{\partial t} = \beta_{\text{eff}} \cdot a_{\text{Packung}} \cdot (q_{\text{CO}_2}^{\text{Gl}} - q_{\text{CO}_2}) \quad (9-12)$$

mit

$$q_{\text{CO}_2}^{\text{Gl}} = q_{\text{mon},1} \cdot \frac{b_1 \cdot c_{\text{CO}_2}}{1 + b_1 \cdot c_{\text{CO}_2}} \quad (9-13)$$

Das Adsorptionsgleichgewicht wird durch eine Langmuir-Isotherme beschrieben, deren Parameter  $q_{\text{mon},1}$  und  $b_1$  durch Auswertung der in Kapitel 9.3 erläuterten Versuche bestimmt werden sollen.

Zur Beschreibung der Ein- und Auslaufteffekte wird der Säule noch ein Rührkessel mit dem Volumen  $V_{K4}$  und einem Totvolumen  $V_{T4}$  angehängt. Die Bilanzgleichungen für diesen Rührkessel und das Totvolumen lauten entsprechend der Gleichungen (9-3) und (9-4):

$$V_{K4} \cdot \frac{\partial c_{K4,\text{CO}_2}}{\partial t} = \dot{V}_{\text{AF}} \cdot (c_{K4,\text{CO}_2}^{\text{ein}} - c_{K4,\text{CO}_2}^{\text{aus}}) - \dot{V}_{\text{mix},2} \cdot (c_{K4,\text{CO}_2}^{\text{aus}} - c_{T4,\text{CO}_2}^{\text{aus}}) \quad (9-14)$$

$$V_{T4} \cdot \frac{\partial c_{T4,\text{CO}_2}}{\partial t} = \dot{V}_{\text{mix},4} \cdot (c_{K4,\text{CO}_2}^{\text{aus}} - c_{T4,\text{CO}_2}^{\text{aus}}) \quad (9-15)$$

mit

$$\dot{V}_{\text{mix},4} = Y_{\text{mix},4} \cdot \dot{V}_{\text{AF}} \quad (9-16)$$

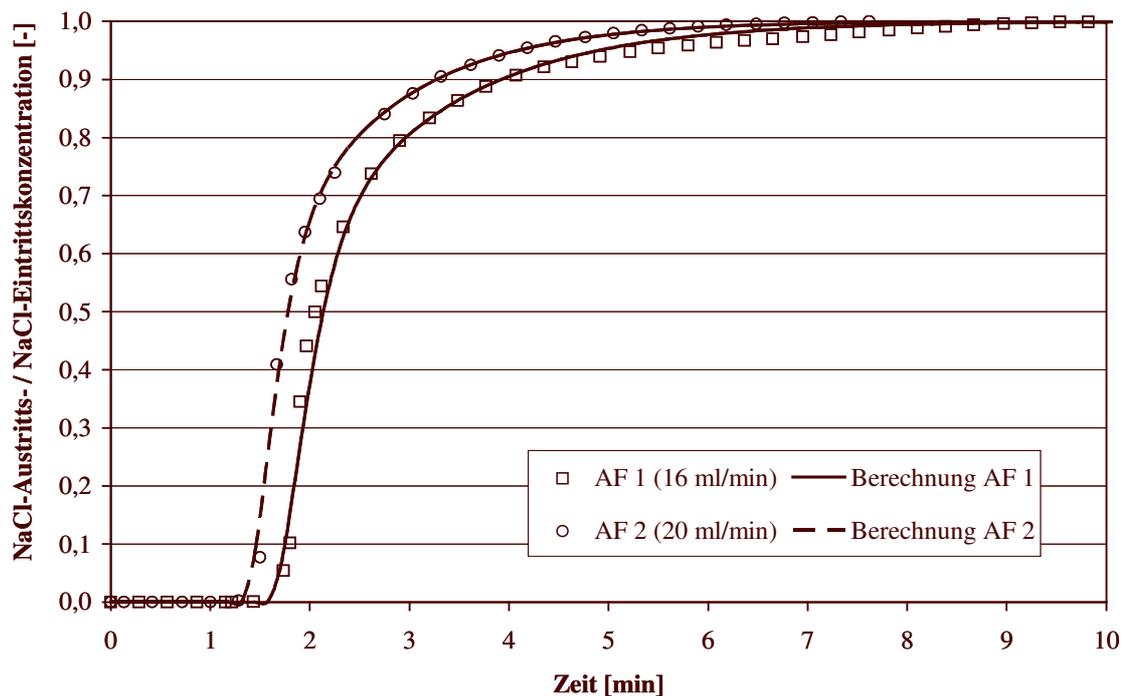
Die Volumina  $V_{K4}$  und  $V_{T4}$  sowie der Zirkulationsfaktor  $Y_{\text{mix},4}$  sollen ebenfalls anhand der Auswertung der Durchbruchkurven bestimmt werden.

## 9.5 Auswertung der Versuchsergebnisse

### 9.5.1 Bestimmung der Modellparameter zur Beschreibung des Anlagenverhaltens

Die gemessenen Durchbruchkurven des inerten Markers am Säuleneingang entsprechend der Versuche AF 1 und AF2 sind in Abbildung 9-3 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das Signal am Säuleneingang keinem idealen Konzentrationssprung entspricht, sondern aufgrund von Mischungseffekten bereits deutlich abgeflacht ist. Wie zu erwarten, ist die Durchbruchzeit für den höheren Volumenstrom kürzer.

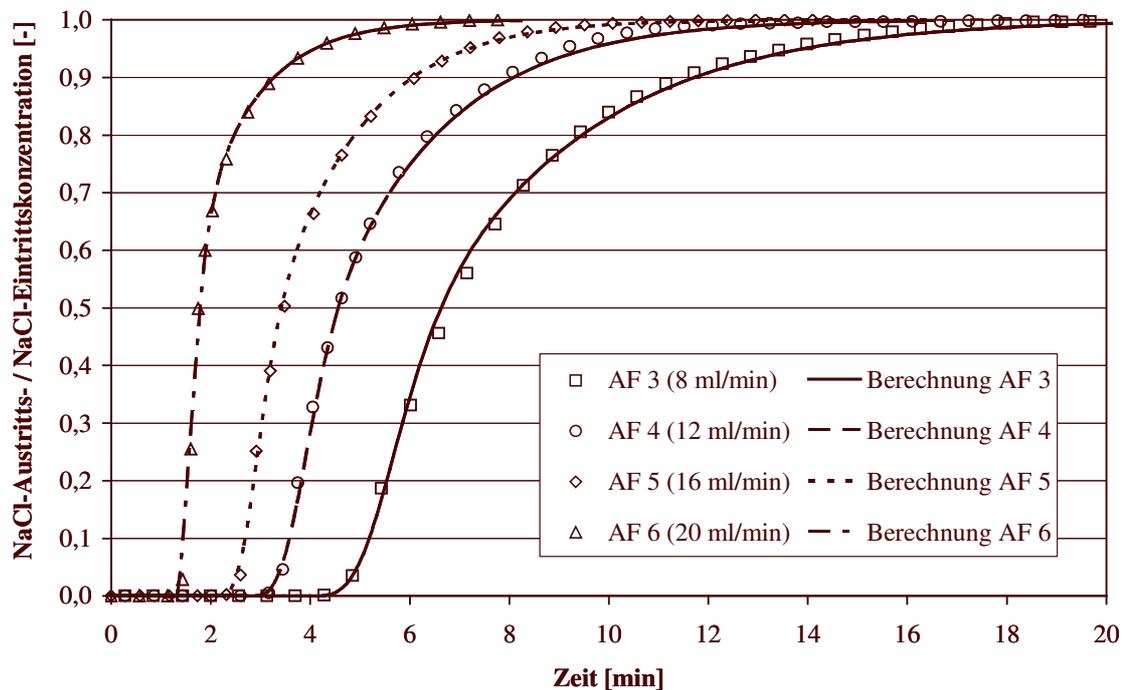
Die numerische Anpassung der Parameter zur Beschreibung der Zulaufstrecke (s. Abbildung 9-2) erfolgt mit Hilfe der Parameterschätzfunktion von ACM. Zunächst werden die Parameter für beide Versuche separat ermittelt und anschließend beide Versuche mit den gemittelten Parametern (s. Tabelle 9-2) nachgerechnet. Die mit den gemittelten Parametern berechneten Durchbruchkurven sind ebenfalls in Abbildung 9-3 aufgetragen. Die gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten zeigt, dass das in Kapitel 9.4 entwickelte mehrparametrische Modell sich zur mathematischen Beschreibung der Zulaufstrecke eignet.



**Abbildung 9-3** Durchbruchkurven des inerten Markers am Säuleneingang- Messwerte und Ergebnisse der Modellanpassung

In Abbildung 9-4 sind die Ergebnisse der Messungen AF 3 bis AF 6, d.h. die Durchbruchkurven des inerten Markers für verschiedene Volumenströme am Säulenausgang aufgetragen. Die Durchbruchzeiten nehmen umgekehrt proportional zum Volumenstrom ab, d.h. bei Verdopplung des Volumenstroms halbiert sich die Durchbruchzeit. Deutlich zu erkennen ist, dass die Kurven mit kleiner werdendem Volumenstrom zunehmend abflachen, was dadurch

zu erklären ist, dass bei kleineren Volumenströmen die Mischungseffekte einen größeren Einfluss haben.



**Abbildung 9-4** Durchbruchkurven des inerten Markers am Säulenausgang - Messwerte und Ergebnisse der Modellanpassung

Wie bei der Anpassung der Parameter zur Beschreibung der Zulaufstrecke werden auch die Parameter zur Beschreibung der gepackten Säule zunächst für jeden Versuch separat mit Hilfe der Parameterschätzfunktion von ACM bestimmt und anschließend gemittelt. Der Vergleich zwischen den gemessenen und den mit den gemittelten Parametern berechneten Durchbruchkurven in Abbildung 9-4 zeigt, dass auch die gepackte Säule sehr gut durch das mehrparametrische Modell (s. Kapitel 9.4) mathematisch beschrieben werden kann.

Die zur Beschreibung der Zulaufstrecke und der Säule bestimmten gemittelten Parameter sind in Tabelle 9-2 zusammengefasst.

Die Gesamtporosität der Säule lässt sich theoretisch auch über die externe Porosität und das vom Hersteller angegebene Porenvolumen (s. Tabelle 4-1) abschätzen. Aus dem Porenvolumen  $V_{\text{Pore}}$  und der Partikeldichte  $\rho_p$  kann man die interne Porosität berechnen:

$$\varepsilon_{\text{int}} = \rho_p \cdot V_{\text{Pore}} = 1092 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 0,27 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} = \underline{\underline{0,295}} \quad (9-17)$$

Entsprechend Kapitel 2.2.4 ergibt sich daraus für die theoretische Gesamtporosität:

$$\varepsilon^{\text{th}} = \varepsilon_{\text{ext}} + (1 - \varepsilon_{\text{ext}}) \cdot \varepsilon_{\text{int}} = 0,505 + 0,495 \cdot 0,295 = \underline{\underline{0,651}} \quad (9-18)$$

**Tabelle 9-2** Angepasste Modellparameter zur Beschreibung des Anlagenverhaltens

<b>Modellparameter Zulaufstrecke</b>	<b>Beschreibung</b>	<b>Wert</b>
$V_{SR}$	Volumen Strömungsrohr	25,67 ml
$V_{K1}$	Volumen Rührkessel K1	2,62 ml
$V_{K2}$	Volumen Rührkessel K2	4,24 ml
$V_{T2}$	Totvolumen Rührkessel K2	7,35 ml
$Y_{mix,2}$	Zirkulationsfaktor Rührkessel K2	0,498
$V_{K3}$	Volumen Rührkessel K3	2,60 ml
<b>Modellparameter Säule</b>	<b>Beschreibung</b>	<b>Wert</b>
$\epsilon$	Gesamtporosität Säule	0,614
$D_{ax}$	axiale Dispersionskoeffizient	$1,28 \cdot 10^{-6} \frac{m^2}{s}$
$V_{K4}$	Volumen Rührkessel K4	1,19 ml
$V_{T4}$	Totvolumen Rührkessel K4	6,79 ml
$Y_{mix,4}$	Zirkulationsfaktor Rührkessel K4	0,462

Die theoretische Gesamtporosität ist somit größer als die gemessene Gesamtporosität ( $\epsilon = 0,614$ ). Ursache dafür ist vermutlich, dass nicht das gesamte Porenvolumen frei zugänglich ist. Berechnet man entsprechend den Gleichungen (9-17) und (9-18) aus der gemessenen Gesamtporosität das frei zugängliche Porenvolumen, so erkennt man, dass dieses etwa 75% des angegebenen Porenvolumens entspricht:

$$V_{Pore}^{frei} = 0,202 \cdot 10^{-3} \frac{m^3}{kg} = 0,748 \cdot V_{Pore} \quad (9-19)$$

Für den axialen Dispersionskoeffizienten in gepackten Säulen finden sich in der Literatur zahlreiche empirische Korrelationen. Nach Wen & Fan [Wen75] lässt er sich gemäß des folgenden Ansatzes berechnen:

$$D_{ax} = \frac{\epsilon \cdot u \cdot d_p}{0,2 + 0,011 \cdot (\epsilon \cdot Re_p)^{0,48}} \quad (9-20)$$

Die Reynoldszahl  $Re_p$  wird berechnet aus der Lehrrohrgeschwindigkeit  $u$ , dem Partikeldurchmesser  $d_p$  und der dynamischen Viskosität  $\nu_{dyn}$ :

$$Re_p = \frac{u \cdot d_p}{\nu_{dyn}} \quad (9-21)$$

Für einen Volumenstrom von 12 ml/min ergibt sich mit  $v_{\text{dyn,H}_2\text{O}} = 1,14 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  [VDI94] eine Reynoldszahl von

$$\text{Re}_p = \frac{\dot{V}_{\text{AF}} \cdot d_p}{A \cdot v_{\text{dyn,H}_2\text{O}}} = \underline{\underline{0,419}} \quad (9-22)$$

und somit ein axialer Dispersionskoeffizient von

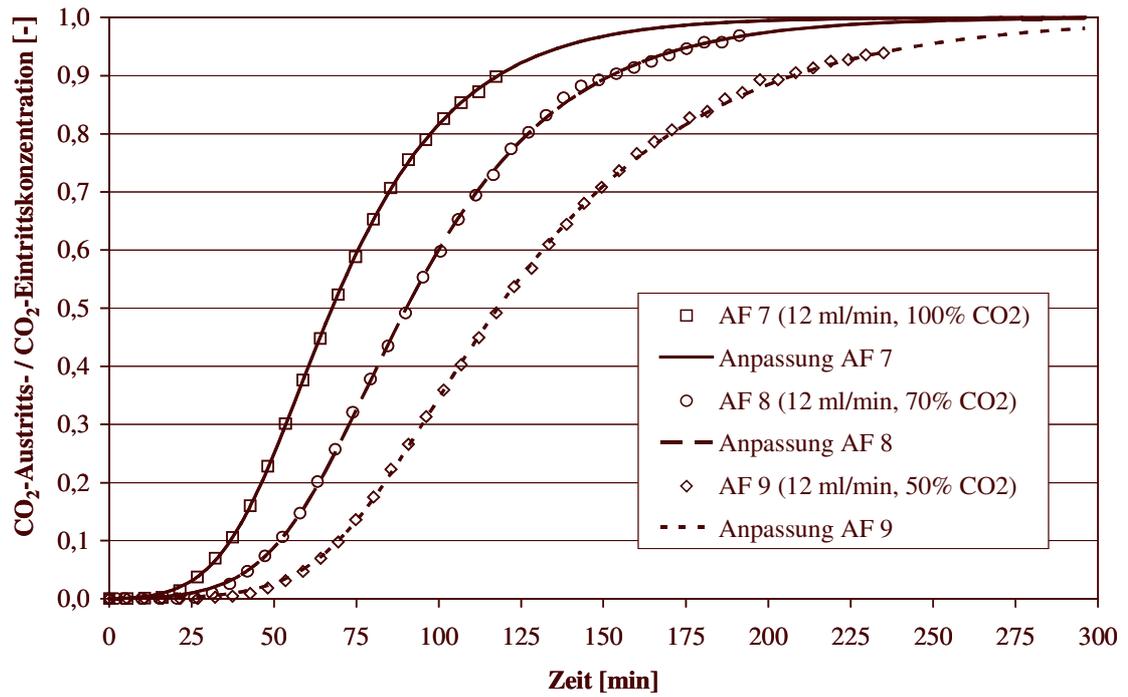
$$D_{\text{ax}} = \frac{\varepsilon \cdot \dot{V}_{\text{AF}} \cdot d_p}{A \cdot (0,2 + 0,011 \cdot (\varepsilon \cdot \text{Re}_p)^{0,48})} = \underline{\underline{1,42 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}}} \quad (9-23)$$

Der berechnete Wert liegt in derselben Größenordnung wie der durch die numerische Anpassung bestimmte. Die Anpassung hat somit einen realistischen Wert ergeben. Eine Abhängigkeit vom Volumenstrom, wie sie der Ansatz in von Wen & Fan vorsieht ( $D_{\text{ax}} \sim \dot{V}^{0,52}$ ), kann allerdings nicht bestätigt werden.

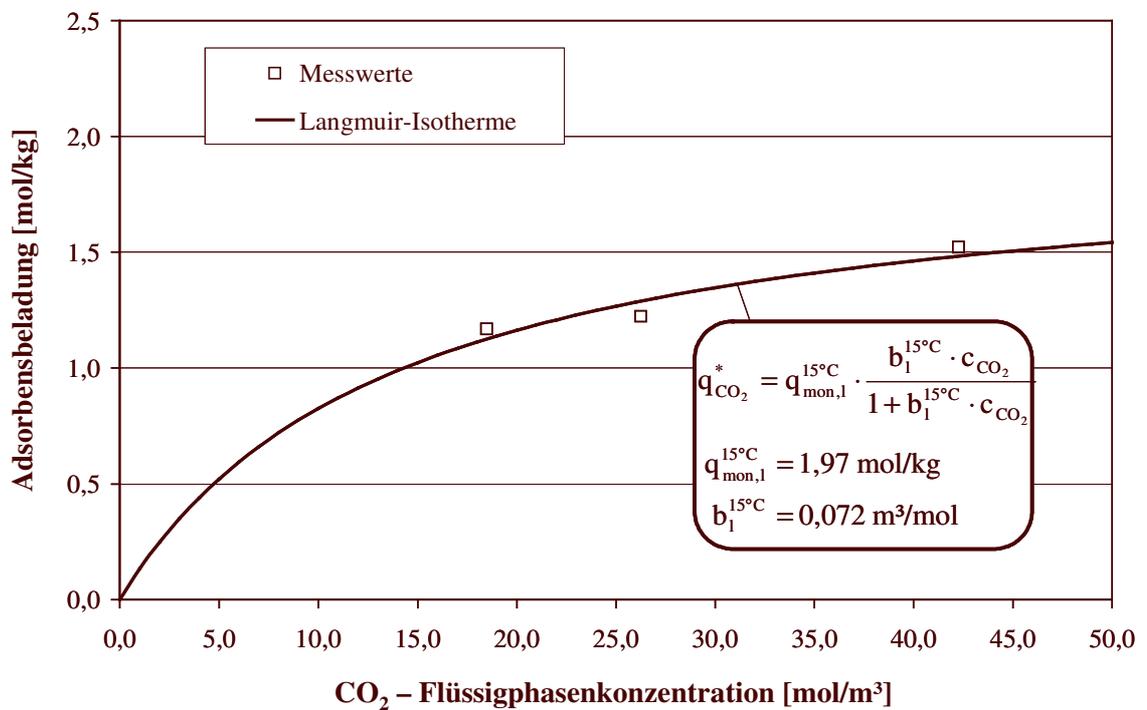
### 9.5.2 Bestimmung der Adsorptionsisothermen bei 15 °C

Die Parameter  $q_{\text{mon},l}$  und  $b_1$ , der Adsorptionsisothermen entsprechend Gleichung (9-13) sollen durch Auswertung der Durchbruchkurven der Versuche AF 7 bis AF 9 ermittelt werden. Wie in Kapitel 2.2.4 erläutert, muss dazu für die verschiedenen Eingangskonzentrationen die jeweilige Adsorbensbeladung im Gleichgewichtszustand bestimmt werden. Da das Eingangssignal kein ideales Stufensignal ist, kann die adsorbierte Menge jedoch nicht durch die integrale Massenbilanz entsprechend Gleichung (2-49) analytisch berechnet werden. Die Adsorbensbeladung im Gleichgewichtszustand wird daher für jeden Versuch separat durch eine numerische Anpassung der gemessenen Durchbruchkurven abgeschätzt. Bei der Anpassung werden dabei sowohl die Parameter zur Beschreibung des Gleichgewichts als auch die zur Beschreibung der Adsorptionskinetik (s. Kapitel 9.4.2) zur numerischen Schätzung freigegeben.

In Abbildung 9-5 sind die gemessenen Durchbruchkurven für die Versuche AF 7 bis AF 9 sowie die nach Anpassung der Modellparameter berechneten Durchbruchkurven dargestellt. Wie bei den Adsorptionsmessungen aus der Gasphase (s. Abbildung 6-3) sind auch die Durchbruchzeiten abhängig vom CO<sub>2</sub>-Stoffmengenstrom, d.h. je größer die eintretende CO<sub>2</sub>-Flüssigphasenkonzentration ist, desto früher steigt die Austrittskonzentration an. Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Kurven. Die berechneten Gleichgewichtsbeladungen und die zugehörigen CO<sub>2</sub>-Flüssigphasenkonzentrationen sind in Tabelle 9-3 zusammengefasst. Mit den drei Wertepaaren können die Parameter der Langmuir-Isotherme entsprechend Abbildung 9-6 bestimmt werden.



**Abbildung 9-5** Durchbruchkurven von gelöstem CO<sub>2</sub> zur Bestimmung der Adsorptionsisotherme (15 °C). Messwerte und Ergebnisse der Anpassung der Einzelkurven

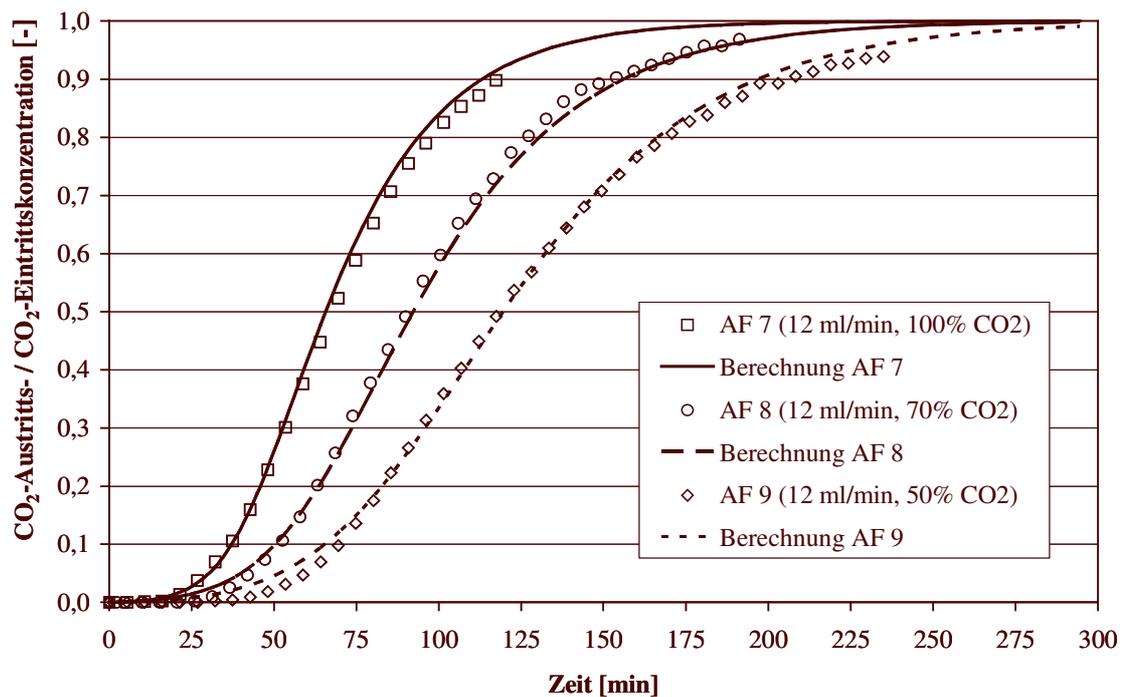


**Abbildung 9-6** Langmuir-Isotherme für die Adsorption von gelöstem CO<sub>2</sub> durch Ionenaustauscherkugeln „Lewatit® VP OC 1065“ bei 15 °C

**Tabelle 9-3** Adsorbensbeladung bei der Adsorption von gelöstem CO<sub>2</sub> (15 °C)

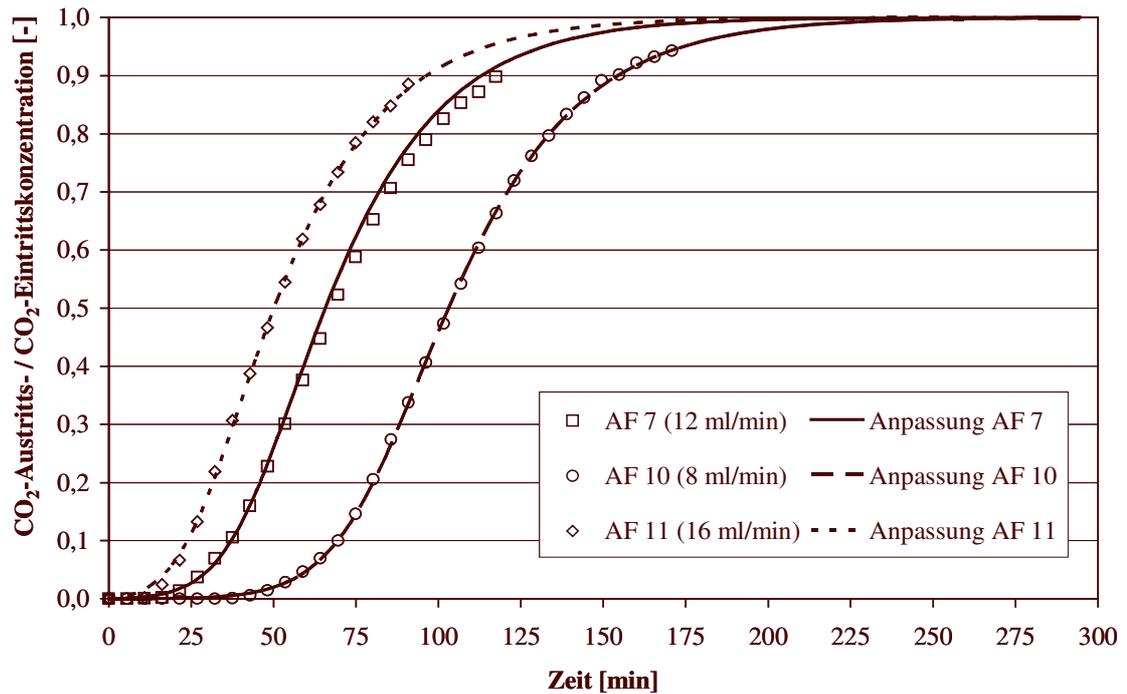
Versuchsreihe	CO <sub>2</sub> - Flüssigphasen- konzentration[mol/m <sup>3</sup> ]	Adsorbensbeladung [mol/kg]
AF 7	42,2	1,52
AF 8	26,3	1,22
AF 9	18,5	1,17

Um die Güte der ermittelten Isothermengleichung zu überprüfen, werden die Durchbruchkurven der Versuche AF 7 bis AF 9 mit den festgelegten Gleichgewichtsparametern nochmals berechnet und mit den Messergebnissen verglichen (s. Abbildung 9-7). Auch bei diesem Vergleich lässt sich eine gute Übereinstimmung der gemessen und berechneten Kurven feststellen, d.h. die ermittelte Isothermengleichung ist geeignet, das Gleichgewicht der Adsorption von gelöstem CO<sub>2</sub> durch die Ionenaustauscherkugeln „Lewatit® VP OC 1065“ bei 15 °C zu beschreiben.

**Abbildung 9-7** Durchbruchkurven von gelöstem CO<sub>2</sub>. Messwerte und Ergebnisse der Berechnung mit ermittelter Adsorptionsisotherme bei 15 °C

### 9.5.3 Bestimmung der Adsorptionskinetik bei 15 °C

Der Parameter zur Beschreibung des effektiven Stofftransports bei der Adsorption  $\beta_{\text{eff,ad}}$  soll durch Anpassung der Durchbruchkurven der Versuche AF 7, AF 10 und AF 11 bestimmt werden.



**Abbildung 9-8** Durchbruchkurven von gelöstem CO<sub>2</sub> zur Bestimmung der Adsorptionskinetik. Messwerte und Ergebnisse der Anpassung bei 15 °C

Nachdem sequenziell alle übrigen Modellparameter zur mathematischen Beschreibung ermittelt worden sind, ist  $\beta_{\text{eff,ad}}$  der einzige freie Parameter, der bei der Anpassung der drei Durchbruchkurven mit Hilfe Parameterschätzfunktion von ACM jeweils bestimmt wird. In Abbildung 9-8 sind die gemessenen Durchbruchkurven sowie die nach Anpassung von  $\beta_{\text{eff,ad}}$  berechneten Durchbruchkurven dargestellt.

**Tabelle 9-4** Effektiver Adsorptionskinetik bei der Adsorption von gelöstem CO<sub>2</sub> (15 °)

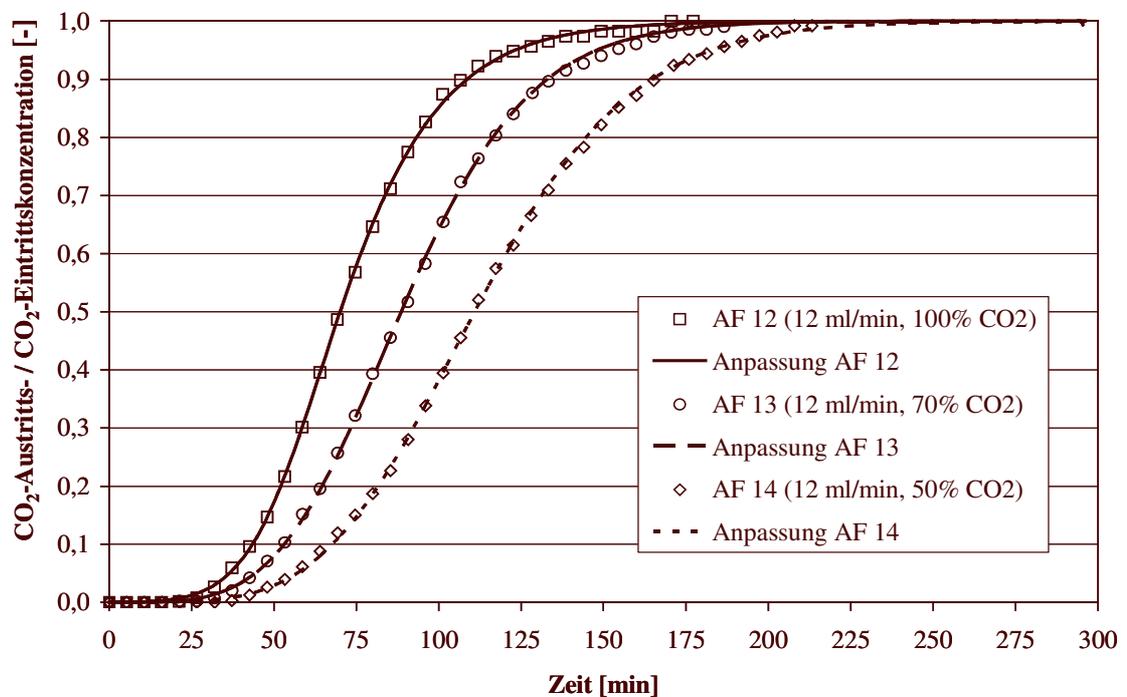
Versuchsreihe	Volumenstrom [ml/min]	effektive Adsorptionskinetik [m/s]
AF 7	12	$1,21 \cdot 10^{-7}$
AF 10	8	$1,28 \cdot 10^{-7}$
AF 11	16	$1,22 \cdot 10^{-7}$
<b>Mittelwert:</b>		$1,24 \cdot 10^{-7}$ ( $\pm 3,18 \%$ )

Die Durchbruchzeiten nehmen wiederum umgekehrt proportional zum Volumenstrom ab. Wie schon bei allen bisherigen Anpassungen, zeigt sich auch hier eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Konzentrationsverläufen.

Die ermittelten Werte für die effektive Adsorptionskinetik sind in Tabelle 9-4 zusammengefasst. Eine signifikante Abhängigkeit der effektiven Adsorptionskinetik vom Volumenstrom lässt sich für den untersuchten Bereich nicht erkennen.

### 9.5.4 Bestimmung der Adsorptionsisothermen und der Adsorptionskinetik bei 25 °C

Die Bestimmung der Modellparameter zur Beschreibung der Adsorptionsisothermen und Adsorptionskinetik bei 25 °C erfolgt durch Auswertung der Durchbruchkurven der Versuche AF 12 bis AF 13 analog zu dem in den Kapiteln 9.5.2 und 9.5.3 beschriebenen Auswertungsverfahren. Zunächst werden zur Ermittlung der Isothermenparameter für jeden Versuch durch eine numerische Anpassung die Adsorbensbeladung im Gleichgewichtszustand abgeschätzt. Freiheitsparameter sind dabei wiederum sowohl die Parameter zur Beschreibung des Gleichgewichts als auch die zur Beschreibung der Adsorptionskinetik (s. Kapitel 9.4.2). Abbildung 9-9 zeigt die gemessenen und die nach Anpassung der Modellparameter berechneten Durchbruchkurven. Man erkennt wiederum eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Kurven.

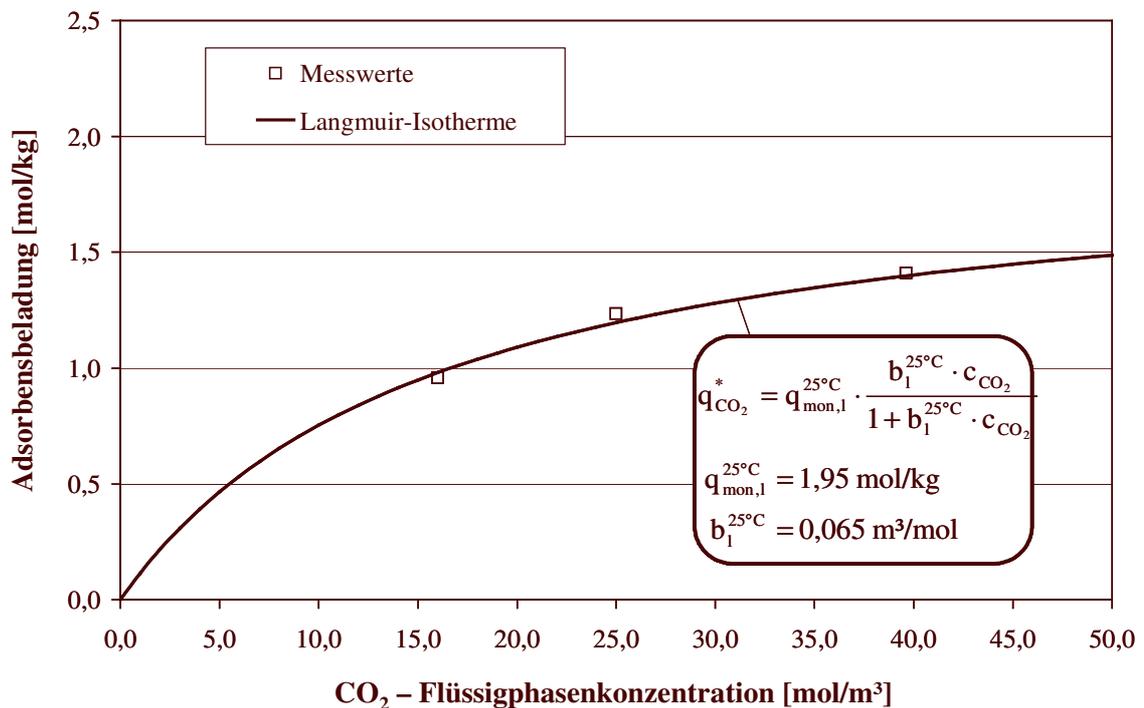


**Abbildung 9-9** Durchbruchkurven von gelöstem CO<sub>2</sub> zur Bestimmung der Adsorptionsisotherme. Messwerte und Ergebnisse der Anpassung der Einzelkurven bei 25 °C

**Tabelle 9-5** Adsorbensbeladung bei der Adsorption von gelöstem CO<sub>2</sub> (25 °C)

Versuchsreihe	CO <sub>2</sub> - Flüssigphasen- konzentration[mol/m <sup>3</sup> ]	Adsorbensbeladung [mol/kg]
AF 12	39,6	1,40
AF 13	25,0	1,20
AF 14	16,0	0,98

Die CO<sub>2</sub>-Flüssigphasenkonzentrationen und die berechneten Gleichgewichtsbeladungen sind in Tabelle 9-5 zusammengefasst. Die Langmuir-Isotherme und die angepassten Parameter sind in Abbildung 9-10 dargestellt. Die Parameter der Adsorptionsisothermen für 25 °C unterscheiden sich nur geringfügig von denen der Isotherme für 15 °C. Die theoretische Maximalbeladung ist bei 25 °C mit einem Wert von  $q_{\text{mon},1}^{25^\circ\text{C}} = 1,95 \text{ mol/kg}$  etwas geringer als bei 15 °C ( $q_{\text{mon},1}^{15^\circ\text{C}} = 1,97 \text{ mol/kg}$ ), d.h. aber der Einfluss der Temperatur auf die Beladung ist, wie auch bei der Adsorption von CO<sub>2</sub> aus der Gasphase zu beobachten ist (s. Abbildung 6-6), in dem betrachteten Temperaturbereich nicht sehr groß.



**Abbildung 9-10** Langmuir-Isotherme für die Adsorption von gelöstem CO<sub>2</sub> durch Ionenaustauscherkugeln „Lewatit® VP OC 1065“ bei 25 °C

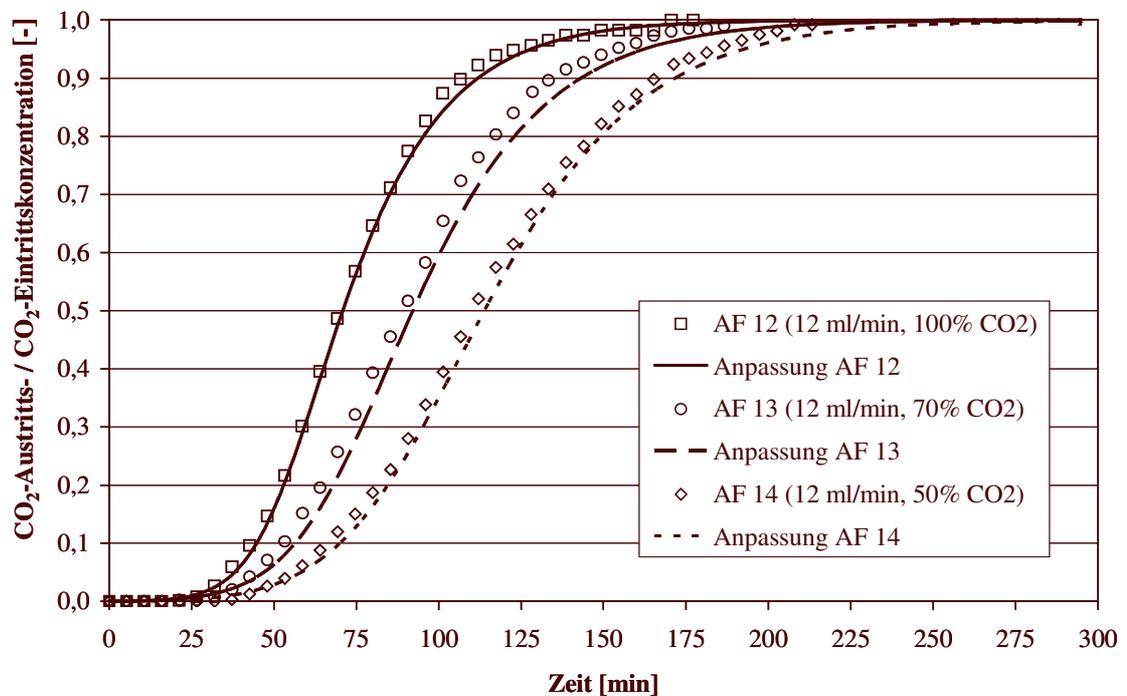
Zur Bestimmung der effektiven Adsorptionskinetik werden die Durchbruchkurven der Versuche AF 12 bis AF 13 nochmals angepasst, wobei nach Festlegung der Parameter zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts  $\beta_{\text{eff,ad}}$  der einzig verbleibende freie Anpassungsparameter ist. Die nach Anpassung von  $\beta_{\text{eff,ad}}$  berechneten Durchbruchkurven sind in Abbildung 9-11 den gemessenen Konzentrationsverläufen nochmals gegenübergestellt.

Die ermittelten Werte für die effektive Adsorptionskinetik sind in Tabelle 9-6 zusammengefasst. Man erkennt, dass die CO<sub>2</sub>-Flüssigphasenkonzentration keinen signifikanten Einfluss auf die Adsorptionskinetik hat. Da alle drei Versuche mit dem gleichen Volumenstrom durchgeführt wurden, lässt sich bezüglich des Einflusses des Volumenstroms keine Aussage treffen. Der Mittelwert der effektiven Adsorptionskinetik ist bei 25 °C mit

$\beta_{\text{eff,ad}}^{25^\circ\text{C}} = 1,57 \cdot 10^{-7}$  m/s jedoch signifikant größer der Mittelwert bei 15 °C mit  $\beta_{\text{eff,ad}}^{15^\circ\text{C}} = 1,24 \cdot 10^{-7}$  m/s.

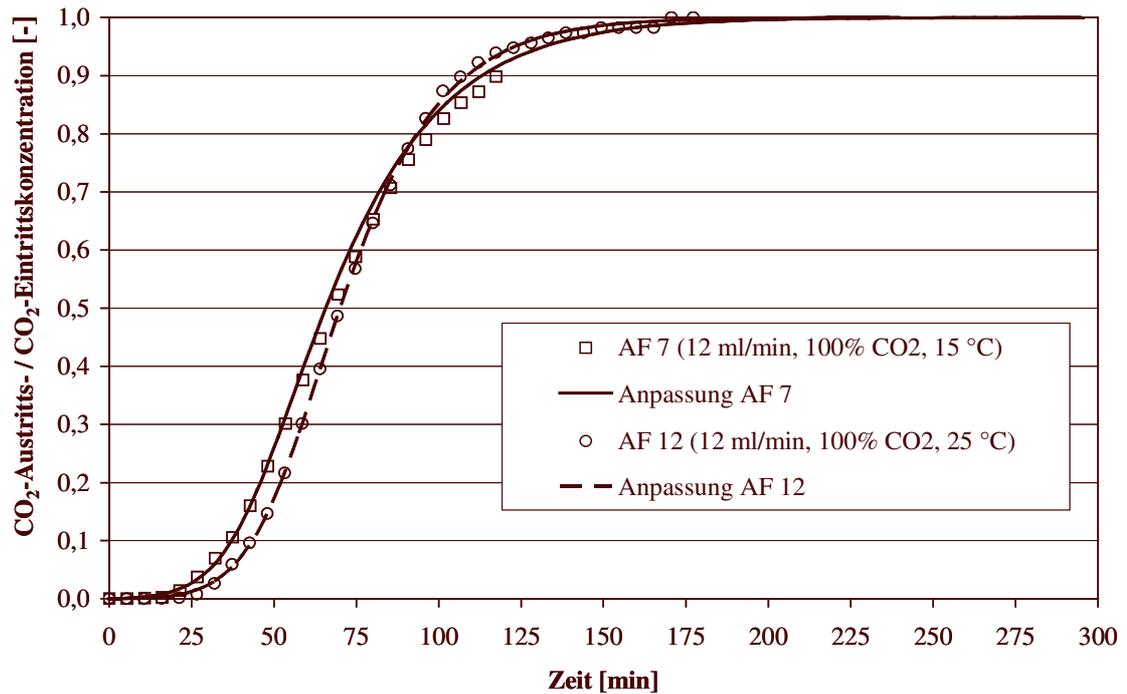
**Tabelle 9-6** Effektiver Adsorptionskinetik bei der Adsorption von gelöstem CO<sub>2</sub>

Versuchsreihe	Volumenstrom [ml/min]	CO <sub>2</sub> - Flüssigphasenkonzentration [mol/m <sup>3</sup> ]	effektive Adsorptionskinetik [m/s]
AF 12	12	39,6	$1,56 \cdot 10^{-7}$
AF 13	12	25,0	$1,50 \cdot 10^{-7}$
AF 14	12	16,0	$1,66 \cdot 10^{-7}$
<b>Mittelwert:</b>			$1,57 \cdot 10^{-7}$ ( $\pm 5,29\%$ )



**Abbildung 9-11** Durchbruchkurven von gelöstem CO<sub>2</sub> zur Bestimmung der Adsorptionskinetik. Messwerte und Ergebnisse der Anpassung bei 25 °C

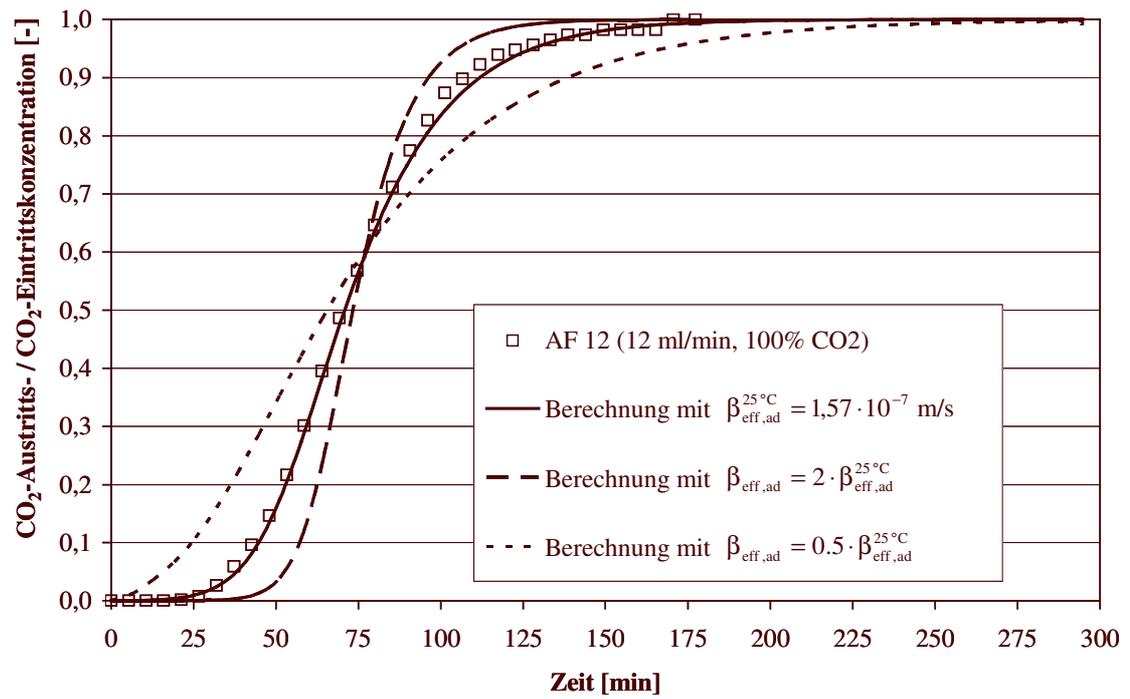
In Abbildung 9-12 sind die gemessenen und berechneten Durchbruchkurven für 15 °C und 25 °C bei einem Volumenstrom von 12 ml/min gegenübergestellt. Man erkennt, dass die Durchbruchkurven für 25 °C steiler verlaufen als die für 15 °C, was entsprechend Kapitel 2.2.4 auf eine schnellere Adsorptionskinetik hindeutet.



**Abbildung 9-12** Vergleich der Durchbruchkurven von gelöstem CO<sub>2</sub> für 15 °C und 25 °C bei einem Volumenstrom von 12 ml/min.

## 9.6 Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse

Im Rahmen der Versuche in der gepackten Säule ist es gelungen, die Geschwindigkeit der Adsorption von gelöstem CO<sub>2</sub> durch die immobilisierten primären Amine in Form der Ionenaustauscherpartikel „Lewatit® VP OC 1065“ zu quantifizieren. Die effektive Adsorptionskinetik konnte durch eine modellgestützte Auswertung der Versuche zu  $\beta_{\text{eff,ad}}^{15^\circ\text{C}} = 1,24 \cdot 10^{-7}$  m/s bzw.  $\beta_{\text{eff,ad}}^{25^\circ\text{C}} = 1,57 \cdot 10^{-7}$  m/s bestimmt werden. Um die Aussagekraft der durch die numerische Anpassung ermittelten Werte zu überprüfen, wird eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Es gilt dabei zu überprüfen, wie sensitiv die Berechnung der Durchbruchkurven bezüglich des Parameters  $\beta_{\text{eff,ad}}$  ist. In Abbildung 9-13 ist das Ergebnis dieser Analyse dargestellt. Für den Versuche AF 12 wurde die Durchbruchkurve einmal mit dem angepassten Wert für  $\beta_{\text{eff,ad}}$ , und je einmal mit dem doppelten bzw. dem halben Wert der angepassten effektiven Adsorptionskinetik berechnet. Die deutlichen Abweichungen zwischen den Kurven zeigen, dass eine hohe Sensitivität der Berechnungen bezüglich des angepassten Parameters besteht und somit die modellgestützte Auswertung einen aussagekräftigen Wert liefert.



**Abbildung 9-13** Sensitivitätsanalyse bezüglich der effektiven Adsorptionskinetik bei einem Volumenstrom von 12 ml/min.

## 10. CO<sub>2</sub> - Desorption von immobilisierten Aktivatoren

### 10.1 Ziel der Versuche

Neben der in Kapitel 9 quantifizierte Geschwindigkeit der Bindung von CO<sub>2</sub> durch die immobilisierten primären Amine ist, wie in Kapitel 4 erläutert, die Geschwindigkeit der Regeneration, d.h. die Abgabe des gebundenen CO<sub>2</sub> an eine überfließende MDEA-Lösung, für die Realisierbarkeit des Konzeptes von wichtiger Bedeutung. Da die Regeneration der Umkehrung der in Kapitel 9 untersuchten Adsorption entspricht, soll sie durch Messung der Desorptionskinetik des an immobilisierte primäre Amine („Lewatit<sup>®</sup> VP OC 1065“) gebundenen CO<sub>2</sub> in einer gepackten Säule quantifiziert werden.

### 10.2 Versuchsaufbau und Versuchsprogramm

Die Untersuchungen bezüglich der Desorptionskinetik werden mit derselben Versuchsanordnung durchgeführt wie die Adsorptionsversuche (s. Abbildung 9-1). Anstelle von regenerierten Ionenaustauscherkugeln befinden sich diesmal jedoch Ionenaustauscherkugeln in der Glassäule, die bereits im Rahmen von Adsorptionsversuchen (Versuchsreihe AF 12) mit CO<sub>2</sub> beladenen wurden. In der Vorlage wird eine 0,5 mol/l MDEA Lösung angesetzt, die zum Startzeitpunkt der Messung mittels der Schlauchpumpe durch die gepackte Säule gepumpt wird. Zur Bestimmung der Desorptionskinetik muss am Säulenausgang die austretende Gesamtmenge an CO<sub>2</sub> gemessen werden, d.h. neben dem physikalisch gelösten CO<sub>2</sub> auch solches, das in Form von HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> in der Lösung vorliegt. Eine Online-Messung durch das Leitfähigkeitsmessgerät QI 2 wie bei der Adsorption ist nicht möglich, da aufgrund der Vielzahl von Ionen in der Lösung ein direkter funktioneller Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Gesamtmenge an CO<sub>2</sub> nicht gegeben ist. Es werden daher in gewissen Zeitabständen Proben der die Säule verlassenden Lösung genommen und mit Hilfe eines Gaschromatographen analysiert.

Die Desorption wird bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt. Der Volumenstrom der Lösung beträgt 12 ml/min.

### 10.3 Auswertung der Versuche

Die Bestimmung der Parameter zur Beschreibung der Desorptionskinetik erfolgt analog zu den Untersuchungen der Adsorptionskinetik durch eine numerische Modellanpassung unter Verwendung des dynamischen Simulationsprogramms „Aspen Custom Modeler“ (ACM). Als Grundlage zur mathematischen Beschreibung werden das in Kapitel 9 entwickelte Modell (s. Abbildung 9-2) sowie die dort ermittelten Parameter (s. Tabelle 9-2) verwendet. Da zur Desorption eine wässrige MDEA-Lösung verwendet wird, muss das Modell um die Komponenten OH<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, MDEA und MDEAH<sup>+</sup> sowie die in Kapitel 8.4.2

aufgeführten Reaktionen erweitert werden. Für die Stoffbilanz des CO<sub>2</sub> in der Flüssigphase der Säule folgt daraus:

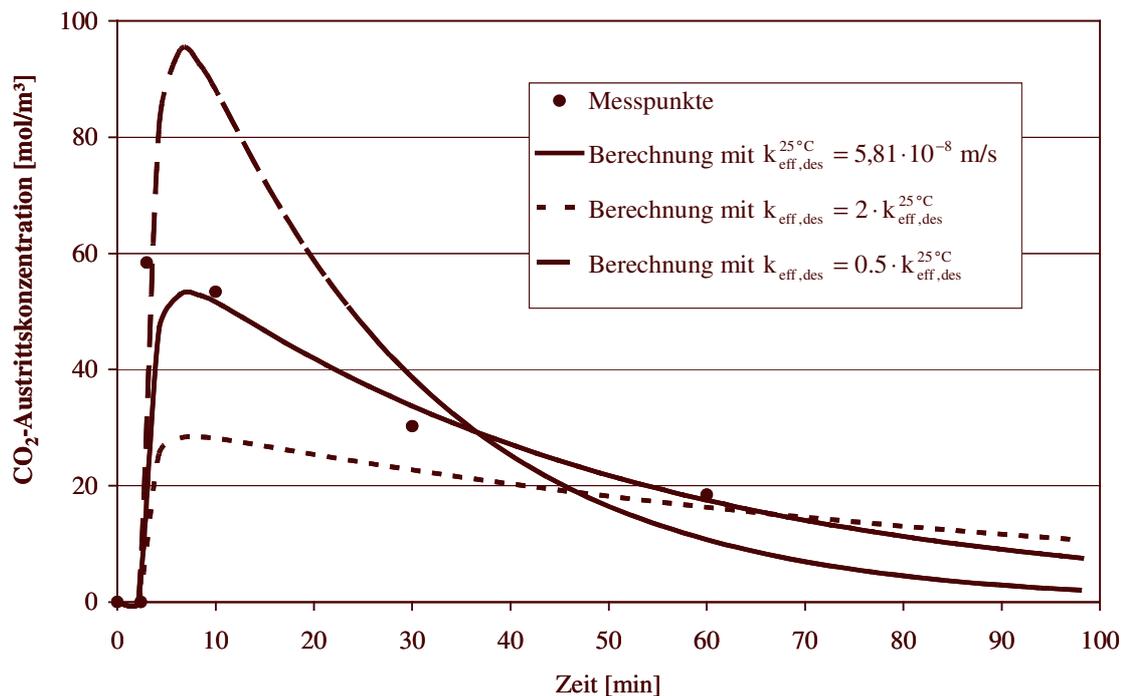
$$\varepsilon \cdot \frac{\partial c_{\text{CO}_2}}{\partial t} = -\frac{\dot{V}_{\text{AF}}}{A_{\text{Säule}}} \cdot \frac{\partial c_{\text{CO}_2}}{\partial x} + \varepsilon \cdot D_{\text{ax}} \frac{\partial^2 c_{\text{CO}_2}}{\partial x^2} - \beta_{\text{eff,de}} \cdot a_{\text{Packung}} \cdot \rho_{\text{P}} \cdot (q_{\text{CO}_2}^* - q_{\text{CO}_2}) + \sum_j v_{j,\text{CO}_2} \cdot r_j \quad (10-1)$$

Das Adsorptionsgleichgewicht wird durch die Langmuir-Isotherme entsprechend Gleichung (9-13) mit den für eine Temperatur von 25 °C bestimmten Parametern  $q_{\text{mon,l}}^{25^\circ\text{C}} = 1,95 \text{ mol/kg}$  und  $b_1^{25^\circ\text{C}} = 0,065 \text{ m}^3/\text{mol}$  (s. Abbildung 9-10) beschrieben.

Bezüglich der übrigen Komponenten wird angenommen, dass diese nicht adsorbiert werden. Die Stoffbilanz für diese Komponenten lautet daher:

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\dot{V}_{\text{AF}}}{A_{\text{Säule}}} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} + \varepsilon \cdot D_{\text{ax}} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \sum_j v_{j,i} \cdot r_j \quad (10-2)$$

Für die Reaktionsraten  $r_j$  gelten die Gleichungen (8-21) bis (8-25).



**Abbildung 10-1** CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration bei der Desorption. Messwerte und Ergebnisse der Berechnungen

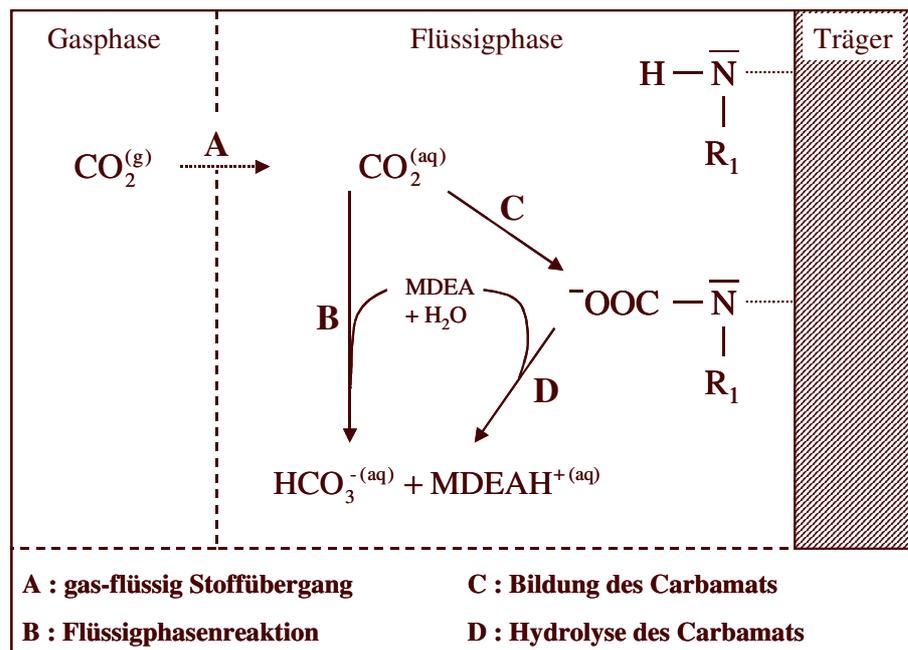
Ziel der numerischen Anpassung, die wiederum mit Hilfe der Parameterschätzfunktion von ACM erfolgt, ist die Bestimmung des effektiven Stofftransportkoeffizienten  $\beta_{\text{eff,de}}$  für die Desorption (effektive Desorptionsgeschwindigkeit). Wie bei der Adsorption beschreibt dieser die Geschwindigkeit des Stoffübergangs für CO<sub>2</sub> zwischen fester und flüssiger Phase.

In Abbildung 10-1 sind die gemessenen sowie die für verschiedene Stofftransportkoeffizienten berechneten CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentrationen dargestellt. Der mit Hilfe der Parameterschätzfunktion angepasste Wert von  $\beta_{\text{eff,de}}^{25^\circ\text{C}} = 5,81 \cdot 10^{-8}$  m/s gibt die gemessenen Werte relativ gut wieder. Ein Vergleich mit den beiden anderen dargestellten Kurven, die mit dem 2-fachen bzw. 0,5-fachen Wert des angepassten Stofftransportkoeffizienten berechnet wurden, zeigt eine deutliche Sensitivität des Modells bezüglich dieses Parameters. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die modellgestützte Auswertung einen aussagekräftigen Wert für die Charakterisierung der Desorptionsgeschwindigkeit liefert.

## 11. Verfahrenskonzepte

### 11.1 Überprüfung des ursprünglichen Verfahrenskonzeptes

Auf Grundlage der in den Kapitel 9 ermittelten effektiven Geschwindigkeit der Adsorption von gelöstem  $\text{CO}_2$  durch immobilisierte primäre Amine in Form des Ionenaustauschers „Le-watit® VP OC 1065“ soll das in Kapitel 4 erläuterte Konzept (s. Abbildung 11-1) zur Leistungssteigerung der Absorption von  $\text{CO}_2$  mit einer wässrigen MDEA-Lösung durch Zugabe immobilisierter Aktivatoren überprüft werden.



**Abbildung 11-1** Schematische Darstellung der Absorption mit immobilisierten Aktivatoren

In Abbildung 11-2 ist dazu für eine Temperatur von  $25\text{ }^\circ\text{C}$  die Reaktionsgeschwindigkeit von physikalisch gelöstem  $\text{CO}_2$  mit einer  $0,2\text{ mol/l}$  bzw.  $1,0\text{ mol/l}$  MDEA-Lösung sowie die effektive Adsorptionsgeschwindigkeit von  $\text{CO}_2$  durch die immobilisierten Amine in Abhängigkeit der Konzentration an gelöstem  $\text{CO}_2$  aufgetragen.

Die Geschwindigkeit der Flüssigphasenreaktion  $r_{\text{MDEA}}$  berechnet sich dabei entsprechend Kapitel 3.2.1 gemäß der Gleichung:

$$r_{\text{MDEA}} = k_5 \cdot c_{\text{CO}_2} \cdot c_{\text{MDEA}} \quad (11-1)$$

mit  $k_5^{25\text{ }^\circ\text{C}} = 5,1 \cdot 10^{-3} [\text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})]$  [Litt90].

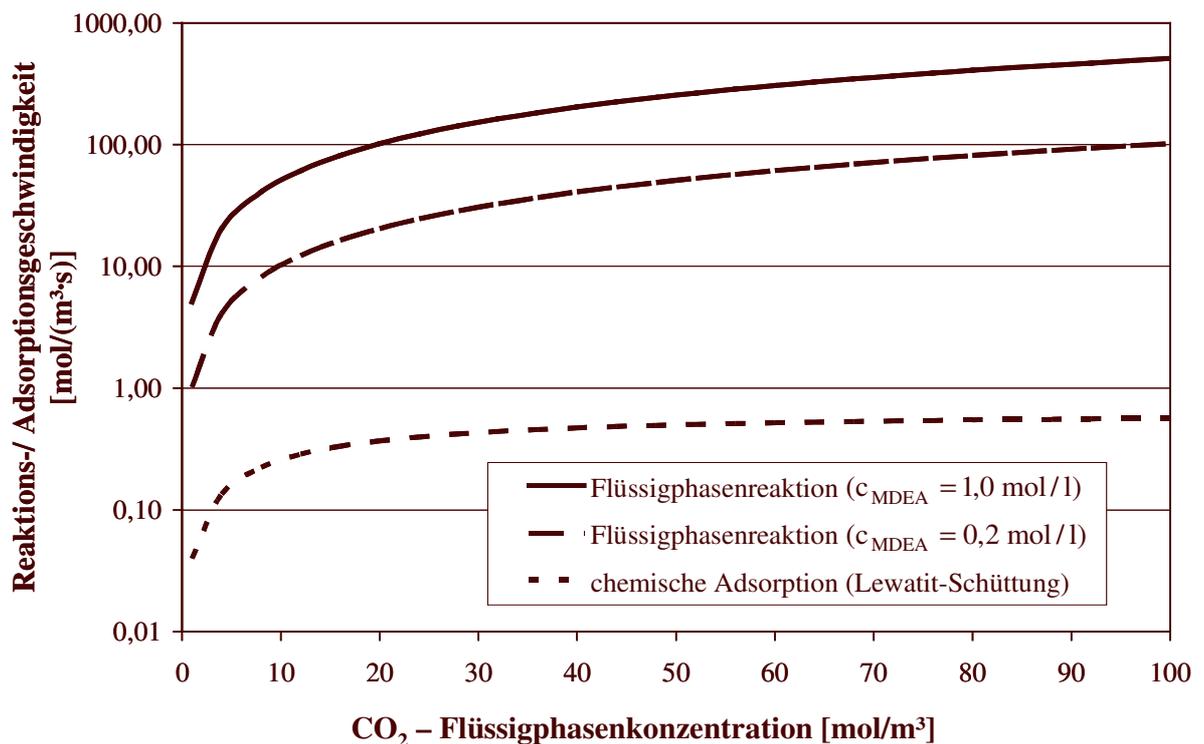
Die effektive Geschwindigkeit der chemischen Adsorption von  $\text{CO}_2$  durch die immobilisierten Amine  $r_{\text{eff, Ad}}$  wird unter der Annahme berechnet, dass das Adsorbens vollständig unbeladen ist, d.h.

$$r_{\text{eff, ad}} = \beta_{\text{eff, ad}}^{25\text{ }^\circ\text{C}} \cdot a_{\text{Packung}} \cdot \rho_S \cdot q_{\text{mon, l}} \cdot \frac{b_1 \cdot c_{\text{CO}_2}}{1 + b_1 \cdot c_{\text{CO}_2}} \quad (11-2)$$

mit  $\beta_{\text{eff,ad}}^{25^\circ\text{C}} = 1,57 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$ ,  $q_{\text{mon,l}}^{25^\circ\text{C}} = 1,95 \text{ mol/kg}$ ,  $b_1^{25^\circ\text{C}} = 0,065 \text{ m}^3/\text{mol}$ . Für die spezifische Oberfläche und die Schüttdichte des Adsorbens werden die Werte der gepackten Säule aus Kapitel 9 verwendet, d.h.  $a_{\text{Packung}} = 3956 \text{ m}^2/\text{m}^3$  und  $\rho_s = 540 \text{ kg/m}^3$ . Die Konzentration an freien Adsorptionsplätzen entspricht dabei mit einem Wert von

$$c_{\text{ad}} = q_{\text{mon,l}}^{25^\circ\text{C}} \cdot \rho_s = \underline{\underline{1053 \text{ mol/m}^3}} \quad (11-3)$$

der Konzentration an flüssigen Aminen im Falle der 1,0 mol/l MDEA-Lösung.



**Abbildung 11-2** Vergleich der Geschwindigkeit der CO<sub>2</sub>-MDEA-Flüssigphasenreaktion sowie der effektiven Adsorptionsgeschwindigkeit mit CO<sub>2</sub> durch immobilisierte primäre Amine in Form des Ionenaustauschers „Lewatit® VP OC 1065“

Die Auftragung in Abbildung 11-2 zeigt, dass die chemische Bindung des physikalisch gelösten CO<sub>2</sub> über die Flüssigphasenreaktion mit dem gelöstem MDEA für beide Konzentrationen deutlich schneller ist, als die Bindung durch die immobilisierten primären Amine. Entsprechend Abbildung 11-1 bedeutet dies, dass die Schritte (C) und (D) in Summe deutlich langsamer sind als Schritt (B). Eine Intensivierung der Absorption von CO<sub>2</sub> mit einer wässrigen MDEA-Lösung, d.h. eine Erhöhung des gas-flüssig Stoffübergangs (A), ist für den Fall, dass die Adsorption durch die immobilisierten primären Amine als Parallelreaktion in der flüssigen Phase stattfindet, somit nicht möglich.

Ursache für die geringe effektive Adsorptionsgeschwindigkeit muss eine Limitierung des Stofftransports des gelösten CO<sub>2</sub> an die aktiven Zentren sein, da anhand der Untersuchungen bezüglich der direkten Adsorption von CO<sub>2</sub> aus der Gasphase (s. Kapitel 6) gezeigt werden

konnte, dass die Bindung freier CO<sub>2</sub>-Moleküle durch die immobilisierten primären Amine quasi instantan erfolgt. Wie in Kapitel 2.2.3 erläutert, kann dabei prinzipiell der diffusive Stofftransport durch die Grenzschicht oder der diffusive Stofftransport in den Poren des Adsorbens der limitierende Schritt sein. Da bei der Bestimmung der effektiven Adsorptionsgeschwindigkeit in Kapitel 9.5.2 kein signifikanter Einfluss des Volumenstroms und somit der Flüssigkeitsgeschwindigkeit festgestellt wurde, ist zu vermuten, dass der Stofftransport des gelösten CO<sub>2</sub> in den Poren des Adsorbens der limitierendere Schritt ist.

Rückblickend müssen angesichts dieser Erkenntnisse die Versuche in der begasten Rührzelle kritisch betrachtet werden. Wie in Abbildung 7-5 deutlich zu erkennen ist, führte bei diesen Versuchen die Zugabe von immobilisierten primären Aminen in Form des Ionenaustauschers „Lewatit® VP OC 1065“ zu einer signifikanten Erhöhung der maximalen Absorptionsrate. Da die Ergebnisse der Messungen reproduzierbar waren [Ori00] und der einfache Versuchsaufbau sowie die zuverlässige Gasphasenanalyse einen systematischen Fehler ausschließen lassen, muss eine phänomenologische Begründung für dieses Ergebnis existieren.

Entscheidend ist vermutlich, dass die Versuche bei einer sehr hohen Rührerdrehzahl (1000 U/min) durchgeführt wurden. Aufgrund des turbulenten Strömungszustandes ist davon auszugehen, dass kein äußerer Stofftransportwiderstand durch eine Flüssigkeitsgrenzschicht der Partikel existierte, so dass auf der äußeren Partikeloberfläche immobilisierte primäre Amine deutlich besser zugänglich gewesen sind, als dies bei den Versuchen zur Bestimmung der effektiven Adsorptionsgeschwindigkeit in der gepackten Säule der Fall gewesen ist.

Des Weiteren ist zu vermuten, dass es aufgrund der intensiven Durchmischung der drei Phasen zu einem direkten Kontakt zwischen der Gasphase und den suspendierten Partikeln gekommen ist. In diesem Fall ließe sich die beobachtete erhöhte Bindungsrate durch die schnelle Bindung des CO<sub>2</sub> direkt aus Gasphase durch auf der Oberfläche der Partikel immobilisierte primäre Amine erklären.

## 11.2 Entwicklung eines alternativen Verfahrenskonzeptes

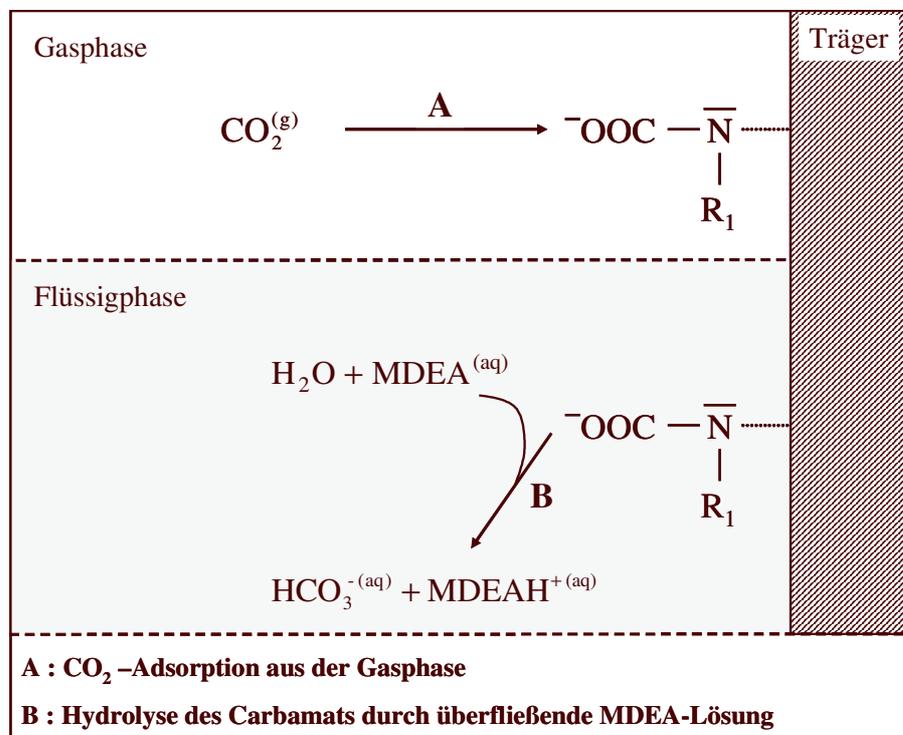
### 11.2.1 Verfahrensidee

Auf Grundlage der Ergebnisse der in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Untersuchungen lässt sich ein neues Verfahrenskonzept zur Entfernung von CO<sub>2</sub> aus einem Gasgemisch in einem dreiphasigen System ableiten (s. Abbildung 11-3). So erscheint es vorteilhaft, CO<sub>2</sub> in einem ersten Schritt (A) durch immobilisierte primäre Amine direkt aus der Gasphase zu adsorbieren, da diese Adsorption, wie die Ergebnisse in Kapitel 6 zeigen, quasi instantan erfolgt und zu einer sehr hohen Reinheit des zu behandelnden Gases führt. Die Regeneration des Adsorbens erfolgt dann in einem zweiten Schritt (B) durch eine überfließende MDEA-Lösung, die das desorbierte CO<sub>2</sub> in Form von Hydrogencarbonat in der Lösung bindet und aus dem System entfernt. Die beladene MDEA-Lösung kann wie bei einer herkömmlichen CO<sub>2</sub>-Aminwäsche unter Integration eines Desorbers im Kreislauf gefahren werden (s. Abbildung 3-3). Die Vorteile eines solchen hybriden Verfahrens, in dem eine Adsorption mit Verfahrens-

schritten der klassischen Absorption kombiniert wird, gegenüber den herkömmlichen Aminwäschen sind:

- eine höhere Reinheit des zu behandelnden Gases im Vergleich zu einer reinen MDEA-Wäsche,
- eine energiesparendere Regenerierung der Waschlösung im Vergleich zu aktivierten MDEA-Wäschen sowie
- eine geringere Korrosivität der Waschlösung im Vergleich zu aktivierten MDEA-Wäschen.

Die chemische Regeneration des Adsorbens durch die überfließende MDEA-Lösung bietet gegenüber einer klassischen Regeneration durch Inertgaspülung [Bath01] den Vorteil, dass das im Desorber des Waschmittelskreislaufs anfallende  $\text{CO}_2$  nicht durch ein Inertgas verdünnt ist.



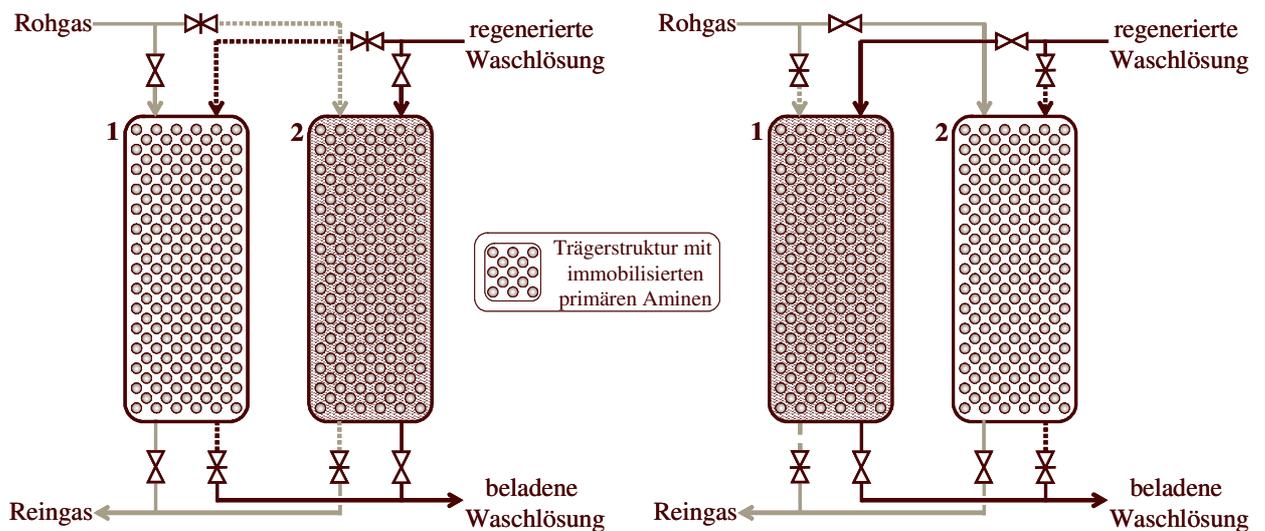
**Abbildung 11-3** Schematische Darstellung der kombinierten ad-/absorptiven Gasreinigung unter Verwendung immobilisierter primärer Amine

### 11.2.2 Möglichkeiten der technischen Umsetzung

Eine Möglichkeit, die kombinierte ad-/absorptive Gasreinigung technisch umzusetzen, besteht darin, dass analog zur klassischen Druckwechseladsorption mehrere (mindestens zwei) parallel geschaltete Kolonnen wechselweise beladen und regeneriert werden. Entsprechend Abbildung 11-4 strömt zunächst der zu reinigende Gasstrom durch die Kolonne, bis die immobilisierten primären Amine auf der Trägerstruktur nahezu vollständig gesättigt sind, d.h. bis kurz vor dem Zeitpunkt, an dem  $\text{CO}_2$  am Kolonnenausgang durchbrechen würde. Zur Regeneration der immobilisierten primären Amine wird anschließend die im Waschmittelkreis-

lauf regenerierte MDEA-Lösung durch die Kolonne gefahren. Das Verhältnis zwischen den zeitgleich sich in der Beladungsphase und in der Regenerationsphase befindlichen Kolonnen wird dabei durch das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten des Adsorptionsvorgang und der Regeneration der immobilisierten Amine bestimmt.

Als Trägermaterial bzw. -struktur eignen sich prinzipiell die in Kapitel 5.3 diskutierten Ionenaustauschermaterialien und Packungsstrukturen. Um eine hohe Kapazität an immobilisierten primären Aminen in der Kolonne und einen guten gas-fest bzw. fest-flüssig Stoffübergang zu erzielen, bietet sich aber insbesondere auch eine einfache regellose Schüttung mit funktionalisiertem (kugelförmigem) Ionenaustauschermaterial an.

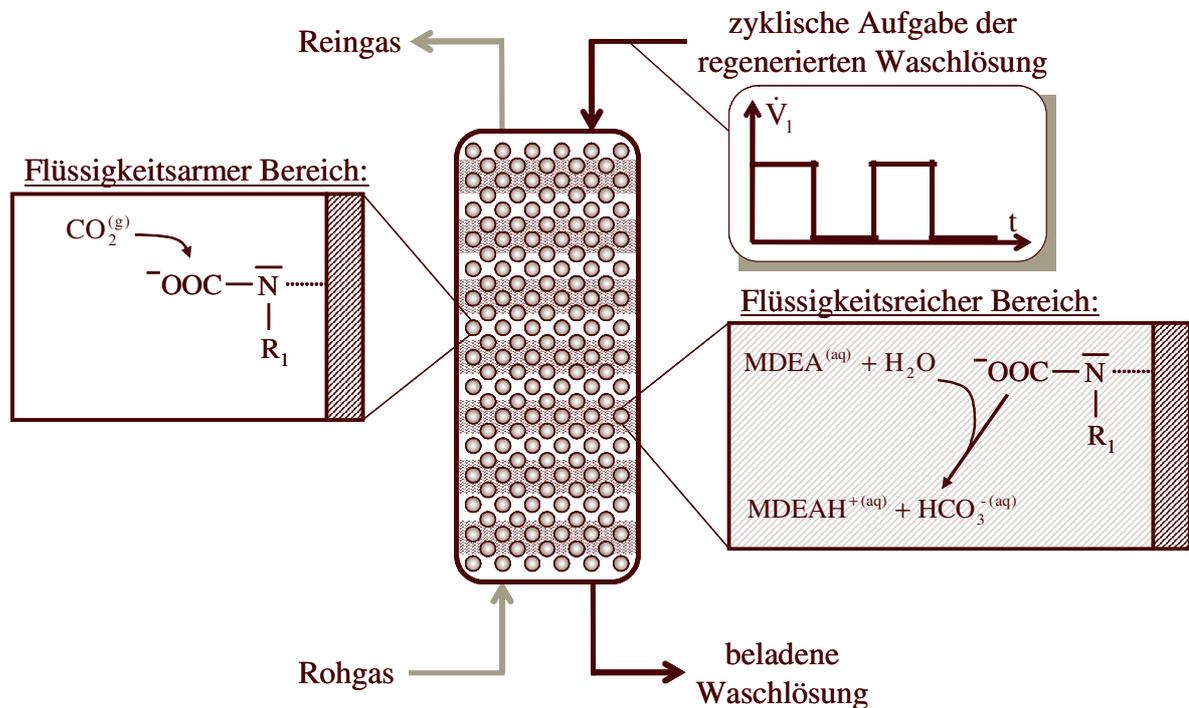


**Abbildung 11-4** CO<sub>2</sub>-Entfernung durch eine hybride Gasreinigung in mehreren parallel geschalteten Kolonnen

Das Konzept der hybriden Gasreinigung lässt sich theoretisch aber auch in einem einzigen dreiphasigen Apparat realisieren, wenn bei konstantem Gasstrom die Flüssigkeit periodisch aufgegeben wird. Wie Abbildung 11-5 illustriert, bilden sich bei einer periodischen/zyklischen Flüssigkeitsaufgabe im Apparat flüssigkeitsarme Zonen aus, in denen die Gasphase in direkten Kontakt mit den aktiven Zentren der Schüttung gelangen kann. In diesen trockenen Zonen kann kurzfristig eine Adsorption des CO<sub>2</sub> aus Gasphase stattfinden, bis eine der den Apparat herabströmenden Flüssigkeitswellen die beladenen aktiven Zentren wieder regeneriert. Die optimale Zykluszeit der Flüssigkeitsaufgabe wird dabei durch das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten des Adsorptionsvorgang und der Regeneration der immobilisierten Amine bestimmt.

Dass eine zyklische Flüssigkeitsaufgabe den gas-fest Stofftransport in dreiphasigen Systemen deutlich verbessert, konnte bereits in mehreren experimentellen Untersuchungen zur zyklischen Fahrweise von Rieselbettreaktoren gezeigt werden. Neben anderen Autoren berichten z.B. Haure et al. [Haur89] von einer Steigerung der Reaktorleistung bei der katalytischen Oxidation von SO<sub>2</sub> sowie Gabarian et al. [Gaba97] von einer Steigerung der Reaktionsrate bei der Hydrierung von Methylstyrol (AMS) zu Cumol an Pd-Katalysatoren. Analog zu dem hier

diskutierten System ermöglicht die zyklische Flüssigkeitsaufgabe beim Rieselbettreaktor durch ein zeitweiliges Austrocknen des Katalysators eine deutliche Erhöhung des Stoffübergangs der gasförmigen Edukte an die katalytisch aktiven Zentren.



**Abbildung 11-5**  $\text{CO}_2$ -Entfernung durch eine hybride Gasreinigung in einer Kolonne mit zyklischer Flüssigkeitsaufgabe

### 11.2.3 Ergebnisse erster Untersuchungen

Erste positive Ergebnisse hinsichtlich der kombinierten Ad- und Absorption von  $\text{CO}_2$  mit immobilisierten primären Aminen und einer wässrigen MDEA-Lösung in einem Rieselbett konnten in aktuellen Untersuchungen von Mackowiak und Zhang erzielt werden [Mack04]. Sie stellten fest, dass sich mit einer Schüttung des mit primären Aminen funktionalisierten Ionenaustauschers „Lewatit® VP OC 1065“ eine bessere  $\text{CO}_2$ -Entfernung erzielen lässt als mit einer vergleichbaren inerten Glasschüttung. Die Messungen wurden mit konstanten Gas- und Flüssigkeitsvolumenstrom durchgeführt, allerdings im so genannten pulsierenden Betriebsbereich des Rieselbettreaktors, der sich bei erhöhten Gas- und Flüssigkeitsströmen einstellt [Lara97]. In diesem Betriebsbereich kommt es durch natürliche Pulsation der Flüssigkeit ähnlich wie bei der zyklischen Betriebsweise zu Schwankungen in der Flüssigkeitsbenetzung der Feststoffoberfläche und somit zu einer Verbesserung des gas-fest Stofftransports.

### 11.2.4 Optimierungspotentiale

Bei beiden in Kapitel 11.2.2 vorgeschlagenen Apparatekonfigurationen hängt die Realisierbarkeit bzw. Performance des Prozesses im Wesentlichen von zwei Faktoren ab:

Erstens muss, um eine hohe Adsorptionsrate und somit hohe Reinheit des zu behandelnden Gases zu gewährleisten, die Trägerstruktur beim Abschalten der Flüssigkeit schnell und mög-

lichst vollständig trockenlaufen. Die Trägerstruktur sollte daher eher große Poren aufweisen, um ein Rückhalten der Flüssigkeit durch Kapillarkondensationskräfte gering zu halten. Vorteilhaft wäre darüber hinaus, in die Trägerstruktur neben primären Aminen zur Bindung des CO<sub>2</sub> gezielt hydrophobe funktionelle Gruppen zu integrieren, die ein Trockenlaufen der Trägerstruktur und somit die Zugänglichkeit des CO<sub>2</sub> aus der Gasphase verbessern. Möglich wäre dies auch durch Integration von PTFE-Fasern oder -Partikeln in die Trägerstruktur, wie es beispielsweise bei den hydrophoben Membranen der PEM - Brennstoffzellen praktiziert wird. Zweitens muss die Regeneration der immobilisierten primären Amine, d.h. die Carbamathydrolyse durch die überfließende MDEA-Lösung möglichst schnell erfolgen. Die Untersuchungen zur Bestimmung der effektiven Desorptionsgeschwindigkeit für CO<sub>2</sub> von immobilisierten primären Aminen in Form des Ionenaustauschers „Lewatit® VP OC 1065“ (s. Kapitel 10) lassen vermuten, dass die Regeneration der zeitintensivste Prozessschritt ist. Für eine Erhöhung der Desorptionsgeschwindigkeit bieten sich zwei Ansatzpunkte, zum einen die Erhöhung des Stofftransports in den Partikeln und zum anderen die Herabsetzung der Stabilität des bei der Adsorption gebildeten Carbamats. Der Stofftransport in den Partikeln kann, wie die Messungen zur Adsorption in Kapitel 9 zeigen, durch eine Erhöhung der Temperatur signifikant erhöht werden. Vorteilhaft wären darüber hinaus größere Poren, die eventuell sogar einen konvektiven Transport des gelösten CO<sub>2</sub> ermöglichen. Die Stabilität des Carbamats ist ebenfalls, wie Tabelle 3-3 zeigt, deutlich von der Temperatur abhängig, d.h. sie sinkt mit steigender Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit der Carbamat-Gleichgewichtskonstanten ist bei sterisch gehinderten Aminen (s. Kapitel 3.2.3) besonders stark, so dass eine Immobilisierung dieser Aminspezies für den Prozess der gekoppelten Ad- und Absorption besonders günstig erscheint.

## 12. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es zu untersuchen, ob sich die Absorption von CO<sub>2</sub> mit einer wässrigen Methyldiethanolamin(MDEA)-Lösung durch immobilisierte Aktivatoren in ähnlicher Weise steigern lässt, wie dies durch Zugabe flüssiger Aktivatoren in Form primärer bzw. sekundärer Amine der Fall ist. Dazu wurden eine Reihe von experimentellen Untersuchungen zur Charakterisierung und Quantifizierung der bei dieser kombinierten Ab- und Adsorption ablaufenden Stofftransport- und Reaktionsschritte durchgeführt, deren wichtigsten Ergebnisse im Folgenden nochmals kurz zusammen gefasst werden.

Die Experimente zur direkten CO<sub>2</sub>-Adsorption aus der Gasphase ergaben, dass CO<sub>2</sub> durch an einem Polystyrol immobilisierte primäre Amine in Form der Ionenaustauscherkugeln „Lewatit<sup>®</sup> VP OC 1065“ chemisch gebunden werden kann. Der Verlauf der gemessenen Durchbruchkurven zeigt dabei, dass die Adsorption quasi instantan erfolgt und zu einer sehr hohen Reinheit des zu behandelnden Gases führt.

Die anschließenden experimentelle Untersuchungen zur Absorption von CO<sub>2</sub> in einer begasten dreiphasigen Rührzelle zeigten, dass die immobilisierten primären Amine in Form des Ionenaustauscherkugeln „Lewatit<sup>®</sup> VP OC 1065“, wenn diese in wässriger Lösung suspendiert sind, CO<sub>2</sub> ebenfalls in signifikantem Maße binden. Die Bindung ist reversibel, d.h. die beladenen Ionenaustauscherkugeln konnten chemisch durch eine MDEA-Lösung regeneriert und anschließend zur erneuten CO<sub>2</sub>-Bindung wieder verwendet werden. Die Ergebnisse der Versuche, die aufgrund einer hohen Rührerdrehzahl bei sehr guter Durchmischung der drei Phasen durchgeführt wurden, zeigten darüber hinaus, dass sich Absorption von CO<sub>2</sub> mit einer wässrige MDEA-Lösung durch Zugabe der immobilisierten Aktivatoren in ähnlicher Weise erhöhen ließ, wie durch Zugabe von flüssigen Aktivatoren.

Die Quantifizierung der Adsorptionsgeschwindigkeit von in Wasser gelöstem CO<sub>2</sub> mit immobilisierten primären Aminen in Form des Ionenaustauscherkugeln „Lewatit<sup>®</sup> VP OC 1065“ zeigte jedoch, dass die Adsorption des gelösten CO<sub>2</sub> durch die immobilisierten Aktivatoren deutlich langsamer erfolgt, als die Bindung des CO<sub>2</sub> durch die Flüssigphasenreaktion mit MDEA. Eine Intensivierung der Absorption von CO<sub>2</sub> mit einer wässrigen MDEA-Lösung ist für den Fall, dass die Adsorption durch die immobilisierten primären Amine als Parallelreaktion in der flüssigen Phase stattfindet, somit prinzipiell nicht möglich.

Auf Grundlage der Untersuchungen lässt sich jedoch ein alternatives Verfahrenskonzept zur Entfernung von CO<sub>2</sub> aus einem Gasgemisch in einem dreiphasigen System ableiten, bei dem das CO<sub>2</sub> zunächst durch eine Gasphasenadsorption mit immobilisierten primären Aminen direkt aus dem Gasstrom heraus gebunden und anschließend durch Abgabe an eine überfließende MDEA-Lösung aus dem System entfernt wird. Ein solch hybrides Ad- / Absorptionsverfahren würde die wesentlichen Vorteile der ursprünglichen Verfahrensidee, ein geringer Energieverbrauch bei der Regeneration sowie eine geringe Korrosivität der verwendeten MDEA-Lösung, aufgreifen und gleichzeitig eine hohe Reinheit des zu behandelnden Gases ermöglichen.

## A. Stoffdaten

### System Wasser - CO<sub>2</sub>:

Henry-Konstante CO<sub>2</sub>:  $H_{\text{CO}_2} = 2,82 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{-2044}{T}}$  [Pa·m<sup>3</sup>/mol] [Vers88]

Diffusionskoeffizient CO<sub>2</sub>:  $D_{\text{CO}_2} = 2,35 \cdot 10^{-6} \cdot e^{\frac{-2119}{T}}$  [m<sup>2</sup>/s] [Vers96]

### System MDEA-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>:

#### Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten (entsprechend Kapitel 8.4.2)

Reaktion 1:  $k_1 = 10^5$  (spontane Reaktion) [mol/(m<sup>3</sup>·s)]

$$\log_{10}(K_{w_1}) = 8909,483 - \frac{142613,6}{T} - 4229,195 \cdot \log_{10}(T) + 9,7384 \cdot T - 0,0129638 \cdot T^2 + 1,15068 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 4,602 \cdot 10^{-9} \cdot T^3$$
 [(kmol/m<sup>3</sup>)<sup>2</sup>] [Olof75]

Reaktion 2:  $\log_{10}(k_2) = 13,635 - \frac{2895}{T}$  [m<sup>3</sup>/(kmol·s)] [Pins56]

$$\log_{10}(K_{w_1} \cdot K_{w_2}) = 179,648 - \frac{7495,441}{T} - 67,341 \cdot \log_{10}(T) + 0,019244 \cdot T$$
 [m<sup>3</sup>/(kmol)] [Read75]

Reaktion 3:  $k_3 = 10^5$  (spontane Reaktion) [m<sup>3</sup>/(mol·s)]

$$\log_{10}(K_{w_1} \cdot K_{w_3}) = 6,498 - \frac{2902,4}{T} - 0,0238 \cdot T$$
 [m<sup>3</sup>/(kmol)] [Danc66]

Reaktion 4:  $k_4 = 10^5$  (spontane Reaktion) [m<sup>3</sup>/(mol·s)]

$$\log_{10}(K_{w_1} \cdot K_{w_4}) = -14,01 + 0,018 \cdot T$$
 [m<sup>3</sup>/(kmol)] [Bart81]

Reaktion 5:  $k_5 = 1,34 \cdot 10^9 \cdot e^{\left(\frac{-5771}{T}\right)}$  [m<sup>3</sup>/(kmol·s)] [Litt90]

$$K_{w_5} = K_{w_2} / K_{w_4}$$
 [-]

**Diffusionskoeffizienten (entnommen der Datenbank „Aspen Properties“)**

<b>Chemische Komponente</b>	<b>Diffusionskoeffizient in einer wässrigen MDEA-Lösung</b> ( $c_{\text{MDEA}} = 200 \text{ mol/m}^3$ ) [m <sup>2</sup> /s]	<b>Diffusionskoeffizient in einer wässrigen MDEA-Lösung</b> ( $c_{\text{MDEA}} = 1000 \text{ mol/m}^3$ ) [m <sup>2</sup> /s]
CO <sub>2</sub>	$2,357 \cdot 10^{-9}$	$2,228 \cdot 10^{-9}$
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$9,381 \cdot 10^{-10}$	$9,380 \cdot 10^{-10}$
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	$9,478 \cdot 10^{-9}$	$9,478 \cdot 10^{-9}$
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$1,475 \cdot 10^{-9}$	$1,475 \cdot 10^{-9}$
OH <sup>-</sup>	$5,369 \cdot 10^{-9}$	$5,369 \cdot 10^{-9}$
MDEA	$9,955 \cdot 10^{-10}$	$9,266 \cdot 10^{-10}$
MDEAH <sup>+</sup>	$1,354 \cdot 10^{-9}$	$1,354 \cdot 10^{-9}$

## B. Literaturverzeichnis

- [Alba83] Albal, R. S.; Shah, Y. T., Schumpe, A.; Carr, N. L.:  
„Mass Transfer in Multiphase Agitated Contactors“,  
J. Chem. Eng., 27, S. 61-80, 1983
- [Asta81] Astarita, G.; Savage, D.W.; Longo, J.M.:  
„Promotion of CO<sub>2</sub> Mass Transfer in Carbonate Solutions“,  
Chem. Eng. Sci., 36, S. 581-588, 1981
- [Baer92] Baerns, M.; Hofman, H.; Renken, A.:  
„Chemische Reaktionstechnik“,  
2. Auflage, Thieme Verlag Stuttgart, 1992
- [Bare76] Bareis, E.; Büchel, U.; Elias H.G.:  
„Kationenaustauscher in porösen Glasperlen“,  
Ang. Chem., 55, S. 129-139, 1976
- [Bart81] Barth, D; Tondre, C.; Lappai, G.; Delpeuch, J.J.:  
„Kinetic study of Carbon Dioxide Reaction with tertiary Amines in Aqueous  
Solution“,  
J. phys. Chem., 85, S. 3660-3667, 1981
- [Bart86] Barth, D.; Tondre, C.; Delpuech, J.J.:  
„Stopped-Flow Determination of Carbon Dioxide Diethanolamine Reaction  
Mechanism: Kinetics of Carbamate Formation“,  
Int. J. Chem. Kin., 15, S. 1147-1160, 1986
- [Bath01] Bathen, D.; Breitbach, M.:  
„Adsorptionstechnik“,  
Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2001
- [Baye03] BAYER AG:  
Produktinformation zu „Lewatit<sup>®</sup> VP OC 1065“,  
Leverkusen, 2003
- [Behr97] Behringer, K.:  
„Die Immobilisierung von Di- und Tricarbonylnickel-Katalysatoren auf  
Kieselgel mittels bifunktioneller Phosphane als Linker“,  
Dissertation, Techn. Univ. München, 1997

- [Blau83] Blauwhoff, P.M.M.; Versteeg, G.F.; van Swaaij, W.P.M.:  
„A Study on the Reaction between CO<sub>2</sub> and Alkanolamines in Aqueous Solutions“,  
Chem. Eng. Sci., 38, S. 1411-1429, 1983
- [Bosc90] Bosch, H.; Versteeg, G.F.; van Swaaij, W.P.M.:  
„Gas-Liquid Mass Transfer with Parallel Reversible Reactions. Kinetics of the Reaction of CO<sub>2</sub> with the Sterical Hindered Amine AMP at 298 K“,  
Chem. Eng. Sci., 45, S. 1167-1173, 1990
- [Bott30] Bottoms, R.R., 1930, U.S. Patent 1,783,901, 18,958
- [Danc51] Danckwerts, P.V.:  
„Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption“  
Ind. Eng. Chem., 43(6), S 1460-1467, 1951
- [Danc66] Danckwerts, P.V.; Sharma, M.M.:  
„The Absorption of Carbon Dioxide into Solutions of Alkalis and Amines (with some notes on Hydrogen Sulfide and Carbonyl Sulfide)“,  
Chem. Eng, October, S. 244-280, 1966
- [Danc79] Danckwerts, P.V.:  
„The Reaction of CO<sub>2</sub> with Ethanolamines“,  
Chem. Eng. Sci., 34, S. 443-446, 1979
- [Diaf93] Diaf, A.; Enick R.M.; Beckman, E.J.:  
“Molecular Redesign of Expanded Polystyrene to Allow Use of Carbon Dioxide as a Foaming Agent. I. Reversible Binding of CO<sub>2</sub>”,  
J.Appl.Pol.Sci., 50, S. 835-844, 1993
- [Dona80] Donaldson, T.L.; Nguyen, Y.N.:  
„Carbon Dioxide Reaction Kinetics and Transport in Aqueous Amine Membranes“,  
Ind. Eng. Chem. Fundam., 19, S. 260-266, 1980
- [Frei78] Freier, R.K.:  
„Wässrige Lösungen“,  
Band 2, Walter de Gruyter Berlin, 1978
- [Freu06] Freundlich H.:  
„Über die Adsorption in Lösungen“,  
Zeitung der Physikalischen Chemie, 57, S. 385-470, 1906

- [Gaba97] Gabarain L.; Castellari, A.T.; Cechini, J.; Tobolski A.; Haure P.M.:  
„Analysis of rate enhancement in a periodically operated trickle-bed reactor”,  
AIChE Journal, 43, S. 166-172, 1997
- [Gerh88] Gerhardt, W.; Hefner, W.:  
„BASF’s Activated MDEA: a Flexible Process to Meet Specific Plant  
Conditions”,  
AIChE Ammonia Safety Symposium, S. 73-82, 1988
- [Haur89] Haure, P.M.; Hudgins, R.R.; Silveston, P.L.:  
„Periodic operation of a trickle-bed reactor”,  
AIChE Journal, 35, S. 1437-1444, 1989
- [Hear92] Hearn, D.; Chemical Research & Licensing Company:  
„Catalytic Distillation Structure”,  
WO-Pat. 9400235, 1992
- [Higb35] Higbie, R.:  
„The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during a short time of  
exposure”,  
Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 31, S. 365–389, 1935
- [Idin00] Iding, T.:  
„Aufbau einer Doppelrührzelle als Modellreaktor zur Bestimmung von Gas-  
Flüssig-Reaktionskinetiken“,  
Studienarbeit, Universität GH Essen, 2000
- [Jørg54] Jørgensen, E.; Faurholt, C.:  
„Reactions between Carbon Dioxide and Amino Alcohols. II.  
Triethanolamine“,  
Acta Chem. Scand., 8, S. 1141-1144, 1954
- [Kohl97] Kohl, A.L.; Nielsen, R.B.:  
„Gas Purification“,  
Gulf Publishing Company, Houston, 1997
- [Koss84] Kosseim, A.J.; McCullough, J.G.; Butwell, K.F.:  
“Treating Acid & Sour Gas: Corrosion-Inhibited Amine Guard ST Process”,  
Chem. Eng. Prog., October, S. 64-71, 1984
- [Kuck03] Kucka, L.; Richter, J.; Kenig, E.Y.; Górak, A.:  
„Determination of gas-liquid reaction kinetics with a stirred cell reactor“,  
Sep. Purif. Tech., 31, S. 163-175, 2003

- [Kunz99] Kunz, U.:  
„Entwicklung neuartiger Polymer / Träger-Ionenaustauscher als Katalysatoren für chemische Reaktionen in Füllkörperkolonnen“,  
CUTEC-Schriftenreihe, 1999
- [Lang18] Langmuir, I.:  
„The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum“,  
Journal of the American Society 40, S. 1361-1403, 1918
- [Lara99] Larachi F, Iliuta I, Chen M, Grandjean B P A:  
„Onset of pulsing in trickle beds: evaluation of current tools and state-of-the-art correlation“,  
The Canadian Journal of Chemical Engineering, 77, S. 751-758, 1999
- [Liao02] Liao, C.-H.; Li, M.-H.:  
„Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of monoethanolamine + N-methyldiethanolamine“,  
Chem. Eng. Sci., 57, S. 4569-4582, 2002
- [Litt90] Littel, R.J.; van Swaaij, W.P.; Versteeg, G.F.:  
„Kinetics of Carbon Dioxide with Tertiary Amines in Aqueous Solutions“,  
AIChE J, 36, S. 1633-1640, 1990
- [Litt92] Littel, R.J.; Versteeg, G.F.; van Swaaij, W.P.M.:  
„Kinetics of CO<sub>2</sub> with Primary and Secondary Amines in Aqueous Solutions- II, Influence of temperature on zwitterion formation and deprotonation rates“,  
Chem. Engng. Sci., 47, S. 2037-2045, 1992
- [Mack04] Mackowiak, J.:  
„Reaktionstechnische Untersuchung der Intensivierung der CO<sub>2</sub>-Absorption mit flüssigen und immobilisierten Aminen in einer 3-Phasen-Ad-/Absorptionskolonne“,  
Diplomarbeit, Universität Dortmund, 2004
- [Meis83] Meissner, R.E.; Wagner, U.:  
„Low-energy process covers CO<sub>2</sub>“,  
Oil and Gas J., 7, February, 55-58, 1983
- [Mori01] Moritz, P.; Hasse, H.:  
„Fluiddynamische Auslegung von Reaktivdestillationspackungen“,  
Chem. Ing. Tech. 73, Nr. 12, S. 1554–1559, 2001

- [Neum66] Neumüller, O.A.:  
„Römpps Chemielexikon“,  
6. Auflage, Francksche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1966
- [Olof75] Oloffson, G.; Hepler, L.G.:  
„Thermodynamics of Ionization of Water over wide ranges of Temperature and Pressure“,  
J. Soln. Chem., 4, S. 127, 1975
- [Onke96] Onken, U.; Behr, A.:  
„Chemische Prozesskunde“,  
Thieme Verlag Stuttgart, 1996
- [Ori00] Oriefe, A.:  
„Untersuchungen zum Einsatz immobilisierter Aktivatoren zur Intensivierung der reaktiven Absorption von CO<sub>2</sub> mit Aminlösungen“,  
Diplomarbeit, Universität Dortmund, 2000
- [Pal82] Pal, S. K.; Sharma, M. M.; Juvekar, V. A. :  
„Fast Reactions in Slurry Reactors: Catalyst Particle Size Smaller than Film Thickness: Oxidation of Aqueous Sodium Sulphide Solutions with Activated Carbon Particles as Catalyst at Elevated Temperatures“,  
Chem. Eng. Sci., 37, S. 327-336, 1982
- [Park02] Park, S. H.; Lee, K. B.; Hyan, J. C.; Kim, S. H.:  
„Correlation and Prediction of the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Alkanolamine and Mixed Alkanolamine Solutions“,  
Ind. Eng. Chem. Res., 41, S. 1658-1665, 2002
- [Pear61] Pearce, R.L.; Arnold, J.L.; Hall, C.K.:  
„Studies Show Carbonyl Sulfide Problem“,  
Hydro. Process., Vol. 40, August, S. 121-126, 1961
- [Pins56] Pinset, B.R.W.; Pearson, L.; Roughton, F.J.W.:  
„The Kinetics of Combination of Carbon Dioxide with Hydroxide Ions“,  
Trans. Faraday Soc., 52, S. 1512-1520, 1956
- [Read75] Read, A.J.:  
„The first Ionization Constant of Carbonic Acid from 25 to 250° C and to 2000 bar“,  
J. Soln. Chem., 4, S. 53-70, 1975

- [Rich01] Richter, J.:  
„Untersuchung zur Kupplung von Reaktionen und Stoffaustausch im Doppelrührzellen-Reaktor am Beispiel des Systems CO<sub>2</sub>-MEA-H<sub>2</sub>O“,  
Diplomarbeit, Universität Dortmund, 2001
- [Ries51] Riesenfeld, F.; Hughes, C.L.:  
„Corrosion in Amine Gas Treating Plants“,  
Pet. Ref., 14, No. 2, S. 97-106, 1951
- [Roth02] Rothstock, S.:  
„Charakterisierung der Absorption / Adsorption von CO<sub>2</sub> mit immobilisierten Aminen“,  
Diplomarbeit, Universität Dortmund, 2002
- [Sada85] Sada, E.; Kumazawa, H.; Han, Z.Q.; Butt, M.A.:  
„Chemical Kinetics of the Reaction of Carbon Dioxide with Amines in Non-aqueous Solvents“,  
AIChE J., 31, S. 1297-1303, 1985
- [Seid95] Seidel-Morgenstern, A.:  
„Mathematische Modellierung der präparativen Flüssigchromatographie“,  
Deutscher Universitäts-Verlag, Berlin, 1995
- [Slip48] Slips, R.:  
“On the structure of catalyst surface”,  
Journal of Chemical Physics 16 (5) S. 490-495, 1948
- [Smit78] Smith, L.A.Jr., Chemical Research & Licensing Company:  
“Catalyst structure and a process for its preparation”,  
US-Pat. 4.250.052, 1978
- [Stri95] Stingaro, J.P.; Sulzer Chemtech AG  
„Katalysierender Festbettreaktor“,  
Europ.-Pat. 0631813 A1, 1995
- [Rich01] Richter, J.:  
„Untersuchung zur Kupplung von Reaktionen und Stoffaustausch im Doppelrührzellen-Reaktor am Beispiel des Systems CO<sub>2</sub>-MEA-H<sub>2</sub>O“,  
Diplomarbeit, Universität Dortmund, 2001
- [Ullm03] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7<sup>th</sup> Edition,  
Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003

- [VDI94] VDI-Wärmeatlas, 7. Auflage, 1994
- [Vers88] Versteeg, G.F.; van Swaaij, W.P.M.:  
„Solubility and Diffusivity of Acid Gases (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O) in Aqueous Alkanolamine Solutions“,  
J. Chem. Engng. Data, 33, S. 29-34, 1988
- [Vers96] Versteeg, G.F.; van Dijck, L.A.J.; van Swaaij, W.P.M.:  
„On the Kinetics between CO<sub>2</sub> and Alkanolamines both in Aqueous and Non-Aqueous Solutions. An Overview“,  
Chem. Eng. Comm., 144, S. 113-158, 1996
- [Vogt91] Vogt, M.:  
„Zur Anwendung perfluorierter Polyether bei der Immobilisierung homogener Katalysatoren“,  
Dissertation, Techn. Hochsch. Aachen, 1991
- [Wen75] Wen, C.Y.; Fan, L.T.:  
„Models for Flow Systems and Chemical Reactors“,  
Marcel Dekker, New York, 1975
- [Whit23] Whitman, W.G.:  
“A Preliminary Experimental Confirmation of the Two-Film-Theory of Gas Adsorption“  
Chem. Metall. Eng., 29, S. 146-148, 1923
- [Xiao00] Xiao, J.; Li, C.-W.; Li, M.-H.:  
„Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol + monoethanolamine“,  
Chem. Eng. Sci., 55, S. 161-175, 2000
- [Xu93] Xu, S.; Wang, Y.; Otto, F.D.; Mather, A.E.:  
„Kinetics of the Reaction of Carbon Dioxide with Aqueous 2-Piperidineethanol Solutions“,  
AIChE Journal, Vol 39, S. 1721-1725, 1993

## **Lebenslauf**

### **Persönliche Daten**

Name	Stephan Schubert
Geburtsdatum	23. August 1973
Geburtsort	Nordhorn
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

### **Schulbildung**

1980 - 1984	Altendorfer Grundschule, Nordhorn
1984 - 1986	Orientierungsstufe Deegfeld, Nordhorn
1986 - 1993	Gymnasium am Stadtring, Nordhorn Abschluss Allgemeine Hochschulreife

### **Studium**

10/1993 - 09/1999	Studium der Chemietechnik im Fachbereich Chemietechnik der Universität Dortmund
-------------------	--

### **Berufstätigkeit**

11/1999 - 09/2003	Wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für technische Chemie des Fachbereichs Chemietechnik der Universität Dortmund
seit 11/2003	Anstellung bei der Bayer Technology Services GmbH, Leverkusen

Leverkusen 2004