

Abscheidung von CO₂ aus Rauchgasen in einem Sprühwäscheprozess mit aminbasierten Absorptionsmitteln

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Oliver Seyboth
aus Hemmingen

Hauptberichter: Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. habil. Klaus Görner

Tag der mündlichen Prüfung: 15.03.2023

Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK)
Universität Stuttgart

2023

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während und nach meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK) der Universität Stuttgart.

Wesentliche Teile der experimentellen Untersuchungen wurden im Rahmen des nationalen Forschungsprojektes „Effiziente Abtrennung von CO₂ aus Kraftwerksrauchgasen mit Hilfe eines Sprühwäschers – Sprühwäscher Upscale“ durchgeführt, das im Rahmen der COORETEC-Initiative vom BMWi unter dem Förderkennzeichen 0327786C gefördert und von industriellen Projektpartnern aus den Bereichen Energieerzeugung und Anlagenbau unterstützt wurde. Mein Dank gilt daher allen Projektbeteiligten, die durch die finanzielle Unterstützung die Forschung an diesem Thema ermöglicht und durch den fachlichen Austausch zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Ganz besonders danke ich Herrn Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht für die wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit, die Übernahme des Hauptberichts und dafür, dass er letztlich nochmals den entscheidenden Anstoß gegeben und mich ermutigt hat, diese Arbeit doch noch abzuschließen. Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Klaus Görner danke ich für die Übernahme des Mitberichts und die gute Zusammenarbeit im vorangehenden COORETEC – Projekt „Chemische Absorptionsverfahren zur CO₂-Abtrennung aus Rauchgasen“, in dem wesentliche Ideen und Grundlagen für meine Arbeit entstanden sind.

Dem gesamten Team des IFK danke ich für die vielfältige Unterstützung und die wunderbare Zusammenarbeit. Hervorheben möchte ich Ralf Nollert und sein Werkstatt-Team für die Unterstützung bei der Konstruktion und dem Aufbau der Versuchsapparaturen. Ebenso danke und gedenke ich Wolfgang Ross, der mir mit seinem Labor-Team stets zu allen Fragen rund um Labor und Analytik mit Rat und Tat zur Seite stand. Besonders danken möchte ich auch Björn Beeh, Silvio Farr und den Kolleginnen aus meinem engsten Fachgebiet, Anke Schäffer, Paula Galindo-Cifre und Katharina Raab. Ihr habt nicht nur durch den intensiven fachlichen Austausch zum Erfolg meiner Arbeit beigetragen, sondern durch die entstandenen Freundschaften auch dazu, meine Zeit am IFK so wertvoll und unvergesslich zu machen.

Am Schluss, aber keinesfalls zuletzt, danke ich meiner Familie für die immense Unterstützung über einen so langen Zeitraum. Meinem Bruder Georg für die Motivation und Unterstützung bei einigen mathematischen und methodischen Fragen. Meiner Frau Nina für ihre unermüdliche moralische Unterstützung und dafür, dass sie mir immer wieder die nötigen zeitlichen Freiräume geschaffen hat. Meinen Eltern und Schwiegereltern dafür, dass sie dabei so regelmäßig und gerne geholfen haben. Und ganz besonders unseren Kindern Sophia, Paul, Hanna und Finn, die bei alle dem so toll mitgespielt haben. Ohne eure Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Danke euch. Ihr seid spitze!

Inhalt

Vorwort	I
Inhalt.....	II
Abstract	V
Kurzfassung.....	VI
Symbolverzeichnis	VII
1 Einleitung.....	1
1.1 Hintergrund dieser Arbeit.....	1
1.2 Ziel und Aufbau dieser Arbeit	4
2 Grundlagen der CO ₂ -Rückhaltung aus fossil befeuerten Kraftwerken.....	6
2.1 Technologien zur CO ₂ -Rückhaltung aus fossil befeuerten Kraftwerken	6
2.1.1 Pre-Combustion Capture	7
2.1.2 Oxyfuel-Prozess und Chemical Looping	7
2.1.3 Post-Combustion Capture	8
2.2 Das Aminwäscheverfahren – Stand der Technik.....	10
2.2.1 Kreisprozess aus Absorption und Desorption	11
2.2.2 Kontaktortypen für den Absorptionsprozess.....	12
2.2.3 Stoffmengenbilanz und Konzentrationsprofil	14
2.2.4 Chemische Bindung von CO ₂ durch wässrige Aminlösungen.....	17
3 Theoretische Betrachtung des Stoffübergangs beim Sprühwäscheprozess	23
3.1 Beschreibung des Stoffübergangs bei der Absorption.....	24
3.1.1 Zweifilmtheorie.....	24
3.1.2 Stoffübergangskoeffizienten - Empirische Korrelationen.....	27
3.2 Chemische Beschleunigung der Absorption.....	31
3.3 Fallgeschwindigkeit und Verweilzeit	34
3.4 Stoffdaten für den Aminwäscheprozess	36
3.4.1 Stoffdaten der Gasphase.....	36
3.4.2 Gleichgewichtskonzentrationen in der Flüssigphase	38

3.4.3	Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung der Flüssigphase	40
3.4.4	Phasengleichgewichtskonstante und Diffusionskoeffizient	42
3.4.5	Reaktionsgeschwindigkeit.....	45
4	Betrachtung der wichtigsten Einflussparameter auf den Sprühwäscheprozess	46
4.1	CO ₂ -Beladung des Absorptionsmittels.....	46
4.2	CO ₂ -Partialdruck	48
4.3	Aminkonzentration	49
4.4	Reaktionsgeschwindigkeit der Carbamatbildung	50
4.5	Prozesstemperatur.....	51
4.6	Tropfengröße	53
4.7	Zusammenfassung	56
5	Experimentelle Untersuchung der Absorptionskinetik am Spraytropfen	58
5.1	Versuchsaufbau und Durchführung.....	58
5.1.1	Versuchsaufbau	58
5.1.2	Versuchsplanung	61
5.1.3	Versuchsdurchführung	62
5.1.4	Fehlerbetrachtung.....	63
5.2	Absorptionsgeschwindigkeit am fallenden Einzeltropfen.....	65
5.2.1	Einfluss der Beladung und des Partialdrucks	65
5.2.2	Einfluss der Aminkonzentration.....	67
5.2.3	Einfluss des Amintyps.....	68
5.2.4	Einfluss der Prozesstemperatur	69
5.2.5	Einfluss der Tropfengröße.....	70
6	Abschätzung der erforderlichen Absorberhöhe	72
6.1	Berechnungsmodell	72
6.2	Ergebnisse.....	77
6.2.1	Einfluss der Tropfengröße.....	77
6.2.2	Einfluss der Beladungsdifferenz	81
6.2.3	Einfluss der Aminkonzentration.....	83
6.2.4	Einfluss des Amintyps.....	85
7	Ermittlung der typischen Kennwerte für Absorptionskolonnen $K_G a_e$ und a_e	87

7.1	Ermittlung von $K_G a_e$ und a_e aus den Ergebnissen dieser Arbeit.....	87
7.2	Ergebnisse.....	89
7.2.1	a_e und Höhenprofil von K_G im Referenzfall.....	89
7.2.2	Einfluss von α und p_{CO_2} auf K_G	91
7.2.3	Einfluss von d_{Tr} auf a_e	91
7.2.4	Einfluss von u_g auf a_e	92
7.2.5	Einfluss von u_l auf a_e	93
7.2.6	Einfluss von $\Delta\alpha$ und $c_{Amin,0}$ auf K_G	94
7.3	Gegenüberstellung zu Literaturdaten.....	96
7.3.1	Grundsätzliche Einordnung.....	97
7.3.2	Vergleich der Ergebnisse.....	100
8	Zusammenfassung und Ausblick	104
9	Literaturverzeichnis	108

Abstract

To limit global warming to 1.5 to 2°C and at least mitigate the negative effects of climate change, the European Climate Act 2021 enshrined in law the target of reducing anthropogenic greenhouse gas emissions to net zero by 2050. A significant contribution to this target must be made in the case of fossil fuel fired power plants, which are among the largest point sources of CO₂. This requires at least short- and medium-term measures to retain and store the CO₂ produced during these combustion processes.

The most technically advanced process for retaining this CO₂ is an amine scrubbing process for downstream capture from the flue gas. However, this requires further optimization for a comprehensive application, especially regarding CO₂ avoidance costs. The use of a spray scrubber for the absorption process instead of a packed column, which has so far been little studied, can make a significant contribution to this due to the lower investment and operating costs and additional process advantages.

Within the scope of this work, the rate of absorption of CO₂ by individual falling absorbent droplets is measured in a specially developed test setup. By varying the relevant process parameters such as CO₂ partial pressure, loading of the absorbent and droplet size, data is obtained for various absorbents that enable a rough dimensioning of a spray scrubber for large-scale applications. At the same time, important insights into the influence of the individual process parameters on the efficiency of the spray scrubbing process are gained.

The required height of the spray scrubber is considered as major criterion for the economic feasibility. For an idealized spray scrubbing process with the absorbent monoethanolamine 30 weight-%, which was investigated as a reference case, and absorbent droplets with a diameter of 2 mm, the result is a required height of 33 m. While this already clearly indicates good economic feasibility, the results show further optimization potential, for example by absorbent selection or adjusting the range absorbent loading. The drop size is shown to be a decisive influencing factor, whereby smaller drops lead to an overproportionate reduction in the required height.

For an even more precise dimensioning of the spray scrubber, further investigations should consider real droplet size distributions and the heating due to the reaction enthalpy.

Kurzfassung

Um die Erwärmung des Erdklimas auf 1,5 bis 2°C zu beschränken und die negativen Auswirkungen des Klimawandels zumindest abzumildern, wurde mit dem europäischen Klimagesetz 2021 das Ziel einer Reduktion der anthropogenen Treibhausgasemissionen auf den Nettowert Null bis zum Jahre 2050 gesetzlich verankert. Ein wesentlicher Beitrag zu diesem Ziel muss bei fossil befeuerten Kraftwerken erbracht werden, die zu den größten Punktquellen von CO₂ zählen. Dazu sind mindestens kurz- und mittelfristig Maßnahmen zur Rückhaltung und Speicherung des bei diesen Verbrennungsprozessen entstehenden CO₂ notwendig.

Das technisch am weitesten fortgeschrittene Verfahren zur Rückhaltung dieses CO₂ ist ein Aminwäscheprozess zur nachgeschalteten Abscheidung aus dem Rauchgas. Dieser Bedarf für eine flächendeckende Anwendung jedoch weiterer Optimierung, insbesondere hinsichtlich der CO₂-Vermeidungskosten. Dazu kann der bislang wenig untersuchte Einsatz eines Sprühwäschers für den Absorptionsprozess anstelle einer Packungskolonie aufgrund der geringeren Investitions- und Betriebskosten und weiterer verfahrenstechnischer Vorteile einen wesentlichen Beitrag leisten.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Geschwindigkeit der Absorption von CO₂ durch einzelne fallende Absorptionsmitteltropfen in einem eigens entwickelten Versuchsaufbau messtechnisch untersucht. Durch Variation der relevanten Prozessparameter wie CO₂-Partialdruck, Beladung des Absorptionsmittels und Tropfengröße werden damit für verschiedene Absorptionsmittel Daten gewonnen, die eine überschlägige Dimensionierung eines Sprühwäschers für die großtechnische Anwendung ermöglichen. Gleichzeitig werden wichtige Erkenntnisse zum Einfluss der einzelnen Prozessparameter auf die Effizienz des Abscheideprozesses gewonnen.

Als Kriterium für die wirtschaftliche Realisierbarkeit des Einsatzes eines Sprühwäschers wird in erster Linie dessen erforderliche Höhe betrachtet. Für einen idealisierten Sprühwäscheprozess und das als Referenzfall untersuchte Absorptionsmittel Monoethanolamin mit 30 % Gewichtsanteil ergibt sich für Absorptionsmitteltropfen mit einem Durchmesser von 2 mm eine erforderliche Höhe von 33 m. Während dieses Ergebnis bereits klar auf eine gute wirtschaftliche Realisierbarkeit hindeutet, zeigen die Ergebnisse weiteres Optimierungspotential, beispielsweise durch die Wahl des Absorptionsmittels oder Anpassung des Beladungsbereichs. Als entscheidende Einflussgröße zeigt sich die Tropfengröße, wobei kleinere Tropfen zu einer überproportionalen Reduktion der erforderlichen Höhe führen.

Gegenstand weiterführender Untersuchungen sollte für eine noch genauere Dimensionierung des Sprühwäschers die Berücksichtigung realer Tropfengrößenverteilungen und der Erwärmung aufgrund der Reaktionsenthalpie sein.

Symbolverzeichnis

Formelzeichen lateinische Buchstaben

a_i		Empirische Parameter, Polynomkoeffizienten
a_e	[m ² /m ³]	Phasengrenzfläche je Absorbervolumen
A	[m ²]	Anströmfläche
A, B		Chemische Komponenten, Edukte
c_{AmH}	[mol/m ³]	Konzentration freier Aminmoleküle in Lösung
$c_{Amin,0}$	[mol/m ³]	Ausgangskonzentration von Amin in unbelasteter Lösung
c_i	[mol _i /m ³]	Konzentration der Komponente i in der Flüssigphase
$c_{i,g}$	[mol _i /m ³]	Konzentration der Komponente i in der Gasphase
c_w		Widerstandsbeiwert
C		Chemische Komponente, Produkt
d	[m]	Durchmesser
d_{32}	[m]	Sauterdurchmesser: Repräsentativer Durchmesser einer Tropfengrößenverteilung bzgl. spezifischer Oberfläche
$D_{i,j}$	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient der Komponente i in Phase j
E		Enhancement-Faktor
f	[1/s]	Frequenz
F	[N]	Kraft
g	[m/s ²]	Erdbeschleunigung
H	[m]	Höhe
H_i	[Pa m ³ /mol]	Henry-Konstante der Komponente i
j_i	[mol/(m ² s)]	Stoffstromdichte der Komponente i
k_i	variabel	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion i
K_G	[mol/(m ² Pa h)]	Gesamtstoffübergangskoeffizient
K_i	variabel	Gleichgewichtskonstante der Reaktion i
L/G	[l/m ³]	Volumenstromverhältnis Absorptionsmittel zu Rohgas
M	[kg]	Masse
\tilde{M}_i	[kg/kmol]	Molare Masse der Komponente i
n_i	[mol]	Stoffmenge der Komponente i
\dot{n}_i	[mol/s]	Stoffstrom der Komponente i
O	[m ²]	Oberfläche
p	[Pa]	Druck
p_i	[Pa]	Partialdruck der Komponente i
r	[mol/m ³ s]	Reaktionsrate
r_{Abs}	[mol _{CO2} /(mol _{Amin} s)]	Absorptionsrate

\bar{R}	= 8,134 J/(mol K)	Universelle Gaskonstante
s	[m]	Strecke
t	[s]	Dauer
T	[K]	Temperatur
T_o	[K]	Bezugstemperatur
T_s	[K]	Bezugstemperatur
u	[m/s]	Strömungsgeschwindigkeit
V	[m ³]	Volumen
\tilde{V}_i	[m ³ /kmol]	Molares Volumen der Komponente i
x_i	[kg _i /kg _{ges}]	Massenanteil der Komponente i
$x_{L/G}$	[mol _{Amin} /mol _{inert}]	Stoffstromverhältnis zwischen Amin und Inertgas
y_{aus}	[m ³ _{CO2} /m ³ _{ges}]	CO ₂ -Volumenanteil am Absorberaustritt
y_i	[m ³ _i /m ³ _{ges}]	Volumenanteil der Komponente i
y_{RG}	[m ³ _{CO2} /m ³ _{ges}]	CO ₂ -Volumenanteil im Rohgas
z		Höhenkoordinate

Formelzeichen griechische Buchstaben

α	[mol _{CO2} /mol _{Amin}]	CO ₂ -Beladung des Absorptionsmittels
$\beta_{i,j}$	[m/s]	Stoffübergangskoeffizient der Komponente i in Phase j
δ_j	[m]	Grenzschichtdicke in Phase j
Δ		Differenz
η	[mol/mol]	Abscheidegrad
ϑ	[°C]	Temperatur
λ	[m]	Charakteristische Länge
λ_k	[10 ⁻¹⁰ m]	Kollisionsdurchmesser
μ	[Pa s]	Dynamische Viskosität
$\mu_{i,0}$	[Pa s]	Referenzwert dynamische Viskosität der Komponente i
ν	[m ² /s]	Kinematische Viskosität
ξ_i		Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i
ρ_j	[kg/m ³]	Dichte der Phase j
$\tilde{\rho}$	[kmol/m ³]	Molare Dichte
σ	[N/m]	Oberflächenspannung
Φ_{ij}		Binärer Korrekturterm für Komponenten i und j
χ_i	[mol _i /mol _{ges}]	Molenbruch der Komponente i
ψ	[mol _{CO2} /mol _{inert}]	CO ₂ -Beladung der Gasphase
Ω		Dimensionsloses Kollisionsintegral

Abkürzungen

B	Base
MAE	Methylaminoethanol
MDEA	Methyldiethanolamin
MEA	Monoethanolamin
MEA30%	Absorptionsmittel: 30 Gewichtsprozent MEA _{aq}
R_i	Organischer Rest, $i = 1,2,3$

Indizes tiefgestellt

0	Ausgangswert, z.B. noch CO ₂ -freies Absorptionsmittel
Abs	Absorber
aus	Austritt
AL	Aminlösung
AmH	freies Amin
Auf	Auftrieb
B	Base, Basenreaktion
c	charakteristisch
erf	erforderlich
exp	experimentell
F	Fall (des Tropfens im Absorber)
g	Gasphase
ges	gesamt, inklusive CO ₂ -Gehalt
grav	Gravitation
i	Zählindex
inert	inert
j	Zählindex
krit	kritisch
l	Flüssigphase
lean	minimal beladen nach Regeneration
Luft	Luft
max	maximal
N	Normbedingungen
ov	gesamt (engl. overall)
P	Partikel
Pr	Probe

rel	relativ
rich	maximal beladen nach Absorption
RG	Rauchgas
T	Trägheit
Tr	Tropfen
V	Vorlage
Wi	Widerstand
z	Höhenposition z
$z + \Delta z$	Höhenposition ($z + \Delta z$)

Indizes hochgestellt

GG	Gleichgewichtszustand
i	an der Phasengrenze (engl. interface)
ov	gesamt (engl. overall)

Dimensionslose Kenngrößen

<i>Ha</i>	Hatta-Zahl
<i>Fr</i>	Froude-Zahl
<i>L</i>	geometrische Kennzahl
<i>Re</i>	Reynolds-Zahl
<i>Sc_j</i>	Schmidt-Zahl in Phase j
<i>Sh_j</i>	Sherwood-Zahl in Phase j
<i>We</i>	Weber-Zahl

1 Einleitung

1.1 Hintergrund dieser Arbeit

Mit dem Inkrafttreten des europäischen Klimagesetzes am 29. Juli 2021 wurde das Ziel einer Reduktion der anthropogenen Treibhausgasemissionen auf den Nettowert Null bis zum Jahre 2050 gesetzlich verankert [1]. Als Zwischenziel soll bis zum Jahr 2030 bereits eine Reduktion um 55 % gegenüber dem Jahr 1990 erreicht werden. Noch etwas ambitioniertere Ziele setzt das deutsche Klimagesetz, das am 31. August 2021 in Kraft getreten ist und eine Treibhausgasneutralität mit zum Jahr 2045 sowie eine zwischenzeitliche Reduktion bis zum Jahr 2030 um 65 % gegenüber dem Stand von 1990 fordert [2].

Hintergrund dieser Gesetzgebung ist der inzwischen weitgehende Konsens in Wissenschaft und Politik, dass die durch menschliche Aktivitäten verursachten Treibhausgasemissionen die globale Erwärmung beschleunigen und damit massive negative Auswirkungen auf Menschen und Umwelt wie ein Anstieg der Meeresspiegel, Extremwetterereignisse, Dürreperioden oder Überschwemmungen einhergehen. Um diese negativen Auswirkungen abzumildern oder zumindest zu verlangsamen, wurde auf der UN-Klimakonferenz in Cancun 2010 von den Vereinten Nationen erstmals die Begrenzung der Erderwärmung gegenüber dem vorindustriellen Niveau auf 2°C als Ziel anerkannt [3]. Im Sachstandsbericht des Weltklimarats von 2018 nennen die Wissenschaftler eine Erwärmung von maximal 1,5°C als notwendige Obergrenze, um die schlimmsten Auswirkungen abzumildern. Gleichzeitig zeigen sie auf, dass dieses Ziel mit einer schnellen und konsequenten Minimierung der Treibhausgasemissionen noch erreichbar erscheint [4].

In dem 2021 von der Internationalen Energieagentur herausgegebenen Papier „Net Zero by 2050 - A Roadmap for the Global Energy Sector“ [5] wird aufgezeigt, dass dieses Ziel nur durch tiefgreifende Veränderungen in allen gesellschaftlichen Bereichen zu erreichen ist. Es werden dort sieben Grundpfeiler formuliert, die zur CO₂-Reduktion beitragen müssen:

- *Energieeffizienz*, insbesondere in den Bereichen Industrie, Gebäude und Transport
- *Verhaltensänderung* hin zu weniger Energieverschwendung, beispielsweise bei der Temperierung von Innenräumen, Tempolimits im Verkehr oder der Vermeidung von Individualverkehr
- *Elektrifizierung* als Ersatz für fossile Brennstoffe, beispielsweise im Verkehr
- *Erneuerbare Energien* wie Wind, Wasser, Solar
- *Wasserstoff* und darauf basierende Kraftstoffe als Ersatz für fossile Energieträger
- *Biomasse* als Ersatz für fossile Energieträger

- *CCUS*, die Abscheidung und Nutzung oder Speicherung von CO₂ (engl. *Carbon Capture Utilization and Storage*), zumindest dort, wo eine anderweitige Vermeidung von CO₂-Emissionen nicht oder nicht schnell genug möglich ist.

Die Bedeutung von CCUS hebt der Weltklimarat bereits 2005 in seinem *Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage* [6] hervor, wo ausdrücklich darauf hingewiesen wird, dass CCUS zwingend erforderlich ist, um solche Emissionsziele zu erreichen. In Schlüsselsektoren wie der Energieerzeugung muss solche Technologie kurzfristig eingesetzt werden und zumindest als Übergangslösung dienen. In Industriezweigen, wo CO₂-Emissionen unvermeidbar sind, beispielsweise für die Zementherstellung, muss CCUS dauerhaft eingesetzt werden.

Der bei Weitem größte Anteil an den anthropogenen Treibhausgasemissionen entfällt auf das bei Verbrennungsprozessen entstehende CO₂. Dessen Anteil lag 2021 in Deutschland, gemessen in CO₂-Äquivalenten, bei nahezu 89 % [7], weltweit wurden 2020 insgesamt rund 34,8 Gt CO₂ durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen freigesetzt [8]. Aus diesem Grund steht CO₂ bei den geforderten Maßnahmen zur Emissionsminderung im Vordergrund. Im Jahr 2020 waren etwa 36 % der weltweiten CO₂-Emissionen auf die Energieindustrie zurückzuführen, weitere etwa 21 % auf andere industrielle Verbrennungsprozesse [9]. Fossil befeuerte Kraftwerke, insbesondere Kohlekraftwerke, aber auch Zementwerke im Industriesektor, stellen dabei die größten Punktquellen dar, so dass Maßnahmen zur Emissionsminderung hier besonders wirksam sind. Die Emissionen eines einzelnen 900 MW-Kohlekraftwerks liegen ohne CCUS-Maßnahmen beispielweise bei rund 600 Tonnen CO₂ pro Stunde [10].

Ziel der CCUS-Technologien ist das bei Verbrennungsprozessen entstehende CO₂ zurückzuhalten und einer stofflichen Verwertung oder einer dauerhaften Speicherung zuzuführen. Dazu muss das CO₂ nach dem Verbrennungsprozess aus dem Rauchgasstrom abgeschieden werden oder der Verbrennungsprozess muss so modifiziert werden, dass das Rauchgas selbst bereits als hochkonzentrierter CO₂-Strom vorliegt. Anschließend muss das CO₂ für den Transport per Schiff, Bahn oder Pipeline komprimiert und verflüssigt werden. Schließlich muss das CO₂, sofern es nicht einer stofflichen Nutzung zugeführt wird, in sichere geologische Lagerstätten eingebracht werden. Die anfallenden CO₂-Mengen übersteigen allerdings den Bedarf an CO₂ für eine stoffliche Nutzung um ein Vielfaches, so dass die dauerhafte Speicherung im Vordergrund steht [11].

Für einen wirtschaftlichen und sicheren Betrieb erfordert CCUS eine hohe technische Reife der Teilprozesse in den Bereichen Abscheidung, Transport und Speicherung. Für die Abscheidung von CO₂ aus Verbrennungsprozessen kommen verschiedene technologische Ansätze in Frage, die an unterschiedlichen Stellen in den Verbrennungsprozess eingreifen und sich in unterschiedlichen Entwicklungsstadien befinden. Das am weitesten fortgeschrittene Verfahren stellt die nachgeschaltete Abscheidung des CO₂ aus dem Rauchgas mit Hilfe eines chemischen

Absorptionsprozesses dar, bei dem beispielsweise wässrige Aminlösungen als Absorptionsmittel zum Einsatz kommen. Dieses Verfahren kommt seit etwa 80 Jahren im industriellen Maßstab zur Abscheidung von CO₂ aus Gasströmen, beispielsweise zur Aufbereitung von Erdgas, zur Anwendung [6], [12]. Auch im Bereich Transport und Speicherung gibt es seit nahezu 50 Jahren Erfahrung durch die Nutzung des aus Erdgas abgeschiedenen CO₂ zur *Enhanced Oil Recovery* (EOR) [13]. Dabei wird das abgeschiedene CO₂ verflüssigt und in unterirdische Erdöllagerstätten verpresst, um dadurch die Erdölausbeute zu erhöhen.

Für eine Anwendung in Kohlekraftwerken ist es entscheidend, den Energiebedarf zu minimieren und CO₂-Vermeidungskosten zu senken. Ebenso müssen Emissionen von Bestandteilen oder Abbauprodukten des Absorptionsmittels minimiert und die Lastwechselverträglichkeit erhöht werden [11], [13]. Um diese Ziele zu erreichen, werden neue Ansätze für den Abscheideprozess untersucht und entwickelt. Eine Vielzahl von Entwicklungsvorhaben konzentriert sich jedoch auch darauf, den an sich bewährten Aminwäscheprozess in dieser Hinsicht zu optimieren [11], [6], [13]. Ein großer Schwerpunkt liegt dabei auf der Entwicklung neuer Absorptionsmittel, da dieses aufgrund seiner Stoffeigenschaften, seiner zyklischen Kapazität und der spezifischen Reaktionsenthalpie den Energiebedarf zu einem wesentlichen Teil bestimmt [14], [15], [16].

Vergleichsweise wenige Forschungsaktivitäten befassen sich mit der Bauart des Absorbers an sich, obwohl dieser zu einem wesentlichen Teil die Investitionskosten und über den Druckverlust und die Bauhöhe auch die Betriebskosten bestimmt. Die übliche Bauart ist eine Ausführung als Packungskolonne mit einer strukturierten Packung oder Füllkörpern, die dazu dienen, die Stoffaustauschfläche zu erhöhen [17]. Für die Anwendung zur Abscheidung von CO₂ aus dem Rauchgas von Kohlekraftwerken weisen solche Packungskolonnen jedoch mehrere Nachteile auf. Diese liegen aufgrund der enormen zu behandelnden Volumenströme und des Druckverlusts in erster Linie bei hohen Investitions- und Betriebskosten. Darüber hinaus ist auch die Lastwechselflexibilität von Packungskolonnen limitiert und der Einsatz feststoffhaltiger Absorptionsmittel ist ausgeschlossen [17], [18], [19].

Demgegenüber stellt der Einsatz eines Sprühwäschers eine sehr einfache und kostengünstige Alternative dar, die in der Literatur bisher jedoch nur wenig Beachtung findet. Neben geringen Investitionskosten und einem minimalen Druckverlust zeichnet sich ein Sprühwäscher durch eine höhere Lastwechselflexibilität sowie die Möglichkeit aus, auch feststoffhaltige oder feststoffbildende Absorptionsmittel einzusetzen. Einzelne Studien konnten bereits zeigen, dass auch in einem Sprühwäscher eine effiziente Absorption von CO₂ durch wässrige Aminlösungen möglich ist [20], [21], [22], [23]. Aufgrund der eingesetzten Apparaturen und Versuchsparameter liefern diese Untersuchungen jedoch anlagenspezifische Kenngrößen, die sich kaum auf einen großtechnischen Maßstab übertragen lassen. Selbst für eine überschlägige

Auslegung einer großtechnischen Absorptionskolonne fehlt daher bislang eine geeignete Datenbasis.

1.2 Ziel und Aufbau dieser Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist, durch die Messung der Absorptionsgeschwindigkeit von CO₂ in fallende Einzeltropfen eine überschlägige Dimensionierung eines Sprühwäschers für die Abscheidung von CO₂ aus dem Rauchgas von Kohlekraftwerken zu ermöglichen. Damit soll nicht nur die technische Realisierbarkeit beurteilt werden, sondern es soll außerdem eine umfassende Untersuchung von Einflussparametern stattfinden, die für die Auslegung eines solchen Prozesses entscheidend sind. Das Augenmerk liegt dabei weniger auf den Größen, die unabhängig von der Absorberbauweise grundsätzlich für die Wirtschaftlichkeit jedes Aminwäschesprozesses entscheidend sind, wie beispielsweise dem Energiebedarf für die Regeneration des Waschmittels. Vielmehr soll die Möglichkeit untersucht werden, bei ansonsten unveränderten Prozessbedingungen die typischerweise eingesetzte Packungskolonne durch einen Sprühabsorber zu ersetzen. Zusätzlich soll dabei betrachtet werden, inwieweit sich die spezifischen Eigenschaften unterschiedlicher Absorptionsmittel auf den Sprühwäschesprozess auswirken.

Als Basis für die Betrachtungen in dieser Arbeit dient ein Aminwäschesprozess, wie er in der Literatur vielfach als Referenzfall für die Bewertung und Weiterentwicklung des Aminwäschesprozesses herangezogen wird [24], [6], [25]. Die wichtigsten Eckdaten dieses Basisprozesses sind:

- Absorptionsmittel: Wässrige Lösung von 30 Gewichts-% Monoethanolamin
- Rohgehalt: 15 Volumen-% CO₂
- Geforderte CO₂-Abscheiderate: 90 %

Als entscheidendes Kriterium für die wirtschaftliche Realisierbarkeit eines Sprühwäschesprozesses zur CO₂-Rückhaltung wird die unter den vorgegebenen Randbedingungen zu erwartende erforderliche Baugröße des Sprühabsorbers betrachtet. Während die Vorteile eines Sprühwäschers wie sein vernachlässigbarer Druckverlust, der Entfall von Kosten und Reinigungsaufwand für die Packung und der größere fluiddynamische Arbeitsbereich dessen Einsatz grundsätzlich erstrebenswert erscheinen lassen, entscheidet die erforderliche Baugröße über seine technische Realisierbarkeit und Wirtschaftlichkeit. Die entscheidende Größe ist dabei in erster Linie die erforderliche Höhe des Sprühwäschers, die durch die Geschwindigkeit des Stoffübergangs von CO₂ aus der Gasphase in die Absorptionsmitteltropfen bestimmt wird.

Um ein grundlegendes Verständnis für den Absorptionsvorgang und den Einfluss der wichtigsten Prozessparameter und Stoffeigenschaften auf die Absorptionsgeschwindigkeit zu schaffen, erfolgt in Kapitel 3 zunächst eine theoretische Vorbetrachtung des Stoffübergangs.

Dazu werden in der Literatur verfügbare Modelle zur mathematischen Beschreibung des physikalischen Stoffübergangs am Einzeltropfen und der Beschleunigung des Stoffübergangs durch die chemische Reaktion in der Flüssigphase ausgewählt. Exemplarisch werden für das Absorptionsmittel MEA30% die relevanten Stoffdaten als Funktionen der Prozessparameter zusammengestellt, so dass in Kapitel 4 eine umfassende Diskussion sämtlicher Einflussparameter auf den Absorptionsprozess möglich wird.

In Kapitel 5 folgt die experimentelle Untersuchung der Absorption von CO₂ am Spraytropfen. Um die Absorptionsgeschwindigkeit am fallenden Tropfen messtechnisch erfassen zu können, wird ein neuer Versuchsaufbau entwickelt, der die Variation aller relevanten Prozessparameter zulässt. In umfangreichen Messreihen wird die Absorptionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Prozessparameter Tropfengröße, Temperatur, CO₂-Beladung des Absorptionsmittels und CO₂-Partialdruck sowie der spezifischen Absorptionsmitteleigenschaften Amintyp und Aminkonzentration gemessen. Durch Variation des Partialdrucks und der Absorptionsmittelbeladung werden dabei repräsentative Kinetikdaten für das gesamte Konzentrationsprofil eines Sprühwäschesprozesses erfasst. Die Ergebnisse liefern damit wichtige Erkenntnisse zur Wirkung der relevanten Einflussgrößen und erlauben eine Abschätzung der erforderlichen Absorberhöhe für verschiedene Prozessbedingungen.

In Kapitel 6 erfolgt auf Basis der Messdaten die Berechnung der erforderlichen Absorberhöhe und die Darstellung des Profils der Gas- und Flüssigphasenkonzentration sowie der Geschwindigkeit des Stoffübergangs über der Absorberhöhe. Diese Berechnung wird systematisch für die verschiedenen untersuchten Prozessparameter durchgeführt, so dass die Abhängigkeit der Absorberhöhe von Parametern wie dem Amintyp, der Aminkonzentration, der Tropfengröße oder des angestrebten Beladungszuwachses im Absorptionsmittel aufgezeigt und erklärt werden kann.

In Kapitel 7 folgt schließlich eine Gegenüberstellung der erfassten Messdaten zu den bisher verfügbaren Literaturdaten. Dazu erfolgt eine Umrechnung der messtechnisch erfassten Daten zur Absorptionsgeschwindigkeit in den in der Literatur zur Charakterisierung von Stoffaustauschkolonnen gebräuchlichen spezifischen Gesamtstoffübergangskoeffizienten $K_G a_e$.

Die in der vorliegenden Dissertation vorgestellten experimentellen Arbeiten wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens *Effiziente Abtrennung von CO₂ aus Kraftwerksrauchgasen mit Hilfe eines Sprühwäschers* mit dem Förderkennzeichen 0327786C durchgeführt, das im Rahmen der Coorettec-Initiative des Bundes vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie finanziell gefördert wurde. Teile der hier vorgestellten experimentellen Ergebnisse wurden vorab bereits auf Fachkonferenzen präsentiert und 2014 in Energy Procedia veröffentlicht [26].

2 Grundlagen der CO₂-Rückhaltung aus fossil befeuerten Kraftwerken

In diesem Kapitel wird zunächst ein kurzer Überblick über die Technologien gegeben, die derzeit für die Abscheidung von CO₂ aus Kohlekraftwerken entwickelt und erforscht werden. Anschließend wird das Aminwäscheverfahren im Detail vorgestellt, zu dessen Optimierung die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit beitragen sollen.

2.1 Technologien zur CO₂-Rückhaltung aus fossil befeuerten Kraftwerken

Für die Rückhaltung des beim Einsatz fossiler Brennstoffe zur Energieerzeugung entstehenden CO₂ werden derzeit eine Reihe verschiedenartiger Verfahren entwickelt und erprobt. Diese Verfahren beruhen auf sehr unterschiedlichen technologischen Ansätzen und befinden sich ebenfalls in sehr unterschiedlichen Entwicklungsstadien auf dem Weg zur großtechnischen Anwendungsreife. Einen guten Überblick über diese Verfahren liefern [11], [13] und [27]. Eine grobe Untergliederung dieser Verfahren lässt sich anhand des Eingriffspunkts in den klassischen Verbrennungsprozess treffen. Dabei hat sich eine Gliederung in die folgenden drei Klassen von Abscheidungsverfahren etabliert [6], [27]:

Als *Pre-Combustion Capture*-Verfahren wird ein Verfahren bezeichnet, bei dem der Eingriff in den Kraftwerksprozess in Form eines Vergasungsprozesses vor der eigentlichen Verbrennung stattfindet.

Als *Oxy-Combustion Capture*-Verfahren werden Verfahren bezeichnet, bei denen die Verbrennung in einer Atmosphäre aus O₂ und CO₂ in Abwesenheit von N₂ stattfindet, so dass das Rauchgas nach der Verbrennung bereits im Wesentlichen aus einem hochkonzentrierten CO₂-Strom besteht.

Als *Post-Combustion Capture*-Verfahren werden Verfahren bezeichnet, bei denen das CO₂ nach der Verbrennung aus dem Rauchgasstrom abgetrennt wird.

In Veröffentlichungen des Global CCS-Institutes [13] und der Internationalen Energieagentur [11] wird zur Klassifizierung der CCS-Technologien nach der Anwendungsreife der *Technology Readiness Level* (TRL) herangezogen. Dazu werden verschiedene Stufen definiert, wobei TRL1 die Definition der grundlegenden Idee und die höchste Stufe TRL11 einen ausgereiften, kommerziell erhältlichen und erprobten Prozess beschreibt. Die Unterteilung in beiden Quellen unterscheidet sich etwas, gliedert sich aber etwa wie folgt:

- TRL1 bis TRL3: Ideenphase und Forschung
 - Definition der grundlegenden Idee bis zu ersten Validierungsversuchen
- TRL4 bis TRL6: Entwicklung
 - Validierungstests im Labormaßstab bis zu Pilotanwendung in realer Umgebung

- TRL7 bis TRL9: Demonstration
 - Demonstrationsanlage mit voller Funktionalität bis zur ersten kommerziellen Verfügbarkeit
- TRL10 und TRL11: Kommerzieller Einsatz
 - Optimierungen im kommerziellen Betrieb bis zur ausgereiften Anwendung

2.1.1 Pre-Combustion Capture

Als Pre-Combustion Capture-Verfahren wird ein Ansatz bezeichnet, bei dem nach einer Vergasung des Brennstoffs zunächst das CO₂ aus dem Synthesegas abgeschieden wird, bevor dieses verwertet wird.

Es handelt sich prinzipiell um den „Integrated Gasification Combined Cycle“-Prozess (IGCC), der seit den 1980er Jahren in einzelnen Kraftwerken zur Anwendung kommt, mit zusätzlicher CO₂-Abscheidung aus dem Brenngas. Bei diesem Prozess findet zunächst eine Luftzerlegung und eine Vergasung des Brennstoffs zu Synthesegas bestehend aus CO und H₂ statt. Die Vergasung erfolgt unter Zufuhr des Sauerstoffs aus der Luftzerlegung durch partielle Oxidation. In einer katalytisch ermöglichten CO-Shift-Reaktion wird das CO anschließend unter Zufuhr von Wasserdampf zu CO₂ und H₂ umgesetzt [6].

Aus dem resultierenden Brenngasstrom, der im Wesentlichen nur noch aus CO₂ und H₂ besteht, wird im nächsten Schritt das CO₂ abgeschieden, bevor das H₂ wie im klassischen IGCC-Prozess in einer Gasturbine zur Energieerzeugung eingesetzt werden kann. Die Abscheidung des CO₂ wird durch den hohen Druck bei der Shift-Reaktion begünstigt, der eine Absorption des CO₂ mit physikalischen Absorptionsmitteln ermöglicht [14].

Dieser Ansatz ist auf die Anwendung in IGCC-Kraftwerken beschränkt, die nur etwa 0,1 % der installierten Leistung ausmachen [6], ein Einsatz in konventionellen Feuerungsanlagen oder gar eine Nachrüstung in Bestandsanlagen ist nicht möglich. Auch stehen hohe Investmentkosten einer flächendeckenden Anwendung bislang entgegen [14]. Der TRL dieser Technologie wird mit 7 angegeben [11].

2.1.2 Oxyfuel-Prozess und Chemical Looping

Unter Oxyfuel-Prozess versteht man die Verbrennung unter Einsatz eines Gemischs aus reinem Sauerstoff und rückgeführtem Rauchgas anstelle von Verbrennungsluft. Das entstehende Rauchgas enthält auf diese Weise keinen Luftstickstoff, sondern besteht im Wesentlichen aus CO₂ und Wasserdampf, wobei der CO₂-Anteil mit etwa 89 % sehr viel höher liegt als bei einer konventionellen Feuerung. Auf diese Weise muss nach der Rauchgasreinigung nur noch der Wasserdampf entfernt werden, bevor das CO₂ komprimiert und der Speicherung zugeführt werden kann [6], [14].

Der Sauerstoff wird üblicherweise durch Kondensation bei -182°C aus Luft gewonnen. Dieser energieintensive Schritt ist in Anbetracht der großen erforderlichen Sauerstoffmengen, ein

500 MW Steinkohleblock benötigt etwa 270.000 m³/h, maßgeblich für den Gesamtenergiebedarf für die CO₂-Rückhaltung. Die Senkung des Energiebedarfs ist ein Schlüsselfaktor, um die Kosten für die CO₂-Abscheidung mit dem Oxyfuel-Prozess zu senken. Neuere Entwicklungen umfassen mit diesem Ziel Oxyfuel-Gasturbinen und einen Hochdruck-Oxyfuel-Prozess [11], [14].

Es existieren erste große Prototypen-Anlagen, beispielsweise das Calide-Projekt in Australien und das Compostilla-Projekt in Spanien. Der TRL dieser Technologie wird mit 5 bis 7 angegeben [11], [13].

Einen ähnlichen Ansatz, jedoch ohne die aufwändige Luftzerlegung, verfolgt das Chemical Looping-Verfahren. Dabei wird der Sauerstoff für die Verbrennung nicht gasförmig bereitgestellt, sondern dem Brennstoffreaktor in Form eines festen Sauerstoffträgers, beispielsweise Metalloxiden, zugeführt. Dieser Sauerstoffträger zirkuliert zwischen dem Brennstoffreaktor, wo er unter Abgabe des Sauerstoffs für die Verbrennung reduziert wird, und einem Luftreaktor. Im Luftreaktor wird der Sauerstoffträger mittels Luftsauerstoff oxidiert, bevor er wiederum dem Brennstoffreaktor zugeführt wird [28], [6]. Der TRL für das Chemical Looping-Verfahren wird mit 5-6 angegeben [13].

2.1.3 Post-Combustion Capture

Bei der Gruppe der Post Combustion Capture-Verfahren handelt es sich um Verfahren, die nach der Verbrennung zum Einsatz kommen, um das entstandene CO₂ aus dem Rauchgas abzuscheiden. Solche Abscheideverfahren werden in der Regel der letzten Rauchgasreinigungsstufe nachgeschaltet und eignen sich daher prinzipiell auch für eine Nachrüstung an Bestandskraftwerken [6].

Zur Abscheidung des CO₂ aus dem Rauchgas kommen sehr verschiedene physikalische Prinzipien in Frage, von denen viele bereits für Abscheideprozesse im Einsatz sind oder derzeit erprobt werden. Beispiele sind Absorption und Adsorption mit oder ohne chemische Bindung des CO₂, selektive Permeabilität von Membranen oder eine Änderung des Aggregatzustands durch Kompression oder Kühlung.

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die wichtigsten der derzeit in der Entwicklung oder in bestimmten Bereichen bereits im Einsatz befindlichen Post Combustion Capture-Verfahren gegeben.

Rein Physikalische Trennverfahren

Physikalische Adsorption: Bei den Adsorptionsverfahren handelt es sich um zyklische Prozesse, bei denen das CO₂ im ersten Prozessschritt an der Oberfläche von Feststoffen wie Aktivkohle, Zeolithen oder Metalloxiden adsorbiert, also physikalisch gebunden, und im zweiten Prozessschritt desorbiert wird, wobei das Adsorptionsmedium regeneriert wird. Dabei stehen zwei Verfahrensweisen zur Verfügung, die sogenannte *temperature swing adsorption*

(TSA) und die *pressure swing adsorption* (PSA). Bei der TSA findet die Adsorption bei niedriger Temperatur statt und die Desorption erfolgt durch Temperaturerhöhung. Bei der PSA erfolgt die Adsorption bei hohem Druck, die Desorption erfolgt durch Entspannung [11].

Zum Einsatz kommt bislang insbesondere das PSA-Verfahren, beispielsweise zur Abscheidung von CO₂ aus Synthesegas, wo bereits ein hoher Druck für die Adsorption vorliegt [6]. Für die Abscheidung von CO₂ aus Rauchgasen erscheint diese Technologie aufgrund des vergleichsweise geringen Partialdrucks nicht zielführend. Der TRL wird aufgrund der Erfahrung in der Synthesegasaufbereitung mit 9-11 angegeben [11].

Membranverfahren: Bei Membranverfahren kommen selektive Membrane zum Einsatz, die ausschließlich CO₂ passieren lassen, während sie die übrigen Gasbestandteile zurückhalten. Für die Erdgasaufbereitung befinden sich Membranverfahren derzeit in der Demonstrationsphase, der TRL wird mit 6-7 angegeben. Für die Abscheidung aus Synthesegas und Biogas sind bereits Membrane kommerziell erhältlich, während Membrane für die Rauchgasbehandlung derzeit entwickelt werden [11], [14].

Calcium Looping

Beim Calcium Looping-Verfahren handelt es sich um einen Kreisprozess mit Calciumoxid als Sorptionsmittel, der in zwei Wirbelschichtreaktoren bei hohen Temperaturen stattfindet. Im ersten Reaktor findet bei etwa 650°C in einer exothermen Reaktion die Karbonisierung statt, wobei CaO unter Aufnahme von CO₂ zu CaCO₃ reagiert. Im zweiten Reaktor findet unter Energiezufuhr die Calcinierung statt, wobei CaCO₃ unter Abspaltung von CO₂ zu CaO regeneriert wird. Für die Bereitstellung der Energie für die Calcinierung wird dem zweiten Reaktor Brennstoff und reiner Sauerstoff zugegeben. Das Calcium Looping-Verfahren wurde im Pilotmaßstab bereits für die Rauchgasreinigung von Wirbelschichtfeuerungen und die Zementherstellung getestet, der TRL wird mit 5-6 angegeben [11].

Das Sorptionsmaterial wird zwar relativ schnell deaktiviert und unterliegt daher einem kontinuierlichen Verbrauch, allerdings ist es sehr kostengünstig und nahezu überall verfügbar. Deaktiviertes Material wird kontinuierlich aus dem Prozess ausgeschleust und kann beispielsweise als Baumaterial weiterverwendet werden. Vorteilhaft ist, dass die Wärme der Karbonisierungsreaktion in den Kraftwerksprozess integriert werden kann [14].

Chemische Absorption

Chemische Absorptionsverfahren gehören seit Jahrzehnten zu den wichtigsten Trennverfahren in verschiedenen Bereichen der Prozessindustrie und weisen daher unter den möglichen Prozessen zur CO₂-Abscheidung den höchsten Entwicklungsstand auf [11]. Solche Verfahren kommen sowohl zur Abscheidung unerwünschter Bestandteile aus Gasströmen als auch zur Herstellung bestimmter Grundchemikalien zum Einsatz. Einen guten Überblick über die Anwendungsgebiete chemischer Absorptionsverfahren nach dem heutigen Stand der Technik

geben beispielsweise [12] und [29]. Beispiele für die Anwendung sind demnach die Abscheidung der Sauerstoffe CO_2 und H_2S aus Erd- und Synthesegas oder für die Herstellung von Salpeter- und Schwefelsäure. In der Kraftwerkstechnik und bei anderen großtechnischen Verbrennungsprozessen bildet die Absorption außerdem den Stand der Technik zur Abscheidung von SO_2 aus dem Rauchgas.

Es handelt sich dabei um Kreisprozesse aus Absorption und Desorption, die in zwei gekoppelten Kolonnen stattfinden. Im Absorber wird das Absorptionsmittel im Gegenstrom mit dem Rauchgas in Kontakt gebracht, wobei das CO_2 absorbiert wird. Im Desorber wird das Absorptionsmittel erhitzt, wodurch das CO_2 freigesetzt und das Absorptionsmittel regeneriert wird. Um den Stoffübergang zu beschleunigen und die Menge an CO_2 zu erhöhen, die je Zyklus aufgenommen werden kann, kommen als Absorptionsmittel Stoffe zum Einsatz, die das CO_2 chemisch binden [6], [24].

Insbesondere das zur Abscheidung von CO_2 und H_2S aus Erd- und Synthesegas eingesetzte Absorptionsverfahren mit wässrigen Aminlösungen kommt dabei dem Einsatz als Post-Combustion-Capture-Verfahren technisch bereits sehr nahe und stellt das Vorbild für diese Anwendung dar. Dabei kommen Amine wie Monoethanolamin (MEA) zum Einsatz, die durch eine schnelle direkte Reaktion mit CO_2 gleichzeitig die Geschwindigkeit des Stoffübergangs und die Menge an je Zyklus aufnehmbarem CO_2 erhöhen [14], [29]. Es existieren bereits mehrere Demonstrationsanlagen für die CO_2 -Abscheidung aus dem Rauchgas von Kohlekraftwerken, beispielsweise das Boundary Dam-Projekt in Kanada und das Petra Nova-Projekt in den USA. Der TRL wird mit 9-11 angegeben [11].

Trotz des hohen Entwicklungsstands konzentrieren sich eine ganze Reihe von Forschungsvorhaben darauf, den Aminwäscheprozess für die CCUS-Anwendung weiter zu optimieren. Im Fokus steht dabei insbesondere eine Reduktion des Energiebedarfs für die Regeneration des Absorptionsmittels, der für MEA bei bis zu 4,2 GJ je Tonne CO_2 liegen kann [24], [30]. Ansätze hierfür liegen einerseits in der Entwicklung neuer Absorptionsmittel [15], [25], [24], [16], andererseits aber auch in einer Optimierung der Prozessgestaltung, beispielsweise durch Zwischenkühlung bei der Absorption, Anpassung der Absorptionsmittel-Umlaufmenge oder des Druckniveaus im Desorber [30], [24], [31], [32]. Nur wenige Forschungsvorhaben befassen sich bisher mit einer Weiterentwicklung der Absorberbauweise, obwohl diese ein großes Potential zur Reduktion der Investitions- und Betriebskosten, zur Erhöhung der Lastwechselflexibilität und zur Nutzung feststoffhaltiger Absorptionsmittel bietet [21], [33].

2.2 Das Aminwäscheverfahren – Stand der Technik

Im Folgenden werden die Grundlagen des Aminwäscheprozesses, wie er zur Abscheidung von CO_2 aus dem Rauchgas von Kohlekraftwerken zum Einsatz kommt, vorgestellt. Dabei wird

zunächst der Kreisprozess aus Absorption und Desorption vorgestellt, bevor auf die chemische Bindung des CO₂ durch aminbasierte Absorptionsmittel, auf die Stoffmengenbilanz und schließlich auf mögliche Kontaktortypen für den Absorptionsprozess eingegangen wird.

2.2.1 Kreisprozess aus Absorption und Desorption

Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung eines Aminwäscheprozesses zur Abscheidung von CO₂ aus einem Gasstrom, beispielsweise dem Rauchgas eines Kohlekraftwerks. Der grundlegende Prozess wurde 1930 zum Patent angemeldet [34], eine ausführliche Beschreibung des Prozesses findet sich beispielsweise in [17] sowie mit konkretem Bezug auf die Anwendung als CCUS-Technologie in [32], [6], [14].

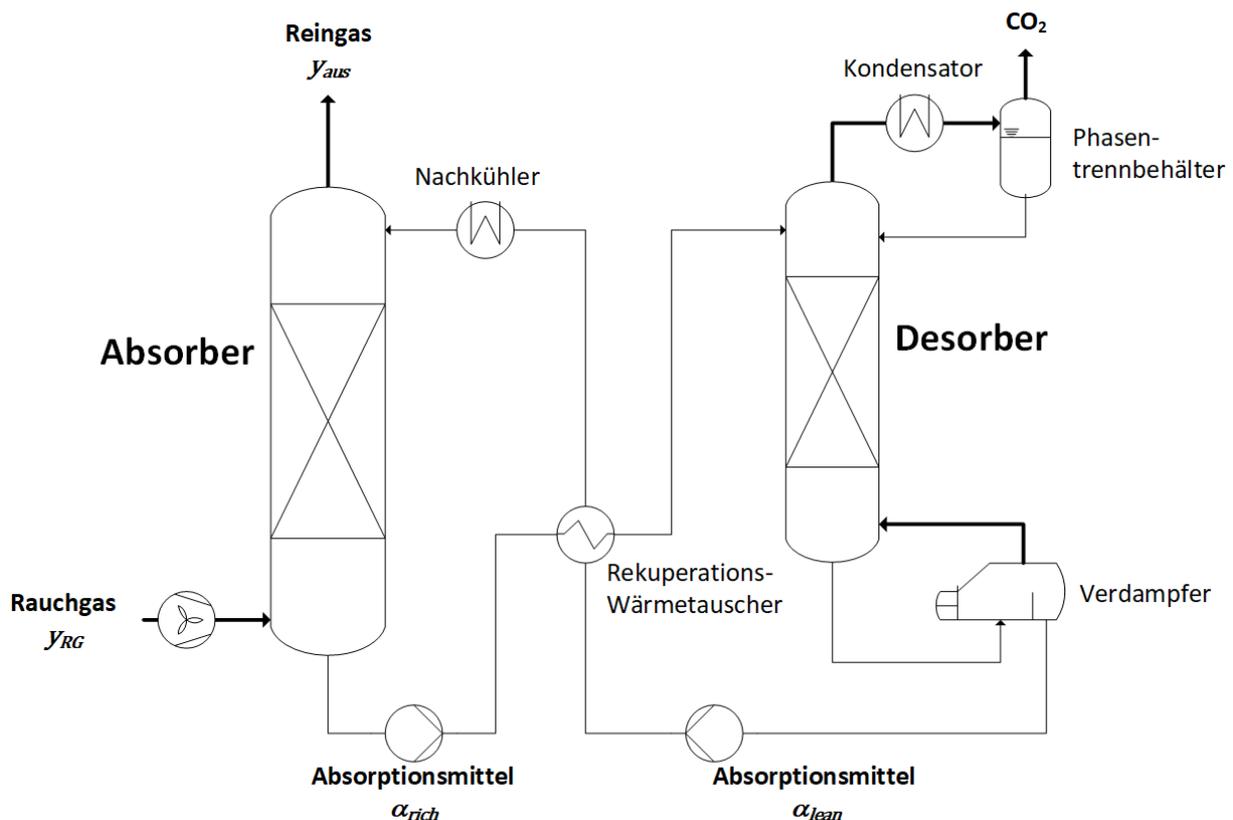


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Aminwäscheprozesses zur CO₂-Abscheidung aus Rauchgas

Nach dem Verbrennungsprozess durchläuft das Rauchgas zunächst eine Rauchgasreinigung, die in der Regel aus Entstickung, Entstaubung und Entschwefelung besteht. Danach wird das Rauchgas mit dem CO₂-Anteil y_{RG} über dem Sumpf in den Absorber eingebracht und durchströmt diesen in vertikaler Richtung aufwärts. Dabei wird es mit dem Absorptionsmittel in Kontakt gebracht, das mit der CO₂-Beladung α_{lean} am Kopf in den Absorber eingebracht wird und diesen im Gegenstrom zum Rauchgas abwärts durchströmt.

Durch den intensiven Kontakt der beiden Phasen findet dabei ein Übergang des CO₂ aus dem Rauchgas in das Absorptionsmittel statt, so dass der CO₂-Anteil im Rauchgas mit zunehmender Höhe kontinuierlich abnimmt, während die Beladung des Absorptionsmittels auf dem Weg

nach unten kontinuierlich zunimmt. Das abgereinigte Rauchgas tritt am Kopf mit dem Reingasgehalt y_{aus} aus dem Absorber aus, das mit CO_2 angereicherte Absorptionsmittel wird mit der Beladung α_{rich} am Sumpf aus dem Absorber abgezogen. Am Rauchgasaustritt sind in der Regel Tropfenabscheider sowie gegebenenfalls ein Nachwäscher vorgesehen, um Emissionen von Absorptionsmitteltropfen und gasförmigen Bestandteilen mit dem Rauchgas zu vermeiden.

Das beladene Absorptionsmittel wird über einen rekuperativen Wärmetauscher dem Desorber zugeführt, um dort regeneriert zu werden und das gebundene CO_2 freizusetzen. Das Absorptionsmittel durchläuft den Desorber dazu abwärts, während dem Sumpf über einen Verdampfer Wärme zugeführt wird, so dass heißes Dampfgemisch aufsteigt und den Partialdruck von CO_2 im Desorber so weit senkt, dass es zur Desorption des gebundenen CO_2 kommt. Beim Aminwäscheprozess mit wässrigen Aminlösungen wird der Desorber typischerweise bei 2 bar und 120°C betrieben.

Am Kopf des Desorbers wird der austretende Gasstrom gekühlt, wobei das Dampfgemisch kondensiert und in die Kolonne zurückgeführt wird. Übrig bleibt ein hoch konzentrierter CO_2 -Strom, der Kompression, Transport und schließlich Speicherung zugeführt werden kann. Am Sumpf des Desorbers wird das bis auf die Restbeladung α_{lean} regenerierte Absorptionsmittel abgezogen und über den rekuperativen Wärmetauscher sowie einen Nachkühler erneut dem Absorber zugeführt.

Die Wärmezufuhr in den Verdampfer kann beispielsweise in Form von Niederdruckdampf erfolgen, der dazu aus dem Kraftwerksprozess entnommen wird.

2.2.2 Kontaktortypen für den Absorptionsprozess

Die Aufgabe des Absorbers ist es, für den Stoffübergang eine möglichst große Phasengrenzfläche zwischen Gasstrom und Absorptionsmittel und eine ausreichende Verweilzeit beider Phasen zu gewährleisten. Die Strömungsführung beider Phasen sollte im Gegenstrom erfolgen, um über den gesamten Absorber ein ausreichendes Konzentrationsgefälle als Triebkraft für den Stoffübergang aufrecht zu erhalten. Eine vertikale Anordnung des Absorbers bietet sich an, um die Schwerkraft für den Transport der flüssigen Phase nutzen zu können.

Für den Absorber kommen verschiedene Bauformen in Frage, die in verschiedenen Bereichen der Prozessindustrie eingesetzt werden. In der Literatur wird zwischen drei prinzipiellen Kontaktortypen für solche Gas-Flüssig-Systeme unterschieden [35]:

1. Die Flüssigkeit fließt im Gasraum als dünner Film
2. Die Gasphase wird in der Flüssigkeit dispergiert
3. Die Flüssigphase wird im Gasraum dispergiert

Die wichtigsten Kontaktorbauformen werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Bodenkolonne

Eine Bodenkolonne ist in vertikaler Richtung durch mehrere horizontale Böden unterteilt, die den Flüssigkeitsstrom zu einem gewissen Maß aufstauen. Die Böden weisen Überläufe und Durchlässe auf, durch die in definierter Weise die Flüssigkeit nach unten und das Gas nach oben zum nächsten Boden gelangen können. Typische Bauformen sind Glockenböden oder Siebböden, es existieren aber weitere speziellere Varianten wie beispielsweise Ventilböden. Die Bauform des Bodens definiert die Rückhaltung der Flüssigphase und die Intensität der Durchmischung mit der Gasphase [17].

Bodenkolonnen eignen sich für große Installationen, jedoch vor allem für nicht korrosive, nicht schäumende Medien und Anwendungen mit verhältnismäßig geringem Flüssigkeitsstrom. Vorteile bieten Bodenkolonnen, wenn eine wirksame Kühlung erforderlich ist, da sich Kühlschlangen in die Böden integrieren lassen, oder sich Flüssigkeit von diesen abziehen lässt, um sie extern zu kühlen und anschließend wieder einzubringen. Nachteilig sind die vergleichsweise aufwändige Konstruktion und hohe Kosten sowie je nach Form der Böden ein vergleichsweise hoher Druckverlust für die Gasphase [35], [17].

Packungskolonnen

Der Innenraum von Packungskolonnen ist gefüllt mit einer Schüttung aus Füllkörpern oder mit einer strukturierten Packung, die in der Regel aus regelmäßig gefaltetem Edelstahlblech besteht. Die Packung sorgt für eine große spezifische Oberfläche der Flüssigkeit, die als weit verteilter Film über die Packung herabrieselt und dabei immer wieder vermischt wird.

Bei großen Querschnitten muss die Flüssigkeit allerdings regelmäßig gesammelt und neu verteilt werden, um eine gleichmäßige Verteilung über dem Querschnitt zu gewährleisten. Packungskolonnen eignen sich für ein breites Einsatzspektrum, da Packungen und insbesondere Füllkörper aus den unterschiedlichsten Materialien wie Keramik, Edelstahl oder Kunststoff lieferbar sind.

Nachteilig sind Packungskolonnen allerdings, wenn Wärme zu- oder abgeführt werden muss, nur geringe Flüssigkeitsmengen eingesetzt werden sollen oder sehr langsame Reaktionen vorliegen [35], [17]. Bei Einsatz zu geringer Flüssigkeitsmengen würden Teile der Packung trocken laufen, so dass ein Teil des Gasstroms den Absorber dort passieren könnte, ohne dass ein Stoffübergang stattfindet. Auch für einen Einsatz feststoffhaltiger Medien ist eine Packungskolonnen aufgrund der Verschmutzungs- und Verstopfungsgefahr kaum einsetzbar.

Blasensäule

Ein Blasensäulen-Reaktor ist eine mit Flüssigkeit gefüllte Säule, in der das Gas am Boden durch eine Lochplatte in Form mehr oder weniger feiner Blasen dispergiert wird, die dann aufgrund der Auftriebskraft durch die Flüssigkeitssäule aufsteigen.

Blasensäulen zeichnen sich durch die sehr einfache Bauform sowie eine sehr gute Durchmischung der Flüssigphase aus [35]. Zugleich bringt die Rückvermischung innerhalb der flüssigen Phase den Nachteil mit sich, dass keine echte Gegenstrom-Fahrweise mehr möglich ist, sondern die Flüssigkeit überall mit maximaler Beladung vorliegt. Weitere Nachteile sind die mit zunehmender Höhe aufgrund von Koaleszenz der Blasen schnell schlechter werdende Dispergierung und ein hoher Druckverlust für die Gasphase. Blasensäulen sind daher vor allem sinnvoll, wo kleine Gasmengen mit einer großen Flüssigkeitsmenge in Kontakt gebracht werden sollen [36].

Sprühwäscher

Sprühwäscher stellen die einfachste Form eines Absorbers dar, bei dem die Flüssigphase in der Gasphase dispergiert wird. Es handelt sich um vom Gas in vertikaler Richtung durchströmte Türme, die keinerlei Einbauten enthalten. Die Flüssigkeit wird darin am Kopf zerstäubt und gleichmäßig über der Querschnittsfläche verteilt, so dass sie in Form mehr oder weniger feiner Tropfen durch den Absorber herabregnet.

Vorteile von Sprühwäschern sind bei entsprechend feiner Zerstäubung die große spezifische Oberfläche der Flüssigkeit, ein verschwindend geringer Druckverlust für die Gasphase, die einfache Bauweise und geringe Kosten. Darüber hinaus erlauben Sprühwäscher die Anwendung feststoffhaltiger Medien und die Gas- und Flüssigkeitsströme können in weiten Bereichen variiert werden.

Besonders vorteilhaft sind Sprühwäscher bei sehr hohen Umsetzungsgeschwindigkeiten, da der Vorteil einer sehr guten Dispergierung der Flüssigphase dann besonders zum Tragen kommt [35]. Weniger geeignet sind Sprühwäscher aufgrund der begrenzten Verweilzeit und der möglichen Rückvermischung der Gasphase hingegen bei langsamer Kinetik des Stoffübergangs oder wenn eine Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht angestrebt wird [17].

Speziellere Varianten von Sprühwäschern sind Venturi-Wäscher, Zyklon-Wäscher oder Sprühtrockner. Venturi-Wäscher können beispielsweise vorteilhaft sein, wenn parallel zum Stoffübergang eine Entstaubung stattfinden soll, Sprühtrockner kommen beispielsweise zur Rauchgasentschwefelung in Kohlekraftwerken zum Einsatz [17].

2.2.3 Stoffmengenbilanz und Konzentrationsprofil

In die CO₂-Bilanz für den Absorber gehen die beiden CO₂-Stoffströme in der Gasphase und in der Flüssigphase ein. Für die Bilanzierung wird vorausgesetzt, dass CO₂ die einzige zwischen den Phasen übergehende Komponente ist. Um eine möglichst einfache Formulierung der CO₂-Bilanz mit konstanten Bezugsgrößen zu ermöglichen, kann der CO₂-Gehalt der Gasphase analog zur Beladung der Flüssigphase α als Gasphasenbeladung ψ ausgedrückt werden. Dazu wird die CO₂-Konzentration der Gasphase auf die Konzentration der Inerten, also nicht am

Stoffübergang beteiligten, Gasbestandteile normiert. Der Inertgasstrom \dot{n}_{inert} ergibt sich dabei aus dem Gesamtmolenstrom des Rauchgases \dot{n}_{RG} und dem CO₂-Volumenanteil y_{CO_2} der Gasphase.

$$\dot{n}_{inert} = \dot{n}_{RG} (1 - y_{CO_2}) \quad (2-1)$$

Bei Annahme eines idealen Gases kann ψ damit allein in Abhängigkeit von y_{CO_2} ausgedrückt werden.

$$\psi = y_{CO_2} \frac{\dot{n}_{RG}}{\dot{n}_{inert}} = \frac{y_{CO_2}}{(1 - y_{CO_2})} \quad (2-2)$$

Bei Gegenstromfahrweise, d.h. aufwärts strömender Gasphase und abwärts fallender Flüssigphase, kann die CO₂-Massenbilanz für ein Höhenelement Δz des Absorbers damit entsprechend Gleichung (2-3) formuliert werden.

$$\dot{n}_{inert} (\psi_z - \psi_{z+\Delta z}) + \dot{n}_{Amin} (\alpha_{z+\Delta z} - \alpha_z) = 0 \quad (2-3)$$

Für den gesamten Trennprozess sind, wie in Abbildung 2 veranschaulicht, die CO₂-Beladungen beider Phasen am Ein- und Austritt des Absorbers in der Regel fest vorgegeben. Die Randbedingungen in der Gasphase bilden dabei am Eintritt der Rohgasanteil y_{RG} und der geforderte Reingasanteil y_{aus} des austretenden Rauchgasstroms am Absorberkopf. Die Beladungen der Flüssigphase α_{lean} am Absorptionsmitteleintritt am Absorberkopf und α_{rich} am Austritt im Absorbersumpf werden in der Regel so festgelegt, dass der Energiebedarf für die Regeneration des Absorptionsmittels möglichst gering wird.

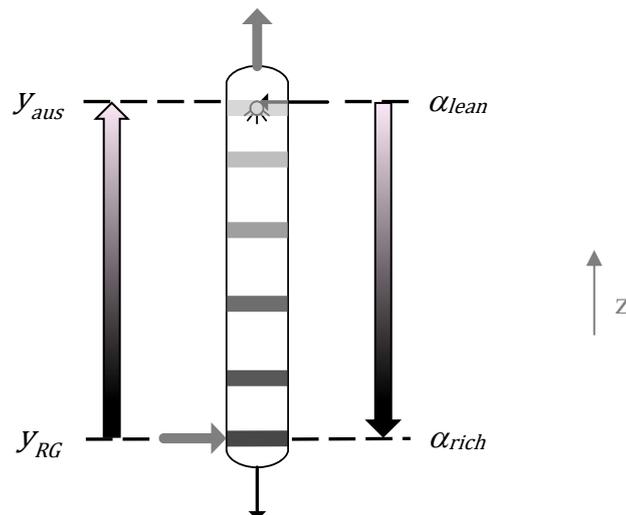


Abbildung 2: CO₂-Bilanz im Absorber

Durch Einsetzen dieser Randbedingungen ergibt sich aus der Massenbilanz für den gesamten Absorber das Stoffstromverhältnis $x_{L/G}$ zwischen dem Amin im Absorptionsmittel und dem Inertgas. Der erforderliche Absorptionsmittelstrom ist somit durch die Spezifikationen der Gas- und Flüssigphase am Ein- und Austritt des Absorbers eindeutig festgelegt.

$$x_{L/G} = \frac{\dot{n}_{Amin}}{\dot{n}_{inert}} = \frac{(\psi_{ein} - \psi_{aus})}{(\alpha_{rich} - \alpha_{lean})} \quad (2-4)$$

Damit liegt über die gesamte Höhe des Absorbers das Profil aus lokaler Absorptionsmittelbeladung und CO₂-Anteil der Gasphase fest. Beispielsweise kann der Gasanteil mit den Spezifikationen am Absorberkopf ψ_{aus} und α_{lean} durch Umstellen von Gleichung (2-3) in jeder Position z als Funktion der dort vorliegenden Beladung dargestellt werden. In allgemeiner Formulierung mit $\psi_z = \psi$ und $\alpha_{rich} = \alpha$ ergibt sich der Ausdruck (2-5). Damit ergibt sich durch Umformen von Gleichung (2-2) die Umrechnung auf den CO₂-Anteil der Gasphase zu Gleichung (2-6).

$$\psi(\alpha) = \psi_{aus} + x_{L/G} (\alpha - \alpha_{lean}) \quad (2-5)$$

$$y_{CO_2}(\alpha) = \frac{\psi(\alpha)}{1 + \psi(\alpha)} \quad (2-6)$$

Beispielhaft zeigt Abbildung 3 den Verlauf des CO₂-Volumenanteils der Gasphase über der Absorptionsmittelbeladung für einen Absorptionsprozess mit den in Tabelle 1 in beschriebenen Randbedingungen bei der üblichen Gegenstromfahrweise.

Tabelle 1: Randbedingungen Beispielabsorptionsprozess

y_{RG} [m ³ CO ₂ /m ³]	y_{aus} [m ³ CO ₂ /m ³]	α_{rich} [mol _{CO₂} /mol _{Amin}]	α_{lean} [mol _{CO₂} /mol _{Amin}]
0,15	0,01734	0,45	0,2

Im beschriebenen Beispiel soll Rauchgas mit einem CO₂-Volumenanteil von 15 % gereinigt werden, wobei ein Abscheidegrad von 90% des enthaltenen CO₂ gefordert wird. Daraus ergibt sich ein CO₂-Reingasgehalt von 1,734 % am Austritt. Für die Absorptionsmittelbeladungen werden für das Absorptionsmittel MEA30% Werte von $\alpha_{lean} = 0,2$ mol_{CO₂}/mol_{Amin} bzw. $\alpha_{rich} = 0,45$ mol_{CO₂}/mol_{Amin} angenommen, die als typisch für diesen Prozess betrachtet werden können [17], [21], [25].

Häufig wird für den Absorptionsprozess in der Literatur das Verhältnis L/G angegeben, das als in den Absorber eintretender Volumenstrom des Absorptionsmittels bezogen auf den eintretenden Volumenstrom des Rohgases definiert ist. Mit dem Stoffstromverhältnis nach Gleichung (2-4) und der Aminkonzentration $c_{Amin,0}$ ergibt sich L/G unter Annahme eines idealen Gases folgendermaßen:

$$L/G = x_{L/G} \frac{(1 - y_{RG})}{c_{Amin,0}} \frac{p}{RT} \quad (2-7)$$

Am Absorbersumpf liegen bei Gegenstromfahrweise in beiden Phasen die maximalen CO₂-Beladungen vor. Während dort das Rohgas mit der ursprünglichen CO₂-Rauchgaskonzentration

eintritt, verlässt hier außerdem das Absorptionsmittel mit seiner maximalen Beladung die Kolonne. Am Absorberkopf liegen dagegen die minimalen Beladungen vor, hier wird frisch regeneriertes Absorptionsmittel zugegeben, während das Reingas mit um 90 % verminderter CO₂-Fracht die Kolonne verlässt. Die Abweichung des Verlaufs $y_{CO_2}(\alpha)$ von der Linearität liegt darin begründet, dass mit dem sinkenden CO₂-Volumenanteil durch die Absorption auch der Gesamtvolumenstrom der Gasphase reduziert wird. Für die Gasphasenbeladung ψ besteht unter den getroffenen Annahmen hingegen ein linearer Zusammenhang mit der Beladung α .

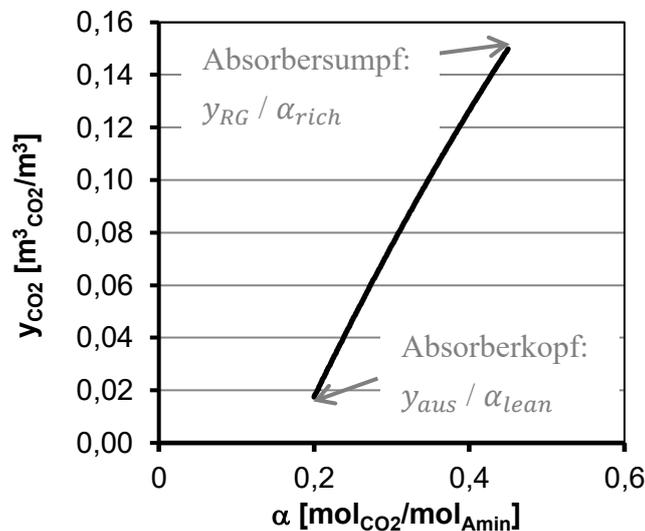


Abbildung 3: CO₂-Volumenanteil der Gasphase als Funktion der Absorptionsmittelbeladung

2.2.4 Chemische Bindung von CO₂ durch wässrige Aminlösungen

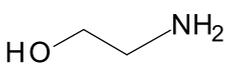
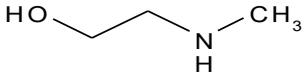
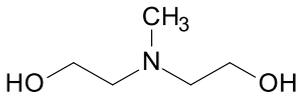
Als Absorptionsmittel für die Absorption von CO₂ werden derzeit vorwiegend wässrige Lösungen von Aminen, insbesondere Alkanolaminen, eingesetzt und weiterentwickelt, die seit Langem in verschiedenen industriellen Prozessen zur Absorption von Sauergasen wie CO₂, SO₂ und H₂S zum Einsatz kommen [17]. Bei Aminen handelt es sich um organische Derivate des Ammoniaks, wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkylreste substituiert sind. Die Alkylreste können weitere funktionelle Gruppen enthalten, von denen für den CO₂-Absorptionsprozess insbesondere zusätzliche Aminogruppen, Hydroxylgruppen sowie Carboxylgruppen von Interesse sind. Die namensgebende Aminogruppe verhält sich in wässriger Lösung basisch und ermöglicht die chemische Bindung von CO₂ in der Lösung. Alkanolamine enthalten mindestens eine Hydroxylgruppe, die zu einer sehr guten Wasserlöslichkeit und einem vergleichsweise niedrigen Dampfdruck des Amins führt.

Wesentlichstes Klassifizierungsmerkmal von Aminen für die CO₂-Absorption ist der Substitutionsgrad der Wasserstoffatome am zentralen Stickstoffatom der Aminogruppe. Je nach Anzahl der dort gebundenen Alkylreste spricht man bei einfacher Substitution von primären, bei zweifacher von sekundären und bei dreifacher Substitution von tertiären Aminen. Der Substitutionsgrad beeinflusst maßgeblich das chemische Verhalten der Aminogruppe und damit

die chemische Form, Bindungsstabilität und Reaktionsgeschwindigkeit, mit der CO₂ durch das Absorptionsmittel gebunden werden kann. Weitere strukturelle Eigenschaften des Aminmoleküls, wie die räumliche Anordnung und Länge der Alkylreste und das Vorhandensein zusätzlicher funktioneller Gruppen, beeinflussen durch Phänomene wie sterische Hinderung und induktive Effekte zusätzlich das chemische Verhalten der Aminogruppe, sollen hier jedoch nicht im Detail betrachtet werden. Systematische Untersuchungen zum Einfluss dieser Struktureigenschaften auf die Reaktion desamins mit CO₂ finden sich in [37], [38].

In Tabelle 2 sind jeweils die allgemeine Halbstrukturformel sowie beispielhaft die Strukturformel des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Vertreters primärer, sekundärer und tertiärer Amine dargestellt. Die Bindung von CO₂ durch wässrige Aminlösungen erfolgt in erster Linie durch zwei Arten reversibler chemischer Umsetzung, die eine weit höhere und schnellere Aufnahme von CO₂ ermöglichen als die reine physikalische Löslichkeit. Dabei handelt es sich zum einen um die Umsetzung von gelöstem CO₂ zu Hydrogencarbonat, die in alkalischer Lösung stattfindet und deshalb von jedem der drei Amintypen durch dessen basischen Charakter ermöglicht wird. Bei der zweiten Art der Umsetzung handelt es sich um eine direkte chemische Bindung eines gelösten CO₂-Moleküls an die Aminogruppe eines primären oder sekundären Amins. Dabei wird das CO₂ durch eine vergleichsweise stabile molekulare Bindung an das Stickstoffatom der Aminogruppe gebunden, so dass es als so genanntes Carbamat, das Anion eines Carbaminsäurederivats, in der Lösung vorliegt. Die Carbamatbildung ist stärker exotherm und läuft erheblich schneller ab als die Bildung von Hydrogencarbonat. Eine sehr gute Zusammenfassung der in der Literatur diskutierten Reaktionswege und Mechanismen sowie der daraus ableitbaren Zusammenhänge für die Reaktionsgeschwindigkeit stammt von Vaidya und Kenig [39].

Tabelle 2: Amintypen

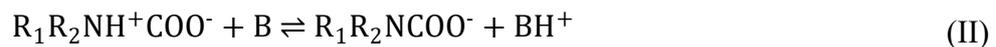
Amintyp	primär	sekundär	tertiär
Halbstrukturformel	R-NH ₂	R ₁ R ₂ -NH	R ₁ R ₂ R ₃ -N
Beispiel	Monoethanolamin (MEA)	Methylaminoethanol (MAE)	Methyldiethanolamin (MDEA)
Molekülstruktur Beispiel			

Liegt keine sterische Hinderung vor, ist bei primären und sekundären Aminen die Carbamatbildung die dominierende Art der CO₂-Bindung. Für diese werden in der Literatur mit einem Zwitterionmechanismus und einem trimolekularen Mechanismus zwei verschiedene

Reaktionsmechanismen beschrieben, aus denen sich jeweils etwas unterschiedliche Zusammenhänge für die Reaktionsgeschwindigkeit ableiten lassen. Der **Zwitterionmechanismus** [40] wurde bereits 1968 von Caplow beschrieben und 1979 von Danckwerts wieder aufgegriffen [41]. Danach wird aus CO₂ und Amin zunächst ein Zwitterion als temporäres Zwischenprodukt gebildet:



In einem weiteren Reaktionsschritt wird das Zwitterion in Anwesenheit einer Base B deprotoniert:



Als Base kommen H₂O, OH⁻ oder ein weiteres Aminmolekül in Frage. In der Regel fungiert aufgrund seiner hohen Konzentration und Basizität vor allem das Amin selbst als Base, so dass aus der Summe von (I) und (II) die Gesamtreaktion (III) folgt.



Unter Annahme eines quasistationären Zustands hinsichtlich des Zwitterions kann die Reaktionsrate des CO₂ in wässriger Lösung folgendermaßen formuliert werden:

$$r = \frac{k_1[\text{CO}_2][\text{R}_1\text{R}_2\text{-NH}]}{1 + \frac{k_{-1}}{k_B[\text{B}]}} \quad (2-8)$$

Da das Amin auch als Base fungieren kann, liegt die Reaktionsordnung hinsichtlich der Aminkonzentration zwischen 1 und 2. Läuft die Deprotonierung als Weiterreaktion sehr viel schneller ab als die Rückreaktion, wird die Zwitterionbildung zum geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt. Die Reaktionsrate nach Gleichung (2-8) vereinfacht sich in diesem Fall zu Gleichung (2-9).

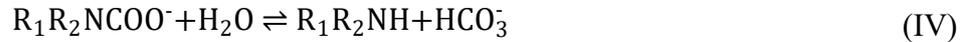
$$r = k_1[\text{CO}_2][\text{R}_1\text{R}_2\text{-NH}] \quad (2-9)$$

In diesem Fall handelt es sich bei der Carbamatbildung um eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der Edukte CO₂ und Amin. Ist dagegen die Deprotonierung des Zwitterions der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt folgt für die Reaktionsrate der Zusammenhang

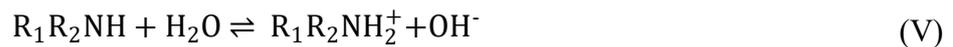
$$r = \frac{k_1 k_B}{k_{-1}} [\text{CO}_2] [\text{R}_1\text{R}_2\text{-NH}] [\text{B}] \quad (2-10)$$

Hier kann die Reaktionsrate hinsichtlich der Aminkonzentration weiterhin zwischen 1 und 2 liegen. Solange im Wesentlichen das Amin als Base für die Deprotonierung des Zwitterions fungiert, ist der Beitrag von H₂O und OH⁻ vernachlässigbar, so dass die Reaktion zweiter Ordnung hinsichtlich der Aminkonzentration ist.

Je nach Typ der Aminogruppe und individueller Molekülstruktur desamins weist das entstandene Carbamat-Anion eine sehr unterschiedliche Stabilität auf. Dabei ist grundsätzlich bei allen Carbamaten eine hydrolytische Zersetzung nach Gleichung (IV) möglich, wobei Hydrogencarbonat und freies Amin entstehen. Während die Carbamate primärer Amine vergleichsweise stabil sind, läuft die Hydrolyse bei sekundären Aminen tendenziell schneller ab.



Das freie Amin kann nun erneut mit CO_2 reagieren, so dass Beladungen größer als 0,5 mol CO_2 /mol A_{min} möglich sind, die bei vollständiger Umsetzung desamins bei der reinen Carbamatbildung nach Gleichung (III) aus der Stöchiometrie folgen würde. Der Anteil des absorbierten CO_2 , der in Form von Hydrogencarbonat vorliegt, wird somit maßgeblich durch die Stabilität des Carbamats bestimmt. Zusätzlich laufen in wässrigen Aminlösungen grundsätzlich die folgenden Nebenreaktionen ab. Dabei handelt es sich zunächst um die Deprotonierung von Wassermolekülen zu OH^- -Ionen durch das basische Amin sowie um die Autoprotolysereaktion des Wassers. Beide Reaktionen führen zu einer Erhöhung der Konzentration von OH^- -Ionen, die in einem weiteren Schritt direkt mit CO_2 zu Hydrogencarbonat reagieren können. Das Hydrogencarbonat steht schließlich im Säure-Base-Gleichgewicht mit der instabilen Kohlensäure, die augenblicklich in CO_2 und H_2O zerfällt.



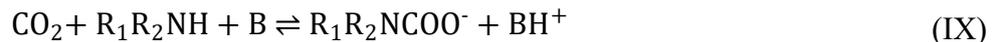
Die gesamte Absorptionsrate r_{ov} für CO_2 ergibt sich damit aus der Summe der Reaktionen (I), (II), (VII) und (VIII). Die übrigen Konzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten können dabei zu einer beobachteten Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_{ov} zusammengefasst werden, die in Absorptionsexperimenten ermittelt werden kann.

$$r_{ov} = \frac{k_1[CO_2][R_1R_2-NH]}{1 + \frac{k_{-1}}{k_B[B]}} + (k_{H_2O}[H_2O] + k_{OH^-}[OH^-])[CO_2] \quad (2-11)$$

$$r_{ov} = k_{ov}[CO_2] \quad (2-12)$$

Der **trimolekulare Mechanismus** wurde bereits 1989 von Crooks und Donnellan vorgeschlagen [42] aber erst 2004 von Svendsen und da Silva wieder aufgegriffen [43]. Hier wird davon ausgegangen, dass es in einem einzigen Schritt zur Deprotonierung eines

Aminmoleküls durch eine Base und zu dessen Bindung mit CO₂ kommt, also drei Moleküle gleichzeitig miteinander in Interaktion treten.



Mit den möglichen Basen H₂O, OH⁻ und Amin ergibt sich damit für die Gesamtgeschwindigkeit

$$r_{ov} = (k_{H_2O}[\text{H}_2\text{O}] + k_{OH^-}[\text{OH}^-] + k_{\text{R}_1\text{R}_2\text{-NH}}[\text{R}_1\text{R}_2\text{-NH}])[\text{R}_1\text{R}_2\text{-NH}][\text{CO}_2] \quad (2-13)$$

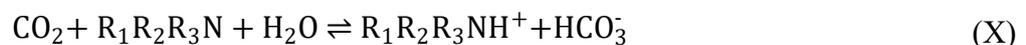
Die Reaktion verläuft damit erster Ordnung hinsichtlich der Konzentration von freiem CO₂ in der Lösung und zweiter Ordnung hinsichtlich der Konzentration von freiem Amin. Anhand experimenteller Untersuchungen stellten Aboudheir et al. fest, dass dieser Mechanismus wesentlich besser geeignet ist, die Absorption auch in hochkonzentrierten, CO₂-beladenen MEA-Lösungen zu beschreiben [44]. Sie entwickelten auf dieser Basis ein vereinfachtes Modell, das die direkte Reaktion von CO₂ mit OH⁻-Ionen vernachlässigt.

$$r_{ov} = (k_{H_2O}[\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{R}_1\text{R}_2\text{-NH}}[\text{R}_1\text{R}_2\text{-NH}])[\text{R}_1\text{R}_2\text{-NH}][\text{CO}_2] \quad (2-14)$$

Auch hier kann die Reaktionsgeschwindigkeit wie in Gleichung (2-12) als Reaktion erster Ordnung hinsichtlich der CO₂-Konzentration dargestellt werden. Die beobachtbare Geschwindigkeitskonstante k_{ov} ergibt sich damit nach Gleichung (2-15).

$$k_{ov} = (k_{H_2O}[\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{R}_1\text{R}_2\text{-NH}}[\text{R}_1\text{R}_2\text{-NH}])[\text{R}_1\text{R}_2\text{-NH}] \quad (2-15)$$

In Lösungen tertiärer Amine erfolgt die chemische Bindung von CO₂ in der Regel ausschließlich durch die Bildung von Hydrogencarbonat. Für diese Reaktion haben Donaldson und Ngyen [45] 1980 einen Reaktionsmechanismus vorgestellt, wonach das basische tertiäre Amin als Katalysator für die **basenkatalysierte Hydratisierung** von CO₂ fungiert.



Gleichzeitig findet auch bei tertiären Aminen eine Dissoziationsreaktion analog zu Gleichung (V) statt, die wie bei primären und sekundären Aminen die Bildung von Hydrogencarbonat nach den Reaktionen (VII) und (VIII) ermöglicht. Damit ergibt sich unter Berücksichtigung aller Reaktionen für tertiäre Amine die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit für CO₂ nach Gleichung (2-16), die ebenfalls in der Form von Gleichung (2-12) darstellbar ist und formal denselben Zusammenhang darstellt wie Gleichung (2-13) für den allgemeinen Fall.

$$r_{ov} = (k_{H_2O}[\text{H}_2\text{O}] + k_{OH^-}[\text{OH}^-] + k_{\text{R}_1\text{R}_2\text{-NH}}[\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{-N}])[\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{-N}][\text{CO}_2] \quad (2-16)$$

Da Bindungsreaktionen tertiärer Amine vergleichsweise langsam sind, tragen diese nur wenig zu einer Beschleunigung des Stoffübergangs bei der Absorption von CO₂ bei. Reine Lösungen tertiärer Amine kommen somit nicht als Absorptionsmittel für die CO₂-Abscheidung bei atmosphärischem Druck in Frage, da enorm hohe Absorber erforderlich wären, um die

erforderliche Kontaktzeit zur Verfügung zu stellen. Durch Mischungen tertiärer Amine mit primären oder sekundären Aminen können bis zu einem gewissen Grad die Vorteile der verschiedenen Amintypen, die hohe Absorptionsgeschwindigkeit primärer und sekundärer Amine sowie der geringe Regenerationsenergiebedarf tertiärer Amine, kombiniert werden. Alleine zu der in dieser Arbeit beispielhaft betrachteten Mischung aus dem tertiären Amin MDEA mit dem primären Amin MEA wurden mehrere Studien zur CO₂-Aufnahmekapazität und zur Absorptionskinetik veröffentlicht.

Anhand eigener Absorptionsversuche haben Ramachandran et al. [46] die Reaktionskinetik von CO₂ in der Aminmischung MDEA mit MEA in verschiedenen Mischungsverhältnissen analytisch beschrieben. Eine gute Beschreibung erreichten sie mit einer Modifikation des trimolekularen Mechanismus, bei der insbesondere der Beitrag der OH⁻-Ionen berücksichtigt wird.

$$r_{ov} = (k_{OH^-}[OH^-] + k_{MEA}[MEA])[MEA][CO_2] + k_{MDEA}[MDEA][CO_2] \quad (2-17)$$

3 Theoretische Betrachtung des Stoffübergangs beim Sprühwäscheprozess

Bei einem Sprühabsorptionsprozess findet die Absorption einer gasförmigen Komponente durch in der Gasphase fein dispergierte Absorptionsmitteltröpfchen statt. Im einfachsten Fall wird das Absorptionsmittel am oberen Ende des Sprühwäschers zerstäubt, so dass die erzeugten Spraytropfen anschließend entgegen dem aufsteigenden Gasstrom nach unten fallen. Der Stoffübergang einer Komponente aus der Gas- in die Flüssigphase findet dabei während der Falldauer der Tropfen an deren Oberfläche statt.

Der übergehende Stoff muss die Phasengrenze passieren und kann anschließend in der Flüssigkeit physikalisch gelöst vorliegen oder chemisch umgesetzt werden. Der entgegengesetzte Prozess, bei dem eine gelöste Komponente aus einer Flüssigkeit in die Gasphase übergeht, wird als Desorption bezeichnet. Die Triebkraft für den Stoffübergang ist eine Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase. Die physikalische Löslichkeit eines Stoffes i wird allgemein durch die Henry-Konstante H_i beschrieben. Die Henry-Konstante ist spezifisch für das Stoffsystem und kann nach Gleichung (3-1) definiert werden als Quotient zwischen dem Partialdruck der Komponente in der Gasphase und ihrer Konzentration in der Flüssigphase [47]. Da in dieser Arbeit ausschließlich der Stoffübergang von CO_2 betrachtet wird, werden im Folgenden alle Formeln spezifisch für diesen Anwendungsfall formuliert, die Betrachtungen sind jedoch analog für Absorptionsprozesse beliebiger gasförmiger Komponenten gültig.

$$p_{\text{CO}_2} = H_{\text{CO}_2} c_{\text{CO}_2} \quad (3-1)$$

Die Henry-Konstante muss für jedes Stoffsystem in der Regel experimentell bestimmt werden und wird in der Literatur aufgrund ihrer Temperaturabhängigkeit teilweise auch treffender als Henry-Koeffizient bezeichnet. Stehen eine Gas- und eine Flüssigphase in direktem Kontakt, von denen mindestens eine CO_2 enthält, findet ein Stoffübergang von CO_2 über die Phasengrenze hinweg statt, bis Gleichung (3-1) erfüllt ist. Die Triebkraft für den Stofftransport ist die Differenz zwischen der aktuellen Zusammensetzung und der Gleichgewichtszusammensetzung der Phasen. Gasseitig betrachtet ist die Triebkraft somit $(p_{\text{CO}_2} - p_{\text{CO}_2}^{\text{GG}})$. Ist das treibende Gefälle positiv, findet Absorption statt, ist es negativ, findet Desorption statt. Analog kann das treibende Gefälle für die Flüssigphase formuliert werden als $(c_{\text{CO}_2}^{\text{GG}} - c_{\text{CO}_2})$. Dem Stoffaustausch ist ein Transportwiderstand entgegengesetzt, der auf die hydrodynamischen Bedingungen in unmittelbarer Umgebung der Phasengrenze zurückzuführen ist [48].

3.1 Beschreibung des Stoffübergangs bei der Absorption

Die mathematische Beschreibung der Absorption beruht auf physikalischen Modellvorstellungen für den Stoffübergang. In der Literatur werden verschiedene Stoffübergangsmodelle diskutiert und angewendet, die im Wesentlichen auf dem Zweifilmmodell nach Lewis und Whitman [49] oder den Theorien zur Oberflächenerneuerung nach R. Higbie [50] und P. V. Danckwerts [51] aufbauen. Das Zweifilmmodell folgt der Vorstellung, dass es in beiden Phasen an der Phasengrenze zur Ausbildung einer rein diffusionskontrollierten Grenzschicht kommt. Die Grundvorstellung der Oberflächenerneuerungstheorien ist dagegen, dass einzelne Volumenelemente jeder Phase nur eine bestimmte Zeit an der Phasengrenzfläche liegen, bevor sie ausgetauscht werden. Während Higbie mit der Penetrationstheorie davon ausgeht, dass die Verweilzeit dieser Volumenelemente gleich ist, entwickelte Danckwerts dieses Modell weiter und führt eine Häufigkeitsverteilung ein, die die Verweilzeit an der Phasengrenze beschreibt. Obwohl die Oberflächenerneuerungstheorien die Realität physikalisch besser abbilden, wird am häufigsten die Zweifilmtheorie verwendet, da sie mathematisch wesentlich leichter zu handhaben ist. Dies liegt vor allem in der Tatsache begründet, dass bei der Zweifilmtheorie stationäre Zustände angenommen werden, während für die Oberflächenerneuerungstheorien instationäre Prozesse mathematisch erfasst werden müssen.

3.1.1 Zweifilmtheorie

Das einfachste und bis heute gebräuchlichste Modell zur Beschreibung des Stoffübergangs bei der rein physikalischen Absorption ist die Zweifilmtheorie von Lewis und Whitman [49]. Diesem Modell liegt die Vorstellung zu Grunde, dass sich zu beiden Seiten der Phasengrenze jeweils ein stagnierender laminarer Fluidfilm ausbildet. Der gesamte Transportwiderstand für den Stoffübergang liegt dabei in den Fluidfilmen, die nicht in konvektivem Austausch mit der Kernphase stehen. Der Stofftransport durch die Fluidfilme erfolgt durch molekulare Diffusion aufgrund der Konzentrationsgradienten zwischen der Phasengrenze und den Kernphasen. An der Phasengrenze wird thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der Gas- und Flüssigphase vorausgesetzt. Für die Beziehung zwischen dem Partialdruck des CO_2 und seiner Konzentration in der Flüssigphase gilt dort nach dem Henry'schen Gesetz somit

$$p_{\text{CO}_2}^i = H_{\text{CO}_2} c_{\text{CO}_2}^i \quad (3-2)$$

In Abbildung 4 sind die Konzentrationsverläufe in Gas- und Flüssigphase nach der Zweifilmtheorie schematisch dargestellt. Die Stoffstromdichte j_{CO_2} durch eine Grenzschicht der Dicke δ lässt sich entsprechend Gleichung (3-3) nach dem 1. Fick'schen Gesetz beschreiben [52]. Dabei ist j_{CO_2} proportional zum Diffusionskoeffizienten D_{CO_2} des CO_2 im betreffenden Medium sowie zum Gradienten der CO_2 -Konzentration über der Grenzschicht. Der Quotient aus molekularem Diffusionskoeffizienten und Filmdicke wird dabei häufig definiert als Stoffübergangskoeffizient β_{CO_2} .

$$j_{CO_2} = -D_{CO_2} \frac{\Delta c_{CO_2}}{\delta} = -\beta_{CO_2} \cdot \Delta c_{CO_2} \quad (3-3)$$

In Abbildung 4 ist das Konzentrationsprofil im Bereich der Phasengrenze schematisch dargestellt. Innerhalb der Grenzschichten ergibt sich gemäß Gleichung (3-3) jeweils ein linearer Konzentrationsverlauf über die Filmdicke.

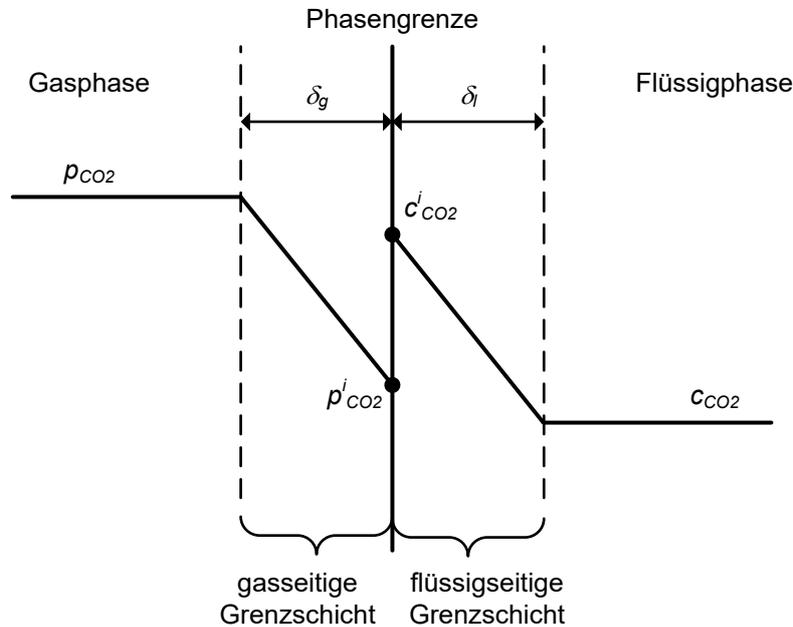


Abbildung 4: Gas- und flüssigseitiges Konzentrationsprofil bei der Absorption nach der Zweifilm-Theorie

Zur Beschreibung der Gasphasenzusammensetzung wird üblicherweise der Partialdruck p_{CO_2} anstelle der molaren Gaskonzentration $c_{CO_2,g}$ eingesetzt. Bei Annahme eines idealen Gasverhaltens in der Gasphase gilt der Zusammenhang

$$c_{CO_2,g} = \frac{p_{CO_2}}{\bar{R}T} \quad (3-4)$$

Aus Gründen der Stoffmengenerhaltung müssen im stationären Zustand die Stoffströme durch die gas- und flüssigkeitsseitige Grenzschicht gleich groß sein, d.h.

$$j_{CO_2} = j_{CO_2,g} = j_{CO_2,l} \quad (3-5)$$

wobei unter Berücksichtigung von (3-3) und (3-4) gilt

$$j_{CO_2,g} = \frac{\beta_{CO_2,g}}{\bar{R}T} (p_{CO_2} - p_{CO_2}^i) \quad (3-6)$$

$$j_{CO_2,l} = \beta_{CO_2,l} (c_{CO_2}^i - c_{CO_2}) \quad (3-7)$$

Die in der Regel unbekanntenen Konzentrationen an der Phasengrenze können durch Auflösen von (3-2) nach $p_{CO_2}^i$ und von (3-7) nach $c_{CO_2}^i$ und Einsetzen in (3-6) sowie anschließendes Umformen eliminiert und durch die bekannten Kernphasenkonzentrationen ersetzt werden. Analog wird dies erreicht durch Auflösen von (3-2) nach $c_{CO_2}^i$ und von (3-6) nach $p_{CO_2}^i$ und

Einsetzen in (3-7). Damit wird der Stofftransport durch die beiden Filme formal in ein einseitiges Transportproblem überführt, wobei der gesamte Transportwiderstand entweder in der gas- oder in der flüssigseitigen Grenzschicht liegt und nur auf dieser Seite ein Konzentrationsgradient auftritt. Aus der Umformung von (3-6) ergibt sich das gasseitig formulierte Transportproblem

$$j_{CO_2} = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{CO_2,g}} + \frac{H_{CO_2}}{R T \beta_{CO_2,l}}} \left(\frac{p_{CO_2} - H_{CO_2} c_{CO_2}}{\tilde{R} T} \right) \quad (3-8)$$

$$= \beta_{CO_2,g}^{ov} \left(\frac{p_{CO_2} - H_{CO_2} c_{CO_2}}{\tilde{R} T} \right)$$

und aus der Umformung von (3-7) analog das flüssigkeitsseitig formulierte Problem.

$$j_{CO_2} = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{CO_2,l}} + \frac{H_{CO_2}}{\tilde{R} T}} \left(\frac{p_{CO_2}}{H_{CO_2}} - c_{CO_2} \right) = \beta_{CO_2,l}^{ov} \left(\frac{p_{CO_2}}{H_{CO_2}} - c_{CO_2} \right) \quad (3-9)$$

Dabei setzt sich der jeweils resultierende Gesamtstoffübergangskoeffizient $\beta_{CO_2,g}^{ov}$ bzw. $\beta_{CO_2,l}^{ov}$ aus den Stoffübergangskoeffizienten der gas- und flüssigkeitsseitigen Grenzschichten zusammen. In Abbildung 5 sind die resultierenden Konzentrationsverläufe veranschaulicht. Links zeigt a) den Konzentrationsverlauf für rein gasseitigen Transportwiderstand entsprechend Gleichung (3-8). Durch den Wegfall eines Transportwiderstands in der Flüssigphase ist dort die CO_2 -Konzentration an der Phasengrenze gleich groß wie im Kernvolumen. Gasseitig liegt an der Phasengrenze der der Flüssigkonzentration entsprechende CO_2 -Partialdruck vor, der innerhalb der Grenzschicht linear auf die Gasphasenkonzentration ansteigt. Analog zeigt b) auf der rechten Seite den Konzentrationsverlauf für rein flüssigseitigen Transportwiderstand entsprechend Gleichung (3-9).

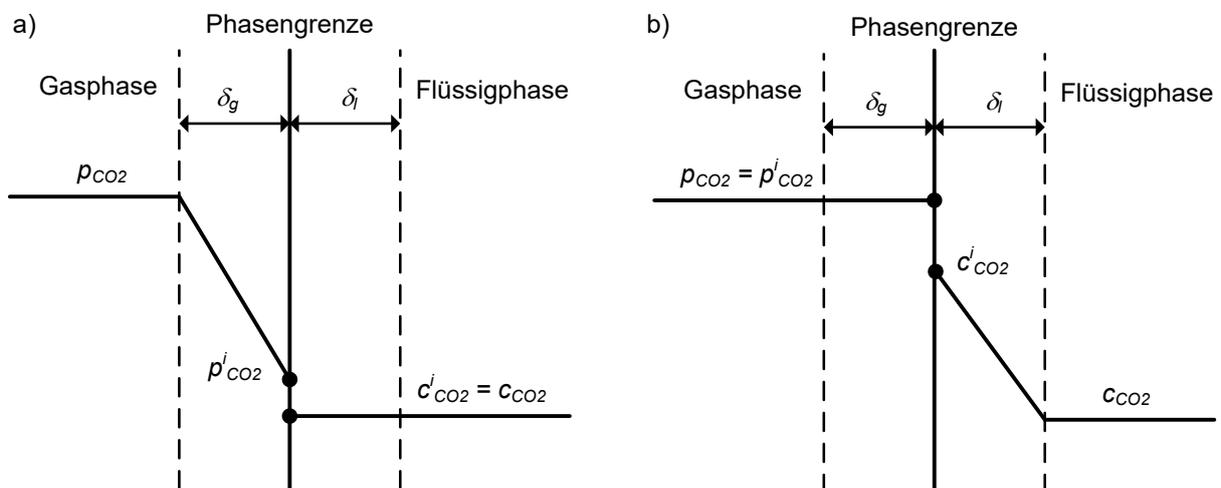


Abbildung 5: Konzentrationsprofile bei a) ausschließlich gasseitigem und b) ausschließlich flüssigseitigem Transportwiderstand

3.1.2 Stoffübergangskoeffizienten - Empirische Korrelationen

Der Stoffübergang wird neben dem treibenden Konzentrationsgradienten, der aus der Zusammensetzung beider Phasen sowie dem Phasengleichgewicht resultiert, auch durch die Strömungsbedingungen innerhalb beider Phasen, den geometrischen Verhältnissen an der Phasengrenze sowie von Stoffeigenschaften der Fluide beeinflusst. Diese Größen haben maßgeblichen Einfluss darauf, wie leicht die übergehende Komponente an die Phasengrenze und von dort abtransportiert werden kann. Im Sinne der Zweifilmtheorie stellen die **Stoffübergangskoeffizienten** nach Gleichung (3-3) bzw. (3-8) und (3-9) das Maß dafür dar, wie leicht sich der durch einen Konzentrationsgradienten induzierte Stoffübergang bewerkstelligen lässt. Dabei umfassen sie alle Auswirkungen der genannten Einflussgrößen. Nach der Zweifilmtheorie resultiert der Stoffübergangskoeffizient innerhalb jeder Phase als Quotient aus dem Diffusionskoeffizienten der übergehenden Komponente im umgebenden Medium und der Dicke der Grenzschicht. Während der Diffusionskoeffizient abhängig von den Stoffeigenschaften der Fluide ist, ist die Dicke der Grenzschicht darüber hinaus abhängig von den geometrischen Verhältnissen und den Strömungsbedingungen. Je stärker ausgeprägt der konvektive Transport in Richtung der Phasengrenze ist, desto dünner ist die diffusionskontrollierte Grenzschicht. Da eine direkte Messung der Grenzschichtdicke in der Praxis kaum möglich ist und theoretisch fundierte Modelle für ihre Berechnung fehlen, werden für die Ermittlung der Stoffübergangskoeffizienten häufig **empirische Kennzahlkorrelationen** verwendet.

Die bedeutendste Kennzahl in diesem Zusammenhang ist die **Sherwood-Zahl** Sh , die das Verhältnis der effektiv übergehenden Stoffmenge zu der durch Diffusion transportierten Stoffmenge beschreibt und folgendermaßen definiert ist:

$$Sh_j = \frac{\beta_{CO_2,j} \lambda}{D_{CO_2,j}} \quad (3-10)$$

Dabei bezeichnet j die Gas- oder die Flüssigphase und λ eine für die Geometrie der Phasengrenze charakteristische Länge. Im Falle umströmter, als kugelförmig angenommener Tropfen entspricht diese dem Tropfendurchmesser d_{Tr} . Entsprechend dieser Definition kann der Stoffübergangskoeffizient $\beta_{CO_2,j}$ aus Sh_j berechnet werden. Sh_j wird dazu anhand von empirischen Korrelationen berechnet, in die weitere dimensionslose Kennzahlen einfließen, die die geometrischen Gegebenheiten sowie die Strömungsbedingungen und die Stoffeigenschaften berücksichtigen.

Die **Reynolds-Zahl** Re beschreibt das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften beim Impulstransport innerhalb eines Fluids. Aus dieser Definition folgt, dass das Turbulenzverhalten geometrisch ähnlicher Körper bei gleicher Reynolds-Zahl identisch ist. Von Bedeutung bei der Betrachtung der Vorgänge an fallenden Tropfen ist die so genannte

Partikel-Reynolds-Zahl Re_p (3-11), die das Strömungsverhalten in der unmittelbaren Umgebung eines umströmten Partikels beschreibt.

$$Re_p = \frac{u \lambda}{\nu} = \frac{\rho u \lambda}{\mu} \quad (3-11)$$

Die charakteristische Länge λ entspricht auch hier dem Tropfendurchmesser d_{Tr} . Die Strömungsgeschwindigkeit u entspricht in diesem Fall der Relativgeschwindigkeit u_{rel} zwischen Tropfen und Gasphase. Darüber hinaus gehen entweder die kinematische Viskosität ν oder die dynamische Viskosität μ und die Dichte ρ des strömenden Mediums in Re_p ein, im Falle des umströmten Tropfens also die Stoffeigenschaften der Gasphase ν_G bzw. μ_G und ρ_G .

Die **Schmidt-Zahl** Sc ist eine rein stoffspezifische Größe, die das Verhältnis zwischen dem diffusiven Impulstransport innerhalb eines Fluids und dem diffusiven Stofftransport einer bestimmten Komponente innerhalb dieses Fluids beschreibt. Sc ist dementsprechend definiert als der Quotient aus der kinematischen Viskosität des Fluids und dem Diffusionskoeffizienten der betreffenden Komponente in diesem Fluid. Für den CO_2 -Transport ist die Definition von Sc damit

$$Sc_j = \frac{\nu_j}{D_{CO_2,j}} = \frac{\mu_j}{\rho_j D_{CO_2,j}} \quad (3-12)$$

Die **Froude-Zahl** Fr beschreibt das Verhältnis von Trägheits- zu Schwerkraften innerhalb eines hydrodynamischen Systems. Fr ist definiert als

$$Fr = \frac{u_c^2}{g \lambda} \quad (3-13)$$

Damit ist die Froude-Zahl ausschließlich abhängig von der charakteristischen Strömungsgeschwindigkeit u_c , die für den umströmten Tropfen der Relativgeschwindigkeit u_{rel} entspricht, und einer charakteristischen Länge λ , die auch hier dem Tropfendurchmesser d_{Tr} entspricht.

Eine besondere Bedeutung kommt bei der Betrachtung von Vorgängen an der Oberfläche fallender Tropfen der **Weber-Zahl** We zu. Sie ist ein Maß für die Deformation des Tropfens durch die Umströmung. We ist definiert nach Gleichung (3-14) und damit abhängig von der Tropfengröße, der Relativgeschwindigkeit u_{rel} sowie der Dichte der umströmenden Gasphase ρ_G und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit σ .

$$We = \frac{\rho_G u_{rel}^2 d_{Tr}}{\sigma} \quad (3-14)$$

Je größer der Tropfendurchmesser und je höher die Strömungsgeschwindigkeit, desto größer wird We und desto stärker entfernt sich die Tropfenform von der Kugelform. Bei Erreichen einer kritischen Weber-Zahl We_{krit} zerfällt der Tropfen. We_{krit} ist allerdings zusätzlich

abhängig von der Viskosität der Flüssigkeit und nur schwer experimentell zu bestimmen. A. Wierzba hat 1990 verfügbare Literaturdaten verglichen und dabei auch einen Einfluss der verwendeten Versuchsanordnung auf We_{krit} festgestellt. In eigenen Experimenten in einem horizontalen Windtunnel hat er für Wassertropfen im Bereich von $d_{Tr} = 2,22$ bis $3,9$ mm Werte von $We_{krit} = 13,7$ bis $14,07$ ermittelt [53].

Gasseitiger Stoffübergangskoeffizient

Der gasseitige Stoffübergangskoeffizient $\beta_{CO_2,g}$ ist maßgeblich für den Stofftransport aus dem Kern der Gasphase an die Phasengrenze. Zur Bestimmung von $\beta_{CO_2,g}$ an Tropfen liegt eine ganze Reihe von Veröffentlichungen vor. Dabei liegen jeweils experimentelle Untersuchungen mit unterschiedlichen Stoffsystemen und Versuchsanordnungen zu Grunde, aus deren Ergebnissen empirische Kennzahlkorrelationen zur Berechnung von Sh_g abgeleitet wurden. Bei den meisten dieser Untersuchungen wurden die Experimente allerdings an ruhenden, z.B. an Kapillarröhrchen hängenden, Tropfen durchgeführt, die vom Gas umströmt werden. Wie von M. Schingnitz in [54] ausgeführt wird, bleibt in diesen Fällen die für fallende Tropfen charakteristische Eigenschwingung unberücksichtigt, die den Stoffübergang erhöhen kann.

Bereits 1938 hat N. Frössling aus Verdampfungsversuchen an Tropfen die empirische Stoffübergangsgleichung (3-15) hergeleitet [55]. Diese wurde später von Ranz und Marshall mit nur geringfügiger Abweichung der Koeffizienten bestätigt, wobei die Grundlage ebenfalls Verdampfungsversuche von verschiedenen Stoffen an ruhenden Tropfen waren [56].

$$Sh_g = 2 + 0,552 Re_p^{0,5} Sc_g^{0,33} \quad (3-15)$$

Um den Einfluss der Tropfenschwingung auf den Stoffübergang mit zu berücksichtigen, hat M. Schingnitz 1968 Absorptionsversuche an frei fallenden Tropfen durchgeführt [54]. Im Unterschied zu Verdampfungsversuchen, wo kein flüssigseitiger Stofftransport stattfindet, musste dazu ein Stoffsystem eingesetzt werden, bei dem durch eine schnelle chemische Reaktion in der Flüssigphase der flüssigseitige Transportwiderstand vernachlässigbar wird. Für die Berücksichtigung der Eigenschwingung der Tropfen im freien Fall nach dem Abtropfen wurde die zusätzliche geometrische Kennzahl L eingeführt, die definiert ist als Quotient aus der Fallstrecke s_F und d_{Tr} (3-16).

$$L = \frac{s_F}{d_{Tr}} \quad (3-16)$$

Aus den experimentellen Ergebnissen ermittelte Schingnitz durch Regressionsanalyse die Stoffübergangsgleichung (3-17).

$$Sh_g = 2 + L^{-0,07} We^{-0,0276} Fr^{0,0057} Re_p^{0,5} Sc_g^{0,33} \quad (3-17)$$

Da die Exponenten der Weber- und Froude-Zahl sehr klein sind, schlägt Schingnitz die Vereinfachung (3-18) vor, die für technische Rechnungen ausreichende Genauigkeit liefert.

$$Sh_g = 2 + L^{-0,07} Re_p^{0,5} Sc_g^{0,33} \quad (3-18)$$

Für große Werte der geometrischen Kennzahl L nähern sich die Ergebnisse nach Gleichung (3-17) denen nach Gleichung (3-15) an, da die Schwingung des Tropfens nach großer Fallhöhe und bei kleiner Tropfengröße zunehmend gedämpft wird und sich sein Verhalten dem eines starren Körpers annähert. Weitere Korrelationen verschiedener Autoren wurden beispielsweise von R. Clift zusammengestellt, wobei zwischen verschiedenen Re_p -Bereichen unterscheiden wurde [57]. Wie von X. Xu gezeigt wurde, ergibt sich bei großen Werten von L aber auch hier eine sehr gute Übereinstimmung der resultierenden Sh_g mit denen nach (3-17) [58].

Flüssigseitiger Stoffübergangskoeffizient

Der flüssigseitige Stoffübergangskoeffizient $\beta_{CO_2,l}$ beschreibt den Stofftransport von der Phasengrenze in den Kern der Flüssigphase. Für den Transport im Tropfen spielen die dortigen Strömungsverhältnisse eine entscheidende Rolle. In Folge der Relativgeschwindigkeit zwischen Tropfen und Gasphase treten an der Phasengrenzfläche Schubspannungen auf, durch die in Abhängigkeit der Tropfengröße und der Fluideigenschaften im Tropfeninneren eine Zirkulationsströmung induziert wird. Je nach Ausprägung und Strömungsform kann eine solche Zirkulationsströmung den Stofftransport gegenüber dem rein diffusiven Transport erheblich verstärken. Ein noch stärkerer Effekt kann durch eine, bei sehr großen Tropfen auftretende, Oszillationsbewegung verursacht werden, die zu einer sehr schnellen Durchmischung der Flüssigkeit führt. Eine ausführliche Darstellung der Strömungsformen im Tropfeninneren in Abhängigkeit von Tropfengröße, Stoffdaten und äußerer Umströmung sowie ihrer Auswirkungen auf den Wärme- und Stoffübergang findet sich in [57]. Dort findet sich auch eine Zusammenstellung der in der Literatur verfügbaren empirischen Kennzahlkorrelationen sowie theoretisch abgeleiteten Gleichungen zur Ermittlung von β_l .

Handlos und Baron haben 1957 ein Modell vorgestellt, das auf einem theoretischen Ansatz zur Berücksichtigung turbulenter Strömung im Tropfeninneren basiert [59]. In der resultierenden Korrelation (3-19) bleibt die Tropfengröße unberücksichtigt, β_l ist vielmehr ausschließlich abhängig von der Relativgeschwindigkeit zwischen Tropfen und Gas und von den Viskositäten beider Phasen. Durch Vergleich verschiedener in der Literatur verfügbarer Korrelationen mit experimentellen Daten zeigten Amokrane und Caussade allerdings später, dass (3-19) nur für kleine Tropfen bis $d_{Tr} = 2$ mm gute Ergebnisse liefert, während darüber eine drastische Überschätzung des Stofftransports auftritt [60].

$$\beta_l = \frac{0,0037 u_{rel}}{1 + \frac{\mu_l}{\mu_g}} \quad (3-19)$$

Angelo et al. haben 1966 ein ebenfalls theoretisch motiviertes Modell vorgestellt, das eine sinusförmige Oszillation des Tropfens berücksichtigt [61]. Dabei wird angenommen, dass der Tropfeninhalt bei jeder Oszillationsperiode vollständig vermischt wird und sich der

Stoffübergangskoeffizient deshalb aus der Oszillationsfrequenz ableiten lässt. Das Modell von Angelo et al. nutzten Hsu und Shih 1993, um den Einfluss der Tropfengröße auf den flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten zu untersuchen [62]. Dazu korrelierten sie in der Literatur verfügbare, experimentelle Stoffübergangsdaten für Tropfengrößen im Bereich von $d_{Tr} = 0,6 - 6$ mm, überwiegend von CO_2 oder SO_2 in Wasser, mit diesem Modell und leiteten daraus die semi-empirische Gleichung (3-20) für $\beta_{\text{CO}_2,l}$ ab. Darin enthalten ist die Oszillationsfrequenz f , die nach Gleichung (3-21) abhängig ist von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit sowie von der Masse des Tropfens M_{Tr} .

$$\beta_{\text{CO}_2,l} = 0,88 \sqrt{f D_{\text{CO}_2,l}} \quad (3-20)$$

$$f = \sqrt{\frac{8 \sigma}{3 \pi M_{Tr}}} \quad (3-21)$$

Durch Einsetzen der Tropfenmasse als Funktion von d_{Tr} und der Dichte des Absorptionsmittels ρ_l erhält man für $\beta_{\text{CO}_2,l}$ die Beziehung (3-22).

$$\beta_{\text{CO}_2,l} = \frac{1,76}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sigma}{\rho_l}\right)^{1/4} D_{\text{CO}_2,l}^{1/2} d_{Tr}^{-3/4} \quad (3-22)$$

Allerdings zeigen die Untersuchungen von Amokrane und Caussade, dass mit dem Modell von Angelo et al. der Stoffübergangskoeffizient für kleine Tropfen mit $d_{Tr} < 4$ mm etwas überschätzt wird. Wie sich aus dem Vergleich verschiedener Korrelationen von Xu [58] und den Gegenüberstellungen von Amokrane und Caussade ableiten lässt, ist dies für die Korrelation von Hsu und Shih allenfalls geringfügig der Fall. Ein weiteres Modell haben Amokrane und Caussade entwickelt, das die Reibung der Gasphase an der Tropfenoberfläche berücksichtigt, allerdings vor allem bei Tropfengrößen bis $d_{Tr} = 4$ mm den Stoffübergang deutlich unterschätzt, wie Yeh gezeigt hat [63], [60].

3.2 Chemische Beschleunigung der Absorption

Für die Absorption von CO_2 werden Lösungen wässriger Amine eingesetzt, da diese das aufgenommene CO_2 chemisch binden. Durch die chemische Umsetzung wird die Konzentration von physikalisch gelöstem CO_2 in der Lösung vermindert, was nach Gleichung (3-7) zu einer Beschleunigung des flüssigseitigen Stofftransports führt. Im Extremfall kann der flüssigseitige Stoffübergangswiderstand bedeutungslos werden, wenn die Reaktion ausreichend schnell und die Konzentration des Amins in der Lösung hoch genug ist, dass aufgenommenes CO_2 augenblicklich an der Phasengrenze umgesetzt wird. In diesem Fall würde der Stoffübergang allein durch die gasseitige Diffusion limitiert.

Eine ausführliche Herleitung der effektiven Stoffübergangsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung chemischer Weiterreaktion in der Flüssigphase wird aufbauend auf der

Zweifilmtheorie von G. Emig und E. Klemm in ihrem Lehrbuch *Technische Chemie* gegeben [35]. Dabei wird eine Reaktion pseudo-erster Ordnung hinsichtlich der übergehenden Komponente zugrunde gelegt, was bei der CO₂-Absorption nach den Reaktionen (III) oder (IX) bzw. (X) aufgrund des hohen Aminüberschusses in der Lösung stets vorausgesetzt werden kann. Die im Folgenden beschriebene, resultierende Stofftransportgleichung sowie die Definition der verwendeten dimensionslosen Kennzahlen Ha und E bzw. E_{max} wurden diesem Werk entnommen und der Notation der hier betrachteten CO₂-Absorption angepasst.

Für eine übersichtliche Formulierung wird als dimensionslose Kennzahl die Hatta-Zahl Ha eingeführt. Ha ist dabei eine charakteristische Kenngröße des Gesamtvorgangs und beschreibt das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit ohne Limitierung durch den Stofftransport zur Stofftransportgeschwindigkeit durch den Flüssigfilm ohne Vorliegen einer chemischen Reaktion. Für die Absorption von CO₂ mit primären oder sekundären Aminen ergibt sich die Hatta-Zahl damit zu

$$Ha = \frac{\sqrt{k_{ov} D_{CO_2,l}}}{\beta_{CO_2,l}} \quad (3-23)$$

Wie in Abschnitt 2.2.2 gezeigt wurde, ist die darin enthaltene Geschwindigkeitskonstante k_{ov} abhängig vom zugrunde gelegten Reaktionsmechanismus und beinhaltet auch die Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Komponenten. Für den Fall des trimolekularen Reaktionsmechanismus für die Reaktion mit primären oder sekundären Aminen kann k_{ov} beispielsweise nach Gleichung (2-15) ermittelt werden.

Für den allgemeinen Fall, in dem auch der Stoffübergangswiderstand in der Gasphase berücksichtigt werden soll, ergibt sich damit der folgende Ausdruck für die effektive Stoffstromdichte über die Phasengrenze:

$$j_{CO_2} = \frac{1}{\frac{\tilde{R}T}{\beta_{CO_2,g}} + \frac{H_{CO_2} \tanh(Ha)}{\beta_{CO_2,l} Ha}} \left(p_{CO_2} - \frac{H_{CO_2} c_{CO_2}}{\cosh(Ha)} \right) \quad (3-24)$$

Die hyperbolischen Funktionen stammen dabei aus der Integration der Differentialgleichung, die sich aus der Stoffmengenbilanz für die übergehende Komponente bei Berücksichtigung des diffusiven Stofftransports durch den Flüssigkeitsfilm und der gleichzeitigen chemischen Reaktion ergibt.

Für eine anschauliche Beschreibung der Beschleunigung des Stoffübergangs durch die chemische Reaktion kann als weitere dimensionslose Kenngröße der Verstärkungsfaktor E (engl. „enhancement factor“) eingeführt werden. E ist definiert als das Verhältnis der Stoffstromdichte durch die Phasengrenze mit chemischer Reaktion zu derjenigen ohne Reaktion. Für die allgemein formulierte bimolekulare Reaktion pseudo-erster Ordnung



zwischen der übergehenden Komponente A und der ausschließlich in Lösung auftretenden Komponente B gilt damit

$$E = \frac{j_{CO_2} \text{ mit Reaktion}}{j_{CO_2} \text{ ohne Reaktion}} = \frac{Ha \left(\frac{c_A^i}{\tanh(Ha)} - \frac{c_A}{\sinh(Ha)} \right)}{c_A^i - c_A} \quad (3-26)$$

Die Größe des Verstärkungsfaktors ist abhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit, die über die Hatta-Zahl in dessen Wert einfließt. Nach [35] können dabei verschiedene Geschwindigkeitsbereiche unterschieden werden:

1. Momentane Reaktion, $Ha > 10 E_{max}$: Hier reagieren die Edukte vollständig innerhalb einer Ebene in der flüssigseitigen Grenzschicht und liegen daher nicht nebeneinander vor. In diesem Fall tritt die maximal mögliche Verstärkung auf. Die maximale Verstärkung hängt also davon ab, um wie schnell der diffusive Transport der in Lösung befindlichen Komponente B im Vergleich zum diffusiven Transport der übergehenden Komponente A zur Reaktionsebene erfolgt. Gewichtet werden diese Transportgeschwindigkeiten der beiden Komponenten mit deren Bedarf in Form der stöchiometrischen Koeffizienten aus Gleichung (3-25).

$$E = E_{max} = 1 + \frac{\xi_A}{\xi_B} \cdot \frac{D_{B,l} c_B}{D_{A,l} c_A^i} \quad (3-27)$$

2. Schnelle Reaktion, $3 < Ha < 10 E_{max}$: Hier findet die Reaktion ausschließlich in der flüssigseitigen Grenzschicht statt. Damit wird $c_A = 0$ und es ergibt sich

$$E \approx Ha \quad (3-28)$$

3. Reaktion mittlerer Geschwindigkeit, $0,3 < Ha < 3$: Der Verstärkungsfaktor wird größer 1 und für den betrachteten Fall einer Reaktion pseudo-erster Ordnung gilt $c_A^i \gg c_A$ und $\frac{c_A^i}{\tanh(Ha)} \gg \frac{c_A}{\sinh(Ha)}$. Damit ergibt sich

$$E = \frac{Ha}{\tanh(Ha)} \quad (3-29)$$

4. Langsame Reaktion, $Ha < 0,3$: Hier findet keine Beschleunigung des Stofftransports statt.

$$E \approx 1 \quad (3-30)$$

Eine anschauliche Darstellung noch weiter untergliederter Geschwindigkeitsbereiche enthält das Lehrbuch *Chemical Reaction Engineering* von O. Levenspiel [64]. Dort wird zwischen insgesamt acht verschiedenen Kinetikbereichen unterschieden.

3.3 Fallgeschwindigkeit und Verweilzeit

Die für den Stoffübergang zur Verfügung stehende Kontaktzeit zwischen Absorptionsmitteltröpfchen und Gasphase ist abhängig von der Fallgeschwindigkeit u_F des Tropfens. Je schneller der Tropfen fällt, desto kürzer ist seine Verweilzeit innerhalb des Sprühwäschers. Im stationären Zustand resultiert die abwärts gerichtete u_F als Differenz aus der Relativgeschwindigkeit u_{rel} zwischen Tropfen und Gasphase und dem Betrag der Strömungsgeschwindigkeit u_g des Rauchgases.

$$u_F = u_{rel} - u_g \quad (3-31)$$

Die Relativgeschwindigkeit ergibt sich dabei aus dem in Abbildung 6 schematisch dargestellten Kräftegleichgewicht am fallenden Tropfen.

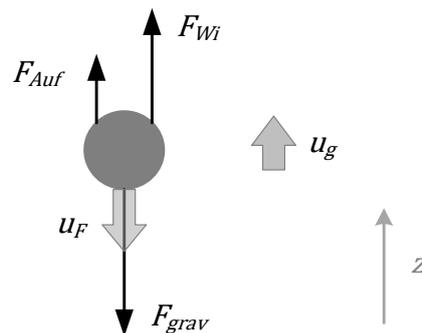


Abbildung 6: Kräftegleichgewicht am fallenden Absorptionsmitteltröpfchen

Der abwärts gerichteten Gewichtskraft F_{grav} wirken die Auftriebskraft F_{Auf} und die durch den Strömungswiderstand des Tropfens verursachte Widerstandskraft F_{Wi} entgegen. Im stationären Zustand gilt also

$$F_{grav} = -F_{Auf} - F_{Wi} \quad , \text{ mit} \quad (3-32)$$

$$F_{grav} = V_{Tr} \rho_l g \quad (3-33)$$

$$F_{Auf} = -V_{Tr} \rho_g g \quad (3-34)$$

$$F_{Wi} = -\frac{1}{2} c_W A_{Tr} \rho_g u_{rel}^2 \quad (3-35)$$

$$u_{rel} = u_F + u_g. \quad (3-36)$$

Für kugelförmig angenommene Tropfen ist die Anströmfläche A_{Tr}

$$A_{Tr} = \frac{\pi}{4} d_{Tr}^2. \quad (3-37)$$

Der von den Trägheits- und Zähigkeitskräften abhängige Widerstandsbeiwert c_W kann nach verschiedenen Korrelationen in Abhängigkeit von Re_p berechnet werden. Gültigkeit in einem großen Reynoldszahlbereich von $0,1 < Re < 4000$ hat die Korrelation von Kürten et al. [65].

$$c_W = \frac{21}{Re_p} + \frac{6}{\sqrt{Re_p}} + 0,28 \quad (3-38)$$

Für sehr kleine und sehr große Reynoldszahlen gelten dagegen die vereinfachten Näherungsgleichungen [66]

$$Re_p < 0,25: \quad c_W = 24/Re_p \quad \text{und} \quad (3-39)$$

$$1000 < Re_p : \quad c_W \approx 0,44. \quad (3-40)$$

Für Absorptionsmitteltropfen ab einem Durchmesser von ca. $d_{Tr} = 2$ mm liegt im stationären Zustand eine Reynoldszahl von $Re_p > 1000$ vor, so dass $c_W = 0,44$ eingesetzt werden kann. Die Relativgeschwindigkeit folgt in diesem Fall aus dem Kräftegleichgewicht nach Gleichung (3-32) zu

$$u_{rel} \approx 1,74 \sqrt{d_{Tr} g \frac{(\rho_l - \rho_g)}{\rho_g}}. \quad (3-41)$$

Unter der Annahme, dass die Austrittsgeschwindigkeit der Absorptionsmitteltropfen aus der Zerstäuberdüse am Kopf des Sprühwäschers bereits etwa der stationären Fallgeschwindigkeit entspricht, ergibt sich die Falldauer t_F eines solchen Tropfens in einem Wäscher der Höhe H_{Abs} zu

$$t_F = \frac{H_{Abs}}{u_F}. \quad (3-42)$$

Betrachtet man keinen stationären Fallzustand, sondern beispielsweise die Beschleunigung eines Tropfens nach dem freien Abtropfen von einer Kapillare, so tritt in der Kräftebilanz zusätzlich die der Beschleunigung a entgegenwirkende Trägheitskraft F_T in Erscheinung.

$$F_T = -V_{Tr} \rho_L a \quad (3-43)$$

Daraus ergibt sich eine Differentialgleichung, durch deren Lösung sich die Beschleunigung $a = d^2z / dt^2$, die Fallgeschwindigkeit $u_F = dz/dt$ sowie die zurückgelegte Fallstrecke eines Absorptionsmitteltropfens in Abhängigkeit der Fallzeit berechnen lassen.

$$\frac{d^2z}{dt^2} = g \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_l}\right) - \frac{3}{4} \frac{c_W}{d_{Tr}} \frac{\rho_g}{\rho_l} \left(\frac{dz}{dt} - u_g\right)^2 \quad (3-44)$$

3.4 Stoffdaten für den Aminwäscheprozess

In den folgenden Abschnitten wird auf sämtliche für die Absorptionsgeschwindigkeit bedeutsamen Stoffeigenschaften und Zustandsgrößen einzeln eingegangen. Dabei wird jeweils die Abhängigkeit von den relevanten Einflussparametern aufgezeigt und Möglichkeiten zur experimentellen, analytischen oder empirischen Bestimmung dieser Eigenschaften vorgestellt. Exemplarisch wird dazu jeweils das Absorptionsmittel MEA30% herangezogen, da dafür die umfangreichsten Daten in der Fachliteratur verfügbar sind.

Während für die Gasphase nur die Stoffdaten Dichte und Viskosität sowie der Diffusionskoeffizient von Bedeutung sind, sind für die Flüssigphase zusätzlich die Oberflächenspannung und die Reaktionsgeschwindigkeit der CO₂-Bindung von Bedeutung. Übergeordnet muss außerdem das Phasengleichgewicht betrachtet werden. Da sämtliche Stoffdaten der Flüssigphase ebenso wie das CO₂-Verteilungsgleichgewicht von der Flüssigphasenzusammensetzung abhängig sind, kommt deren Bestimmung besondere Bedeutung zu. Daher wird bei den Stoffdaten der Flüssigphase zuerst auf die Gleichgewichtszusammensetzung eingegangen, danach auf die übrigen Stoffdaten. Aufgrund der analogen Bestimmungsmethoden werden die Betrachtung der Phasengleichgewichtskonstanten und des Diffusionskoeffizienten zusammengefasst, bevor abschließend auf die Reaktionsgeschwindigkeit der CO₂-Umsetzung eingegangen wird.

Für einige der gesuchten Stoffdaten liefern die in den folgenden Abschnitten zitierten Quellen empirische Korrelationen zur Beschreibung der Abhängigkeit von den relevanten Einflussgrößen. Dabei handelt es sich um analytische Funktionen mit Optimierungsparametern, deren Zahlenwerte in Regressionsanalysen so festgelegt wurden, dass eine bestmögliche Annäherung an die Messdaten erreicht wird.

3.4.1 Stoffdaten der Gasphase

Zur Berechnung der gaseitigen Stofftransporteigenschaften sind die Stoffdaten Dichte ρ_g und Viskosität μ_g der Gasphase sowie der Diffusionskoeffizient von CO₂ in der Gasphase $D_{CO_2,g}$ von Bedeutung.

Werden für die Gasphase ideale Gaseigenschaften zugrunde gelegt, lässt sich die **Dichte ρ_g** über die mittlere Molmasse \tilde{M}_g der Gasphase und das ideale Gasgesetz berechnen. Dabei folgt aus dem idealen Gasgesetz zunächst die molare Dichte $\tilde{\rho}$ der Gasphase in Abhängigkeit von Druck und Temperatur:

$$\tilde{\rho} = \frac{n}{V} = \frac{p}{\tilde{R}T} \quad (3-45)$$

Die mittlere Molmasse der Gasphase folgt durch Mittelung der Molmassen der Einzelkomponenten mit Gewichtung entsprechend deren Stoffmengenanteilen, die im Falle des idealen Gases den Volumenanteilen y_i entsprechen

$$\tilde{M}_g = \sum_i y_i \tilde{M}_i \quad (3-46)$$

Für ρ_g folgt somit

$$\rho_g = \tilde{M}_g \tilde{\rho} = \frac{p}{\tilde{R}T} \sum_i y_i \tilde{M}_i \quad (3-47)$$

Die **dynamische Viskosität** μ_g des Gasmischs kann nach Bromley und Wilke [67] analog durch eine gewichtete Mittelung der Viskositäten der Reinstoffe berechnet werden.

$$\mu_g = \sum_i \frac{\mu_i}{1 + \frac{1}{y_i} \sum_{j \neq i} y_j \Phi_{ij}} \quad (3-48)$$

In diesem Fall sind bei der Berechnung allerdings Korrekturterme Φ_{ij} für die binären Wechselwirkungen der enthaltenen Komponenten zu berücksichtigen.

$$\Phi_{ij} = \left(1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{0,5} \left(\frac{\tilde{M}_j}{\tilde{M}_i} \right)^{0,25} \right)^2 \left(\sqrt{8} \left(1 + \frac{\tilde{M}_i}{\tilde{M}_j} \right)^{0,5} \right)^{-1} \quad (3-49)$$

Die Viskositäten der gasförmigen Reinstoffe können nach Sutherland [68] anhand folgender Korrelation in Abhängigkeit der Temperatur berechnet werden.

$$\mu_i = \mu_{i,0} \frac{T_s + T_0}{T_s + T} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,5} \quad (3-50)$$

Die Parameter T_s , T_0 und $\mu_{i,0}$ wurden aus [69] entnommen und sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Parameter zur Berechnung von μ_g [40]

Komponente	μ_0 [Pa s]	T_s [K]	T_0 [K]
N ₂	$16,52 \cdot 10^{-6}$	103	273,15
O ₂	$19,28 \cdot 10^{-6}$	138	273,15
CO ₂	$13,70 \cdot 10^{-6}$	274	273,15

Einen theoretisch fundierten Ansatz zur Abschätzung der **Diffusionskoeffizienten** in binären Gasmischungen entwickelten unabhängig voneinander Chapman und Enskog [70]. Mit Hilfe der aus diesem Ansatz abgeleiteten Berechnungsgleichung (3-51) können die Diffusionskoeffizienten mit einer mittleren Genauigkeit von 8 % berechnet werden [71].

$$D_{1,2} = \frac{7,530474 \cdot 10^{-2} T^{1,5} \sqrt{\frac{1}{\tilde{M}_1} + \frac{1}{\tilde{M}_2}}}{p (\lambda_1 + \lambda_2)^2 \Omega} \quad (3-51)$$

In dieser Gleichung stehen \tilde{M}_1 und \tilde{M}_2 für die Molmassen der beiden Komponenten und λ_1 und λ_2 für die Kollisionsdurchmesser der beiden Moleküle. Die Größe Ω ist das dimensionslose, aber temperaturabhängige Kollisionsintegral, für das bei kugelförmig und starr angenommenen Molekülen gilt $\Omega \approx 1$. Man erkennt damit, dass der Diffusionskoeffizient mit steigender Temperatur größer wird, während er mit steigendem Druck abnimmt. Der Grund hierfür liegt in der erhöhten Eigenbewegung bzw. der reduzierten freien Weglänge bei Veränderung dieser Parameter. Als Basis für die Ermittlung des **Diffusionskoeffizienten** $D_{CO_2,g}$ wird in dieser Arbeit auf die in Tabelle 4 dargestellten Tabellenwerte zurückgegriffen, die den Zusammenstellungen in [72] und [73] entnommen wurden.

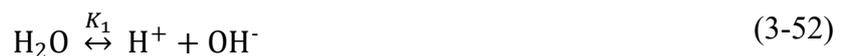
Tabelle 4: Diffusionskoeffizienten von CO₂ in Luft [72], [73]

T [K]	273,15	293,15	313,15	373,15
$D_{CO_2,Luft}$ [m ² /s]	$1,42 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,772 \cdot 10^{-5}$	$2,52 \cdot 10^{-5}$

3.4.2 Gleichgewichtskonzentrationen in der Flüssigphase

Durch die Reaktion mit CO₂ wird während der Absorption freies Amin verbraucht, dessen Konzentration c_{AmH} maßgeblich für die Beschleunigung des Stoffübergangs durch die chemische Reaktion ist. Für die Berechnung der Konzentration an freiem Amin in CO₂-beladener Lösung kann das Modell von Kent und Eisenberg [74] herangezogen werden. Kern des 1976 vorgestellten Modells zur Beschreibung des Phasengleichgewichts zwischen einer CO₂-haltigen Gasphase und einer wässrigen Aminlösung ist die Beschreibung des chemischen Gleichgewichts innerhalb der Lösung durch die folgenden Gleichgewichtsreaktionen:

Dissoziation des Wassers:



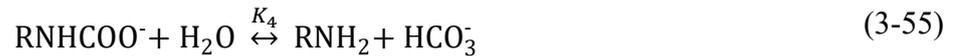
Dissoziation von gelöstem CO₂ über die Bildung und Deprotonierung instabiler Kohlensäure:



Weitere Dissoziation von Hydrogencarbonat:



Gleichgewichtsreaktion zwischen Carbamat und Hydrogencarbonat:



Dissoziation von protoniertem Amin:



Die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionen (3-52) bis (3-56) bilden gemeinsam mit den Stoffmengenbilanzen für das Amin und CO_2 sowie der Elektroneutralitätsbedingung ein vollständiges lineares Gleichungssystem zur Berechnung der Konzentrationen sämtlicher Spezies in der Flüssigphase [44], [75].

Die Definitionen der Gleichgewichtskonstanten für die obigen Reaktionen lauten:

$$K_1 = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] \quad (3-57)$$

$$K_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]} \quad (3-58)$$

$$K_3 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (3-59)$$

$$K_4 = \frac{[\text{RNH}_2][\text{HCO}_3^-]}{[\text{RNHCOO}^-]} \quad (3-60)$$

$$K_5 = \frac{[\text{RNH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RNH}_3^+]} \quad (3-61)$$

Die Aminbilanz beschreibt die Bedingung, dass sämtliche Aminmoleküle in CO_2 -beladener Lösung entweder in freier Molekülform, mit protonierter Aminogruppe oder aber als Carbamat vorliegen.

$$[\text{RNH}_2] + [\text{RNH}_3^+] + [\text{RNHCOO}^-] = c_{\text{Amin}} \quad (3-62)$$

Analog zur Aminbilanz lässt sich mit der CO_2 -Beladung α eine CO_2 -Bilanz formulieren. In Lösung befindliches CO_2 kann dabei chemisch gebunden als Carbamat, HCO_3^- oder CO_3^{2-} , oder aber in freier Form physikalisch gelöst vorliegen.

$$[\text{RNHCOO}^-] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_2] = \alpha c_{\text{Amin}} \quad (3-63)$$

Aus der Elektroneutralitätsbedingung, der zufolge die Summe aller elektrischen Ladungen in der Lösung gleich Null sein muss, lässt sich zudem die folgende Ladungsbilanz aufstellen:

$$[\text{RNH}_3^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{RNHCOO}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (3-64)$$

Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten nach Gleichungen (3-57) bis (3-61) für MEA30% wird die in Tabelle 5 dargestellte Korrelation mit den dort aufgeführten, von Shim et al. [75] zusammengestellten Konstanten aus Untersuchungen von Edwards et al. [76] und Kent und Eisenberg [74] ermittelt.

Tabelle 5: Gleichgewichtskonstanten für CO₂-beladene MEA30%

	$K_i = \exp\left(\frac{a_1}{T} + a_2 \ln T + a_3\right)$		
	a_1	a_2	a_3
K_1 [mol ² /l ²]	-13445,90	-22,4773	140,932
K_2 [mol/l]	-12092,10	-36,7816	235,482
K_3 [mol/l]	-12431,70	-35,4819	220,067
K_4 [mol/l]	-3090,83	0	6,69425
K_5 [mol/l ³]	-5851,11	0	-3,3636

3.4.3 Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung der Flüssigphase

Eine umfangreiche Untersuchung der Dichte und Viskosität von CO₂-beladenen Aminlösungen haben Weiland et al. 1998 vorgestellt [77]. Für die Amine MEA, DEA und MDEA haben die Autoren auf Basis eigener Messdaten und verfügbarer Literaturdaten semiempirische Korrelationen zur Beschreibung von ρ_l und μ_l entwickelt.

Die **Dichte** ρ_l der Lösung wird demnach, wie in Gleichung (3-65) dargestellt, durch die mittlere molare Masse der in der Lösung befindlichen Hauptkomponenten, geteilt durch das mittlere molare Volumen \tilde{V}_l beschrieben. Das molare Volumen eines Reinstoffes berechnet sich dabei als Quotient aus dessen molarer Masse und seiner Dichte und ist somit eine temperaturabhängige Größe.

$$\rho_l = \frac{\chi_{Amin}\tilde{M}_{Amin} + \chi_{H_2O}\tilde{M}_{H_2O} + \chi_{CO_2}\tilde{M}_{CO_2}}{\tilde{V}_l} \quad (3-65)$$

Darin beschreiben χ_i den Molenbruch und \tilde{M}_i die molare Masse der Komponente i . Bei der Bestimmung von \tilde{V}_l sind neben den molaren Volumina der Einzelkomponenten die Veränderungen aufgrund der Wechselwirkungen zwischen Amin und H₂O sowie Amin und CO₂ zu berücksichtigen, die insbesondere durch chemische Reaktion auftreten. Aufbauend auf diesem Gedanken geben Weiland et al. die Korrelation (3-66) zur Berechnung von \tilde{V}_l an.

$$\tilde{V}_l = \chi_{Amin}\tilde{V}_{Amin} + \chi_{H_2O}\tilde{V}_{H_2O} + \chi_{CO_2}\tilde{V}_{CO_2} + \chi_{Amin}\chi_{H_2O}\tilde{V}^* \quad (3-66)$$

Darin steht \tilde{V}^* für das molare Volumen infolge der Wechselwirkung zwischen Amin und H₂O. In [77] ist zusätzlich noch ein Summand mit dem Faktor \tilde{V}^{**} angegeben, der für das molare Volumen infolge der Wechselwirkung zwischen Amin und CO₂ steht, für das Amin MEA jedoch gleich Null wird. Für das molare Volumen des reinen Amins \tilde{V}_{Amin} wird die Korrelation (3-67) angegeben. In Tabelle 6 sind \tilde{V}^* und die Koeffizienten für die Berechnung der Gleichungen (3-66) und (3-67) aus [77] für das Amin MEA aufgeführt.

$$\tilde{V}_{Amin} = \frac{\tilde{M}_{Amin}}{a_1 T^2 + a_2 T + a_3} \quad (3-67)$$

Die Bestimmung der Molenbrüche χ_i der Komponenten Amin, H₂O und CO₂ erfolgt anhand der Massenanteile $x_{i,0}$ der Komponenten Amin und H₂O in unbeladener Lösung sowie der CO₂-Beladung α . Ausgangspunkt ist dabei die Definition für den Molenbruch χ_i (3-68).

$$\chi_i = \frac{n_i}{n_{ges}} = \frac{x_i / \tilde{M}_i}{\frac{x_{Amin}}{\tilde{M}_{Amin}} + \frac{x_{H2O}}{\tilde{M}_{H2O}} + \frac{x_{CO2}}{\tilde{M}_{CO2}}} \quad (3-68)$$

Für die Berechnung der Massenanteile x_i in beladener Lösung können die Gleichungen (3-69) bis (3-71) herangezogen werden.

$$\begin{aligned} x_{Amin} &= \frac{M_{Amin}}{M_{ges}} = \frac{M_{Amin}}{M_{Amin} + M_{H2O} + M_{CO2}} \quad (3-69) \\ &= \frac{x_{Amin,0}}{x_{Amin,0} \left(1 + \alpha \frac{\tilde{M}_{CO2}}{\tilde{M}_{Amin}}\right) + x_{H2O,0}} \end{aligned}$$

$$x_{CO2} = \alpha x_{Amin} \frac{\tilde{M}_{CO2}}{\tilde{M}_{Amin}} \quad (3-70)$$

$$x_{H2O} = 1 - x_{Amin} - x_{CO2} \quad (3-71)$$

Die von Weiland et al. entwickelte Korrelation zur Berechnung der **dynamischen Viskosität** μ_l der Lösung ist in Gleichung (3-72) dargestellt. Dabei wird μ_l als Funktion der ebenfalls temperaturabhängigen Viskosität von reinem Wasser μ_{H2O} beschrieben.

$$\frac{\mu_l}{\mu_{H2O}} = \frac{(a_1 x_{Amin,0} + a_2)(\alpha(a_3 x_{Amin,0} + a_4 T + a_5) + 1) x_{Amin,0}}{T^2} \quad (3-72)$$

Die Parameter aus [77] für MEA sind in Tabelle 6 mit aufgeführt. Die angegebenen Korrelationen für ρ_l und μ_l sind laut Weiland et al. für MEA gültig bis zu einem Massenanteil von $x_{MEA} = 0,4$ bei einer CO₂-Beladung bis zu $\alpha = 0,6$ sowie einer Temperatur von bis zu 125°C.

Spätere experimentelle Untersuchungen von Amundsen et al. in einem breiteren Temperaturbereich zeigen eine sehr gute Übereinstimmung ihrer Messdaten ρ_l und μ_l mit den Korrelationen nach Weiland [78]. Für die Ermittlung von μ_{H2O} in Gleichung (3-72) in Abhängigkeit der Temperatur nutzen Amundsen et al. die Korrelation (3-73) von Swindells.

$$\mu_{H2O} = \mu_{H2O,20^\circ C} 10^{\frac{1,3272(20-\vartheta) - 0,001053(\vartheta-20)^2}{\vartheta+105}} \quad (3-73)$$

Darin ist $\mu_{H2O,20^\circ C}$ die dynamische Viskosität von Wasser bei 20°C, die in Swindells Korrelation ursprünglich mit $1,002 \cdot 10^{-3}$ Pa s angenommen wurde, und ϑ die Temperatur in °C.

Tabelle 6: Parameter zu Berechnung von ρ_l und μ_l CO₂-beladener MEA-Lösung nach [77]

	ρ_l	μ_l
	Gln. (3-66),(3-67)	Gl. (3-72)
a_1	$-5,35162 \cdot 10^{-4}$	2118,6
a_2	-0,451417	2373
a_3	1194,51	1,015
a_4	-	0,0093
a_5	-	-2,2589
\tilde{V}_{CO_2}	$4,747 \cdot 10^{-5}$	-
\tilde{V}^*	$-1,8218 \cdot 10^{-3}$	-

Die **Oberflächenspannung** σ_l der Lösung resultiert aus den intermolekularen Kräften, die zwischen den Molekülen in der Lösung wirken. Da die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen nicht nur von der Temperatur, sondern insbesondere auch von der Molekülstruktur abhängig sind, muss die Oberflächenspannung als Funktion der Lösungszusammensetzung betrachtet werden. Neue experimentell ermittelte Daten der Oberflächenspannung von wässrigen MEA-Lösungen in Abhängigkeit der CO₂-Beladung wurden von 2011 von D. Fu et al. [79] und 2013 von S. Jayarathna et al. [80] vorgestellt. Während die Untersuchungen von Fu auf MEA-Konzentrationen von 30 Massen-% und Temperaturen bis 50°C beschränkt sind, umfassen die Messreihen von Jayarathna Konzentrationen bis zu 70 Massen-% bei Temperaturen bis 60°C. Die Beladung wurde dabei im Bereich von 0 bis 0,5 mol_{CO₂}/mol_{MEA} variiert. Zur analytischen Beschreibung als Funktion von T , $x_{Amin,0}$ und α führte Jayarathna Korrelationen seiner Messdaten mit zwei verschiedenen Ansätzen durch. Dabei zeigte der neu eingesetzte, nicht physikalisch begründete polynomische Ansatz eine noch bessere Übereinstimmung mit den Messdaten als die Weiterentwicklung des Modells von Connors und Wright, das ursprünglich für binäre Mischungen entwickelt wurde [81]. Der von Jayarathna gewählte polynomische Ansatz hat die Form (3-74), die enthaltenen Parameter a_i wurden durch Regressionsanalyse ermittelt und sind in Tabelle 7 aufgeführt.

$$\begin{aligned} \sigma_l = & a_{00} + a_{10}\alpha + a_{01}T + a_{20}\alpha^2 + a_{11}\alpha T + a_{02}T^2 + a_{30}\alpha^3 + a_{21}\alpha^2 T \\ & + a_{12}\alpha T^2 + a_{40}\alpha^4 + a_{31}\alpha^3 T + a_{22}\alpha^2 T^2 \end{aligned} \quad (3-74)$$

Tabelle 7: Polynomkoeffizienten zur Berechnung von σ_l [80]

	$x_{MEA,0} = 0,2$	$x_{MEA,0} = 0,3$	$x_{MEA,0} = 0,4$
a_{00}	$-2,302 \cdot 10^{-2}$	$8,788 \cdot 10^{-2}$	$1,414 \cdot 10^{-1}$
a_{10}	$5,022 \cdot 10^{-1}$	$-4,072 \cdot 10^{-1}$	$-9,994 \cdot 10^{-1}$
a_{01}	$7,186 \cdot 10^{-4}$	$-2,419 \cdot 10^{-5}$	$-3,687 \cdot 10^{-4}$
a_{20}	$-1,169 \cdot 10^{-1}$	$8,929 \cdot 10^{-1}$	$1,365 \cdot 10^0$
a_{11}	$-3,322 \cdot 10^{-3}$	$2,868 \cdot 10^{-3}$	$6,443 \cdot 10^{-3}$
a_{02}	$-1,395 \cdot 10^{-6}$	$-1,830 \cdot 10^{-7}$	$3,455 \cdot 10^{-7}$
a_{30}	$-1,948 \cdot 10^{-1}$	$1,583 \cdot 10^{-1}$	$4,248 \cdot 10^{-1}$
a_{21}	$1,422 \cdot 10^{-3}$	$6,328 \cdot 10^{-3}$	$-9,374 \cdot 10^{-3}$
a_{12}	$5,666 \cdot 10^{-6}$	$-4,862 \cdot 10^{-6}$	$-1,012 \cdot 10^{-5}$
a_{40}	$-2,990 \cdot 10^{-1}$	$2,552 \cdot 10^{-2}$	$-2,578 \cdot 10^{-1}$
a_{31}	$1,687 \cdot 10^{-3}$	$-3,935 \cdot 10^{-4}$	$3,935 \cdot 10^{-4}$
a_{22}	$-4,375 \cdot 10^{-6}$	$1,094 \cdot 10^{-5}$	$1,504 \cdot 10^{-5}$

3.4.4 Phasengleichgewichtskonstante und Diffusionskoeffizient

Der Henry-Koeffizient H_{CO_2} und der Diffusionskoeffizient $D_{CO_2,l}$ sind physikalische Stoffwerte, die von der Interaktion von gelöstem CO_2 und dem Lösemittel abhängen. Im Falle der betrachteten aminbasierten Absorptionsmittel ist eine direkte Messung dieser physikalischen Parameter nicht möglich, da in Lösung befindliches CO_2 ganz oder teilweise chemisch umgesetzt wird. Aus diesem Grund nutzten die Autoren verschiedener experimenteller Studien die 1972 von Joosten und Danckwerts [82] beschriebene Idee der so genannten N_2O -Analogie. Dabei wird die Ähnlichkeit der Molekülstrukturen von CO_2 und dem gegenüber Aminen chemisch inerten N_2O ausgenutzt. In Experimenten werden zunächst die Gleichgewichtskonstante bzw. der Diffusionskoeffizient von N_2O in der Lösung bestimmt, aus denen im Anschluss der entsprechende Wert für CO_2 abgeschätzt werden kann.

Versteeg und van Swaaij [83] nutzten diese Methode zur Bestimmung der Löslichkeit und des Diffusionskoeffizienten von CO_2 in wässrigen Lösungen verschiedener Amine. Aus der Auswertung von Literaturdaten leiteten sie ab, dass sich das Verhältnis der Löslichkeit von CO_2 zu der von N_2O in wässriger Aminlösung, d.h. im Absorptionsmittel, ebenso verhält wie in Wasser.

$$H_{CO_2,AL} = H_{N_2O,AL} \frac{H_{CO_2,H_2O}}{H_{N_2O,H_2O}} \quad (3-75)$$

In gleicher Weise lässt sich der Diffusionskoeffizient abschätzen.

$$D_{CO_2,AL} = D_{N_2O,AL} \frac{D_{CO_2,H_2O}}{D_{N_2O,H_2O}} \quad (3-76)$$

Für die Diffusionskoeffizienten in Wasser führten Versteeg und van Swaaij eigene Messungen durch und verglichen sie mit verfügbaren Literaturdaten. Als Ergebnis geben sie die folgenden temperaturabhängigen Werte an:

$$D_{CO_2,H_2O} = 2,35 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{2119}{T}\right) \quad (3-77)$$

$$D_{N_2O,H_2O} = 5,07 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{2371}{T}\right) \quad (3-78)$$

Umfassende neuere Untersuchungen zur Löslichkeit und Diffusivität von CO₂ und N₂O in wässrigen MEA-Lösungen hat Y. Jiru durchgeführt und 2013 in seiner Dissertation zusammengefasst [84]. Für die Löslichkeiten in Wasser wurden dort die folgenden temperaturabhängigen Werte ermittelt:

$$H_{CO_2,H_2O} = 3,52 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-2113}{T}\right) \quad (3-79)$$

$$H_{N_2O,H_2O} = 8,449 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-2283}{T}\right) \quad (3-80)$$

Zur Bestimmung der Löslichkeit von CO₂ in MEA-Lösungen umfasst die Arbeit von Y. Jiru die Messung von $H_{N_2O,AL}$ in einem Temperaturbereich von 25 bis 50°C in 3 bis 15-molaren Lösungen.

Die Abschätzung der entsprechenden Werte $H_{CO_2,AL}$ erfolgte mit Hilfe der N₂O-Analogie anhand dieser Messdaten. Wie dort dargestellt, können die ermittelten Werte von $H_{CO_2,AL}$ bei jeweils einer konstanten Temperatur sehr gut durch das Polynom dritten Grades (3-81) in Abhängigkeit der Aminkonzentration beschrieben werden.

$$H_{CO_2,AL} = a_1 c_{Amin,0}^3 + a_2 c_{Amin,0}^2 + a_3 c_{Amin,0} + a_4 \quad (3-81)$$

Die mithilfe einer Regressionsanalyse bestimmten Polynomkoeffizienten sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Polynomkoeffizienten zur Berechnung von $H_{CO_2,l}$ für wässrige MEA-Lösungen

T / K	a_1	a_2	a_3	a_4
298,15	$-0,5094 \cdot 10^{-9}$	$2,9687 \cdot 10^{-6}$	$45,747 \cdot 10^{-3}$	2942,3
303,15	$-0,8905 \cdot 10^{-9}$	$7,5861 \cdot 10^{-6}$	$55,714 \cdot 10^{-3}$	3344,4
313,15	$-2,1413 \cdot 10^{-9}$	$36,817 \cdot 10^{-6}$	$-152,17 \cdot 10^{-3}$	4452
323,15	$-2,4126 \cdot 10^{-9}$	$38,871 \cdot 10^{-6}$	$-153,76 \cdot 10^{-3}$	5316,1

Aufgrund veränderter Molekülstrukturen und Ionenladungen ist zu erwarten, dass sich die physikalische Löslichkeit von N₂O bzw. CO₂ mit veränderter CO₂-Beladung der Lösung

ebenfalls verändert. Hierzu sind allerdings in der Literatur keine Untersuchungen zu finden, so dass im Rahmen dieser Arbeit von beladungsunabhängigem H_{CO_2} ausgegangen wird.

Die Diffusionskonstante $D_{N_2O,AL}$ wurde von Y. Jiru für unbeladene Lösungen mit MEA-Konzentrationen zwischen 0,5 und 12 mol/l und ebenfalls im Temperaturbereich 25 bis 50°C gemessen. Mit Hilfe einer Regressionsanalyse leitete Y. Jiru aus den Ergebnissen die modifizierte Stokes-Einstein-Korrelation (3-82) zur Beschreibung von $D_{N_2O,AL}$ in Abhängigkeit der Viskosität und der Temperatur ab.

$$D_{N_2O,AL} = 10^{-9,53} \mu^{-0,54} T \quad (3-82)$$

Unter der Annahme, dass diese Korrelation auch für CO_2 -beladene MEA-Lösungen Gültigkeit besitzt, kann $D_{CO_2,AL}$ daraus mit Hilfe des in Abschnitt 3.4.3 beschriebenen Zusammenhangs für die Viskosität beladener MEA-Lösungen sowie der N_2O -Analogie nach Gleichung (3-76) in Abhängigkeit der MEA-Konzentration, Temperatur und Beladung beschrieben werden.

3.4.5 Reaktionsgeschwindigkeit

In Abschnitt 2.2.2 wurden die möglichen Reaktionsmechanismen für die chemische Bindung von CO_2 im Absorptionsmittel sowie die daraus abgeleiteten Ansätze zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit vorgestellt. Für primäre Amine wie MEA kann die Reaktion demnach am besten mit dem trimolekularen Mechanismus beschrieben werden.

Wie in Abschnitt 2.2.2 dargestellt wurde, ist die Reaktion nach diesem Mechanismus erster Ordnung hinsichtlich CO_2 -Konzentration und die Reaktionsgeschwindigkeit kann beschrieben werden durch

$$r_{ov} = (k_{H_2O}[H_2O] + k_{R_1R_2-NH}[R_1R_2NH])[R_1R_2NH][CO_2] = k_{ov}[CO_2]. \quad (3-83)$$

Die Geschwindigkeitskonstante ist somit quadratisch abhängig von der Konzentration freien Amins, die mit zunehmender Beladung während des Absorptionsprozesses kontinuierlich abnimmt. Die Konzentration von Wasser geht dagegen linear ein und bleibt während des Absorptionsprozesses nahezu konstant.

$$k_{ov} = (k_{H_2O}[H_2O] + k_{R_1R_2NH}[R_1R_2NH])[R_1R_2NH] \quad (3-84)$$

Aus ihren experimentellen Untersuchungen konnten Aboudheir et al. für MEA die folgenden Beziehungen für die Geschwindigkeitskonstanten $k_{R_1R_2NH}$ und k_{H_2O} der Teilreaktionen ableiten [44]:

$$k_{R_1R_2NH} = 4,61 \cdot 10^9 \exp\left(\frac{-4412}{T}\right) \quad (3-85)$$

$$k_{H_2O} = 4,55 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-3287}{T}\right) \quad (3-86)$$

4 Betrachtung der wichtigsten Einflussparameter auf den Sprühwäscheprozess

Auf Basis der in den vorherigen Abschnitten vorgestellten Stoffdaten und Modellgleichungen für den Stoffübergang wird in diesem Abschnitt am Beispiel MEA30% eine Parameterstudie für die wichtigsten Prozessparameter durchgeführt. Der Berechnung des Stoffübergangs liegen stark vereinfachende Modellvorstellungen zu Grunde und selbst für das am umfassendsten untersuchte Absorptionsmittel MEA30% sind in der Literatur zu manchen Stoffdaten nur wenige verlässliche und teilweise widersprüchliche Werte zu finden. Aus diesem Grund sollen hier weniger die absoluten Zahlenwerte im Vordergrund stehen, sondern vielmehr soll die Empfindlichkeit des Absorptionsprozesses auf Veränderung dieser Parameter untersucht werden.

Untersucht wird dabei zunächst der Einfluss der CO₂-Beladung des Absorptionsmittels und der CO₂-Konzentration in der Gasphase, die sich im Verlauf des Absorptionsprozesses verändern und damit den Stoffübergang an verschiedenen Höhenpositionen im Absorber bestimmen. Anschließend wird der Einfluss der Prozessparameter Aminkonzentration, Temperatur und Tropfengröße betrachtet, die in gewissen Grenzen frei eingestellt werden können, um eine möglichst effiziente Prozessfahrweise zu garantieren.

4.1 CO₂-Beladung des Absorptionsmittels

Durch die Aufnahme von CO₂ kommt es im Absorptionsmittel zur Verschiebung des chemischen Gleichgewichts der in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Reaktionen. Die veränderte Zusammensetzung der Flüssigphase führt zu einer Veränderung der physikalischen Eigenschaften wie Viskosität, Oberflächenspannung und der Diffusionskoeffizienten, womit gleichzeitig eine Veränderung des flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten $\beta_{CO_2,l}$ verbunden ist. Noch stärker fällt allerdings die Verminderung der Konzentration freier Aminmoleküle ins Gewicht, die mit steigender CO₂-Beladung einhergeht. Mit verminderter Konzentration c_{AmH} sinkt die effektive Reaktionsgeschwindigkeit k_{ov} , so dass der Stoffübergang weniger stark durch die chemische Reaktion beschleunigt werden kann – rechnerisch macht sich dies in einer Reduktion von Ha bzw. E bemerkbar.

In Abbildung 7 ist die Gleichgewichtszusammensetzung von MEA30% bei 40°C in Abhängigkeit von α dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bis zu einer Beladung von 0,5 mol_{CO₂}/mol_{MEA} das CO₂ in der Lösung im Wesentlichen in Form von Carbamat vorliegt. Erst bei größeren Beladungen steigt der Anteil an Hydrogencarbonat und rein physikalisch gelöstem CO₂. Die Konzentration an freiem Amin sinkt bis zu einer Beladung von

ca. $0,45 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$ nahezu linear mit steigender Beladung ab und übersteigt in diesem Bereich die Konzentration von freiem CO_2 in der Lösung um mehrere Größenordnungen.

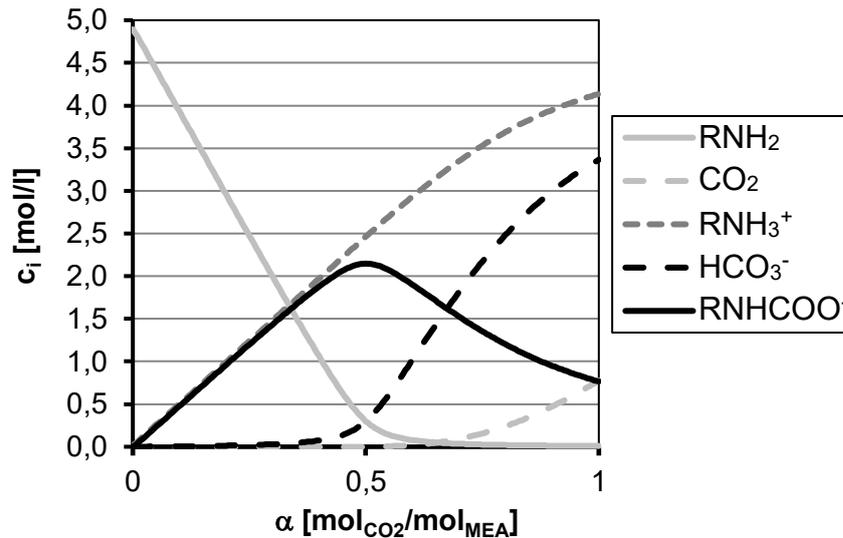


Abbildung 7: Gleichgewichtszusammensetzung von MEA30% bei 40°C in Abhängigkeit von α

Die Veränderung des physikalischen Stoffübergangskoeffizienten $\beta_{\text{CO}_2,l}$ und der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Beladung wird aus Abbildung 8 ersichtlich. Mit zunehmender Beladung steigen Oberflächenspannung, Dichte und Viskosität der Lösung, wodurch sowohl der diffusive Transport als auch die konvektive Durchmischung innerhalb des Tropfens erschwert werden. Dies äußert sich in einer Verminderung von $\beta_{\text{CO}_2,l}$ um etwa 10 % bis zu einer Beladung von $0,6 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$.

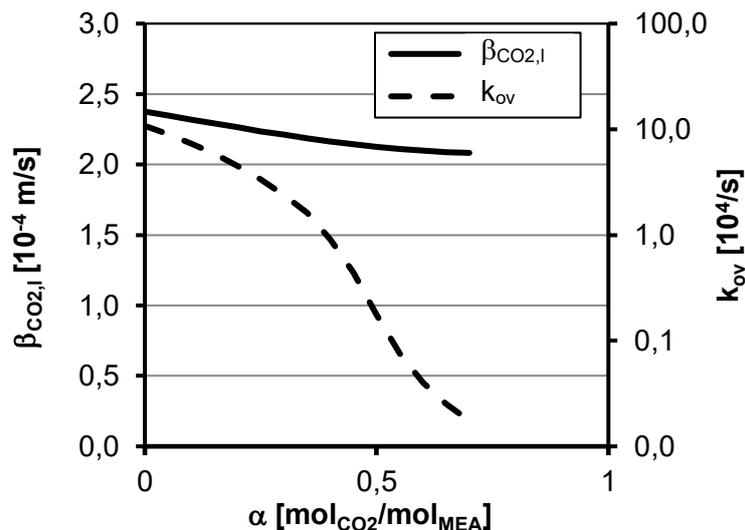


Abbildung 8: Flüssigseitiger Stoffübergangskoeffizient und effektive Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von α

In gering beladener Lösung ist die effektive Reaktionsgeschwindigkeit vor allem durch die sehr schnelle Carbamat-Bildungsreaktion sehr hoch. Da bei dieser Reaktion jedoch pro Mol umgesetztem CO_2 zwei Mol freie Aminmoleküle konsumiert werden, nimmt die Konzentration freier Aminmoleküle, die weder in protonierter Form noch als Carbamat vorliegen, mit

steigender Beladung sehr schnell ab. Dadurch überwiegt zunehmend die sehr viel langsamer ablaufende Bildung von Hydrogencarbonat und die effektive Reaktionsgeschwindigkeit nimmt dementsprechend schnell ab. Damit ist eine Verminderung der in Abbildung 9 dargestellten Zahl Ha und des Enhancement-Faktors E verbunden.

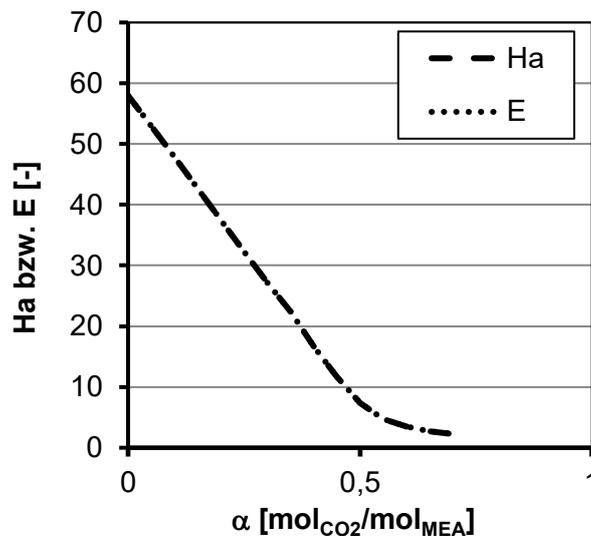


Abbildung 9: Hatta-Zahl und Enhancement-Faktor in Abhängigkeit von α

Trotz abnehmender effektiver Reaktionsgeschwindigkeit handelt es sich bis zu einer Beladung von $0,6 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$ im Vergleich zum physikalischen Stoffübergang um eine schnelle Reaktion pseudo-erster Ordnung, so dass Ha und E identische Werte annehmen. Danach handelt es sich um eine mittelschnelle Reaktion, so dass gilt $E = Ha/\tanh(Ha)$. Bis zu einer Beladung von $0,7 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$ liegen die Abweichungen allerdings im Bereich von nur 1 bis 2 %, so dass sie im Diagramm kaum ersichtlich sind. Klar erkennbar ist jedoch die rapide Abnahme der chemischen Beschleunigung des Stoffübergangs mit steigender Beladung. Im technisch relevanten Bereich zwischen $0,2$ und $0,6 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$ fällt der Faktor E vom Wert 40 auf 5 und wird damit um ca. 87,5 % vermindert.

4.2 CO₂-Partialdruck

Die Verminderung des CO₂-Anteils des Rauchgases ist Ziel des Absorptionsprozesses. Werden 90 % des CO₂ zurückgehalten, liegt der CO₂-Partialdruck bei einem unter atmosphärischem Druck betriebenen Absorber bei bis zu 150 mbar am Eintritt und knapp 2 mbar am Austritt. Hinsichtlich der Stoffübergangskinetik treten die Konzentration bzw. der Partialdruck des CO₂ in zweierlei Hinsicht in Erscheinung: Der bei weitem dominierende Effekt ist die Abhängigkeit des treibenden Konzentrationsgefälles vom CO₂-Partialdruck der Gasphase. Demgegenüber ist der zweite Aspekt, die Abhängigkeit der Stoffdaten der Gasphase von der CO₂-Konzentration, vernachlässigbar. Zwar ändern sich mit der CO₂-Konzentration dort die Viskosität, Dichte und Diffusionskoeffizienten, die daraus resultierende Veränderung der gas- und flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten liegt im technisch relevanten Bereich allerdings bei unter 0,1 %.

Das treibende Partialdruckgefälle kann nach Gleichung (3-8) definiert werden als $\Delta p_{CO_2} = p_{CO_2,g} - H_{CO_2} c_{CO_2,l}$. In Abbildung 10 ist Δp_{CO_2} für verschiedene Volumenanteile als Funktion von α dargestellt. Bis zu einer Beladung etwa 0,4 mol_{CO₂}/mol_{MEA} ist der Dampfdruck des in Lösung befindlichen CO₂ vernachlässigbar, da das Reaktionsgleichgewicht in MEA30% sehr weit auf der Produktseite liegt. Das treibende Gefälle ist in diesem Bereich ausschließlich durch die Gasphasenzusammensetzung bestimmt. Bei höheren Beladungen liegt nicht mehr sämtliches CO₂ chemisch stabil gebunden vor, so dass sein Gleichgewichtspartialdruck exponentiell ansteigt und schnell auch den tatsächlichen Partialdruck übersteigt. Ab diesem Punkt käme es zunächst zum Erliegen der Absorption und anschließend zur Desorption, d.h. zur Freisetzung von bereits absorbiertem CO₂.

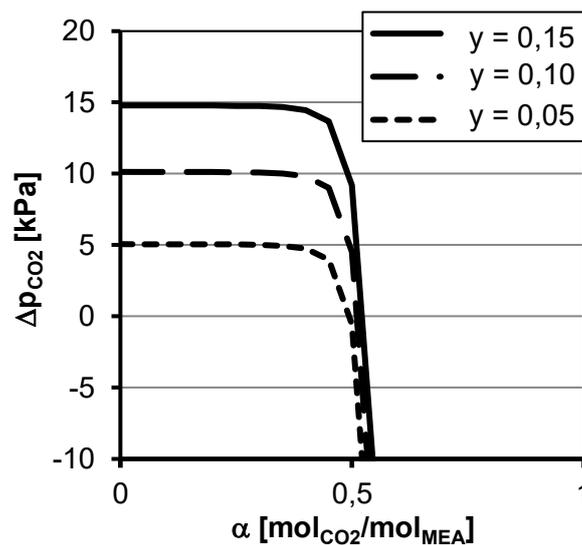


Abbildung 10: Treibendes Partialdruckgefälle für verschiedene CO₂-Gasphasenkonzentrationen in Abhängigkeit von α

Damit verdeutlicht die Abbildung auch die Sinnhaftigkeit eines Gegenstromprozesses: Das hochbeladene Absorptionsmittel kommt am Absorbersumpf mit dem eintretenden Rauchgas mit maximaler CO₂-Konzentration in Kontakt, während am Absorberkopf das minimal beladene Absorptionsmittel mit Rauchgas der geringsten CO₂-Konzentration in Kontakt steht. Dadurch sind die maximalen Konzentrations- bzw. Beladungsdifferenzen zwischen den ein- und austretenden Strömen, d.h. die niedrigste Reingaskonzentration und die höchste rich-Beladung erreichbar.

4.3 Aminkonzentration

Die Aminkonzentration im Absorptionsmittel hat nicht nur Einfluss auf die Geschwindigkeit und das Gleichgewicht der chemischen Reaktion mit CO₂, sondern wirkt sich außerdem auf die Stoffdaten der Flüssigphase aus. Damit ist eine Veränderung des flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten verbunden, wie in Abbildung 11 links zu sehen ist. Ähnlich wie eine Zunahme der Beladung führt eine Erhöhung der Aminkonzentration zu einer Erhöhung der Viskosität und einer Verminderung der Diffusionskoeffizienten. Gleichzeitig kommt es zu

Veränderungen der Dichte und der Oberflächenspannung. Die Folge ist eine entsprechende Verminderung des flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten, die für MEA40 % gegenüber MEA20% immerhin ca. 20 % beträgt.

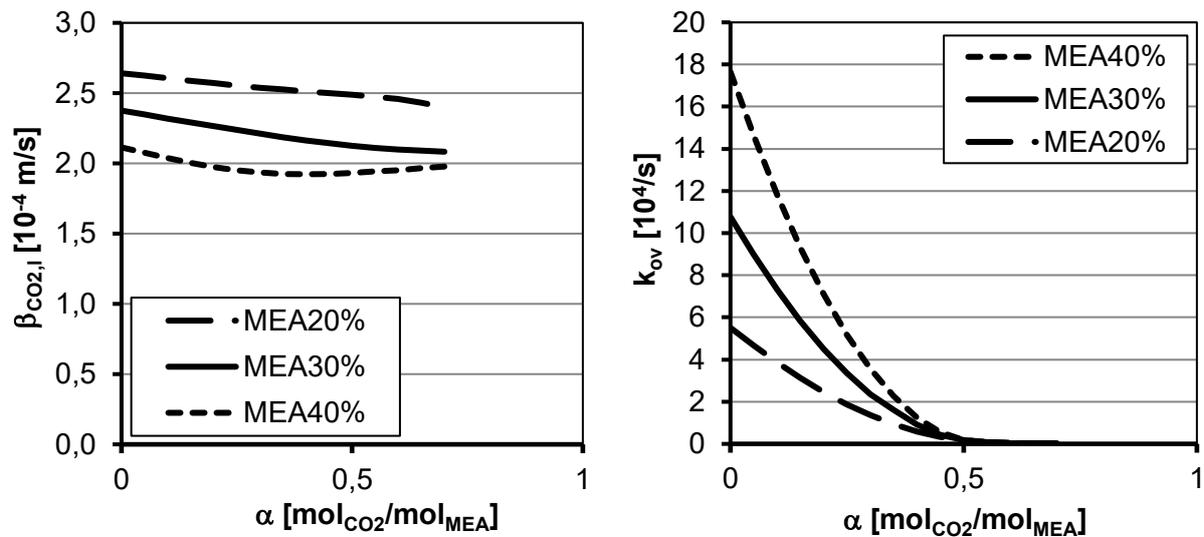


Abbildung 11: Physikalischer Stoffübergangskoeffizient der Flüssigphase (links) und effektive Reaktionsgeschwindigkeit (rechts) für verschiedene Aminkonzentrationen in Abhängigkeit von α

Noch gravierenderen Einfluss hat die Aminkonzentration auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von gelöstem CO_2 in der Flüssigphase. In Abbildung 11 rechts ist k_{ov} für drei verschiedene Aminkonzentrationen in Abhängigkeit von α dargestellt. Mit erhöhter Aminkonzentration stehen mehr freie Aminmoleküle für die Reaktion mit CO_2 zur Verfügung. In die effektive Reaktionsgeschwindigkeit geht die Konzentration der freien Aminmoleküle nach Gleichung (2-15) quadratisch ein, so dass eine deutlich überproportionale Abhängigkeit von k_{ov} von c_{Amin} besteht.

4.4 Reaktionsgeschwindigkeit der Carbamatbildung

Die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{R}_1\text{R}_2\text{-NH}}$ der Carbamatbildungsreaktion bestimmt nach Gleichung (2-15) maßgeblich die effektive Reaktionsgeschwindigkeit k_{ov} . Diese wiederum ist entscheidend für die Beschleunigung des Stoffübergangs durch die chemische Reaktion. Werden also im Absorptionsmittel Amine eingesetzt, deren direkte Reaktion mit CO_2 schneller oder langsamer abläuft als für MEA30%, findet dementsprechend eine erhöhte oder verminderte Beschleunigung des Stoffübergangs statt. Anschaulich dargestellt ist dieser Effekt in Abbildung 12. Dort ist der Verstärkungsfaktor E aufgetragen für die Geschwindigkeitskonstante von MEA, die als 100 % betrachtet wird, sowie für Geschwindigkeitskonstanten, die nur 50 % bzw. 200 % des Werts von MEA betragen. Wie die Abbildung zeigt, führt eine Verdopplung der Geschwindigkeitskonstanten für gering beladene Lösungen zu einer Erhöhung des Verstärkungsfaktors um etwa 20 bis 30 %. Für eine

signifikante Steigerung der Stoffübergangsgeschwindigkeit müssen also Amine mit erheblich höherer Reaktionsgeschwindigkeit eingesetzt werden.

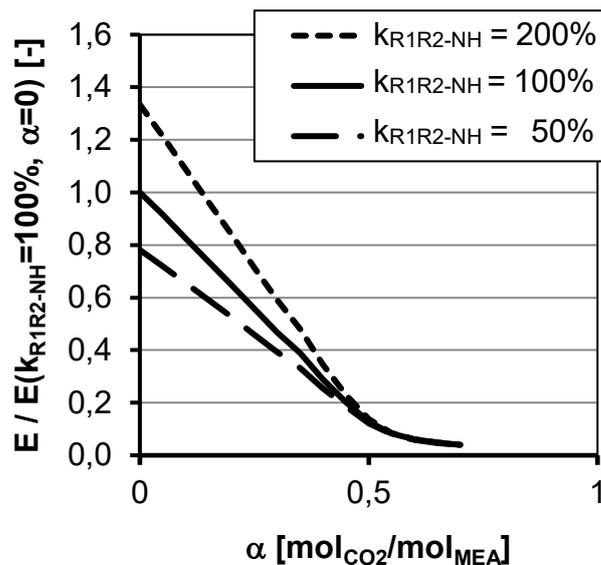


Abbildung 12: Verstärkungsfaktor für unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten der direkten Reaktion zwischen Amin und CO₂ in Abhängigkeit von α

4.5 Prozesstemperatur

Während die Eingangstemperaturen des Rauchgases und des Absorptionsmittels in den Absorber typischerweise bei ca. 40°C liegen, kommt es dort durch die chemische Reaktion schnell zu einer erheblichen Erwärmung des Absorptionsmittels auf 60°C oder höher. Die Prozesstemperatur wirkt sich auf sämtliche Stoffdaten beider Phasen sowie auf die physikalische Löslichkeit, das chemische Gleichgewicht und die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen aus.

Der Henry-Koeffizient liegt bei 60°C mit 5212 Pa m³/mol um etwa 20 % höher liegt als bei 40°C mit 4339 Pa m³/mol. Wie in Abbildung 13 links zu sehen ist, liegt bei 60°C durch die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts dabei bei gleicher Beladung gleichzeitig eine erhöhte Konzentration nicht chemisch gebundener CO₂-Moleküle in der Lösung vor. Daraus resultiert ein deutlich erhöhter Gleichgewichtspartialdruck, der sich im technisch relevanten Beladungsbereich vor allem zwischen 0,4 und 0,5 mol_{CO2}/mol_{MEA} bemerkbar macht, wie in Abbildung 13 rechts deutlich wird. Während der Gleichgewichtspartialdruck bei Beladungen < 0,4 mol_{CO2}/mol_{MEA} bei beiden Temperaturen noch vernachlässigbar klein ist, steigt er mit weiter zunehmender Beladung bei 60°C wesentlich schneller an und führt damit zu einer rapiden Verminderung des treibenden Konzentrationsgefälles. Der Stoffübergang kommt zum Erliegen, sobald der Gleichgewichtspartialdruck gleich dem CO₂-Partialdruck der Gasphase ist, so dass bei 60°C weniger hohe Beladungen erreicht werden können als bei 40°C.

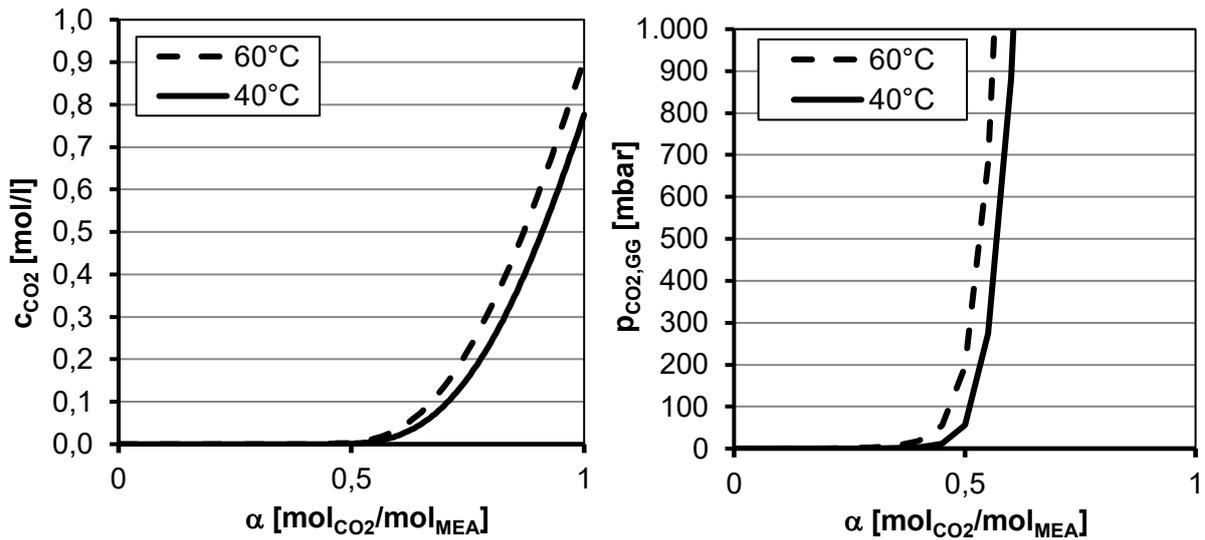


Abbildung 13: Konzentration von physikalisch gelöstem CO₂ (links) und Gleichgewichtspartialdruck von CO₂ (rechts) bei 40°C und 60°C in Abhängigkeit von α

Die Temperaturabhängigkeit der Stoffdaten beider Phasen hat Auswirkungen auf die Stoffübergangskoeffizienten in den Grenzschichten. Die Koeffizienten $\beta_{CO_2,l}$ und $\beta_{CO_2,g}$ sind in Abbildung 14 exemplarisch für 40°C und 60°C als Funktion von α dargestellt. Der Vergleich von $\beta_{CO_2,l}$ und $\beta_{CO_2,g}$ zeigt zunächst deutlich, dass $\beta_{CO_2,l}$ um etwa drei Größenordnungen kleiner als $\beta_{CO_2,g}$ ist. Der flüssigseitige Stofftransport ist damit der limitierende Faktor und somit die bestimmende Größe für die Stoffübergangsgeschwindigkeit.

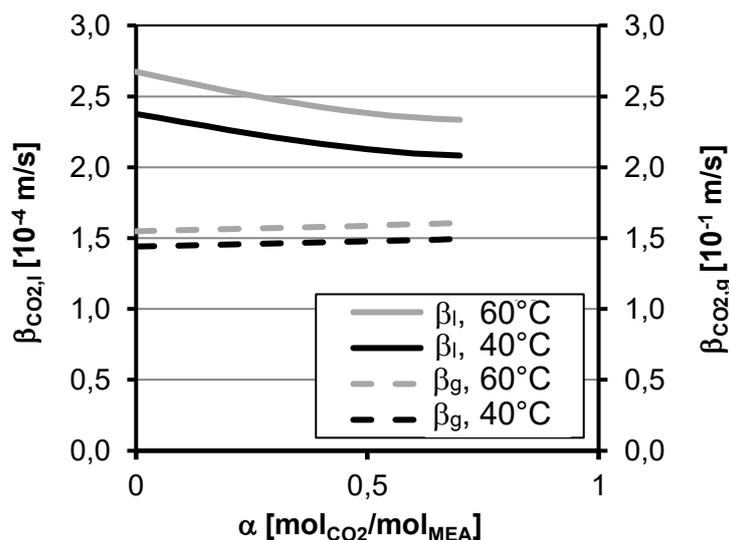


Abbildung 14: Physikalische Stoffübergangskoeffizienten in Gas- und Flüssigphase bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von α

Bei 60°C liegt $\beta_{CO_2,l}$ etwa 12,5 % höher als bei 40°C. Damit ist der Temperatureinfluss in der Flüssigphase deutlich stärker ausgeprägt als in der Gasphase, wo der Unterschied für $\beta_{CO_2,g}$ nur bei ca. 7,5 % liegt.

Die Geschwindigkeitskonstante der Umsetzung von gelöstem CO₂ nach Gleichung (2-14) ist für 40°C und 60°C in Abbildung 15 dargestellt. Hier wird deutlich, dass die

Reaktionsgeschwindigkeit in hohem Maße temperaturabhängig ist. Bei 60°C liegt k_{ov} bereits mehr als doppelt so hoch wie bei 40°C. Dies bewirkt bei erhöhter Temperatur eine erhöhte Beschleunigung des Stoffübergangs, die dem Einfluss des verminderten Partialdruckgefälles entgegenwirkt und diesen gemeinsam mit den ebenfalls erhöhten Stoffübergangskoeffizienten bei gering beladenen Lösungen deutlich überkompensiert.

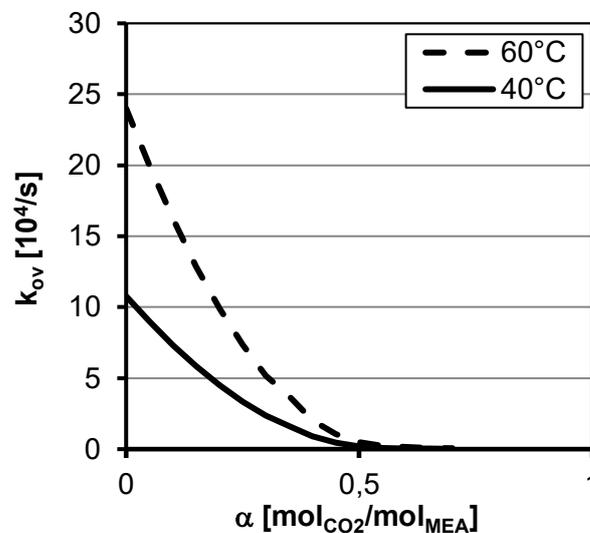


Abbildung 15: Geschwindigkeitskonstante der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von α

4.6 Tropfengröße

Ein Prozessparameter von erheblichem Einfluss auf den Absorptionsprozess, der sich zudem in gewissen Grenzen gezielt manipulieren lässt, ist die Größe der Spraytropfen. Die für den Stoffübergang zur Verfügung stehende spezifische Phasengrenzfläche je Volumen Absorptionsmittel ist für jeden Spraytropfen proportional zu $1/d_{Tr}$. Je kleiner der Tropfen ist, desto größer ist also die spezifische Oberfläche und desto schneller steigt dementsprechend seine Beladung. Demnach sind möglichst kleine Tropfen erstrebenswert, die durch entsprechenden Energieeinsatz für die Zerstäubung in nahezu beliebiger Feinheit erzeugt werden könnten. Nach unten hin begrenzt wird die Tropfengröße allerdings dadurch, dass zu kleine und leichte Tropfen nicht mehr im Gegenstrom zum aufwärts strömenden Gas nach unten fallen, sondern von diesem mit nach oben aus dem Absorber ausgetragen würden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei der Erzeugung der Spraytropfen mit Zerstäubungsdüsen immer ein breit gefächertes Spektrum von unterschiedlich großen Tropfen entsteht, von denen nur ein möglichst geringer Anteil durch Austragung nach oben verloren gehen sollte. Neben dem Einfluss auf die spezifische Oberfläche und die Fallgeschwindigkeit wirkt sich die Tropfengröße auch auf die physikalischen Stoffübergangskoeffizienten in beiden Grenzschichten aus. Um den Einfluss des Tropfendurchmessers auf die genannten Größen zu veranschaulichen, sind diese in den folgenden Abbildungen als Funktion der Tropfengröße dargestellt. Beispielhaft wurde dabei jeweils das Absorptionsmittel MEA30% mit einer CO₂-Beladung von $\alpha = 0,3 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$ zugrunde gelegt.

Abbildung 16 zeigt links den Einfluss der Tropfengröße auf die physikalischen Stoffübergangskoeffizienten in der Gas- und Flüssigphase. Für die Darstellung wurden β_g und β_l jeweils normiert auf den Wert für Tropfen mit dem Durchmesser $d_{Tr} = 2$ mm. Die Stoffübergangskoeffizienten in den Grenzschichten beider Phasen liegen bei kleinen Tropfen höher und fallen mit zunehmender Tropfengröße ab. Für β_g ergibt sich nach der Korrelation für die Sherwood-Zahl von Schingnitz nach Gleichung (3-18) und der Definition der Sherwood-Zahl nach Gleichung (3-12) die Proportionalitätsbeziehung $\beta_g \sim d_{Tr}^{-0,43}$, die sich im hier sichtbaren Verlauf widerspiegelt. Noch stärker ausgeprägt ist die Abhängigkeit von β_l von der Tropfengröße. Nach Gleichung (3-22) gilt hier die Beziehung $\beta_l \sim d_{Tr}^{-0,75}$, die sich vor allem durch eine schlechtere Durchmischung des Tropfeninneren bei größeren Tropfen begründet.

Auf der rechten Seite in Abbildung 16 ist der Einfluss der Tropfengröße auf die Fallgeschwindigkeit des Tropfens dargestellt. Aus dem in Abschnitt 3.3 hergeleiteten Kräftegleichgewicht am fallenden Einzeltropfen ergibt sich zunächst die Relativgeschwindigkeit zwischen Tropfen und umgebender Gasphase. Nach Gleichung (3-41) gilt dabei die Proportionalitätsbeziehung $u_{rel} \sim d_{Tr}^{0,5}$. Die effektive Fallgeschwindigkeit u_F des Tropfens ergibt sich daraus nach Gleichung (3-36) durch Abzug des Betrags der aufwärts gerichteten Strömungsgeschwindigkeit des Gases. Für die Darstellung wurde eine Gasgeschwindigkeit von $u_G = 3$ m/s angenommen. Durch die geringere Fallgeschwindigkeit haben kleinere Tropfen eine erhöhte Verweilzeit in einem Sprühturm definierter Höhe, so dass umgekehrt eine geringere Höhe erforderlich ist, um die für den Trennprozess erforderliche Verweilzeit zu erzielen.

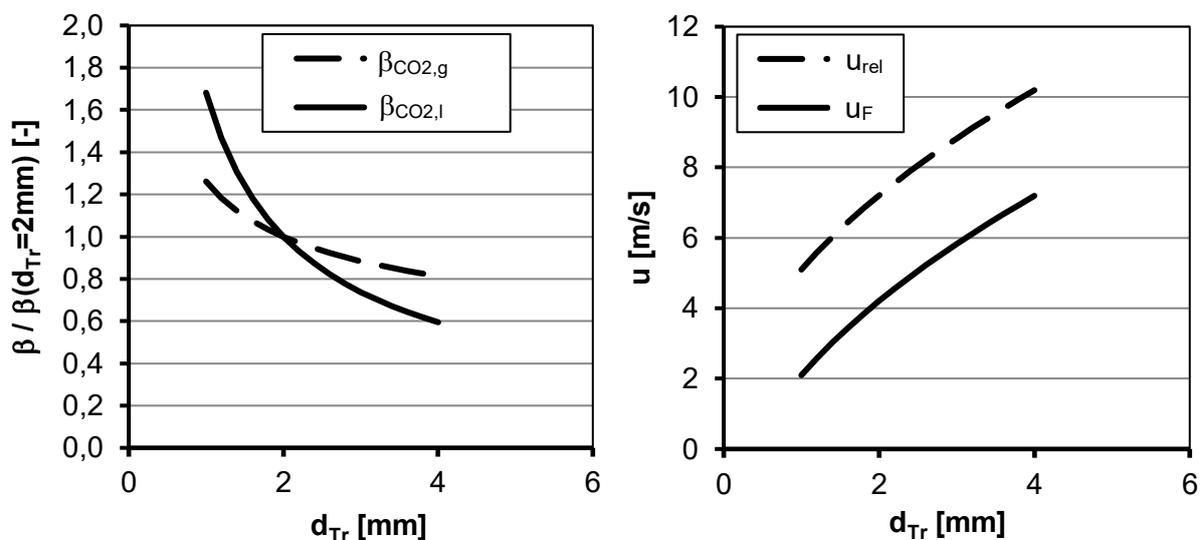


Abbildung 16: Physikalische Stoffübergangskoeffizienten (links) und Geschwindigkeit der Tropfen (rechts) in Abhängigkeit der Tropfengröße für MEA30% bei $\alpha = 0,3 \text{ mol}_{CO_2}/\text{mol}_{MEA}$

In Verbindung mit dem zusätzlichen Effekt, dass kleinere Tropfen aufgrund ihrer erhöhten spezifischen Oberfläche bei gleichem spezifischem Stoffstrom durch die Phasengrenzfläche einen schnelleren Beladungszuwachs erfahren, ergibt sich daraus eine deutlich

überproportionale Abhängigkeit der erforderlichen Absorberhöhe von der Tropfengröße. In Abbildung 17 sind die Geschwindigkeit des Beladungszuwachses $d\alpha/dt$ und die für einen festgelegten Beladungszuwachs von $\Delta\alpha$ erforderliche Absorberhöhe H_{erf} in Abhängigkeit von der Tropfengröße dargestellt. Zugrunde gelegt wurde dabei wieder das Absorptionsmittel MEA30% mit einer Beladung von $\alpha = 0,3 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$ und die Größen $d\alpha/dt$ und H_{erf} wurden jeweils normiert auf ihren Wert bei einer Tropfengröße von $d_{Tr} = 2 \text{ mm}$.

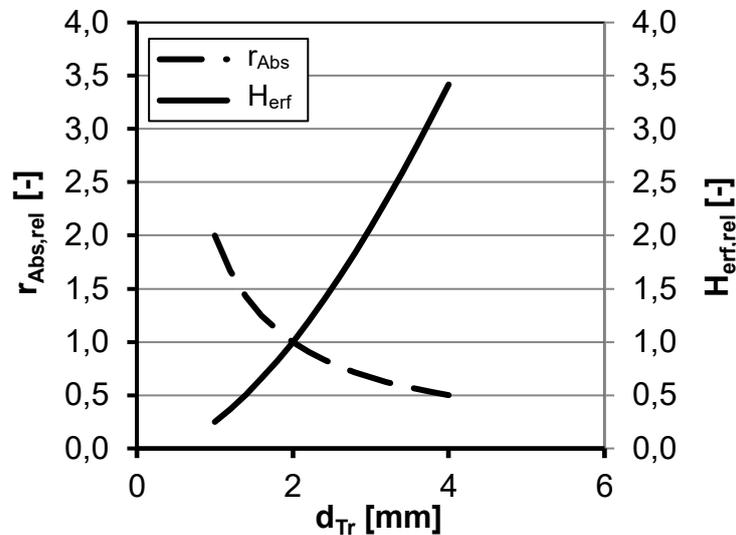


Abbildung 17: Beladungszuwachs und erforderliche Absorberhöhe in Abhängigkeit der Tropfengröße für MEA30% bei $\alpha = 0,3 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$

Die Geschwindigkeit des Beladungszuwachses eines Tropfens ergibt sich nach Gleichung (4-1) aus der spezifischen Stoffstromdichte und seiner spezifischen Oberfläche. Diese Geschwindigkeit wird der Einfachheit halber im Folgenden als Absorptionsrate r_{Abs} bezeichnet.

$$r_{Abs} = \frac{d\alpha}{dt} = j_{\text{CO}_2} c_{Amin} O_{Tr}/V_{Tr} \quad (4-1)$$

Daraus resultiert zunächst die Proportionalitätsbeziehung $d\alpha/dt \sim d_{Tr}^{-1}$, die noch überlagert wird von dem oben dargestellten Einfluss der Tropfengröße auf die physikalischen Stoffübergangskoeffizienten.

Aus der Zuwachsgeschwindigkeit der Beladung ergibt sich die zur Erreichung eines definierten Beladungszuwachses erforderliche Kontaktzeit zwischen Gas- und Flüssigphase. Bei einem Sprühwäscheprozess entspricht die verfügbare Kontaktzeit der Falldauer des Tropfens vom Kopf der Kolonne bis in den Sumpf. Daraus resultiert mit der Fallgeschwindigkeit des Tropfens die für den Beladungszuwachs mindestens erforderliche Höhe des Absorbers nach Gleichung (4-2).

$$H_{erf} = u_F \frac{\Delta\alpha}{d\alpha/dt} \quad (4-2)$$

Mit den zuvor dargestellten Abhängigkeiten für die Fallgeschwindigkeit und die Zuwachsgeschwindigkeit der Beladung von der Tropfengröße ergibt sich damit für H_{erf} in

erster Näherung die Proportionalitätsbeziehung $H_{erf} \sim d_{Tr}^{1,5}$, die sich in dem in Abbildung 17 dargestellten Verlauf widerspiegelt. Die Tropfengröße ist damit ein Parameter von entscheidender Bedeutung für die Dimensionierung und die Effizienz eines Sprühwäschesprozesses.

4.7 Zusammenfassung

Mit Hilfe der Parameterstudie wurde zunächst gezeigt, welchen Einfluss die sich im Absorber lokal ändernden CO₂-Gehalte der Gas- und Flüssigphase auf die Geschwindigkeit des Stoffübergangs haben. Diese wird am Absorberkopf durch den geringen Partialdruck in der Gasphase limitiert, während am Absorbersumpf die hohe Beladung der Flüssigphase limitierend wirkt. Ein weiterer Parameter, der sich ebenfalls im Laufe des Absorptionsprozesses ändert, ist die Prozesstemperatur. Die durch die Reaktionsenthalpie der chemischen CO₂-Bindung ansteigende Temperatur kann im Bereich geringer CO₂-Beladungen des Absorptionsmittels zunächst zu einer Erhöhung der Stoffübergangsgeschwindigkeit führen. Aufgrund der Verschiebung des chemischen Gleichgewichts nimmt das treibende Konzentrationsgefälle bei höheren Beladungen allerdings sehr schnell ab, was zu einer Verminderung der Stoffübergangsgeschwindigkeit und einer geringeren Maximalbeladung des Absorptionsmittels führt.

Hinsichtlich der direkt beeinflussbaren Prozessparameter wurden die Aminkonzentration, die Reaktionsgeschwindigkeit des Amins mit CO₂ und die Tropfengröße untersucht. Wie gezeigt wurde, steigt mit erhöhter Aminkonzentration die chemische Reaktionsgeschwindigkeit stark an, während der physikalische Stoffübergang nur geringfügig vermindert wird. Allerdings fallen mit erhöhter Aminkonzentration auch andere Effekte stärker ins Gewicht. So ist aufgrund der erhöhten Reaktionsdichte einerseits mit einer stärkeren Erwärmung des Absorptionsmittels zu rechnen. Andererseits muss je Spraytropfen eine größere CO₂-Menge absorbiert werden, um dieselbe Beladung α zu erreichen. Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen CO₂ und Amin lässt sich durch die Wahl des Amins beeinflussen. Die Carbamat-Bildung von MEA läuft schon relativ schnell ab. Um die chemische Beschleunigung des Stoffübergangs darüber hinaus signifikant zu verstärken, muss ein Amin mit erheblich höherer Reaktionsgeschwindigkeit eingesetzt werden. Eine Verdopplung der Geschwindigkeitskonstante führt zu einer um ca. 20 % erhöhten Beschleunigung. Als ein entscheidender Prozessparameter hat sich die Größe der Spraytropfen herausgestellt. Da kleinere Spraytropfen einerseits eine erheblich größere spezifische Oberfläche für den Stoffübergang aufweisen und andererseits außerdem langsamer fallen, erfordern diese eine deutlich überproportional geringere Absorberhöhe.

Die durchgeführten Berechnungen beruhen auf einer Vielzahl empirischer Korrelationen und vereinfachender Annahmen, so dass zwar die hier durchgeführte Untersuchung des Einflusses einzelner Parameter möglich ist, allerdings keine zuverlässige Berechnung absoluter

Absorptionsgeschwindigkeiten. Hinzu kommt, dass die Vielzahl erforderlicher Stoffdaten nur für das Absorptionsmittel MEA30% verfügbar sind und selbst dafür teilweise widersprüchliche, in weiten Grenzen streuende Daten in der Literatur zu finden sind. Zur Überprüfung der diskutierten Zusammenhänge und für eine quantitative Bestimmung der Stoffübergangsgeschwindigkeit folgt daher im nächsten Kapitel eine systematische experimentelle Untersuchung des Stoffübergangs an fallenden Einzeltropfen.

5 Experimentelle Untersuchung der Absorptionskinetik am Spraytropfen

Nach der theoretischen Betrachtung des Stoffübergangs im vorherigen Kapitel, folgt in diesem Kapitel die experimentelle Untersuchung der tatsächlichen Stoffübergangsgeschwindigkeit bei der Absorption von CO_2 in einem Sprühwäscheprozess. Gemessen wird dazu die Geschwindigkeit der Beladungszunahme einzelner Absorptionsmitteltröpfchen unter dem Einfluss der wesentlichen Prozessparameter. Anhand der Ergebnisse können die theoretischen Voraussagen zum Einfluss der verschiedenen Prozessparameter überprüft werden. Vor allem aber kann damit auch das Verhalten unterschiedlicher Absorptionsmittel untersucht werden, für die keine vollständigen Stoffdatensätze in der Literatur verfügbar sind. Die Ergebnisse erlauben damit nicht nur eine Aussage zur Eignung verschiedener Absorptionsmittel für den Sprühwäscheprozess, sondern sie können auch für eine überschlägige Dimensionierung eines Sprühwäschers genutzt werden. Der in Abschnitt 5.1 beschriebene Versuchsaufbau sowie Teile der in Abschnitt 5.2 dargestellten experimentellen Ergebnisse wurden 2014 vorab auf der *12th Greenhouse Gas Control Technology-Konferenz* vorgestellt und in [26] veröffentlicht.

5.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Um die tatsächliche Geschwindigkeit der CO_2 -Aufnahme in Abhängigkeit der verschiedenen Prozessparameter zu untersuchen, wurde ein spezieller Versuchsaufbau konstruiert. Dabei handelt es sich um einen Absorber im Labormaßstab, bei dem der Stoffübergang an einzelnen fallenden Absorptionsmitteltröpfchen stattfindet, wobei sich die Parameter CO_2 -Partialdruck, Beladung des Absorptionsmittels, Prozesstemperatur und die Tropfengröße in bestimmten Grenzen frei variieren lassen. Die gezielte Variation dieser Parameter ermöglicht es, die Absorptionskinetik für unterschiedliche Absorptionsmittel und Tropfengrößen jeweils innerhalb des gesamten Wertebereichs der im Prozessverlauf veränderlichen Parameter Partialdruck, Absorptionsmittelbeladung und Temperatur zu erfassen. Die Bedingungen in einem großtechnischen Absorptionsprozess können damit vollständig und realitätsnah abgebildet werden.

5.1.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau zur Untersuchung der Absorptionsgeschwindigkeit an fallenden Absorptionsmitteltröpfchen ist in Abbildung 18 schematisch dargestellt. Das Kernelement ist ein vertikal angeordnetes, doppelwandiges Rohr aus Acrylglas mit einem Innendurchmesser von 34 mm und einer lichten Fallhöhe für die Tropfen von 2,5 m. Am oberen Ende des Rohres erzeugte Tropfen fallen in seinem Inneren durch eine Gasatmosphäre mit definiertem CO_2 -Gehalt zu Boden, wobei die Absorption stattfindet. Durch anschließende Analyse der CO_2 -Beladung der am unteren Ende des Fallrohrs aufgefangenen Tropfen wird der während des

freien Falls erzielte Beladungszuwachs bestimmt. Durch Bezug auf die rechnerisch ermittelte Dauer des freien Falls ergibt sich direkt die Geschwindigkeit des Beladungszuwachses in $\text{mol}_{\text{CO}_2}/(\text{mol}_{\text{Amin}} \text{ s})$.

Der Doppelmantel dient der Temperierung des Rohrrinneren, indem er kontinuierlich von unten nach oben mit temperiertem Wasser durchströmt wird. Die Temperierung des Wassers auf eine Solltemperatur im Bereich von 30 bis 60°C erfolgt mit Hilfe eines extern angeordneten Umlaufthermostaten.

Zur Erzeugung der Tropfen wird das Absorptionsmittel mit Hilfe einer regelbaren Peristaltikpumpe aus einem verschlossenen Vorlagebehälter gesaugt und kontinuierlich zum Kopf des Absorbers gefördert. Das Absorptionsmittel wird dabei auf die gewünschte Prozesstemperatur gebracht, indem es durch ein temperierbares Ölbad geleitet wird. Am Kopf des Absorbers tritt das Absorptionsmittel durch ein vertikal angeordnetes Kapillarrohr in den Absorber ein, an dessen Ende es frei abtropft. Die Größe der entstehenden Tropfen wird dabei durch das Kräftegleichgewicht aus der Gewichtskraft des wachsenden Tropfens und der Haftkraft am Außenrand der Kapillare aufgrund der Oberflächenspannung des Absorptionsmittels bestimmt. Es entstehen kontinuierlich Tropfen identischer Größe, die nur von der Dichte und der Oberflächenspannung des Absorptionsmittels sowie dem Durchmesser der Kapillaren abhängig ist. Durch die geeignete Wahl unterschiedlicher Kapillaren ist eine gezielte Variation der Tropfendurchmesser möglich. Am unteren Ende werden die Tropfen in einem Sammeltrichter aufgefangen, über einen Siphon aus dem Absorber ausgeschleust und in einem geschlossenen Probengefäß gesammelt.

Sowohl das Probengefäß als auch der Sammeltrichter und der Raum um das offene Ende der Kapillare werden kontinuierlich mit einem geringen Stickstoffstrom gespült. Auf diese Weise wird eine Absorption von CO_2 während der Tropfenbildung oder nach dem Auftreffen des Tropfens im Sammeltrichter ausgeschlossen. Da nur Lösungen mit einer CO_2 -Beladung bis maximal $0,45 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{Amin}}$ eingesetzt werden, ist der Gleichgewichtspartialdruck des CO_2 so gering, dass Desorptionsvorgänge ebenfalls vernachlässigt werden können. Die Spülung des Probenbehälters und des Auffangtrichters erfolgt in einer Kaskade, der Stickstoff wird in den Probenbehälter eingeleitet, von wo aus er über eine Verbindungsleitung in den Auffangtrichter weiterströmt. Zur Spülung des Raumes um die Kapillare ist ein sehr kleiner Stickstoffstrom von $0,1 \text{ l}_\text{N}/\text{min}$ ausreichend. Aufgrund des größeren Behältervolumens und der vergleichsweise großen Trichteröffnung werden zur Spülung dieser Sammeleinrichtungen $0,5 \text{ l}_\text{N}/\text{min}$ eingesetzt. Diese Spülströme wurden innerhalb einer eigenen Versuchsreihe so festgelegt, dass eine weitere Erhöhung keine Auswirkung auf die Beladung der gesammelten Tropfen mehr hat.

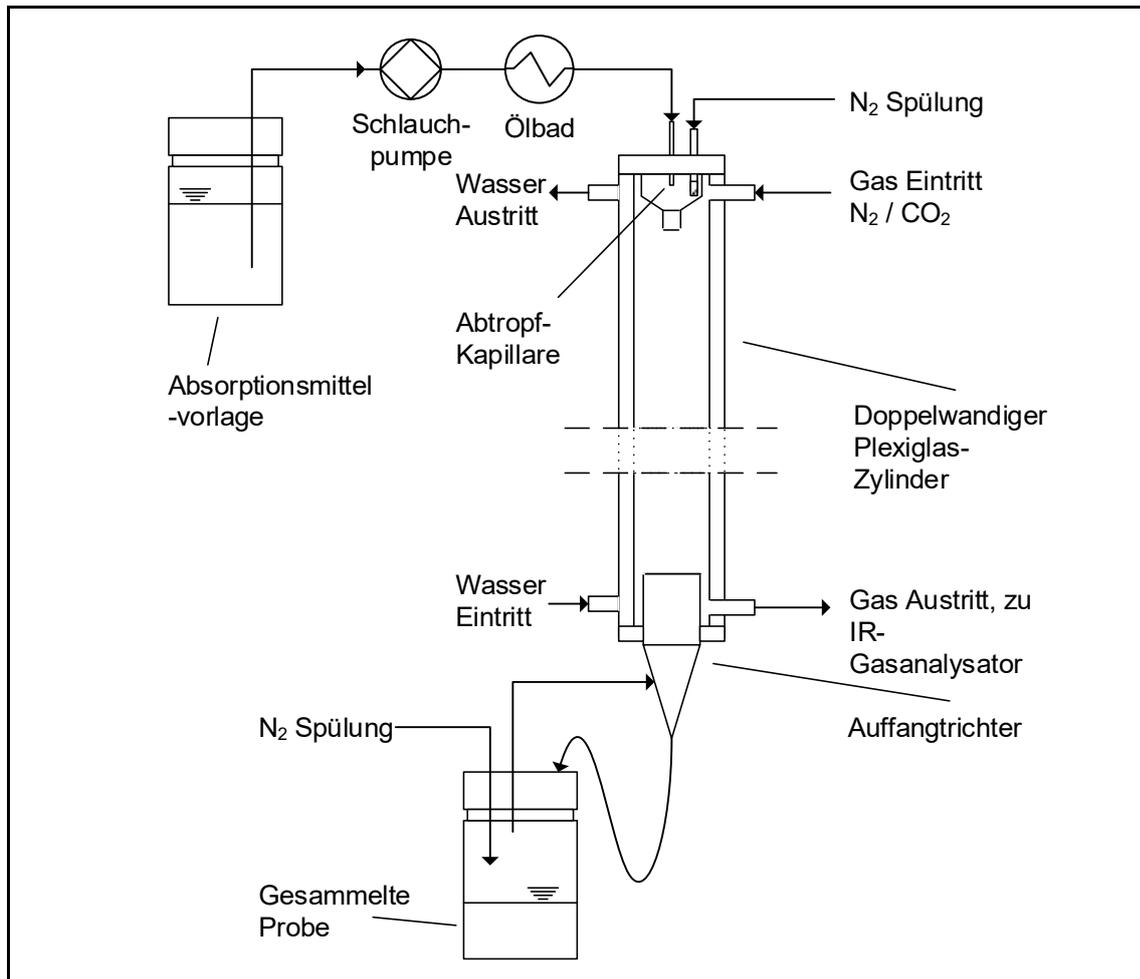


Abbildung 18: Versuchsaufbau zur Untersuchung der Absorptionsgeschwindigkeit von CO₂ an fallenden Absorptionsmitteltropfen

Das Rohrinne wird bei atmosphärischem Druck kontinuierlich von oben nach unten von einem Gasstrom von 5 l_N/min aus CO₂ und N₂ durchströmt. Das Gas wird dem Absorberrohr dazu über eine beheizte Schlauchleitung zugeführt. Die abwärts gerichtete Strömungsrichtung ist erforderlich, um das Aufsteigen einer Pfropfenströmung von reinem N₂ aus dem Sammeltrichter zu verhindern. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases beträgt nur ca. 0,1 m/s und ist damit äußerst gering im Vergleich zur Fallgeschwindigkeit des Tropfens, der auf den 2,5 m Fallstrecke je nach Tropfengröße auf ca. 3,3 bis 6,5 m/s beschleunigt. Da für die Umströmung und das fluiddynamische Verhalten des Tropfens nur die Relativgeschwindigkeit zwischen Tropfen und Gasphase von Bedeutung ist, ist darauf kein Einfluss durch die vorliegende Strömungsrichtung des Gases zu erwarten. Der Gasvolumenstrom und die Zusammensetzung der Gasphase wird über zwei Massendurchflussregler eingestellt, mit denen die in Druckgasflaschen bereitstehenden Reingase CO₂ und N₂ unabhängig voneinander dosiert werden können. Der CO₂-Anteil der Gasphase kann damit im Bereich von 0 bis 100 Vol.-% eingestellt werden, entsprechend Partialdrücken von 0 bis ca. 970 mbar. Gegenüber dem Absorptionsmittelstrom ist der Gasvolumenstrom so groß, dass es durch die Absorption nur zu einer geringfügigen Abnahme des CO₂-Gehalts der Gasphase um weniger als einen Prozentpunkt kommt.

Der CO₂-Gehalt des aus dem Fallrohr austretenden Gasgemischs wird kontinuierlich gemessen und aufgezeichnet. Dazu kommt ein IR-Gasanalysator der Firma ABB zum Einsatz, der neben CO₂ zugleich den O₂-Gehalt des Gasstroms erfasst, der als Indikator für möglicherweise auftretende Leckagen herangezogen werden kann. Zur Überwachung der Prozesstemperatur werden kontinuierlich die Temperatur des eintretenden Absorptionsmittelstromes sowie die Innentemperatur am oberen und unteren Ende des Fallrohrs gemessen.

5.1.2 Versuchsplanung

Ziel der Experimente ist die Bestimmung der Geschwindigkeit der CO₂-Aufnahme für verschiedene Absorptionsmittel und unterschiedliche Prozessparameter sowie unter dem Einfluss der sich im Verlauf des Absorptionsprozesses ändernden CO₂-Gehalte der Gas- und Flüssigphase.

Hinsichtlich des Absorptionsmittels wurden einerseits unterschiedliche Amine getestet, andererseits wurden verschiedene Aminkonzentrationen eingesetzt. Den Ausgangspunkt stellt das Referenzabsorptionsmittel MEA30%, eine Lösung des primärenamins Monoethanolamin mit einem Amingehalt von 30 Massenprozent dar. Eine Übersicht der untersuchten Absorptionsmittel ist in Tabelle 9 dargestellt. Als weitere Amine kamen das sekundäre Amin Methylaminoethanol (MAE) sowie das tertiäre Amin Methyldiethanolamin (MDEA) zum Einsatz. Da MDEA selbst kein Carbamat bilden kann und nur sehr langsam mit CO₂ reagiert, wurde es, wie häufig in der Literatur vorgeschlagen [15], als Mischung mit MEA eingesetzt. Um eine Vergleichbarkeit der verschiedenen Aminlösungen zu gewährleisten, wurde dabei jeweils die molare Konzentration des Amins von 4,91 mol/l beibehalten. In Bezug auf die Aminkonzentration wurde MEA zusätzlich in Lösungen mit 20 und 40 Gewichtsprozent eingesetzt. Dies entspricht molaren Konzentrationen von 3,27 bzw. 6,55 mol/l.

Tabelle 9: Untersuchte Absorptionsmittel

Bezeichnung	Massenanteil	Konzentration
MEA20%	20 Gew.-%	3,27 mol/l
MEA30%	30 Gew.-%	4,91 mol/l
MEA40%	40 Gew.-%	6,55 mol/l
MAE36,89%	36,89 Gew.-%	4,91 mol/l
MEA20%/MDEA19.5%	20 Gew.-% + 19,5 Gew.-%	4,91 mol/l

Hinsichtlich der Prozessparameter wurden die Tropfengröße sowie die Prozesstemperatur variiert, diese Variationen wurden jeweils für das Referenz-Absorptionsmittel MEA30% durchgeführt. Den Ausgangspunkt bildete dabei eine Tropfengröße von $d_{Tr} = 4,0$ mm und eine Temperatur von 40°C. Als Variationen davon wurden Tropfengrößen von $d_{Tr} = 3,2$ mm und $d_{Tr} = 4,6$ mm sowie eine Temperatur von 60°C in den Experimenten betrachtet. Bei den Tropfen mit $d_{Tr} = 3,2$ mm handelt es sich um die kleinsten Tropfen, die mit der Methode des

freien Abtropfens am Ende einer Kapillare noch erzeugt werden konnten. Mit der Prozesstemperatur von 60°C wurde eine gegenüber der typischen Eintrittstemperatur des Rauchgas- und Absorptionsmittelstroms von 40°C um 20 K erhöhte Temperatur betrachtet. Wie schon in Abschnitt 4.5 soll damit der Einfluss der Erwärmung beider Phasen durch die freiwerdende Reaktionsenthalpie untersucht werden.

Für jede Variation des Absorptionsmittels und der Prozessparameter wurden vier Versuchsreihen mit CO₂-Volumenanteilen der Gasphase von 2, 5, 10 und 15 % durchgeführt. Jede Versuchsreihe bestand dabei aus mehreren Einzelexperimenten mit unterschiedlichen Vorbeladungen des Absorptionsmittels im Bereich von 0,1 bis 0,5 mol_{CO₂}/mol_{Amin}.

5.1.3 Versuchsdurchführung

Das Absorptionsmittel wird durch Mischung des entsprechendenamins mit demineralisiertem Wasser hergestellt. Ein Teil der Lösung wird anschließend durch Einleiten von reinem CO₂ bis zur Sättigung beladen. Der übrige Teil wird während dieser Zeit in gleicher Weise mit N₂ beaufschlagt, um in der Lösung enthaltenen Ammoniak auszutreiben. Anschließend wird von beiden Fraktionen die tatsächliche Aminkonzentration bestimmt und die CO₂-Beladung der gesättigten Lösung ermittelt. Die Bestimmung der Aminkonzentration erfolgt mit Hilfe einer automatisierten Säure-Base-Titration.

Die Bestimmung der CO₂-Beladung erfolgt nach der bereits von S. Zimmermann vorgestellten Methode mittels gravimetrischer Analyse [21]. Diese beruht darauf, durch Zugabe von Salzsäure sämtliches CO₂ aus der Probe auszutreiben und die Massendifferenz zwischen der Ausgangsmasse $M_{Pr,ges}$ und der Masse der CO₂-freien Probe $M_{Pr,0}$ zu erfassen. Unter der Annahme, dass dabei ausschließlich CO₂ aus der Lösung entweicht, lässt sich aus dieser Massenabnahme mit dem Massengehalt des Amins im unbeladenen Absorptionsmittel $x_{Amin,0}$ sowie mit den molaren Massen von CO₂ und Amin nach Gleichung (5-1) direkt die CO₂-Beladung berechnen.

$$\alpha = \frac{(M_{Pr,ges} - M_{Pr,0}) \tilde{M}_{Amin}}{M_{Pr,0} x_{Amin,0} \tilde{M}_{CO_2}} \quad (5-1)$$

Durch anteiliges Mischen von beladener und unbeladener Lösung werden anschließend Absorptionsmittel definierter Beladung hergestellt.

Vor Beginn eines Versuchs werden der Absorber und das Ölbad auf die Prozesstemperatur vorgeheizt. Gleichzeitig werden die vorab berechneten CO₂- und N₂-Volumenströme eingestellt, so dass das Absorberrohr vom Sollvolumenstrom mit definierter CO₂-Konzentration durchströmt wird. Die CO₂-Konzentration wird dabei über die kontinuierliche Messung der Gaszusammensetzung am Absorberaustritt überwacht. Sobald die Solltemperaturen und -konzentration erreicht sind, wird die Absorptionsmittelvorlage an die Saugseite der Peristaltikpumpe angeschlossen und diese gestartet. Der Absorptionsmittelstrom

wird dabei so eingestellt, dass ca. 80 bis 90 Tropfen je Minute gebildet werden, die von der Kapillaren abtropfen – im Mittel entspricht dies einem Volumenstrom von maximal 3 ml/min.

Zuletzt erfolgt vor dem Start des Versuchs noch die Bestimmung der Tropfengröße. Dazu wird der Tropfenerzeuger mit der Kapillare vom oberen Ende des Fallrohrs genommen und auf ein kleines Becherglas gesetzt. Damit werden einhundert Tropfen werden aufgefangen und durch anschließendes Wiegen auf der Präzisionswaage die Tropfenmasse M_{Tr} bestimmt. Der Tropfendurchmesser d_{Tr} wird schließlich aus M_{Tr} anhand der Dichte ρ_l des Absorptionsmittels berechnet. Die Dichte des Absorptionsmittels ist abhängig von der Temperatur, dem Amintyp, der Aminkonzentration und der CO₂-Beladung und wurde für die Berechnung des Tropfendurchmessers der Arbeit von Y. Wang [85] entnommen.

Nachdem der Tropfenerzeuger wieder auf das Fallrohr gesetzt wurde, wird der Versuch gestartet, wozu nur der Sammelbehälter gegen einen frischen ausgetauscht werden muss. Der Versuch läuft anschließend so lange, bis eine ausreichende Menge von Absorptionsmitteltröpfen, insgesamt mindestens 60 ml, aufgefangen wurde. Erforderlich ist dafür eine Versuchsdauer von etwa 30 Minuten.

Nach dem Ende des Versuchs erfolgt die Bestimmung der CO₂-Beladung der gesammelten Probe α_{Pr} und der Beladung des restlichen Absorptionsmittels aus der Vorlage α_V nach der oben beschriebenen Methode.

Das Ziel ist eine Darstellung des Ergebnisses in Form der Absorptionsrate r_{Abs} . Da der Beladungszuwachs im Experiment nur gering ist, kann r_{Abs} während des Fallens der Absorptionsmitteltröpfen als konstant betrachtet werden. Damit kann r_{Abs} gemäß der Definition (4-1) nach Gleichung (5-2) berechnet werden aus dem erzielten Beladungszuwachs und der Fallzeit eines Tropfens.

$$r_{Abs} = \frac{d\alpha}{dt} \approx \frac{\alpha_{Pr} - \alpha_V}{t_F} \quad (5-2)$$

Die Berechnung der Fallzeit t_F erfolgt durch iteratives Lösen der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Bewegungsgleichung für die Fallbeschleunigung des Tropfens. Die Fallzeit ist dabei abhängig von der Tropfengröße und der Dichte des Absorptionsmittels und wird daher für jedes Experiment einzeln bestimmt. Für alle durchgeführten Experimente liegt t_F im Bereich von 0,7 bis 0,75 Sekunden.

5.1.4 Fehlerbetrachtung

Sowohl bei der Bestimmung der Beladungen α_{Pr} und α_V als auch bei der Ermittlung der Fallzeit t_F können Fehler auftreten, die nach Gleichung (5-2) Einfluss auf das Ergebnis der Bestimmung von r_{Abs} haben. Soweit möglich, werden bei der Versuchsdurchführung deshalb Maßnahmen getroffen, um diese Fehler auszuschließen oder zu minimieren. Im Folgenden werden die möglichen Fehlereinflüsse und Maßnahmen diskutiert.

Da der Beladungszuwachs von α_V auf α_{Pr} im Experiment aufgrund der kurzen Fallzeit der Tropfen gering ist, müssen beide Beladungen möglichst genau bestimmt werden. Um die Genauigkeit zu erhöhen, wird deshalb für jede Probe eine Mehrfachbestimmung an 6 Teilproben durchgeführt und der arithmetische Mittelwert der Einzelergebnisse gebildet. Für die Bestimmung der in einer Teilprobe enthaltenden CO_2 -Menge kommt eine Präzisionswaage mit einer Auflösung von 0,001 g zum Einsatz. Da die besonders hohen Anforderungen an die Messgenauigkeit in erster Linie an die Differenz zwischen $M_{Pr,ges}$ und $M_{Pr,0}$ bestehen, wird deren Bestimmung anhand der im Folgenden beschriebenen Routine durchgeführt. Diese stellt sicher, dass die Waage für die Bestimmung der Beladung einer Teilprobe nur einmal tariert werden muss und ein etwaiger Messfehler aufgrund einer Linearitätsabweichung der Waage oder des Fehlers in der Reproduzierbarkeit des Wiegeergebnisses minimal ausfällt.

Zunächst wird auf der Waage ein Becherglas mit einem Magnetrührstäbchen sowie ein geschlossenes Fläschchen mit 5-molarer Salzsäure platziert, bevor sie tariert wird. Anschließend wird die Teilprobe in das Becherglas gegeben und die Ausgangsmasse $M_{Pr,ges}$ notiert. Danach wird die Salzsäure aus dem Fläschchen langsam in das Becherglas zur Probe hinzugegeben, wodurch das CO_2 entweicht. Das Becherglas wird dazu kurzzeitig auf eine Magnetrührplatte gestellt, um letzte Gasbläschen aus der Lösung auszutreiben. Zuletzt wird es wieder neben dem Salzsäure-Fläschchen auf der Waage platziert und die Masse der CO_2 -freien Probe $M_{Pr,0}$ notiert.

Aufgrund der manuellen Durchführung der Analyse können unabhängig von der Wiegegenauigkeit zusätzliche Fehler auftreten. Beispielsweise kann bei zu schneller Säurezugabe in die Teilprobe der Austritt von CO_2 so schnell stattfinden, dass kleine Flüssigkeitströpfchen mit ausgetragen werden, wodurch zu hohe Beladungen ermittelt werden. Solche manuellen Fehler sind in der Regel relativ groß und durch Vergleich der Analyseergebnisse mehrerer Teilproben erkennbar. Betreffende Werte werden dann bei der Mittelwertbildung außen vor gelassen. Für die mindestens 4 in die Mittelwertbildung eingehenden Analyseergebnisse liegt die Standardabweichung des Mittelwerts regelmäßig bei rund 0,5 %, eine größere Standardabweichung wird zum Anlass genommen, den Versuch zu wiederholen.

Die Bestimmung der Fallzeit t_F beruht auf der durch Abzählen und Auswiegen ermittelten Masse M_{Tr} der einzelnen Tropfen. Um einen Fehler durch fehlerhafte Zählung auszuschließen, wird diese Messung mindestens dreimal wiederholt. Eine Abweichung eines Messwerts um mehr als 1 % vom Mittelwert der beiden anderen wird als Zeichen für eine fehlerhafte Tropfenzahl gewertet und die betreffende Messung wird wiederholt. Für die Wiegung kommt ebenfalls die Präzisionswaage zum Einsatz. Auf diese Weise kann M_{Tr} mit einer Genauigkeit von deutlich unter 0,5 % bestimmt werden.

Die für die Berechnung des Tropfendurchmessers d_{Tr} aus M_{Tr} herangezogene Dichte des Absorptionsmittels ρ_l wurde von Y. Wang in Abhängigkeit der Parameter Temperatur, Amintyp, Aminkonzentration und der CO₂-Beladung gemessen [85]. Die Dichtebestimmung erfolgte dabei mittels Pyknometern, wobei für jeden Messpunkt eine Vierfachbestimmung durchgeführt wurde. Für das Auswiegen der Pyknometer wurde zudem mit einer Feinwaage gearbeitet, sodass Messfehler bei der Dichtebestimmung als vernachlässigbar betrachtet werden können. Für das Absorptionsmittel MEA wurde von Y. Wang selbst sowie von S. Zimmermann [21] die hervorragende Übereinstimmung mit verfügbaren Literaturdaten gezeigt.

Weitere Unsicherheit hinsichtlich t_F besteht bei der Tropfenform und dem c_W -Wert. Mangels Informationen zur tatsächlichen Tropfenform wird diese vereinfachend als kugelförmig angenommen. Abweichungen davon würden zu einer Veränderung von c_W führen, die gegenüber den mit hoher Genauigkeit ermittelbaren M_{Tr} und ρ_l deutlich stärker ins Gewicht fallen würde. Da dieser Fehler jedoch bei allen Experimenten in ähnlichem Ausmaß zu erwarten ist und Abweichungen von der Kugelform in gleicher Weise auch in einem großtechnischen Sprühwäscher auftreten werden, muss und kann diese Unsicherheit hingenommen werden.

Die Wiederholung einzelner Experimente zeigt bereits eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mit Standardabweichungen der ermittelten r_{Abs} von etwa 5 %. Die Wiederholung ganzer Versuchsreihen ergibt nahezu identische Verläufe von r_{Abs} über dem variierten Parameter. Wie die Ergebnisse der durchgeführten Versuchsreihen und Parameterstudien zeigen, ist der Fehler in jedem Fall geringer als der Einfluss der untersuchten Parameter auf r_{Abs} . Die Ergebnisse lassen damit eindeutige Aussagen zum Einfluss der untersuchten Parameter auf die Absorptionsgeschwindigkeit zu.

5.2 Absorptionsgeschwindigkeit am fallenden Einzeltropfen

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Ergebnisse zur Absorption von CO₂ durch Einzeltropfen diskutiert. Die Darstellung erfolgt dabei immer in Form der Absorptionsrate, aufgetragen über der Vorbeladung des Absorptionsmittels. Allgemein gültige Beobachtungen werden am Referenzabsorptionsmittel MEA30% bei einer Tropfengröße von $d_{Tr} = 4,0$ mm und einer Prozesstemperatur von 40°C erläutert. Bei den anschließenden Variationen dieser Parameter wird nur noch auf den Einfluss des jeweils betrachteten Parameters eingegangen.

5.2.1 Einfluss der Beladung und des Partialdrucks

In Abbildung 19 sind die ermittelten Absorptionsraten unter den eingangs beschriebenen Referenzbedingungen, $d_{Tr} = 4,0$ mm und $T = 40^\circ\text{C}$, für MEA30% dargestellt. Die Absorptionsrate ist dabei über der Beladung des Absorptionsmittels aufgetragen, bei gleichem CO₂-Gehalt ermittelte Datenpunkte sind zur besseren Veranschaulichung mit gestrichelten Trendlinien hinterlegt. Zusätzlich zu den experimentell ermittelten Absorptionsgeschwindigkeiten im Diagramm wurden auf der Abszissenachse die zu den CO₂-

Gehalten korrespondierenden Gleichgewichtsbeladungen der Flüssigphase aufgetragen, die [15] entnommen wurden.

In dieser Darstellung werden die Einflüsse dieser beiden Parameter auf die Absorptionsgeschwindigkeit offensichtlich: Mit steigender Beladung der Flüssigphase nimmt die Geschwindigkeit der CO₂-Aufnahme kontinuierlich ab, bis bei Erreichen der Gleichgewichtsbeladung kein Stoffübergang mehr stattfindet. In gleicher Weise nimmt die Geschwindigkeit für sinkenden CO₂-Partialdruck ab, bis bei Erreichen des Gleichgewichtspartialdrucks ebenfalls kein Stoffübergang mehr stattfindet.

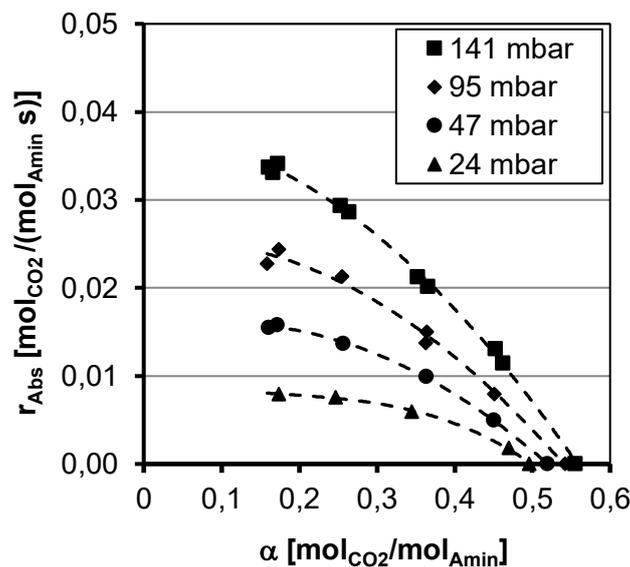


Abbildung 19: Absorptionsrate für MEA30%, $T = 40^\circ\text{C}$, $d_{Tr} = 4,0 \text{ mm}$

Für die chemisch beschleunigte Absorption kann die nach Gleichung (5-2) definierte Absorptionsrate am anschaulichsten mit Hilfe der physikalischen Stoffstromdichte nach Gleichung (3-8) bzw. (3-9), der spezifischen Tropfenoberfläche O_{Tr}/V_{Tr} und des nach (3-26) definierten Enhancement-Faktors E beschrieben werden.

$$r_{Abs} = j_{CO_2} \frac{O_{Tr}}{V_{Tr} c_{MEA}} = \frac{6 \beta_{CO_2,g}^{ov}}{d_{Tr} c_{MEA}} \left(\frac{p_{CO_2} - H_{CO_2} c_{CO_2}}{\tilde{R} T} \right) E \quad (5-3)$$

Gleichung (5-3) zeigt, dass der offensichtliche Zusammenhang, die lineare Abhängigkeit von r_{Abs} vom treibenden Partialdruckgefälle $(p_{CO_2} - H_{CO_2} c_{CO_2})$, überlagert wird von der Abhängigkeit der beiden Parameter $\beta_{CO_2,g}^{ov}$ und E von der Zusammensetzung beider Phasen, insbesondere von der CO₂-Beladung der Flüssigphase.

Eine zunehmende CO₂-Beladung der Flüssigphase macht sich vor allem durch eine erheblich verlangsamte chemische Umsetzung von neu aufgenommenem CO₂ bemerkbar, aber auch der physikalische Stofftransport wird aufgrund der steigenden Viskosität verlangsamt.

5.2.2 Einfluss der Aminkonzentration

In Abbildung 20 sind die gemessenen Absorptionsraten für verminderte und erhöhte Aminkonzentration im Vergleich zu MEA30% dargestellt. Im linken Diagramm sind die Messdaten für MEA20% dargestellt, im rechten die für MEA40%, jeweils hinterlegt mit den Vergleichsdaten von MEA30%. Bei der Bewertung ist zu beachten, dass r_{Abs} definiert ist als Geschwindigkeit des relativen Beladungszuwachses, bezogen auf die Stoffmenge Amin. Das bedeutet, dass bei größerer Aminkonzentration ein entsprechend größerer CO_2 -Stoffstrom in den Tropfen erforderlich ist, um dieselbe r_{Abs} zu erreichen.

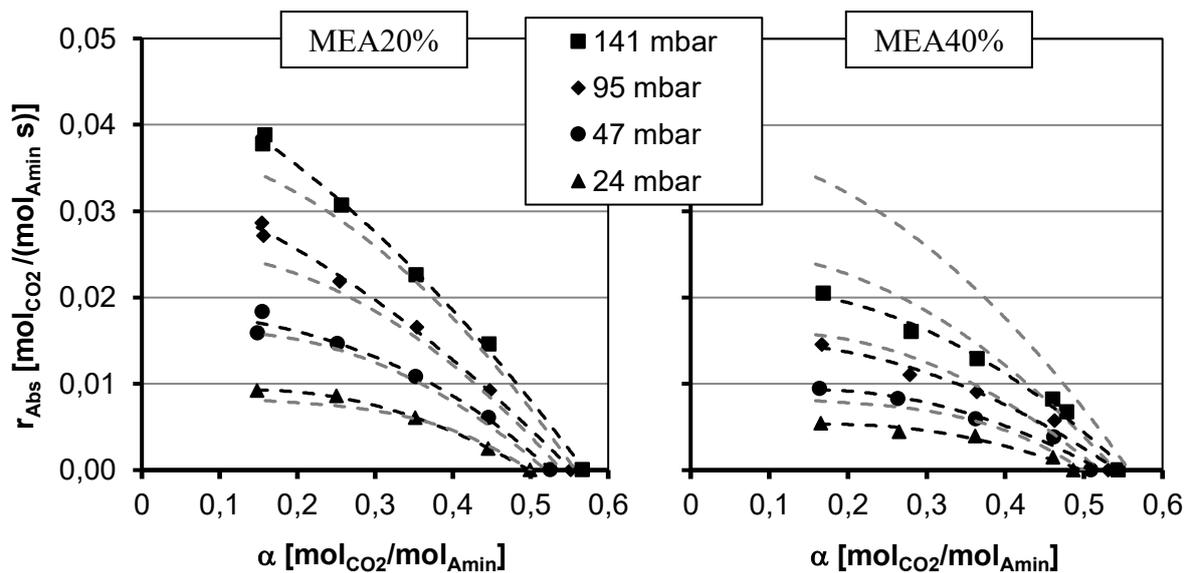


Abbildung 20: Absorptionsrate für MEA20% (links) und MEA40% (rechts) bei $T = 40^\circ\text{C}$, $d_{Tr} = 4,0 \text{ mm}$, jeweils im Vergleich zu MEA30% (graue Linien)

MEA20% zeigt im Vergleich zu MEA30% fast identische, nur im Bereich kleiner Beladungen geringfügig höhere Werte von r_{Abs} . Dies bedeutet, dass die um ein Drittel verringerte Aminkonzentration einen ebenfalls um etwa ein Drittel verminderten CO_2 -Stoffstrom durch die Tropfenoberfläche zur Folge hat. Die auf die Aminmenge bezogene Phasengrenzfläche $O_{Tr}/(V_{Tr}c_{MEA})$, die bei MEA20% ca. 50 % größer ist, stellt in diesem Konzentrationsbereich demnach keinen limitierenden Faktor für die Stoffstromdichte dar. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass nicht der physikalische Stofftransport von absorbiertem CO_2 von der Phasengrenze in das Tropfeninnere limitierend wirkt, sondern die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung in der Flüssigphase, die in diesem Bereich offenbar von der Konzentration an freiem Amin bestimmt wird.

Die Absorptionsrate von MEA40% liegt dagegen unter der von MEA20% und MEA30%, die weitere Erhöhung der Aminkonzentration führt somit nicht in demselben Ausmaß zu einer Erhöhung des Stoffstromes. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die erheblich erhöhte Viskosität der Lösung, die den Stoffübergang verlangsamt.

Diese Ergebnisse stehen in ihrer quantitativen Ausprägung im Widerspruch zu dem Verhalten, das nach den Untersuchungen in Abschnitt 4.3 zu erwarten wäre. Da H_{CO_2} sich mit der Aminkonzentration nur geringfügig ändert, müsste r_{Abs} nach Gleichung (5-3) proportional sein zum Quotienten $\beta_{CO_2,g}^{ov} E/c_{MEA}$. Demnach müsste r_{Abs} für MEA20% deutlicher über r_{Abs} für MEA30% liegen, während r_{Abs} für MEA40% weniger deutlich unter r_{Abs} für MEA30% liegen dürfte.

5.2.3 Einfluss des Amintyps

In Abbildung 21 sind die gemessenen Absorptionsraten für zwei Absorptionsmittel auf Basis anderer Amintypen im Vergleich zu MEA30% dargestellt. Im linken Diagramm ist die Absorptionsrate für die Lösung des sekundären Amins MAE36,89% im rechten Diagramm die für die Mischung aus primärem und tertiärem Amin MEA20%/MDEA19,5% aufgetragen, jeweils hinterlegt mit den Vergleichsdaten von MEA30%. Die Gewichtsanteile in den Lösungen sind jeweils so gewählt, dass alle drei Absorptionsmittel dieselbe molare Aminkonzentration aufweisen.

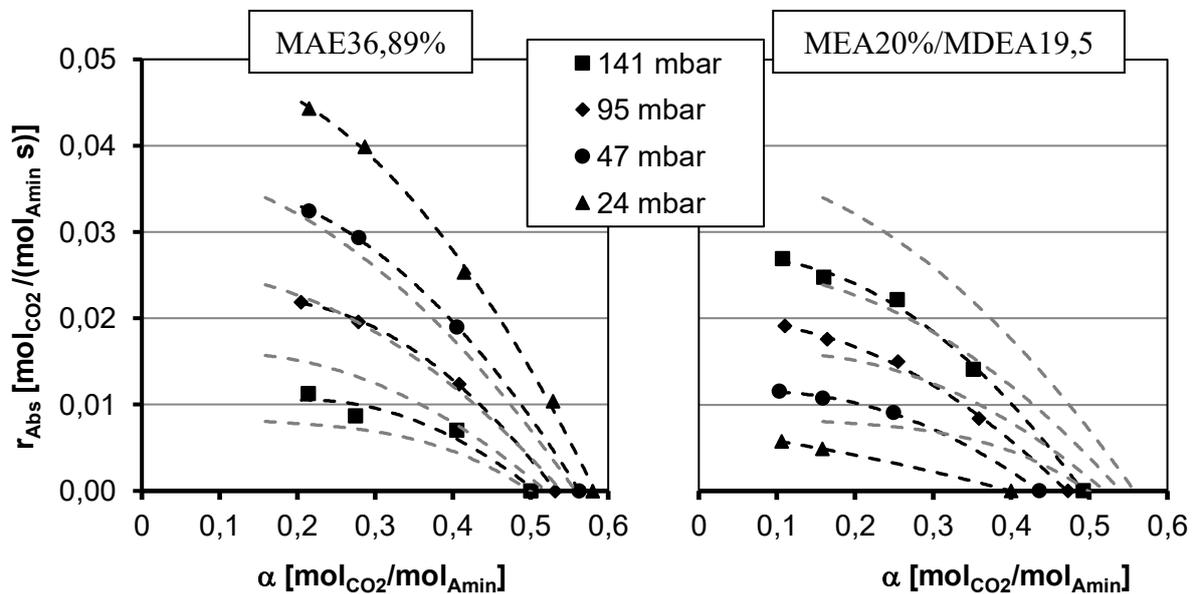


Abbildung 21: Absorptionsrate für MAE36,89% (links) und MEA20%/MDEA19,5% (rechts) bei $T = 40^\circ\text{C}$, $d_{Tr} = 4,0 \text{ mm}$, jeweils im Vergleich zu MEA30% (graue Linien)

Für MAE36,89% liegt die Absorptionsrate bereits im gesamten Beladungsbereich signifikant höher als für MEA30%. Im Bereich geringer und mittlerer Beladungen lässt dies auf eine stärkere Beschleunigung des Stofftransports aufgrund einer höheren Geschwindigkeit der chemischen Reaktion schließen. Im Bereich hoher CO_2 -Beladungen lässt sich dieses Verhalten durch die für MAE36,89% höhere Gleichgewichtsbeladung, bzw. den geringeren $p_{CO_2}^{GG}$, bei gleicher Beladung, erklären.

Für die Aminmischung MEA20%/MDEA19,5% ist die Absorptionsrate im gesamten Beladungsbereich sehr viel niedriger als für MEA30%. Der Grund für die vergleichsweise langsame Absorption liegt vor allem in der geringeren Beschleunigung des Stoffübergangs aufgrund der geringen Konzentration an primärem Amin, das direkt mit CO_2 reagieren können. Zusätzlich weist die Mischung in Summe der beiden Amintypen einen bedeutend höheren Massenanteil an Amin auf und besitzt deshalb eine erhöhte Viskosität, die den Stoffübergang hemmt.

5.2.4 Einfluss der Prozesstemperatur

In Abbildung 22 sind die gemessenen Absorptionsraten von MEA30% bei 60°C im Vergleich zu 40°C dargestellt.

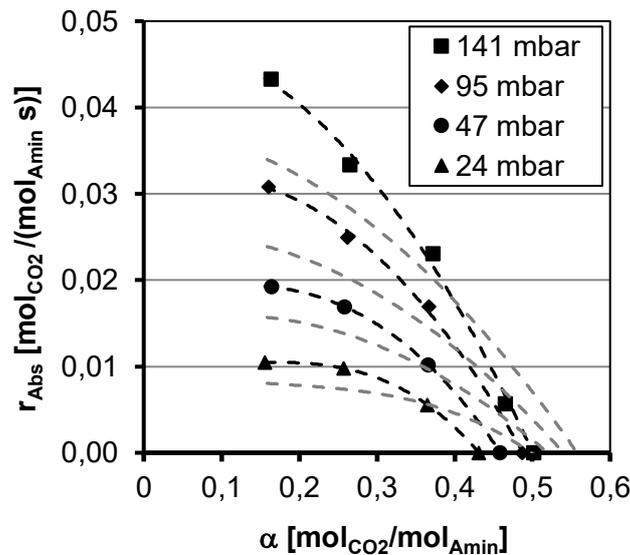


Abbildung 22: Absorptionsrate für MEA30%, $T = 60^\circ\text{C}$, $d_{Tr} = 4,0$ mm im Vergleich zu MEA30% (graue Linien)

Im Bereich geringer und mittlerer Beladungen bis ca. $0,3 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{Amin}}$ ist für 60°C eine deutliche Erhöhung von r_{Abs} gegenüber 40°C zu erkennen. Wie in Abschnitt 4.5 gezeigt wurde, lässt sich dies in erster Linie durch die erhöhte Geschwindigkeit der chemischen Reaktion erklären, die bei 60°C etwa doppelt so hoch liegt wie bei 40°C . Zusätzlich ist bei erhöhter Temperatur auch aufgrund der erhöhten Beweglichkeit der Fluidteilchen der physikalische Stofftransport erleichtert. In Gleichung (5-3) macht sich dies in einer Erhöhung von $\beta_{\text{CO}_2,g}^{ov}$ und E bemerkbar.

Mit weiter steigender Beladung nimmt r_{Abs} jedoch sehr viel schneller ab und liegt bei ab ca. $0,4 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{Amin}}$ bereits deutlich unter den Werten bei 40°C . Der Grund hierfür liegt, wie in Abschnitt 4.5 ebenfalls gezeigt wurde, in der Verschiebung des chemischen Gleichgewichts hin zu mehr freiem CO_2 , wobei gleichzeitig die physikalische Löslichkeit von CO_2 im Absorptionsmittel ebenfalls herabgesetzt wird. Beides führt zu einem erhöhten

Gleichgewichtspartialdruck von CO_2 , was sich in Gleichung (5-3) durch ein vermindertes treibendes Partialdruckgefälle ($p_{\text{CO}_2} - H_{\text{CO}_2} c_{\text{CO}_2}$) widerspiegelt.

5.2.5 Einfluss der Tropfengröße

In Abbildung 23 sind die gemessenen Absorptionsraten von MEA30% für verschieden große Absorptionsmitteltröpfchen dargestellt. Im Diagramm links sind die Messdaten für kleinere Tröpfchen mit $d_{Tr} = 3,2$ mm aufgetragen, im Diagramm rechts für große Tröpfchen mit $d_{Tr} = 4,6$ mm, jeweils im Vergleich zum hellgrau hinterlegten Verlauf für die Referenztröpfchengröße von $d_{Tr} = 4,0$ mm.

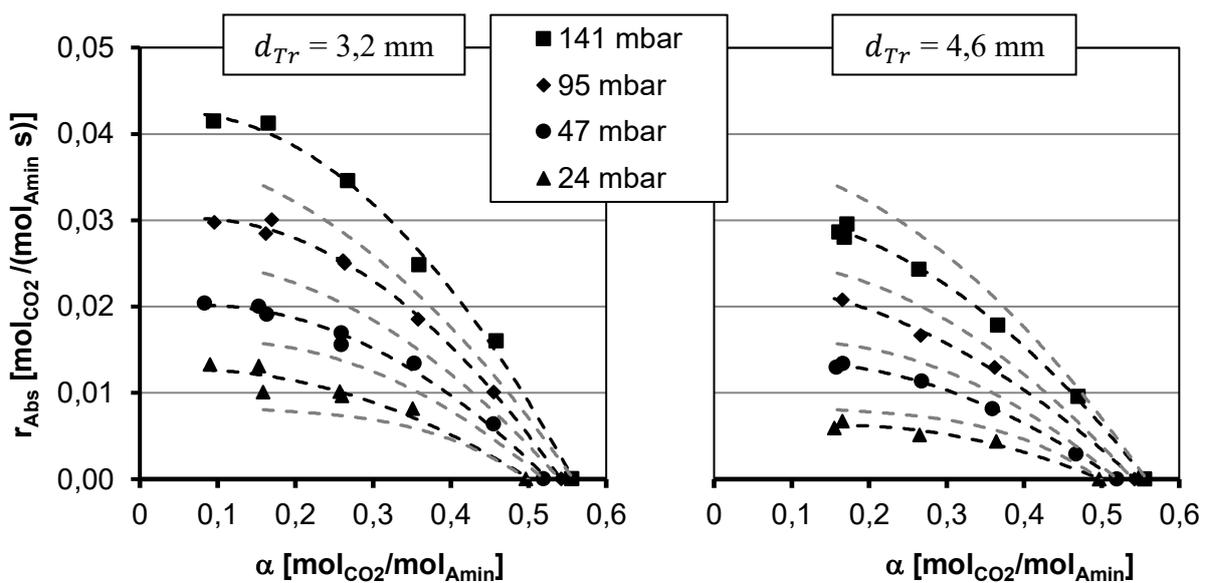


Abbildung 23: r_{Abs} MEA30%, $d_{Tr} = 3,2$ mm (links) und $d_{Tr} = 4,6$ mm (rechts) bei $T = 40^\circ\text{C}$, jeweils im Vergleich zu $d_{Tr} = 4,0$ mm (graue Linien)

Wie in Abschnitt 4.6 gezeigt wurde und in Gleichung (5-3) ersichtlich ist, geht die Tropfengröße über die spezifische Oberfläche als Faktor $1/d_{Tr}$ in r_{Abs} ein. Zusätzlich wird dieser lineare Zusammenhang prinzipiell davon überlagert, dass auch $\beta_{\text{CO}_2,g}^{ov}$ mit größeren d_{Tr} kleiner wird, da die Durchmischung größerer Tropfen schlechter wird. Die Darstellung in Abbildung 24 zeigt aber, dass der Einfluss über die Veränderung von $\beta_{\text{CO}_2,g}^{ov}$ gegenüber der Veränderung der spezifischen Oberfläche vernachlässigbar ist.

Die Abbildung zeigt beispielhaft Absorptionsraten in Abhängigkeit der Tropfengröße für vier verschiedene Kombinationen von CO_2 -Beladung und Partialdruck, die im Profil eines Absorbers typischerweise auftreten können. Zur Veranschaulichung ist zusätzlich eine Trendlinie mit Proportionalität zu $1/d_{Tr}$ dargestellt, so dass ersichtlich wird, dass auch die übrigen Daten in sehr guter Näherung dem Zusammenhang $r_{Abs} \sim 1/d_{Tr}$ folgen.

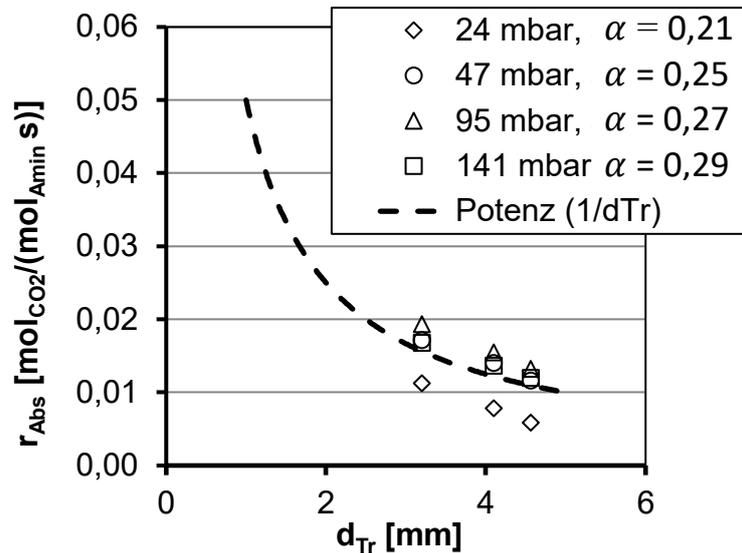


Abbildung 24: r_{Abs} für MEA30% in Abhängigkeit von d_{Tr} für verschiedene Kombinationen von p_{CO_2} und α , wie sie im Profil eines Absorbers typischerweise auftreten

Für Tropfen mit $d_{Tr} = 3,2$ mm ist die spezifische Oberfläche etwa 25 % größer als für $d_{Tr} = 4,0$ mm und auch r_{Abs} liegt um etwa diesen Faktor höher. Für $d_{Tr} = 4,6$ mm ist die spezifische Oberfläche dagegen rund 11 % kleiner als für $d_{Tr} = 4,0$ mm, wobei r_{Abs} wiederum in etwa demselben Ausmaß vermindert ist. Damit scheint die Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche der dominierende Faktor zu sein, während die Veränderung der physikalischen Stoffübergangskoeffizienten eine untergeordnete Rolle spielt.

6 Abschätzung der erforderlichen Absorberhöhe

Im Folgenden werden die experimentellen Daten von r_{Abs} genutzt, um die erforderliche Höhe H_{erf} eines Sprühabsorbers für einen idealisierten Absorptionsprozess zu berechnen. Als Ziel wird dabei eine Abscheidung von 90 % des CO_2 aus einem Rohgasstrom mit einem Rohgasgehalt von 15 % zugrunde gelegt.

Für die Höhenberechnung wurde eine Methodik entwickelt, die im Wesentlichen darauf beruht, den Absorber anhand der Stoffmengenbilanz in diskrete Abschnitte zu unterteilen und für jeden Abschnitt die erforderliche Kontaktzeit t_{erf} zwischen Gas- und Flüssigphase zu berechnen. Die Berechnung von t_{erf} erfolgt dabei für jeden Abschnitt anhand der experimentell ermittelten Daten $r_{Abs}(\alpha, p_{\text{CO}_2})$ aus Kapitel 5.

Für eine erweiterte Betrachtung des Einflusses der untersuchten Prozessparameter auf H_{erf} werden die Erkenntnisse aus der Parameterstudie in Kapitel 4 einbezogen, die eine Extrapolation über den experimentell untersuchten Bereich hinaus ermöglichen.

6.1 Berechnungsmodell

Der Berechnungsmethode liegen die folgenden vereinfachenden Annahmen zugrunde:

- L/G bzw. $x_{L/G}$ sind so festgelegt, dass bei Abscheidung von 90 % des CO_2 aus dem Gasstrom genau ein Beladungszuwachs von α_{lean} auf α_{rich} der Flüssigphase stattfindet
- Das Spray besteht aus gleichgroßen kugelförmigen Tropfen
- Die Tropfen fallen von Beginn an mit der stationären Fallgeschwindigkeit u_F
- Die Absorptionsrate r_{Abs} ist unabhängig von der Kontaktzeit (d.h. es findet keine Sättigung in der Phasengrenzschicht statt)
- Die Absorptionsrate r_{Abs} ist unabhängig von der Relativgeschwindigkeit zwischen Tropfen und Gas
- Die Temperatur des Absorptionsmittels und der Gasphase bleibt während des Absorptionsprozesses konstant
- Tropfeninteraktionen (Koaleszenz) sowie Wandeffekte bleiben unberücksichtigt

Als Randbedingungen liegen der Berechnung nur der Rohgasgehalt y_{RG} , der atmosphärische Druck, der geforderte Abscheidegrad η sowie die aufwärts gerichtete Strömungsgeschwindigkeit des Rauchgases u_g bezogen auf den Rohgasvolumenstrom zugrunde. Diese Daten sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Randbedingungen des Absorptionsprozesses für die Berechnung der Absorberhöhe

Parameter	Randbedingung
y_{RG}	0,15 m ³ CO ₂ /m ³ _{ges}
p	1013 mbar
η	0,9
u_g	3 m/s

Da Randeffekte nicht betrachtet werden, sind die absoluten Mengenströme unerheblich. Der zu behandelnde Rohgasstrom bestimmt unter dieser Vereinfachung lediglich den Durchmesser des Sprühwäschers, hat jedoch keinen Einfluss auf dessen Höhe.

Variabel sind in den im Folgenden diskutierten Berechnungsbeispielen das Absorptionsmittel, die Aminkonzentration, die Tropfengröße, die Prozesstemperatur sowie die lean- und rich-Beladung des Absorptionsmittels. In Tabelle 11 ist eine Übersicht über die betrachteten Prozessparameter im Referenzfall dargestellt.

Tabelle 11: Übersicht Prozessparameter Referenzfall für Höhenberechnung

Parameter	Referenzfall
ϑ	40 °C
Absorptionsmittel	MEA30%
$\alpha_{lean} / \alpha_{rich}$	0,2 / 0,45 mol/mol
d_{Tr}	4,0 mm

Der Grundgedanke der Höhenberechnung ist, dass die Kontaktzeit zwischen Gas- und Flüssigphase ausreichend sein muss, um in der Flüssigphase eine Erhöhung der Beladung von α_{lean} auf α_{rich} zu erreichen. Unterteilt man den Absorber in diskrete Höhenabschnitte i , beginnend vom Absorberkopf abwärts, in denen jeweils ein Beladungszuwachs um $\Delta\alpha_i$ von α_i auf α_{i+1} erfolgt, so ergibt sich die erforderliche Kontaktzeit $t_{erf,i}$ für den Höhenabschnitt i zu

$$t_{erf,i} = \frac{\alpha_{i+1} - \alpha_i}{r_{Abs,i}} \quad (6-1)$$

Die Absorptionsrate $r_{Abs,i}$ ist dabei abhängig von der Beladung und dem Partialdruck im Abschnitt i . Legt man ausreichend kleine Beladungsschritte $\Delta\alpha_i$ für die Höhenabschnitte zu Grunde, kann $r_{Abs,i}$ dort als konstant betrachtet werden.

Die Kontaktzeit entspricht der Verweilzeit der Absorptionsmitteltropfen im Absorber, so dass die Höhe H_i des Höhenabschnitts aus $t_{erf,i}$ und der Fallgeschwindigkeit u_F der Tropfen folgt.

$$H_i = t_{erf,i} u_F \quad (6-2)$$

Wie in Abschnitt 3.3 hergeleitet wurde, ergibt sich u_F als Differenz aus der Relativgeschwindigkeit zwischen aufwärts strömender Gasphase und abwärts fallenden Tropfen, so dass u_F in erster Linie von u_g und d_{Tr} abhängig ist.

$$u_F = u_{rel} - u_g \quad (6-3)$$

$$u_{rel} \approx 1,74 \sqrt{d_{Tr} g \frac{(\rho_l - \rho_g)}{\rho_g}}. \quad (6-4)$$

Für die Höhenberechnung wird u_F aufgrund der sich nur geringfügig ändernden Dichte als konstant über die gesamte Absorberhöhe angenommen.

In Abschnitt 2.2.3 wurde die Massenbilanz für den Absorber aufgestellt und der daraus resultierende Zusammenhang aus lokaler Gas- und Flüssigphasenzusammensetzung hergeleitet. Mit den vorgegebenen Randbedingungen y_{RG} , α_{lean} , α_{rich} und η folgt daraus das Molenstromverhältnis beider Phasen.

$$x_{L/G} = \frac{\dot{n}_{Amin}}{\dot{n}_{inert}} = \frac{\psi_{RG} (1 - \eta)}{(\alpha_{rich} - \alpha_{lean})} \quad (6-5)$$

Wie gezeigt wurde, kann die Massenbilanz damit in allgemeiner Weise formuliert und so umgestellt werden, dass sich der Zusammenhang zwischen ψ und α als kontinuierliche Funktion ergibt.

$$\psi(\alpha) = \psi_{RG} \eta + x_{L/G} (\alpha - \alpha_{lean}) \quad (6-6)$$

Für die Umrechnung zwischen $y_{CO_2}(\alpha)$ und $\psi(\alpha)$ gilt dabei

$$y_{CO_2}(\alpha) = \frac{\psi(\alpha)}{1 + \psi(\alpha)} \quad (6-7)$$

Damit lässt sich für jeden Höhenabschnitt $y_{CO_2,i}(\alpha_i)$ berechnen, wobei sich je nach vorgegebenen Randbedingungen etwa der bereits in Abbildung 3 dargestellte Verlauf ergibt.

Anhand der damit festliegenden CO₂-Gehalte beider Phasen in jedem Höhenabschnitt kann die dort vorliegende Absorptionsgeschwindigkeit aus den experimentellen Daten $r_{Abs}(\alpha, p_{CO_2})$ aus Kapitel 5 abgeleitet werden, die in Versuchsreihen bei vier verschiedenen $p_{CO_2,exp i}$ ermittelt worden sind.

Dazu wird zunächst für jede der Versuchsreihen mittels Regressionsanalyse eine kontinuierliche Funktion $r_{Abs}(\alpha)$ ermittelt, die bei dem jeweiligen $y_{CO_2,exp i}$ dieser Reihe gültig ist. Zusätzlich werden mit Hilfe der Funktion $y_{CO_2}(\alpha)$ aus der Massenbilanz des Absorbers diejenigen Werte $\alpha(y_{CO_2,exp i})$ ermittelt, die im Absorber jeweils in demselben Höhenabschnitt vorliegen wie die $y_{CO_2,exp i}$ der Versuchsreihen.

Damit kann aus der kontinuierlichen Funktion $r_{Abs}(\alpha)$ für jede Messreihe der Wert $r_{Abs}(\alpha(y_{CO_2,exp i}))$ berechnet werden, der im Absorber an jener Stelle auftritt, an der der Volumenanteil $y_{CO_2,exp i}$ aufgrund des zugrunde gelegten Absolutdrucks dem Partialdruck der Messreihe entspricht und die aufgrund der Massenbilanz außerdem durch die Beladung $\alpha(y_{CO_2,exp i})$ charakterisiert ist.

Durch eine weitere Regressionsanalyse anhand der vier Datenpunkte $r_{Abs}(\alpha(y_{CO_2,exp i}))$ lässt sich anschließend der Verlauf $r_{Abs}(\alpha)$ im Absorber in Form einer polynomischen Funktion approximieren.

Damit kann für jeden Höhenabschnitt $t_{erf,i}$ nach Gleichung (6-1) und schließlich die erforderliche Abschnittshöhe H_i nach Gleichung (6-2) berechnet werden. Die Gesamthöhe des Absorbers ergibt sich durch Aufsummieren der Abschnittshöhen.

$$H_{Abs} = \sum_i H_i \quad (6-8)$$

Als Ergebnis liegt nicht nur H_{Abs} vor, sondern es liegen auch die Höhenprofile von y_{CO_2} , α und r_{Abs} im Absorber fest. Das Vorgehen zur Berechnung der Absorberhöhe lässt sich zusammenfassend in die folgenden 5 Schritte untergliedern und mit Hilfe von Abbildung 25 und Abbildung 26 veranschaulichen.

1. Festlegung der Beladungsschrittweite $\Delta\alpha$ und Berechnung der diskreten Werte $\alpha_i = \alpha_{i-1} + \Delta\alpha$ zwischen $\alpha_0 = \alpha_{lean}$ und $\alpha_n = \alpha_{rich}$
2. Ermittlung des Zusammenhangs $y_{CO_2}(\alpha)$ aus der Stoffmengenbilanz und Berechnung der diskreten Werte $y_{CO_2,i}(\alpha_i)$
3. Ermittlung der Werte $r_{Abs}(\alpha_i, y_{CO_2}(\alpha_i))$ durch Interpolation aus den experimentellen Daten
4. Berechnung von $t_{erf,i}$ für jeden Beladungsschritt
5. Berechnung und Summation der erforderlichen Absorberhöhe für jeden Beladungsschritt anhand von $t_{erf,i}$ und u_F

Abbildung 25 zeigt links nochmals die Veranschaulichung des Konzentrationsprofils im Absorber aus Abbildung 2. Wie durch die Graustufen veranschaulicht ist, liegen am Kopf des Absorbers in beiden Phasen die minimalen CO_2 -Gehalte α_{lean} und y_{aus} vor, die nach unten zunehmen, bis am Sumpf die maximalen CO_2 -Gehalte α_{rich} und y_{RG} vorliegen.

Rechts daneben sind die bereits in Abbildung 19 gezeigten, experimentell bestimmten r_{Abs} für den Referenzfall MEA30% bei 40°C und $d_{Tr} = 4,0$ mm für die vier Versuchsreihen bei $p_{CO_2} = 24 / 47 / 95 / 141$ mbar, entsprechend den Volumenanteilen $y_{CO_2} = 0,025 / 0,05 / 0,1 / 0,15$ $m^3_{CO_2}/m^3_{ges}$ in Abhängigkeit von α dargestellt. Zusätzlich ist hier auf jeder der durch Regressionsanalyse interpolierten Messreihe gemäß Schritt 3 derjenige Punkt $r_{Abs}(\alpha_i,$

$y_{CO_2}(\alpha_i)$ markiert, der sich im Absorber aufgrund des dort beim experimentellen $y_{CO_2,i}$ vorliegenden α_i ergibt. Schließlich ist dazu der sich durch erneute Regressionsanalyse ergebende kontinuierliche Verlauf von $r_{Abs}(\alpha)$ mit den Endpunkten $r_{Abs}(\alpha_{lean}, y_{aus})$ und $r_{Abs}(\alpha_{rich}, y_{RG})$ aufgetragen.

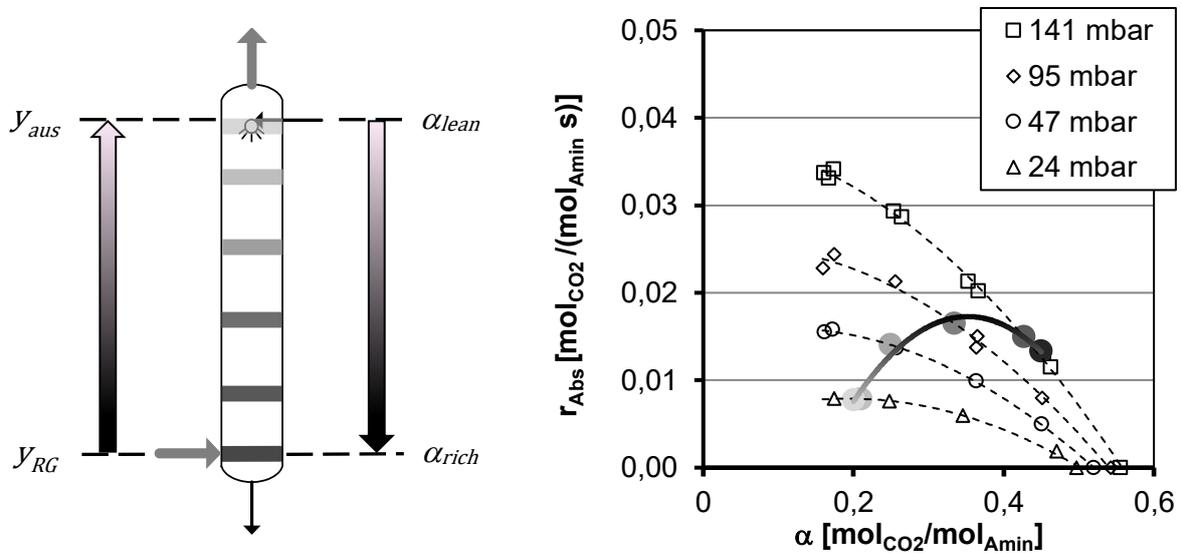


Abbildung 25: Profil der CO_2 -Beladungen im Absorber und Ermittlung von $r_{Abs}(\alpha)$ aus experimentellen Daten
In Abbildung 26 sind die nach Schritt 5 für den betrachteten Referenzfall resultierenden Profile von y_{CO_2} , α und r_{Abs} über der Höhenkoordinate des Absorbers aufgetragen. Die erforderliche Gesamthöhe des Absorbers beträgt in diesem Fall etwa 116 m.

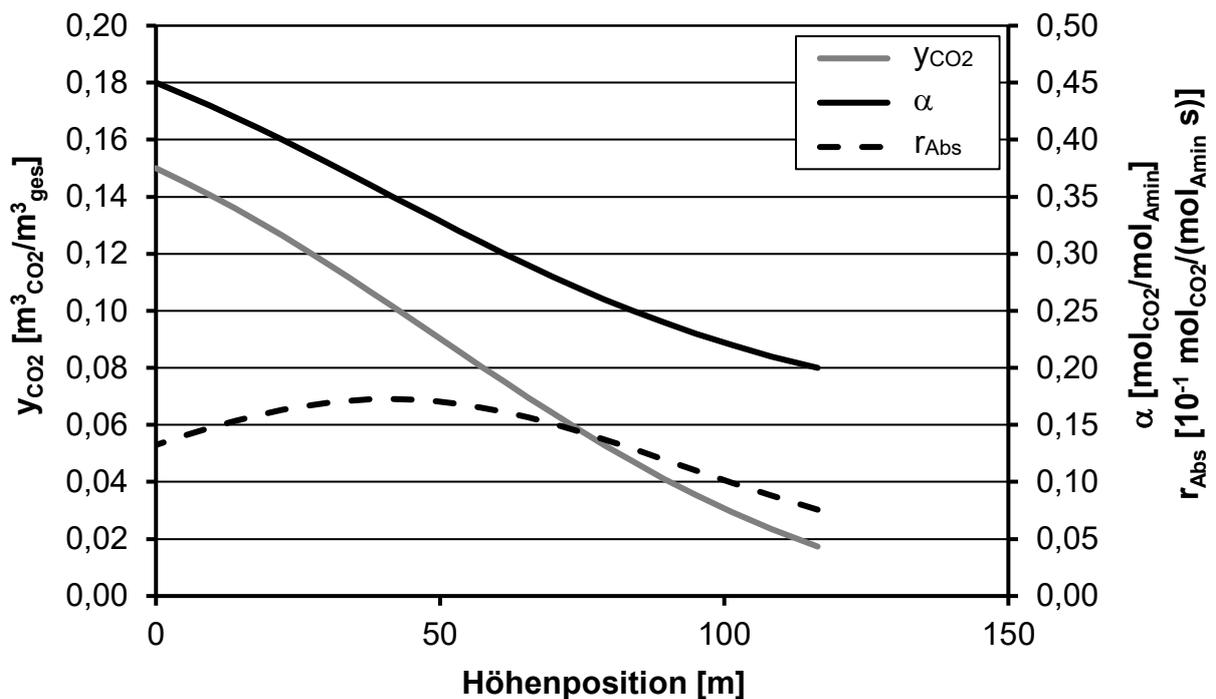


Abbildung 26: Höhenprofile y_{CO_2} , α und r_{Abs} für den Referenzfall MEA30% bei $40^\circ C$, $d_{Tr} = 4,0$ mm

Es zeigt sich, dass r_{Abs} im mittleren Bereich des Absorbers ein Maximum annimmt, da der

Stoffübergang am Absorberkopf aufgrund des geringen Partialdrucks und am Sumpf aufgrund der hohen Beladung limitiert ist. Daraus wird ersichtlich, dass zur Erreichung einer sehr geringen Austrittskonzentration y_{aus} ebenso wie zur Erreichung einer sehr hohen Beladung α_{rich} besonders viel zusätzliche Absorberhöhe erforderlich ist.

6.2 Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen der verschiedenen, in Kapitel 5 experimentell untersuchten, Prozessparameter auf die erforderliche Absorberhöhe untersucht. Nach der Untersuchung des Einflusses der Tropfengröße in Abschnitt 6.2.1 werden alle weiteren Untersuchungen für die Tropfengröße $d_{Tr} = 2$ mm durchgeführt, um eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse im technisch relevanten Bereich zu gewährleisten.

6.2.1 Einfluss der Tropfengröße

Um den Einfluss von d_{Tr} auf H_{erf} zu untersuchen, wurde die Berechnung ausgehend vom Referenzfall $d_{Tr} = 4,0$ mm für vier weitere Tropfengrößen durchgeführt. Dabei handelt es sich zunächst um die beiden Größen $d_{Tr} = 4,6$ und $3,2$ mm für die ebenfalls experimentell ermittelte r_{Abs} vorliegen. Anschließend wurde r_{Abs} ausgehend von den drei experimentell bestimmten Daten für die beiden weiteren Größen $d_{Tr} = 2,0$ und $5,2$ mm extrapoliert und damit ebenfalls die Berechnung von H_{erf} durchgeführt.

Die untersuchten Tropfengrößen sind in Tabelle 12 aufgeführt, wobei jeweils auch die Relativgeschwindigkeit zwischen fallenden Tropfen und Gasströmung mit angegeben ist.

Tabelle 12: Untersuchte d_{Tr} zur Berechnung von H_{erf}

d_{Tr}	r_{abs}	u_{rel}
5,2 mm	extrapoliert	10,95 m/s
4,6 mm	experimentell	10,23 m/s
4,0 mm	experimentell	9,61 m/s
3,2 mm	experimentell	8,55 m/s
2,0 mm	extrapoliert	6,79 m/s

Die experimentellen Ergebnisse in Abschnitt 5.2.5 haben gezeigt, dass der Einfluss von d_{Tr} auf r_{Abs} im Wesentlichen auf den Effekt der veränderten spezifischen Oberfläche gemäß Gleichung (4-1) beschränkt ist. Es gilt damit in guter Näherung die Proportionalität

$$r_{Abs} \sim d_{Tr}^{-1}. \quad (6-9)$$

Das bedeutet, dass r_{Abs} für zwei verschiedene Tropfengrößen $d_{Tr,1}$ und $d_{Tr,2}$ einfach umgerechnet werden kann.

$$r_{Abs}(d_{Tr,2}) = r_{Abs}(d_{Tr,1}) \frac{d_{Tr,1}}{d_{Tr,2}} \quad (6-10)$$

Für die Berechnung von r_{Abs} für $d_{Tr} = 2,0$ und $5,2$ mm wurde dieser Zusammenhang zugrunde gelegt. Dazu wurde zunächst gemäß der Schritte 1 bis 3 des in Kapitel 6.1 beschriebenen Vorgehens zur Berechnung der Absorberhöhe $r_{Abs}(\alpha_i, y_{CO_2}(\alpha_i))$ anhand der experimentellen Daten für $d_{Tr} = 4,0$ mm berechnet.

Wie in Abbildung 27 veranschaulicht, wurde der Verlauf $r_{Abs}(\alpha_i, y_{CO_2}(\alpha_i))$ anschließend gemäß Gleichung (6-10) von $d_{Tr} = 4,0$ mm auf $d_{Tr} = 2,0$ bzw. $5,2$ mm umgerechnet. Die resultierenden Verläufe von r_{Abs} wurden dann für die weitere Berechnung von H_{erf} über $t_{erf,i}$ und H_i gemäß Schritt 4 und 5 herangezogen.

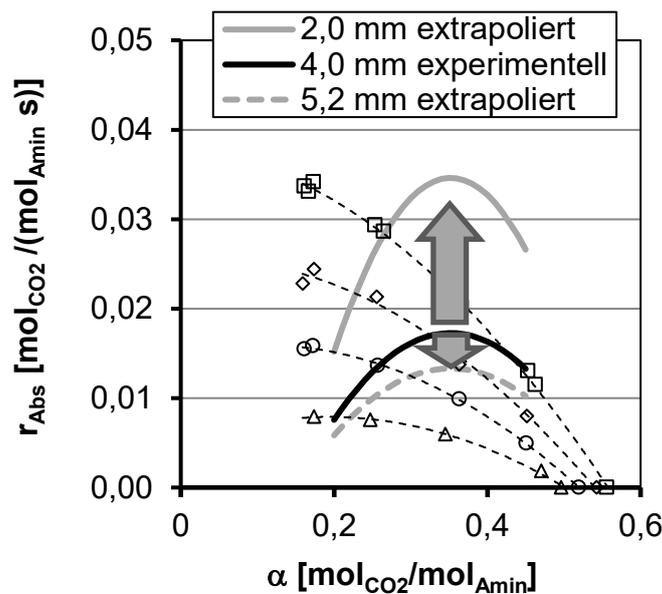
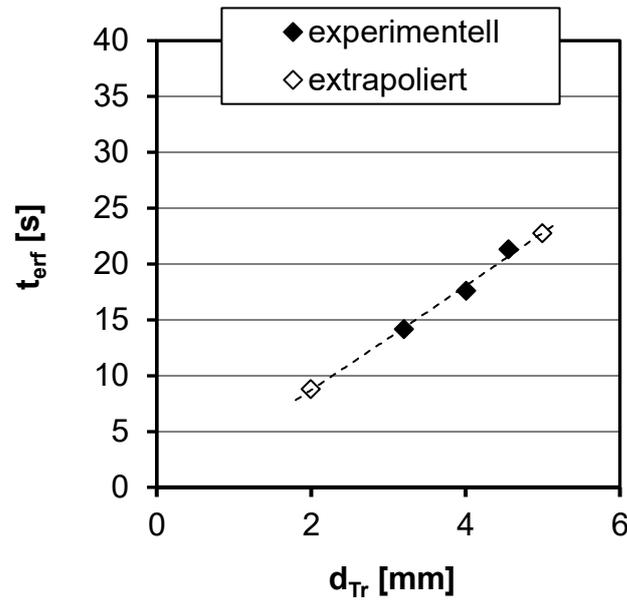
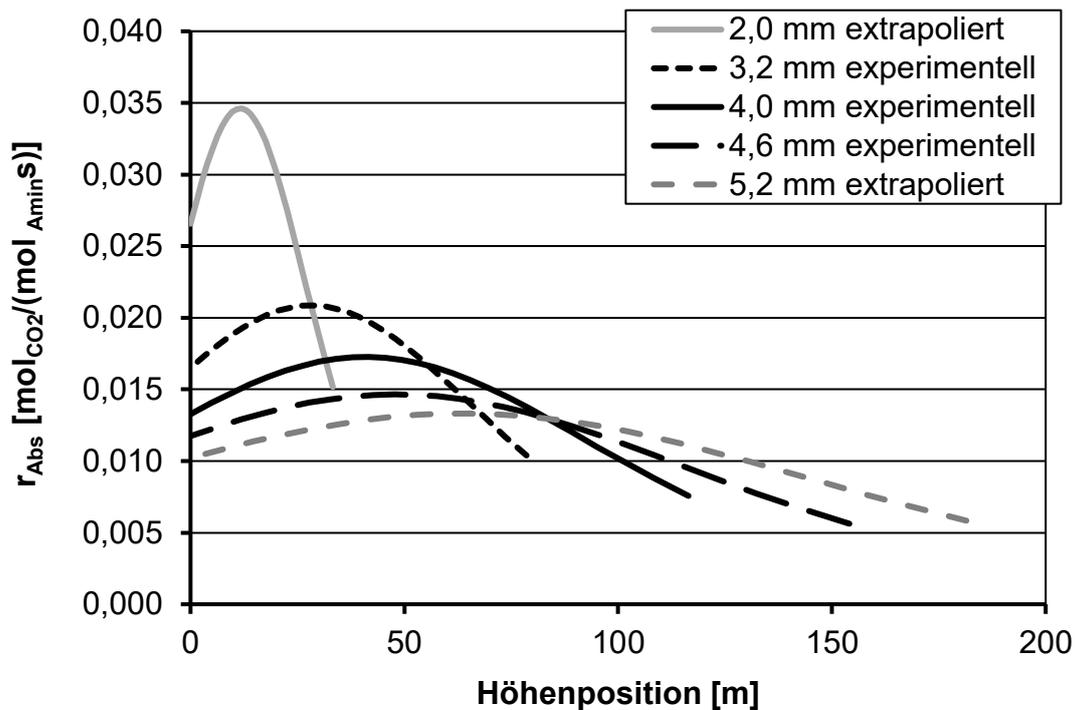


Abbildung 27: Veranschaulichung der Extrapolation von $r_{Abs}(\alpha)$ im Absorber für $d_{Tr} = 2$ mm und $d_{Tr} = 5,2$ mm aus den experimentellen Daten von MEA30% mit $d_{Tr} = 4,0$ mm

Abbildung 28 zeigt zunächst die erforderliche Kontaktzeit im Absorber in Abhängigkeit von d_{Tr} . Gemäß der linearen Abhängigkeit von r_{Abs} von d_{Tr}^{-1} zeigt sich hier ein linearer Zusammenhang zwischen t_{erf} und d_{Tr} . Je größer d_{Tr} wird, desto kleiner ist die spezifische Oberfläche und dementsprechend länger muss die Kontaktzeit für das Erreichen desselben Beladungszuwachses sein.

Abbildung 28: t_{eff} in Abhängigkeit von d_{Tr}

In die Berechnung der erforderlichen Absorberhöhe geht für die unterschiedlich großen Tropfen neben t_{eff} die ebenfalls von d_{Tr} abhängige u_F ein. Für einen anschaulichen Vergleich der Absorptionsgeschwindigkeit im Absorber für die verschiedenen Tropfengrößen sind in Abbildung 29 die Verläufe von r_{Abs} über der Höhenposition aufgetragen.

Abbildung 29: Höhenprofile r_{Abs} für unterschiedliche d_{Tr} , jeweils MEA30%, $\Delta\alpha = 0,25$

In dieser Darstellung wird der überproportionale Einfluss der Tropfengröße auf die erforderliche Höhe sehr deutlich. Je größer die Tropfen werden, desto flacher und langgestreckter wird das Profil von r_{Abs} . Zusätzlich zur Verminderung von r_{Abs} wird dies

dadurch verstärkt, dass große Tropfen schneller fallen – also mehr Höhe für die jeweils erforderliche Kontaktzeit erforderlich ist.

Die in Summe erforderliche Höhe lässt sich für jede Tropfengröße als Endpunkt des jeweiligen Verlaufs von r_{Abs} in Abbildung 29 ablesen. Zur Veranschaulichung sind die resultierenden Werte H_{erf} in Abbildung 30 in Abhängigkeit von d_{Tr} dargestellt

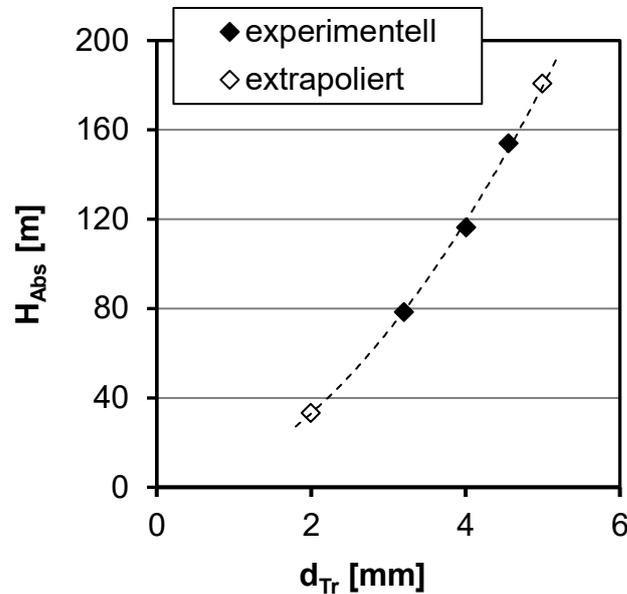


Abbildung 30: H_{erf} in Abhängigkeit von d_{Tr}

Es zeigt sich auch hier nochmals der überproportionale Einfluss der Tropfengröße auf die erforderliche Absorberhöhe. Ohne Berücksichtigung der aufwärts gerichteten Strömungsgeschwindigkeit des Gases u_g wäre $u_F = u_{rel}$, so dass nach Gleichung (3-41) und (4-2) folgende Proportionalitätsbeziehung gelten würde:

$$H_{erf} \sim \frac{u_{rel}}{r_{Abs}} \sim d_{Tr}^{-1,5} \quad (6-11)$$

Durch die tatsächlich um u_g verminderte Fallgeschwindigkeit der Tropfen tritt die mit zunehmender Tropfengröße steigende Relativgeschwindigkeit sogar noch stärker in Erscheinung.

Offensichtlich gilt das für die Grenzfallbetrachtung sehr kleiner Tropfen. Bei einer Tropfengröße von $d_{Tr} = 0,7$ mm entspricht u_{rel} bereits nur noch etwa der zugrunde gelegten Gasgeschwindigkeit von $u_G = 3$ m/s, so dass u_F gegen Null geht. Die Verweilzeit solcher Tropfen ist unendlich lang, H_{erf} geht daher gegen Null. Noch kleinere Tropfen würden angesichts der Gasgeschwindigkeit eine negative Fallgeschwindigkeit aufweisen, diese würden mit der Gasströmung nach oben aus der Kolonne ausgetragen.

Die wichtigste Erkenntnis hinsichtlich der technischen Realisierbarkeit eines Sprühwäscheprozesses liegt im Absolutwert von H_{erf} bei $d_{Tr} = 2$ mm. Für Tropfen dieser

Größe beträgt H_{erf} 33 m, was durchaus in einer technisch und wirtschaftlich gut realisierbaren Größenordnung liegt. Die Tropfengröße liegt in diesem Fall ebenfalls in einem technisch praktikablen Bereich.

Eine Herausforderung könnte in der Praxis allerdings darin bestehen, eine möglichst enge Tropfengrößenverteilung zu erzeugen. Wie die diskutierten Betrachtungen zeigen, würden kleine Tropfen $d_{Tr} < 0,7$ mm nach oben aus der Kolonne ausgetragen, während größere Tropfen $d_{Tr} > 2$ mm schnell eine sehr viel größere H_{erf} benötigen, um den geforderten Beladungszuwachs zu erzielen. Bei konventionellen Zerstäubungsprozessen enthält das Spray über mehrere Größenordnungen unterschiedlich große Tropfen, so dass in diesem Fall auf spezielle Methoden zur Erzeugung eines möglichst monodispersen Sprays zurückgegriffen werden müsste.

6.2.2 Einfluss der Beladungsdifferenz

Aus energetischer Sicht ist im Absorptionsmittel eine hohe Beladungsdifferenz $\Delta\alpha$ und insbesondere eine hohe Beladung α_{rich} anzustreben. Dadurch wird aufgrund des geringeren Massenstroms weniger Energie für die Umwälzung des Absorptionsmittels benötigt, vor allem aber wird außerdem weniger Energie für die Regeneration des Absorptionsmittels benötigt. Dem gegenüber steht allerdings eine größere erforderliche Absorberhöhe. Um den Einfluss der angestrebten $\Delta\alpha$ quantitativ zu erfassen, wurde die Berechnung der erforderlichen Absorberhöhe ausgehend vom Referenzfall für die in Tabelle 13 aufgeführten unterschiedlichen α_{lean} und α_{rich} durchgeführt.

Tabelle 13: Beladungen für Untersuchung des Einflusses von $\Delta\alpha$

α_{lean}	α_{rich}	$\Delta\alpha$
0,18	0,47	0,29
0,19	0,46	0,27
0,20	0,45	0,25
0,21	0,44	0,23
0,22	0,43	0,21

In Abbildung 31 sind die Verläufe von r_{Abs} über der der Absorberhöhe für den Referenzfall $\Delta\alpha = 0,25$ und die beiden Extremfälle $\Delta\alpha = 0,21$ und $0,29$ dargestellt. Die für zunehmendes $\Delta\alpha$ länger gestreckten Profile sind zunächst darauf zurückzuführen, dass zur Erreichung des größeren Beladungszuwachses mehr CO_2 je Flüssigkeitstropfen absorbiert werden muss und dafür eine längere Verweilzeit erforderlich ist. Zusätzlich ist erkennbar, dass im Sumpf des Absorbers, wo der Stoffübergang durch die Beladung der Flüssigkeit limitiert ist, aufgrund der höheren α_{rich} geringe r_{Abs} zur Verfügung stehen. Im Gegensatz dazu haben die geringeren

α_{lean} keine wesentlich erhöhten r_{Abs} am Kopf des Absorbers zur Folge, da der Stoffübergang hier im Wesentlichen durch den geringen CO_2 -Partialdruck limitiert ist.

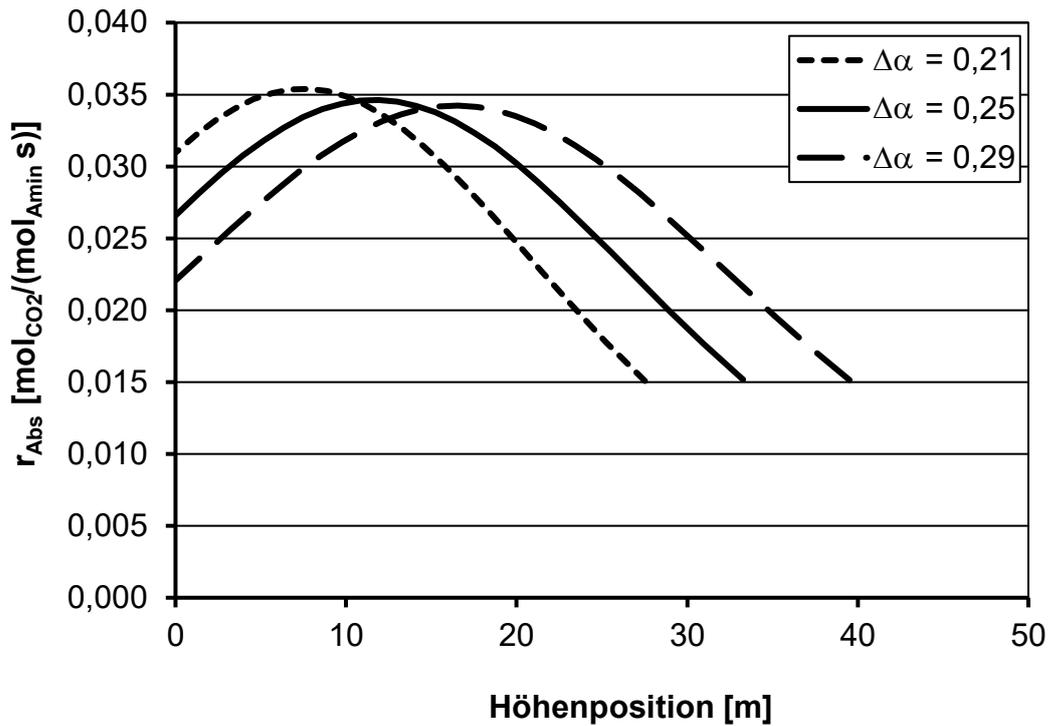


Abbildung 31: Verlauf von r_{Abs} im Absorber in Abhängigkeit von $\Delta\alpha$, für $d_{Tr} = 2$ mm

Wie in Abbildung 32 erkennbar wird, ist die Auswirkung der unterschiedlichen Werte von r_{Abs} im Sumpf des Absorbers im Bereich der betrachteten α_{rich} auf H_{erf} jedoch gering. Die Auftragung von H_{erf} in Abhängigkeit von $\Delta\alpha$ zeigt in diesem Bereich einen nahezu linearen Verlauf.

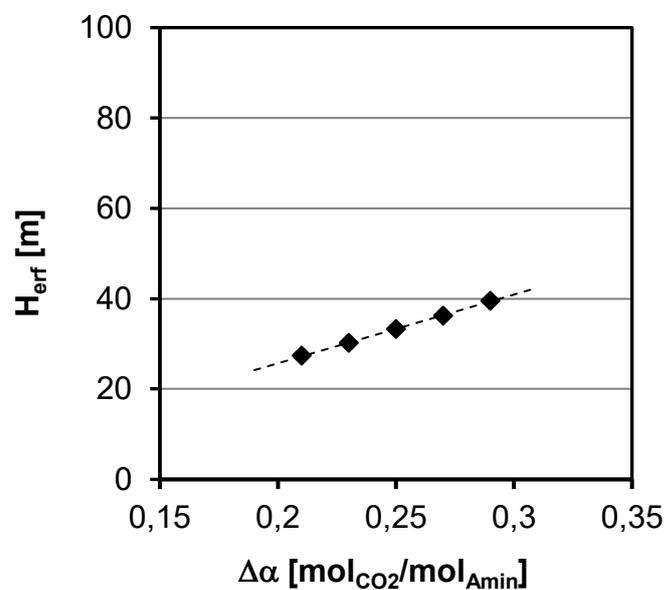


Abbildung 32: H_{erf} in Abhängigkeit von $\Delta\alpha$

Eine Grenzfallbetrachtung zeigt jedoch, dass dieses scheinbar lineare Verhalten nicht im gesamten theoretisch möglichen Bereich von $\Delta\alpha = 0$ bis $\Delta\alpha = \alpha_{GG}(y_{RG})$ zutreffend sein kann. Während für $\Delta\alpha = 0$ offenkundig auch die erforderliche Absorberhöhe gleich Null ist, stellt $\Delta\alpha = \alpha_{GG}(y_{RG})$ den maximal möglichen Beladungszuwachs dar. Dazu müsste $\alpha_{lean} = 0$ sein und das Ziel wäre $\alpha_{rich} = \alpha_{GG}(y_{RG})$ zu erreichen, was nur theoretisch möglich ist und einen unendlich hohen Absorber erfordern würde, da r_{Abs} für $\alpha \rightarrow \alpha_{GG}$ gegen 0 geht.

Daher ist berücksichtigen, dass die erforderliche Höhe nicht allein von $\Delta\alpha$, sondern auch von den Absolutwerten α_{lean} und insbesondere α_{rich} abhängt. Werden α_{lean} und α_{rich} bei gleichbleibender $\Delta\alpha$ zu deutlich größeren Beladungen verschoben, liegt r_{Abs} im Mittel niedriger als bei kleineren Beladungen. Sehr große α_{rich} lassen sich dabei nur durch eine sehr lange Verweilzeit durch einen entsprechend hohen Absorber erreichen. Anschaulich nachvollziehbar ist dies auch anhand von Abbildung 25, wo die genutzten r_{Abs} im Beladungsbereich zwischen α_{lean} und α_{rich} graphisch dargestellt sind.

Bei der Festlegung des zu nutzenden Beladungsbereichs besteht somit ein Zielkonflikt. Auf der einen Seite ermöglichen ein kleines $\Delta\alpha$ und geringe absolute Beladungen eine geringe Absorberbauhöhe. Auf der anderen Seite macht ein großes $\Delta\alpha$ bei möglichst hohen absoluten Beladungen aufgrund des erhöhten Gleichgewichtspartialdrucks einen geringeren Energieaufwand zur Regeneration sowie zusätzlich aufgrund der verminderten Umlaufmenge einen verminderten Energiebedarf für die Umwälzung des Absorptionsmittels erforderlich.

6.2.3 Einfluss der Aminkonzentration

Abbildung 33 zeigt die Profile von r_{Abs} über der Höhenposition im Absorber für MEA20%, MEA30% und MEA40% entsprechend den molaren Konzentrationen $c_{MEA} = 3,27, 4,91$ und $6,55$ mol/l. Zur weiteren Veranschaulichung sind in Abbildung 34 außerdem die resultierenden erforderlichen Absorberhöhen über der Aminkonzentration aufgetragen.

Wie schon in Abschnitt 5.2.2 aus den gemessenen Absorptionsraten hervorgeht, werden für das geringer konzentrierte MEA20% trotz der bezogen auf die Aminmenge deutlich größeren verfügbaren Phasengrenzfläche nur geringfügig höhere r_{Abs} gegenüber MEA30% erreicht. Dies spiegelt sich hier in einem sehr ähnlichen Verlauf von MEA20% und MEA30% mit ähnlichen Maximalwerten von r_{Abs} und einer für MEA20% nur geringfügig verminderten H_{erf} wider.

Eine Reduktion von c_{MEA} unter etwa 5 mol/l erscheint aufgrund des damit verbundenen Anstiegs des Energieaufwands für die Umwälzung und die Regeneration des Absorptionsmittels deshalb wenig sinnvoll.

Für das höher konzentrierte Absorptionsmittel MEA40% haben sich in Abschnitt 5.2.2 gegenüber MEA30% dagegen erheblich verminderte Werte von r_{Abs} gezeigt. Infolgedessen zeigt sich hier ein drastischer Anstieg von H_{erf} um etwa 60 %. Der Verlauf von r_{Abs} über der

Höhenposition im Absorber spiegelt dabei die deutlich verminderte Absorptiongeschwindigkeit gegenüber den geringeren Konzentrationen c_{MEA} wider.

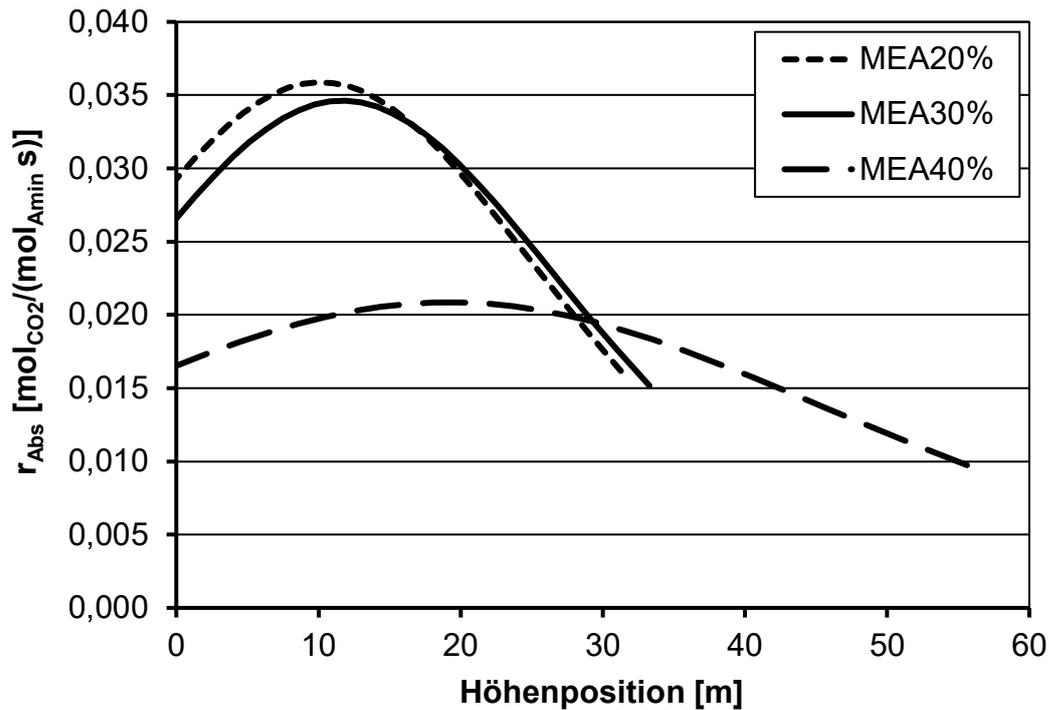


Abbildung 33: Verlauf von r_{Abs} im Absorber in Abhängigkeit von c_{MEA} , für $d_{Tr} = 2$ mm

Den durch eine erhöhte Konzentration möglichen Energieeinsparungen bei der Umwälzung und Regeneration steht damit eine wesentlich größere Bauhöhe des Absorbers gegenüber. Es ist somit davon auszugehen, dass die wirtschaftlich und prozesstechnisch optimale Konzentration c_{MEA} auch für den Sprühwäscheprozess bei etwa 5 mol/l liegt.

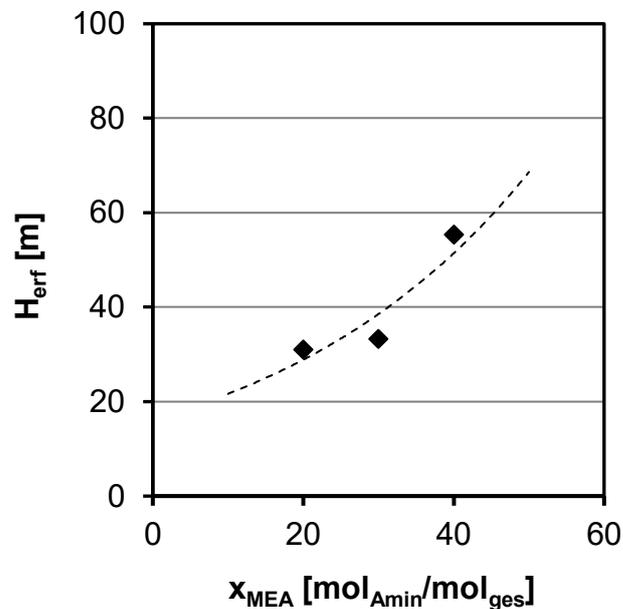


Abbildung 34: H_{erf} in Abhängigkeit von x_{MEA}

6.2.4 Einfluss des Amintyps

Abbildung 35 zeigt die Profile von r_{Abs} über der Höhenposition im Absorber für die untersuchten Amintypen. Zusätzlich sind die resultierenden erforderlichen Höhen in Abbildung 36 im Vergleich dargestellt.

Um einen sinnvollen Vergleich der Amintypen zu ermöglichen, wurde für alle derselbe Beladungszuwachs von $\Delta\alpha = 0,25$ mol/mol zugrunde gelegt. Für die Mischung aus tertiärem und primärem Amin MEA/MDEA wurden α_{lean} und α_{rich} abweichend von Tabelle 11 allerdings zu etwas kleineren Beladungen $\alpha_{lean} = 0,15$ mol/mol und $\alpha_{rich} = 0,4$ mol/mol verschoben. Diese Verschiebung ist gegenüber dem primären Amin MEA und dem sekundären Amin MAE erforderlich, da für die Mischung, wie die Messwerte in Abbildung 21 zeigen, im Bereich höherer Beladungen keine nutzbaren Werte von r_{Abs} mehr vorliegen.

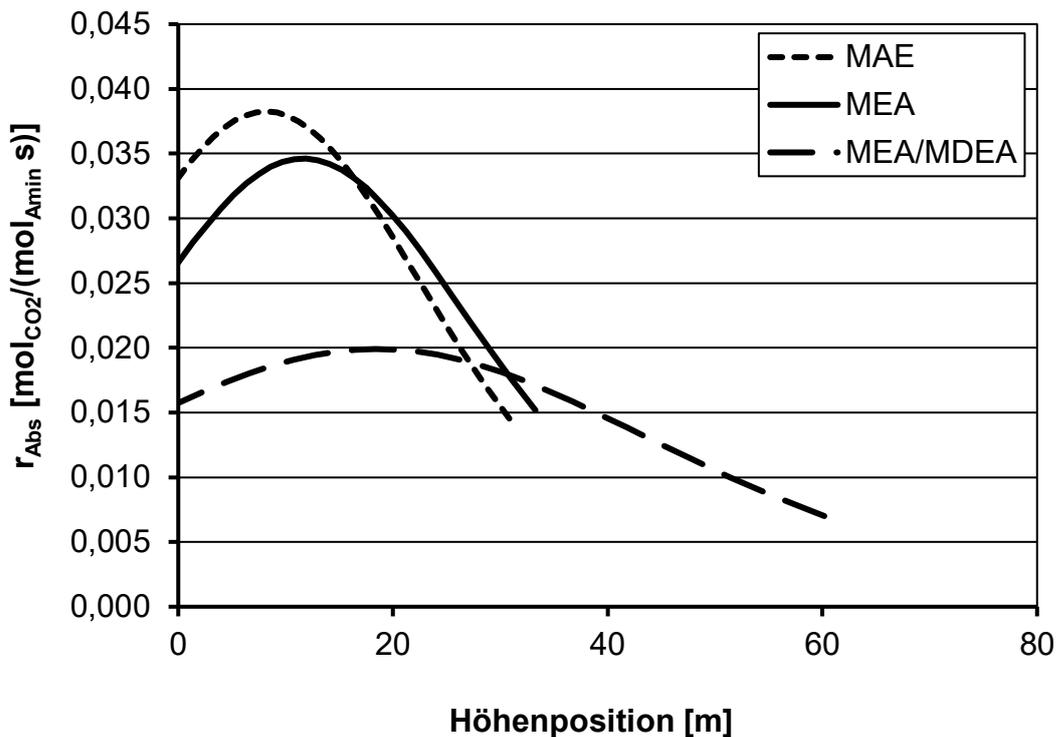


Abbildung 35: Verlauf von r_{Abs} im Absorber in Abhängigkeit vom Typ des eingesetzten Amins, für $c_{Amin} = 4,91$ mol/l und $d_{Tr} = 2$ mm

Der Verlauf von r_{Abs} zeigt für MAE insbesondere im Sumpfbereich signifikant höhere Werte als für MEA. Die Ursache ist bereits anhand der Messwerte von r_{Abs} in Abbildung 21 ersichtlich, die für MAE nicht nur im gesamten Beladungsbereich höher liegen, sondern aufgrund der höheren Gleichgewichtsbeladung insbesondere im Bereich hoher Beladungen deutlich größere Werte annehmen.

Im Ergebnis ist H_{erf} unter den hier vorgegebenen Randbedingungen für MAE mit rund 30,6 m etwa zehn Prozent niedriger als für MEA. Die im Bereich noch höherer Beladungen weiterhin hohen r_{Abs} würden aber auch eine Verschiebung von α_{lean} und α_{rich} zu höheren Beladungen

oder ein größeres $\Delta\alpha$ bei zunächst nur moderater Erhöhung von H_{erf} zulassen. Beides würde dazu beitragen, den Energiebedarf für die Regeneration des Absorptionsmittels zu reduzieren.

Für die Mischung MEA/MDEA zeigt der Verlauf von r_{Abs} nur knapp halb so große Werte wie für die beiden anderen Amine. Dementsprechend liegt H_{erf} mit rund 60 m nahezu doppelt so hoch wie für das primäre und das sekundäre Amin. Eine Option könnte für die Aminmischung daher sein, ein noch geringeres $\Delta\alpha$ zu nutzen, was eine geringere Absorberhöhe ermöglichen würde und dafür einen etwas erhöhten Energiebedarf zur Folge hätte. Aufgrund der geringeren mittleren Reaktionsenthalpie der Bindung des CO_2 könnte damit für MEA/MDEA möglicherweise dennoch eine Energieeinsparung gegenüber den anderen Absorptionsmitteln erreicht werden.

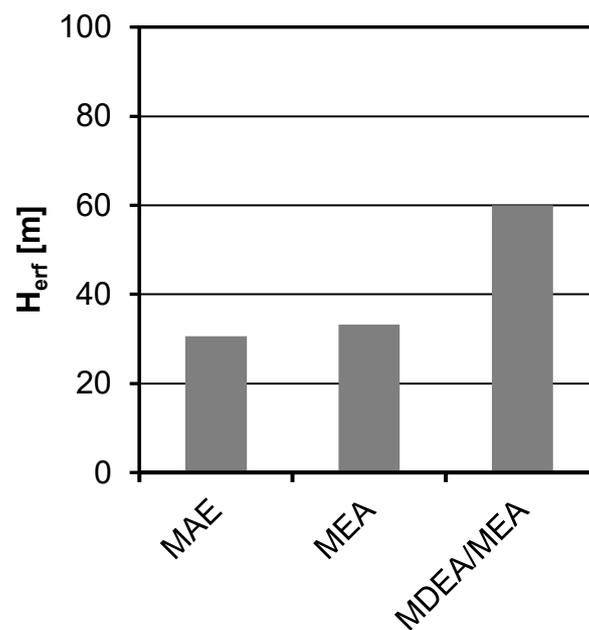


Abbildung 36: H_{erf} in Abhängigkeit des eingesetzten Amintyps bei $d_{Tr} = 2$ mm und $\Delta\alpha = 0,25$

Die Ergebnisse zeigen damit sehr deutlich den Einfluss der veränderten Reaktionsgeschwindigkeit der verschiedenen Amintypen auf die erforderliche Absorberhöhe. Während für MAE eine Verminderung der Bauhöhe oder eine Verminderung des Energiebedarfs durch ein größeres $\Delta\alpha$ möglich ist, sind für MEA/MDEA größere Bauhöhen erforderlich, wobei unter Umständen dennoch eine Verminderung des Energiebedarfs denkbar ist. Die Festlegung der optimalen Werte von $\Delta\alpha$ und der Absolutwerte von α_{lean} und α_{rich} muss daher für jedes Absorptionsmittel individuell durch eine ganzheitliche Betrachtung unter Berücksichtigung der Absorberbauhöhe und des Energiebedarfs erfolgen.

7 Ermittlung der typischen Kennwerte für Absorptionskolonnen $K_G a_e$ und a_e

In der Literatur werden zur Charakterisierung von Absorptionskolonnen häufig die Kennwerte $K_G a_e$ und a_e herangezogen. Beide können aus den experimentellen Daten aus Kapitel 5 und den in Kapitel 6 zur Ermittlung von H_{erf} getroffenen Annahmen berechnet werden.

Die Darstellung der Ergebnisse mit Hilfe der Größen $K_G a_e$ und a_e erlaubt eine Gegenüberstellung mit den wenigen in der Literatur verfügbaren Ergebnissen zur Sprühabsorption von CO_2 mit aminbasierten Absorptionsmitteln.

7.1 Ermittlung von $K_G a_e$ und a_e aus den Ergebnissen dieser Arbeit

Der spezifische Stofftransportkoeffizient $K_G a_e$ beschreibt den auf das Absorbervolumen bezogenen Stoffmengenstrom des absorbierten CO_2 und wird in der Einheit $\text{mol}/(\text{m}^3 \text{ Pa h})$ angegeben.

Dabei beschreibt a_e mit der Einheit m^2/m^3 die je Absorbervolumen verfügbare Phasengrenzfläche, die für den Stoffaustausch zur Verfügung steht. K_G ist demnach definiert als Gesamtstoffübergangskoeffizient mit der Einheit $\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ Pa h})$.

Gemäß dieser Definition lassen sich die in Kapitel 5 ermittelten Messdaten r_{Abs} durch Bezug auf das treibende Partialdruckgefälle ($p_{\text{CO}_2} - p_{\text{CO}_2}^{GG}$) und unter Einbezug der spezifischen Tropfenoberfläche $O_{Tr}/V_{Tr} = 6/d_{Tr}$ sowie der Aminkonzentration c_{Amin} einfach in K_G umrechnen.

$$K_G = r_{Abs} \frac{600 c_{Amin} d_{Tr}}{(p_{\text{CO}_2} - p_{\text{CO}_2}^{GG})} \quad (7-1)$$

Wie r_{Abs} ist K_G damit stark abhängig von der Beladung α und somit über der Höhenposition des Absorbers entsprechend dem Konzentrationsprofil veränderlich.

Die spezifische Phasengrenzfläche a_e kann berechnet werden als Quotient aus der Oberfläche aller im Absorber befindlichen Absorptionsmitteltropfen und dem Absorbervolumen. Die Menge des im Absorber befindlichen Absorptionsmittels ergibt sich dabei als Produkt aus dem Volumenstrom \dot{V}_l des Absorptionsmittels und der Fallzeit t_F . Vereinfachend kann \dot{V}_l auf die Querschnittsfläche des Absorbers bezogen werden, woraus sich die spezifische Flüssigkeitsbelastung u_l ergibt.

$$u_l = \frac{4 \dot{V}_l}{\pi d_{Abs}^2} \quad (7-2)$$

$$a_e = \frac{\dot{V}_l t_F O_{Tr}}{V_{Abs} V_{Tr}} = u_l \frac{6 t_F}{H_{Abs} d_{Tr}} \quad (7-3)$$

Wie aus den Gleichungen (3-31), (3-41) und (3-42) hervorgeht, ist t_F dabei seinerseits insbesondere abhängig von H_{Abs} , d_{Tr} und u_g , wobei sich u_g analog zu u_l als Quotient aus dem zu behandelnden Rauchgasvolumenstrom \dot{V}_{RG} und der Querschnittsfläche des Absorbers ergibt und damit seinerseits abhängig vom Absorberdurchmesser d_{Abs} ist.

$$u_g = \frac{4 \dot{V}_{RG}}{\pi d_{Abs}^2} \quad (7-4)$$

$$t_F = \frac{H_{Abs}}{u_{rel} - u_g} = \frac{H_{Abs}}{1,74 \sqrt{d_{Tr} g \frac{(\rho_l - \rho_g)}{\rho_g}} - u_g} \quad (7-5)$$

Nach Einsetzen von (7-5) in (7-3) wird ersichtlich, dass a_e direkt proportional zu \dot{V}_l und d_{Tr}^{-1} , sowie ebenfalls abhängig von \dot{V}_{RG} und d_{Abs} ist. Dabei führen ein kleinerer d_{Abs} ebenso wie ein größerer \dot{V}_{RG} zu einer Erhöhung von a_e , was durch die damit erhöhte Geschwindigkeit u_g und die dadurch erhöhte Fallzeit t_F begründet ist.

$$a_e = \frac{6}{d_{Tr}} \frac{u_l}{1,74 \sqrt{d_{Tr} g \frac{(\rho_l - \rho_g)}{\rho_g}} - u_g} \quad (7-6)$$

Die spezifische Flüssigkeitsbelastung u_l tritt in (7-6) als unabhängige Variable in Erscheinung, deren Erhöhung eine proportionale Vergrößerung von a_e zur Folge hat. Wie in Abschnitt 2.2.3 gezeigt wurde, liegen \dot{V}_l und damit auch u_l jedoch durch die Randbedingung fest, dass die Abreinigung des Rauchgasstroms \dot{V}_{RG} von y_{RG} auf y_{aus} mit einem Beladungszuwachs des Absorptionsmittels von α_{lean} auf α_{rich} einhergeht. Aufgrund der CO_2 -Stoffmengenbilanz für den Absorber kann das Verhältnis der Volumenströme \dot{V}_l/\dot{V}_{RG} und/oder der Geschwindigkeiten u_l/u_g ausgedrückt werden nach Gleichung (7-7).

$$\frac{\dot{V}_l}{\dot{V}_{RG}} = \frac{u_l}{u_g} = \frac{p}{RT} \frac{y_{RG} - y_{\text{CO}_2, \text{aus}} \frac{(1 - y_{RG})}{(1 - y_{\text{CO}_2, \text{aus}})}}{(\alpha_{rich} - \alpha_{lean}) c_{Amin,0}} \quad (7-7)$$

Unter Berücksichtigung dieser Abhängigkeit tritt u_l nicht mehr als unabhängiger Parameter in Erscheinung. Stattdessen ist a_e dann abhängig von der geforderten Trennaufgabe, die durch

\dot{V}_{RG} , y_{RG} und y_{aus} festgelegt ist, sowie von der Konzentration $c_{Amin,0}$ und dem Beladungszuwachs ($\alpha_{rich} - \alpha_{lean}$), die zusammen \dot{V}_l definieren.

Gasseitig betrachtet steigt a_e somit mit zunehmender Menge des abzuscheidenden CO_2 , also mit größerem \dot{V}_{RG} oder größerer zu erreichender Differenz ($y_{RG} - y_{aus}$). Flüssigkeitsseitig betrachtet steigt a_e mit geringerer Aminkonzentration $c_{Amin,0}$ oder mit geringerer Beladungsdifferenz ($\alpha_{rich} - \alpha_{lean}$), die eine größere Umlaufmenge \dot{V}_l erforderlich machen.

7.2 Ergebnisse

In den folgenden Abschnitten werden ausgehend von dem in Abschnitt 6.1 definierten Referenzfall nach den Gleichungen (7-1), (7-6) und (7-7) ermittelte Kennwerte für den Sprühabsorptionsprozess dargestellt und anschließend die Auswirkung der in Abschnitt 7.1 diskutierten Prozessparameter isoliert betrachtet und anhand von Parameterstudien veranschaulicht.

7.2.1 a_e und Höhenprofil von K_G im Referenzfall

In Abbildung 37 sind die Profile von p_{CO_2} , α , r_{Abs} sowie K_G über der Höhenposition im Absorber dargestellt. Dabei wurde der in Abschnitt 6.1 definierte Referenzprozess mit den Randbedingungen nach Tabelle 10 und den Prozessparametern nach Tabelle 11 zugrunde gelegt, wobei abweichend von Tabelle 11 mit der Tropfengröße $d_{Tr} = 2 \text{ mm}$ gerechnet wurde.

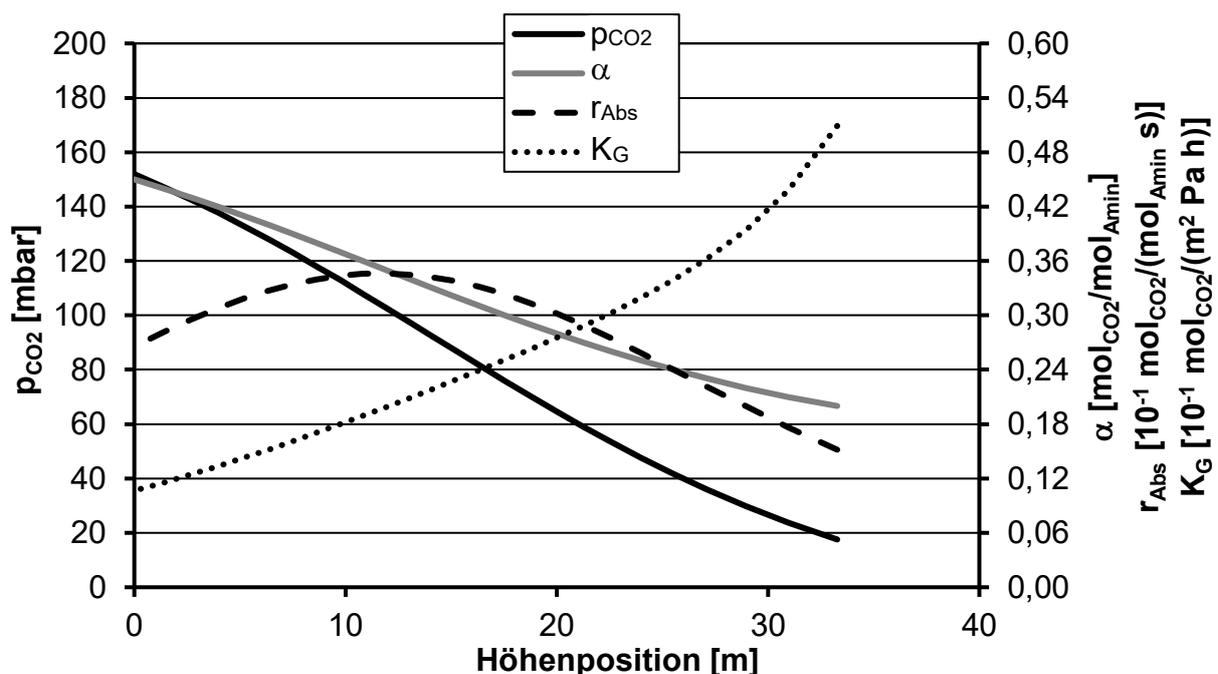


Abbildung 37: Höhenprofile p_{CO_2} , α , r_{Abs} sowie K_G für den Referenzfall MEA30% bei 40°C , $d_{Tr} = 2,0 \text{ mm}$

Im Gegensatz zu dem anhand von Abbildung 26 bereits diskutierten Verlauf von r_{Abs} zeigt sich ein progressiver Anstieg von K_G vom Sumpf bis zum Kopf des Absorbers. Anders als r_{Abs} weist

K_G damit keinen Extremwert im mittleren Höhenbereich des Absorbers auf, sondern verhält sich stattdessen gegenläufig zur vom Sumpf bis zum Kopf des Absorbers abnehmenden Beladung α .

Der Grund liegt darin, dass K_G definitionsgemäß auf das treibende Partialdruckgefälle ($p_{CO_2} - p_{CO_2}^{GG}$) normiert ist und somit nicht durch den zum Absorberkopf hin abnehmenden CO_2 -Partialdruck limitiert wird. K_G ist stattdessen allein abhängig von der Beladung α , die am Absorberkopf minimal ist, so dass K_G dort maximal wird.

Zur Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen K_G und α ist K_G in Abbildung 38 für den Absorptionsprozess über α aufgetragen. Es zeigt sich eine rapide Abnahme des Stoffübergangskoeffizienten mit zunehmender Beladung, die durch die abnehmende Konzentration freier Aminmoleküle begründet wird und in guter Übereinstimmung mit der in Abschnitt 4.1 gezeigten Abnahme der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit k_{ov} bei zunehmender Beladung steht.

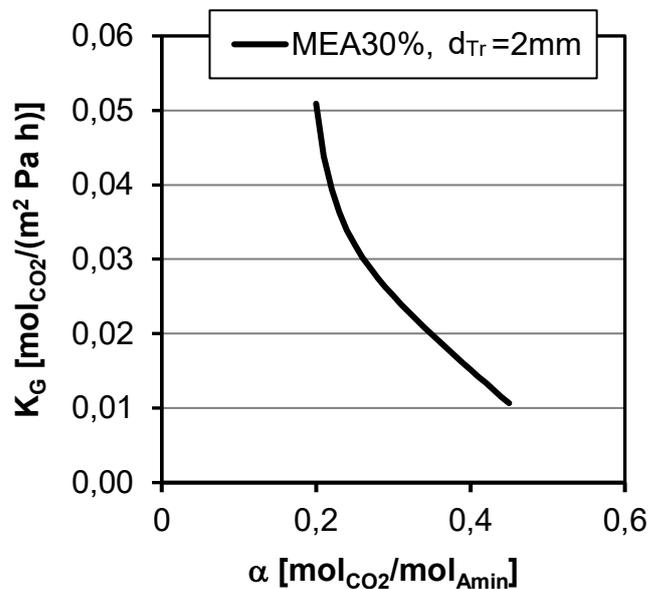


Abbildung 38: Veränderung K_G mit der Beladung α im Absorptionsprozess

Im Gegensatz zu K_G ist a_e unter den in Abschnitt 6.1 getroffenen vereinfachenden Annahmen für den gesamten Absorptionsprozess konstant.

Bei einem gegebenen zu behandelnden Rauchgasstrom \dot{V}_{RG} wird u_g durch die Festlegung des Absorberdurchmessers d_{Abs} bestimmt, der damit einen der wichtigsten Auslegungsparameter des Absorbers darstellt. Legt man für u_g durch entsprechende Dimensionierung von d_{Abs} beispielsweise einen technisch vernünftigen Wert von $u_g = 3$ m/s fest, ergibt sich für den betrachteten Referenzprozess nach Gleichung (7-7) ein Verhältnis von $u_l/u_g = 4,28 \cdot 10^{-3}$.

Für a_e folgt damit aus Gleichung (7-6) ein Wert von $a_e = 10,19$ m²/m³.

7.2.2 Einfluss von α und p_{CO_2} auf K_G

Eine Darstellung des isoliert betrachteten Einflusses von α und p_{CO_2} auf K_G kann durch Umrechnung der Messwerte r_{Abs} aus Abschnitt 5.2.1 erfolgen, die in Versuchsreihen mit variiertem Beladung bei verschiedenen Partialdrücken ermittelt wurden. Das Ergebnis in Abbildung 39 zeigt in gleicher Weise wie die Rohdaten für r_{Abs} eine rapide Abnahme des Stoffübergangs mit steigender Vorbeladung.

Auffällig ist allerdings die Abhängigkeit von K_G vom Partialdruck p_{CO_2} , offensichtlich nimmt K_G für zunehmenden p_{CO_2} ab. In Anbetracht der Normierung von K_G auf das treibende Partialdruckgefälle ($p_{CO_2} - p_{CO_2}^{GG}$) wäre eigentlich zu erwarten, dass K_G unabhängig von p_{CO_2} ist, da die Vorbetrachtungen zum Stoffübergang in Kapitel 3 ebenfalls einen linearen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit des Stoffübergangs und ($p_{CO_2} - p_{CO_2}^{GG}$) erwarten lassen.

Eine mögliche Erklärung ist das Auftreten von Sättigungseffekten in der flüssigseitigen Grenzschicht durch den erhöhten Stoffstrom bei zunehmendem p_{CO_2} . Diese wären mit einer lokalen Minderung von c_{Amin} verbunden und würden daher nur eine unterproportionale Erhöhung des Stofftransports zulassen. Ein so deutlicher Einfluss, wie er hier ersichtlich wird, übertrifft allerdings die Erwartungen aufgrund der theoretischen Betrachtungen in Kapitel 3 und 4.

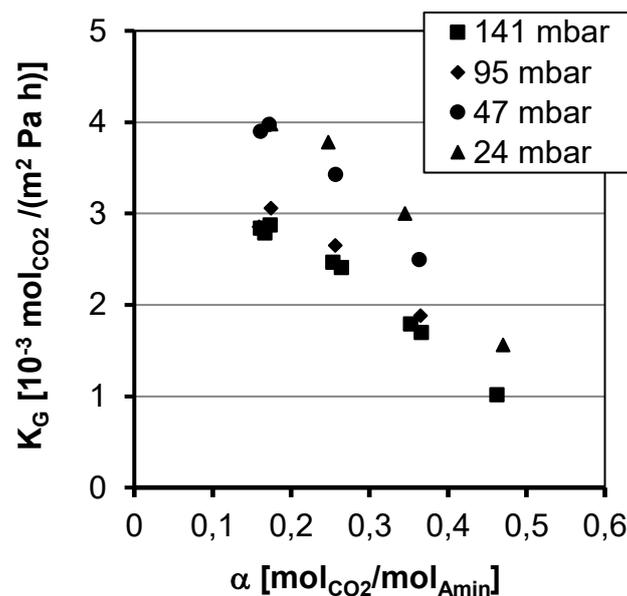


Abbildung 39: K_G in Abhängigkeit von α und p_{CO_2} für MEA30%, normiert auf $d_{Tr} = 2\text{mm}$

7.2.3 Einfluss von d_{Tr} auf a_e

In den vorangegangenen Kapiteln wurde bereits gezeigt, dass d_{Tr} einer der entscheidenden Prozessparameter für den Sprühabsorptionsprozess ist. Insbesondere zeigen die experimentellen Ergebnisse in Abschnitt 5.2.5, dass in guter Näherung die Proportionalität $r_{Abs} \sim d_{Tr}^{-1}$ gilt. Damit folgt aus Gleichung (7-1), dass K_G unabhängig vom Tropfendurchmesser

sein muss. Dies stimmt außerdem überein mit der Definition von K_G als flächenspezifischer Gesamtstoffübergangskoeffizient.

Wie aus Gleichung (7-6) hervorgeht, besteht für a_e eine überproportionale Abhängigkeit von d_{Tr}^{-1} . In Abbildung 40 ist a_e für den Referenzprozess über d_{Tr} aufgetragen, wobei als Stützpunkte die bereits in Abschnitt 6.2.1 betrachteten Tropfengrößen herangezogen wurden.

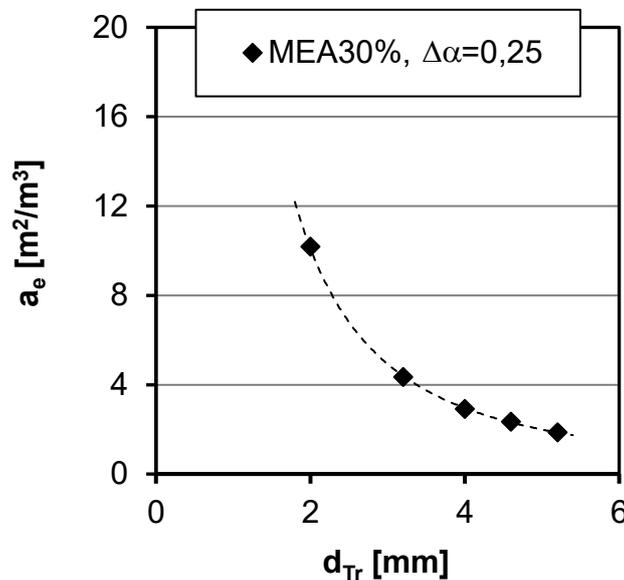


Abbildung 40: Spezifische Phasengrenzfläche a_e in Abhängigkeit von d_{Tr} für den Referenzprozess

Der resultierende Verlauf ergibt sich analog zur in Abbildung 24 dargestellten Abhängigkeit von r_{Abs} von d_{Tr} , die sich nach Übertragung der experimentellen Daten auf die Kennwerte K_G und a_e allein in zweiterem niederschlägt.

7.2.4 Einfluss von u_g auf a_e

Eine Veränderung von u_g zieht nach Gleichung (7-7) für einen Absorptionsprozess mit festgelegten Randbedingungen immer auch eine entsprechende Veränderung von u_l nach sich.

Eine Erhöhung von u_g und u_l kann begründet sein durch

- Eine Erhöhung von \dot{V}_{RG}
- Eine Verminderung von d_{Abs} ,

eine Verminderung entsprechend durch jeweils gegensätzliche Veränderung dieser beiden Parameter. Während der Einfluss von d_{Abs} bei der Dimensionierung des Sprühabsorbers berücksichtigt werden muss und d_{Abs} anschließend fest liegt, wird eine Veränderung von u_g bei Lastwechseln im späteren Betrieb aufgrund des veränderten \dot{V}_{RG} tatsächlich in Erscheinung treten.

Nach Gleichung (7-6) wirkt sich eine Veränderung von u_g direkt auf a_e aus, während K_G nach Gleichung (7-1) von u_g unabhängig ist und somit unverändert bleibt.

In Abbildung 41 ist a_e für den Referenzprozess in Abhängigkeit von u_g dargestellt, wobei u_g für die Berechnung durch entsprechende Veränderung von d_{Abs} variiert wurde, um das Stoffstromverhältnis von Rauchgas zu Absorptionsmittel unverändert zu lassen. Es zeigt sich ein exponentieller Anstieg, der auch durch Grenzfallbetrachtungen plausibel wird. Für $u_g \rightarrow u_{rel}$ muss aufgrund der dann theoretisch unendlich langen Fallzeit t_F der Absorptionsmitteltropfen $a_e \rightarrow \infty$ gelten. Umgekehrt muss für $u_g \rightarrow 0$ gelten $a_e \rightarrow 0$, da dieser Fall nur durch $u_l \rightarrow 0$ oder durch $d_{Abs} \rightarrow \infty$ begründet sein kann.

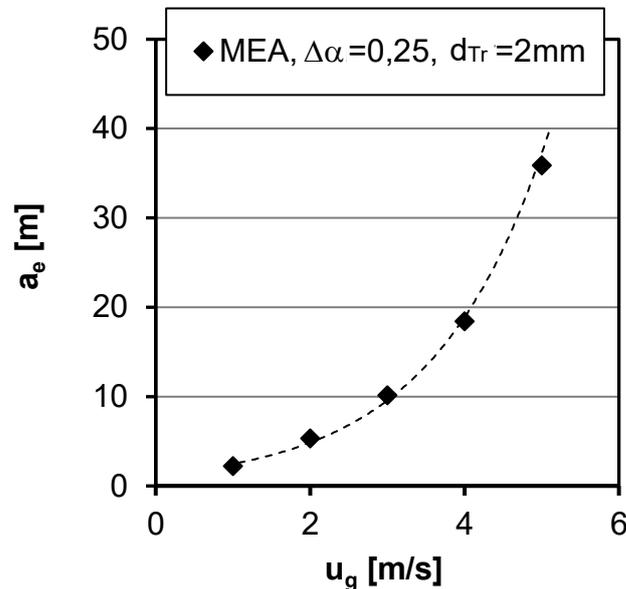


Abbildung 41: Veränderung von a_e mit u_g (hier aufgrund verändertem d_{Abs})

7.2.5 Einfluss von u_l auf a_e

Eine Erhöhung von u_l kann ohne gleichzeitige Veränderung von u_g nach Gleichung (7-7) begründet sein durch

- Erhöhung von y_{RG}
- Verminderung von y_{aus}
- Verminderung von $\Delta\alpha$
- Verminderung von $c_{Amin,0}$.

Eine Verminderung von u_l folgt aus der jeweils umgekehrten Veränderung dieser Parameter. Betrachtet man u_l als unabhängige Variable, hat eine Veränderung nur Auswirkung auf a_e nach Gleichung (7-6), nicht jedoch auf K_G nach Gleichung (7-1).

Nach Gleichung (7-6) ist a_e direkt proportional zu u_l . Da sich u_l aus der CO_2 -Stoffmengenbilanz des Absorbers nach Gleichung (7-7) ergibt, ist a_e bezüglich der oben genannten Einflussgrößen damit proportional zu $(y_{RG} - y_{aus} \frac{(1-y_{RG})}{(1-y_{aus})})$ sowie zu $\Delta\alpha^{-1}$ und $c_{Amin,0}^{-1}$.

Dieses Verhalten ist in Abbildung 42 erkennbar, wo die relative Veränderung von a_e aufgrund einer relativen Veränderung des CO₂-Gehalts der Gasphase ($y_{RG} - y_{aus} \frac{(1-y_{RG})}{(1-y_{aus})}$) sowie der Beladungsdifferenz $\Delta\alpha$ und der Aminkonzentration $c_{Amin,0}$ ausgehend vom Referenzfall dargestellt ist.

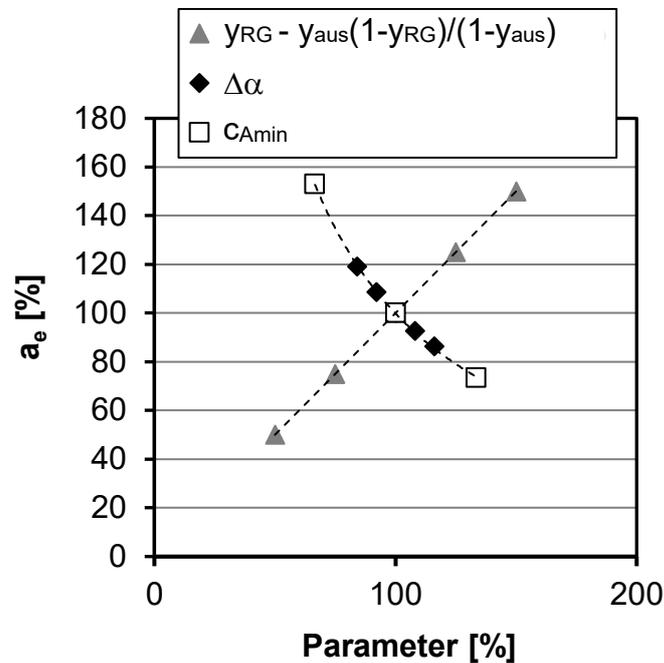


Abbildung 42: Veränderung von a_e mit $(y_{RG} - y_{CO_2,aus} \frac{(1-y_{RG})}{(1-y_{aus})})$, $\Delta\alpha$ und $c_{Amin,0}$

Mit einer Veränderung der Einflussgrößen $\Delta\alpha$ und $c_{Amin,0}$ ist jedoch nicht nur eine Veränderung von u_l verbunden, sondern, wie die Messdaten in Kapitel 5 zeigen, auch eine Veränderung von r_{Abs} . Damit folgt für diese beiden Einflussgrößen ein entsprechender Einfluss auf K_G , der im folgenden Abschnitt aufgezeigt wird.

7.2.6 Einfluss von $\Delta\alpha$ und $c_{Amin,0}$ auf K_G

In Abbildung 43 ist der Verlauf von K_G über der Höhenposition im Absorber für verschiedene Werte von $\Delta\alpha$ dargestellt. Wie in Abschnitt 6.2.2 gezeigt wurde, verändert sich das Profil von r_{Abs} über der Absorberhöhe für unterschiedliche $\Delta\alpha$ dahingehend, dass für kleinere $\Delta\alpha$

- aufgrund des geringeren erforderlichen Beladungszuwachses eine geringere Absorberhöhe erforderlich ist
- aufgrund der geringeren α_{rich} im Sumpfbereich des Absorbers höhere Werte von r_{Abs} erreicht werden
- die im Sumpfbereich zunächst höhere r_{Abs} mit zunehmender Höhe aufgrund des schneller sinkenden CO₂-Partialdrucks schneller abnimmt.

Für den Verlauf von K_G zeigen sich infolgedessen im Sumpfbereich für kleinere $\Delta\alpha$ ebenfalls höhere Werte. Aufgrund der Normierung auf das Partialdruckgefälle ($p_{CO_2} - p_{CO_2}^{GG}$) kommt es im Unterschied zu r_{Abs} jedoch nicht zu einer Abnahme von K_G mit zunehmender Höhe, sondern

im Gegenteil zu einem Anstieg, der für kleinere $\Delta\alpha$ schneller erfolgt. Grund für diesen schnelleren Anstieg ist die schnellere Abnahme der Beladung hin zu α_{lean} am Kopf des Absorbers.

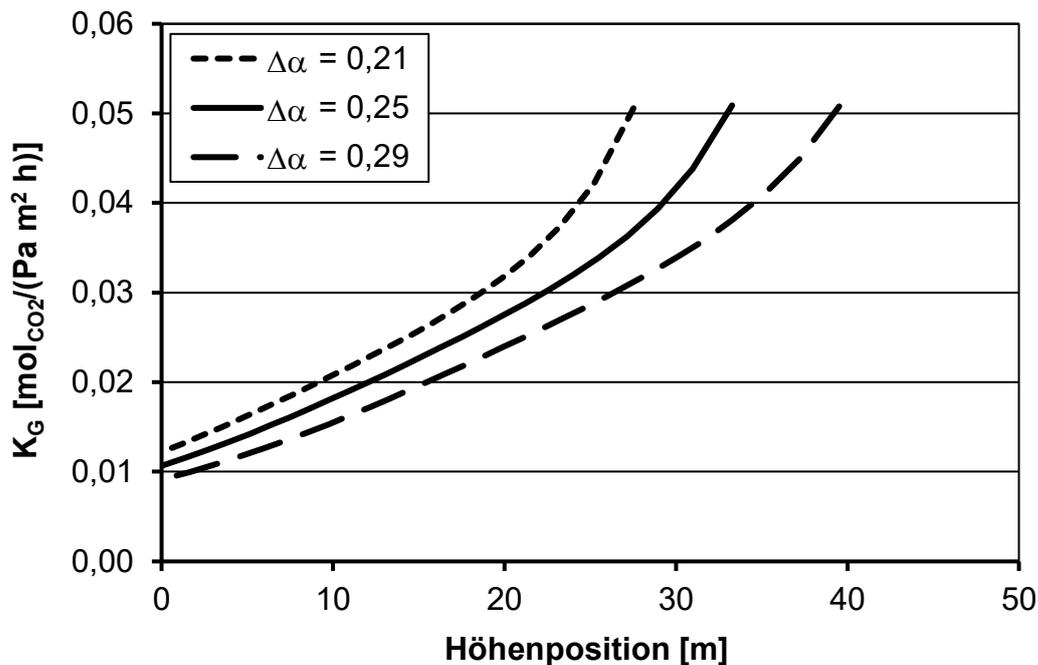


Abbildung 43: Verlauf von K_G über der Höhenposition im Absorber für verschiedene $\Delta\alpha$, $d_{Tr} = 2,0 \text{ mm}$

Abbildung 44 zeigt den Verlauf von K_G über der Absorberhöhe für verschiedene Werte von $c_{Amin,0}$. Die ermittelten Messdaten in Abschnitt 5.2.2 zeigen, dass die Geschwindigkeit des Beladungszuwachses für kleinere $c_{Amin,0}$ höher ist, wobei der Unterschied zwischen $c_{Amin,0} = 3,27 \text{ mol/l}$ (MEA20%) und $4,91 \text{ mol/l}$ (MEA30%) relativ gering ist, während für $6,55 \text{ mol/l}$ (MEA40%) deutlich kleinere r_{Abs} vorliegen. Wie in Abschnitt 6.2.3 gezeigt wurde, folgt damit für $c_{Amin,0} = 6,55 \text{ mol/l}$ eine deutlich größere erforderliche Absorberhöhe als für die geringeren Konzentrationen.

Im Unterschied zu r_{Abs} ist K_G nicht auf die Aminkonzentration bezogen, sondern stellt ein absolutes Maß für den auf die Phasengrenzfläche bezogenen Stoffstrom von CO_2 dar. Wie Abbildung 44 zeigt, stellt die mittlere Konzentration von $c_{Amin,0} = 4,91 \text{ mol/l}$ diesbezüglich ein Optimum dar.

Während für die geringere Konzentration vermutlich aufgrund der verminderten Verfügbarkeit der reaktiven Komponente zur Beschleunigung des Stoffübergangs über der gesamten Absorberhöhe geringere Werte von K_G vorliegen, liegen diese für die erhöhte Konzentration noch niedriger.

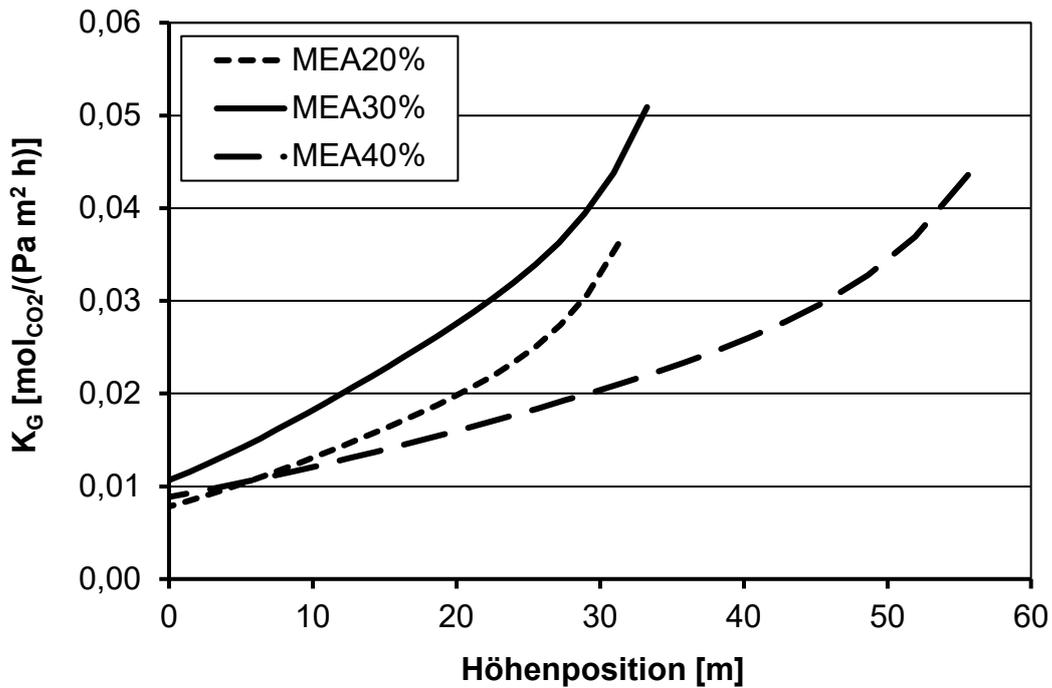


Abbildung 44: Verlauf von K_G über der Höhenposition im Absorber für verschiedene $c_{Amin,0}$, $d_{Tr} = 2,0$ mm

Als Ursache für diese Verminderung kommen verschiedene Effekte in Betracht, wie die veränderten physikalischen Stoffeigenschaften, Sättigungseffekte an der Phasengrenzfläche oder auch eine stärkere Erwärmung an der Tropfenoberfläche aufgrund der Reaktionsenthalpie. Wie in Abschnitt 5.2.3 bereits diskutiert wurde, stehen diese jedoch zumindest in ihrer quantitativen Ausprägung nicht in Einklang mit dem Verhalten, das aufgrund einer theoretischen Betrachtung des Stoffübergangs zu erwarten wäre.

7.3 Gegenüberstellung zu Literaturdaten

In der Literatur sind bislang nur sehr wenige Untersuchungen der Absorptionskinetik von CO_2 in einem Sprühwäscheprozess mit aminbasierten Absorptionsmitteln zu finden. Die neueste Veröffentlichung stellt die Dissertation von S. Zimmermann [21] dar, in der sie die Ergebnisse ihrer experimentellen Untersuchungen den Daten aus den beiden älteren Untersuchungen von J. Kuntz [20] und Y. Tamahankar [22] gegenüberstellt. In weiteren Veröffentlichungen fehlen wesentliche Angaben zum Versuchsaufbau und zu den Prozessparametern [23] oder es kommen andere Absorptionsmittel zum Einsatz, so dass diese keine sinnvolle Referenz darstellen [86], [87].

Wie in Abschnitt 7.3.1 diskutiert wird, weisen die in den bisher veröffentlichten Untersuchungen eingesetzten Versuchsaufbauten und Prozessparameter jedoch Besonderheiten auf, die einer Übertragung der Ergebnisse auf großtechnische Anlagen entgegenstehen. Darüber hinaus erschweren gravierende Unterschiede zwischen den eingesetzten Versuchsaufbauten und unterschiedliche Betriebspunkte einen direkten Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeiten

untereinander. Erschwerend kommen teilweise fehlende Daten hinzu, beispielsweise sind in der Veröffentlichung von J. Kuntz keine Angaben zu den Tropfengrößen enthalten.

Aus diesen Gründen erfolgt in Abschnitt 7.3.2 nur eine punktuelle zahlenmäßige Gegenüberstellung der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zu denen der drei genannten Arbeiten. Dazu werden für einzelne Betriebspunkte die Werte für $K_G a_e$ aus den experimentellen Ergebnissen der vorliegenden Arbeit berechnet und mit den Zahlenwerten verglichen, die in den drei Arbeiten ermittelt wurden. Zusätzlich wird der Einfluss einzelner Prozessparameter diskutiert, die in den vorangegangenen Kapiteln dieser Arbeit untersucht und in den Versuchsreihen der drei genannten Arbeiten variiert wurden.

7.3.1 Grundsätzliche Einordnung

Gemeinsam ist den drei genannten Arbeiten der Einsatz des Absorptionsmittels Monoethanolamin und die prinzipielle Vorgehensweise zur Ermittlung von $K_G a_e$. Es wurde jeweils in einem Sprühwäscher im Labor- oder Technikumsmaßstab der Gesamtstoffstrom von absorbiertem CO_2 durch Messung der Veränderung des CO_2 -Gehalts in der Gas- oder der Flüssigphase in Abhängigkeit verschiedener Prozessparameter experimentell ermittelt. Die Ergebnisse wurden in Form von $K_G a_e$ -Werten dargestellt, aus denen J. Kuntz und S. Zimmermann dann auch Werte für die spezifische Phasengrenzfläche a_e ableiteten. Dazu wurde K_G unabhängig von den Messdaten anhand ähnlicher Stoffübergangsmodelle und Literaturdaten berechnet, wie sie in dieser Arbeit in Kapitel 3 zusammengestellt wurden. Es folgt a_e als Quotient aus den Messdaten $K_G a_e$ und dem berechneten K_G . Die Vorgehensweise ist damit gegensätzlich zum Vorgehen in der vorliegenden Arbeit, wo K_G direkt aus Messdaten ermittelt und a_e für idealisierte fluiddynamische Bedingungen im Absorber berechnet wird, um damit eine Vorhersage des Gesamtstoffübergangs im Absorber zu treffen.

Eine Übersicht der Versuchsbedingungen, die in den drei genannten Untersuchungen zur Anwendung kamen, ist in Tabelle 14 aufgeführt. Dabei wird zunächst deutlich, dass sämtliche Versuchsaufbauten mit Gasgeschwindigkeiten arbeiten, die gegenüber einer möglichen großtechnischen Anwendung mindestens eine Zehnerpotenz kleiner sind. Für eine großtechnische Anwendung müsste u_G im Bereich von mindestens 2 bis 4 m/s liegen, um den Durchmesser des Absorbers auf ein noch wirtschaftlich realisierbares Maß zu beschränken. Darüber hinaus ist bei so geringen $u_G \ll 1$ m/s, wie sie in den Versuchsanlagen vorliegen, nicht mehr von einer gleichmäßigen Verteilung der aufwärts gerichteten Strömungsgeschwindigkeit über den Querschnitt des Absorbers auszugehen. Vielmehr ist zu erwarten, dass lokal erheblich höhere Strömungsgeschwindigkeiten vorliegen, während insbesondere in den Randbereichen Toträume ohne nennenswerte Strömungsgeschwindigkeit auftreten können. Sogar eine Rückvermischung des Gasstroms aufgrund temperaturinduzierter Strömungswalzen, beispielsweise infolge einseitiger Sonneneinstrahlung auf den Absorber, wäre wahrscheinlich.

Realistische Werte von u_l liegen für einen großtechnischen Prozess im Bereich von etwa 0,01 bis 0,015 m/s, für MEA30% mit $\Delta\alpha = 0,25$ und $u_g = 3$ m/s beispielsweise bei rund 0,013 m/s. Die in den genannten Untersuchungen angewandten Werte von u_l liegen analog zu den sehr geringen u_g um mehrere Größenordnungen darunter im Bereich von nur 0,0004 bis 0,00199 m/s.

Tabelle 14: Übersicht Referenzdaten Sprühwäscheprozess zur CO₂-Abscheidung mit dem Absorptionsmittel Monoethanolamin

	Quelle		
	J. Kuntz [20]	Y. Tamahankar [22]	S. Zimmermann [21]
Versuchsanlage			
Absorber d_i	0,1 m	0,2 m	0,37 m
Absorber H	0,55 m	3,0 m	3 x 5 m
Sprayerzeugung	Vollkegeldüse 90°	Vollkegeldüse 60°	bis zu 17 Hohl- oder Vollkegeldüsen
Prozessparameter			
u_g [m/s]	bis 0,21	0,17	0,17 bis 0,37
u_l [10^{-4} m/s]	4,24 bis 28,65	4,03 bis 6,05	8,22 bis 19,94
d_{32} [mm]	keine Angabe	0,17	0,48
T [°C]	25	30	40
p_{CO_2} [kPa]	bis 15	bis 15	bis 15
c_{MEA} [mol/m ³]	3,0; 5,0; 7,0	4,91; 6,55	4,91
α [mol/mol]	0 bis 0,45	0 bis 0,45	0 bis 0,45
Anteil Wandfilm [%]	0	keine Angabe	60 bis 80

Den gravierendsten Unterschied zwischen den drei genannten Untersuchungen stellen die Dimensionen des Absorbers und der Umgang mit dem Wandfilmanteil dar. Als Wandfilmanteil wird der Anteil des Absorptionsmittelstroms bezeichnet, der nicht in Tropfenform bis zum Sumpf des Absorbers herabfällt, sondern unterwegs auf die Innenwand des Absorbers auftrifft, wo er anhaftet und als mehr oder weniger geschlossener Film mit stark verminderter spezifischer Oberfläche hinabrinnt.

J. Kuntz [20] arbeitet mit dem kleinsten Absorber mit nur 0,1 m Innendurchmesser und einer Höhe von nur 0,55 m. Laut Beschreibung des Versuchsaufbaus wird auch diese Höhe nicht voll ausgenutzt, sondern die Düse wird in axialer Richtung so im Absorber positioniert, dass kein Absorptionsmittel auf die Innenwand auftrifft. Bei der eingesetzten Vollkegeldüse mit einem Sprühwinkel von 90° und dem Innendurchmesser von nur 0,1 m würde das allerdings bedeuten, dass die Düse nur wenige Zentimeter über dem Sumpf des Absorbers positioniert sein kann. Dies würde weiter bedeuten, dass die Spraytropfen nur Bruchteile einer Sekunde als solche mit dem Gasstrom in Kontakt sind, während die Kontaktzeit nach dem Auftreffen im Sumpf bis zum Ableiten in den Auffangbehälter vermutlich um ein Vielfaches länger ist. Der Bezug des beobachteten Stoffstroms von absorbiertem CO_2 auf das Absorbervolumen zur Ermittlung von $K_G a_e$ erscheint damit trotz des fehlenden Wandfilms ebenso zweifelhaft wie die weitere Ableitung der auf das Absorbervolumen bezogenen spezifischen Stoffaustauschfläche a_e aus diesen Daten.

Im Gegensatz zu J. Kuntz arbeiten Y. Tamahankar und S. Zimmermann mit wesentlich größeren und insbesondere deutlich höheren Absorbern. Während der Absorber von Y. Tamahankar einen Innendurchmesser von 0,2 m und eine Höhe von rund 3 m aufweist, arbeitet S. Zimmermann mit drei in Reihe geschalteten Absorbern von je 0,37 m Innendurchmesser und 5 m Höhe. Eine gezielte Untersuchung des Wandfilmanteils von S. Zimmermann zeigt, dass dieser in ihren Versuchen je nach Prozessparametern im Bereich von 60 bis 80 Prozent liegt. Bei Y. Tamahankar fehlt eine entsprechende Angabe, in Anbetracht der geometrischen Verhältnisse des Absorbers und des Sprühwinkels der Düse müsste der Anteil des Wandfilms dort jedoch rechnerisch bei nahezu 100 % liegen. Von dem Sprühkegel mit 60° Öffnungswinkel dürfte nur der Volumenanteil eines hypothetischen inneren Kegels mit ca. 4° Öffnungswinkel den Sumpf erreichen, ohne zuvor auf die Innenwand aufzutreffen. Bei den ermittelten Werten $K_G a_e$ und a_e beider Untersuchungen handelt es sich damit keinesfalls um charakteristische Werte für den reinen Sprühnebel in einem Absorber, sondern um anlagenspezifische Kenngrößen, die wesentlich durch Besonderheiten wie den Wandfilm und mutmaßlich nicht gleichmäßig ausgebildete Strömungsprofile bestimmt werden. Aufgrund der erheblich verminderten spezifischen Oberfläche des Wandfilms gegenüber den Spraytropfen ist davon auszugehen, dass $K_G a_e$ und a_e im Vergleich zum reinen Sprühnebel um ein Vielfaches unterschätzt werden. Die ermittelten Kennwerte $K_G a_e$ und a_e lassen sich damit kaum auf großtechnische Prozesse mit einem um Größenordnungen größeren Durchmesser des Absorbers übertragen, wo der Wandfilmanteil eine vergleichsweise untergeordnete Rolle spielt.

Einen weiteren gravierenden Unterschied stellen die unterschiedlichen Tropfengrößen in den Experimenten dar. Während S. Zimmermann mit einer bereits sehr geringen mittleren Tropfengröße von $d_{32} = 0,48$ mm arbeitet, ist diese bei Y. Tamahankar mit $d_{32} = 0,17$ mm noch erheblich geringer. Bei J. Kuntz fehlen Angaben zur Tropfengröße ganz, anhand der Versuchsergebnisse ist jedoch davon auszugehen, dass bei ihm nochmals geringere Tropfengrößen vorlagen.

Der direkte Vergleich der Ergebnisse der drei genannten Untersuchungen wird des Weiteren dadurch erschwert, dass keine übereinstimmenden Betriebspunkte gefahren wurden. Es unterscheiden sich nicht nur die Temperaturen, die bei J. Kuntz bei 25°C, bei Y. Tamahankar bei 30°C und bei S. Zimmermann bei 40°C lagen, und die Tropfengröße, sondern auch die Festlegung der Betriebspunkte hinsichtlich u_l und u_g .

7.3.2 Vergleich der Ergebnisse

Die Arbeit von S. Zimmermann [21] enthält eine Gegenüberstellung von in einer eigenen Versuchsreihe mit unterschiedlich beladenem Absorptionsmittel MEA30% ermittelten $K_G a_e$ -Werten zu solchen von Y. Tamahankar, die für zumindest ähnliche Prozessparameter ermittelt wurden. Weitere Ergebnisse einer ähnlichen Versuchsreihe finden sich bei J. Kuntz [20]. In Tabelle 15 sind die Prozessparameter und Ergebnisse dieser drei Versuchsreihen nebeneinander aufgeführt.

Bei allen drei Versuchsreihen kamen vergleichbare Aminkonzentrationen von $c_{MEA} = 4,91$ bzw. 5 mol/m^3 zum Einsatz, der CO_2 -Partialdruck lag jeweils bei 15 kPa. Kleinere Unterschiede liegen vor bei u_g und u_l , die im Bereich von $u_g = 0,11 \text{ m/s}$ (J. Kuntz) bis $0,3 \text{ m/s}$ (S. Zimmermann) und $u_l = 5,23 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ (J. Kuntz) bis $6,05 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ (Y. Tamahankar) lagen. Von erheblich größerem Einfluss sind die Unterschiede in den Tropfengrößen, die bei Y. Tamahankar mit $d_{32} = 0,17 \text{ mm}$ gegenüber $0,48 \text{ mm}$ bei S. Zimmermann eine um den Faktor 2,8 vergrößerte spezifische Oberfläche des Absorptionsmittels zur Folge haben.

Die drei hier betrachteten Vorbeladungen betragen etwa $\alpha = 0,15$, $0,25$ und $0,35 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{Amin}}$, die Abweichung hiervon in den Daten von S. Zimmermann ist als vernachlässigbar zu betrachten. Für diese Betriebspunkte sind in Tabelle 15 zunächst die Ergebnisse aus den jeweiligen Untersuchungen in Form der dort ermittelten $K_G a_e$ aufgeführt. Darunter sind mittels der in Abschnitt 7.1 beschriebenen Methodik rechnerisch ermittelte Werte $K_G a_e$ aufgeführt, die für diese Betriebspunkte anhand der experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit berechnet wurden.

Der Vergleich der in den drei Untersuchungen ermittelten $K_G a_e$ untereinander zeigt, dass die Werte von Y. Tamahankar das bis zu 2,5-fache gegenüber denen von S. Zimmermann betragen. Dieser Unterschied lässt sich durch die unterschiedliche Tropfengröße erklären, die aufgrund der veränderten spezifischen Oberfläche eine Veränderung von $K_G a_e$ in etwa diesem Umfang erwarten lässt.

Die unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Tropfengröße sehr gute Übereinstimmung der Messdaten aus diesen beiden Untersuchungen lässt vermuten, dass sich dort trotz der unterschiedlichen Absorberdimensionen jeweils ähnliche Wandfilmanteile einstellen. Die Werte von J. Kuntz liegen dagegen um bis zum Faktor 30 über denen der anderen Untersuchungen. Dieser enorme Unterschied ist zu einem wesentlichen Teil auf den fehlenden Wandfilmanteil zurückzuführen, der die spezifische Oberfläche in den anderen

Untersuchungen dramatisch reduziert. Hinzu kommt vermutlich eine gegenüber Y. Tamahankar nochmals deutlich verminderte Tropfengröße und ein möglicher Einfluss durch Absorption im Sumpf des Absorbers, der aufgrund der kurzen Verweilzeit des Sprays im Aufbau von J. Kuntz vermutlich nicht vernachlässigt werden kann.

Tabelle 15: Gegenüberstellung von $K_G a_e$ aus Untersuchungen von S. Zimmermann, Y. Tamahankar und J. Kuntz zu auf Basis von Ergebnissen der vorliegenden Arbeit berechneten Werten

	Quelle		
	J. Kuntz [20]	Y. Tamahankar [21]	S. Zimmermann [21]
Prozessparameter			
c_{MEA} [mol/m ³]	5,0	4,91	4,91
p_{CO_2} [kPa]	15	15	15
u_g [m/s]	0,11	0,17	0,30
u_l [10 ⁻⁴ m/s]	5,23	6,05	14,83
d_{32} [mm]	keine Angabe	0,17	0,48
α [mol/mol]	0,15 / 0,25 / 0,35	0,15 / 0,25 / 0,35	0,14 / 0,25 / 0,34
Ergebnisse Quellen			
$K_G a_e$ [10 ⁻² mol/(m ³ Pa h)]	55 / 45 / 30	7 / 5 / 2	3,5 / 2 / 0,8
Berechnung auf Basis der experimentellen Ergebnisse und Methodik aus dieser Arbeit			
$K_G a_e$ [10 ⁻² mol/(m ³ Pa h)]	- / - / -	31,9 / 27,2 / 20,5	16,8 / 14,1 / 11,0
d_{32} [mm]	~ 0,1	-	-

Im Vergleich mit den anhand der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit berechneten Werten liegen die $K_G a_e$ -Werte aus den Untersuchungen von S. Zimmermann und Y. Tamahankar etwa um den Faktor 5 bis 10 zu niedrig. Dieser Befund dürfte in erster Linie durch den Wandfilmanteil in den beiden Untersuchungen zu erklären sein, der dazu rechnerisch 80 bis 90 % betragen müsste. Von S. Zimmermann ist ein Wandfilmanteil von maximal 80 % ermittelt worden, allerdings könnte die spezifische Oberfläche in den Versuchen beispielsweise aufgrund von Tropfenkoaleszenz weiter vermindert sein und so die verbleibende Diskrepanz erklären.

Für die Experimente von J. Kuntz ist aufgrund der fehlenden Angabe der Tropfengröße keine rechnerische Ermittlung von $K_G a_e$ möglich. Stattdessen kann auf umgekehrtem Wege berechnet werden, bei welcher Tropfengröße die von J. Kuntz ermittelten Werte von $K_G a_e$ zu

erwarten wären. Diese Berechnung erfolgt unter der Annahme, dass tatsächlich kein Wandfilm vorliegt und unter Vernachlässigung eines etwaigen Einflusses durch Randeffekte wie die mögliche Absorption im Sumpf und legt insofern einen idealisierten Versuchsaufbau zugrunde. Der auf diese Weise berechnete Tropfendurchmesser liegt bei nur etwa $d_{Tr} = 0,1$ mm. Die spezifische Oberfläche des Absorptionsmittels läge damit nochmals um Faktor 1,7 höher als bei Y. Tamahankar.

Die Versuchsreihen der drei Autoren umfassen Parameterstudien, die den Einfluss einzelner Prozessparameter auf $K_G a_e$ zeigen. Insbesondere von J. Kuntz wurden systematische Variationen von α , p_{CO_2} , u_g und u_l durchgeführt, so dass deren Einfluss beurteilt werden kann und ein Vergleich mit den Ergebnissen aus Abschnitt 7.2 möglich ist.

Einfluss von α und p_{CO_2}

Alle drei Arbeiten bestätigen den offensichtlichen Befund, dass $K_G a_e$ mit der Beladung α abnimmt. Die Arbeit von J. Kuntz bestätigt auch, dass dies mit steigender Beladung zunehmend schneller geschieht.

Die Arbeit von J. Kuntz bestätigt außerdem den Befund aus Abschnitt 7.2.2, dass $K_G a_e$ auch von p_{CO_2} abhängig ist und mit steigendem Partialdruck abnimmt. Auch wird hier ebenfalls ersichtlich, dass die Verminderung für höhere Beladungen des Absorptionsmittels weniger stark in Erscheinung tritt. Eine physikalische Begründung für die Abnahme $K_G a_e$ mit steigendem p_{CO_2} wird von J. Kuntz nicht geliefert.

Als vermutete Ursache für die geringere Ausprägung dieser Verminderung bei höherer Vorbeladung wird die in diesem Fall ohnehin geringere Verfügbarkeit reaktiver Aminmoleküle und eine erschwerte Diffusion in der Flüssigphase genannt. Diese Vermutung impliziert die in Abschnitt 7.2.2 getroffene Annahme, dass es bei höherem p_{CO_2} zu einer stärkeren Sättigung innerhalb der flüssigseitigen Grenzschicht kommt, aufgrund der eine weitere Erhöhung von p_{CO_2} nur mit einem unterproportionalen Anstieg des Stoffübergangs verbunden ist.

Mit der Bestätigung der Partialdruckabhängigkeit von $K_G a_e$ stellt sich die Frage, ob $K_G a_e$ eine sinnvolle Größe zur Charakterisierung des Stoffübergangs in Sprühwäschern ist. Die tatsächliche Abweichung vom nach der Definition von $K_G a_e$ linearen Zusammenhang zwischen dem Stoffübergang und dem treibenden Partialdruckgefälle bleibt damit unberücksichtigt. Gerade für den Abscheideprozess von CO_2 aus Rauchgasen fällt diese Abweichung deutlich ins Gewicht, da p_{CO_2} im Höhenverlauf des Absorbers von bis zu 15 kPa auf etwa 2 kPa erheblich vermindert wird.

Einfluss von u_g

Zum Einfluss der Gasgeschwindigkeit sind bei S. Zimmermann und J. Kuntz widersprüchliche Ergebnisse zu finden, die beide ebenfalls in Widerspruch zu den Ergebnissen aus Abschnitt 7.2.4 stehen.

Die Messdaten von J. Kuntz zeigen einen Anstieg von $K_G a_e$ bis zu einer Gasgeschwindigkeit von etwa $u_g = 0,08$ m/s, danach bleibt $K_G a_e$ bis zur untersuchten Maximalgeschwindigkeit von $u_g = 0,21$ m/s konstant. Der Anstieg bis 0,08 m/s wird damit begründet, dass der Stoffübergang bis zu diesem Punkt gasseitig limitiert wird, während er danach flüssigkeitsseitig limitiert wird. Abgesehen davon, dass so geringe Gasgeschwindigkeiten für eine großtechnische Anwendung keinerlei Relevanz besitzen, ist kritisch zu hinterfragen, ob dieser Befund nicht eher durch eine unterhalb 0,08 m/s ungleichmäßige Strömungsverteilung begründet sein kann. Es ist zu erwarten, dass der geringe Gasstrom nicht gleichmäßig über die Fläche verteilt, sondern lokal mit erhöhter Geschwindigkeit aufsteigt. Dies hätte zur Folge, dass nicht alle Tropfen mit dem aufwärts strömenden Gas in Kontakt kommen und damit ebenfalls geringere Werte $K_G a_e$ ermittelt werden.

Der konstante Verlauf von $K_G a_e$ zwischen $u_g = 0,08$ und 0,21 m/s widerspricht prinzipiell den Betrachtungen in Abschnitt 7.2.4, die zeigen, dass a_e mit steigender u_g zunehmen muss. Allerdings gelten die Betrachtungen in Abschnitt 7.2.4 nur unter der Annahme, dass die Tropfen mit der konstanten Geschwindigkeit u_F fallen, die sich im stationären Zustand als Differenz aus der Relativgeschwindigkeit u_{rel} und der aufwärts gerichteten Gasströmung u_g ergibt. Für den Versuchsaufbau von J. Kuntz ist davon auszugehen, dass die Tröpfchen mit einer deutlich höheren Geschwindigkeit aus der Düse austreten, die aufgrund der geringen Höhe des Absorbers in den Versuchen praktisch unabhängig von der ohnehin minimalen Geschwindigkeit der Gasströmung ist.

Die Ergebnisse von S. Zimmermann zeigen im untersuchten Bereich von $u_g = 0,2$ und 0,3 m/s sogar eine Abnahme von $K_G a_e$ mit zunehmender Gasgeschwindigkeit. Eine Begründung für dieses Verhalten wird in der Arbeit nicht geliefert. Als mögliche Ursache käme beispielsweise ein mit höherer Gasgeschwindigkeit erhöhter Wandfilmanteil in Betracht.

Einfluss von u_l

Sämtliche Untersuchungen bestätigen grundsätzlich den Anstieg von $K_G a_e$ mit steigendem u_l . In Übereinstimmung mit den Betrachtungen in Abschnitt 7.2.5 wird dies im Wesentlichen mit der, aufgrund der steigenden Tropfenanzahl, vergrößerten spezifischen Oberfläche a_e begründet. J. Kuntz weist außerdem darauf hin, dass mit steigendem Durchfluss durch die eingesetzte Zerstäubungsdüse feinere Tropfen erzeugt werden, was ebenfalls zu einer Erhöhung von a_e beiträgt.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Seit dem Inkrafttreten des europäischen Klimagesetzes im Juli 2021 ist das Ziel einer Reduktion der anthropogenen Treibhausgasemissionen auf den Nettowert Null bis 2050 gesetzlich verankert. Bis zum Jahr 2030 soll bereits eine Reduktion um 55% gegenüber dem Jahr 1990 erreicht werden. Zur Erreichung dieser Ziele ist neben Entwicklungen hin zu geringerem Energiebedarf und dem Ausbau erneuerbarer Energien der Einsatz von Technologien zur Rückhaltung des bei Verbrennungsprozessen entstehenden CO₂ unumgänglich. Fossil befeuerte Kraftwerke zählen neben Zementwerken zu den größten Punktquellen anthropogener CO₂-Emissionen, was die Anwendung solcher Maßnahmen hier besonders wirksam macht.

Voraussetzung für eine flächendeckende Anwendung von CCUS-Technologien in Kraftwerken ist neben einer ausreichenden technologischen Reife sämtlicher Teilprozesse in den Bereichen Abscheidung, Transport und Speicherung vor allem die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses. Für den Aminwäscheprozess, das am weitesten entwickelte Verfahren zur Rückhaltung des CO₂ aus dem Verbrennungsprozess, kann der Einsatz eines Sprühwäschers einen wesentlichen Beitrag dazu leisten. Der Einsatz eines Sprühwäschers für den Absorptionsprozess anstelle der üblichen Ausführung des Absorbers als Packungskolonne verspricht neben geringeren Investitionskosten und aufgrund des minimalen Druckverlusts geringeren Betriebskosten weitere Vorteile wie eine höhere Lastwechselflexibilität und die Möglichkeit, auch feststoffhaltige Absorptionsmittel einzusetzen.

Einzelne Studien an Sprühwäschern im Labor- und Technikumsmaßstab konnten bereits zeigen, dass eine effiziente Absorption von CO₂ durch wässrige Aminlösungen in einem Sprühwäscher prinzipiell möglich ist. Diese Ergebnisse stellen aufgrund der experimentellen Gegebenheiten jedoch anlagenspezifische Kenngrößen dar, die sich kaum auf eine großtechnische Anwendung übertragen lassen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist deshalb die experimentelle Ermittlung von Daten zum Stoffübergang an fallenden Spraytropfen, die zumindest eine überschlägige Dimensionierung eines großtechnischen Sprühwäscheprozesses zur Abscheidung von CO₂ aus dem Rauchgas von Kohlekraftwerken erlauben. Darüber hinaus soll auf diese Weise der Einfluss der wichtigsten Prozessparameter auf den Absorptionsprozess und die erforderliche Bauhöhe des Sprühwäschers untersucht werden.

Dazu findet zunächst eine theoretische Vorbetrachtung des Stoffübergangs am fallenden Absorptionsmitteltropfen sowie eine Parameterstudie zum Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Absorptionsgeschwindigkeit statt. Die Ergebnisse zeigen bereits die herausragende Bedeutung der Tropfengröße für die Effizienz des Absorptionsprozesses. Kleine Tropfen nehmen aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche viel schneller CO₂ auf, allerdings ist die Tropfengröße nach unten hin dadurch begrenzt, dass zu kleine Tropfen mit der Gasströmung nach oben aus dem Absorber ausgetragen würden. Des Weiteren zeigt sich

die Bedeutung der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion zwischen Aminmolekülen und absorbiertem CO₂, die den Stoffübergang erheblich beschleunigt, bis die Geschwindigkeit der Umsetzung mit zunehmender Sättigung des Absorptionsmittels abnimmt.

Für eine quantitative Ermittlung der tatsächlichen Geschwindigkeit des Stoffübergangs in einem Sprühwäscheprozess folgt eine messtechnische Untersuchung der Absorption von CO₂ in fallende Einzeltröpfchen. Dazu kommt ein eigens entwickelter Versuchsaufbau zum Einsatz, der eine Erfassung des rein im freien Fall erfolgenden Stoffübergangs ohne Randeffekte während der Erzeugung und Sammlung der Tropfen oder durch Wandinteraktionen erlaubt. Mit Hilfe dieses Aufbaus werden Messreihen für verschiedene Absorptionsmittel durchgeführt, in denen durch Variation der Beladung des Absorptionsmittels und des CO₂-Partialdrucks der gesamte für einen großtechnischen Absorptionsprozess relevante Konzentrationsbereich abgedeckt wird. Die Auswahl der betrachteten Absorptionsmittel umfasst dabei verschiedene Amintypen und verschiedene Aminkonzentrationen, wobei als Basis MEA30% dient. Weitere Versuchsreihen werden mit veränderter Prozesstemperatur und insbesondere für verschiedene Tropfengröße durchgeführt.

Die Ergebnisse werden in Form der Absorptionsrate, die definiert ist als die Geschwindigkeit des Beladungsanstiegs im Spraytröpfchen, dargestellt. Für jedes Absorptionsmittel zeigt sich die zu erwartende progressive Abnahme der Absorptionsrate mit steigender Beladung sowie die Abnahme mit sinkendem CO₂-Partialdruck, bis der Stoffübergang bei Vorliegen der Gleichgewichtsbedingungen zum Erliegen kommt. Sehr deutlich zeigen sich die Unterschiede für die verschiedenen Amintypen. Für das sekundäre Amin MAE liegt die Absorptionsrate etwa 30 % bis 50 % höher als für MEA, während für die Mischung von MEA mit dem tertiären Amin MDEA rund 20 % geringere Werte erreicht werden. Etwas weniger klar ist das Bild bezüglich der Aminkonzentration, hier zeigen sich für MEA20% nur geringfügig höhere, für MEA40% dagegen um bis 30 % verminderte Absorptionsgeschwindigkeiten. Bei der Betrachtung dieser unterschiedlichen Absorptionsmittel ist jeweils auch die Veränderung der Gleichgewichtsbeladung zu berücksichtigen, die dazu führen kann, dass der Absorptionsprozess vorzugsweise im Bereich etwas höherer oder niedrigerer Beladungen stattfinden sollte.

Für eine von 40°C auf 60°C erhöhte Prozesstemperatur zeigt sich im Bereich geringer Beladungen eine deutlich erhöhte Absorptionsrate, die jedoch mit zunehmender Beladung aufgrund der verminderten Gleichgewichtsbeladung auch deutlich schneller abnimmt. Die Messreihen für drei unterschiedliche Tropfengrößen zeigen, dass die Absorptionsrate proportional zur spezifischen Oberfläche und damit proportional zu $1/d_{Tr}$ ist. Der Nachweis dieses Zusammenhangs ermöglicht eine Extrapolation der Absorptionsrate für Tropfengrößen außerhalb der Bandbreite von 3,2 bis 4,6 mm Durchmesser, die in der Versuchsanlage erzeugt werden können und erlaubt damit insbesondere die Dimensionierung eines Sprühwäscheprozesses unter Annahme kleinerer Spraytröpfchen.

Auf Basis der Messdaten für die Absorptionsgeschwindigkeit wird schließlich die erforderliche Höhe des Sprühwäschers in einem idealisierten Absorptionsprozess berechnet. Für die Berechnung wird beispielhaft die Abscheidung von 90 % des CO₂ aus einem Rauchgasstrom mit einem Rohgasgehalt von 15 Volumen-% betrachtet, wobei das Rauchgas mit einer Geschwindigkeit von 3 m/s im Absorber aufsteigt. Die Idealisierung des Absorptionsprozesses umfasst insbesondere die Annahme eines monodispersen Sprays, einer konstanten Fallgeschwindigkeit der Spraytropfen, die Abwesenheit von Randeffekten und Tropfeninteraktionen sowie einen isothermen Prozess.

Für das Absorptionsmittel MEA30% und einen vorgegebenen Beladungszuwachs im Absorptionsmittel von 0,2 mol_{CO2}/mol_{Amin} auf 0,45 mol_{CO2}/mol_{Amin} liegt die erforderliche Höhe der Sprühzone für die experimentellen Tropfengrößen mit Durchmessern 3,2 bis 4,6 mm bei 80 bis nahezu 160 m. Bei einem Tropfendurchmesser von 2 mm liegt die erforderliche Höhe bei nur noch rund 33 m und damit in einem technisch und wirtschaftlich praktikablen Bereich. Der enorme Einfluss der Tropfengröße auf die Höhe des Absorbers kommt dadurch zustande, dass nicht nur die Absorptionsrate vom Tropfendurchmesser abhängig ist, sondern auch die Fallgeschwindigkeit und damit die Verweilzeit der Tropfen im Absorber.

Neben der Tropfengröße wirken sich auch die Eigenschaften des Absorptionsmittels und der angestrebte Beladungszuwachs auf die erforderliche Höhe aus. So könnte die Absorberhöhe bei ansonsten gleichen Prozessparametern mit MAE gegenüber MEA um etwa 10 % reduziert werden, während für die Mischung MEA/MDEA unter diesen Bedingungen ein um mehr als 40 % höherer Absorber erforderlich wäre. Für MEA20% und MEA30% ergeben sich entsprechend der gemessenen Absorptionsraten nahezu identische erforderliche Höhen, während für MEA40% ein um etwa 60 % höherer Absorber erforderlich ist. Allerdings hängt die erforderliche Höhe für jedes Absorptionsmittel auch von der Festlegung des Beladungsbereichs ab, wobei für eine großtechnische Anwendung jeweils ein Optimum aus erforderlicher Höhe des Absorbers und Energiebedarf für die Regeneration des Absorptionsmittels gefunden werden muss. Für MEA30% zeigt sich im technisch relevanten Bereich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der angestrebten Beladungsdifferenz und der erforderlichen Absorberhöhe.

Abschließend werden die Messdaten zur Absorptionsgeschwindigkeit unter Annahme des idealisierten Absorptionsprozesses in den zur Charakterisierung von Stoffaustauschkolonnen gebräuchlichen Gesamtstoffübergangskoeffizienten $K_G a_e$ umgerechnet. Diese werden den verfügbaren Literaturdaten gegenübergestellt, die aus den früheren Studien an Sprühwäschern im Labor- und Technikumsmaßstab stammen. Der Vergleich zeigt, dass die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werte von $K_G a_e$ etwa um den Faktor 5 bis 10 höher liegen, als die von S. Zimmermann und Y. Tamahankar in ihren Sprühwäschern ermittelten. Diese Abweichung lässt sich gut durch den hohen Anteil des Wandfilms erklären, der in diesen Versuchsaufbauten vorlag und von S. Zimmermann auf bis zu 80 % quantifiziert worden ist. J. Kuntz erzielt in

einem Versuchsaufbau ohne Wandfilmeinfluss weit höhere Werte von $K_G a_e$, die jedoch aufgrund fehlender Angaben zum Tropfendurchmesser nicht quantitativ bewertet werden können. Gute Übereinstimmung besteht zwischen den vorliegenden Untersuchungen und den in dieser Arbeit ermittelten Daten hinsichtlich des Einflusses der Prozessparameter wie Beladung, CO_2 -Partialdruck oder des Absorptionsmittelmengenstroms auf $K_G a_e$.

Für eine noch genauere Berechnung der erforderlichen Höhe eines Sprühwäschers sollten die nächsten Schritte darin bestehen, auch die Erwärmung des Absorptionsmittels aufgrund der freiwerdenden Reaktionsenthalpie und reale Tropfengrößenverteilungen zu berücksichtigen. Bei der Zerstäubung des Absorptionsmittels wird in der Regel kein monodisperses Spray entstehen, sondern Tropfen unterschiedlicher Größe. Zudem kommt es im Fallen zu Kollisionen von Tropfen, die ebenfalls Auswirkungen auf die Tropfengrößenverteilung haben können. Im Spray liegen damit Tropfen mit unterschiedlicher spezifischer Oberfläche vor, die nicht nur unterschiedlich schnell beladen werden, sondern außerdem unterschiedlich schnell fallen. Aufgrund der gegenseitigen Abhängigkeit von Temperaturprofil und Absorptionsgeschwindigkeit erfordert die Berücksichtigung der Erwärmung eine iterative Berechnung des Höhenprofils aus Gaskonzentration, Absorptionsmittelbeladung, Absorptionsgeschwindigkeit und Temperatur, wobei auch der Wärmeübergang zwischen Gas- und Flüssigphase betrachtet werden muss.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Europäische Kommission, European Green Deal, „European Green Deal,“ [Online]. Available: <https://ec.europa.eu/clima/eu-action/european-green-deal>. [Zugriff am 17 07 2022].
- [2] Die Bundesregierung, Klimaschutzgesetz, [Online]. Available: <https://www.bundesregierung.de/breg-de/themen/klimaschutz/klimaschutzgesetz-2021-1913672>. [Zugriff am 17 07 2022].
- [3] UNFCCC. Conference of the Parties (COP), „Report of the Conference of the Parties on its sixteenth session held in Cancun from 29 Nov. to 10 Dec. 2010,“ 15 03 2011. [Online]. Available: <https://unfccc.int/documents/6527>. [Zugriff am 15 06 2022].
- [4] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), „Summary for Policymakers: Global Warming of 1.5 °C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5 °C,“ 2018. [Online]. Available: <http://ipcc.ch/report/sr15/>. [Zugriff am 15 03 2022].
- [5] International Energy Agency (IEA), „Net Zero by 2050 - A Roadmap for the Global Energy Sector,“ 2021. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>. [Zugriff am 15 03 2022].
- [6] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Special report on carbon dioxide capture and storage, C. U. Press, Hrsg., Intergovernmental Panel of Climate Change, 2005, p. Kapitel 3.
- [7] Umweltbundesamt, Treibhausgasemissionen in Deutschland, [Online]. Available: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/384/bilder/dateien/8_tab_thg-emi-kat_2022.pdf. [Zugriff am 17 07 2022].
- [8] „Global Carbon Atlas,“ [Online]. Available: <http://globalcarbonatlas.org/en/CO2-emissions>. [Zugriff am 17 07 2022].
- [9] „Verteilung der CO₂-Emissionen weltweit nach Sektor bis 2020,“ Statista, [Online]. Available: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167957/umfrage/verteilung-der-co-emissionen-weltweit-nach-bereich/>. [Zugriff am 17 07 2022].
- [10] IEAGHG Technical Report, „Towards Zero Emissions - CCS in Power Plants Using Higher Capture Rates or Biomass,“ March 2019. [Online]. Available:

- <https://www.ieaghg.org/publications/technical-reports/reports-list/9-technical-reports/951-2019-02-towards-zero-emissions>. [Zugriff am 15 03 2022].
- [11] International Energy Agency (IEA), „Energy Technology Perspectives 2020 - Special Report on Carbon Capture Utilisation and Storage: CCUS in clean energy transitions,“ OECD Publishing, Paris, 2020.
- [12] G. Astarita, D. Savage und A. Bisio, *Gas Treating with Chemical Solvents*, John Wiley & Sons, 1983.
- [13] Global CCS Institute, „Technology Readiness and Costs of CCS,“ 2021. [Online]. Available: <https://www.globalccsinstitute.com/resources/publications-reports-research/technology-readiness-and-costs-of-ccs/>. [Zugriff am 15 03 2022].
- [14] P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber und T. Müller, „Worldwide Innovations in the Development of Carbon Capture Technologies and the Utilization of CO₂,“ *Energy & Environmental Science*, Nr. 6, pp. 7281-7305, 2012.
- [15] A. Schäffer, *Wässrige Lösungen von Aminen und Aminmischungen zur energiereduzierten CO₂-Abscheidung aus Kraftwerksrauchgasen*, Stuttgart: Dissertation, Universität Stuttgart, 2013.
- [16] K. Hoff, E. da Silva und I. Kim, „Solvent development in post combustion CO₂ capture - Selection criteria and optimization of solvent performance, cost and environmental impact,“ *Energy Procedia*, Nr. 37, pp. 292-299, 2013.
- [17] A. Kohl und R. Nielsen, *Gas Purification*, 5th Edition Hrsg., Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 1997.
- [18] R. Goedecke, *Fluidverfahrenstechnik. Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis*, Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [19] E. Fernandez, K. Hefferman und L. van der Ham, „Conceptual design of a novel CO₂ capture process based on precipitating amino acid solvents,“ *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013.
- [20] J. Kuntz und A. Aroonwilas, „Performance of spray column for CO₂ capture application,“ *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Nr. 47, pp. 145-153, 2008.

- [21] S. Zimmermann, Untersuchung eines Sprühwäscheverfahrens zur CO₂-Abscheidung aus Rauchgasen kohlebefeuerter Kraftwerke, Dissertation, Universität Stuttgart, Shaker Verlag, 2021.
- [22] Y. Tamahankar, B. W. J. King, T. Cai, K. McCarley, M. Resetaritis und C. Aichele, „Spray absorption of CO₂ into monoethanolamine: Mass transfer coefficients, droptime, and planar surface area,“ *Chemical Engineering Research and Design*, Nr. 104, pp. 376-389, 2015.
- [23] M. Koller, D. Wappel, N. Trofaier und G. Gronald, „Test Results of CO₂ Spray Scrubbing with Monoethanolamin,“ *Energy Procedia*, Nr. 4, pp. 1777-1782, 2011.
- [24] E. Oko, M. Wang und A. Joel, „Current status and future development of solvent-based carbon capture,“ *International Journal of Coal Science & Technology*, Nr. 4, pp. 5-14, 2017.
- [25] R. Notz, CO₂-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen mittels Reaktivabsorption, Dissertation Universität Stuttgart, 2009.
- [26] O. Seyboth, S. Zimmermann, B. Heidel und G. Scheffknecht, „Development of a Spray Scrubbing Process for Post Combustion CO₂ Capture with Amine Based Solvents,“ *Energy Procedia*, Nr. 63, pp. 1667-1677, 2014.
- [27] M. Fishedick, K. Görner und M. Thomeczek, CO₂: Abtrennung, Speicherung, Nutzung, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2015.
- [28] T. Czakiert, J. Krzywanski, A. Zylka und W. Nowak, „Chemical Looping Combustion: A Brief Overview,“ *Energies*, Nr. 15, 1563, 2022.
- [29] Ö. Yilidirim, A. Kiss, N. Hüser, K. Leßmann und E. Kenig, „Reactive absorption in chemical process industry: A review on current activities,“ *Chemical Engineering Journal*, Nr. 213, pp. 371-391, 2013.
- [30] H. Mangalapally, Pilot plant study of post combustion capture of carbon dioxide with aqueous amine solutions, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, 2014.
- [31] T. Li und T. Keener, „A review: Desorption of CO₂ from rich solutions in chemical absorption processes,“ *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Nr. 51, pp. 290-304, 2016.
- [32] G. Rochelle, „Amine Scrubbing for CO₂ Capture,“ *Science*, Nr. 325, pp. 1652-1654, 2009.

- [33] K. Javed, T. Mahmud und E. Purba, „The CO₂ capture performance of a high-intensity vortex spray scrubber,“ *Chemical Engineering Journal*, Nr. 162, pp. 448-456, 2010.
- [34] R. Bottoms, „Process for separating acidic gases“. United States of America Patent US-Patentschrift Nr. 1783901, 1930.
- [35] G. Emig und E. Klemm, Technische Chemie - Einführung in die Chemische Reaktionstechnik, 5. Auflage Hrsg., Heidelberg, New York: Springer, 2005.
- [36] P. Petrov, Chemisorptive CO₂-Gasreinigung in Blasenabsorbern mit Waschflüssigkeitsgemischen aus organischen Lösungsmitteln und langkettigen Aminen, Bochum: Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2006.
- [37] P. Singh und G. Versteeg, „Structure and activity relationships for CO₂ regeneration from aqueous amine-based absorbents,“ *Process Saf. Environ. Prot.*, Bd. 5, Nr. 86, pp. 347-359, September 2008.
- [38] P. Singh, Amine based solvent for CO₂ absorption. "From molecular structure to process", Dissertation, University of Twente, 2011.
- [39] P. D. Vaidya und E. Y. Kenig, „CO₂-Alkanolamine Reaction Kinetics: A Review of Recent Studies,“ *Chem. Eng. Technol.*, Bd. 11, Nr. 30, pp. 1467-1474, November 2007.
- [40] M. Caplow, „Kinetics of carbamate formation and breakdown,“ *J. Am. Chem. Soc.*, 1968.
- [41] P. Danckwerts, „The reaction of CO₂ with ethanolamines,“ *Chem. Eng. Sci.*, p. 2013, 1979.
- [42] J. E. Crooks und J. P. Donnellan, „Kinetics and mechanism of the reaction between carbon dioxide and amines in aqueous solution,“ *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, Bd. 2, Nr. 4, p. 331, 1989.
- [43] E. F. da Silva und H. F. Svendsen, „Ab Initio Study of the Reaction of Carbamate Formation from CO₂ and Alkanolamines,“ *Ind. Eng. Chem. Res.*, Nr. 43, pp. 3413-3418, 2004.
- [44] A. Aboudheir, P. Tontiwachwuthikul, A. Chakma und R. Idem, „Kinetics of the reactive absorption of carbon dioxide in high CO₂-loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions,“ *Chem. Eng. Sci.*, Nr. 58, pp. 5195-5210, Dezember 2003.

- [45] T. Donaldson und Y. Nguyen, „Carbon dioxide reaction kinetics and transport in aqueous amine membranes,“ *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Bd. 3, Nr. 19, pp. 260-266, August 1980.
- [46] N. Ramachandran, A. Aboudheir, R. Idem und P. Tontiwachwuthikul, „Kinetics of the absorption of CO₂ into mixed aqueous loaded solutions of monoethanolamine and methyldiethanolamine,“ *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Nr. 45, pp. 2608-2616, 2006.
- [47] W. Henry, „Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures,“ *Philos. Trans. R. Soc.*, 1803.
- [48] M. Brinkmann, „Modellierung reaktiver Stoffaustauschprozesse,“ *Chemie Ing. Tech.*, Nr. 68, 1996.
- [49] W. K. Lewis und W. G. Whitman, „Principles of Gas Absorption,“ *Ind. Eng. Chem.*, Bd. 12, Nr. 16, pp. 1215-1220, Dezember 1924.
- [50] R. Higbie, „The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure,“ *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, Nr. 31, p. 365–389, 1935.
- [51] P. V. Danckwerts, „Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption,“ *Ind. Eng. Chem.*, Bd. 6, Nr. 43, p. 1460–1467, Juni 1951.
- [52] A. Fick, „Über Diffusion,“ *Ann. Phys.*, 1855.
- [53] A. Wierzba, „Deformation and breakup of liquid drops in a gas stream at nearly critical Weber numbers,“ *Exp. Fluids*, 1990.
- [54] M. Schingnitz, „Stoffübergang an fallenden Tropfen,“ *Chemie Ing. Tech.*, Bd. 19, Nr. 40, p. 1966–1969, 1968.
- [55] N. Frössling, „Über die Verdunstung fallender Tropfen,“ *Gerlands Beiträge zur Geophys.*, 1938.
- [56] W. Ranz und W. Marshall, „Evaporation from drops,“ *Chem. Eng. Prog.*, 1952.
- [57] R. Clift, J. Grace und M. Weber, *Bubbles, drops, and particles*, New York: Academic Press Inc., 1978.
- [58] X. Xu, „Theoretische Untersuchung der CO₂-Absorption an Spraytropfen,“ Masterarbeit, Universität Stuttgart, Stuttgart, 2012.

- [59] A. Handlos und T. Baron, „Mass and heat transfer from drops in liquid-liquid extraction,“ *AIChE J.*, Bd. 1, Nr. 3, p. 127–135, 1957.
- [60] H. Amokrane und B. Caussade, „Gas absorption into a moving spheroidal water drop,“ *J. Atmos. Sci.*, Nr. 1967, p. 1808–1829, 1999.
- [61] J. Angelo, E. Lightfoot und D. Howard, „Generalization of the penetration theory for surface stretch: application to forming and oscillating drops,“ *AIChE J.*, 1966.
- [62] C.-T. Hsu und S.-M. Shih, „Semiempirical equation for liquid-phase mass-transfer coefficient for drops,“ *AIChE J.*, Bd. 6, Nr. 39, p. 1090–1092, Juni 1993.
- [63] N. K. Yeh, Liquid Phase Mass Transfer in Spray Contactors, Dissertation, University of Austin, Texas, 2002.
- [64] O. Levenspiel, Chemical reaction engineering, 3rd ed. Hrsg., John Wiley & Sons, 1972.
- [65] H. Kürten, J. Raasch und H. Rumpf, „Beschleunigung eines kugelförmigen Feststoffteilchens im Strömungsfeld konstanter Geschwindigkeit,“ *Chemie Ing. Tech.*, Bd. 9, Nr. 38, p. 941–948, September 1966.
- [66] M. Stieß, Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1, 3. Auflage Hrsg., Springer-Lehrbuch, 2009.
- [67] L. Bromley und C. Wilke, „Viscosity behavior of gases,“ *Ind. Eng. Chem.*, 1951.
- [68] W. Sutherland, „The viscosity of gases and molecular force,“ *Philos. Mag. Ser. 5*, Nr. 36, p. 507–531, Dezember 1893.
- [69] C. Kramer und A. Mühlbauer, Praxishandbuch Thermoprozess-Technik 1, Vulkan, 2001.
- [70] S. Chapman und T. G. Cowling, The mathematical theory of non-uniform gases, vol. 1 Hrsg., Cambridge Mathematical Library, 1970.
- [71] E. L. Cussler, Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems, 3rd ed. Hrsg., Cambridge University Press, 2009.
- [72] T. R. Marrero und E. A. Mason, „Gaseous Diffusion Coefficients,“ *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Bd. 1, Nr. 1, p. 3, 1972.
- [73] W. Heiland und P. J. S. Hertel, Taschenbuch für Chemiker und Physiker: Band I Physikalisch-chemische Daten, Berlin, Heidelberg: Springer, 1992.

- [74] R. L. Kent und B. Eisenberg, „Better data for amine treating,“ *Hydrocarbon Processing*, Nr. 55, p. 87–90, 1976.
- [75] S. Shim, S. Lee, J. Lee und W. Kim, „Numerical study on CO₂ absorption efficiency by using aqueous Monoethanolamine solution in CO₂ absorber column,“ in *8th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics*, Mauritius, 2011.
- [76] T. J. Edwards, G. Maurer, J. Newman und J. M. Prausnitz, „Vapor-liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes,“ *AIChE J.*, Bd. 6, Nr. 24, p. 966–976, 1978.
- [77] R. Weiland und J. Dingman, „Density and viscosity of some partially carbonated aqueous alkanolamine solutions and their blends,“ *J. Chem. Eng. Data*, Nr. 43, pp. 378–382, 1998.
- [78] T. Amundsen, L. Øi und D. Eimer, „Density and viscosity of monoethanolamine+ water+ carbon dioxide from (25 to 80) °C,“ *J. Chem. Eng. Data*, Nr. 54, pp. 3096–3100, 2009.
- [79] D. Fu, Y. Xu, L. Wang und L. Chen, „Experiments and model for the surface tension of carbonated monoethanolamine aqueous solutions,“ *Sci. China Chem.*, Bd. 7, Nr. 55, p. 1467–1473, 2012.
- [80] S. A. Jayarathna, A. Weerasooriya, S. Dayarathna, D. A. Eimer und M. C. Melaaen, „Densities and surface tensions of CO₂ loaded aqueous monoethanolamine solutions with $r = (0.2 \text{ to } 0.7)$ at $T = (303.15 \text{ to } 333.15) \text{ K}$,“ *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 4, Nr. 58, p. 986–992, 2013.
- [81] K. A. Connors und J. L. Wright, „Dependence of surface tension on composition of binary aqueous-organic solutions,“ *Anal. Chem.*, Bd. 3, Nr. 61, p. 194–198, 1989.
- [82] G. E. H. Joosten und P. V. Danckwerts, „Solubility and diffusivity of nitrous oxide in equimolar potassium carbonate-potassium bicarbonate solutions at 25 deg. and 1 atm,“ *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 4, Nr. 17, p. 452–454, 1972.
- [83] G. F. Versteeg und W. P. M. Van Swaaij, „Solubility and Diffusivity of Acid Gases (CO₂, N₂O) in Aqueous Alkanolamine Solutions,“ *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 1, Nr. 33, pp. 29–34, 1988.
- [84] Y. Jiru, Mass Transfer Kinetics of Carbon Dioxide into Concentrated Aqueous Solutions of Monoethanolamine, Dissertation, Telemark University College, 2013.

- [85] Y. Wang, „Experimentelle Untersuchung der Stoffdaten Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung aminbasierter Absorptionsmittel für CO₂,“ Bachelorarbeit, Universität Stuttgart, Stuttgart, 2013.
- [86] G. Yincheng, N. Zhenqi und L. Wenyi, „Comparison of removal efficiencies of carbon dioxide between aqueous ammonia and NaOH solution in a fine spray column,“ *Energy Procedia*, Nr. 4, pp. 512-518, 2011.
- [87] N. K. Yeh und G. T. Rochelle, „Liquid-Phase Mass Transfer in Spray Contactors,“ *AIChE J.*, Bd. 49, Nr. 9, pp. 2363-2373, 2003.
- [88] A. Aroonwilas, Mass-transfer with chemical reaction in structured packing for CO₂ absorption process, Dissertation, University of Regina, 2001.
- [89] J. Davison, P. Freund und A. Smith, „Putting Carbon Back into the Ground,“ IEA Greenhouse Gas R&D Programme, 2001.
- [90] I. Tönnies, H. Garcia, H. Mangalapally, S. Hoch, R. Notz, G. Sieder, B. Eck und H. Hasse, „CO₂-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen auf dem Weg von der Forschung und Entwicklung zur industriellen Anwendung,“ *Chemie Ingenieur Technik*, Nr. 83, pp. 1005-1015, 2011.
- [91] Global CCS Institute, „Global Status of CCS 2021,“ 2021. [Online]. Available: <https://www.globalccsinstitute.com/resources/publications-reports-research/global-status-of-ccs-2021/>. [Zugriff am 15 03 2022].