

Optimierung von Verfahren zur Kohlenstoffdioxid-
Absorption aus Kraftwerksrauchgasen mithilfe
alkalischer Carbonatlösungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

André Maun

geboren in Mülheim an der Ruhr

Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik und Anlagentechnik
der
Universität Duisburg-Essen

2013

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von September 2009 bis April 2013 im Arbeitskreis von Prof. Dr. K. Görner am Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik und Anlagentechnik der Universität Duisburg-Essen durchgeführt. Die Arbeit entstand in Kooperation mit dem Lehrstuhl für Technische Chemie II der Fakultät für Chemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Ulbricht.

Tag der Abgabe: 25.04.2013

Tag der Disputation: 26.07.2013

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. M. Ulbricht

Prof. Dr.-Ing. habil. K. Görner

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. habil. J. S. Gutmann

Abstract

The significant increase of the global average temperature, which has been observed in the past decades, is mainly caused by the intensification of the natural greenhouse effect. Anthropogenically induced greenhouse gas emissions, mainly of CO₂, have strongly increased since the beginning of industrialisation. Fossil fuelled power plants are one of the largest emitters of CO₂. Since this kind of power plants is unlikely to be abolished in the near future, technologies for capturing the carbon dioxide from the flue gas streams are being discussed. At the state of the art, these capturing technologies require a significant amount of energy.

The present work deals with the reduction of energy expenditure of post combustion carbon capture by using carbonate-based sorbents. The objective is to reduce the energy expenditure, benefitting from the very low desorption enthalpy of CO₂ and carbonate. The challenge is to overcome the slow rate of absorption by using additives.

In order to characterise the carbonate solutions with different additives, the washing agents are analysed within different experimental set-ups with regard to absorption kinetics, absorption capacity and enthalpy change. Intensive additive screening demonstrates that the rate of absorption can be accelerated sufficiently by using primary and secondary amines. Consecutive reactions on the loading progress lead to higher absorption rates than would result from the sum of the individual components. This behaviour can be explained by formulated mechanisms. The carbonate solutions with amine additives also show lower desorption enthalpies in comparison with the respective pure amine solutions.

To estimate the behaviour of the tested sorbents in a large-scale process and for comparison with established washing medias, a created model will be used, where the sorption process is represented mathematically. With this method, it is also possible to determine the desorption rates. The model also permits an examination of the energy demand for regeneration. Finally, absorber profiles regarding the sorbent loading, the temperature and the separation rate can be illustrated.

In comparison to the reference carbon capture system with 2-aminoethanol (MEA) 30 %, it can be demonstrated that a reduction of the energy demand for regeneration is possible with carbonate based sorbents in an industrial process. Additionally carbonate solutions show further beneficial material properties in terms of vapour pressure, corrosiveness and environmental impact.

Inhaltverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Stand des Wissens	5
2.1	CO₂-Abscheideverfahren	5
2.1.1	Pre-Combustion-Technologie	5
2.1.2	Oxy-Fuel-Technologie	6
2.1.3	Post-Combustion-Technologie	6
2.1.3.1	Absorption mit Kaliumcarbonat	8
2.1.3.2	Aufbau des kontinuierlichen Ab-/ Desorptionsprozesses	9
2.2	Theoretische Grundlagen	10
2.2.1	Kinetische Gastheorie	10
2.2.2	Stoßzahl	13
2.2.3	Reaktionskinetik	14
2.2.4	Stoffübergang an Fluid/Fluid-Phasengrenzflächen	16
2.2.4.1	Zweifilmtheorie	17
2.2.4.2	Stoffübergang mit chemischer Reaktion	19
2.2.5	Methoden zur Bestimmung der Makrokinetik	23
2.2.6	Reaktionssysteme von CO ₂ in wässrigen Lösungen	25
2.2.6.1	Reaktion von CO ₂ mit Wasser und Basen	25
2.2.6.2	Reaktion von CO ₂ mit Carbonaten	26
2.2.6.3	Reaktion von CO ₂ mit Aminen	26
2.2.6.4	Carbamathydrolyse	29
2.2.6.5	Verteilung der Reaktionen in Fluid/Fluid-Systemen	29
2.2.6.6	Kinetik	31
3	Experimentelle Aufbauten	33
3.1	Fallfilmreaktor	33
3.1.1	Versuchsaufbau	33
3.1.2	Auswertung	36
3.2	Blasensäulenreaktor	39
3.2.1	Versuchsaufbau	39
3.2.2	Auswertung	40
3.3	Reaktionskalorimeter	41
3.3.1	Versuchsaufbau	41
3.3.2	Auswertung	43

4	Ergebnisse und Diskussion	46
4.1	Kinetische Betrachtung der CO₂-Absorption	46
4.1.1	Charakterisierung Fallfilmreaktor	46
4.1.1.1	Flüssigkeitsphase	46
4.1.1.2	Gasphase	49
4.1.2	Wechselwirkung von CO ₂ mit Wasser	53
4.1.3	Untersuchung der Waschmittel	54
4.1.3.1	Beschreibung des Stoffübergangs	57
4.1.3.2	Vergleich verschiedener Waschmittel	58
4.1.3.3	Absorptionsrate in Abhängigkeit der CO ₂ -Waschmittelsättigung	62
4.1.3.4	Einfluss der Konzentration	63
4.1.3.5	Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten	65
4.1.3.6	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante	72
4.1.4	Untersuchung der NH ₃ -Freisetzung durch Amine	73
4.2	Gleichgewicht zwischen Sorbens und Sorptiv	76
4.2.1	CO ₂ -Aufnahmefähigkeit von Waschmitteln	76
4.2.2	Untersuchung der Waschmittel	78
4.2.3	Vergleich mit der Literatur	82
4.3	Auswahl der Aminadditive für die Carbonatwäsche	83
4.4	Thermochemische Betrachtung	84
4.4.1	Enthalpieänderung durch Phasenübergang und Reaktion	85
4.4.2	Messergebnisse Ab-/Desorptionenthalpie sowie Wärmekapazitäten	86
4.4.3	Beladungsabhängigkeit der Ab-/ Desorptionenthalpie	87
4.5	Untersuchung der Carbamathydrolyse	88
4.5.1	Variation von Carbonat/Amin-Verhältnissen	88
4.5.2	Theoretische Betrachtung der Speziesverteilung	89
4.5.2.1	Effektivität der Aminrückgewinnung durch Carbamathydrolyse	90
4.6	Theoretische Betrachtung des Ab-/ Desorptionsprozesses	93
4.6.1	Betrachtung der jeweiligen Teilschritte	93
4.6.1.1	Betrachtung der Absorption durch reine Aminlösungen	94
4.6.1.2	Betrachtung der Absorption durch Carbonat/Amin-Lösungen	96
4.6.2	Betrachtung der Desorptionsraten	99
4.6.2.1	Desorptionsraten von CO ₂ aus reinen Aminlösungen	99
4.6.2.2	Temperaturabhängigkeit der Desorptionsrate	101
4.6.2.3	Desorptionsraten von CO ₂ aus Carbonat/Amin-Lösungen	103
4.6.3	Schlussfolgerungen	104

5	Modellierung des CO₂-Abscheideprozesses	106
5.1	Festgelegte Rahmenbedingungen	106
5.1.1	Rauchgasparameter	107
5.1.2	Prozessparameter	108
5.2	Berechnung des notwendigen Energiebedarfs für die Regeneration	110
5.2.1	Energiebedarf Stripddampf	110
5.2.2	Energiebedarf Desorption	112
5.2.3	Energiebedarf Waschmittelaufheizung	114
5.2.4	Vernachlässigte Energiebedarfe	115
5.3	Berechnung von Absorberprofilen	117
5.3.1	Berechnung der Packungshöhe	117
5.3.1.1	Bestimmung der Waschmittelbeladung im Absorber	118
5.3.1.2	Berechnung von Absorbertemperaturprofilen	120
5.4	Ergebnisse der Berechnungen	121
5.4.1	Einflussgrößen auf den Energiebedarf	121
5.4.2	Resultierende Absorberprofile	123
5.4.2.1	Einfluss der Carbamathydrolyse auf das Absorberprofil	126
5.4.3	Zusammenfassung der bisher dargestellten Ergebnisse	127
5.4.4	Optimierung des Energiebedarfs	128
5.4.4.1	Einfluss des Aminanteils auf den Energiebedarf	128
5.4.4.2	Vergleich der Energiebedarfe ausgewählter Waschmittel	129
5.5	Darstellung des Desorptionsschritts	131
5.5.1	Rahmenbedingungen der Darstellung	131
5.5.2	Verwendete Desorptionsraten	132
5.5.3	Bestimmung der relativen Desorberhöhe	133
6	Zusammenfassung und Ausblick	136
7	Literatur	139
	Verzeichnisse	145
	Abbildungsverzeichnis	150
	Tabellenverzeichnis	153

1 Einleitung und Zielsetzung

In den vergangenen Jahrzehnten wurde ein deutlicher Anstieg der globalen Durchschnittstemperaturen registriert. Dabei erhöht sich die Durchschnittstemperatur fortlaufend mit stetig steigender Geschwindigkeit. So vergrößerte sie sich von 1855 bis 2005 um 0,05 °C, von 1955 bis 2005 um 0,13 °C und von 1980 bis 2005 um 0,18 °C pro Dekade [IGC07]. Dieser Anstieg führt zum Abschmelzen des Eises in den Polarregionen und auf Gletschern. Das Abschmelzen von Antarktis- Grönland- und Gletschereis sowie das durch die Erwärmung sich ausdehnende Wasser bewirken einen Anstieg des weltweiten Meeresspiegels. Zusätzlich wird durch das Fehlen der Sonnenstrahlen reflektierenden Eisoberfläche, vor allem in der Arktis, mehr Sonnenenergie durch die dunkle Meeresoberfläche absorbiert, sodass die globale Erwärmung sich kontinuierlich beschleunigt. Eine höhere Atmosphärentemperatur und die damit einhergehende größere Luftfeuchtigkeit führen zu einem Wachstum des Energiegehalts der Luftschichten. Durch die genannten Faktoren steigt die Wahrscheinlichkeit für ein verändertes Auftreten von Niederschlägen sowie für weitere stärkere bzw. häufigere Wetterextreme. Ebenfalls ist mit einer zunehmenden Ausbreitung von Parasiten, tropischen Krankheiten sowie mehr Umweltflüchtlingen zu rechnen [RAH07].

Die Klimaforschung zeigt, dass der Großteil des Klimawandels anthropogene Ursachen aufweist. Dabei steht die Veränderung des natürlichen Treibhauseffekts im Mittelpunkt. Die Temperatur der Erdoberfläche wird hauptsächlich durch die Intensität der einfallenden Sonnenstrahlung bestimmt. Die einfallende Strahlung wird von der Erde in Wärme umgewandelt und vorwiegend als terrestrische Infrarotstrahlung wieder abgegeben. Die abgegebene Wärmestrahlung wird von Treibhausgasen in der Atmosphäre absorbiert und wieder in alle Raumrichtungen abgegeben. Somit gelangt ein merklicher Teil der Strahlungsenergie zurück zur Oberfläche. Dieser natürliche Treibhauseffekt wird durch Emissionen von Treibhausgasen verstärkt. Dabei sind die Konzentration sowie der sog. GWP-Wert (Global warming potential) maßgebend. Der GWP-Wert charakterisiert die Treibhauswirksamkeit eines Stoffes über einen bestimmten Zeitraum. Der Wert berücksichtigt außer der IR-Absorptionsfähigkeit ebenfalls die Lebensdauer der relevanten Moleküle [RIE07]. So besitzen beispielsweise die Moleküle CH₄ (Methan) und N₂O (Distickstoffmonoxid) eine mehrfach höhere Treibhauswirksamkeit als CO₂. Da die Konzentration in der Atmosphäre sowie die Emissionen des Treibhausgases CO₂ um ein vielfaches größer sind als die der anderen Treibhausgase, wird CO₂ als Hauptverursacher des anthropogenen Treibhauseffektes angesehen. Die CO₂-Emissionen und die Abholzung des tropischen Regenwaldes stehen dabei im Vordergrund. So stieg der durchschnittliche CO₂-Gehalt der Atmosphäre von 316,9 ppm im Jahr 1959 auf 393,8 ppm im Jahr 2012 [TAN13]. Dies entspricht einer Erhöhung von 20 % innerhalb von 53

Jahren. Abbildung 1 zeigt die CO₂-Emissionen aus Verbrennung weltweit und die der 11 größten regionalen Emittenten von 1971 bis 2010 [IEA11].

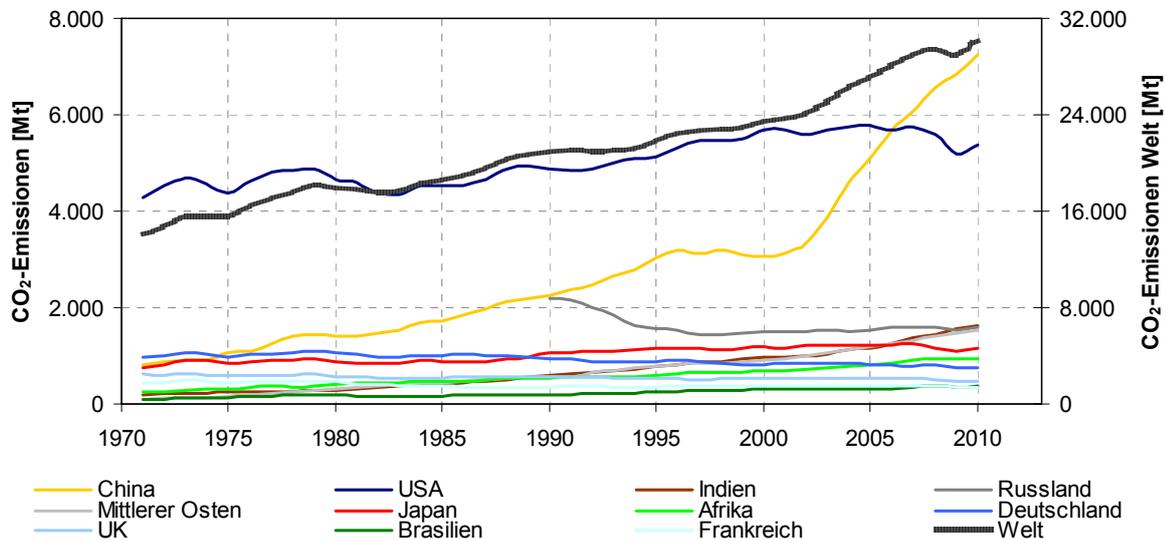


Abbildung 1: Gesamte CO₂-Emissionen aus Verbrennung

Die rechte Ordinate zeigt die weltweiten CO₂-Emissionen, während die linke Ordinate die staatspezifische Emission beschreibt. Es ist zu erkennen, dass der weltweite CO₂-Ausstoß von etwa 14.000 Mt (1971) auf etwa 30.000 Mt (2010) um 53 % angestiegen ist. Weiterhin ist deutlich, dass China und die USA den Großteil der weltweiten CO₂-Emissionen herbeiführen. Vor allem China zeigt seit der Jahrtausendwende eine rasante Steigerung und ist 2010 mit knapp 7.300 Mt CO₂ für etwa ein viertel des globalen Ausstoßes verantwortlich. Die anderen dargestellten Regionen spielen im Vergleich zu China und den USA eine untergeordnete Rolle, während vor allem Indien, der nahe Osten und der afrikanische Kontinent ebenfalls einen deutlichen Trend zu höheren CO₂-Emissionen aufweisen. Die europäischen Industrienationen sowie Russland und Brasilien zeigen in den letzten Jahrzehnten einen gleich bleibenden bzw. einen leicht sinkenden Verlauf.

Der Anteil der CO₂-Emissionen, welche zur Bereitstellung von primärer Energie erzeugt werden lag im Jahr 2010 bei 41 % [IEA11]. Somit ist die primäre Energieversorgung der CO₂-Hauptemittent. Den CO₂-Ausstoß zu senken kann durch einen geringeren Energieverbrauch, durch Förderung erneuerbarer Energien, durch Nutzung von Kernkraftwerken sowie durch Steigerung des Wirkungsgrads fossil befeuerter Kraftwerke erreicht werden.

Es ist abzusehen, dass es in naher Zukunft nicht zu einer weltweiten Absenkung des Energiebedarfs kommt. Ebenfalls wird der Energiebedarf nach dem momentanen Stand der Technik nicht allein durch erneuerbare Energien gedeckt werden können. Somit besteht wei-

terhin ein Bedarf an fossil befeuerten Kraftwerken, da ferner aktuell die öffentliche Akzeptanz für Kernenergie aufgrund der Gefahr von Kontamination der Umwelt mit radioaktiven Stoffen im Störfall fehlt. In der Zukunft wird voraussichtlich nicht auf fossil befeuerte Kraftwerke verzichtet. Zur Reduktion der CO₂-Emissionen ist es erforderlich, das CO₂ aus Kraftwerksrauchgasen abzutrennen.

Als CCS (Carbon Capture and Storage / CO₂-Abscheidung und Speicherung) wird die Technologie zur Reduzierung der CO₂-Emissionen aus Rauchgasen bezeichnet. Dabei stehen zur CO₂-Abtrennung verschiedene Technologien zur Verfügung. In der chemischen Industrie gibt es bereits Erfahrungen mit CO₂-Absorptionsverfahren. Die Bedingungen der Gasreinigung im Kraftwerksbereich unterscheiden sich von den bisherigen Anwendungsbereichen vor allem in der Anwesenheit anderer Gaskomponenten sowie einer deutlich größeren Mengen des abzuscheidenden CO₂. Diese Abtrennung ist mit einem großen Bedarf an Energie verbunden. Der zusätzliche Energiebedarf reduziert den Nettowirkungsgrad eines Kraftwerks mit CO₂-Abscheidung deutlich. Hierin besteht eine große Herausforderung an der Verbesserung vorhandener Technologien, welche im Vergleich zum notwendigen Umfang im Kraftwerksbereich aktuell nur im kleineren Maßstab existieren und erprobt werden.

Bei den verschiedenen CO₂-Abtrennverfahren bietet die an bestehende Kraftwerke nachrüstbare PCC-Technologie (Post-Combustion Capture) in Verbindung mit chemisch wirkenden Waschmitteln durch zahlreiche Erfahrungen aus der chemischen Industrie einen fortgeschrittenen Entwicklungsstand [EWE11]. Dabei besitzen die Sorbentien bestehend aus wässrigen Alkanolaminen insbesondere 2-Aminoethanol (MEA) einen besonders hohen Untersuchungsstand. Nachteil dieser Waschmittelgruppe ist der hohe Regenerationsenergiebedarf den diese Wäsche verursacht. Den Energiebedarf mithilfe alternativer Waschmittel zu reduzieren ist aktuell der Fokus vieler Forschungsprojekte. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Sorbentien auf der Grundlage wässriger Carbonatlösungen. Ziel ist es, die geringe Desorptionenthalpie von CO₂ und Carbonat zur Reduzierung des Regenerationsenergiebedarfs auszunutzen. Die Herausforderung liegt darin die langsame Stoffübergangsgeschwindigkeit von CO₂ durch Carbonate zu überwinden.

Nach dem gegenwärtigen Stand der Technik sind die Komprimierung des abgetrennten CO₂ und der Transport des verflüssigten Gases mit geringem energetischem und wirtschaftlichem Aufwand möglich. Entsprechende Untersuchungen zu diesem Bereich sowie zur Lagerung bzw. Weiterverarbeitung des CO₂ sind nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Festzuhalten sind folgende Hauptzielsetzungen der vorliegenden Arbeit:

- Die Untersuchung alternativer Waschmittel zur CO₂-Abtrennung auf der Grundlage wässriger Carbonatlösungen
- Die Überwindung der geringen Stoffübergangsgeschwindigkeit von CO₂ in Carbonatlösungen durch geeignete Additive

Für die Einschätzung der zu untersuchenden Waschmittel sind folgende Arbeiten durchzuführen:

- Die Charakterisierung der Waschmittel hinsichtlich der CO₂-Aufnahmekapazität, der CO₂-Ab-/Desorptionsgeschwindigkeit sowie der Ab-/Desorptionseenthalpie
- Die Darstellung des Waschmittelverhaltens im großtechnischen Prozess unter der Verwendung eines geeigneten Modells
- Der Vergleich der Waschmittelperformance im Vergleich zur Referenzwäsche 2-Aminoethanol (MEA)

2 Stand des Wissens

2.1 CO₂-Abscheideverfahren

Zur kontinuierlichen Abtrennung eines CO₂-Stroms werden die Einzelschritte der eigentlichen Abscheidung aus dem Rauchgas, die Verflüssigung, Transport sowie Speicherung des CO₂ betrachtet. Aktuell werden drei Technologien im Bereich der CO₂-Abtrennung aus fossil befeuerten Kraftwerken diskutiert (vgl. Abbildung 2 [RAD06]):

- Pre-Combustion-Technologie
- Oxy-Fuel-Technologie
- Post-Combustion-Technologie

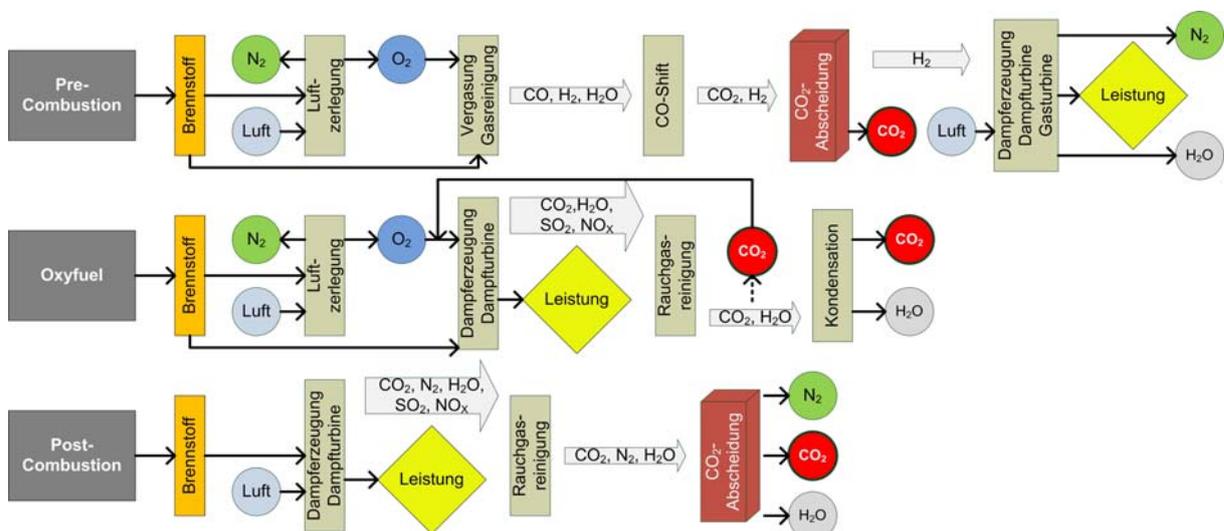


Abbildung 2: CO₂-Abtrennungstechnologien

2.1.1 Pre-Combustion-Technologie

Bei der Pre-Combustion-Abscheidetechnologie erfolgt die Abscheidung des anfallenden CO₂ vor dem Kraftwerksprozess. Dazu kombiniert man einen Kohlevergaser mit einem Gas- und Dampfkraftprozess (IGCC / Integrated Gasification Combined Cycle).

Bei diesem Prozess wird Kohle durch Zufuhr von Wasserdampf und Sauerstoff in ein Synthesegas überführt. Das Synthesegas besteht hauptsächlich aus Kohlenmonoxid, Wasserdampf und Wasserstoff. Anschließend gelangt das Synthesegasmisch in einen Shift-Reaktor, wo das Kohlenmonoxid mit dem Wasserdampf zu Kohlendioxid und Wasserstoff reagiert. Durch diese Shift-Reaktion erhöht sich der Wasserstoffpartialdruck. Der Wasserstoff liegt nun ausschließlich neben Kohlendioxid vor. Durch den hohen Anteil an Kohlendioxid kann dieses in einem Wäscher entfernt werden. Der nun nahezu reine Wasserstoff wird an-

schließlich in einem Gas- und Dampfkombiprozess thermisch verwertet. Im Gasturbinenprozess muss eine gewöhnliche Gasturbine durch eine extra konzipierte Wasserstoff-Gasturbine ersetzt werden. Aufgrund der hohen Verbrennungswärme des Wasserstoffs muss die Turbine gekühlt werden. Der benötigte Dampf für die Shift-Reaktion wird dem Dampfkreislauf entnommen [RAD06].

2.1.2 Oxy-Fuel-Technologie

Bei der Oxyfuel-Technologie werden fossile Brennstoffe mit reinem Sauerstoff verbrannt. Dabei wird dem Kessel zur Versorgung mit reinem Sauerstoff eine Luftzerlegungsanlage vorgeschaltet. Aufgrund der Verbrennung mit reinem Sauerstoff besteht das entstehende Rauchgas hauptsächlich aus Wasser und Kohlendioxid. Dem Kessel ist eine konventionelle Rauchgasreinigungsanlage nachgeschaltet. Durch die Verbrennung mit reinem Sauerstoff besitzt das Rauchgas eine überdurchschnittlich hohe Temperatur. Um Beschädigungen der Heizflächen zu vermeiden, ist eine Rezirkulierung des gereinigten Rauchgases zur Kühlung notwendig. Die verbleibende Feuchtigkeit im Rauchgas kann durch Kondensation abgetrennt werden. Der restliche Rauchgasstrom besteht nahezu ausschließlich aus CO_2 , welcher direkt einer Kompressionsanlage zugeführt werden kann [RAD06].

2.1.3 Post-Combustion-Technologie

Allgemein wird bei der Post-Combustion-Abscheidung einem konventionellen Kraftwerksprozess die CO_2 -Abscheidung nachgeschaltet. So sind nahezu keine Veränderungen am bestehenden Prozess notwendig.

Im konventionellen Kraftwerksprozess werden fossile Brennstoffe durch Zugabe von Luft verfeuert. Die entstehende Wärme wird in einem Dampfturbinenprozess in mechanische Energie umgewandelt. Das entstehende Rauchgas durchströmt eine konventionelle Reinigungsanlage. Dort werden Stäube, Schwefeloxide und Stickoxide aus dem Rauchgas nahezu entfernt. Die CO_2 -Abtrennung erfolgt im Post-Combustion-Betrieb nach diesem Schritt. Das abgetrennte CO_2 wird anschließend einer Kompressionsanlage zugeführt.

Für den Betrieb einer solchen Anlage muss eine große Menge an Energie in Form von Wärme bereitgestellt werden, welche hauptsächlich dem Dampfkreislauf als Niederdruckdampf entnommen wird [RAD06].

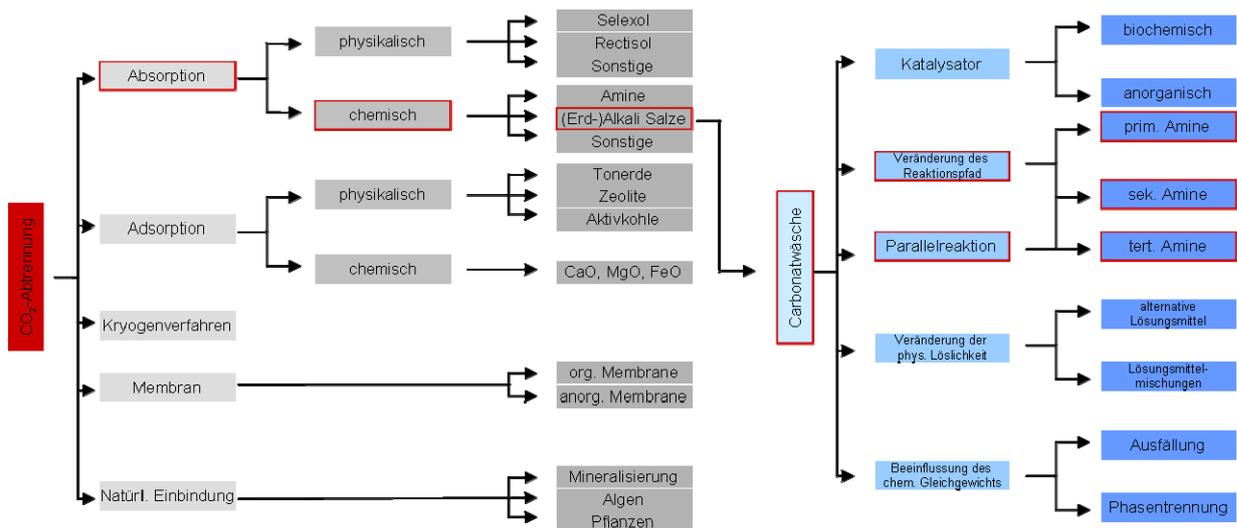


Abbildung 3: Übersicht der CO₂-Abscheidetechnologien

Abbildung 3 zeigt Verfahren zur CO₂-Abscheidung im Post-Combustion-Betrieb [OEX09]. Neben Absorptions-Verfahren stehen weitere Rückhaltungsmethoden wie Adsorption, Kryogenvverfahren, Membranverfahren und natürliche Einbindung zur Verfügung. Die Gaswäsche durch Absorption kann für große Rohgasmengen eingesetzt werden. Die Aufnahme des Gases durch das Sorbens kann durch ausschließlich physikalische Lösung sowie durch zusätzliche chemische Bindung erfolgen. Das Waschmittel entfernt aus dem zu reinigenden Rohgas durch Kontakt die gasförmigen Schadgaskomponenten. Anschließend wird das beladene Waschmittel von den absorbierten Bestandteilen befreit (regeneriert). Bei der Gaswäsche durch ausschließlich physikalisch wirkende Lösungsmittel wird der Verlauf von Absorption und Regeneration allein durch Druck und Temperatur bestimmt. Bei der chemischen Wäsche wird zu der physikalischen Absorption eine reversible chemische Bindung zwischen dem Sorbens und den Schadgaskomponenten ausgebildet [FEL01]. So kann die Gasaufnahme-kapazität des Waschmittels pro Volumen deutlich erhöht werden. Bei chemisch wirkenden Sorbentien ist meist eine thermische Regeneration notwendig. Durch eine Temperaturerhöhung wird das Gleichgewicht der Absorptionsreaktion auf die Seite der Edukte verschoben und die chemischen Bindungen werden gebrochen. Zusätzlich erfolgt das Austreiben der absorbierten Komponente durch Strippmedien (inerte Gas- bzw. Dampfströme), die den Partialdruck des Absorptivs in der Gasphase ständig klein halten. Das absorbierte Gas muss bei der Desorption in der Waschflüssigkeit einen höheren Partialdruck besitzen als im Strippmedium. Die Wirtschaftlichkeit eines Absorptionsverfahrens wird vorwiegend durch die Regeneration bestimmt, die in der Regel den größten Teil der insgesamt erforderlichen Energie für die thermische Trennung durch Absorption verbraucht [SCH02].

Unter den angeführten Verfahren stellt die Abscheidung durch chemische Absorption mittels Aminen den am weitest fortgeschrittenen Prozess dar. Wässrige Aminlösungen werden seit etwa 1930 bei Hochdruckanwendungen zur Reinigung von Erd- und Synthesegasen sowie in

Niederdruckanwendungen zur CO₂-Herstellung als Rohstoff für die chemische Industrie oder für die Lebensmittelindustrie eingesetzt. Auf Grund des fortgeschrittenen Kenntnisstands mit MEA werden wässrige Lösungen dieses Amins weiterhin bei Prozessen mit niedrigen CO₂- und H₂S-Partialdrücken angewendet. Aus diesem Grund dient MEA als Referenzsubstanz für die CO₂-Wäsche fossil befeuerter Kraftwerke [NOT09].

Die rot umrahmten Verfahrensschritte in Abbildung 3 zeigen das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Verfahren. Die im Vergleich sehr geringe Absorptionsgeschwindigkeit der Carbonatwäsche kann durch Katalysatoren, alternative Reaktionspfade, Parallelreaktionen sowie durch Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Lösung beschleunigt werden. Als Vergleich wird die Referenz-Amin-Wäsche mit MEA 30 % herangezogen.

Es ist notwendig, dass das eingesetzte Waschmittel bestimmte Anforderungen hinsichtlich einer wirtschaftlichen, betriebssicheren und umweltfreundlichen Absorption gewährleistet. Folgende Anforderungen besitzt die Auswahl eines geeigneten Waschmittels [SCH97]:

- Hohe Löslichkeit für die zu absorbierende Gaskomponente
- Selektives Lösungsvermögen bezüglich der zu absorbierende Gaskomponente
- Einfache Regenerierbarkeit
- Niedriger Dampfdruck des Waschmittels zur Vermeidung von Waschmittelverlusten
- Geringe Viskosität
- Geringe Korrosionsneigung im Hinblick auf die vorgesehenen Werkstoffe
- Ungiftigkeit
- Niedriger Preis

2.1.3.1 Absorption mit Kaliumcarbonat

Alkalische Salzlösungen, insbesondere K₂CO₃, können zur Abtrennung saurer Gaskomponenten eingesetzt werden. Im Vergleich zu Aminlösungen, vor allem zur Referenzsubstanz MEA, besitzen Carbonate eine deutlich niedrigere Desorptionenthalpie. Der Nachteil der Substanzklasse liegt in einer sehr niedrigen Absorptionsgeschwindigkeit. Existierende Prozesse mit reinen Carbonatlösungen, wie die Heipottasche-Wäsche, werden folglich im Absorber bei erhöhten Temperaturen (bis 120 °C) und hohen Drücken (bis 70 bar) durchgeführt. Die Regeneration kann dann durch ausschließliche Druckverminderung und ohne weitere Temperaturerhöhung erfolgen [NOT09].

Zur Überwindung der geringen Absorptionskinetik müssen Aktivatoren eingesetzt werden. In der Literatur wird die Verwendung von Aminen als Additive zur Beschleunigung der Absorp-

tionsgeschwindigkeit diskutiert. Dabei wird vor allem die schnelle Absorptionskinetik von prim. und sek. Aminen ausgenutzt [CUL06] [SHR69] [TSE88].

In weiteren Arbeiten wird versucht durch Erhöhung der physikalischen Löslichkeit des CO_2 die Stoffübergangsgeschwindigkeit zu steigern. Hierbei werden zur Steigerung der physikalischen Löslichkeit organische Polymere verwendet [LEN08].

2.1.3.2 Aufbau des kontinuierlichen Ab-/ Desorptionsprozesses

Der Aufbau mit den wichtigsten Komponenten einer nachgeschalteten CO_2 -Wäsche im PCC-Verfahren ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

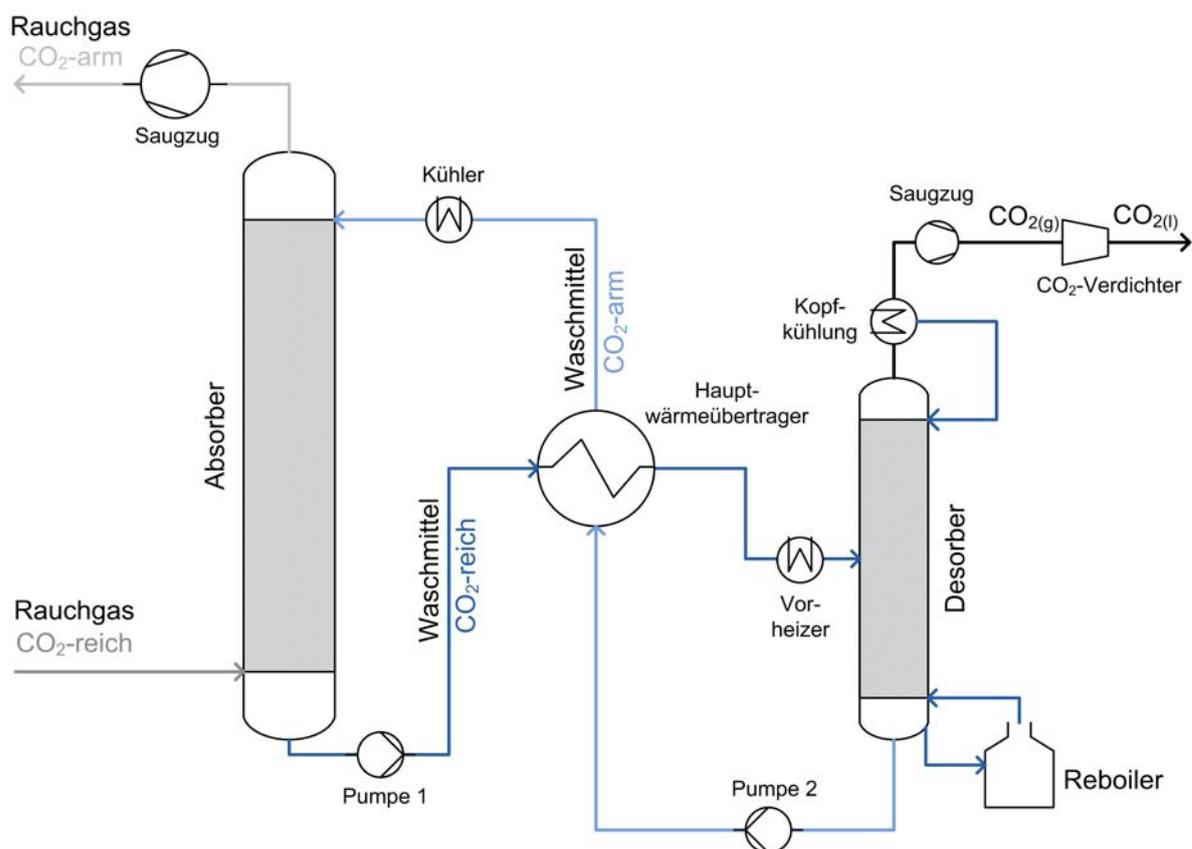


Abbildung 4: Schema des Ab-/ Desorptionsprozesses

Das CO_2 -reiche Rauchgas tritt am Absorbersumpf in die Kolonne ein und strömt Richtung Absorberkopf. Das Waschlösungsmittel rieselt im Gegenstrom zum Rauchgas vom Absorberkopf zum Sumpf. Durch den Kontakt gelangen Rauchgas und Waschlösungsmittel miteinander in Wechselwirkung und es etablieren sich Wärme- und Stoffübergänge bis im Grenzfall das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird. Somit belädt sich das Waschlösungsmittel in Richtung Absorbersumpf mit CO_2 , wo es die Kolonne verlässt, während sich der CO_2 -Partialdruck des Rauchgases in Richtung Absorberkopf verringert und es die Kolonne als gereinigtes Rauch-

gas ebenfalls verlässt. Damit das Waschmittel erneut CO_2 aus dem Rauchgas entfernen kann, muss es regeneriert werden. Die Reeneration des Waschmittels findet bei deutlich höherer Temperatur als der Absorptionsschritt statt. Deswegen befindet sich aus energetischen Gründen ein Hauptwärmeübertrager im Prozess, welcher einen Teil der Wärme des warmen, regenerierten Waschmittels auf das beladene kühlere Waschmittel überträgt. Da die übertragene Wärme größtenteils nicht ausreicht das CO_2 -reiche Waschmittel auf Desorbtemperatur aufzuheizen, ist ein Vorheizer notwendig. Das auf Desorptionstemperatur erhitzte Waschmittel rieselt im Desorber vom Kopf zum Sumpf der Kolonne. Durch die hohe Desorbtemperatur wird das chemische Gleichgewicht in Richtung der Edukte verschoben und folglich wird CO_2 freigesetzt. Das desorbierte CO_2 wird durch den Stripddampfstrom mitgerissen. Am Kopf des Desorbers verlässt ein $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gasstrom die Kolonne. Durch eine Kühlung am Kopf wird verdampftes Waschmittel sowie Wasser auskondensiert und dem Prozess zurückgeführt. Der Reboiler hält das Waschmittel auf Desorbtemperatur. Das CO_2 -arme, regenerierte Waschmittel, wird nun im Absorber nach Abkühlung auf Absorbtemperatur erneut beladen. Durch Degradationseffekte muss kontinuierlich Waschmittel im Prozess ausgetauscht werden.

2.2 Theoretische Grundlagen

2.2.1 Kinetische Gastheorie

Modellbedingungen:

Das Gas besteht aus einer großen Anzahl aus Teilchen, welche regellose Bewegungen beschreiben. Die Teilchen stoßen gegeneinander und gegen die Wand [ATK08].

5 Postulate:

- Viele Moleküle, Abmessung sind klein gegen die Entfernungen der Behälterdimensionen
- Regellose, translatorische Bewegung
- Die Zusammenstöße von Molekül und Wand sind streng elastisch, ebenso die Stöße der Moleküle untereinander
→ Energie-/ Impulsänderung entsprechen den Erhaltungssätzen der klassischen Mechanik
- Alle Moleküle haben die gleiche Geschwindigkeit
- Je ein Drittel der Moleküle bewegen sich jeweils in x-, y- und z-Richtung

Der Druck eines Gases:

Das Teilchen stößt in u_x -Richtung gegen die Wandfläche A (vgl. Abbildung 5). Der Impuls $m \cdot u_x$ bleibt bei dem Stoß gegen die Wandfläche A erhalten. Die übertragende Kraft des Stoßes ist wie folgt definiert [ATK08]:

$$F = \frac{d(m \cdot u_x)}{dt} \quad (1)$$

mit

$$m \cdot u = m \cdot u_x + m \cdot u_y + m \cdot u_z \quad (2)$$

Der Impuls vor und nach dem Stoß kann als Δ -Impuls bezeichnet werden. Das Teilchen reflektiert. Das Vorzeichen des Impulses wechselt.

$$\Delta = m \cdot u_x - (-m \cdot u_x) = 2 \cdot m \cdot u_x \quad (3)$$

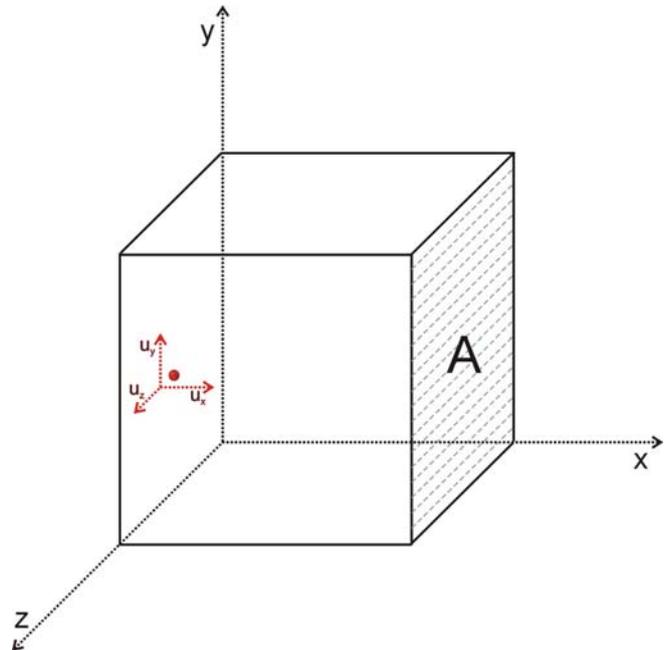


Abbildung 5: Der Druck eines Gases

Die Gleichung (3) beschreibt den auf die Wand übertragenen Impuls. Das Teilchen legt pro Zeiteinheit die Strecke u_x zurück. Die Wegstrecke zwischen zwei Stößen auf die Wandfläche A ist $2 \cdot l$. Somit entspricht die durch den Stoß vom Molekül übertragene Kraft auf die Wand:

$$F_x = 2 \cdot m \cdot u_x \cdot \frac{u_x}{2 \cdot l} = \frac{m \cdot u_x^2}{l} \quad (4)$$

mit

$$\rho = \frac{F_x}{A} = \frac{m \cdot u_x^2}{l \cdot l^2} = \frac{m \cdot u_x^2}{V} \quad (5)$$

Allgemein betrachtet man eine Anzahl von N Molekülen. Diese befinden sich in regelloser Bewegung in alle drei Raumrichtungen mit der gleichen mittleren Geschwindigkeit:

$$\rho = N \cdot \frac{m \cdot u_x^2}{V} = N_A \cdot n \cdot \frac{m \cdot u_x^2}{V} \quad (6)$$

$$\bar{u}^2 = \bar{u}_x^2 + \bar{u}_y^2 + \bar{u}_z^2 \Leftrightarrow \bar{u}^2 = 3 \cdot \bar{u}_x^2 \Leftrightarrow \bar{u}_x^2 = \frac{1}{3} \cdot \bar{u}^2 \quad (7)$$

Durch Kombination dieser Gleichungen erhält man den Druck eines Gases, welcher weiter zur mittleren Geschwindigkeit der Gasteilchen umgeformt werden kann:

$$p = \frac{1}{3} \cdot \frac{N_A \cdot n}{V} \cdot m \cdot \bar{u}^2 \Leftrightarrow p \cdot V = \frac{1}{3} \cdot N_A \cdot n \cdot m \cdot \bar{u}^2 \quad (8)$$

mit

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (9)$$

$$R \cdot T = \frac{1}{3} \cdot N_A \cdot m \cdot \bar{u}^2 \Leftrightarrow \frac{3 \cdot R \cdot T}{M} = \bar{u}^2 \quad (10)$$

$$\Rightarrow \sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}} \quad (11)$$

Die Gleichung (11) beschreibt die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat.

Abbildung 6 zeigt mittlere Geschwindigkeitsquadrate für die Gase Kohlenstoffdioxid, Stickstoff und Helium. Diese Gase zeigen aufgrund ihrer unterschiedlichen Molmassen verschiedene Geschwindigkeiten, welche mit steigender Temperatur zunehmen. So weist CO₂ bei 30 °C eine mittlere quadratische Geschwindigkeit

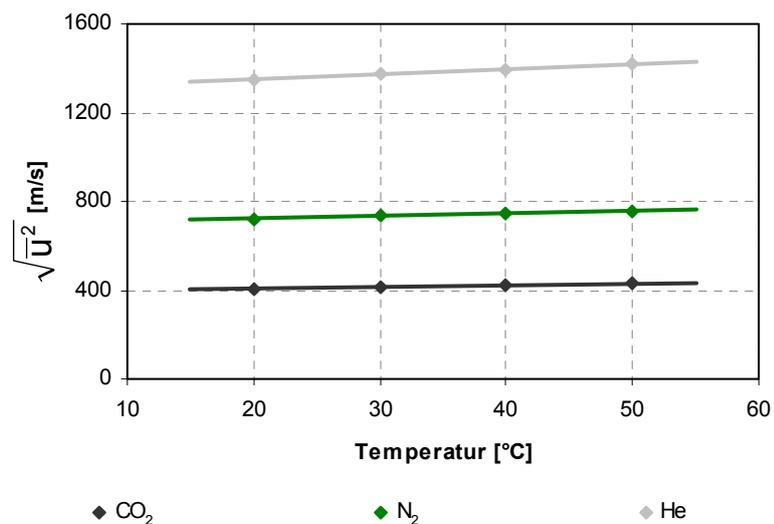


Abbildung 6: Mittleres Geschwindigkeitsquadrat verschiedener Gase

von 414 m/s und He eine von 1374 m/s auf.

Die Verteilung der Teilchengeschwindigkeiten eines idealen Gases wird durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung beschrieben:

$$F(u) = \left(\frac{m}{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T} \right)^{3/2} \cdot 4 \cdot \pi \cdot u^2 \cdot e^{-m \cdot u^2 / k_B \cdot T} \quad (12)$$

In Abbildung 7 ist der Geschwindigkeitsverteilungssatz (Wahrscheinlichkeit über der Teilchengeschwindigkeit) ebenfalls für CO_2 , N_2 und He bei 30 °C dargestellt.

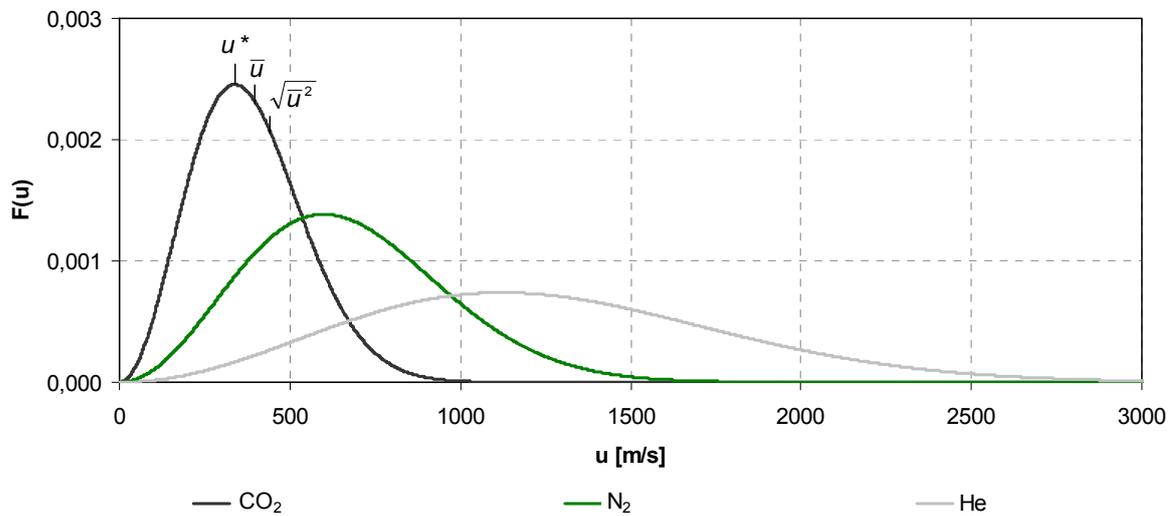


Abbildung 7: Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung verschiedener Gase ($T = 30\text{ °C}$)

Es ist zu erkennen, dass Gase mit geringerer Molmasse eine breitere Wahrscheinlichkeitsverteilung zu höheren Teilchengeschwindigkeiten zeigen. Je größer die molare Masse eines Gases, desto glockenförmiger ist die Kurvenform der Geschwindigkeitsverteilung. Im Diagramm ist beispielhaft an der CO_2 -Kurve die häufigste Geschwindigkeit u^* , die mittlere Geschwindigkeit \bar{u} und das mittlere Geschwindigkeitsquadrat dargestellt.

$$u^* = \sqrt{\frac{2 \cdot R \cdot T}{M}} \quad (13)$$

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} \quad (14)$$

2.2.2 Stoßzahl

Betrachtet man in einem Reaktionsvolumen (vgl. Abbildung 8) ein einzelnes Teilchen, so erfolgt ein Stoß mit einem weiteren Teilchen, wenn der Teilchenmittelpunkt im Stoßzylinder mit dem Durchmesser $2 \cdot \sigma$ liegt. Ebenfalls müssen die ungleichmäßigen, relativen Geschwindigkeiten der Teilchen zueinander $\sqrt{2} \cdot \bar{u}$ berücksichtigt werden. Bei einer Teilchendichte von 1 N ist die Anzahl der Stöße die ein Teilchen erleidet, in der mittleren Stoßzahl definiert [ATK08]:

$$\bar{Z}_1 = {}^1N \cdot \sqrt{2} \cdot \bar{u} \cdot \sigma^2 \cdot \pi \quad (15)$$

Die Gesamtzahl der Zusammenstöße, pro Volumen- und Zeiteinheit ist wie folgt definiert:

$$Z_{11} = \bar{Z}_1 \cdot {}^1N \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \bar{u} \cdot \sigma^2 \cdot \pi \cdot ({}^1N)^2 \quad (16)$$

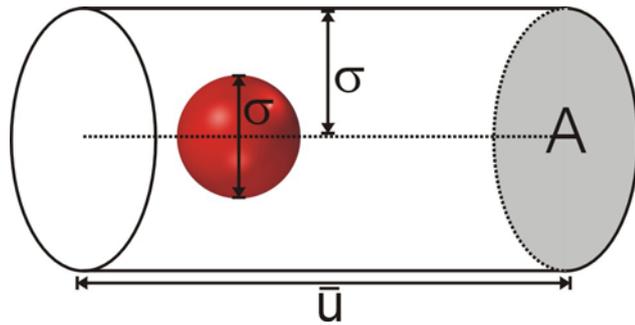


Abbildung 8: Stoßzylinder

2.2.3 Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik beschreibt den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen der an einer chemischen Reaktion beteiligten Stoffe unter Berücksichtigung der Temperatur. Man findet in vielen Fällen, dass die in einem bestimmten Stadium einer Reaktion gemessene Reaktionsgeschwindigkeit einer bestimmten Potenz der Konzentrationen der Ausgangssubstanzen proportional ist. Mit der Formulierung von Geschwindigkeitsgesetzen ist es möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit zu berechnen, wenn man die Zusammensetzung der Reaktionsmischung kennt und den Geschwindigkeitskoeffizienten experimentell bestimmt hat. Ebenfalls liefert das Geschwindigkeitsgesetz Hinweise auf den Mechanismus einer Reaktion. Weiterhin lassen sich Reaktionen nach ihrer Reaktionsordnung klassifizieren. Die Reaktionsordnung beschreibt die Anzahl der Moleküle, deren Konzentration die Geschwindigkeit der betrachteten Reaktion bestimmen [ATK08].

Reaktion 1. Ordnung



Das Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion erster Ordnung lautet, wenn man die Geschwindigkeit anhand der Abnahme der Ausgangssubstanz A verfolgt:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot c_A \quad (18)$$

Zu Beginn ($t = 0$) hat A die Konzentration $c_{0,A}$, und zu einem späteren Zeitpunkt t die Konzentration c_A . Das Gesetz kann wie folgt umformulieren werden:

$$\Leftrightarrow \int_{c_0}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = -k_1 \cdot \int_0^t dt \quad (19)$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_{0,A}}{c_A} \quad (20)$$

Es lässt sich nach der Integration erkennen, dass die Konzentration der Ausgangssubstanzen bei einer Reaktion erster Ordnung exponentiell mit der Zeit abnimmt, und k_1 die Geschwindigkeit bestimmt. Ebenfalls zeigt die Formel, dass man bei der Auftragung von $\ln c_A/c_{A,0}$ gegen t eine Gerade erhält.

Reaktion 2. Ordnung



Bei einer Reaktion zweiter Ordnung bezüglich A und B lautet das Geschwindigkeitsgesetz:

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = k_2 \cdot c_A \cdot c_B \Leftrightarrow \frac{dc_x}{dt} = k_2 \cdot (c_{0,A} - c_x) \cdot (c_{0,B} - c_x) \quad (22)$$

Bei der Integration dieser Differenzialgleichung muss bekannt sein, wie die Konzentrationen von A und B miteinander verknüpft sind. Es fließt die Stöchiometrie der Reaktion mit ein. So werden hier die Anfangskonzentrationen $c_{0,A}$ und $c_{0,B}$ definiert. Beide Komponenten werden laut Reaktionsgleichung in gleichen Mengen verbraucht. D. h. die Konzentration von A nimmt um $c_{0,A} - c_x$ ab, und die Konzentration von B nimmt um $c_{0,B} - c_x$ ab.

$$\int_0^{c_x} \frac{dc_x}{(c_{0,A} - c_x) \cdot (c_{0,B} - c_x)} = k_2 \cdot \int_0^t dt \quad (23)$$

$$k_2 = \frac{1}{t \cdot (c_{0,A} - c_{0,B})} \cdot \ln \frac{c_{0,B} \cdot c_A}{c_{0,A} \cdot c_B} \quad (24)$$

Nach der Integration ergibt sich der beschriebene Zusammenhang für eine Reaktion zweiter Ordnung. Die Gleichung kann die Konzentrationen von A und B, nach entsprechender Umformung, zu jedem beliebigen Zeitpunkt t nach Beginn der Reaktion wiedergeben. Die Ausdrücke sind jedoch zu kompliziert, als dass man leicht feststellen könnte, ob eine Reaktion zweiter Ordnung vorliegt.

Die Interpretation eines Geschwindigkeitsgesetzes kann sehr komplex sein. So kann ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung von einer Reaktion herführen, welche komplizierter als ein bimolekularer Stoß ist. Einfache Reaktionsschritte können sich zu komplizierten Reaktionsschemata aneinander fügen. Eine Reaktion, die aus einem bimolekularen Prozess

besteht, muss mindestens eine Kinetik zweiter Ordnung besitzen. Jedoch ist die Umkehrung nicht automatisch korrekt. Eine im Experiment gefundene Ordnung kann durchaus aus einer komplexeren Reaktion hervorgehen [ATK08]. Besondere Aufmerksamkeit sollte in diesen Fällen auf den Zwischenprodukten liegen.

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit:

Bei nahezu allen Reaktionen nimmt die Geschwindigkeit mit steigender Temperatur zu. Die Geschwindigkeiten der meisten Reaktionen steigen bei einer Temperaturerhöhung von 10 K um den Faktor von 1,8 bis 4,1. Empirisch wurde beobachtet, dass für einen Großteil der Geschwindigkeitskonstanten die Arrhenius Gleichung gilt:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \Leftrightarrow \ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad (25)$$

Wenn man $\ln(k)$ gegen $1/T$ aufträgt, erhält man aus der logarithmierten Form der Gleichung eine Gerade.

Die Arrhenius-Gleichung kann allgemein aus der Stoßtheorie hergeleitet werden. Die Stoßtheorie der Gasphasen-Reaktionen geht dabei von den Annahmen aus, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Anzahl der Stöße der Reaktionspartner untereinander ist und proportional zur Wahrscheinlichkeit, dass bei einem Stoß genügend Energie vorhanden ist, damit die Reaktion erfolgen kann. Ein Stoß der zur Reaktion führen kann, setzt voraus, dass die kinetische Energie der Reaktionspartner mindestens den Wert E_A hat [ATK08].

2.2.4 Stoffübergang an Fluid/Fluid-Phasengrenzflächen

Bei thermischen Trennverfahren wird eine Stoffmenge von einer Phase in die andere transportiert. Zur Beschreibung des Stofftransports existieren folgende Modellvorstellungen [LOH07]:

- Penetrationstheorie
- Oberflächenerneuerungstheorie
- Zweifilmtheorie

In der Penetrationstheorie wird davon ausgegangen, dass der Stoffaustausch durch Fluidelemente erfolgt. Alle diese Elemente treten mit gleicher Kontaktzeit in Berührung mit der Phasengrenzfläche. Während des Kontakts penetriert der Stoff durch instationäre Diffusion in

bzw. aus den Fluidelementen. Der Transport an die Phasengrenzfläche erfolgt durch turbulente Bewegung aus dem Kern des Fluids.

Die Oberflächenerneuerungstheorie stellt eine Modifizierung der Penetrationstheorie dar, bei der aufgrund der turbulenten Durchmischung die Fluidelemente verschiedene Verweilzeiten an der Phasengrenzfläche aufweisen. Folglich kehren die Fluidelemente wieder in den Kern des Fluids zurück und werden durch neue ersetzt, was zu einer kontinuierlichen Erneuerung der Phasengrenzfläche führt.

2.2.4.1 Zweifilmtheorie

Grundlage der Zweifilmtheorie [BAE02] ist, dass auf beiden Seiten der Phasengrenzfläche ein Fluidfilm existiert in welchem der gesamte Transportwiderstand liegt, der durch die Konzentrationsgradienten gekennzeichnet ist (vgl. Abbildung 9 [LEW24]). Der Stofftransport durch den Film erfolgt mittels molekularer Diffusion. Die Diffusionsstromdichte J_i kann nach dem 1. Fickschen Gesetz beschrieben werden.

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial l} \quad (26)$$

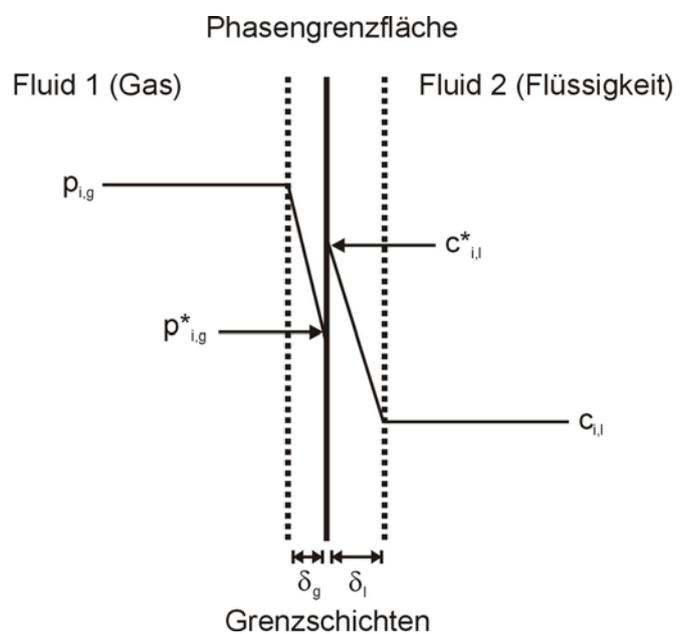


Abbildung 9: Zweifilmtheorie

Für die charakteristische Diffusionsweglänge l kann die effektive Dicke der Grenzschicht δ eingesetzt werden. An der Grenzfläche kann die Annahme getroffen werden, dass ein Phasengleichgewicht vorliegt, welches bei Gas/Flüssigkeitssystemen durch das Henry'sche Gesetz beschrieben werden kann.

Bei reiner physikalischer Absorption (Physisorption) erfolgt die Aufnahme von Gasen in Flüssigkeiten ohne chemische Reaktionen. Die Bindung geschieht allein durch physikalische Kräfte (Van-der-Waals-Kräfte). Der Vorgang kann vereinfacht wie eine Kondensation aufgefasst werden, an der außer den Molekülen des Aufnahmemediums auch die abzuscheidenden Moleküle des Absorptivs beteiligt sind [GÖR99]. Das Physisorptionsgleichgewicht kann im Idealfall mit dem Henry'schen Gesetz beschrieben werden:

$$K_H = \frac{c_i}{p_i} \quad (27)$$

Für eine konstante Temperatur, wie sie bei Gleichgewichten herrscht, ist K_H eine Konstante, die „Henry-Konstante“. Das Henry'sche Gesetz besagt, dass die Konzentration eines Gases in einer Flüssigkeit proportional zum Partialdruck ist. Das Gesetz ist meist nur für relativ kleine Drücke bis zu ungefähr 5 bar und bei verdünnten Lösungen anwend-

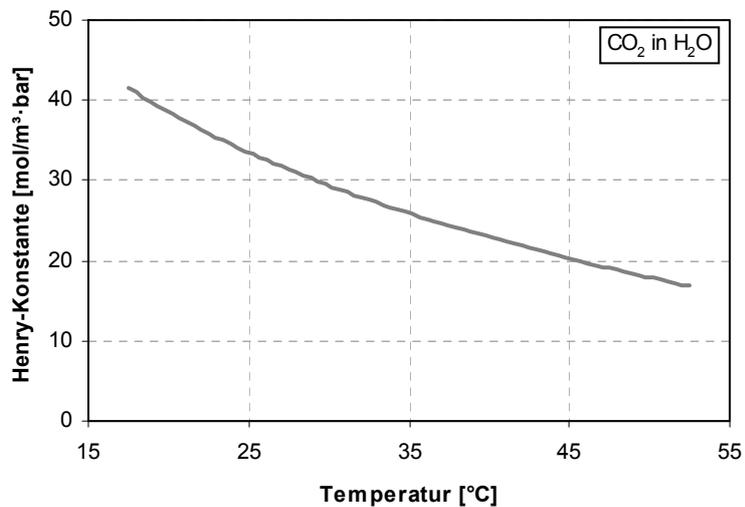


Abbildung 10: Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante

bar. Je kleiner die Henry-Konstante eines Gases ist, desto kleiner ist dessen Löslichkeit in der Flüssigkeit. Die Konstante fällt mit wachsender Temperatur (vgl. Abbildung 10 [VER88]).

Für die Geschwindigkeit des Stoffaustausches zwischen den beiden Phasen muss die Annahme eines stationären Zustandes gelten. D. h. die Diffusionsstromdichten durch die beiden Grenzschichten der Fluide 1 und 2 sind identisch. Somit kann die unbekannte Konzentration c^*_i durch das Gleichsetzen sowie durch die Anwendungen der Gleichung (27) eliminiert werden. Für die Flüssigphase bzw. Gasphase ergeben sich folgende Zusammenhänge hinsichtlich der beteiligten Konzentrationen bzw. Partialdrücke [BAE02]:

$$J_{i,g} = k_{i,g} \cdot \frac{(p_{i,g} - p^*_{i,g})}{R \cdot T} \quad (28)$$

$$J_{i,l} = k_{i,l} \cdot (c^*_{i,l} - c_{i,l}) \quad (29)$$

Nach Elimination von p^*_i und c^*_i sowie der Voraussetzung, dass sich der gesamte Transportwiderstand im Flüssigkeitsfilm befindet und sich der Partialdruck $p_{i,g}$ bis zur Phasengrenzfläche erstreckt erhält man Gleichung (30). In analoger Weise entspricht Gleichung (31) der Annahme, dass der gesamte Transportwiderstand auf der Gasseite liegt.

$$J_i = \frac{1}{\frac{1}{k_{i,l}} + \frac{R \cdot T \cdot K_H}{k_{i,g}}} \quad (30)$$

$$J_i = \frac{1}{\frac{1}{k_{i,g}} + \frac{1}{R \cdot T \cdot K_H \cdot k_{i,l}}} \quad (31)$$

Die Transportwiderstände der Phasen werden jeweils von den im Nenner stehenden Summanden wiedergegeben.

Dabei sind die physikalischen Stoffübergangskoeffizienten durch die Ausdehnung der jeweiligen Grenzschichten δ sowie durch den Diffusionskoeffizienten D definiert [LEW24]:

$$k_{i,g} = \frac{D_{i,g}}{\delta_g} \quad (32)$$

$$k_{i,l} = \frac{D_{i,l}}{\delta_l} \quad (33)$$

Die Zweifilmtheorie beschreibt vereinfacht die Verhältnisse an den Phasengrenzfläche. Jedoch hat ihre Anwendung bei der quantitativen Beschreibung von Austauschprozessen, insbesondere bei der Absorption und Extraktion, erhebliche praktische Bedeutung [BAE02].

2.2.4.2 Stoffübergang mit chemischer Reaktion

Im Vergleich zur reinen Physisorption, bei der das Sorptiv ausschließlich durch van-der-Waals-Wechselwirkungen und Solvataion im Sorbens gelöst wird, findet bei der Chemisorption anschließend eine chemische Reaktion statt. Hierbei addiert sich zu der geringeren exothermen Absorptionsenthalpie der Physisorption die Reaktionsenthalpie der chemischen Reaktion. Folglich ist die Exothermie der Chemisorption stets größer als die der Physisorption. Zur Desorption des absorbierten Gases muss die während der Absorption freiwerdende Energie wieder dem System zugeführt werden.

Bei chemischen Multiphasenreaktionen wird die Geschwindigkeit entscheidend durch den Stoffübergang zwischen den Phasen beeinflusst. Betrachtet man eine Flüssigkeit und ein in ihr lösliches Gas, so ist die Stoffübergangsgeschwindigkeit vorwiegend proportional zur Austauschfläche und der Konzentrationsdifferenz.

Löst sich ein gasförmiger Stoff in einer Flüssigkeit und reagiert mit dieser in der flüssigen Phase nach zweiter Ordnung, so lassen sich bei vernachlässigbaren Dampfdrücken von j und dem Reaktionsprodukt P zwei Grenzfälle unterscheiden.



Im ersten Grenzfall läuft die chemische Reaktion überwiegend im Inneren der Flüssigkeitsphase ab. Der auf die Volumeneinheit der Flüssigkeit bezogene Stoffstrom entspricht der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit k_{eff} :

$$r_{\text{eff}} = k_{l,i} \cdot (c_{i,l}^* - c_{i,l}) \quad (35)$$

Im stationären Zustand ist r_{eff} gleich der Geschwindigkeit der Abreaktion in der Flüssigkeit. Liegt die flüssige Komponente j im Überschuss vor, kann dessen Konzentration als konstant angesehen werden:

$$r_{\text{eff}} = k_{n_{\text{Rkt}}} \cdot c_j^{n_{\text{Rkt}}-1} \quad (36)$$

Folgende effektive Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich durch Gleichsetzen der Gleichungen (35) und (36) für eine Reaktion, die hauptsächlich im Kern der Flüssigkeit abläuft. Die Konzentration c_i^* lässt sich mithilfe des Henry'schen Gesetzes durch den Partialdruck der gasförmigen Komponente ermitteln [HAG04] [BAE02]:

$$r_{\text{eff}} = \frac{c_i^*}{\frac{1}{k_{l,i} \cdot a} + \frac{1}{k_{n_{\text{Rkt}}} \cdot c_j^{n_{\text{Rkt}}-1}}} \quad (37)$$

mit

$$a = \frac{A_{\text{Rkt}}}{V_{\text{Rkt}}} \quad (38)$$

Der andere Grenzfall beschreibt die Abreaktion der Komponenten bereits in der Grenzschicht. In diesem Fall lässt sich die effektive Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Hatta-Zahl Ha angeben.

Die Hatta-Zahl ist eine Kennzahl zur Beschreibung des Verhältnisses von Stoffübergängen mit und ohne chemischer Reaktion:

$$Ha = \frac{1}{k_{i,l}} \cdot \sqrt{\left(\frac{2}{n_{Rkt} + 1}\right) \cdot k_{n_{Rkt}} \cdot c_j^{(n_{Rkt}-1)} \cdot D_{i,l}} \quad (39)$$

Geht die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k gegen 0, so nimmt die Hatta-Zahl ebenfalls Werte gegen 0 an und es liegt Physisorption vor. Ist die Geschwindigkeitskonstante sehr groß, so wird Ha ebenso sehr groß. Bei $Ha < 3$ läuft die Abreaktion der Komponenten in der Grenzschicht ab. Zur Erfassung der Komponenten in der Grenzschicht muss für die Stoffbilanzen ein differentielles Element der Grenzschicht aufgestellt werden. Für den stationären Zustand erhält man folgende Differenzialgleichungen. Dabei beschreibt dy ein differenzielles Volumenelement in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht [BAE02]:

$$D_{i,l} \cdot \frac{d^2 c_i}{dy^2} - k_2 \cdot c_i \cdot c_j = 0 \quad (40)$$

$$D_{j,l} \cdot \frac{d^2 c_j}{dy^2} - k_2 \cdot c_i \cdot c_j = 0 \quad (41)$$

Durch Integration der Gleichungen lassen sich die Konzentrationsprofile der beiden Komponenten ermitteln. Die erforderlichen Rahmenbedingungen lauten:

$$\text{für } y = 0 \rightarrow c_i = c_i^* \text{ und } c_j = c_{j,l}$$

$$\text{für } y = \delta_l \rightarrow c_i = c_{i,l} \text{ und } c_j = c_{j,l}$$

Mit

$$c_i^* = K_H \cdot p_{i,g} \quad (42)$$

$$r_{eff} = k_{n_{Rkt}} \cdot c_j^{n_{Rkt}-1} \quad (36)$$

ist ausschließlich Gleichung (40) per Integration zu lösen, da c_j unabhängig von dem Grenzschichtvolumenelement y ist. Somit fällt der Term c_j weg. Durch Integration zwischen $y = 0$ und $y = \delta_l$ sowie $c_i = c_i^*$ und $c_i = c_{i,l}$ der Gleichung (40) ohne den Term c_j erhält man:

$$c_i = C_1 \cdot \cosh\left(Ha \cdot \frac{y}{\delta_l}\right) + C_2 \cdot \sinh\left(Ha \cdot \frac{y}{\delta_l}\right) \quad (43)$$

Dabei ist Ha die dimensionslose Hatta-Zahl und C_1 sowie C_2 bilden die Integrationskonstanten. Nach Bestimmung der Integrationskonstanten mithilfe der angegebenen Rahmenbedingungen ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$c_i = \frac{c_i^* \cdot \sinh(Ha \cdot [1 - \frac{y}{\delta_l}]) + c_{i,l} \cdot \sinh(Ha \cdot \frac{y}{\delta_l})}{\sinh(Ha)} \quad (44)$$

Die auf das Gesamtlüssigkeitsvolumen bezogene effektive Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} ist dem ebenfalls auf das gesamte Flüssigkeitsvolumen bezogene Stoffübergangstrom $J_i \cdot a$ unmittelbar an der Phasengrenzfläche gleich.

$$r_{\text{eff}} = (J_i \cdot a)_{y=0} = -D_{i,l} \cdot a \cdot \left(\frac{dc_i}{dy} \right)_{y=0} \quad (45)$$

Durch Zusammenfassung von Gleichung (44) mit Gleichung (33) erhält man Gleichung (46):

$$k_{i,l} = \frac{D_{i,l}}{\delta_l} \quad (33)$$

$$r_{\text{eff}} = \frac{Ha}{\tanh(Ha)} \cdot \left(1 - \frac{c_{i,l}}{c_i^*} \cdot \frac{1}{\cosh(Ha)} \right) \cdot k_{i,l} \cdot a \cdot c_i^* \quad (46)$$

Unter Berücksichtigung des allgemeinen Falls, dass ebenfalls ein Konzentrationsgradient auf der Gasseite vorliegt, kann aus Gleichung (46) folgender Zusammenhang abgeleitet werden:

$$r_{\text{eff}} = a \cdot \frac{Ha}{\tanh(Ha)} \cdot \frac{p_{i,g} - \frac{c_{i,l}}{K_H \cdot \cosh(Ha)}}{\frac{R \cdot T}{k_{i,g}} + \frac{1}{K_H \cdot k_{i,l}} \cdot \frac{\tanh(Ha)}{Ha}} \quad (47)$$

Nimmt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante Werte gegen 0 an, so wird ebenfalls Ha gegen 0 streben. Dieser Grenzfall beschreibt die Physisorption (vgl Kap. 2.2.4.1). Bei sehr großer Geschwindigkeitskonstante wird ebenso Ha sehr groß. Für $Ha > 3$ erhält man folgende Beziehung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} [BAE02]:

$$r_{\text{eff}} = a \cdot \frac{p_{i,g}}{\frac{R \cdot T}{k_{g,i}} + \frac{1}{k_{l,i} \cdot Ha \cdot K_H}} \quad (48)$$

mit

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \tanh(x) = 1 \qquad \lim_{x \rightarrow \infty} \cosh(x) = \infty \quad (49)$$

Aus der Gleichung (48) wird deutlich, dass die treibende Kraft durch den Partialdruck des Gases gegeben ist. Der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient erhöht sich um einen Faktor, der gleich der Hatta-Zahl ist.

Bei der Betrachtung von Fluid/Fluid-Systemen ist es möglich drei Gebiete der Hatta-Zahl zu unterscheiden, welche Bereiche der Reaktionsgeschwindigkeit charakterisieren.

- Langsame Reaktion $\rightarrow Ha < 0,3$
 - Die Stoffaustauschgeschwindigkeit wird praktisch nicht durch die chemische Reaktion erhöht
- Mittelschnelle Reaktion $\rightarrow 0,3 < Ha < 3$
 - Die chemische Reaktion führt zu einer Zunahme der Stoffübergangsgeschwindigkeit
- Schnelle Reaktion $\rightarrow Ha > 3$
 - Die Reaktion läuft ausschließlich in der Grenzschicht ab

2.2.5 Methoden zur Bestimmung der Makrokinetik

Reaktionen mit einem vorgeschalteten Phasenübergang wie Gas/Flüssig-Reaktionen, besitzen mehrere kinetisch relevante Teilschritte. Neben der chemischen Reaktion ist es notwendig zusätzlich die Geschwindigkeit des gaseitigen sowie den flüssigkeitsseitigen Stoffübergang an der Phasengrenzfläche zu bestimmen (vgl. Kap. 2.2.4). Versuchsapparaturen zur Charakterisierung von Gas/Flüssig-Reaktionen werden im Allgemeinen mit folgenden Zielsetzungen eingesetzt [BAE02]:

- Es ist die nicht durch Transportwiderstände beeinflusste Mikrokinetik zu ermitteln. Zur Entwicklung mechanistischer Vorstellungen über den Reaktionsverlauf kann diese beitragen. Vor allem kann die Mikrokinetik als Grundlage für die Auslegung technischer Gas/Flüssigkeits-Reaktoren bei bekannten Stofftransportvorgängen an der Phasengrenzfläche behilflich sein.
- Zur Messung der Makrokinetik in Versuchsapparaturen müssen die Fluidodynamik und die Austauschfläche zwischen den Phasen bekannt sein, so dass chemische Reaktionen und Stofftransportvorgänge rechnerisch voneinander getrennt werden können.
- Die Makrokinetik der Absorption besteht aus dem Zusammenwirken von chemischer Reaktion und Stofftransportvorgängen. Zur rechnerischen Simulation von technischen Reaktoren ist die Makrokinetik unter hydrodynamischen Bedingungen zu bestimmen, die

den des technischen Reaktors entsprechen. Somit ist eine Simulation ohne im Einzel bekannter Mikrokinetik und Transportprozesse an der Phasengrenzfläche möglich.

Zur Bestimmung der Mikrokinetik ist es notwendig, dass keine Transportlimitierungen in der Gas- und Flüssigkeitsgrenzschicht existieren. Generell verläuft der gasseitige Stoffübergang im Vergleich zur Flüssigkeitsseite deutlich schneller ab. Bei sehr schnellen chemischen Reaktionen besteht daher die Notwendigkeit eine Erhöhung des flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten zu erzielen.

Die Bestimmung der Makrokinetik kann mit verschiedenen Versuchapparaturen durchgeführt werden. Die nachfolgend kurz erläuterten weitverbreiteten Konzepte ermöglichen Untersuchungen schneller chemischer Reaktionen, welche in der Phasengrenzfläche ablaufen:

Laminarer Fallfilmabsorber

In Fallfilmabsorbern fließt ein dünner Flüssigkeitsfilm aufgrund der Erdbeschleunigung an Rohrrinnen- oder -außenseiten herunter. Der laminare Flüssigkeitsfilm wird dabei mit der Gasphase im Gegenstrom in Kontakt gebracht. Die Phasengrenzfläche kann durch unterschiedliche Rohrdurchmesser bestimmt werden. Die Kontaktzeiten von Gas- und Flüssigkeitsphase, welche durch die jeweiligen Volumenströme geregelt werden können, liegen im Bereich zwischen 0,1 s und 1,0 s [EMI05].

Laminarstrahlabsorber

In diesem Versuchsaufbau wird ein laminarer Freistrahler durch den Gasraum geführt. Diese Versuchsanordnung besitzt einen vielfältigen Variationsbereich für die Größen, welche das System bestimmen. Im Vergleich zum Fallfilmabsorber können hierbei kleinere Stoffaustauschflächen erzeugt werden. Die Kontaktzeiten besitzen mit 0,01 s bis 0,10 s dabei deutlich kleinere Werte. Bei der idealisierten Betrachtungsweise des Freistrahlers als zylindrische Form ergeben sich relativ einfache Zusammenhänge für die Fluidynamik [EMI05].

Rührzellenabsorber

Der Rührzellenabsorber kann kontinuierlich sowie diskontinuierlich betrieben werden. Dabei befindet sich der Gasphasenraum über dem Flüssigkeitsphasenraum. Die beiden Phasen stehen durch eine offene Fläche miteinander in Kontakt, welche durch verschiedene Phasentrennplatten variiert werden kann. Die Durchmischung der beiden Phasenräume kann als ideal angesehen werden. Dabei können die Stoffübergangskoeffizienten durch Variation der Rührgeschwindigkeiten der in den Phasenräumen befindlichen Rührer sowie der Stoffaustauschfläche unabhängig voneinander gewählt werden [BAE02].

2.2.6 Reaktionssysteme von CO₂ in wässrigen Lösungen

2.2.6.1 Reaktion von CO₂ mit Wasser und Basen

Bei Raumtemperatur und Normaldruck löst sich der Großteil des CO₂ physikalisch im Wasser. Nur etwa 0,2 % des CO₂ reagiert mit dem Wasser zur Kohlensäure. Dieser Vorgang kann aufgrund der Autoprotolyse des Wassers stattfinden (vgl. Rkt. (1)) oder direkt zwischen CO₂ und Wasser (vgl. Rkt. (3)). Diese wässrige Lösung reagiert schwach sauer [RIE07].



Durch Anheben des pH-Werts kann die CO₂-Löslichkeit erhöht werden, da das Gleichgewicht (Rkt. (2)) in die gewünschten Richtungen verschoben wird, wobei vor allem die Bildung des Hydrogencarbonats begünstigt wird.

Die Reaktion von CO₂ mit Basen wird hauptsächlich durch die Rkt. (2) bestimmt [PIN56]. Bei hohen pH-Werten bzw. durch die Anwesenheit von Basen liegt das Hydrogencarbonat hauptsächlich als Carbonat vor:



Die Abhängigkeit der Verteilung von CO₂, Hydrogencarbonat und Carbonat in wässrigen Lösungen vom pH-Wert ist in Abbildung 11 dargestellt.

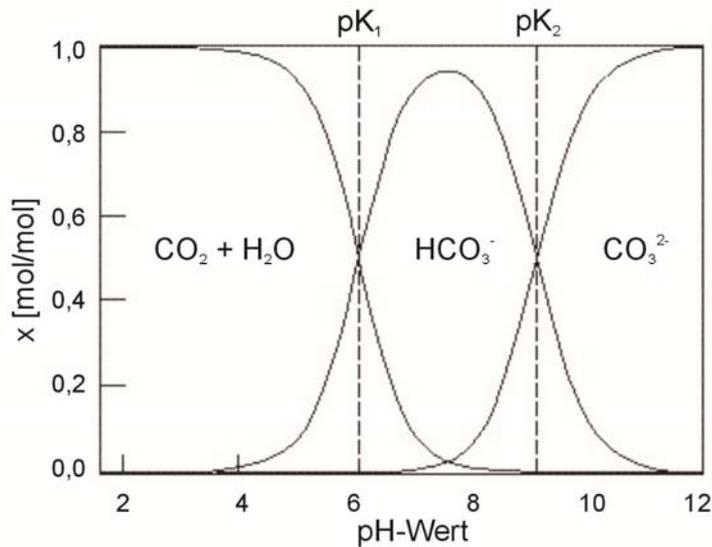
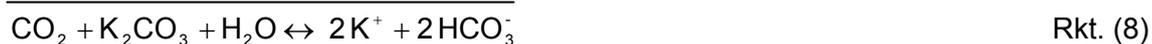


Abbildung 11: Hydrogencarbonat- Carbonatgleichgewicht

Es ist zu erkennen, dass bis zu einem pH-Wert von 5 nahezu ausschließlich CO_2 in der Lösung vorliegt. Zwischen einem pH-Wert von 7 und 9 ist praktisch nur Hydrogencarbonat vorhanden. Bei pH-Werten > 10 existieren in der Lösung lediglich Carbonationen.

2.2.6.2 Reaktion von CO_2 mit Carbonaten

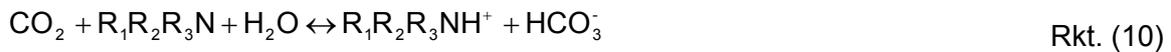
Carbonationen reagieren mit Wasser basisch. Die Reaktionsprodukte sind Hydrogencarbonat- und Hydroxidionen (vgl. Rkt. (6)) [BAR66]. Eine große Stoffmenge an gelöstem Carbonat bewirkt eine hohe CO_2 -Aufnahmefähigkeit der Lösung durch die chemische Bindung. Zu den besonders leicht löslichen Carbonaten zählt Kaliumcarbonat.



2.2.6.3 Reaktion von CO_2 mit Aminen

Tertiäre Amine

Tertiäre Amine fungieren ebenfalls wie Carbonate als Base. Die Reaktion verläuft nach folgender Reaktion [RIN95].



In wässrigen tertiären Aminlösungen erfolgt die Protonierung desamins durch Interaktion des freien Elektronenpaares der Aminofunktion und dem Wasserstoffatom des Wassers. Aufgrund der möglichen Bildung eines Übergangskomplexes zwischen dem tert. Amin, H_2O und dem CO_2 (vgl. Abbildung 12 [DON80]) ist eine schnellere Reaktionskinetik im Vergleich zur alleinigen Reaktion zwischen CO_2 und OH^- möglich [DON80].

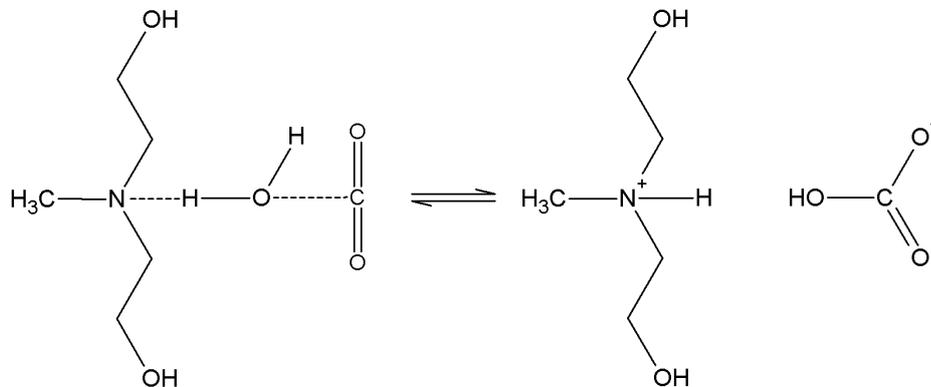
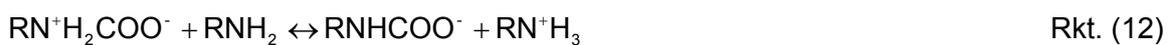


Abbildung 12: Übergangszustand der Reaktion von CO_2 mit tert. Aminen (Bsp. MDEA)

Durch die hohe Elektronegativität des Sauerstoffs besitzt das H_2O -Molekül während der Koordination an der tert. Aminofunktion eine größere Elektronendichte, welche die Nucleophilie des Sauerstoffatoms erhöht. Somit erfolgt der nucleophile Angriff an das elektrophile Kohlenstoffatom des CO_2 schneller.

Primäre und sekundäre Amine

Die Reaktion von CO_2 mit prim. und sek. sterisch ungehinderten Aminen kann durch folgenden Mechanismus beschrieben werden [BLA83]:



Ebenfalls kann das Amin als Base fungieren:



Rkt. (14) beschreibt die Protonierung des Amins. Durch diese Reaktion reagiert die Lösung alkalisch. Rkt. (11) zeigt die CO₂-Absorptionsreaktion durch Bildung eines Zwitterions. Das Zwitterion ist ein Zwischenprodukt und reagiert mit einem weiteren Amin folglich zum korrespondierenden Carbamat- und Ammoniumion [CAP68]. Ein alternativ möglicher Reaktionsmechanismus ist die direkte Reaktion des Amins mit dem CO₂ zum Carbamat [CRO89]. Beide Mechanismen der Carbamatbildung werden in Abbildung 13 verdeutlicht. Die Deprotonierung des Zwitterions sowie der koordinierten Moleküle des instantanen Schritts kann ebenfalls durch ein Hydroxidion erfolgen. Die Wahrscheinlichkeit der Deprotonierung durch ein weiteres Aminmolekül ist durch die meist deutlich höhere Konzentration wahrscheinlicher.

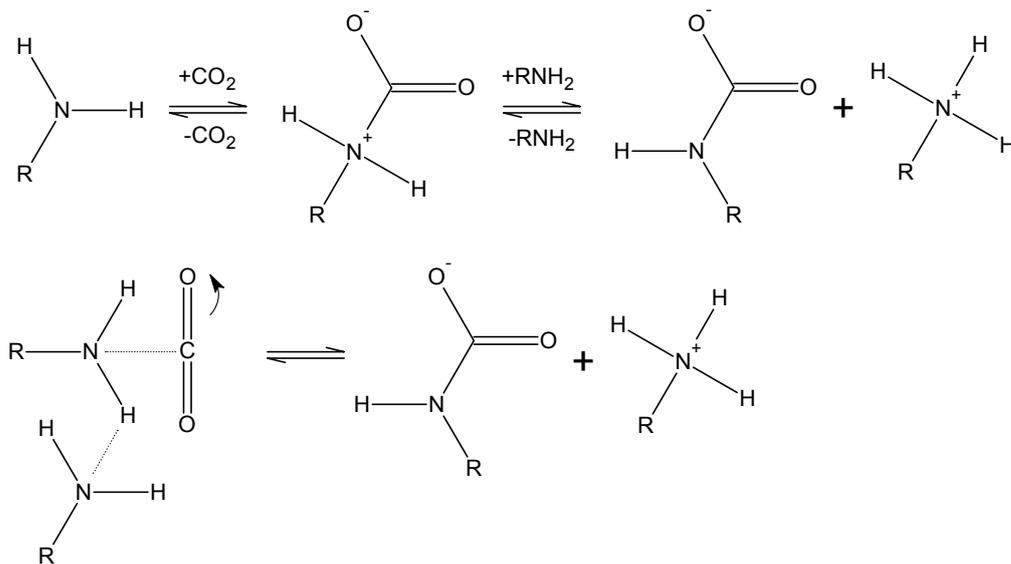


Abbildung 13: Mechanismen der Carbamatbildung

Für sek. Amine muss in den Reaktionsgleichungen ein stickstoffgebundenes Wasserstoffatom durch einen weiteren Rest (R) ersetzt werden.

Parallel und nach Abreaktion des Amins erfolgt die Absorption von CO₂ durch Hydroxidionen (Rkt. (2)).

Tert. Amine können nicht direkt mit CO₂ reagieren, da sie im zweiten Reaktionsschritt kein Proton abgeben können. Sie reagieren ebenfalls wie in Rkt. (10) beschrieben alkalisch. Folglich findet der Absorptionsschritt ausschließlich durch Rkt. (2) statt.

Der Zwitterionmechanismus wird bereits 1968 von Caplow [CAP68] vorgelegt und von Danckwert [DAN74] weiter diskutiert. Auch weiterführende Experimente konnten die Existenz des vorhergesagten Zwitterionübergangszustands bis heute nicht nachweisen.

DaSilva et al. [DAS04] untersucht die Carbamatbildung durch ab initio Berechnung von potentiellen Energiekurven. Die Ergebnisse diskutieren, dass ein Einzelschrittmechanismus vorliegen muss, da das Zwitterion kein Energieminimum besitzt und somit nicht stabil ist.

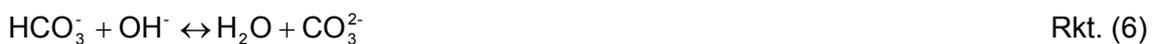
Xie et al. [XIE10] beschreibt die Reaktion von CO_2 mit MEA anhand von ab initio Übergangszustandsberechnungen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Carbamatbildung über einen Reaktionskanal mit zwei Schritten verläuft, indem ein Zwitterion als Zwischenprodukt vorliegt. Dabei bildet die Entstehung des Zwitterions den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die nachfolgende Deprotonierung des Ions verläuft nahezu Barrierefrei. Die berechnete Konzentration des Zwitterions liegt im Gleichgewicht bei einer MEA-Lösung 30 % und einem CO_2 -Partialdruck von 1 bar bei einer Größenordnung von $5 \cdot 10^{-11}$ mol/l. Diese sehr geringen Konzentrationen erklären die bisherigen Fehlversuche das Molekül nachzuweisen.

2.2.6.4 Carbamathydrolyse

Das Carbamat unterliegt Folgereaktionen. Abhängig vom pH-Wert kann das Carbamat unter Bildung von Carbonat bzw. Hydrogencarbonat zurückreagieren. Diese Reaktion wird als Carbamathydrolyse bezeichnet (vgl. Rkt. (15)) [DIT63].



Bei einem ausreichend hohen pH-Wert kann mithilfe des Hydrogencarbonat/Carbonat-Gleichgewichts (Rkt. (6)) die Carbamathydrolyse als folgende Bruttoreaktion (Rkt. (16)) formuliert werden:



In einem gewissen pH-Wertbereich kann von einer Katalyse gesprochen werden, da aufgrund des Hydrogencarbonat/Carbonat-Gleichgewichts auf Rkt. (15) die Rkt. (6) folgt und Hydroxidionen zurückgewonnen werden.

2.2.6.5 Verteilung der Reaktionen in Fluid/Fluid-Systemen

Bei der Absorption von Gaskomponenten in Flüssigkeiten mit anschließender chemischer Reaktion reagieren die Edukte in Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit nach der Zweifilmtheorie in verschiedenen Schichten innerhalb der flüssigen Phase ab. Dabei sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und die Konzentration der beteiligten Stoffe von großer Bedeutung. Bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten ($Ha > 3$) reagieren die Komponenten bereits in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht ab. Bei langsameren Reaktionsgeschwindigkeiten diffundieren die Reaktionskomponenten von dieser Grenzschicht weiter in die flüssige

Phase wo sie reagieren (vgl. 2.2.4). Abbildung 14 zeigt die Verteilung der Reaktionen der CO_2 -Absorption für Amin- bzw. Carbonat/Amin-Lösungen innerhalb der verschiedenen Phasen und Schichten.

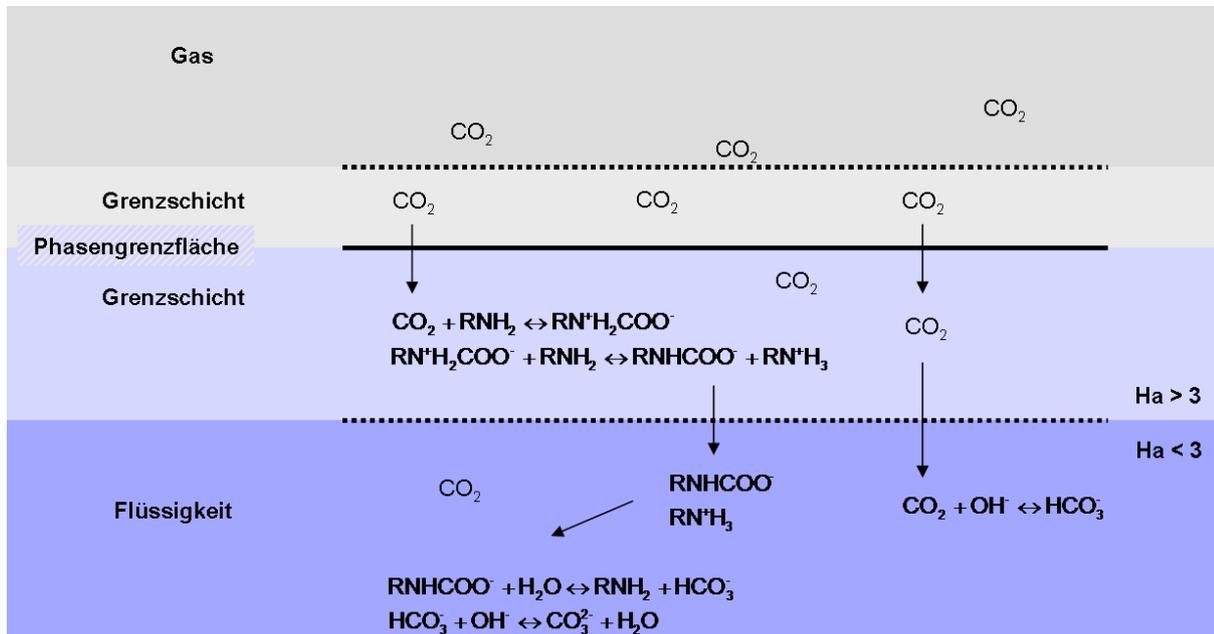


Abbildung 14: CO_2 -Absorption durch Carbonat/Amin-Lösungen nach der Zweifilmtheorie

Das gasförmige CO_2 wird aus der Gasphase über die gasseitige Grenzschicht in die flüssigkeitsseitige Grenzschicht absorbiert. Schnelle chemische Reaktionen ($\text{Ha} > 3$) verlaufen in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht ab und erhöhen die Absorptionsrate. Prim. und sekundärsterisch ungehinderte Amine erreichen schon bei geringer Konzentration mit CO_2 hohe Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Reaktionsprodukte werden anschließend in das Volumen der Flüssigkeit transportiert. Parallel wird CO_2 ebenfalls durch die Hydrogencarbonatbildung (vgl. Rkt. (2)) gebunden. Durch eine vergleichsweise sehr niedrige OH^- -Konzentration in Aminlösungen findet diese Reaktion im Volumen der flüssigen Phase statt und erhöht abhängig von der Konzentration nur zu einem sehr geringen Anteil die Absorptionsrate. Durch eine sehr große OH^- -Konzentration kann diese Reaktion ebenfalls in der Grenzschicht stattfinden und die Absorptionsrate maßgeblich erhöhen.

In Carbonat/Amin-Lösungen finden ebenfalls die beschriebenen Reaktionen statt. Das CO_2 wird durch das Carbonat gebunden, welches durch seine Basizität OH^- -Ionen in der Lösung bildet (vgl. Rkt. (8)). Durch die geringe OH^- -Konzentration findet hierbei die Reaktion auch bei hohen Carbonatkonzentrationen im Volumen der Flüssigkeit statt und erhöht ebenfalls nur sehr gering die Absorptionsrate.

Folgereaktionen wie die Carbamathydrolyse laufen im Flüssigkeitsvolumen ab [BOS89]. Dort reagiert vor allem bei Carbonat/Amin-Lösungen das Carbamation zum Amin zurück. Dieser

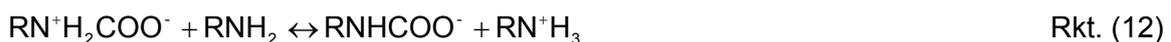
sog. Shuttle-Mechanismus verbessert die Absorptionsrate in Carbonatlösungen mit Zusatz von prim./sek. Aminen [AST81].

Gegeben durch die physikalische Löslichkeit des CO_2 in Wasser befindet sich ebenfalls molekulares CO_2 in der Lösung.

2.2.6.6 Kinetik

Die Stoffübergangsgeschwindigkeit zwischen Gas und Flüssigkeit hat bei der Prozessauslegung maßgeblichen Einfluss auf die Stoffaustauschfläche und somit auf die Kolonnenhöhen. Sind die chemischen Reaktionen bei der Chemisorption hinreichend schnell, wird der Stofftransport in der Grenzschicht durch die Erhöhung des treibenden Konzentrationsgradienten sowie durch die Abreaktion der zu absorbierenden Komponente verstärkt. Bei wässrigen prim. und sek. Aminlösungen wird die Absorptionsrate von CO_2 im Absorber neben den physikalischen Stoffübergangskoeffizienten zusätzlich durch die Kinetik der chemischen Reaktion beeinflusst [NOT09].

Die Reaktionssysteme bei der Absorption durch prim. und sek. wässrige Aminlösungen wurden in Kap. 2.2.6.1 und Kap. 2.2.6.3 vorgestellt. Folgende Reaktionen des betreffenden Systems laufen in wässriger Umgebung nahezu instantan ab [NOT09].



So werden keine Geschwindigkeitslimitierungen in dem betrachteten Reaktionssystem durch diese Reaktionen verursacht und die Reaktionen können als Gleichgewichtslimitiert angesehen werden.

Die Hydrogencarbonatbildung sowie die Bildung des Zwitterions bei der Carbamatbildung sind kinetisch gehemmt und somit geschwindigkeitsbestimmend:



Bei prim. und sek. Aminen stellt die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrogencarbonatbildung zur Carbamatbildung eine untergeordnete Rolle dar. Hierbei ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Carbamatbildung entscheidend.

Bei tert. Aminen sind ausschließlich die Protonierung des Amins und die Hydrogencarbonatbildung entscheidend, da diese Amingruppe kein Carbamat bilden kann [NOT09].

3 Experimentelle Aufbauten

Zur detaillierten Untersuchung und Charakterisierung von Waschmitteln für die CO₂-Wäsche werden drei Versuchsaapparaturen verwendet.

3.1 Fallfilmreaktor

Der Fallfilmreaktor ermöglicht Untersuchungen der Wechselwirkungen von Gasphasenteilchen an einer definierten Flüssigkeitsoberfläche.

3.1.1 Versuchsaufbau

Innerhalb des Fallfilmreaktors wird das Waschmittel bei konstanter Temperatur im Kreis gepumpt und an einem definierten Fallfilm mit einem kontinuierlichem synthetischen CO₂-haltigem Gasstrom in Kontakt gebracht. Somit belädt sich das Waschmittel durchgehend und es kann die Absorptionsgeschwindigkeit zu jedem Beladungspunkt ermittelt werden. Die Absorptionsgeschwindigkeit und die Waschmittelbeladung errechnen sich aus der zeitlichen Änderung der CO₂-Reingaskonzentration welche mit Hilfe eines Infrarotanalysators bestimmt wird.

Der Versuchsaufbau (vgl. Abbildung 15) besteht aus folgenden Bestandteilen:

- Gasdosiersystem
- Waschmittelkreislauf
- Fallfilmreaktor
- Analyseeinheit

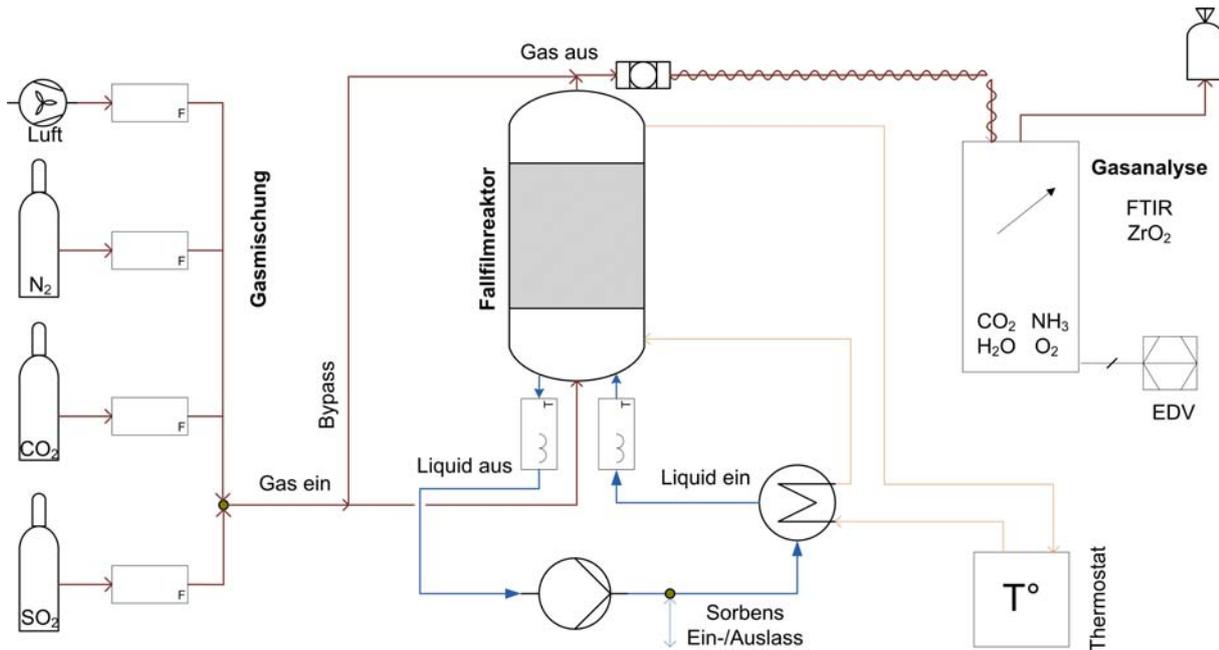


Abbildung 15: Versuchsaufbau Fallfilmreaktor

Das Gadosiersystem ermöglicht die Eindosierung des synthetischen Rauchgases in einem definierten Mischungsverhältnis. Untersucht wird die saure Schadgaskomponente Kohlenstoffdioxid (CO_2). Als Trägergas wird hauptsächlich Stickstoff eingesetzt. Zur Beurteilung von Diffusionseffekten ist es möglich Stickstoff durch Helium zu ersetzen. Des Weiteren kann Luft als Trägergas verwendet werden. Schadgaskomponenten und Trägergas werden mit den vorhandenen Massendurchflussreglern dosiert. Das synthetische Rauchgas kann über einen Bypass direkt zur Gasanalyse geleitet werden. Es sind Gesamtvolumenströme von 250 - 500 l i. N./h einstellbar.

Das Waschmittel wird im Kreislauf geführt. Durch ein Ein- und Ablassventil kann das Waschmittel in die Versuchsapparatur eingefüllt und abgelassen werden. Vor dem Eintritt des Fallfilmreaktors befindet sich ein Wärmeübertrager zur Vortemperierung des Waschmittels auf Versuchstemperatur. Der Wärmeübertrager ist mit einem Thermostat verbunden, welches mit dem Übertragermedium Wasser befüllt ist. Am Ein- und Austritt des Fallfilmreaktors befinden sich Thermoelemente zur Bestimmung und Überwachung der Waschmitteltemperatur. Die optimale Versuchstemperatur liegt zwischen 20 °C und 70 °C. Außerhalb dieses Temperaturbereiches führen Verdampfungs- bzw. Kondensationseffekte innerhalb des Reaktorraumes zu Messfehlern.

Im Reaktionsraum werden die Gasphase und die Flüssigkeitsphase miteinander in Kontakt gebracht.

Abbildung 16 skizziert den Aufbau des Fallfilmreaktors.

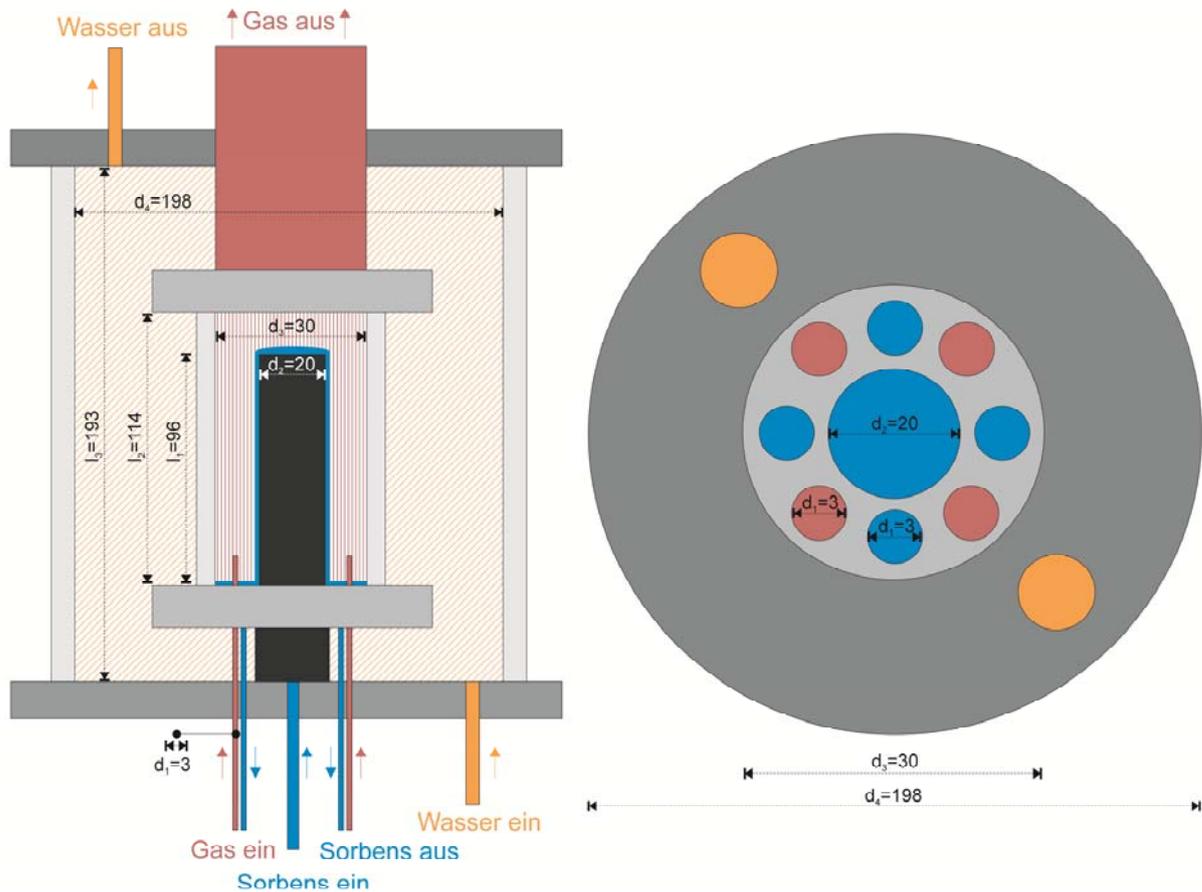


Abbildung 16: Schema des Fallfilmreaktors

Der Reaktor besteht aus zwei konzentrisch ineinander befindlichen Glaszylindern, die eine Beobachtung des inneren, mit Flüssigkeit benetzten Edelstahlrohres, erlauben. Zirkulierendes Wasser, zwischen äußerem und innerem Zylinder, dient der Temperierung des inneren Reaktors. Das zu untersuchende Sorbens wird durch das innere Edelstahlrohr nach oben gepumpt. Beim Überlauf wird die Außenseite des Rohres homogen benetzt. Am Fuß des inneren Zylinders wird das Waschmittel abgepumpt und das synthetische Rauchgas strömt durch vier Edelstahlkapillaren in den Reaktor, wo es mit dem Fallfilm wechselwirkt. Am Kopf des inneren Zylinders verlässt es den Reaktor. Durch eine auf 180 °C beheizte Messgasleitung, welche das Auskondensieren von Gaskomponenten verhindert, wird das Gas zur Analyse geleitet.

Die Analyseeinheit besteht aus folgenden Komponenten:

- Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR)
- Zirkoniumdioxid-Sonde (ZrO₂-Sonde)

Das FTIR-Spektrometer gestattet die parallele Messung mehrerer Gaskomponenten. Relevant sind dabei die Komponenten Kohlenstoffdioxid (CO₂), Wasserdampf (H₂O) und Ammoniak (NH₃).

Mit einer ZrO₂-Sonde ist ebenfalls Sauerstoff (O₂) nachweisbar.

Tabelle 1 zeigt die Messbereiche der verschiedenen Gaskomponenten.

Tabelle 1: Messbereiche des FTIR-Analysators

Gaskomponente	Messbereich
CO ₂	0 - 20 Vol.-%
H ₂ O	0 - 40 Vol.-%
O ₂	0 - 25 Vol.-%
NH ₃	0 - 30 mg/m ³

Die Genauigkeit der Messung liegt bei 2 % vom Messbereichendwert.

3.1.2 Auswertung

Die Beladung x des Waschmittels bzw. die Konzentration c der gelösten Gaskomponente i im Waschmittel j ist wie folgt definiert:

$$x_i = \frac{n_i}{n_j} \quad (50)$$

$$c_i = \frac{n_i}{V_j} \quad (51)$$

mit

$$n_j = \frac{c_j}{V_j} \quad (52)$$

Die absorbierte Stoffmenge n_{Abs} der Gaskomponente i durch das Sorbens ist gegeben durch:

$$n_{i,\text{Abs}} = \frac{m_{i,\text{Ein}} - m_{i,\text{Aus}}}{M_i} \cdot t \quad (53)$$

$$n_{i,\text{Aus}} = \frac{\rho_i \cdot \frac{\omega_{i,\text{Aus}} \cdot \dot{V}_{\text{Tg}}}{1 - \omega_{i,\text{Aus}}}}{M_i} \cdot t \quad (54)$$

$$n_{i, \text{Ein}} = \frac{\dot{V}_{i, \text{Ein}} \cdot \rho_i}{M_i} \cdot t \quad (55)$$

Die Geschwindigkeit der Absorption wird als Stoff(mengen)stromdichte J beschrieben. Sie beschreibt die absorbierte Stoffmenge im betrachteten Zeitintervall normiert auf die Stoffaustauschfläche bzw. Reaktionsfläche bei gegebener Temperatur und gegebenem Partialdruck.

$$J_i = \frac{n_i}{\Delta t \cdot A_{\text{Rkt}}} \quad (56)$$

Dabei muss berücksichtigt werden, dass durch die Absorption der Partialdruck der zu absorbierenden Gaskomponente sich vom Gaseinlass zum Gasauslass reduziert. Der Partialdruck über die gesamte Stoffaustauschfläche kann als mittlerer logarithmischer Partialdruck wiedergegeben werden:

$$\bar{p}_i = \frac{p_{i, \text{Ein}} - p_{i, \text{Aus}}}{\ln \frac{p_{i, \text{Ein}}}{p_{i, \text{Aus}}}} \quad (57)$$

Zur Darstellung der Stoffstromdichte bei dem Partialdruck am Gaseinlass muss ein Korrekturfaktor berücksichtigt werden, da der Partialdruck über der Reaktionsfläche abnimmt. Abbildung 17 zeigt die Veränderung der gemessenen Stoffstromdichte in Abhängigkeit des eingestellten Gasvolumenstroms. Es ist zu erkennen, dass sich die Stoffstromdichte mit zunehmendem Volumenstrom erhöht und einem Grenzwert zustrebt. Mit zunehmendem Gasvolumenstrom verringert sich die Verweilzeit des Gases über der Reaktionsfläche und der Abscheidungsgrad sinkt. Somit erhöht sich die Stoffstromdichte, da die treibende Kraft der Absorption durch den im Mittel höheren Partialdruck über der Reaktionsfläche größer ist. Der Grenzwert

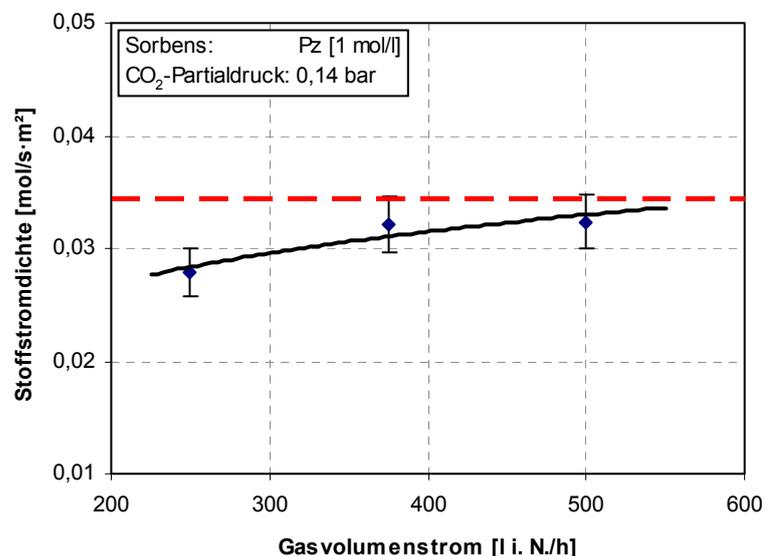


Abbildung 17: Stoffstromdichte über dem Gasvolumenstrom

dem Volumenstrom erhöht und einem Grenzwert zustrebt. Mit zunehmendem Gasvolumenstrom verringert sich die Verweilzeit des Gases über der Reaktionsfläche und der Abscheidungsgrad sinkt. Somit erhöht sich die Stoffstromdichte, da die treibende Kraft der Absorption durch den im Mittel höheren Partialdruck über der Reaktionsfläche größer ist. Der Grenzwert

gibt die Stoffstromdichte für den eingestellten Partialdruck am Gaseinlass wieder, da im Grenzfall bei unendlich hohem Gasvolumenstrom der Partialdruck über der Reaktionsfläche konstant wäre. Zur Wiedergabe der Stoffstromdichte bei gegebenem Gaseinlasspartialdruck, muss die erhaltene Stoffstromdichte mit dem Verhältnis der Stoffstromdichte bei unendlichem und gemessenem Gasvolumenstrom multipliziert werden:

$$k_J = \frac{J_{i,\dot{V}_z}}{J_{i,\dot{V}_x}} \quad (58)$$

Die Stoffstromdichten zum Zeitpunkt $t = 0$ können ebenfalls über die Massentransferrate ausgedrückt werden, da zu diesem Zeitpunkt davon ausgegangen werden kann, dass Desorptionseffekte vernachlässigt werden können:

$$r_i = \frac{J_i}{\rho_i} \quad (59)$$

Abbildung 18 zeigt die Versuchsauswertung am Beispiel einer Pz-Lösung [1 mol/l]. Im linken Diagramm sind der CO_2 -Abscheidegrad sowie die Waschmittelbeladung in Abhängigkeit der Versuchszeit zu erkennen. Je höher der Abscheidegrad, desto größer ist die aufgenommene CO_2 -Stoffmenge pro Zeitintervall. Folglich ist die Erhöhung der Waschmittelbeladung pro Zeitintervall größer.

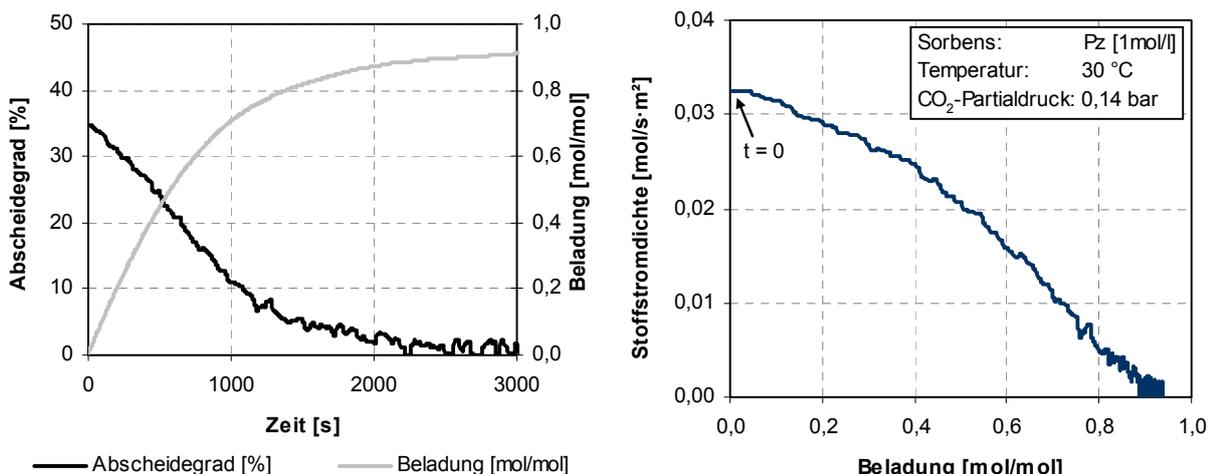


Abbildung 18: Beispielmessung Fallfilmreaktor

Anhand der Gleichungen (50) - (56) lässt sich unter Berücksichtigung der Gleichung (58) die Absorptionsrate in Form der Stoffstromdichte über der Waschmittelbeladung für den gegebenen CO_2 -Partialdruck berechnen (vgl. rechtes Diagramm). Die Stoffstromdichte fällt erwartungsgemäß mit zunehmender Beladung ab.

tungsgemäß mit zunehmender Sättigung des Sorbens mit CO_2 . Im chemischen Gleichgewicht findet keine Absorption mehr statt und die Stoffstromdichte nimmt den Wert 0 an.

3.2 Blasensäulenreaktor

Mit der Versuchsanordnung ist es möglich, unterschiedliche Sorbentien hinsichtlich ihrer CO_2 -Aufnahmekapazität schnell zu bewerten.

3.2.1 Versuchsaufbau

Abbildung 19 zeigt die Versuchsanordnung des Blasensäulenreaktors.

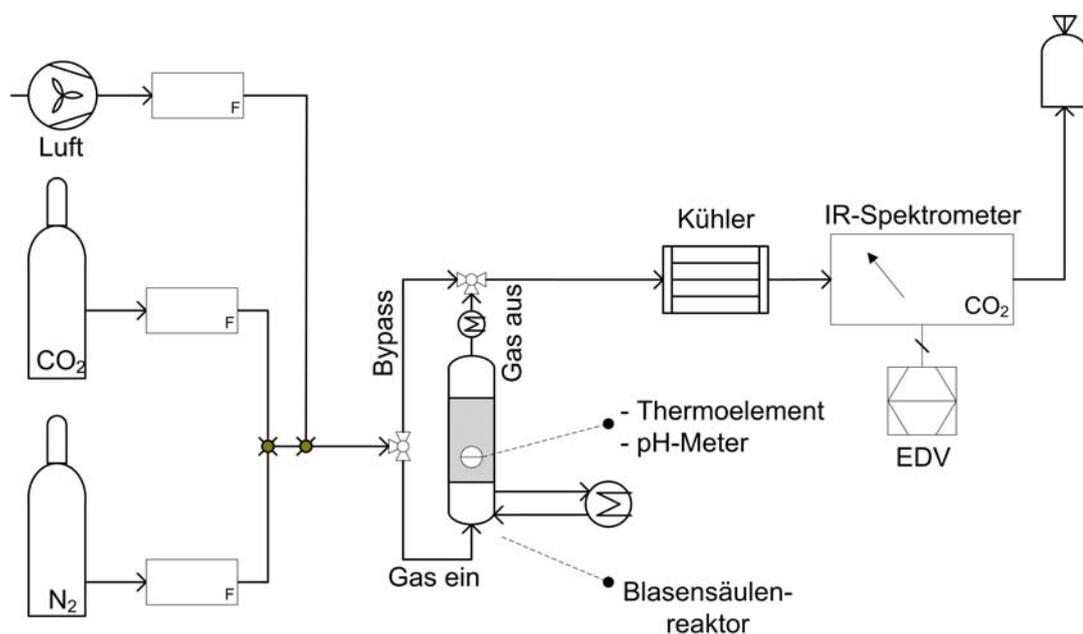


Abbildung 19: Versuchsaufbau des Blasensäulenreaktors

Der thermostatisierbare Ab-/Desorber entspricht vom Reaktionstyp einem halbkontinuierlichen Blasensäulenreaktor in dem die zu untersuchenden Gasgemische durch eine Glasfritte mit dem Waschmedium, welches sich in einer Waschflasche befindet, in Kontakt gebracht werden. Am Reaktoraustritt befindet sich zur Verhinderung von Wasseraustragung ein Intensivkühler. Nachstehend erfolgt die CO_2 -Gasphasenkonzentrationsbestimmung mit einem nichtdispersiven IR-Gasanalysator. Ein vorgeschalteter Gaskühler vermeidet Querempfindlichkeiten und Störungen durch nahezu vollständige Kondensation des Wasserdampfs. Zusätzlich befinden sich in dem Waschflüssigkeitsraum eine pH-Elektrode sowie ein Thermoelement. Somit ist es möglich während des Ab-/Desorptionsvorgangs den pH-Wert und die Temperatur der Lösung kontinuierlich zu bestimmen. Die Versuche können zwischen den

Temperaturen von 20 °C bis 70 °C durchgeführt werden, da die Wasserkondensation bzw. -Verdampfung in diesem Temperaturintervall vergleichsweise gering ist.

3.2.2 Auswertung

Im Vergleich zum Fallfilmreaktor ist durch die unbekannte Stoffaustauschfläche innerhalb der Blasensäule keine Berechnung von Stoffstromdichten möglich. Der Abscheidegrad kann zur ersten Beurteilung der Absorptionsrate in Betracht gezogen werden:

$$\varphi = 1 - \frac{\dot{n}_{i,Aus}}{\dot{n}_{i,Ein}} \quad (60)$$

mit

$$\dot{n}_{i,Abs} = \frac{m_{i,Ein} - m_{i,Aus}}{M_i} \quad (61)$$

$$\dot{n}_{i,Aus} = \frac{\rho_i \cdot \frac{\omega_{i,Aus} \cdot \dot{V}_{Tg}}{1 - \omega_{i,Aus}}}{M_i} \quad (62)$$

$$\dot{n}_{i,Ein} = \frac{\dot{V}_{i,Ein} \cdot \rho_i}{M_i} \quad (63)$$

Analog zur Fallfilmreaktorauswertung werden die Beladung und die Konzentration der Gas- komponente im Waschmittel berechnet:

$$x_i = \frac{n_i}{n_j} \quad (50)$$

$$c_i = \frac{n_i}{V_j} \quad (51)$$

Abbildung 20 zeigt die Versuchsauswertung am Beispiel einer Pz-Lösung [1 mol/l]. Analog zum Fallfilmreaktor ist eine Betrachtung des Abscheidegrads möglich. Im Diagramm sind der CO₂-Abscheidegrad sowie die Waschmittelbeladung in Abhängigkeit der Versuchszeit zu erkennen. Je höher der Abscheidegrad desto größer ist die aufgenommene CO₂-Stoffmenge pro Zeitintervall. Folglich ist die Erhöhung der Waschmittelbeladung pro Zeitintervall größer. Durch das sehr hohe Verhältnis von Stoffaustauschfläche zum Waschmittelvolumen ist eine exaktere Bestimmung des Gleichgewichtszustands möglich. Das System befindet sich im Gleichgewicht, wenn die Beladungskurve einen waagerechten Verlauf aufweist. Da die

Stoffaustauschfläche in diesem Versuchsaufbau eine unbekannte Größe ist, gibt die Höhe des Abscheidegrads lediglich Hinweise auf die effektive Absorptionsrate. Eine exakte Bestimmung von Absorptionssgeschwindigkeiten ist somit nicht möglich. Mit dem Blasensäulenreaktor sind eine schnelle Bewertung der Absorptionsrate sowie die Bestimmung des Gleichgewichtszustands von Sorbens und Sorptiv bei verschiedenen Temperaturen und CO_2 -Partialdrücken durchführbar.

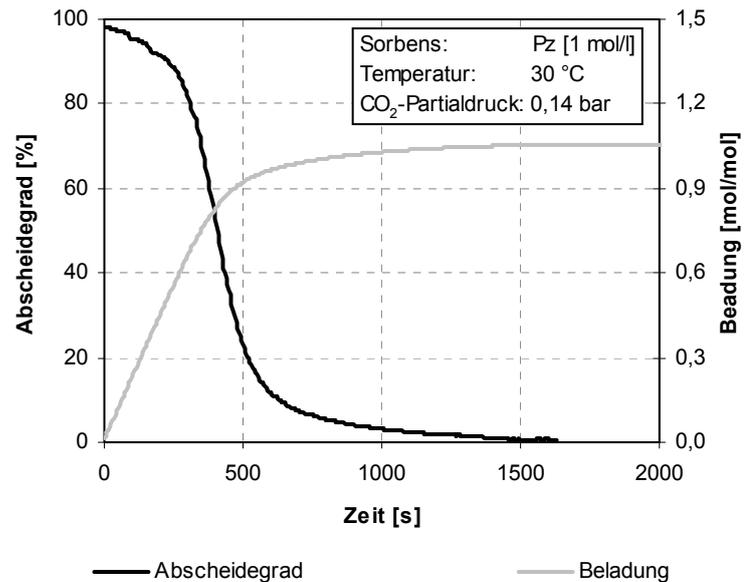


Abbildung 20: Beispielmessung Blasensäulenreaktor

3.3 Reaktionskalorimeter

Zur Messung der Ab-/ Desorptionenthalpien von CO_2 in verschiedenen wässrigen Waschlösungen wird ein quasi adiabates Kalorimeter verwendet.

3.3.1 Versuchsaufbau

Das Reaktionskalorimeter stellt eine Modifikation des Blasensäulenreaktors dar. Das Schema des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 21 dargestellt.

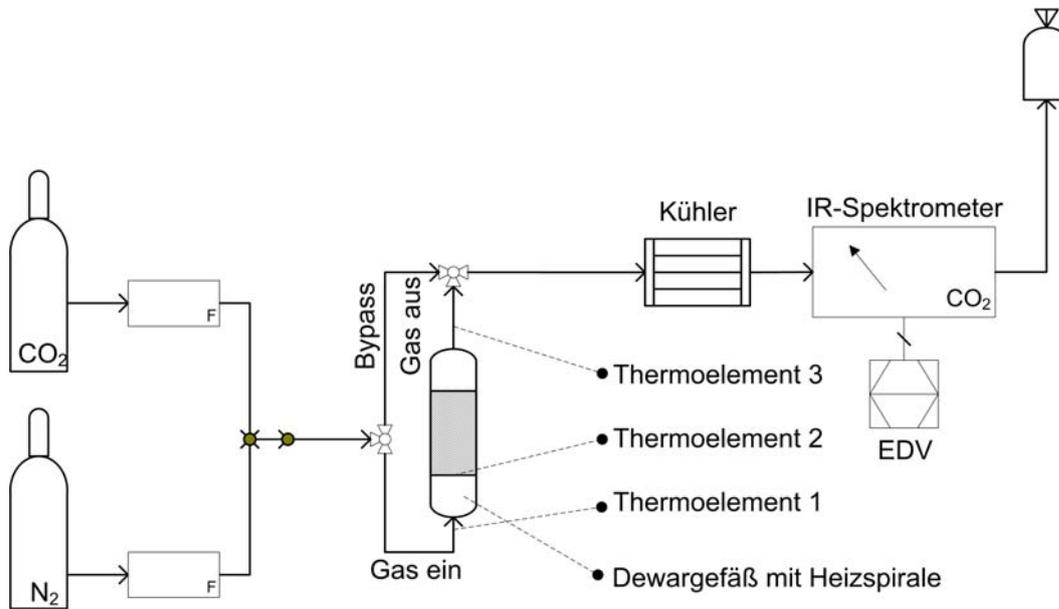


Abbildung 21: Schema des Reaktionskalorimeters

Hierbei ersetzt im Vergleich zum Blasensäulenreaktor ein isoliertes Dewar-Gefäß die Waschflasche als Reaktionsraum. Das synthetische Rauchgas wird durch eine Glasspitze in den Reaktionsraum eingebracht. Innerhalb des Versuchsaufbaus sind drei Thermofühler installiert, welche die Temperaturen am Gaseingang, am Gasausgang sowie der Waschlösung messen. Aus den Differenzen der unterschiedlichen Temperaturkanäle und den bekannten Gasströmen der Komponenten des betrachteten Systems, lassen sich die Energie- bzw. Wärmeströme bilanzieren und schließlich die Absorptionenthalpien bei bekannter Wärmekapazität der Lösung berechnen. Hierbei werden die Gasströme bei gegebener Temperatur als mit Wasserdampf gesättigt angesehen.

Die Wärmekapazität wird mithilfe einer Heizspirale innerhalb des Dewar-Gefäßes ermittelt. Durch eine definierte Energiezufuhr innerhalb des Systems, kann durch die resultierende Temperaturzunahme der Waschlösung die Wärmekapazität bei konstantem Druck berechnet werden.

Durch die nicht vollständig gewährleistete Isothermie und das begrenzte Auflösungsvermögen der Temperaturfühler, nimmt die Genauigkeit der gemessenen Enthalpie mit geringerer Wärmetönung ab. Unterhalb einer gemessenen Absorptionenthalpie von -40 kJ/mol CO_2 sind die Werte nicht mehr hinreichend aussagekräftig.

3.3.2 Auswertung

Da das Reaktionskalorimeter eine Erweiterung des Blasensäulenreaktors darstellt, ist die Berechnung zur absorbierten Stoffmenge identisch. Die freiwerdende Wärme während der Absorption ist gegeben durch die Temperaturänderung des Waschmittels unter Berücksichtigung der Temperaturänderung hervorgerufen aufgrund der ein- bzw. ausgetragenen Energie durch den Gasstrom. Ebenfalls muss die Eigenwärmekapazität des Reaktionsgefäßes (Zellkonstante Z) in Abhängigkeit der Temperaturänderung bestimmt werden:

$$\Delta H_{Abs} = \Delta H_{Des} \cdot (-1) = \frac{\Delta T_{Wm} \cdot (m_{Wm} \cdot c_{p,Wm} + Z)}{n_{i,Abs}} \quad (64)$$

$$\Delta T_{Wm} = \Delta T_{Wm,gem} + \Delta T_{Wm,\text{Überg}} \quad (65)$$

Die hervorgerufene Temperaturänderung des Waschmittels durch den Energieein- bzw. Aus- trag ergibt sich aus den Energien der Gasströme Ein und Aus:

$$\Delta T_{Wm,\text{Überg}} = \frac{E_{i,Ein} - E_{i,Aus}}{m_{Wm} \cdot c_{p,Wm}} \quad (66)$$

mit

$$E_{i,Ein} = T_{Ein} \cdot t \cdot (\dot{m}_{i_1} \cdot c_{p,i_1} + \dot{m}_{i_2} \cdot c_{p,i_2} + \dots \dot{m}_{i_n} \cdot c_{p,Ein}) \quad (67)$$

$$E_{i,Aus} = T_{Aus} \cdot t \cdot (\dot{m}_{i_1} \cdot c_{p,i_1} + \dot{m}_{i_2} \cdot c_{p,i_2} + \dots \dot{m}_{i_n} \cdot c_{p,Ein}) \quad (68)$$

Dabei verändern sich die inerten Gasströme vom Gaseinlass zum Gasauslass nicht. Die Änderung der Energie ist hierbei ausschließlich durch die Temperaturveränderung gegeben. Der Massenstrom der zu absorbierenden Komponente wird durch die Absorption verringert. Diese Verringerung ist analog zum Blasensäulenreaktor durch den Abscheidegrad definiert:

$$\dot{m}_{i_{Abs},Aus} = \dot{m}_{i_{Abs},Ein} - \dot{m}_{i_{Abs},Abs} \quad (69)$$

Der trockene Gaseinlassstrom sättigt sich durch den Kontakt mit dem Waschmittel mit Wasser. Die Wasserdampfsättigung des Gasauslassstroms wird durch die Gasfeuchte bei gegebener Temperatur berücksichtigt:

$$\dot{m}_{H_2O,Aus} = V_{Ges,Aus} \cdot \rho_g \quad (70)$$

$$\rho_g = \frac{p_{D,H_2O(g)}}{R_{H_2O} \cdot T} \quad (71)$$

Rechnerisch kann nun die hervorgerufene Temperaturänderung durch die ein- und ausge- tragene Energie ermittelt werden. Somit ist es möglich die ausschließliche Temperaturände- rung, welche durch den Absorptionsvorgang verursacht wird, zu bestimmen.

In Abbildung 22 ist die Versuchsauswertung am Beispiel einer Pz-Lösung [1 mol/l] darge- stellt.

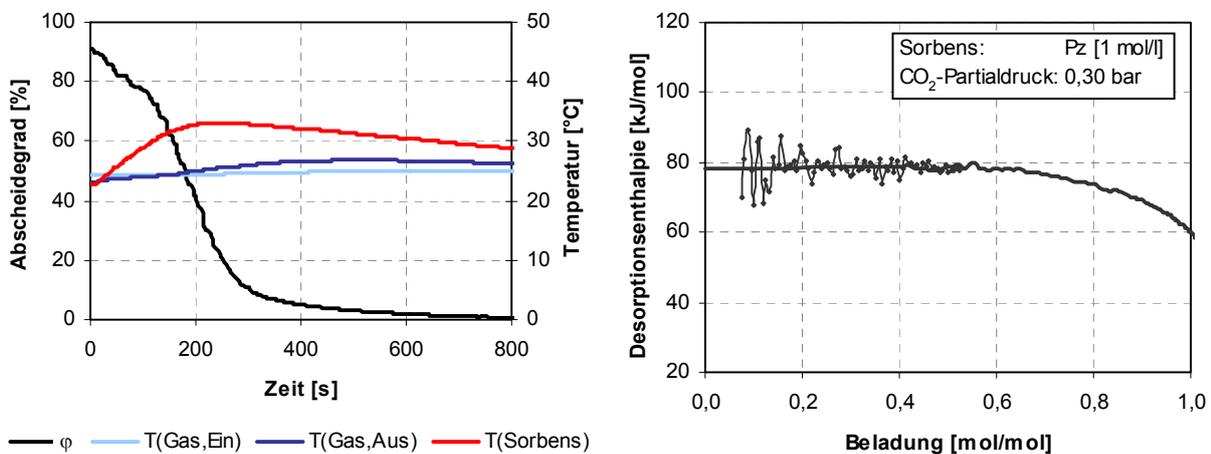


Abbildung 22: Beispielmessung Reaktionskalorimeter

Das linke Diagramm zeigt den CO₂-Abscheidegrad über der Versuchszeit. Zusätzlich sind die Temperaturen des Waschmittels sowie der Ein- und Ausgangsgasströme dargestellt. Zu Beginn des Absorptionsversuchs heizt sich das Sorbens am schnellsten auf, da in geringer beladenen Lösungen der Abscheidegrad höher ist und mehr CO₂ pro Zeitintervall absorbiert wird. Durch den exothermen Absorptionsvorgang wird die Absorptionseenthalpie frei. Die Temperatur des Gasausgangsstroms erhöht sich ebenfalls, da durch die Waschmittelaufheizung ein Teil der Wärme auf den Gasstrom übertragen wird. Die Temperatur des Gasein- gangsstroms ist entsprechend der Umgebungstemperatur nahezu konstant. Durch Berücksichtigung der Energie- und Stoffbilanzen lässt sich nach den Gleichungen (64) - (71) die Desorptionseenthalpie in Abhängigkeit der Waschmittelbeladung ermitteln (vgl. rechtes Dia- gramm). Zu Beginn des Versuchs besitzt das zu messende System eine gewisse Trägheit, welche sich durch Schwankungen bemerkbar machen. Diese Schwankungen können durch Mehrfachbestimmungen und durch Erstellung von Durchschnittskurven ausgeglichen wer-

den. Die Desorptionseenthalpie in Abhängigkeit der Beladung kann aufgrund der Waschmit-
telerwärmung während des Versuchs nur für einen Temperaturdurchschnittswert angegeben
werden. Die Desorptionseenthalpie der unbeladenen Lösungen kann dagegen für konkrete
Temperaturen wiedergegeben werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Kinetische Betrachtung der CO₂-Absorption

4.1.1 Charakterisierung Fallfilmreaktor

Abbildung 23 zeigt analog zu Abbildung 16 in Kap. 3.1 ausschließlich den Teil des Fallfilmreaktors in dem die Flüssigkeitsphase mit der Gasphase in Kontakt gebracht wird. Flüssigkeit und Gas treten mit identischer Temperatur in den Reaktionsraum ein, um einen Wärmetransport beim Kontakt auszuschließen. Durch den Temperierzylinder, der den Reaktionsraum umschließt, verlassen die Phasen ebenfalls den Reaktor mit nahezu gleicher Temperatur. Im Unterschied zum CO₂-haltigen Gasgemisch wird das Waschmittel im Kreis gepumpt und sättigt sich so mit CO₂ auf. Die Eintrittskonzentration des CO₂ in der Gasphase ist konstant.

Beim Kontakt zwischen Gas und Flüssigkeit etabliert sich ein Stoffstrom. Um aus dem Stoffstrom weitere physikalische und chemische Größen ableiten zu können, ist es notwendig beide Phasen exakt zu charakterisieren bzw. zu definieren.

4.1.1.1 Flüssigkeitsphase

Zur Charakterisierung der Flüssigkeitsphase bzw. des Fallfilms sind die Berechnung der Reynoldszahl Re , der mittleren Fallgeschwindigkeit \bar{w} und der mittleren Filmdicke $\bar{\delta}$ notwendig. Diese Größen sind von der kinematischen Viskosität ν sowie von der Erdbeschleunigung g abhängig und werden wie folgt definiert [WEI07]:

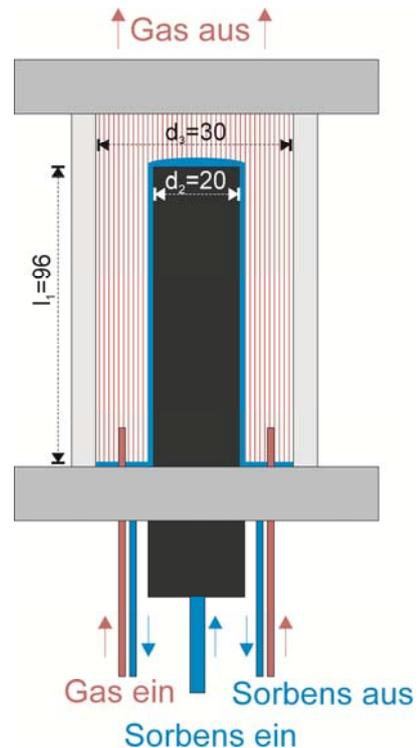


Abbildung 23: Reaktionsraum des Fallfilmreaktors

$$\text{Re} = \frac{\dot{V}_l}{U \cdot \nu} \quad (72)$$

$$\bar{w} = \left(\frac{g \cdot \nu}{3} \right)^{1/3} \cdot \text{Re}^{2/3} \quad (73)$$

$$\bar{\delta} = \left(\frac{3 \cdot \nu^2}{g} \right)^{1/3} \cdot \text{Re}^{1/3} \quad (74)$$

Die Parameter, welche zur Berechnung der beschriebenen Größen notwendig sind, werden in Tabelle 2 und Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 2: Parameter Reaktionsraum flüssigkeitsseitig

Parameter	Wert
Flüssigkeitsvolumenstrom	30 - 80 l/h
Rohrumfang	63 mm
Fallfilmlänge	101 mm

Tabelle 3: Viskositäten verschiedener Lösungen

Lösung (30 °C)	dynamische Viskosität [mPa·s]
H ₂ O _(l)	0,797
K ₂ CO _{3(aq)} [1,0 mol/l]	1,082
MEA _(aq) [1,0 mol/l]	0,925
MEA _(aq) [4,9 mol/l]	2,111

Die dargestellten Viskositäten werden mithilfe eines Fallkörperviskosimeters bestimmt. Aus Tabelle 3 ist zu erkennen, dass sich die Viskositäten von niedrig konzentrierten wässrigen Waschlösungen im Vergleich zu reinem Wasser nicht merklich unterscheiden. Bei höher konzentrierten wässrigen Waschmedien (siehe MEA [4,9 mol/l]) zeigt sich, dass sich die Viskosität annähernd verdoppelt.

Die flüssigkeitsseitigen Eigenschaften werden in der nachfolgenden Abbildung 24 dargestellt.

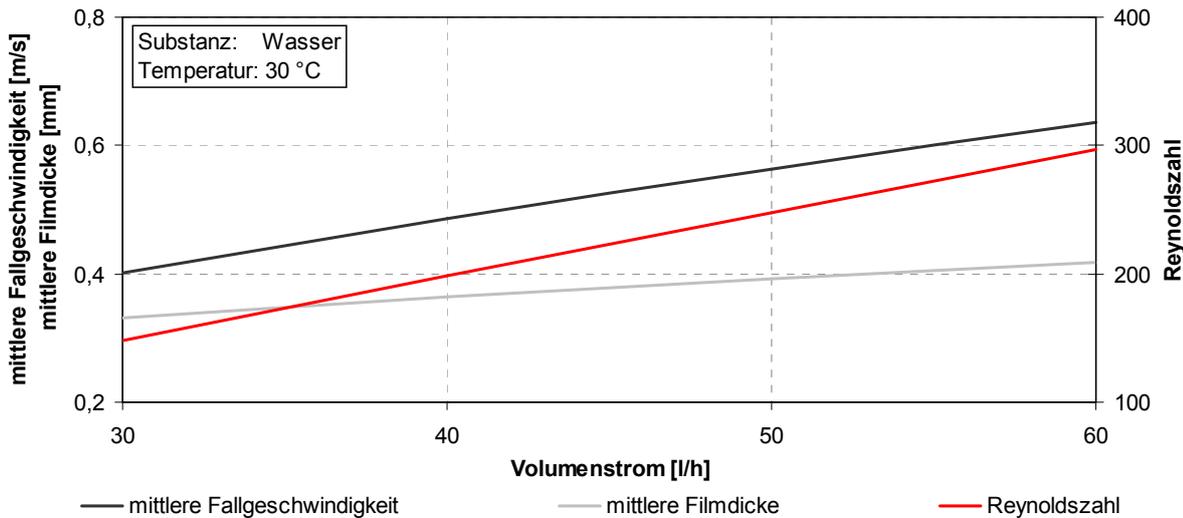


Abbildung 24: Eigenschaften Reaktionsraum flüssigkeitsseitig

Das Diagramm zeigt auf der linken Ordinate die mittlere Fallgeschwindigkeit und die mittlere Filmdicke, während auf der rechten Ordinate die Reynoldszahl in Abhängigkeit des Flüssigkeitsvolumenstroms aufgetragen ist. Zur Berechnung der Größen wurde die Viskosität von Wasser bei 30 °C eingesetzt. Man erkennt, dass alle aufgetragenen Parameter mit zunehmendem Volumenstrom steigen. Im Bereich zwischen den Volumenströmen von 30 bis 60 l/h liegt die mittlere Fallgeschwindigkeit zwischen 0,40 und 0,64 m/s, die mittlere Filmdicke zwischen 0,33 und 0,42 mm und die Reynoldszahl zwischen 148 und 297. Eine Reynoldszahl > 400 beschreibt den turbulenten Bereich. Für die in dieser Arbeit diskutierten Experimente wird ein Flüssigkeitsvolumenstrom von 40 l/h benutzt. Bei Werten $70 < Re < 400$ bildet der Fallfilm im sog. „Übergangsbereich“ sinus- und girlandenförmige Oberflächenwellen. Die Wellen greifen nicht in die Rieselfilmstruktur ein, sodass keine Querbewegungen stattfinden und ein laminarer Fluss gewährleistet ist [WAS08].

Die Eigenschaften des Fallfilms für einen Flüssigkeitsvolumenstrom von 40 l/h und einer Temperatur von 30 °C bei Normaldruck sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Zusätzlich dargestellt sind der Diffusionskoeffizient und die physikalische Löslichkeit (Henry-Konstante) von Kohlenstoffdioxid in reinem Wasser bei gegebenen Bedingungen.

Tabelle 4: Fallfilmeigenschaften (30 °C)

Parameter	Wert
Reynoldszahl	198
Mittlere Filmdicke	0,36 mm
Mittlere Fallgeschwindigkeit	0,49 m/s
Verweilzeit	0,20 s
Diffusionskoeffizient CO _{2(aq)} [TAM94]	2,22 · 10 ⁻⁹ m ² /s
Henry-Konstante CO _{2(aq)} [VER88]	29,39 mol/m ³ ·bar

Bei einem CO₂-Partialdruck von 0,14 bar und einer Temperatur von 30 °C beträgt die mittlere Stoßzahl (\bar{Z}_1) der CO₂-Moleküle auf die Flüssigkeitsoberfläche des Fallfilms (54,78 cm²) 1,75 · 10²⁴ 1/s.

4.1.1.2 Gasphase

Analog zu den Eigenschaften der Flüssigkeitsphase lassen sich ebenfalls die Reynoldszahl und die mittlere Strömungsgeschwindigkeit der Gasphase wie folgt bestimmen:

$$\text{Re} = \frac{\dot{V}_g}{d_h \cdot \nu} \quad (75)$$

mit

$$d_h = \frac{4 \cdot A}{U} \quad (76)$$

$$\bar{v} = \frac{\dot{V}_g}{A_{\text{Quer}}} \quad (77)$$

Die zur Berechnung benötigten Parameter sind in Tabelle 5 und in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 5: Parameter Reaktionsraum gasseitig

Parameter	Wert
Gasvolumenstrom	250 - 500 l i. N./h
Strömungsflächenquerschnitt	388 mm ²
Strömungsweglänge	96 mm

Tabelle 6: Viskositäten der benutzten Gase

Gas (30 °C)	Kinematische Viskosität [WÄR99] [m ² /s]
CO ₂	$8,65 \cdot 10^{-6}$
N ₂	$1,58 \cdot 10^{-5}$
14 Vol.-% CO ₂ / 86 Vol.-% N ₂	$1,48 \cdot 10^{-5}$

Die gaseitigen Eigenschaften des Reaktionsraums sind in Abbildung 25 dargestellt.

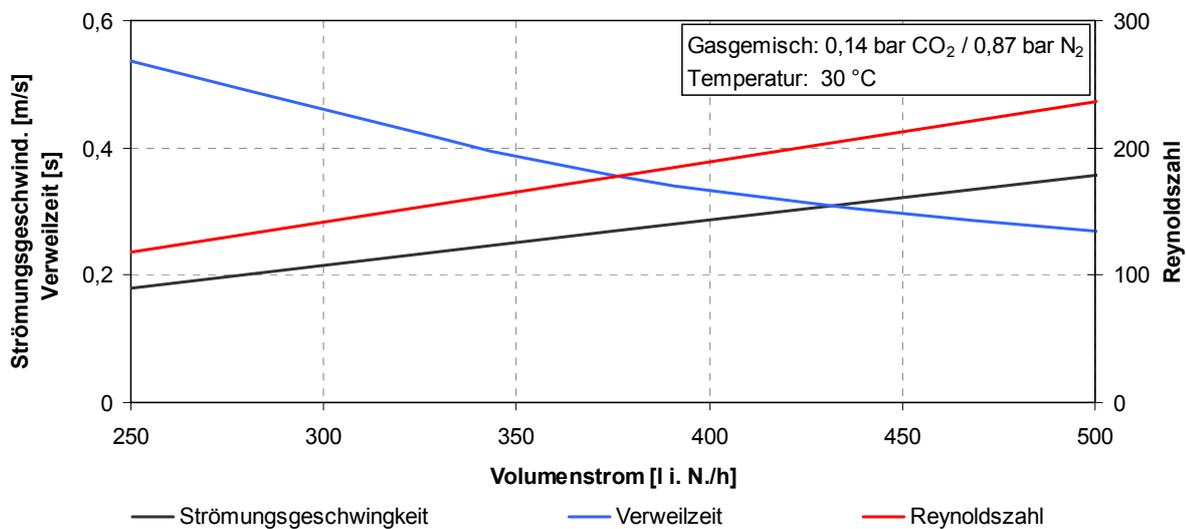


Abbildung 25: Eigenschaften Reaktionsraum flüssigkeitsseitig

Das Diagramm zeigt die mittlere Strömungsgeschwindigkeit, die Gasverweilzeit (linke Ordinate) und die Reynoldszahl (rechte Ordinate) in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms. Mit der Versuchapparatur ist es möglich zwischen 250 und 500 l i. N./h zu strömen. Aus der Abbildung ist zu entnehmen, dass in diesem Volumenstrombereich die mittlere Strömungsgeschwindigkeit zwischen 0,18 und 0,36 m/s beträgt. Dies entspricht einer Verweilzeit des Gases im Reaktor zwischen 0,54 und 0,27 s. Die Reynoldszahl liegt im Bereich von 118 bis 237. Nimmt die Reynoldszahl Werte < 2300 an, befindet man sich gaseitig in einem laminaren Strömungsprofil [OER09].

Die Eigenschaften der Gasphase für einen Volumenstrom von 500 l i. N./h, einer Temperatur von 30 °C und Normaldruck sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Gasphaseneigenschaften

Parameter	Wert
Reynoldszahl	237
mittlere Strömungsgeschwindigkeit	0,36 m/s
Verweilzeit	0,27 s

Um Kinetikexperimente durchführen zu können, ist es notwendig Diffusionseffekte in der Gasphase detaillierter zu betrachten. Es muss sichergestellt sein, dass diese die CO₂-Konzentration an der Phasengrenze nicht beeinflussen. Durch die Absorptionsreaktion entstehenden CO₂-Konzentrationsgradienten in der Gasphase etabliert sich zwischen Phasengrenzfläche und der Reaktorwand ein CO₂-Diffusionsstoffstrom in Richtung Grenzfläche. Zur Messung von Absorptionsgeschwindigkeiten ist es notwendig, dass dieser Diffusionsstrom kleiner ist als der nachgelieferte Stoffmengenstrom des synthetischen Rauchgases. Zur Überprüfung von Diffusionseffekten können unterschiedliche Trägergase eingesetzt werden. Tabelle 8 zeigt Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoffdioxid in Stickstoff und Helium bei 25 °C.

Tabelle 8: Diffusionskoeffizienten von CO₂ in verschiedenen Trägergasen

CO ₂ in Trägergas (25 °C)	Diffusionskoeffizient [m ² /s]
N ₂	1,7·10 ⁻⁵ [ELL69]
He	6,0·10 ⁻⁵ [CUS09]

Man erkennt, dass der Diffusionskoeffizient von CO₂ in He etwa um den Faktor 4 größer ist als in N₂. Mit Hilfe der Diffusionskoeffizienten und dem 1. Fick'schen Gesetz lässt sich die Stoffstromdichte berechnen, welche sich in Folge eines Konzentrationsgradienten einstellt. Dabei ist der Konzentrationsgradient proportional zum Abscheidegrad und die Weglänge entspricht der Distanz zwischen Phasengrenzfläche und Reaktorwand. Das 1. Fick'sche Gesetz ist wie folgt definiert:

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial l} \quad (78)$$

Die resultierende Stoffstromdichte (linke Ordinate) bzw. der Stoffstrom (rechte Ordinate) in Abhängigkeit des Abscheidegrads ist in Abbildung 26 aufgetragen. Die Rechnung ist für eine CO₂-Konzentration von 14 Vol.-% und 25 °C unter Normaldruck durchgeführt.

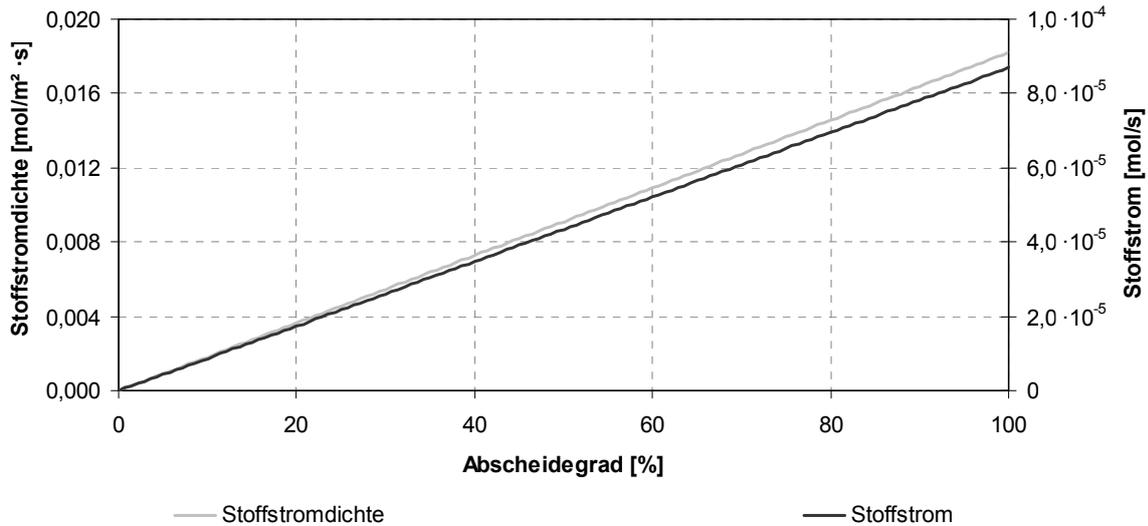


Abbildung 26: CO₂-Diffusion in der Gasphase

Erwartungsgemäß steigt die Stoffstromdichte bzw. der Stoffstrom mit zunehmendem Abscheidegrad, da der Konzentrationsgradient über die Weglänge ebenfalls zunimmt. Die CO₂-Stoffstromdichte, hervorgerufen durch die Absorption, weist bei Chemisorption höhere Werte auf als die Stoffstromdichte aufgrund der Diffusion. Somit ist es notwendig, dass der CO₂-Stoffstrom des synthetischen Rauchgases größer ist als der Diffusionsteilchenstrom. Bei einer CO₂-Konzentration von 14 Vol.-% und einem Gesamtrauchgasvolumenstrom von 250 bzw. 500 l i. N./h beträgt der CO₂-Stoffstrom der nachgeliefert wird $3,7 \cdot 10^{-4}$ bzw. $7,4 \cdot 10^{-4}$ mol/s. Folglich ist die Erneuerung der Gasphase um etwa eine zehner Potenz schneller als der Diffusionsteilchenstrom für einen Abscheidegrad von 100 %. Demzufolge sind Diffusionseffekte in der Gasphase senkrecht zur Strömung vernachlässigbar.

Experimentell (vgl. Abbildung 27) wird der vernachlässigbare Einfluss der Diffusion in der Gasphase mit unterschiedlichen Trägergasen (N₂ u. He) verifiziert. Die Untersuchungen zeigen, dass ein unterschiedlicher CO₂-Diffusionskoeffizient (vgl. Tabelle 8) keinen Einfluss auf die gemessenen Stoffstromdichten der Absorption hat. Die gemess-

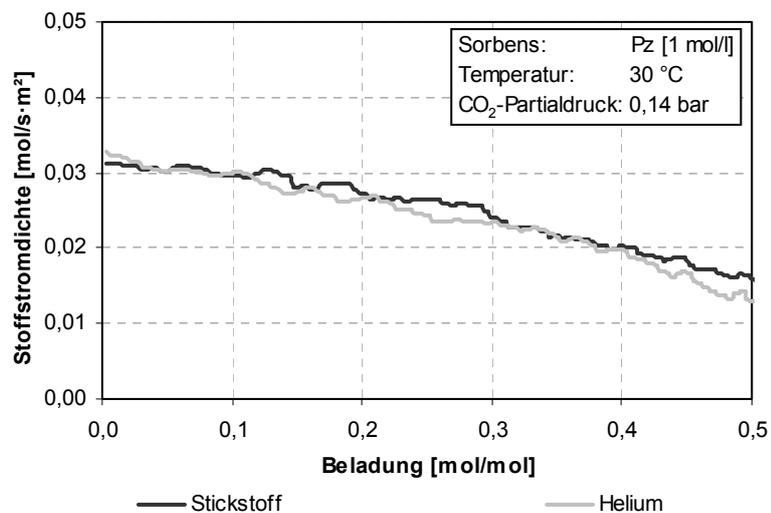


Abbildung 27: Einfluss des Trägergases auf die Absorption

senen Stoffstromdichten sind innerhalb der Messtoleranzen und unabhängig vom eingesetzten Trägergas identisch. Ein gasseitig diffusionskontrollierter Einfluss der Messergebnisse kann somit ausgeschlossen werden.

4.1.2 Wechselwirkung von CO₂ mit Wasser

Zur Berechnung chemischer Größen bei Systemen in denen ein Phasenübergang vorgelagert ist, sind Parameter wie die physikalische Löslichkeit sowie physikalische Stoffübergangskoeffizienten notwendig. Aus den gemessenen Stoffstromdichten für Wasser lassen sich die genannten Größen wie folgt berechnen:

$$J_{\text{CO}_2} = k_{\text{CO}_2,g} \cdot \frac{(p_{\text{CO}_2,g} - p_i^*)}{R \cdot T} \Leftrightarrow k_{\text{CO}_2,g} = J_{\text{CO}_2} \cdot \frac{R \cdot T}{(p_{\text{CO}_2,g} - p_i^*)} \quad (28)$$

$$J_{\text{CO}_2} = k_{\text{CO}_2,l} \cdot (c_{\text{CO}_2}^* - c_{\text{CO}_2,l}) \Leftrightarrow k_{\text{CO}_2,l} = \frac{J_{\text{CO}_2}}{(c_{\text{CO}_2}^* - c_{\text{CO}_2,l})} \quad (29)$$

mit

$$c_{\text{CO}_2}^* = K_H \cdot p_{\text{CO}_2} \quad (79)$$

Um einen möglichst großen Stoffübergang zu erzielen wird ein vergleichsweise hoher CO₂-Partialdruck in den Versuchen verwendet. Tabelle 9 zeigt die gemessenen Stoffstromdichten sowie die daraus kalkulierten Größen.

Tabelle 9: Stoffübergangskoeffizienten von Wasser

T [°C]	J_{CO_2} [mol/s·m ²]	$p_{\text{CO}_2,g}^*$ [Pa]	$k_{\text{CO}_2,g}$ [m/s]	δ_g [m]	$c_{\text{CO}_2,l}$ [mol/m ³]	$k_{\text{CO}_2,l}$ [m/s]
20	$2,92 \cdot 10^{-3}$	$1,921 \cdot 10^4$	$6,06 \cdot 10^{-3}$	$2,66 \cdot 10^{-3}$	7,85	$3,72 \cdot 10^{-4}$
30	$3,01 \cdot 10^{-3}$	$1,917 \cdot 10^4$	$6,27 \cdot 10^{-3}$	$2,74 \cdot 10^{-3}$	5,99	$5,03 \cdot 10^{-4}$
40	$3,16 \cdot 10^{-3}$	$1,911 \cdot 10^4$	$6,47 \cdot 10^{-3}$	$2,82 \cdot 10^{-3}$	4,65	$6,79 \cdot 10^{-4}$

Erwartungsgemäß steigen die Stoffstromdichten mit steigender Temperatur, da sich Kinetikvorgänge generell mit der Temperatur beschleunigen. Somit steigen ebenfalls die berechneten Stoffübergangskoeffizienten, während die physikalische Löslichkeit von CO₂ in Wasser mit zunehmender Temperatur sinkt. Der physikalische Stoffübergangskoeffizient gasseitig weist im Vergleich zu der flüssigkeitsseitigen Betrachtung höhere Werte (~ Faktor 10) auf. Somit liegt der Hauptwiderstand des Stoffübergangs in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht.

4.1.3 Untersuchung der Waschmittel

In Orientierungsversuchen wird die Wirkung verschiedener Additive auf die Absorptionsrate wässriger Carbonatlösungen untersucht. Abbildung 28 zeigt die Absorptionsrate anhand der Stoffstromdichte in Abhängigkeit der Versuchszeit. Es werden unbeladene Waschlösungen bei 30 °C und einem CO₂-Partialdruck von 0,14 bar beladen. Dargestellt sind jeweils K₂CO₃-Lösungen [1 mol/l] mit verschiedenen Additiven [1 mol/l]. Gezeigt sind Additive aus den Stoffgruppen der prim. Amine (MEA), sek. Amine (MMEA), tert. Amine (MDEA) sowie das organische Polymer Polyethylenglykol (PEG) mit einer molaren Masse von 200 g/mol. Als Vergleich sind ebenfalls das Referenzwaschmittel MEA 30 % [4,9 mol/l] und eine reine K₂CO₃-Lösung [1 mol/l] dargestellt.

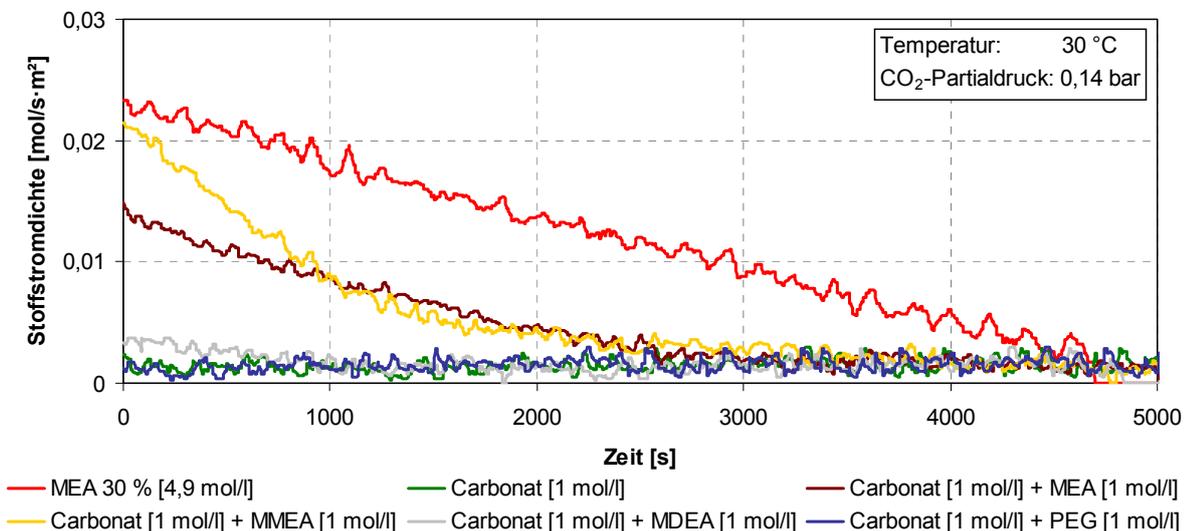


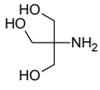
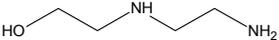
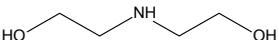
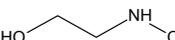
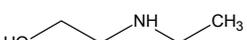
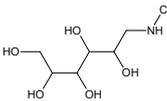
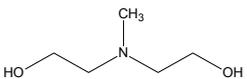
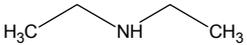
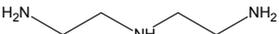
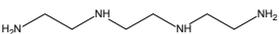
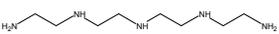
Abbildung 28: Orientierungsversuche zur Absorptionsrate mit Carbonatlösungen

Im Diagramm ist zu erkennen, dass MEA 30 % eine hohe Absorptionsrate zeigt. Vorteil dieser Lösung ist, dass sie in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar ist und somit in sehr hohen Konzentrationen einsetzbar ist. Im Vergleich dazu zeigt die wässrige K₂CO₃-Lösung [1 mol/l] eine sehr geringe CO₂-Stoffstromdichte. Bei Betrachtung der verschiedenen Additive wird deutlich, dass K₂CO₃ mit dem sek. Amin MMEA schon bei einer deutlich geringeren Konzentration im Vergleich zu MEA 30 % eine ähnliche Absorptionsrate aufweist. Ebenfalls ist eine Steigerung der Stoffstromdichte bei Zugabe von MEA zum K₂CO₃ zu beobachten. Die Erhöhung der Absorptionsgeschwindigkeit durch das tert. Amin MDEA ist dagegen sehr gering. Das PEG zeigt als Additiv keine messbare Steigerung der Stoffstromdichte in Carbonatlösungen. In [LEN08] wird eine Erhöhung der Absorptionsrate durch Zugabe von PEG in einem Blasensäulenabsorber beobachtet. Es ist denkbar, dass diese Anhebung des CO₂-Abscheidegrads durch die schaubildenden Eigenschaften des PEG produziert wird. In einer Blasensäule verursacht eine Schaumbildung eine deutliche Vergrößerung der Stoffaustauschfläche.

Dieser Effekt wird in einem Fallfilmabsorber vermieden. Somit kann die beschleunigende Wirkung des PEG auf Carbonatlösungen nicht bestätigt werden.

Aus den durchgeführten Orientierungsversuchen kann festgehalten werden, dass in wässrigen Kaliumcarbonatsystemen die Zugabe von Aminen eine effektive Methode zur Beschleunigung des Stoffübergangs von CO₂ aus der Gasphase darstellt. Tabelle 10 zeigt die eingesetzten azyklischen Amine, während in Tabelle 11 die eingesetzten zyklischen Amine dargestellt sind. In den Tabellen sind jeweils die Trivialnamen, Kürzel, molaren Massen und Strukturformeln der Substanzen zu sehen.

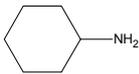
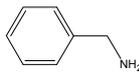
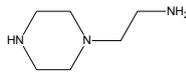
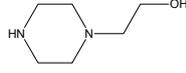
Tabelle 10: Eingesetzte azyklische Amine

Amin	Kürzel	M [g/mol]	Struktur
<i>Alkanolamine</i>			
Monoethanolamin (Referenz)	MEA	61,08	
Tris(hydroxymethyl)-aminomethan	TRIS	121,14	
Diglykolamin	DGA	105,14	
Diethanolamin	DEA	105,14	
2-(Methylamino)ethanol	MMEA	75,11	
2-(Ethylamino)ethanol	EMEA	89,14	
Meglumin	Meg	195,22	
Methyldiethanolamin	MDEA	119,16	
<i>aliphatische Amine</i>			
Diethylamin	DA	73,14	
Ethylendiamin	EDA	60,10	
Diethylentriamin	DETA	103,17	
Triethylentetramin	TETA	146,24	
Tetraethylenpentamin	TEPA	189,30	

Die azyklischen Amine unterscheiden sich in Kettenlängen, Substituenten und funktionellen Gruppen. Alkanolamine besitzen jeweils OH-Gruppen und unterscheiden sich durch ihre Funktionalität (prim./sek./tert. Aminofunktionen) sowie in Kettenlängen. MEA wird hauptsächlich als Referenzsubstanz diskutiert.

In der homologen Reihe der Polyamine vom EDA bis zum TEPA sind die Moleküle jeweils um eine Ethylenaminogruppe erweitert.

Tabelle 11: Eingesetzte zyklische Amine

Amin	Kürzel	M [g/mol]	Struktur
<i>heterozyklische Amine</i>			
Cyclohexylamin	CA	99,17	
Benzylamin	BA	107,15	
Pyrrolidin	Py	71,12	
Piperidin	Pip	85,15	
Piperazin	Pz	86,14	
Morpholin	MI	87,12	
Urotropin	Uro	140,19	
Imidazol	Imi	68,08	
Pyrazin	Pyr	80,89	
<i>Pz Derivate</i>			
1-(2-Aminoethyl)Piperazin	AEPz	129,20	
1-(2-Hydroxyethyl)Piperazin	HEPz	130,19	
2-Methylpiperazin	MPz	100,16	
Homopiperazin	HPz	100,16	

Befinden sich die Aminofunktionen innerhalb der Ringstruktur, so weisen sie sekundäre Strukturen auf. Sind diese Aminofunktion weiter substituiert oder ist die Ringstruktur aromatisch, ist eine tertiäre Aminofunktion zu beobachten. Primäre Aminogruppen sind ausschließlich an den Substituenten außerhalb eines Rings möglich.

Die Pz-Derivate zeigen Substituenten an den Amino- bzw. Methylengruppen des Pz-Moleküls. Beim HPz befindet sich im Gegensatz zum Pz in der Ringstruktur eine zusätzliche Methylengruppe.

4.1.3.1 Beschreibung des Stoffübergangs

Zur Darstellung und Vergleich der Absorptionsgeschwindigkeiten, kann die Stoffübergangsrate von CO₂ in unbeladenen Waschflüssigkeiten benutzt werden. Der Vorteil von unbeladenen Lösungen liegt darin, dass zu diesem Beladungspunkt Einflüsse durch Desorption und Veränderung der Lösungseigenschaften durch die Reaktionsprodukte vernachlässigbar sind. Abbildung 29 zeigt die Stoffstromdichten in Abhängigkeit des CO₂-Partialdrucks der unbeladenen Lösungen MEA [1 mol/l] und Pz [1 mol/l] bei 30 °C.

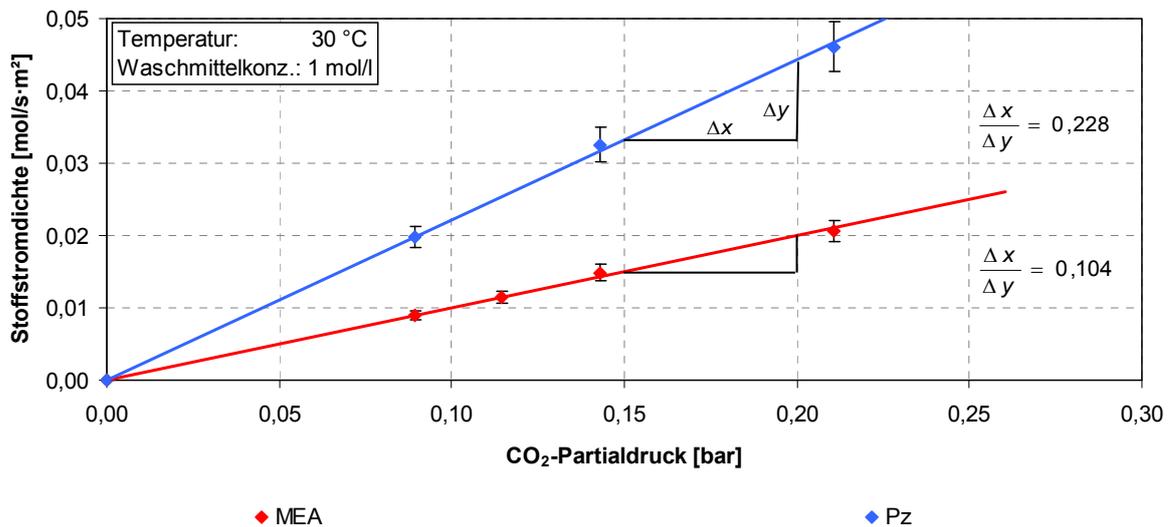


Abbildung 29: Stoffstromdichten in Abhängigkeit des CO₂-Partialdrucks

Es kann beobachtet werden, dass die Stoffstromdichten der unbeladenen Lösungen mit zunehmendem CO₂-Partialdruck linear steigen. Die Steigungen der Geraden definieren die Massentransferrate. Man kann dem Diagramm entnehmen, dass die Pz-Lösung höhere Stoffübergangsgeschwindigkeiten im Gegensatz zur MEA-Lösung (Faktor 2,2 größere Massentransferrate) aufweist. Die Massentransferrate beschreibt die auf den Partialdruck normierte Stoffstromdichte, welche zum Vergleich der Stoffübergangsgeschwindigkeiten von unbeladenen Lösungen genutzt werden kann. Mit dieser Größe lassen sich die Stoffstromdichten der unbeladenen Sorbentien für verschiedene Partialdrücke berechnen. Bei höheren Beladungspunkten der Waschmedien verliert die Massentransferrate die Exaktheit, da mit steigender Beladung die Desorption des CO₂ zunimmt und somit die Stoffstromdichten nicht mehr auf den Partialdruck normiert werden können.

4.1.3.2 Vergleich verschiedener Waschmittel

In Abbildung 30 sind Massentransferraten von Aminlösungen [1 mol/l] und Carbonat/Amin-Mischungen [1 mol/l Carbonat / 1 mol/l Amin] im unbeladenen Zustand bei 30 °C dargestellt.

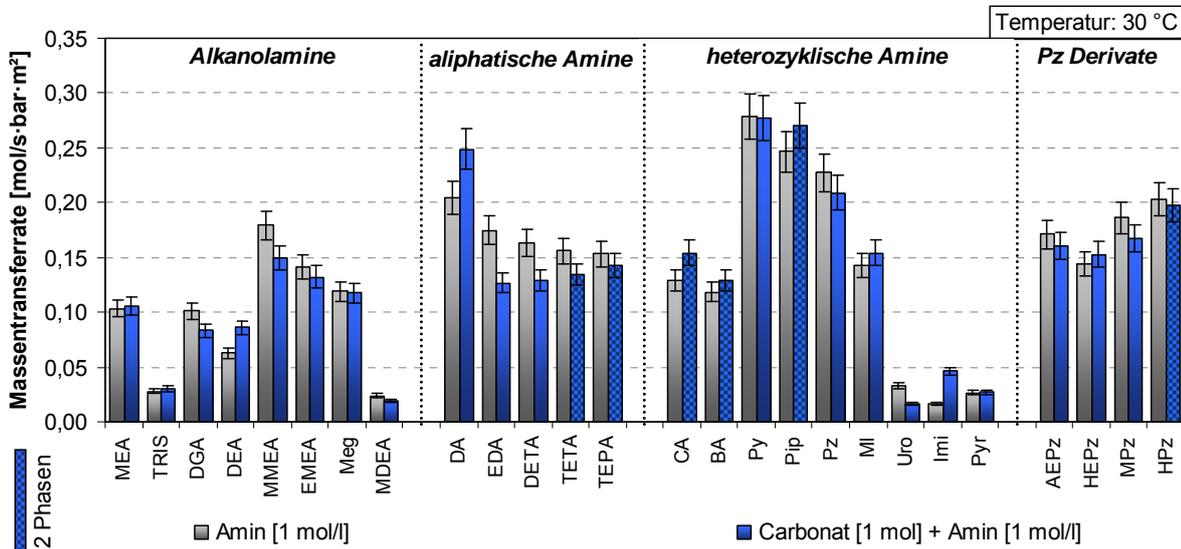


Abbildung 30: Massentransferraten versch. Waschlösungen bei 30 °C

Die grauen Säulen zeigen die Massentransferraten der Aminlösungen und die blauen Säulen der binären Kaliumcarbonat/Amin-Mischungen im äquimolaren Verhältnis (1 mol/l zu 1 mol/l). Die schraffierten blauen Säulen weisen darauf hin, dass diese unbeladenen Carbonat/Amin-Mischungen in zwei Phasen vorliegen. Das Diagramm beinhaltet die vier Stoffgruppen Alkanolamine, aliphatische Amine, heterozyklische Amine und Pz Derivate.

Alkanolamine

In der Substanzklasse der Alkanolamine zeigt MMEA die schnellste Stoffübergangsgeschwindigkeit im unbeladenen Zustand. Vergleicht man die Amine, welche in ihrer Struktur eine prim. Aminofunktion besitzen (MEA, TRIS, DGA), so fällt auf, dass MEA und DGA etwa identische Absorptionsgeschwindigkeiten aufweisen. Die prim. Aminofunktionen dieser Substanzen befinden sich jeweils am Kettenende, während die Aminofunktion des TRIS eine sterische Hinderung durch drei Ethoxygruppen aufweist und dadurch eine langsamere Reaktion zeigt.

Die sek. Amine (DEA, MMEA, EMEA, Meg) zeigen unterschiedliche Geschwindigkeiten. Die doppelt Ethoxy substituierte Aminofunktion des DEA weist auf Grund des elektronenziehenden Effekts (-I-Effekt) der OH-Gruppe eine verminderte Reaktivität auf. Die methyl- bzw. ethylsubstituierten Aminogruppen des MMEA, EMEA und Meg zeigen aufgrund des elektronenschiebenden Effekts (+I-Effekt) der Methyl- bzw. Ethyl-Gruppe eine höhere Reaktivität. Hinsichtlich der zunehmenden sterischen Hinderung durch längere Alkylketten des

EMEA und Meg kann eine verminderte Reaktionsrate im Gegensatz zu MMEA beobachtet werden.

Das Amin MDEA weist aufgrund seiner tert. Struktur einen anderen Reaktionsmechanismus auf (vgl. Kap. 2.2.6.3). Es findet ausschließlich die Reaktion zwischen Hydroxidionen und CO_2 statt. Durch die sehr geringe OH^- -Konzentration, welche durch den pK_b -Wert der Substanz bestimmt wird, wird eine sehr geringe Massentransferrate beobachtet.

Polyethylenamine und Einfluss der Basizität

In der Gruppe der aliphatischen Amine wird jeweils die Kette der homologen Reihe von EDA bis TEPA um eine Ethylenaminofunktion erweitert. Die Massentransferrate fällt mit zunehmender Kettenlänge. Der Grund dafür ist, dass die sterische Hinderung mit zunehmender Kettenlänge wächst. Betrachtet man die Carbonat/Amin-Mischungen so fällt auf, dass die Stoffübergangsgeschwindigkeit vom EDA bis zum TEPA ansteigt. Jede weitere Ethylenaminogruppe der dargestellten

homologen Reihe weist eine geringere Basizität auf (größerer pK_b -Wert vgl. Abbildung 31 [ALB84] [CHR88] [JON50]). Die stärkere Base K_2CO_3 ($\text{pK}_b=3,6$) kann die protonierten Aminofunktionen der Polyamine deprotonieren und es stehen mehr freie Stickstoffelektronenpaare zur Reaktion mit CO_2 zur Verfügung.

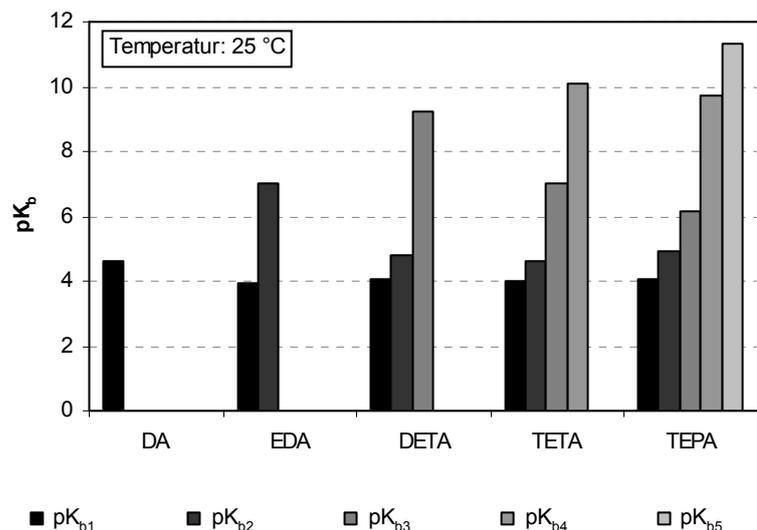


Abbildung 31: pK_b -Werte Polyethylenamine

Heterozyklische Amine

In der Gruppe der heterozyklischen Amine erkennt man ähnliche Abhängigkeiten wie bei den Alkanolaminen. Die Substanzen CA und BA besitzen prim. Aminofunktionen außerhalb der Ringstruktur und zeigen ähnliche Stoffübergangsgeschwindigkeiten im Vergleich zu den prim. Alkanolaminen MEA und DGA. Durch +I-Effekte der Cyclohexyl- bzw. Phenylgruppe sind die Massentransferraten zu MEA und DGA leicht erhöht.

Amine mit sek. Aminofunktionen innerhalb der Ringstruktur (Py, Pip, Pz, MI) zeigen sehr hohe Absorptionsraten. Durch die direkt benachbarten Methylgruppen wirkt ein starker induktiver Effekt. Die Etherfunktion im MI-Molekül wirkt elektronenziehend und vermindert die Reaktionsgeschwindigkeit der Aminofunktion.

Die aromatischen Ringstrukturen des Imi und Pyr zeigen wie erwartet sehr geringe Massentransferraten, da sie hinsichtlich ihrer Aromazität und tert. Aminofunktionen reaktionsträge sind. Ebenfalls zeigt Uro vergleichbar mit MDEA aufgrund der tert. Aminofunktionen einen alternativen Reaktionsmechanismus. Hierbei wird das CO₂ ausschließlich durch die Bildung des Hydrogencarbonats gebunden (vgl. Rkt. (2), Kap. 2.2.6.3).

Pz-Derivate

Für die Pz-Derivate können ebenfalls hohe Massentransferraten verifiziert werden, die geringfügig unterhalb des Pz liegen. Jede Substitution außerhalb des Pz-Rings mit weiteren Gruppen (vgl. MPz, AEPz, HEPz) bewirkt eine Erhöhung der sterischen Hinderung, welche sich negativ auf die Absorptionsgeschwindigkeit auswirkt. Ebenfalls ist die Struktur des HPz sterisch pessimaler im Vergleich zum Pz. Bei ungeradzahligem Ringen muss immer Torsionwinkelspannung auftreten, da nie alle H-Atome gestaffelt sein können [VOL11]. Diese nicht-gestaffelte Struktur ist für den elektrophilen Angriff des CO₂ weniger optimal als beim Pz.

Einfluss des Carbonat/Amin-Verhältnisses auf die CO₂-Absorption

Vergleicht man die Aminlösungen und Carbonat/Amin-Mischungen erkennt man, dass die Wechselwirkung zwischen Carbonat und Amin die Absorptionsgeschwindigkeit beeinflusst. Abhängig von der chemischen Struktur des Amins wird die Geschwindigkeit leicht positiv bzw. negativ beeinflusst.

Detaillierter ist der Einfluss des Carbonat/Amin-Verhältnisses auf die Absorptionsgeschwindigkeit in Abbildung 32 für nichtzyklische Amine dargestellt. Aufgetragen ist die Massentransferrate in Abhängigkeit des Verhältnisses von K₂CO₃ zu Amin im unbeladenen Zustand bei 30 °C und einer Gesamtwaschmittelkonzentration von 1 mol/l.

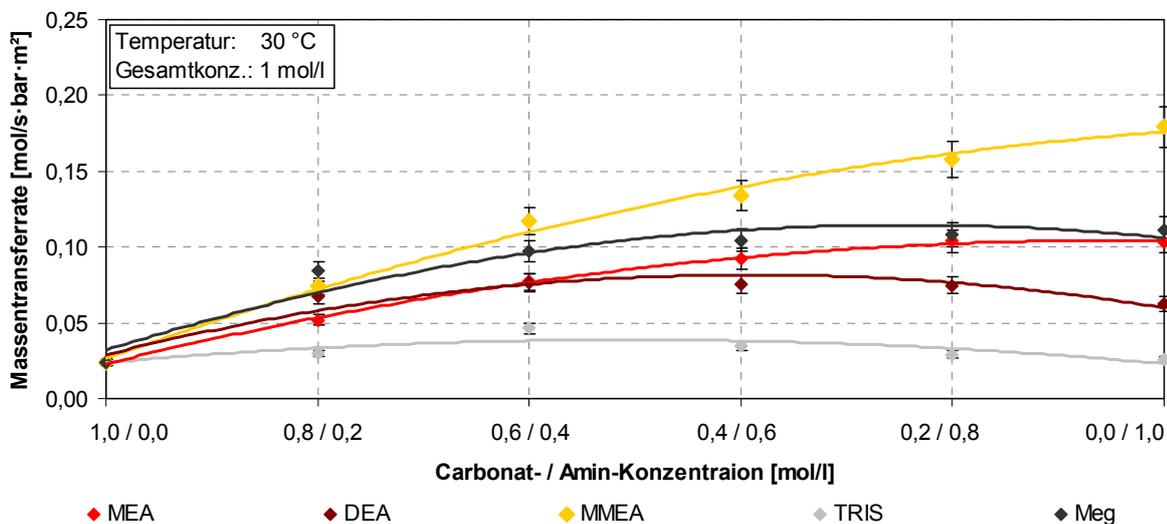


Abbildung 32: Einfluss des Carbonat/Amin-Verhältnisses auf die Absorptionsrate

Auf der Abszisse ist das Carbonat/Amin-Verhältnis dargestellt. Links befindet sich das Verhältnis 1,0 mol/l Carbonat und 0,0 mol/l Amin. Mit steigender Aminkonzentration sinkt die Carbonatkonzentration bis zu einer Carbonatkonzentration von 0,0 mol/l und einer Aminkonzentration von 1,0 mol/l.

Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass verschiedene Aminstrukturen unterschiedliche Maxima in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses aufweisen. Beim Vergleich der Strukturen hinsichtlich der Maxima wird deutlich, dass Amine mit elektronenziehend wirkenden OH-Gruppen Maxima ausbilden. Ausschließlich MMEA, welches keine zusätzlichen elektronegativen Komponenten in der Struktur aufweist, bildet kein Maximum. Dort führt lediglich die größere Aminkonzentration zu einer Erhöhung der Massentransferrate. Weiterhin ist auffällig, je größer die elektronenziehende Wirkung auf die Aminofunktion der jeweiligen Amine ist, desto mehr ist das Maximum in Richtung hoher Carbonatanteile verschoben. Die elektronenziehende Wirkung ist umso stärker, je näher elektronegative Atome wie Sauerstoff sich an der Aminofunktion befinden. Dieser induktive Effekt kann sich über mehrere Bindungen hinweg auf andere Atomgruppen auswirken. Er steigt mit zunehmender Anzahl der elektronegativen Gruppen und sinkt mit wachsendem Abstand zu diesen Gruppen [VOL11]. Es ist davon auszugehen, dass durch Carbonatzugabe die elektronenziehende Wirkung durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Carbonat den OH-Gruppen desamins geschwächt wird. Durch Ladungsübertragung des negativ geladenen Sauerstoffatoms des Carbonats auf die OH-Gruppe desamins, vermindert sich der -I-Effekt und die Nucleophilie der Aminofunktion wird gesteigert (vgl. Abbildung 33).

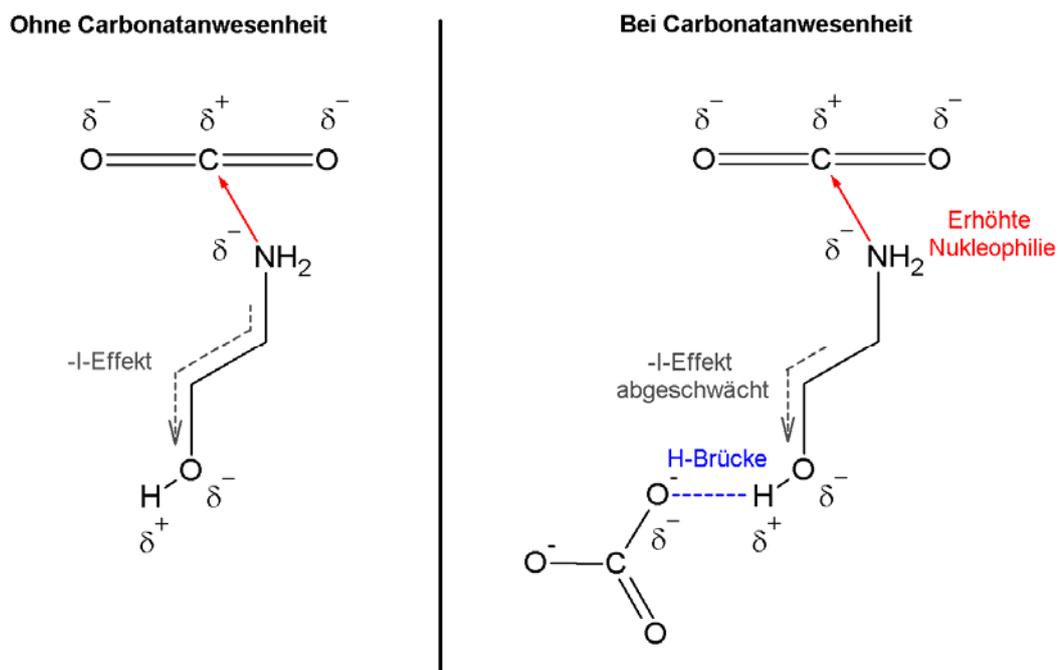


Abbildung 33: Ladungsverteilung in Amin- und Carbonat/Amin-Lösungen

So kann sich die Massentransferrate trotz geringerer Aminkonzentration bei Carbonatanwesenheit in Abhängigkeit der Aminstruktur erhöhen. D. h. Amine mit elektronegativen Elementen in der Struktur zeigen eine höhere Zunahme der Absorptionskinetik bei Carbonatzugabe im Vergleich durch eine identische Konzentrationserhöhung des Amins. Da die Carbonatzugabe eine größere Beschleunigung ausübt als eine Konzentrationserhöhung des Amins, fällt die Absorptionsrate bei hohen Amin-Carbonat-Verhältnissen dementsprechend ab.

4.1.3.3 Absorptionsrate in Abhängigkeit der CO₂-Waschmittelsättigung

Mit zunehmender Sättigung des Waschmittels mit CO₂ verringert sich die Eduktkonzentration und somit ebenfalls die Stoffübergangsgeschwindigkeit. Abbildung 34 zeigt die Stoffübergangsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des aufgenommenen CO₂ bei 30 °C. Dargestellt sind beispielhaft verschiedene Carbonat/Pz-Lösungen mit einer Pz-Konzentration von 0,48 mol/l. Die Carbonatkonzentration wird variiert.

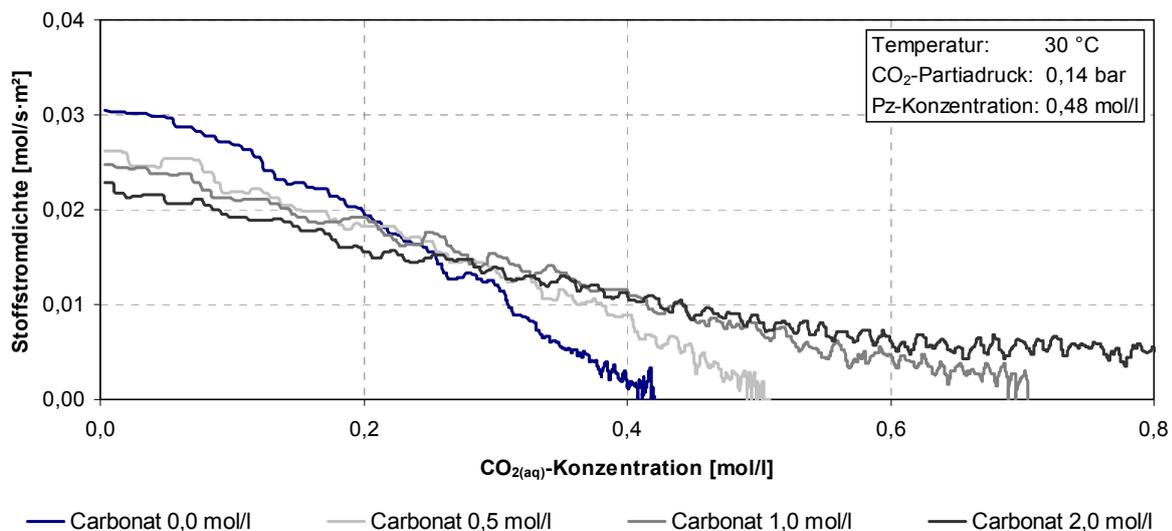


Abbildung 34: Stoffstromdichte in Abhängigkeit der CO₂-Sättigung von Carbonat/Pz

Es ist zu erkennen, dass die Stoffübergangsgeschwindigkeiten der Carbonat/Pz-Lösungen im unbeladenen Zustand nahezu identisch sind. Eine leichte Tendenz zu geringeren Stoffstromdichten bei höheren Carbonatkonzentrationen ist wahrzunehmen. Die reine Pz-Lösung (Carbonat 0,0 mol/l) zeigt eine erhöhte Absorptionsrate. Je mehr Carbonat vorhanden ist, desto viskoser, ohne dass sich deutlich mehr Sorptivmoleküle in der Lösung befinden, verhält sich diese. Durch eine höhere Viskosität verringert sich der Diffusionskoeffizient von CO₂ im Sorbens. Somit vermindert sich mit zunehmender Carbonatkonzentration die Absorptionsrate der unbeladenen Lösungen.

Betrachtet man den Verlauf der Kurven so ist auffällig, dass mit zunehmendem Carbonatanteil der Kurvenverlauf flacher wird. Da die absolute Pz-Konzentration in jeder Lösung identisch ist und der Anteil der Absorptionsrate durch Hydrogencarbonatbildung vernachlässigbar ist, muss sich die Pz-Konzentration länger auf einem höheren Niveau befinden, da die Stoffstromdichte länger größere Werte aufweist. Das höhere Niveau der Pz-Konzentration über dem Beladungsverlauf wird durch die Carbamathydrolyse verursacht (vgl Kap. 2.2.6.4):



Es wird deutlich, dass die Geschwindigkeit der Carbamathydrolyse mit zunehmender Carbonatkonzentration steigt, da die Absorptionsrate langsamer abfällt. D. h. die Pz-Konzentration bleibt für einen längeren Zeitraum während der Absorption höher.

4.1.3.4 Einfluss der Konzentration

Abbildung 35 zeigt beispielhaft an MEA- und Pz-Lösungen die Massentransferraten der unbeladenen Waschmittel bei 30 °C in Abhängigkeit der Konzentration. Man erkennt einen logarithmischen Verlauf der Kurven. Zum Beispiel zeigt die Verdoppelung der Konzentration der Pz-Lösung von 1 mol/l auf 2 mol/l eine Erhöhung der Massentransferrate um 21 % von 0,23 auf 0,28 mol/s·bar·m². Im Vergleich zu homogenen Reaktionen führt eine Verdoppelung der Eduktkonzentration nicht zu einer Verdopplung der Stoffumsatzgeschwindigkeit, da der chemischen Reaktion physikalische Transportvorgänge durch den Phasenübergang vorgelagert sind.

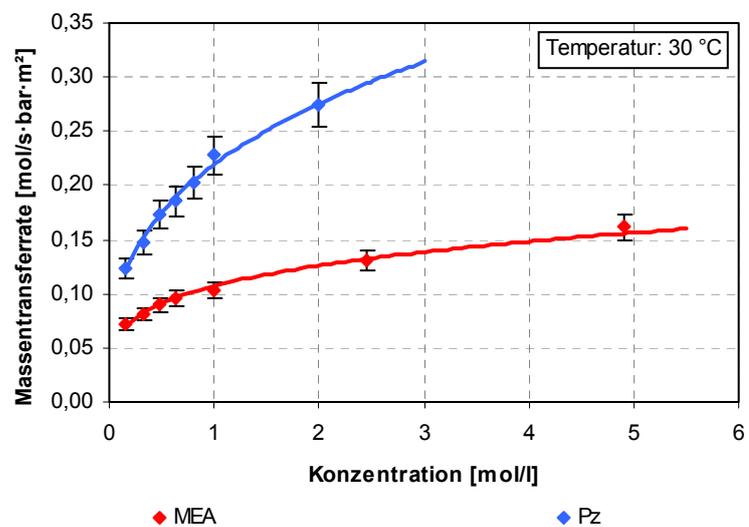


Abbildung 35: Konzentrationsabhängigkeit der Massentransferrate

Der Einfluss der Sorbenskonzentration auf die Stoffübergangsgeschwindigkeit mit anschließender chemischer Reaktion ist durch Gleichung (39) und (48) gegeben (vgl. Kap 2.2.4.2):

$$Ha = \frac{1}{k_{l,i}} \cdot \sqrt{\left(\frac{2}{n_{Rkt} + 1} \right) \cdot k_{n_{Rkt}} \cdot c_j^{(n_{Rkt}-1)} \cdot D_{l,i}} \quad (39)$$

$$r_{eff} = a \cdot \frac{p_{i,g}}{\frac{R \cdot T}{k_{g,i}} + \frac{1}{k_{l,i} \cdot Ha \cdot K_H}} \quad (48)$$

Die Gleichung (48) beschreibt, dass die treibende Kraft der Reaktionsgeschwindigkeit durch den Partialdruck der zu absorbierenden Komponente gegeben ist. Weiterhin wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Faktor Ha beschleunigt. In der Definition der Hatta-Zahl (vgl. Gleichung (39)) steht die Sorbenskonzentration in der Wurzel. Das bedeutet, wie es in den Experimenten gezeigt wird (vgl. Abbildung 35), dass bei einer Verdopplung der Sorbenskonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit um den Wurzelfaktor erhöht wird.

Bei der Absorption von unbeladenen Carbonat/Amin-Lösungen ist davon auszugehen, dass zu diesem Beladungszeitpunkt ($t = 0$) der Einfluss der Carbamathydrolyse vernachlässigbar ist. Unter diesen Bedingungen und bei sehr niedrigen Beladungen ist anzunehmen, dass die Absorptionsgeschwindigkeit ausschließlich von der Art und Konzentration des Amins abhängig ist. Die Aufnahme des CO_2 unter der Bildung von Hydrogencarbonat kann ebenfalls vernachlässigt werden, da sie im Vergleich durch die geringe OH^- -Konzentration sehr langsam verläuft. Abbildung 36 zeigt am Beispiel von unbeladenen Carbonat/Pz-Lösungen unterschiedlicher binärer Zusammensetzungen den Einfluss der Konzentrationen auf die Massentransferrate bei $30\text{ }^\circ\text{C}$.

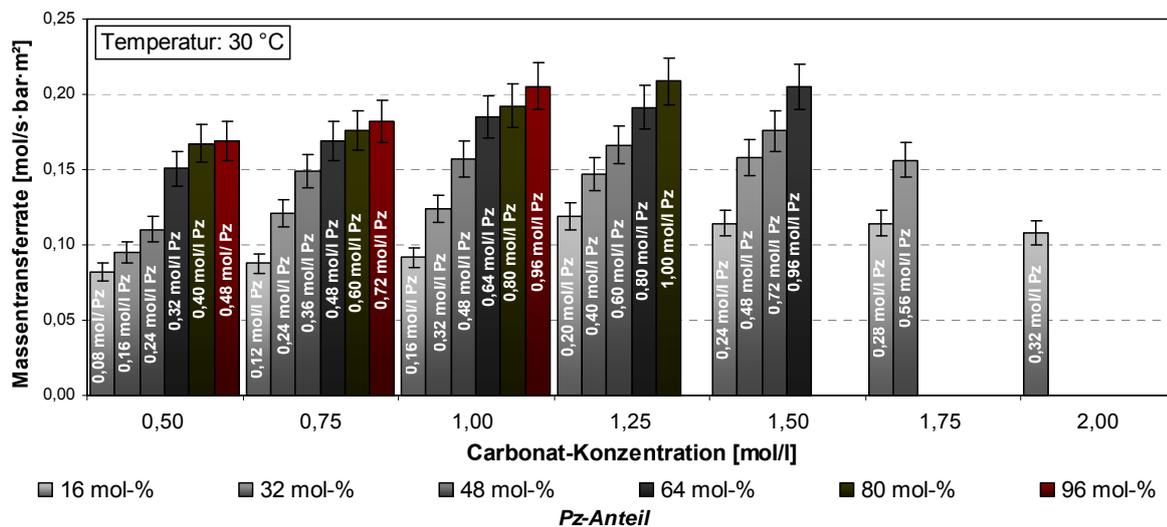


Abbildung 36: Massentransferraten von K_2CO_3 /Pz-Lösungen untersch. Konzentrationen

Dargestellt sind jeweils die Massentransferraten von verschiedenen konzentrierten wässrigen Carbonatlösungen von 0,5 mol/l bis 2,0 mol/l als Basis. In den Carbonatlösungen befinden sich Pz-Anteile von 16 mol-% bis 96 mol-% bezogen auf die Carbonatstoffmenge. Die abso-

luten Pz-Konzentrationen sind in den Säulen beschrieben. Bei höherer Carbonatkonzentration stößt das binäre System an Löslichkeitsgrenzen. So können keine hochkonzentrierten Carbonatlösungen mit einem großen Pz-Anteil gemessen bzw. dargestellt werden. Das Diagramm bestätigt, dass die Absorptionsgeschwindigkeit mit zunehmender Amin- bzw. Pz-Konzentration zunimmt. Dabei zeigen Lösungen mit identischer absoluter Pz-Konzentration nahezu gleiche Absorptionsraten im unbeladenen Zustand. Sie nehmen mit zunehmender Gesamtkonzentration leicht ab. Somit wird die Absorptionsrate von absoluten Aminkonzentrationen bestimmt. Es sind keine relativen Konzentrationsabhängigkeiten zu erkennen.

Dieser Zusammenhang kann in Abbildung 37 verdeutlicht werden. Analog zu Abbildung 36 ist in diesem Diagramm die Massentransferrate in Abhängigkeit der absoluten Pz-Konzentration verschieden konzentrierter Carbonatlösungen im unbeladenen Zustand bei 30 °C aufgetragen. Es wird deutlich, dass die Kurven einen nahezu deckungsgleichen Verlauf unabhängig von der Carbonatkonzentration aufweisen.

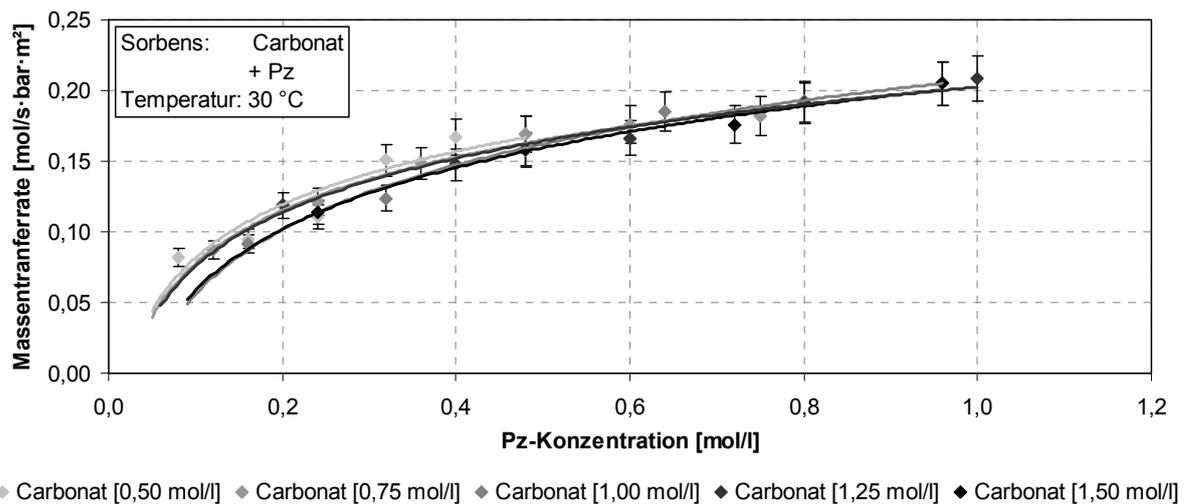


Abbildung 37: Massentransferraten von K_2CO_3 -Lösungen mit untersch. Pz-Anteilen

Es kann verifiziert werden, dass die Absorptionsgeschwindigkeit von Carbonat/Amin-Lösungen im unbeladenen Zustand nahezu ausschließlich von der Aminkonzentration abhängig ist. Dabei führt eine Verdoppelung der Aminkonzentration nicht zu einer doppelten Erhöhung der Massentransferrate. Dies kann unter Verwendung von Gleichung (39) und (48) verdeutlicht werden.

4.1.3.5 Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Zur mathematischen Beschreibung des Stoffübergangs mit chemischer Reaktion wird die Gleichung (48) benutzt. Diese Gleichung lässt sich durch folgende Annahmen vereinfachen:

- Die Diffusion senkrecht zur Strömung ist vernachlässigbar (vgl. Kap. 4.1.1.2)
- Der Stoffübergangswiderstand befindet sich hauptsächlich flüssigkeitsseitig
→ Der Stoffübergangswiderstand gasseitig ist vernachlässigbar

Somit erhält man:

$$\frac{R \cdot T}{k_{i,g}} = 0 \quad (80)$$

$$\Rightarrow J_i = \frac{r_{eff}}{a} = \frac{p_{i,g}}{k_{i,l} \cdot Ha \cdot K_H} \quad (81)$$

Durch einsetzen der Hatta-Zahl in Gleichung (48) kann man nach der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante auflösen. Für schnelle Reaktionen ($Ha > 3$) 2. Ordnung ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\Rightarrow k_2 = \frac{J_i^2}{p_i^2 \cdot c_j \cdot K_H^2 \cdot D_{i,l} \cdot \left(\frac{2}{3}\right)} = \frac{r_i^2}{c_j \cdot K_H^2 \cdot D_{i,l} \cdot \left(\frac{2}{3}\right)} \quad (82)$$

Mit Gleichung (82) lassen sich Geschwindigkeitskonstanten von schnellen Reaktionen, welche innerhalb der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht ablaufen, berechnen. Für die Berechnungen werden die Diffusionskoeffizienten sowie die Henry-Löslichkeiten von CO_2 in Wasser eingesetzt. Zum Ausschluss von deutlichen Beeinflussungen dieser Größen durch die Sorbensmoleküle werden gering konzentrierte Waschlösungen (1 mol/l) zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten benutzt. Ebenfalls wird die Massentransferrate zum Zeitpunkt $t = 0$ zur Berechnung eingesetzt, um Veränderungen der Lösungen durch die Reaktionsprodukte zu vermeiden.

Zur Gültigkeit muss die Reaktion in der Grenzschicht ablaufen ($Ha > 3$). Nach Umformung von Gleichung (81) und nach dem Einsetzen von $Ha = 3$ erhält man die kritische Massentransferrate:

$$\Rightarrow J_i = \frac{p_{i,g}}{k_{i,l} \cdot Ha \cdot K_H} \Leftrightarrow r_i = \frac{1}{k_{i,l} \cdot Ha \cdot K_H} \Leftrightarrow r_i = k_{i,l} \cdot Ha \cdot K_H \quad (83)$$

mit

$Ha = 3$ sowie $k_{l,i}$ und K_H bei 30 °C

$r_i = 0,044\text{ mol/s}\cdot\text{bar}\cdot\text{m}^2$ (30 °C)

Bei 30 °C muss zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten mindestens eine Massentransferrate von $0,044\text{ mol/s}\cdot\text{bar}\cdot\text{m}^2$ vorliegen. Unterhalb des Werts läuft die Reaktion nicht mehr komplett in der Grenzschicht ab.

Zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit Aminen bzw. Hydroxidionen wird eine Reaktion 2. Ordnung zu Grunde gelegt (vgl. Kap. 2.2.3). Eine Separation der Amin- und OH-Reaktion mit CO_2 ist zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Amine notwendig. Hierfür muss im Vorfeld die Geschwindigkeitskonstante der Hydrogencarbonatbildung bestimmt werden, da die CO_2 -Aufnahme in alkalischen Carbonat/Amin- bzw. Aminlösungen durch die Carbamat- und Hydrogencarbonatbildung erfolgt. Diese parallel ablaufenden Reaktionen sind für die effektive Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich. Die Hydrogencarbonatbildung ist stark pH-abhängig, da für die Reaktionsgeschwindigkeit die OH^- -Konzentration maßgeblich ist.

Die Massentransferrate von NaOH [1 mol/l] bei 30 °C beträgt $0,099\text{ mol/s}\cdot\text{bar}\cdot\text{m}^2$. Mit Gleichung (82) berechnet sich daraus eine Geschwindigkeitskonstante von $7,7\text{ m}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$. Nach Umstellung von Gleichung (82) lässt sich ebenfalls die Massentransferrate in Abhängigkeit der Sorbenskonzentration bei bekannter Geschwindigkeitskonstante bestimmen (für $Ha > 3$):

$$\Rightarrow r_i = \sqrt{k_2 \cdot c_j \cdot K_H^2 \cdot D_{i,l} \cdot \left(\frac{2}{3}\right)} \quad (84)$$

Ebenfalls lässt sich die Massentransferrate unter der Annahme berechnen, dass die Reaktion in der Flüssigkeit und nicht in der Grenzschicht stattfindet ($Ha < 3$) (vgl. Kap. 2.2.4.2). Hierfür ist folgende Umstellung der Gleichung (37) notwendig:

$$r_{\text{eff}} = \frac{c_i^*}{\frac{1}{k_{l,i} \cdot a} + \frac{1}{k_{n_{\text{Rkt}}} \cdot c_j^{n_{\text{Rkt}}-1}}} \quad (37)$$

mit

$$r_{\text{eff}} = J_i \cdot a \quad (85)$$

$$K_H = \frac{c_i}{p_i} \quad (27)$$

$$r_i = \frac{J_i}{\rho_i} \tag{86}$$

$$n_{Rkt} = 2$$

$$\Leftrightarrow r_i = \frac{K_H}{\frac{1}{k_{l,i}} + \frac{1}{k_2 \cdot c_j}} \tag{87}$$

Mit Gleichung (84) und (87) lassen sich die Massentransferraten in Abhängigkeit der Sorbenskonzentration für die Fälle $Ha > 3$ und $Ha < 3$ berechnen. Die Massentransferrate über der OH-Konzentration bzw. dem pH-Wert bei 30 °C ist in Abbildung 38 zu sehen. Das Diagramm zeigt die Massentransferrate und die Hatta-Zahl in Abhängigkeit des pH-Werts bzw. der OH-Konzentration bei 30 °C.

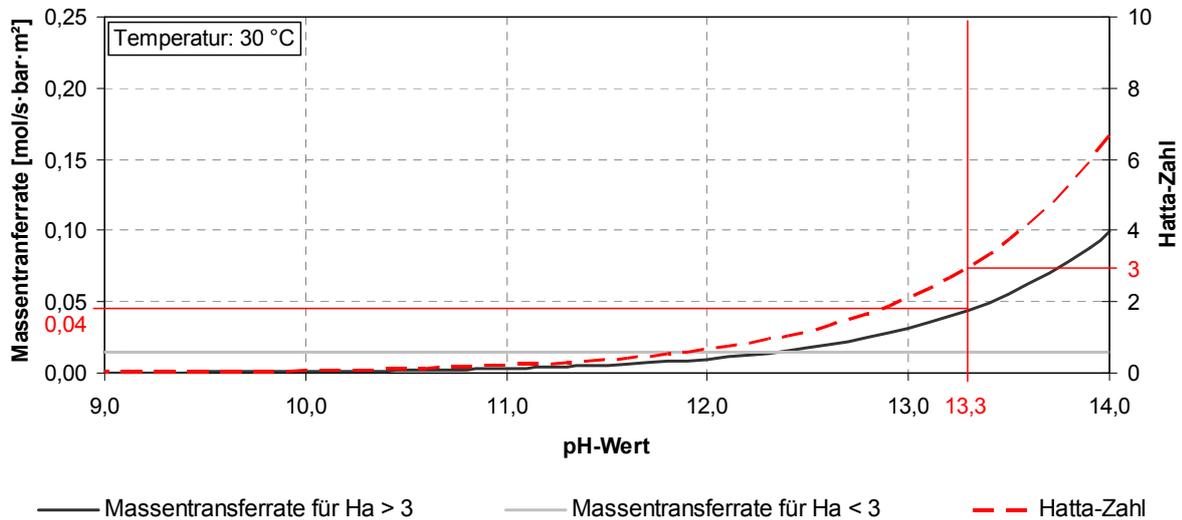


Abbildung 38: Einfluss des pH-Wert auf die Stoffübergangsgeschwindigkeit

Die hellgraue Kurve beschreibt die Stoffübergangsgeschwindigkeit für den Fall, dass die Reaktion ausschließlich im Flüssigkeitsvolumen stattfinden würde ($Ha < 3$). Die dunkelgraue Kurve die Reaktion in der Grenzfläche. Zusätzlich zeigt die rechte Ordinate im Zusammenhang mit der roten Kurve die Hatta-Zahl. Für den 2. Fall ist zu erkennen, dass die Massentransferrate durch die Hydrogencarbonatbildung einen exponentiellen Verlauf aufweist. Ein signifikanter Anstieg ist ab einem pH-Wert von 12 zu beobachten. Für den 1. Fall ergeben sich sehr geringe Massentransferraten ($0,015 \text{ mol/s}\cdot\text{bar}\cdot\text{m}^2$). Die Kurve zeigt einen sehr geringen Abfall in Richtung niedrigerer pH-Werte. Vor der chemischen Reaktion diffundieren die Edukte durch die Grenzschicht. Somit wird die Massentransferrate von dem physikalischen Stoffübergangskoeffizienten maßgeblich bestimmt und es zeigen sich deutlich kleinere

Stoffübergangsgeschwindigkeiten als bei der Abreaktion der Edukte innerhalb der Grenzschicht.

Bei einem pH-Wert von 13,3 erreicht das System eine Hatta-Zahl von 3. Ab diesem pH-Wert ist die OH⁻-Konzentration zur Verlagerung der Reaktion in die flüssigkeitsseitige Grenzschicht ausreichend. Die Absorptionsrate wird durch die chemische Reaktion deutlich erhöht. In dem Bereich um den pH-Wert 13,3 befindet sich rechnerisch der Übergangsbereich, in dem sich der Reaktionsort ändert. Somit ist der Anteil an der Absorptionsrate durch die Hydrogencarbonatbildung bei pH-Werten > 13,3 groß.

Tabelle 12 fasst den pH-Wert, die gesamt Massentransferrate, die Massentransferrate hinsichtlich der Hydrogencarbonatbildung (für $Ha < 3$ und $Ha > 3$) sowie die Verhältnisse beider Massentransferraten zusammen. Die Werte zeigen verschiedene unbeladene 1 molare Sorbentien bei 30 °C. Die pH-Werte werden rechnerisch aus den pK_B -Werten [BUT76] [JON50] [RÖM90] ermittelt. Als Vergleich ist ebenfalls eine NaOH-Lösung dargestellt, da dort ausschließlich die Reaktion zwischen CO₂ und OH⁻ stattfindet.

Tabelle 12: Vergleich von Massentransferraten einzelner Reaktionen (30 °C)

Sorbens [1 mol/l]	pH-Wert	$r_{CO_2+Amin+OH^-}$	$r_{CO_2+OH^-}$	$r_{CO_2+OH^-} / r_{CO_2+Amin+OH^-}$	
		[mol/s·bar·m ²]	[mol/s·bar·m ²]	Ha > 3	Ha < 3
NaOH	14,00	-	$0,099 \pm 7,4 \cdot 10^{-3}$	-	-
MEA	11,8	$0,104 \pm 7,8 \cdot 10^{-3}$	$0,008 \pm 5,6 \cdot 10^{-4}$	7,6	14,2
DEA	11,4	$0,063 \pm 4,7 \cdot 10^{-3}$	$0,005 \pm 3,7 \cdot 10^{-4}$	7,9	24,5
Py	13,0	$0,279 \pm 2,1 \cdot 10^{-2}$	$0,031 \pm 2,3 \cdot 10^{-3}$	11,2	5,3
Pz	11,9	$0,228 \pm 1,7 \cdot 10^{-2}$	$0,009 \pm 6,6 \cdot 10^{-4}$	3,9	6,5
MI	11,2	$0,143 \pm 1,1 \cdot 10^{-2}$	$0,004 \pm 3,0 \cdot 10^{-4}$	2,7	10,3

Je geringer der pK_b -Wert des Amins, desto höher ist der pH-Wert bzw. die OH⁻-Konzentrationen der wässrigen Lösungen und die CO₂-Bindung durch Hydrogencarbonatbildung verläuft schneller. Weiterhin bestimmt die Affinität der Aminofunktion zum CO₂ sowie die restliche Molekülstruktur die Reaktionsrate der Carbamatbildung.

In Tabelle 12 ist zu erkennen, dass der Anteil des CO₂-Stoffübergangs, hervorgerufen durch Hydrogencarbonatbildung (für $Ha > 3$) bei sehr alkalischen Aminlösungen, vergleichsweise hoch ist (vgl. Py). Pz und MI zeigen hingegen geringere Anteile, da sie ebenfalls relativ hohe Massentransferraten aufweisen, wobei die Lösungen einen geringeren pH-Wert besitzen.

Bei vergleichsweise langsam absorbierenden Aminen mit pH-Werten deutlich unter 13,3 ist ein höherer Anteil der Hydrogencarbonatbildung zu beobachten ($H_a < 3$). Da in diesem Reaktionssystem die Absorptionsrate durch die Reaktion von OH^- im Vergleich mit Aminen und CO_2 nahezu konzentrationsunabhängig ist, steigt der Anteil der Hydrogencarbonatbildung mit abnehmender Absorptionsrate.

Abbildung 39 zeigt die pH-Werte verschiedener wässriger Aminlösungen in Abhängigkeit der Konzentration. Dabei wird der pH-Wert aus den jeweiligen pK_b -Werten [BUT76] [JON50] [RÖM71] berechnet. Je niedriger der pK_b -Wert und je höher die Konzentration ist, desto größer ist der pH-Wert der Lösung. Es ist zu erkennen, dass die pH-Werte der Lösungen ab einer Konzentration von 1 mol/l nicht mehr drastisch steigen. Somit würde durch eine Erhöhung der Aminkonzentration das Verhältnis der Hydrogencarbonat- zur Carbamatbildung sinken.

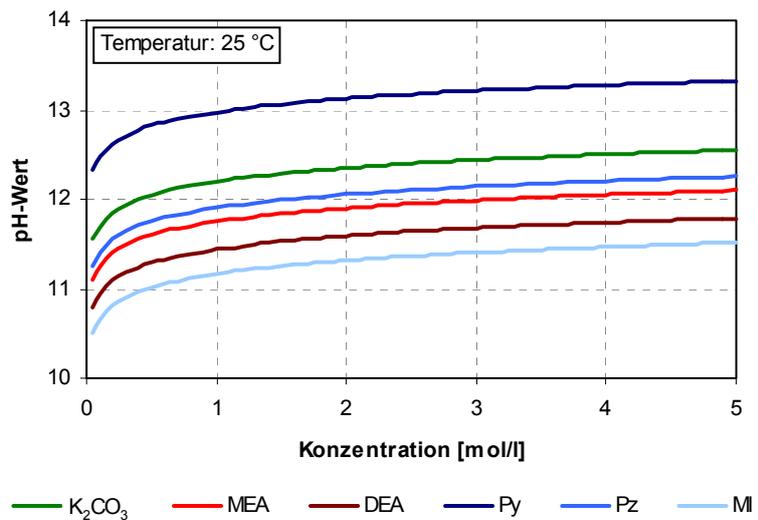


Abbildung 39: pH-Wert über der Konz. verschiedener Amine

Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Aminen mit CO_2 muss der Anteil der Hydrogencarbonatbildung aus den gemessenen Stoffstromdichten herausgerechnet werden:

$$J_{\text{CO}_2 + \text{Amin}} = J_{\text{CO}_2, \text{Ges}} - J_{\text{CO}_2 + \text{OH}^-} \quad (88)$$

Mit der so erhaltenen ausschließlichen Stoffstromdichte der Reaktion $\text{CO}_2 + \text{Amin}$ lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten nach Gleichung (82) berechnen.

In Tabelle 13 sind Geschwindigkeitskonstanten (2. Ordnung) für CO_2 mit dem jeweiligen Edukt zusammengefasst. Die Tabelle zeigt die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten bei 30 °C und einen Vergleich mit Literaturwerten. Dabei kommt zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten bei [ALJ06] und [BIS00] ebenfalls ein Fallfilmabsorber zum Einsatz. Zur Untersuchung in [SHA65] wird ein Laminarstrahlabsorber verwendet. Die Experimente in

[SAD85] und [VER89] werden in einem Rührzellenabsorber durchgeführt. Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten ist eine getrennte Betrachtung der Carbamatbildung und der Hydrogencarbonatbildung sowie die Abreaktion von CO₂ im Flüssigkeitsvolumen nicht durchgeführt worden. Beim Vergleich der Werte zeigt sich, dass MEA, DGA und EMEA die geringsten Abweichungen aufweisen. Im Durchschnitt besitzen die Alkanolamine eine Abweichung von den dargestellten Literaturwerten von 14 %, die aliphatischen Amine von 54 % und die der zyklischen Amine ausgenommen Pip von 28 %. DA und EDA zeigen hohe Abweichungen, da diese Substanzen vergleichsweise flüchtig sind. Durch eine hohe Flüchtigkeit steigt die Messfehlerwahrscheinlichkeit, da während des Absorptionsversuchs Substanz verdampft und somit in der Auswertung mit fehlerhaften Konzentrationsangaben gerechnet wird. Ebenfalls zeigt Pip eine deutliche Abweichung. Mögliche Ursache ist der sehr geringe pK_b-Wert dieser Substanz, wodurch sich ein sehr hohes Verhältnis der Hydrogencarbonatbildung zur Carbamatbildung ergibt, welches in [SHA65] im Vergleich zur vorliegenden Arbeit nicht mit berücksichtigt wird.

Tabelle 13: Geschwindigkeitskonstanten

Amin	k ₂ (30 °C) [m ³ /mol·s]	k ₂ Literatur [m ³ /mol·s]	Amin	k ₂ (30 °C) [m ³ /mol·s]	k ₂ Literatur [m ³ /mol·s]
<i>Alkanolamine</i>			<i>Zyklische Amine</i>		
MEA	7,5 ± 1,4	7,7 [SAD85] (30 °C)	CA	12,9 ± 2,2	
DGA	7,8 ± 1,4	6,0 [ALJ06] (25 °C)	BA	10,8 ± 1,9	8,5 [SHA65] (25 °C)
DEA	2,9 ± 0,5	3,2 [VER89] (25 °C)	Py	48,0 ± 10,5	
MMEA	25,0 ± 4,3	31,6 [SHA65] (25 °C)	Pip	33,8 ± 8,2	60,3 [SHA65] (25 °C)
EMEA	15,5 ± 2,7	14,5 [SHA65] (25 °C)	Pz	40,4 ± 7,0	53,7 [BIS00] (25 °C)
Meg	10,9 ± 1,9		MI	15,9 ± 2,8	20,0 [SHA65] (25 °C)
<i>Aliphatische Amine</i>			<i>Pz Derivate</i>		
DA	32,5 ± 5,6	21,4 [SHA65] (25 °C)	AEPz	22,8 ± 4,0	
EDA	23,7 ± 4,1	15,1 [SHA65] (25 °C)	HEPz	16,1 ± 2,8	
DETA	20,9 ± 3,6		MPz	27,0 ± 4,7	
TETA	18,9 ± 3,3		HPz	32,2 ± 5,6	
TEPA	18,2 ± 3,2				
<i>Sonstige</i>					
NaOH	7,7 ± 1,3	10,0 [BAE02] (20 °C)			

Weiterhin wird deutlich, dass sich die Geschwindigkeitskonstanten proportional zu den gemessenen Stoffübergangsgeschwindigkeiten verhalten (vgl. Abbildung 30). Die Geschwindigkeitskonstante gibt die Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit ohne Stofftransport-

hemmung wieder. Somit lassen sich im Hinblick zur Stoffübergangsgeschwindigkeit andere Verhältnisse beobachten.

Es ist zu erkennen, dass Amine mit elektronenschiebenden Substituenten in der Nähe der funktionellen Gruppen die größten Geschwindigkeitskonstanten aufweisen. Den gegenteiligen Effekt zeigen langkettige Substituenten.

4.1.3.6 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante

Die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Reaktionen steigt exponentiell mit der Temperatur. Diese Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wird durch die Aktivierungsenergie (E_A) beschrieben. Die Aktivierungsenergie kann mit der Arrhenius-Gleichung berechnet werden (vgl. Kap 2.2.3). Je größer die Aktivierungsenergie, desto temperaturabhängiger ist die Reaktionsgeschwindigkeit. Abbildung 40 zeigt den Arrhenius-Graphen beispielhaft an

einer Pz-Lösung [1 mol/l]. Aufgetragen ist der natürliche Logarithmus über dem Kehrwert der absoluten Temperatur. Aus der Steigung der erhaltenen Geraden ist die Aktivierungsenergie berechenbar. Für die Aktivierungsenergie der Reaktion von CO_2 mit Pz ergibt sich ein Wert von 27,7 kJ/mol. Tabelle 14 zeigt für

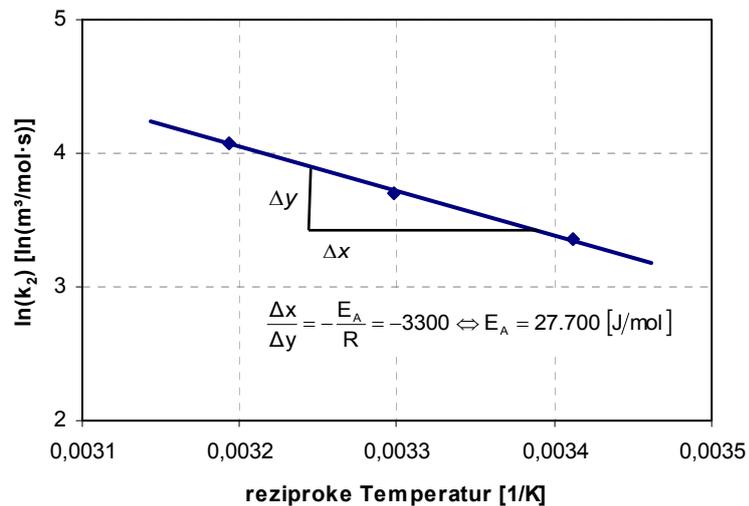


Abbildung 40: Arrhenius-Graph einer Pz-Lösung [1 mol/l]

verschiedene Sorbentien die Geschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Temperaturen sowie die dazugehörigen Aktivierungsenergien. Erwartungsgemäß steigen die Geschwindigkeitskonstanten mit zunehmender Temperatur exponentiell.

Tabelle 14: Aktivierungsenergien

Sorbens	k_2 (20 °C) [m ³ /mol·s]	k_2 (30 °C) [m ³ /mol·s]	k_2 (40 °C) [m ³ /mol·s]	E_A [kJ/mol]	E_A Literatur [kJ/mol]
MEA	4,5	7,5	10,1	30,3 ± 5,8	31,8 [THE12]
MMEA	15,9	25,0	35,1	30,1 ± 5,2	
Meg	6,7	10,9	15,4	31,2 ± 5,5	
DETA	12,1	20,9	33,8	38,9 ± 6,8	
Py	29,4	47,8	73,3	34,8 ± 7,6	
Pz	28,4	40,4	58,8	27,7 ± 4,8	33,6 [BIS00]
MI	9,8	15,9	21,8	30,4 ± 5,3	23,3 [CUL06]
NaOH	4,2	7,7	12,2	40,6 ± 7,3	

Es ist zu erkennen, dass die Reaktion zwischen allen dargestellten Aminen und CO₂ ähnliche Aktivierungsenergien (zwischen ca. 28 kJ/mol u. 39 kJ/mol) aufweisen. Somit sind die Temperaturabhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeiten der Amine vergleichbar. Die Reaktion von CO₂ mit Natronlauge zeigt eine höhere Aktivierungsenergie, d. h. der Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur ist größer.

Im Vergleich mit den dargestellten Literaturwerten zeigt sich im Durchschnitt eine Abweichung von weniger als 18 %. Bei MEA beträgt die Abweichung lediglich knapp 5 %.

4.1.4 Untersuchung der NH₃-Freisetzung durch Amine

Die Untersuchungen der Amine zeigen, dass es während der Absorption zu einer Freisetzung von NH₃ kommen kann. Folgende untersuchten Amine zeigen eine NH₃-Freisetzung:

- MEA
- DGA
- EDA
- DETA
- TETA
- TEPA
- CA
- BA
- AEPz

Es ist auffällig, dass die dargestellten Amine jeweils prim. Aminofunktionen aufweisen. Die restlichen untersuchten Amine (vgl. Kap. 4.1.3, Tabelle 10/Tabelle 11), welche keine prim. Aminofunktionen besitzen, zeigen keine nachweisbare NH₃-Freisetzung.

Abbildung 41 zeigt am Beispiel von MEA [1 mol/l] die Freisetzung von NH₃ während der CO₂-Absorption sowie bei dem ausschließlichen Strömen mit N₂ und Luft.

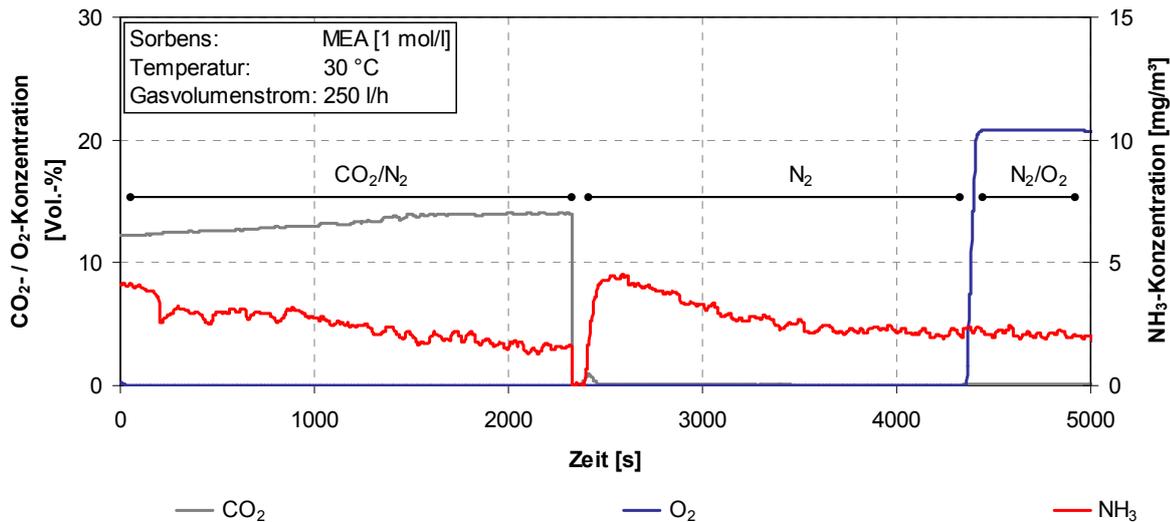


Abbildung 41: NH₃-Freisetzung beim Strömen mit verschiedenen Gasen

Die linke Ordinate markiert die CO₂- sowie die O₂-Gasphasenkonzentration in Vol.-%, während die rechte Ordinate die NH₃-Gasphasenkonzentration in mg/m³ darstellt. Im ersten Bereich von 0 s bis etwa 2400 s wird die MEA-Lösung einem Gasgemisch aus CO₂ und N₂ ausgesetzt. Zu Beginn ist die CO₂-Konzentration geringer, da das CO₂ durch die MEA-Lösung absorbiert wird. Es ist zu erkennen, dass aus dem Sorbens eine NH₃-Freisetzung stattfindet. Die Emission zeigt einen Abfall von etwa 4,0 mg/m³ auf einen konstanten Wert von etwa 1,5 mg/m³ nach ca. 2.000 s.

Ein nahezu identischer Verlauf ist bei der Aussetzung der beladenen MEA-Lösung mit reinem N₂ zu erkennen. Zwischen dem Umschalten des Gasstroms von CO₂/N₂ auf N₂ liegen etwa 150 s, in dem die MEA-Lösung keinem Gasstrom ausgesetzt ist. Da anfänglich ebenfalls eine höhere NH₃-Freisetzung zu beobachten ist, lässt darauf schließen, dass sich in der Lösung NH₃ bis zu einem Gleichgewichtszustand anreichert. Die NH₃-Konzentration in der Gasphase fällt nach etwa 1.500 s erneut auf den Wert von etwa 1,5 mg/m³. Es ist davon auszugehen, dass diese konstante NH₃-Freisetzung proportional zur NH₃-Bildung in der MEA-Lösung ist. Ebenfalls ist festzuhalten, dass die NH₃-Bildung unabhängig von dem Beladungszustand des Amins ist.

Ab einer Versuchszeit von ca. 4.400 s wird Luft anstatt reinem N₂ durch den Fallfilmreaktor geströmt. Es ist zu erkennen, dass der O₂-Gehalt in der Luft von etwa 21 % keinen Einfluss auf die NH₃-Freisetzung hat. Dabei zeigen die untersuchten prim. Amine bei einem Gasvolumenstrom von 250 l/h und einer Konzentration von 1 mol/l eine konstante NH₃-Freisetzung zwischen 1,0 mg/m³ und 1,5 mg/m³.

Die NH₃-Emissionen werden durch Degradationsreaktionen der prim. Amine hervorgerufen. Eine mögliche Ursache der NH₃-Bildung ist die intermolekulare Umlagerung der prim. Amin-

moleküle (vgl. Abbildung 42). Durch die Übertragung eines benachbarten Protons auf die Aminofunktion ist es denkbar, dass sich unter Bildung von Ethanal NH_3 abspaltet. Das so entstehende Ethanal liegt mit Ethenol in einem tautomeren Gleichgewicht.

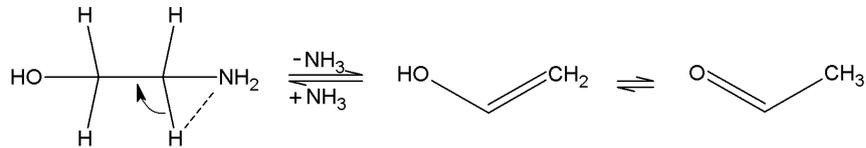


Abbildung 42: Mögliche intermolekulare Umlagerung prim. Amine (Bsp. MEA)

Eine weitere in der Literatur diskutierte Degradationsreaktion ist der katalytische Abbau von prim. Aminen vor allem bei Anwesenheit von Eisen [GOF04]. Bei der Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) können prim. Amine radikalisiert werden. Durch weitere Abspaltung eines Protons entsteht ein Iminradikal. Dieses Radikal kann bei der nachfolgenden Reduktion des Eisen(III) und unter Abgabe eines weiteren Protons ein Imin bilden, welches mit Wasser weiter zu Formaldehyd und NH_3 reagiert (vgl. Abbildung 43 [GOF04]).

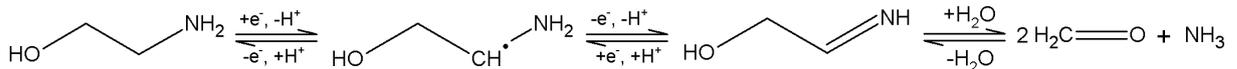


Abbildung 43: Katalytischer Abbau prim. Amine (Bsp. MEA)

Eine Degradation von sek. und tert. Aminen zum NH_3 ist in dieser Art nicht möglich, da sie weiter Substituenten besitzen und somit nicht zum NH_3 reagieren können.

Unter der Annahme, dass die NH_3 -Freisetzung durch eine intermolekulare Umlagerungsreaktion 1. Ordnung (vgl. Abbildung 42) stattfindet sowie dass die Freisetzung proportional zur NH_3 -Bildung ist, lassen sich wie folgt Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerungsreaktion bestimmen:

$$\dot{n}_{\text{NH}_3} = \frac{\omega_{\text{NH}_3(g)} \cdot \rho_{\text{NH}_3(g)} \cdot \dot{V}_{\text{Ges}}}{M_{\text{NH}_3}} \quad (89)$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot c_A \quad (18)$$

Der Volumenanteil an NH_3 in der Gasphase beträgt bei 30 °C und einem Volumenstrom von 250 l/h 1,0 mg/m³ bis 1,5 mg/m³. Somit liegt k_1 zwischen $4,1 \cdot 10^{-9}$ 1/s und $6,1 \cdot 10^{-9}$ 1/s. In den gemessenen Temperaturintervallen zwischen 20 °C und 40 °C zeigt sich keine messbare Erhöhung des NH_3 -Volumenanteils. Es ist davon auszugehen, dass diese Degradationsreaktion eine sehr geringe Aktivierungsenergie besitzt.

4.2 Gleichgewicht zwischen Sorbens und Sorptiv

4.2.1 CO₂-Aufnahmefähigkeit von Waschmitteln

Zur Bestimmung der CO₂-Aufnahmefähigkeit ist die Verwendung des Fallfilmreaktors problematisch, da die Absorptionsgeschwindigkeit nahe dem chemischen Gleichgewicht sehr klein ist. Folglich erzeugt das vergleichsweise kleine Oberfläche zu Volumen Verhältnis ausschließlich sehr geringe Stoffmengenströme, welche nahe der Auflösungsgrenze des FTIR-Analysators liegen (vgl. Kap. 3.1). Die Schwankungen in der Stoffstromdichte betragen bei einem CO₂-Partialdruck von 0,14 bar etwa $\pm 0,003 \text{ mol/s}\cdot\text{m}^2$. Abbildung 44 zeigt die Stoffübergangsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Beladung für die reinen Aminlösungen MEA, Py, Pz sowie für eine reine K₂CO₃-Lösung. Die Konzentrationen betragen jeweils 1 mol/l.

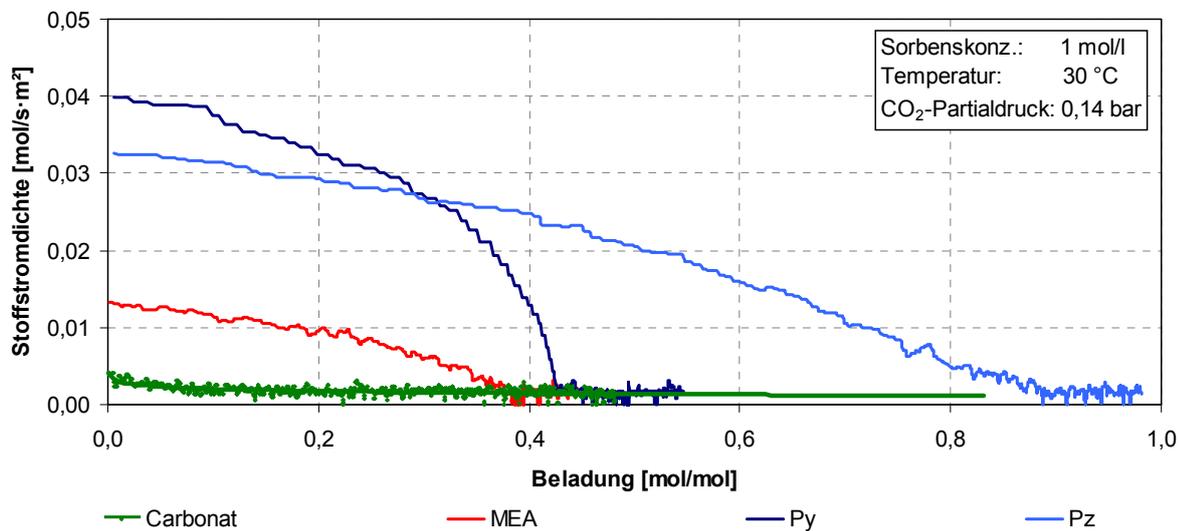


Abbildung 44: Stoffübergangsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Beladung

Man erkennt, dass die Absorptionsgeschwindigkeit der Carbonatlösung, welche ausschließlich durch die Hydrogencarbonatbildung definiert ist, sehr geringe Werte aufweist, sodass eine exakte Auflösung schwer durchzuführen ist. Vergleicht man die Absorption durch reine Aminlösungen, so ist die deutlich schnellere Absorption durch die Carbamatbildung sichtbar. Nach Verbrauch des Amins erfolgt die Absorption allein durch die Bildung von Hydrogencarbonat. Dieses Verhalten ist durch charakteristische Brüche in den Aminkurven feststellbar, in denen der Übergang der parallelen Reaktion von Carbamat- und Hydrogencarbonatbildung zur ausschließlichen Hydrogencarbonatbildung stattfindet (vgl. Kap. 2.2.6.3). Aus Abbildung 44 wird deutlich, dass bei MEA, Py bzw. Pz ab einer Beladung von etwa 0,4, 0,42 bzw. 0,9 mol/mol die Carbamatbildung stoppt. Zur kompletten Auflösung der CO₂-Aufnahmefähigkeit inkl. Hydrogencarbonatbildung wird der Blasensäulenreaktor verwendet (vgl. Kap. 3.2).

Durch das sehr große Oberfläche zu Volumen Verhältnis des synthetischen Rauchgases zum Waschmittel ist es möglich, Sorbentien bis zum thermodynamischen Gleichgewicht zu beladen, da auch bei sehr geringen Absorptionsraten eine CO_2 -Aufnahme registriert werden kann. Die Oberfläche und Verweilzeit der Gasblasen innerhalb der Flüssigkeitssäule sind unbekannte Größen, zumal sie von beträchtlich vielen Parametern (wie Temperatur, Viskosität, Blasengröße, Blasenform, etc.) abhängig sind. Die Abscheidegradkurven geben ausschließlich Hinweise auf die effektive Absorptionskinetik.

Abbildung 45 zeigt beispielhaft die Beladungskurve einer MEA-Lösung [4,9 mol/l] bei 30 °C und einem CO_2 -Partialdruck von 0,14 bar. Dargestellt sind der Abscheidegrad und die Waschmittelsättigung in Abhängigkeit der Versuchszeit.

Die Fläche unterhalb der Abscheidegradkurve (schwarz) beschreibt die aufgenommene Menge an CO_2 , welche als Waschmittelsättigung dargestellt ist (graue Kurve). Der Abscheidegrad weist zwei unterschiedliche Verläufe auf. Sie fällt von etwa 85 % Abscheidegrad zu Beginn innerhalb von ca. 1.800 s auf einen Wert von 10 % ab und nähert sich anschließend langsam dem

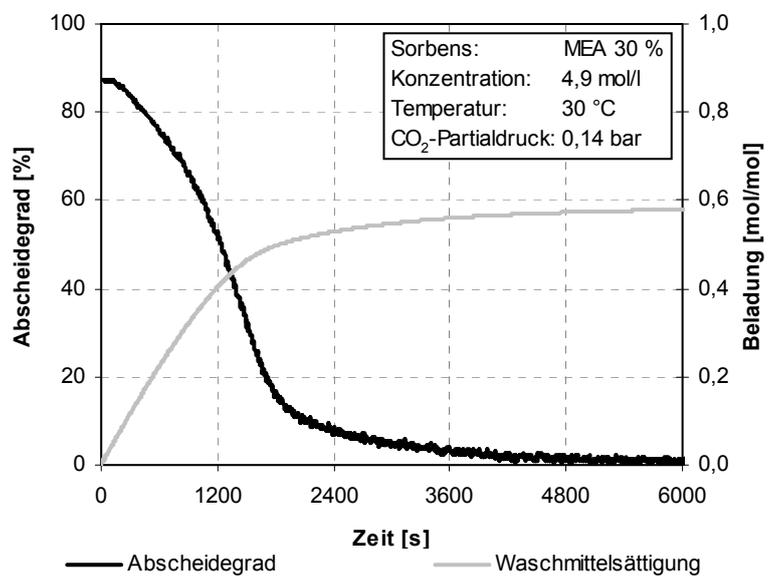


Abbildung 45: Beladungskurve von MEA 30 % [4,9 mol/l]

Gleichgewicht bei ungefähr 6.000 s. Die verschiedenen Steigungen der Kurve zeigen, dass die Absorption über zwei verschiedene Geschwindigkeitsbereiche definiert ist. Die schnelle Reaktion des Amins mit CO_2 zum Carbamat (Rkt. (11)) und die parallel ablaufende Reaktion des Hydroxidions mit CO_2 zum Hydrogencarbonat (Rkt. (2)). Der langsame Bereich ab einer Waschmittelsättigung von ca. 0,5 mol/mol beschreibt ausschließlich die CO_2 -Aufnahme durch die Rkt. (2) (vgl Kap. 2.2.6). Beladungen von über 0,5 mol/mol werden bei reinen Monoaminlösungen durch die Bildung des Hydrogencarbonats sowie durch die Deprotonierung des Zwitterions durch Hydroxidionen erreicht.

4.2.2 Untersuchung der Waschmittel

Abbildung 46 fasst CO_2 -Kapazitäten der untersuchten Sorbentien für 30 °C und 70 °C bei einem CO_2 -Partialdruck von 0,14 bar zusammen. Die Abbildung ist vergleichbar zur Abbildung 30 aufgebaut (vgl. Kap. 4.1.3.2). Die grauen Säulen zeigen die CO_2 -Kapazitäten der reinen Aminlösungen und die grünen Säulen die der binären K_2CO_3 /Amin-Mischungen im äquimolaren Verhältnis (1 mol/l zu 1 mol/l). Die Schraffierungen der grünen Säulen zeigen, dass diese unbeladenen Carbonat/Amin-Mischungen in zwei Phasen vorliegen. Die Gesamthöhen der Säulen beschreiben die Kapazitäten für 30 °C, während die Höhen der hellen Komponenten der Säulen die Kapazitäten für 70 °C darstellen. Die dunklen Säulenkomponenten beschreiben somit die Differenz der Kapazitäten zwischen den Temperaturen bei gegebenem Partialdruck. Das Diagramm beinhaltet die vier Stoffgruppen Alkanolamine, aliphatische Amine, heterozyklische Amine und Pz Derivate. Zusätzlich sind die Kapazitäten einer reinen K_2CO_3 -Lösung [1 mol/l] dargestellt.

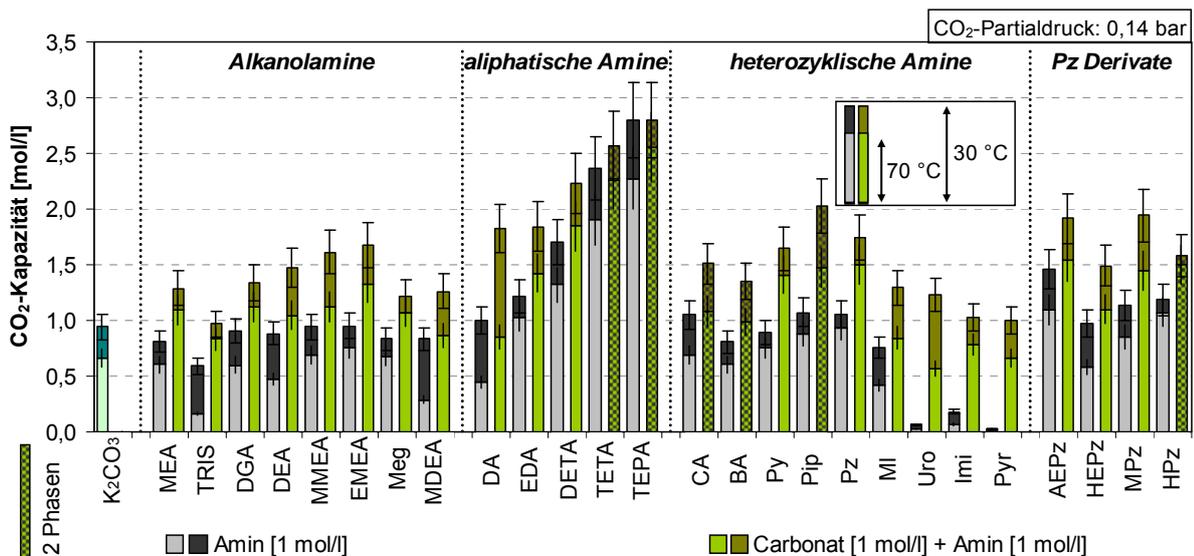


Abbildung 46: CO_2 -Kapazitäten verschiedener Sorbentien für 30 °C u. 70 °C

In dem Diagramm wird deutlich, dass Amine mit mehreren Aminofunktionen und identischen Konzentrationen erwartungsgemäß eine höhere CO_2 -Kapazität pro Waschmittelvolumen aufweisen. Ebenfalls zeigen Monoamine mit sehr geringen pK_b -Werten verhältnismäßig hohe Kapazitäten (vgl. DA, CA, Py, Pip). Durch die vergleichsweise hohe OH^- -Konzentration in diesen Lösungen kann im Verhältnis mehr Hydrogencarbonat gebildet werden. Amine, welche ausschließlich tertiäre Aminofunktionen aufweisen und einen relativ hohen pK_b -Wert besitzen, zeigen eine sehr geringe CO_2 -Löslichkeit (vgl. Uro, Imi, Pyr).

Es ist zu erkennen, dass die CO₂-Aufnahme durch Carbonatanwesenheit deutlich gesteigert werden kann. Hinsichtlich des niedrigen pK_b-Werts und der größeren Stoffmenge pro Volumen, welche das CO₂ bindet, kann die Kapazität der Lösung gesteigert werden.

Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts

Erwartungsgemäß sinkt die CO₂-Löslichkeit mit steigender Temperatur. Vergleicht man die CO₂-Kapazitäten bei 30 °C und 70 °C, so ist bei 70 °C ein deutlich geringerer Wert zu erkennen. Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung zeigt, dass die Exergonität des Absorptionsvorgangs mit steigender Temperatur sinkt:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (90)$$

Da durch die Absorption das System an Ordnung und dementsprechend an Entropie verliert, wird mit höherer Temperatur der Term (T·ΔS) negativer und ΔG steigt. Damit wird das Gleichgewicht in Richtung der Edukte verschoben.

Betrachtet man Amine mit mehreren Aminofunktionen zeigt sich eine geringere Temperaturabhängigkeit. Im Vergleich zur Aufnahmekapazität bei 30 °C ist bei 70 °C nur eine geringe Abnahme zu erkennen. Bei der Absorption von CO₂ durch Polyamine steigt die Änderung der Entropie mit wachsender Anzahl der Aminofunktionen, da ein Aminmolekül mehrere CO₂-Moleküle binden kann. Somit sinkt die Anzahl der Teilchen durch den Absorptionsvorgang mit steigender Anzahl der Aminofunktionen. Durch eine größeres ΔS steigt ΔG mit der Temperatur deutlicher und das Gleichgewicht verschiebt sich weiter in Richtung der Edukte. Bei tert. Aminen (vgl. MDEA) ist die Änderung der Entropie geringer, da das Amin keine Bindung mit dem CO₂ eingeht. Somit wird eine vergleichsweise große Temperaturabhängigkeit beobachtet.

Der Verlauf der Temperaturabhängigkeit ist in Abbildung 47 am Beispiel einer reinen MEA-Lösung dargestellt. Im Diagramm erkennt man die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsbeladung für verschiedene Konzentrationen. Es wird deutlich, dass die Gleichgewichtsbeladung stark mit der Temperatur fällt. Ebenfalls sinkt die Beladung mit zunehmender Stoffmengenkonzentration.

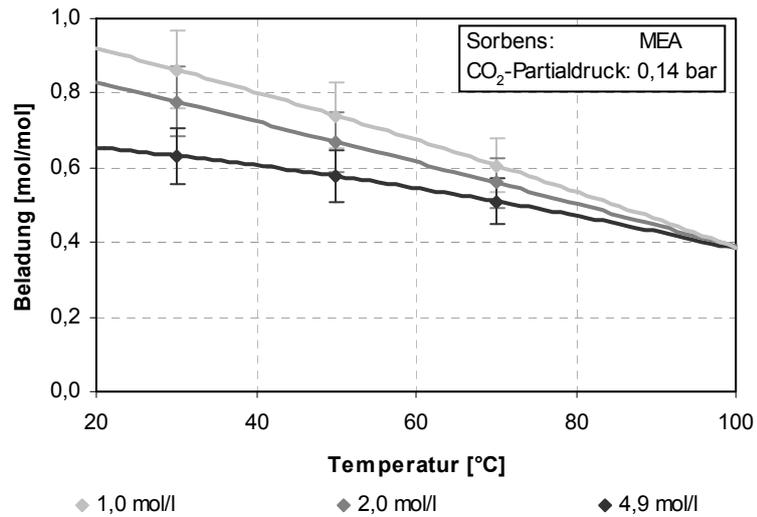


Abbildung 47: Konz.- und Temperaturabhängigkeit der Beladung

Bei einer Verdoppelung der Aminkonzentration verdoppelt sich nicht die OH⁻-Konzentration, da die OH⁻-Konzentration abhängig von der Aminbasenstärke ist und ebenfalls im Gleichgewicht mit der Aminkonzentration steht. Bei Betrachtung der Gleichgewichte der Hydrogencarbonatbildung (Rkt. (2)) und der Carbamatbildung (Rkt. (11)) wird deutlich, dass bei einer Erhöhung der Eduktkonzentrationen (OH⁻ bzw. RNH₂) die Produktkonzentrationen proportional steigen.



$$K_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{OH}^-]} \Leftrightarrow [\text{HCO}_3^-] = K_2 \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{OH}^-] \quad (91)$$

$$K_{11} = \frac{[\text{RN}^+\text{H}_2\text{COO}^-]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{RNH}_2]} \Leftrightarrow [\text{RN}^+\text{H}_2\text{COO}^-] = K_{11} \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{RNH}_2] \quad (92)$$

Da die eingesetzten Amine mittelstarke Basen sind, steigt die OH⁻-Konzentration nicht proportional mit der Aminkonzentration. Somit wird die OH⁻-Konzentration in Abhängigkeit der Base von der Henderson-Hasselbalch-Gleichung beschrieben [ATK08]:

$$pOH = \frac{1}{2} \cdot [pk_b - \log(c_{0,\text{RNH}_2})] \quad (93)$$

mit

$$c_{\text{OH}^-} = 10^{-pOH} \quad (94)$$

Die Basenstärke der Amine ergibt sich aus folgendem Gleichgewicht:



$$K_{14} = \frac{[\text{RNH}_3^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (95)$$

$$K_{b,14} = \frac{[\text{RNH}_3^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]} \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_{b,14} \cdot [\text{RNH}_2]}{[\text{RNH}_3^+]} \quad (96)$$

Somit kann weniger CO_2 im Verhältnis zur Carbamatbildung durch die Hydrogencarbonatbildung gebunden werden und die Beladung verringert sich, da die OH^- -Konzentration abhängig von deraminspezifischen Basenkonstante K_b ist. Je höher die Aminkonzentration ist, desto weniger OH^- -Ionen befinden sich im Verhältnis zur Aminkonzentration in der Lösung.

Verschiebung des Gleichgewichts durch Partialdruckabsenkung

Im großtechnischen Prozess wird die treibende Kraft der CO_2 -Desorption im Desorber durch Temperaturerhöhung und Partialdruckabsenkung erhöht. Dabei wird das Waschmittel mit Wasserdampf gestrippt um das desorbierte CO_2 aus dem Desorber zu transportieren. Zur Charakterisierung der Gleichgewichtsverschiebung werden die beladenen Lösungen mit Luft durchströmt. Ein CO_2 -Anteil im Gas hinter der Lösung von 1 % bedeutet das Abbruchkriterium dieser Versuche. Abbildung 48 zeigt die Beladung im Vergleich zum CO_2 -Partialdruck von 0,14 bar und 0,00 bar am Beispiel von MEA 30 %. Im Diagramm ist zu erkennen, dass die Beladung im Vergleich zu einem CO_2 -Partialdruck von 0,14 bar zu höheren Temperaturen deutlich gesenkt werden kann. So zeigt die Kurve nahe 100 °C eine um etwa 0,2 mol/mol geringere Beladung.

Solche Stripp-Experimente werden ebenfalls in der Literatur diskutiert. So wird in [ARO09] für MEA 30 % bei 80 °C eine Restbeladung von 0,25 mol/mol gefunden. Eine komplette Austreibung des CO_2 aus der Lösung ist unter 100 °C und Normaldruck praktisch experimentell nicht durchführbar, da bei geringen Wasch-

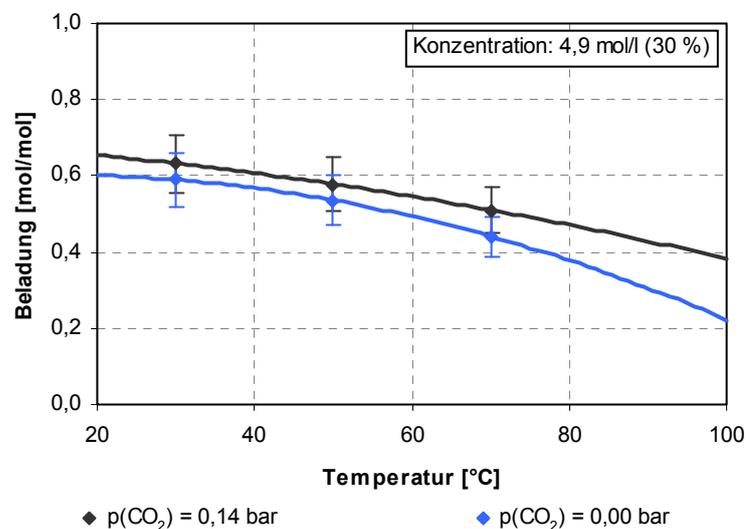


Abbildung 48: Verringerung der Beladung durch Strippen

mittelbeladungen die Desorptionsrate sehr kleine Werte annimmt. Problematisch ist es diese sehr geringe CO₂-Konzentration in der Gasphase nachzuweisen. Ebenfalls würden Desorptionsversuche bis zur vollständigen Austreibung des CO₂ unter den beschriebenen Bedingungen über einen sehr langen Zeitraum verlaufen. Aus diesen Gründen wird für die Strippeperimente ein alternatives Abbruchkriterium festgelegt.

4.2.3 Vergleich mit der Literatur

Im Literaturvergleich unterliegen die Gleichgewichtsbeladungen merklichen Schwankungen. Durch verschiedene Versuchsaufbauten und Bedingungen ist ein direkter Vergleich der Werte oft problematisch, da Waschmittelkonzentration, Temperatur und CO₂-Partialdruck variieren. Die Erfassung des Gleichgewichtszustands ist ebenfalls nicht eindeutig. Je näher sich das System, bestehend aus Waschmittel und CO₂, am Gleichgewicht befindet, umso langsamer verläuft die Absorption. Diese sehr geringen Absorptionsraten sind abhängig von der Versuchsanordnung unterschiedlich quantifizierbar. Dabei erzielt ein sehr hohes Oberfläche zu Volumen Verhältnis sowie eine sehr empfindliche Analyseeinheit eine große Genauigkeit. Tabelle 15 zeigt Gleichgewichtsbeladungen für verschiedene Sorbentien im Vergleich mit Literaturwerten. Da die Versuchsbedingungen in der Literatur variieren, sind diese zusätzlich dargestellt. Die meisten Literaturdaten sind für die Referenzsubstanz MEA verfügbar. Es ist zu erkennen, dass Unterschiede in den Gleichgewichtsbeladungen vorhanden sind. Betrachtet man die MEA-Lösungen [4,9 mol/l] bei 60 °C (sehr ähnliche CO₂-Partialdrücke) dieser Arbeit und [SHE92], so ist ein Unterschied der Gleichgewichtsbeladung von etwa 9 % feststellbar. Deutlichere Unterschiede sind bei den Polyaminen DETA und TEPA zu beobachten. Diese Moleküle besitzen durch ihre vergleichsweise lange Kettenstruktur eine geringere Stabilität. Beispielsweise unterliegt TETA durch Oxidation einer deutlichen Degradation. Es wird zu verzweigten Isomeren wie Tris-(2-aminoethyl)-amin sowie zu weiteren organischen Verbindungen umgelagert [OEC98]. Des Weiteren erreichen die Polyamine sehr hohe Beladungen. Eine Veränderung der Waschlösung durch die geringere Stabilität und eine längere Beladungszeit erhöhen die Wahrscheinlichkeit von Messungenauigkeiten.

Tabelle 15: Vergleich von Gleichgewichtsbeladungen mit der Literatur

Sorbens	C_{Sorbens} [mol/l]	T [°C]	$p_{(\text{CO}_2)}$ [bar]	$X_{\text{Gleichgewicht}}$ [mol/mol]	Referenz
K ₂ CO ₃	1,0	30	0,14	0,94	Diese Arbeit
	1,9	30	3,29	1,01	[PER07]
MEA	0,8	23	1,00	0,81	[BON03]
	1,0	30	0,14	0,81	Diese Arbeit
	2,5	40	0,16	0,56	[SHE92]
	4,9	30	0,14	0,61	Diese Arbeit
	4,9	40	0,13	0,51	[SHE92]
	4,9	60	0,14	0,55	Diese Arbeit
	4,9	60	0,15	0,50	[SHE92]
	5,0	40	0,13	0,52	[ARO09]
DEA	0,5	25	0,22	0,80	[LEE72]
	1,0	30	0,14	0,88	Diese Arbeit
MDEA	0,8	30	0,27	0,70	[KIE11]
	1,0	30	0,14	0,83	Diese Arbeit
DETA	0,5	23	1,00	2,45	[BON03]
	1,0	30	0,14	1,70	Diese Arbeit
TEPA	1,0	30	0,14	2,80	Diese Arbeit
	1,0	40	0,10	1,92	[ARO09]
Py	0,7	23	1,00	1,03	[BON03]
	1,0	30	0,14	0,90	Diese Arbeit
Pz	0,6	30	0,40	0,96	[BIS00]
	1,00	30	0,14	1,06	Diese Arbeit

4.3 Auswahl der Aminadditive für die Carbonatwäsche

Für detaillierte Untersuchungen wird die Anzahl der Aminadditive eingegrenzt. Amine mit vorteilhaften Eigenschaften deren Einsatz in Carbonatlösungen als vielversprechend erscheinen, sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Aminadditivauswahl

Amin	Vorteile
MEA	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Referenzsubstanz ▪ Unbegrenzt mischbar mit Wasser
MMEA	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ähnliche Struktur im Vergleich zu MEA ▪ Schnelle Absorptionskinetik ▪ Unbegrenzt mischbar mit Wasser
Meg	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sehr geringer Dampfdruck ▪ Hohe Wasserlöslichkeit
DETA	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Geringer Dampfdruck ▪ Sehr hohe CO₂-Kapazität ▪ Unbegrenzt mischbar mit Wasser
Py	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sehr schnelle Absorptionskinetik ▪ Unbegrenzt mischbar mit Wasser
Pz	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sehr geringer Dampfdruck ▪ Hohe CO₂-Kapazität ▪ Sehr schnelle Absorptionskinetik
MI	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Geringer Dampfdruck ▪ Schnelle Absorptionskinetik ▪ Unbegrenzt mischbar mit Wasser

4.4 Thermochemische Betrachtung

Zur Bestimmung der freiwerdenden Energie während des Absorptionsvorgangs bzw. der benötigten Energie zur Desorption des CO₂ werden Experimente mit dem Reaktionskalorimeter durchgeführt. Voraussetzung zur Ermittlung der Enthalpie ist eine bekannte Wärmekapazität der zu messenden Lösung. Da zu Beginn des Absorptionsvorgangs das Verhältnis von Hydrogencarbonatbildung zur Carbamatbildung sehr gering ist, kann zu diesem Zeitpunkt die Bildung des Hydrogencarbonats vernachlässigt werden. So beschreibt die freiwerdende Energie zum Zeitpunkt $t = 0$ nahezu die Absorptionenthalpie der Reaktion von dem jeweiligen Amin mit CO₂. Die Desorptionenthalpie beschreibt die notwendige Energie für die Rückreaktion, d. h. von den Produkten zu den Edukten und zusätzlich das Verlassen des CO₂ aus der flüssigen Phase in die Gasphase.

4.4.1 Enthalpieänderung durch Phasenübergang und Reaktion

Die Enthalpieänderung für den Phasenübergang des CO_2 und für die Reaktion vom Sorbens mit CO_2 kann bei bekannten Standardbildungsenthalpien nach dem Satz von Hess berechnet werden.

Tabelle 17 [LID05] zeigt die relevanten Standardbildungsenthalpien die für die Reaktion von CO_2 mit K_2CO_3 und H_2O zum KHCO_3 . Die Enthalpieänderung der Gesamtreaktion ist dabei die Summe der Enthalpieänderungen der Einzelreaktionen.

Tabelle 17: Standardbildungsenthalpien für die Reaktion K_2CO_3 mit CO_2

<u>Edukte</u>	
$\text{K}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$	$H^\circ = -1181,9 \text{ kJ/mol}$
$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$H^\circ = -393,5 \text{ kJ/mol}$
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$H^\circ = -285,8 \text{ kJ/mol}$
<u>Zwischenprodukte</u>	
$\text{CO}_{2(\text{aq})}$	$H^\circ = -413,3 \text{ kJ/mol}$
<u>Produkte</u>	
$\text{KHCO}_{3(\text{aq})}$	$H^\circ = -944,4 \text{ kJ/mol}$
<u>Reaktionen</u>	
$\text{CO}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{aq})}$	$\Delta H^\circ = -19,8 \text{ kJ/mol}$
$\text{K}_2\text{CO}_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{CO}_{2(\text{aq})} \rightarrow 2 \text{KHCO}_{3(\text{aq})}$	$\Delta H^\circ = -7,8 \text{ kJ/mol}$
Gesamt	$\Delta H^\circ = -27,6 \text{ kJ/mol}$

Es ist zu erkennen, dass der physikalische Lösungsvorgang des CO_2 in Wasser unter Standardbedingungen ein exothermer Vorgang mit einer Enthalpieänderung von $-19,8 \text{ kJ/mol}$ ist. Die Reaktion des gelösten CO_2 mit K_2CO_3 und H_2O zu 2KHCO_3 ist ebenfalls eine exotherme Reaktion mit einer Enthalpieänderung von $-7,8 \text{ kJ/mol}$. Somit wird bei dem gesamten Lösungsvorgang inkl. chemischer Reaktion eine Energie von $27,6 \text{ kJ/mol}$ frei. Um das CO_2 wieder aus der Lösung zu desorbieren muss diese Energiemenge aufgebracht werden.

4.4.2 Messergebnisse Ab-/Desorptionenthalpie sowie Wärmekapazitäten

Die gemessenen Desorptionenthalpien für die Amine und die berechnete des K_2CO_3 sowie die bestimmten Wärmekapazitäten sind in Abbildung 49 zusammengefasst. Im Hinblick auf die Wärmekapazitäten (rechte Ordinate) der wässrigen Lösungen [1 mol/l] ist erwartungsgemäß zu erkennen, dass die Wärmekapazitäten vergleichbar sind. Kaliumcarbonat und Meg zeigen geringere c_p -Werte. Aufgrund der im Vergleich hohen molaren Massen, weisen diese Substanzen geringere c_p -Werte auf. So befindet sich bei identischer Sorbensmasse eine geringere Stoffmenge in der Lösung. Abbildung 50 [ARM11] zeigt am Beispiel einer wässrigen K_2CO_3 -Lösung, dass die spez. Wärmekapazität mit zunehmender K_2CO_3 -Konzentration abnimmt, während erwartungsgemäß die Dichte zunimmt.

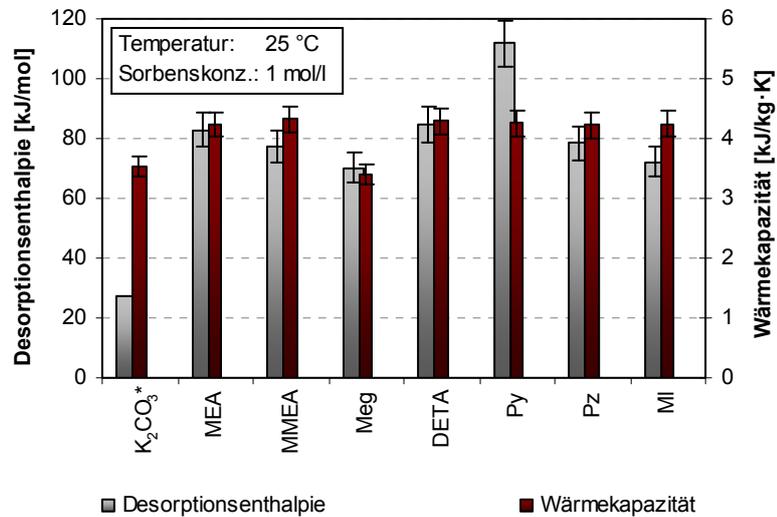


Abbildung 49: Desorptionenthalpien u. Wärmekapazitäten

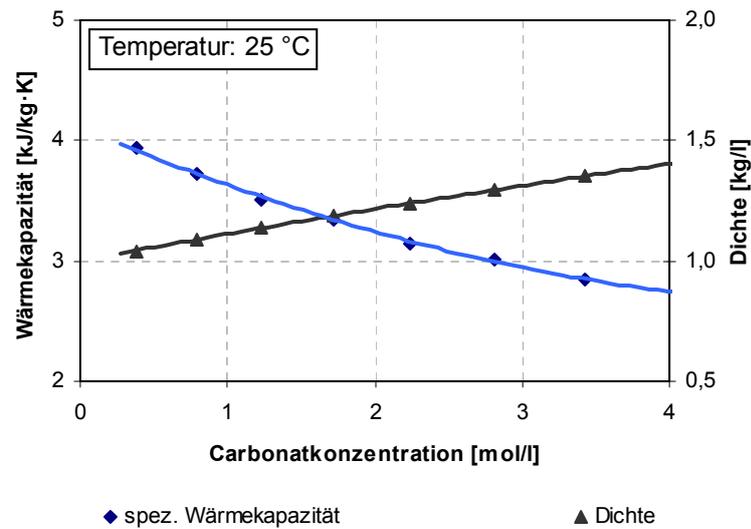


Abbildung 50: Dichte u. Wärmekapazität von $K_2CO_3(aq)$

Hinsichtlich der Desorptionenthalpie (vgl. Abbildung 49 linke Ordinate) zeigt Kaliumcarbonat im Vergleich zu den dargestellten Aminen einen deutlich geringeren Wert. Innerhalb der Amine besitzt Py eine verhältnismäßig hohe und MI sowie Meg eine verhältnismäßig geringe Desorptionenthalpie. Die anderen Amine bewegen sich im Bereich von etwa 80 kJ/mol.

*Berechnete Desorptionenthalpie

4.4.3 Beladungsabhängigkeit der Ab-/ Desorptionsenthalpie

Das Verhalten der Desorptionsenthalpie in Abhängigkeit des Beladungszustands ist in Abbildung 51 dargestellt.

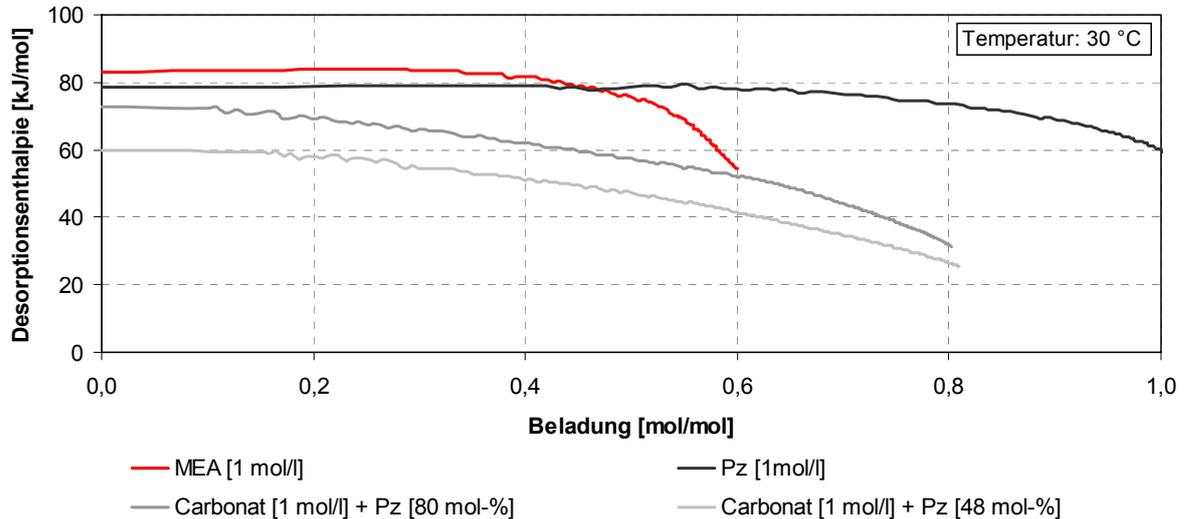


Abbildung 51: Desorptionsenthalpie in Abhängigkeit der Beladung

Die dunkelgraue Kurve zeigt den Enthalpieverlauf einer reinen Pz-Lösung [1 mol/l]. Die beiden Kurven in verschiedenen Graustufen beschreiben jeweils Carbonatlösungen [1 mol/l] mit einer Pz-Zugabe von 48 mol-% bzw. 80 mol-% bezogen auf die Carbonatstoffmenge. Zum Vergleich ist ebenfalls eine reine MEA-Lösung [1 mol/l] (rote Kurve) dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass das reine Pz eine konstante Desorptionsenthalpie bis zu hohen Beladungen zeigt. Dieser Verlauf ist charakteristisch für reine Amine. Die MEA-Kurve verläuft in einem ähnlichen Profil, fällt jedoch früher ab, da MEA eine geringere CO_2 -Aufnahmekapazität aufweist. Im Gegensatz dazu zeigen die Carbonat/Pz-Mischungen niedrigere Desorptionsenthalpien, je geringer der Aminanteil ist. Weiterhin fällt auf, dass die Enthalpie bei höheren Beladungszuständen merklich abnimmt. Da bei Carbonat/Amin-Mischungen das Verhältnis der Hydrogencarbonat- zur Carbamatbildung höher als bei reinen Aminen ist, besitzen diese Lösungen eine verminderte Desorptionsenthalpie. Weiterhin wird dieses Verhältnis mit zunehmender Beladung kleiner und bewirkt folglich eine Verringerung der Desorptionsenthalpie.

In Kap 4.1.3.4 wird beschrieben, dass Carbonat/Amin-Mischungen mit nahezu der Absorptionsgeschwindigkeit des entsprechenden Amins und dessen Konzentration mit CO_2 reagieren. Dies bedeutet, dass nahezu identische Absorptionsgeschwindigkeiten mit einer geringeren Desorptionsenthalpie verlaufen. Dieser Effekt kann mit dem Ablauf der Carbamathydrolyse erklärt werden (vgl. Rkt. (15)).

4.5 Untersuchung der Carbamathydrolyse

4.5.1 Variation von Carbonat/Amin-Verhältnissen

Zur Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen Carbonat und Aminen sowie zur detaillierten Charakterisierung der Carbamathydrolyse werden die Beladungsprofile von Carbonat/Amin-Lösungen unterschiedlicher Verhältnisse mit reinen Aminlösungen gleicher Konzentration verglichen. Abbildung 52 zeigt diesen Vergleich am Beispiel der Absorptionsegeschwindigkeit von reinen Pz-Lösungen und Carbonatlösungen [1 mol/l] mit unterschiedlichen Pz-Zugaben.

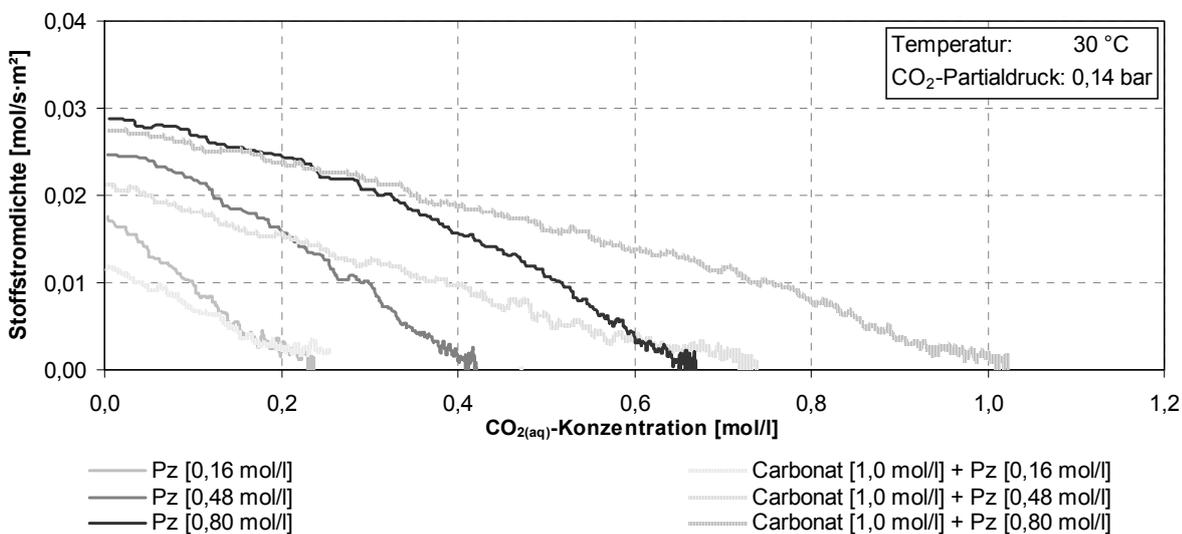


Abbildung 52: Vergleich von Carbonat/Pz-Lösungen mit reinen Pz-Lösungen

Bei der Betrachtung der reinen Pz-Lösungen (fette Kurven) ist zu erkennen, dass die Absorptionsegeschwindigkeit mit zunehmender Pz-Konzentration größer wird. Ebenfalls ist dieser Effekt bei den Carbonat/Pz-Lösungen (transparente Kurven) festzustellen. Je größer der Pz-Anteil in der Carbonatlösung, desto schneller verläuft die Absorption. Es ist auffällig, dass die Kurven der reinen Pz-Lösungen mit den Kurven der Carbonatlösungen identischer Pz-Zugabe keinen vergleichbaren Verlauf ausweisen. Die Steigungen der Carbonat/Pz-Lösungen sind im Vergleich zu den reinen Pz-Lösungen geringer. Da die Absorptionsegeschwindigkeit maßgeblich von der Aminkonzentration bestimmt wird belegt, dass das Niveau der Pz-Konzentration der Carbonat/Pz-Lösungen während des Absorptionsverlaufs höher ist. Somit kann verdeutlicht werden, dass durch die schnellere Absorptionsegeschwindigkeit zu höheren Waschmittelbeladungen der Carbonat/Pz-Mischungen im Vergleich zu den reinen Pz-Lösungen eine erhöhte Aminkonzentration vorhanden sein muss. Da jeweils identische Aminstoffmengen eingesetzt werden, ist die Rückgewinnung von Amin durch die Carbamathydrolyse verifiziert.

4.5.2 Theoretische Betrachtung der Speziesverteilung

Zur weiteren Verdeutlichung der Reaktionswege wird die Absorptionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Beladungszeit in Abbildung 53 gezeigt. Es sind eine Carbonatlösung [1,0 mol/l] mit Pz-Zugabe [0,80 mol/l], eine reine Pz-Lösung [0,80 mol/l] und eine reine Carbonatlösung [1,0 mol/l] dargestellt.

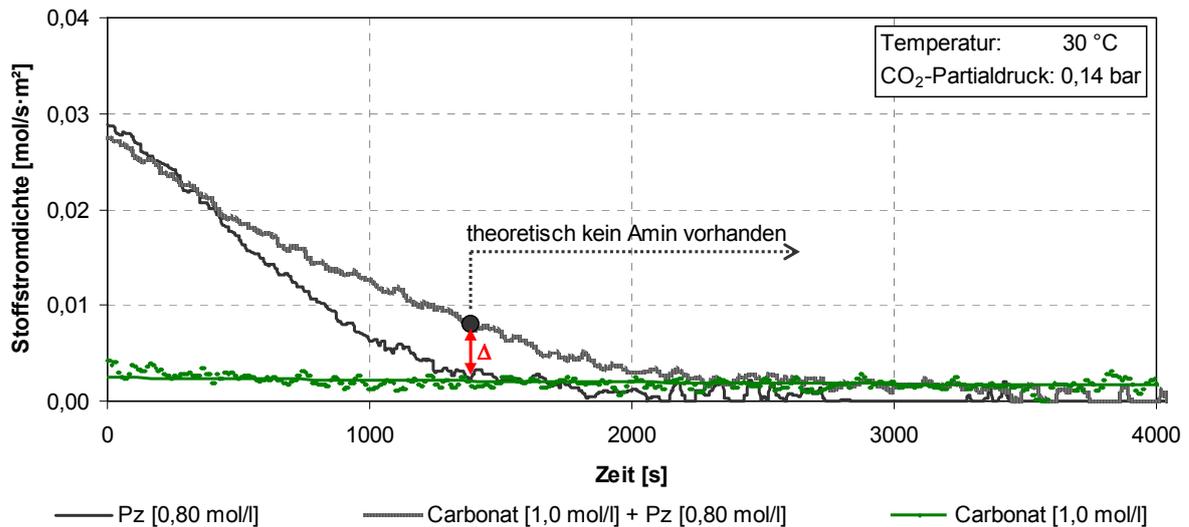


Abbildung 53: Nachweis der Carbamathydrolyse anhand einer Carbonat/Pz-Mischung

Man erkennt, dass das reine Carbonat (gegeben durch die Rkt. (2)) im Vergleich zum Pz (gegeben durch die Rkt. (13)) eine sehr langsame Absorptionsgeschwindigkeit zeigt.



Gegeben durch den pK_b -Wert beträgt die Konzentration der absorbierenden Komponente (OH^- -Ionen) in einer 1 molaren K_2CO_3 -Lösung $1,6 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Im Vergleich ist die Konzentration der absorbierenden Komponente in prim./sek. Aminlösungen gleich der Aminkonzentration. So beträgt das Verhältnis der OH^- - zu der Aminkonzentration einer 1 molaren Pz-Lösung beispielsweise 0,8 %. Geht man davon aus, dass die OH^- -Konzentration maßgeblich von der stärkeren Base bestimmt wird, so beträgt das Verhältnis der OH^- - zu der Aminkonzentration einer äquimolaren Carbonat/Pz-Lösung (1 mol/l zu 1 mol/l) 1,6 %. Somit weist die Hydrogencarbonatbildung in den Carbonat/Pz-Mischung einen vernachlässigbaren Anteil an der Absorptionsgeschwindigkeit auf. Die grauen Kurven offenbaren zwei verschiedene Verläufe. Die Beladungszeit der Carbonat/Pz-Lösung verläuft durch die höhere Stoffmenge länger.

Ebenfalls ist ein Unterschied der Geschwindigkeiten bei identischen Aminkonzentrationen zu erkennen (vgl. Abbildung 52).

Der markierte Punkt innerhalb der Carbonat/Pz-Kurve in Abbildung 53 beschreibt die Abreaktion des Pz in der Lösung unter der Annahme, dass das Amin sofort abreagiert und nicht durch die Carbamathydrolyse zurück reagiert, wie es näherungsweise der Fall bei einer reinen Aminlösung ist (vgl. Rkt. (13)). Somit wäre rechts der Markierung rechnerische kein Amin mehr vorhanden und es würde ausschließlich Rkt. (2) ablaufen. Da sich dieser Punkt oberhalb der Kaliumcarbonatkurve (grün) befindet, trifft diese Annahme nicht zu und ein anderer Mechanismus findet statt. Diese Differenz zwischen der grauen Markierung und der Carbonatkurve ist ein Maß für die Beschleunigung die das Amin auf die Carbonatlösung ausübt. Die Stärke der Beschleunigung beruht auf der Geschwindigkeit der Carbamathydrolyse (vgl. Rkt. (15)), welche die Aminkonzentration in der Lösung auf einem hohen Niveau hält.



Durch die Zurückgewinnung von Amin wird im Versuch netto weniger Amin verbraucht. Somit ist die Aminkonzentration an dem markierten Punkt in Abbildung 53 höher als rechnerisch ohne Berücksichtigung der Carbamathydrolyse, da eine höhere Absorptionsrate ausschließlich durch die Carbamatbildung erreicht werden kann.

4.5.2.1 Effektivität der Aminrückgewinnung durch Carbamathydrolyse

Die in der vorherigen Abbildung 53 dargestellte Differenz der Absorptionsrate ist Abhängig von dem Carbonat/Amin-Verhältnis. Die Konzentrationsabhängigkeit dieser Differenz verschiedener Amine in Carbonat [1,0 mol/l] ist in Abbildung 54 aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass sich je nach Amin unterschiedliche Maxima ausbilden. Die Höhe dieser Maxima ist für jedes Amin spezifisch. Auffällig ist, dass die größten Beschleunigungen

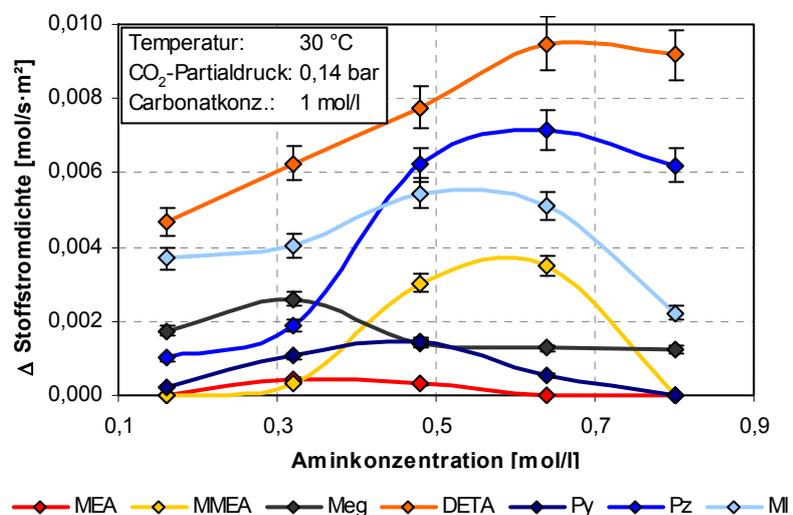


Abbildung 54: Beschleunigung von Carbonat durch Amine

durch DETA und Pz verursacht werden. Diese Amine weisen im Gegensatz zu den restlich dargestellten Aminen mehrere Aminofunktionen auf. Des Weiteren zeigt MI als Monoamin einen hohen Beschleunigungsfaktor. Es kann beobachtet werden, dass die Maxima bei Aminen mit elektronegativen Komponenten innerhalb des Moleküls (MEA, Meg, MI) im Vergleich zu den restlichen Aminen vorgelagert sind.

Verdeutlicht werden kann der Einfluss der Carbamathydrolyse durch Zugabe von Carbonat zu beladenen Aminlösungen. Abbildung 55 zeigt den Abscheidegrad über der Versuchszeit für verschiedene Lösungen gemessen mit dem Blasensäulenreaktor. Zu Beginn wird eine Pz-Lösung (25 ml) bei gegebenen Bedingungen bis zum Gleichgewicht beladen. Der Abscheidegrad fällt dabei von etwa 90 % nach etwa 1.600 s auf den Wert 0 ab.

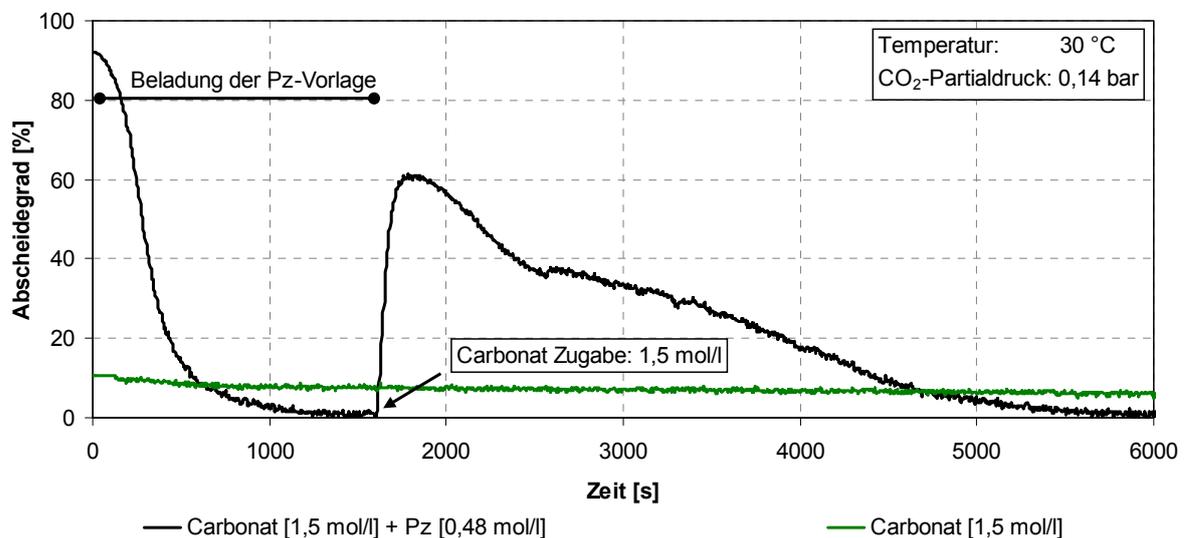


Abbildung 55: Einfluss der Carbamathydrolyse

Zu diesem Gleichgewichtszustand wird Carbonat hinzugegeben (1,5 mol/l, 25 ml), sodass die entstehende Lösung ein Gesamtvolumen von 50 ml besitzt. Die Konzentrationsangaben im Diagramm des vorgelegten Pz zeigt die Stoffmengenkonzentration nach Zugabe des Carbonats. Es ist zu erkennen, dass nach Zugabe der Abscheidegrad deutlich bis zu einem Wert von 60 % ansteigt. Anschließend belädt sich die Lösung bis erneut das Gleichgewicht erreicht ist. Die Tatsache, dass der Abscheidegrad der Carbonatlösung mit beladenem Amin über der Kurve einer reinen Carbonatlösung liegt, lässt auf eine schnellere Absorptionskinetik schließen. Diese schnellere Kinetik kann ausschließlich durch Aminmoleküle verursacht werden. D. h. durch die Carbamathydrolyse reagiert das Carbamat bei Carbonatzugabe zurück zum Amin.

Abbildung 56 zeigt Konzentrationseinflüsse auf die Carbamathydrolyse.

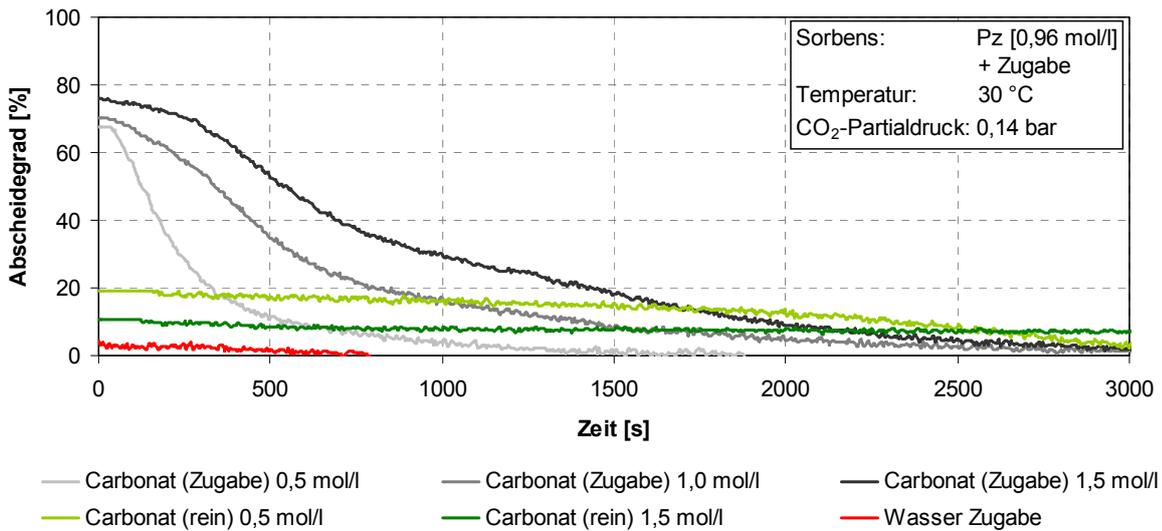


Abbildung 56: Einfluss der Carbonatkonzentration auf die CH

Analog zur Abbildung 55 wird im Versuch zu Abbildung 56 eine Pz-Lösung doppelter Konzentration (0,48 mol/l → 0,96 mol/l) vorgelegt und beladen. Die Kurven beschreiben den Abscheidegrad nach Zugabe verschieden konzentrierter Carbonatlösungen (graue Kurven). Zum Vergleich sind ebenfalls Kurven reiner Carbonatabsorptionsversuche (grüne Kurven) ohne vorgelegte beladene Pz-Lösungen dargestellt. Vergleicht man die Zugabe von 1,5 mol/l Carbonat zur beladenen Pz-Lösung, so fällt im Vergleich zur Abbildung 55 auf, dass sich ein größerer Abscheidegrad aufgrund der höher konzentrierten Pz-Vorlage einstellt. Dies zeigt, dass durch eine höhere Aminkonzentration mehr Carbamat hydrolysiert und somit eine größere Stoffmenge Amin zur erneuten Absorption von CO₂ zur Verfügung steht. Beim Vergleich der zugegebenen Konzentrationen an Carbonat zur beladenen Aminvorlage zeigt sich ebenfalls, dass bei größerer Carbonatkonzentration der Abscheidegrad länger auf einem höheren Niveau ist, und im Gegensatz zu den Carbonatlösungen ohne Aminvorlage sich eine schnellere Absorptionsrate einstellt. Somit kann gezeigt werden, dass durch eine hohe Carbonat- bzw. Basenkonzentration die Carbamathydrolyse bevorzugt abläuft. Bei hohen pH-Werten wird das Hydrogencarbonat, welches bei der Carbamathydrolyse gebildet wird (vgl. Rkt. (15)), durch das Hydrogencarbonat/Carbonat-Gleichgewicht (vgl. Rkt. (6)) aus dem Gleichgewicht entfernt. Somit kann mehr Amin zurückgewonnen werden, da sich der Gleichgewichtszustand der Carbamathydrolyse erst nach dem Erreichen des Hydrogencarbonat/Carbonat-Gleichgewichts einstellt.



Die Zugabe von Wasser zur beladenen Aminvorlage zeigt, dass nahezu keine weitere CO_2 -Absorption abläuft, da kein Amin regeneriert wird.

4.6 Theoretische Betrachtung des Ab-/ Desorptionsprozesses

4.6.1 Betrachtung der jeweiligen Teilschritte

Um den Prozess und die Teilreaktionen des gesamten Sorptionsvorgangs besser charakterisieren zu können, ist eine theoretische Betrachtung von Vorteil. Dafür wird der gesamte Sorptionsprozess in seine Teilschritte aufgeteilt. Zur Gewährleistung der Gültigkeit der folgende Berechnungen müssen für den Ab-/Desorptionsprozess, wie zuvor ebenfalls für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten, Hatta-Zahlen ermittelt und berücksichtigt werden (vgl. Kap. 4.1.3.5). Abbildung 57 zeigt beispielhaft einen Absorptionsversuch mit einer

MMEA-Lösung [1 mol/l] bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ und einem CO_2 -Partialdruck von 0,14 bar. Die linke Ordinate beschreibt die Stoffstromdichte, während die rechte Ordinate die Hatta-Zahl darstellt. Der Bereich in dem das System einen Hatta-Zahlenwert > 3 annimmt, ist grün umrahmt. Der Bereich zwischen 0,3 und 3 ist gelb und der Bereich $< 0,3$ ist rot markiert.

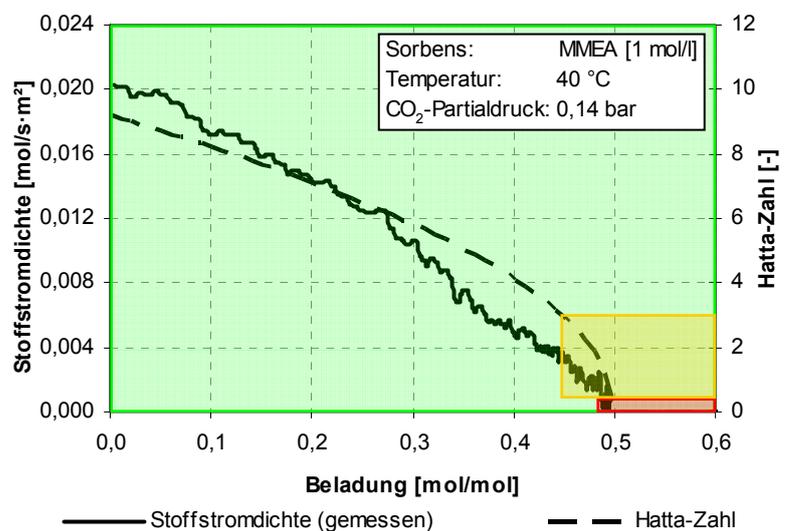


Abbildung 57: J_{CO_2} und Ha in Abhängigkeit der Beladung

Es ist zu erkennen, dass das System bis nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht bei gegebenen Bedingungen und bis zu einem Stoffstrom von etwa $0,004\text{ mol/s}\cdot\text{m}^2$ einem Hatta-Zahlenwert > 3 beschreibt. Für die Gültigkeit der nachfolgenden Berechnungen der Teilschritte des Sorptionsvorgangs ist dies eine notwendige Bedingung. Bei kleineren Hatta-Zahlenwerten und außerhalb des grün markierten Bereichs (gelber u. roter Bereich) verliert die mathematische Beschreibung des Systems die Gültigkeit, da im gelben Bereich das System ein Hatta-Zahl $0,3 < Ha < 3$ und im roten Bereich $Ha < 0,3$ annimmt.

4.6.1.1 Betrachtung der Absorption durch reine Aminlösungen

Zur folgenden Darstellung der Sorptionsteilschritte von Aminlösungen wird angenommen, dass die Absorptionsgeschwindigkeit durch die Bildung von Hydrogencarbonat vernachlässigt werden kann. Dabei darf ein pH-Wertbereich von 13,3 nicht überschritten werden, da durch die hohe OH⁻-Konzentration sich die Hydrogencarbonatbildung rechnerisch in die Grenzschicht verlagert und einen deutlichen Anteil zur Absorptionsrate beitragen würde (vgl. Kap 4.1.3.5). In Abbildung 58 sind am Beispiel einer MMEA-Lösung [1 mol/l] die Teilschritte des gesamten Sorptionsvorgangs dargestellt.

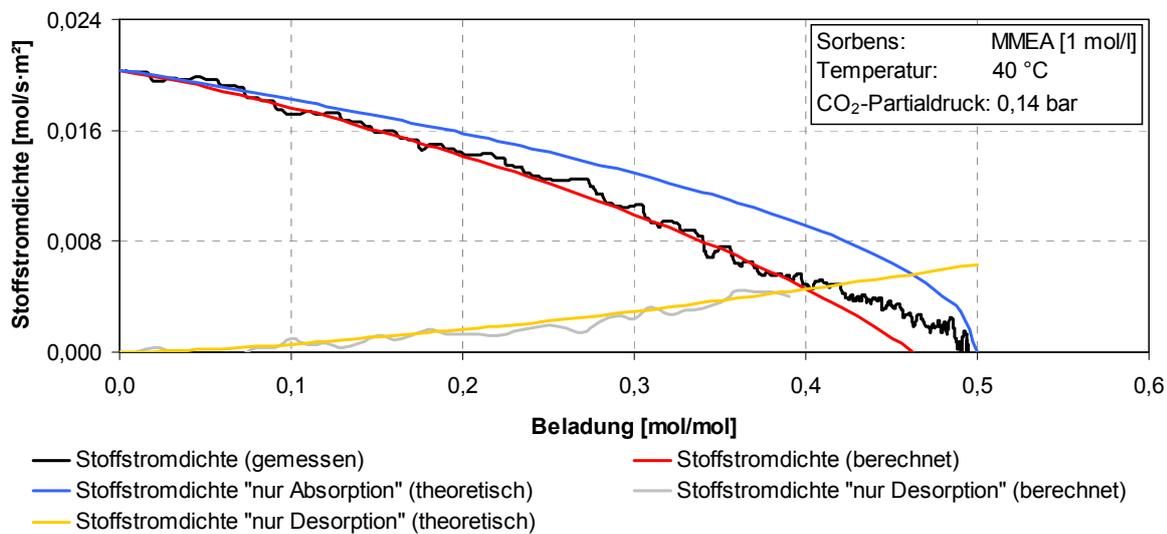


Abbildung 58: Teilschritte des Sorptionsvorgangs am Beispiel von MMEA [1 mol/l]

Die schwarze Kurve gibt die aus dem Laborversuch resultierende Messkurve wieder, welche den Sorptionsprozess, bestehend aus der Summe der Stoffstromdichten von Ab- und Desorption, widerspiegelt. Im thermodynamischen Gleichgewicht besitzen die CO₂-Stoffstromdichten von Ab- und Desorption identische Geschwindigkeiten. Die blaue Kurve stellt die theoretisch reine Absorptionsgeschwindigkeit dar, welche bei bekannter Geschwindigkeitskonstante durch folgende Gleichung berechnet werden kann (vgl Kap. 4.1.3.5):

$$\Rightarrow J_{CO_2} = \sqrt{k_2 \cdot p_{CO_2}^2 \cdot c_{Wm} \cdot K_H^2 \cdot D_{CO_2,l} \cdot \left(\frac{2}{3}\right)} \quad (97)$$

Die Differenz aus der gemessenen Stoffstromdichte und der theoretischen Stoffstromdichte der reinen Absorption beschreibt die berechnete Stoffstromdichte der Desorption (graue Kurve):

$$J_{CO_2,Des,Berech}(x) = J_{CO_2,Abs,Theo}(x) - J_{CO_2,Gem}(x) \quad (98)$$

Analog zu der reinen theoretischen Absorptionsgeschwindigkeit kann ebenfalls die reine theoretische Desorptionsgeschwindigkeit berechnet werden (gelbe Kurve). Hierfür müssen die mechanistischen Annahmen des Absorptionsschritts auf den Desorptionsschritt übertragen werden. Zur Beschreibung der Desorption wird folgende Betrachtung angenommen:

- Das Reaktionssystem ($Ha > 3$) des Absorptionsschritts wird auf den Desorptionsschritt angewendet
 - Es desorbieren ausschließlich CO_2 -Moleküle, welche durch die Rückreaktion in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht entstehen
- Die Rückreaktion besteht aus einem bimolekularen Schritt
 - $RNHCOO^- + RN^+H_3 \leftrightarrow 2RNH_2 + CO_2$
- Da die Reaktionsordnung bzw. die Konzentrationen der Reaktionspartner unbekannt sind, ersetzt ein Geschwindigkeitskoeffizient k_p die Geschwindigkeitskonstante

Tabelle 18 zeigt die relevanten Größen, welche maßgeblich für die Absorption sind. Anhand der Annahmen werden die Parameter auf die Desorption übertragen.

Tabelle 18: Übertragung des Absorptionssystems auf die Desorption

Absorption		Desorption
$p_{CO_2,g}$	Treibende Kraft gegeben durch	$c_{CO_2,l} \rightarrow c_{RNHCOO^-}$
$k_2 \cdot p_{CO_2,g} \cdot c_{Wm}$	Reaktionsgeschwindigkeit gegeben durch	$k_p \cdot c_{RNHCOO^-} \cdot c_{RN^+H_3}$
$K_H = \frac{c_{CO_2(aq)}}{p_{CO_2}}$	Stoffübergangsgeschwindigkeit erhöht sich mit zunehmender physikalischer Löslichkeit	$K_H^* = \frac{c_{CO_2(aq)}}{c_{CO_2(g)}}$
$J_{CO_2,Abs} = \sqrt{k_2 \cdot p_{CO_2}^2 \cdot c_{Wm} \cdot D_{CO_2(l)} \cdot K_H \cdot \left(\frac{2}{3}\right)} \quad (99)$		$J_{CO_2,Des} = \sqrt{k_p \cdot c_{RNHCOO^-}^2 \cdot c_{RN^+H_2} \cdot D_{CO_2(l)} \cdot K_H \cdot \left(\frac{2}{3}\right)} \quad (101)$
$\Leftrightarrow k_2 = \frac{J_{CO_2,Abs}^2}{p_{CO_2}^2 \cdot c_{Wm} \cdot D_{CO_2(l)} \cdot K_H \cdot \left(\frac{2}{3}\right)} \quad (100)$		$\Leftrightarrow k_p = \frac{J_{CO_2,Des}^2}{c_{RNHCOO^-}^2 \cdot c_{RN^+H_2} \cdot D_{CO_2(l)} \cdot K_H^* \cdot \left(\frac{2}{3}\right)} \quad (102)$

Die treibende Kraft und die Reaktionsgeschwindigkeit der Desorption werden im Vergleich zur Absorption nicht vom CO_2 -Partialdruck bestimmt, sondern durch das gebundene CO_2 im Waschmittel. Da bei der Desorption Betrachtung keine Partialdruckabhängigkeiten vorhan-

den sind, darf das Henry'sche Gesetz keine Partialdrücke enthalten und muss konzentrationsabhängig umgeformt werden.

Gleichung (102) zeigt, dass k_P von $c(\text{RNHCOO}^-)$ und $c(\text{RN}^+\text{H}_2)$ abhängig ist. Dabei besitzen diese Konzentrationen näherungsweise identische Konzentrationen, da sie im Absorptionsschritt gegeben durch die Stöchiometrie der Reaktion gleichermaßen gebildet werden. Durch die Hydrolyse des RNHCOO^- kann diese Konzentration Abweichungen aufweisen. Um Abweichungen hervorgerufen durch die Absorption und der Carbamathydrolyse zu minimieren, wird die Bestimmung von k_P aus der Desorptionsstoffstromdichte bis zu einer Beladung von 0,1 mol/mol durchgeführt. Mit bestimmten k_P lässt sich durch Gleichung (101) erwartungsgemäß der Verlauf der Stoffstromdichte der Desorption darstellen (vgl. Abbildung 58). Es ist zu erkennen, dass die Verläufe der Desorptionskurven „theoretisch“ und „berechnet“ nahezu identisch sind.

Die Differenz aus den theoretischen Geschwindigkeiten von Ab- und Desorption bildet die rote Kurve, welche den kompletten Sorptionsvorgang darstellt:

$$J_{\text{CO}_2, \text{Berech}}(x) = J_{\text{CO}_2, \text{Abs, Theo}}(x) - J_{\text{CO}_2, \text{Des, Theo}}(x) \quad (103)$$

Da diese Kurve mit den gemessenen Stoffstromdichten nahezu übereinstimmen, ist die Gültigkeit der theoretischen Berechnungen gegeben. Die Abweichungen zu geringen Stoffstromdichten liegen im Bereich $\text{Ha} < 3$. In diesem Bereich sind die Berechnungen nicht exakt. Ebenfalls wird ausschließlich die Carbamatbildung berücksichtigt und die Bildung des Hydrogencarbonats vernachlässigt. Somit kommt es bei geringen Stoffstromdichten, wo der Anteil der Hydrogencarbonatbildung steigt, zu Abweichungen.

4.6.1.2 Betrachtung der Absorption durch Carbonat/Amin-Lösungen

Analog zu der Betrachtung des gesamten Sorptionsvorgangs von reinen Aminlösungen ist es ebenfalls möglich den Sorptionsvorgang von Carbonat/Amin-Lösungen zu bestimmen. Durch die Anwesenheit von Carbonat werden die ablaufenden Reaktionen komplexer, da zusätzliche Folgereaktionen stattfinden. Die dominanteste Folgereaktion, welche das Konzentrationsverhältnis zwischen Amin und Carbamat merklich beeinflusst, stellt die Carbamathydrolyse (vgl. Kap. 2.2.6.4) dar.



Das entstandene Carbamat hydrolysiert zum Amin und Hydrogencarbonat. Abhängig vom pH-Wert reagiert das Hydrogencarbonat zum Carbonat. Das durch die Carbamathydrolyse zurück erhaltene Amin kann ebenfalls CO_2 , mit der für das jeweilige Amin spezifischen Absorptionsgeschwindigkeit, binden.

Zur Berechnung der Teilschritte des Sorptionsvorgangs muss die Carbamathydrolyse mit einbezogen werden, da diese Reaktion die Aminkonzentration im Beladungsverlauf beträchtlich beeinflusst.

Zur Beurteilung der Carbamathydrolyse werden folgende Annahmen für die Berechnungsgrundlage angewendet:

- Die Reaktion Amin + CO_2 wird als Reaktion pseudo 1. Ordnung betrachtet, da die CO_2 -Konzentration in der Flüssigkeit als konstant betrachtet werden kann
- Die Reaktionsgeschwindigkeit ist ausschließlich von der Aminkonzentration abhängig
- Die Hydrogencarbonatbildung wird vernachlässigt

Es ist möglich zu jedem Zeitpunkt des Absorptionsversuchs die absorbierte CO_2 -Stoffmenge zu bestimmen:

$$n_{\text{CO}_2, \text{Abs}} = \frac{m_{\text{CO}_2, \text{Ein}} - m_{\text{CO}_2, \text{Aus}}}{M_{\text{CO}_2}} \cdot t \quad (104)$$

Anhand der Stöchiometrie der Carbamatbildung lässt sich die Abnahme desamins durch die Reaktion exklusive der Aminrückgewinnung bestimmen.

Zur Bestimmung der Aminkonzentration unter Berücksichtigung der Carbamathydrolyse wird der Beladungsbereich bis 0,05 mol/mol betrachtet, um Einflüsse durch die Desorption zu minimieren. Die berechnete Geschwindigkeitskonstante stellt die Änderung der Aminkonzentration inklusive Carbamathydrolyse dar. Mit dieser Konstante lässt sich der gesamte Konzentrationsverlauf wiedergeben.

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_{0, Wm}}{c_{Wm}} \Leftrightarrow c_{Wm} = c_{0, Wm} \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (105)$$

Dieser Verlauf ist in Abbildung 59 (hellgraue Kurve) am Beispiel einer K_2CO_3 -Lösung [1,5 mol/l] mit MMEA [48 mol-%] dargestellt. Zugleich lässt sich die Aminkonzentration erkennen, welche ohne Carbamathydrolyse vorliegen würde. Diese Konzentration wird durch die Waschlösung zurückgehaltene Stoffmenge an CO_2 bestimmt (vgl. Abbildung 59 dunkelgraue Kurve). Die Differenz der beiden bestimmten Konzentrationen beschreibt die durch die Carbamathydrolyse zurückgebildete Aminkonzentration (grüne Kurve).

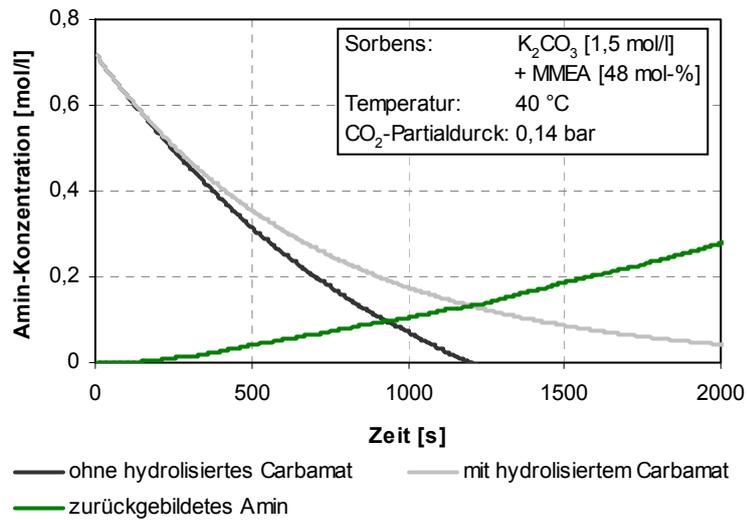


Abbildung 59: Zurückgebildetes Amin durch die CH (K_2CO_3 /MMEA)

Abbildung 60 zeigt die Teilschritte des Sorptionsvorgangs einer Carbonat/Amin-Lösung am Beispiel von K_2CO_3 [1,5 mol/l] + MMEA [48 mol-%] analog zu Abbildung 58. Die schwarze Kurve gibt die aus dem Laborversuch resultierende Messkurve wieder.

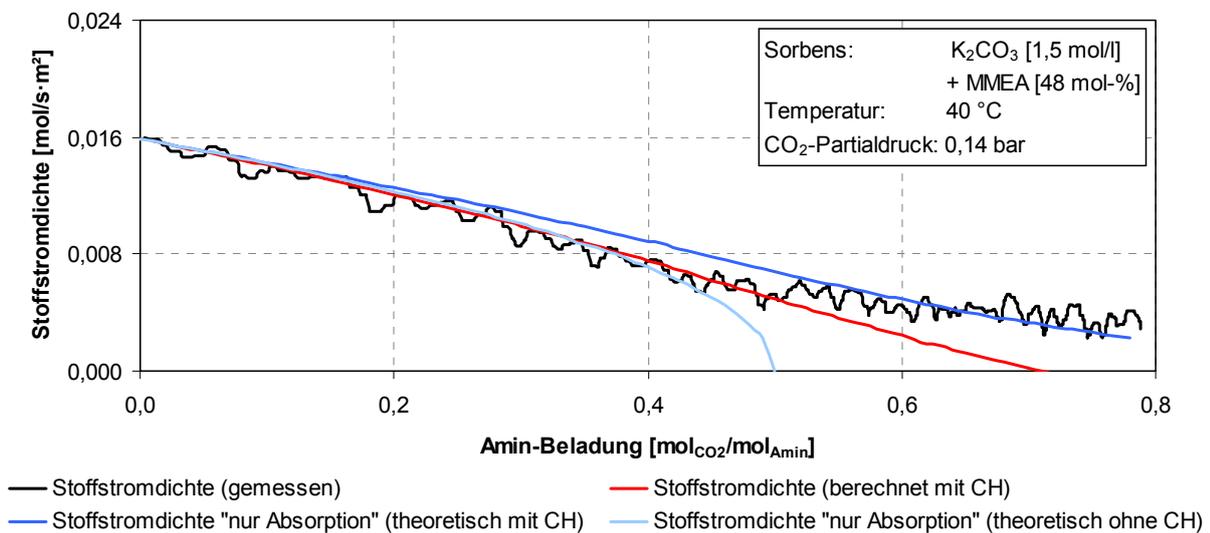


Abbildung 60: Teilschritte des Sorptionsvorgang am Beispiel von K_2CO_3 /MMEA]

Die blaue Kurve stellt die theoretische reine Absorptionsgeschwindigkeit unter Beachtung der Carbamathydrolyse (CH) dar, während die hellblaue Kurve diese Größe ohne Berücksichtigung wiedergibt. Hierbei wird deutlich, dass ohne CH-Berücksichtigung der Verlauf der Kurve nicht den experimentellen Beobachtungen entspricht. Die Summe der theoretischen

Geschwindigkeiten von Ab- und Desorption bildet die rote Kurve. Sie stellt den kompletten Sorptionsvorgang dar (unter Berücksichtigung der CH). Ebenfalls sind Abweichung bei geringen Stoffstromdichten (Bereich $H_a < 3$) zu erkennen. Des Weiteren wird aufgrund der ausschließlichen Betrachtung der Carbamatbildung bei Carbonat/Amin-Lösungen im Vergleich zu reinen Aminlösungen der Fehler bei geringeren Stoffstromdichten größer, da das Verhältnis von Hydrogencarbonatbildung zur Carbamatbildung steigt.

4.6.2 Betrachtung der Desorptionsraten

Die Bestimmung der Desorptionsraten ist mit den vorgestellten Versuchsaufbauten nicht direkt möglich, da die Desorption unter Laborbedingungen der dargestellten Waschmedien im Vergleich zur Absorption sehr langsam verläuft. Die Darstellung der Desorption ist durch die theoretische Betrachtung des Sorptionsvorgangs, wie sie im vorherigen Kapitel (vgl. Kap 4.6.1) beschrieben wird, möglich.

4.6.2.1 Desorptionsraten von CO_2 aus reinen Aminlösungen

Durch die Betrachtung der Teilprozesse des gesamten Sorptionsvorgangs lässt sich der Desorptionsschritt isolieren. In Abbildung 61 ist der Vergleich der Desorptionsraten verschiedener Amine bei 30 °C dargestellt.

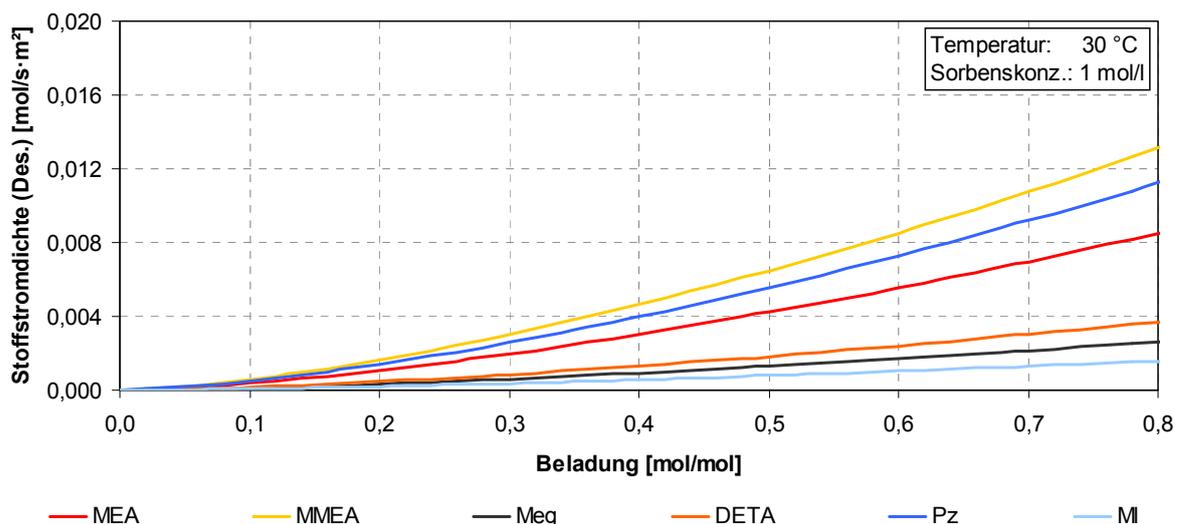


Abbildung 61: Vergleich der Desorptionsraten versch. Amine (30 °C)

Erwartungsgemäß erkennt man einen Anstieg der CO_2 -Stoffstromdichte für die Desorption mit zunehmender Waschmittelbeladung. Dabei wird deutlich, dass die Desorptionsraten von MMEA, Pz und MEA gegenüber DETA, Meg und MI schneller verlaufen. Der Grund für die-

sen Geschwindigkeitsunterschied liegt in der Molekülstruktur der Amine. Amine, welche elektronegative Funktionen wie Sauerstoff- bzw. Hydroxid-Gruppen im Molekül aufweisen, zeigen eine geringere Desorptionsrate. Ebenfalls zeigen Amine mit mehreren Aminofunktionen diesen Effekt. Da die Aminofunktion ebenfalls elektronegative Elemente im Molekül darstellen, zeigen Polyamine im Vergleich verlangsamte Desorptionsgeschwindigkeiten. Bei der Desorptionsreaktion wird das Carbamat protoniert. Durch eine geringere Elektronendichte an der CO₂-Bindungsstelle verläuft die Protonierung langsamer, da die Nukleophilie der funktionellen Gruppe reduziert ist.

Zur Überprüfung der berechneten Desorptionsraten nach Kap. 4.6.1.1 lassen sich folgende Experimente durchführen. Hierzu werden Absorptionsversuche bei verschiedenen Waschmittelkonzentrationen erstellt. Die Absorptionsrate der unbeladenen Lösungen steigt mit zunehmender Konzentration (vgl. Kap. 4.1.3.4). Abbildung 62 zeigt die Absorptionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Eduktkonzentration.

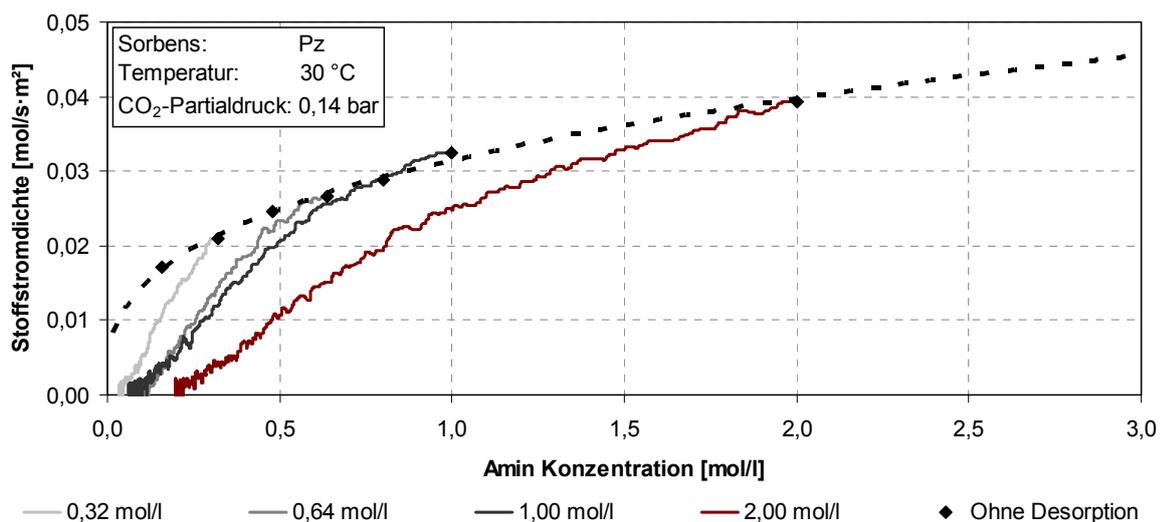


Abbildung 62: Absorptionsverläufe für versch. Waschmittelkonzentrationen

Im Diagramm ist die Beladung verschieden konzentrierter Pz-Lösungen dargestellt. Mit zunehmender Beladung nehmen die Eduktkonzentrationen der Lösungen ab. Die unterbrochene Kurve verbindet die Absorptionsgeschwindigkeiten der unterschiedlich konzentrierten Lösungen im unbeladenen Zustand. Da sich in unbeladenen Lösungen kein CO₂ befindet, entspricht diese Kurve der reinen Absorptionsgeschwindigkeit ohne Desorptionseinfluss. Dieser Kurvenverlauf entspricht Gleichung (99) (vgl. Kap. 4.6.1.1):

$$J_{CO_2, Abs} = \sqrt{k_2 \cdot p_{CO_2}^2 \cdot c_{Wm} \cdot D_{CO_2(l)} \cdot K_H \cdot \left(\frac{2}{3}\right)} \quad (99)$$

Aus diesem Grund liegen die Absorptionsraten der gemessenen Lösungen mit CO₂-Sättigung unterhalb der Geschwindigkeit der unbeladenen Lösung gleicher Konzentration. Die Differenz wird durch den Einfluss der Desorption hervorgerufen. Durch die Desorption des CO₂ aus dem Waschmittel sinkt die Bruttoabsorptionsrate. Bei der Auftragung der Differenzen zwischen den Absorptionsraten der unbeladenen und CO₂-gesättigten Lösungen gleicher Aminkonzentration erhält man die Stoffstromdichte der Desorption:

$$J_{CO_2,Des}(c_{Wm}) = J_{CO_2,Abs}(c_{0,Wm}) - J_{CO_2,Abs}(c_{Wm}) \quad (106)$$

Diese Desorptionsrate wäre in einer CO₂-freien Atmosphäre messbar. In Abbildung 63 ist zu erkennen, dass die resultierenden Desorptionsraten unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit nahezu unabhängig von der Waschmittelkonzentration sind. Ebenfalls wird deutlich, dass ein identisches Ergebnis im Vergleich zu der Berechnungsmethode der Desorptionsrate aus Kap. 4.6.2.1 erhalten wird (blaue Kurve).

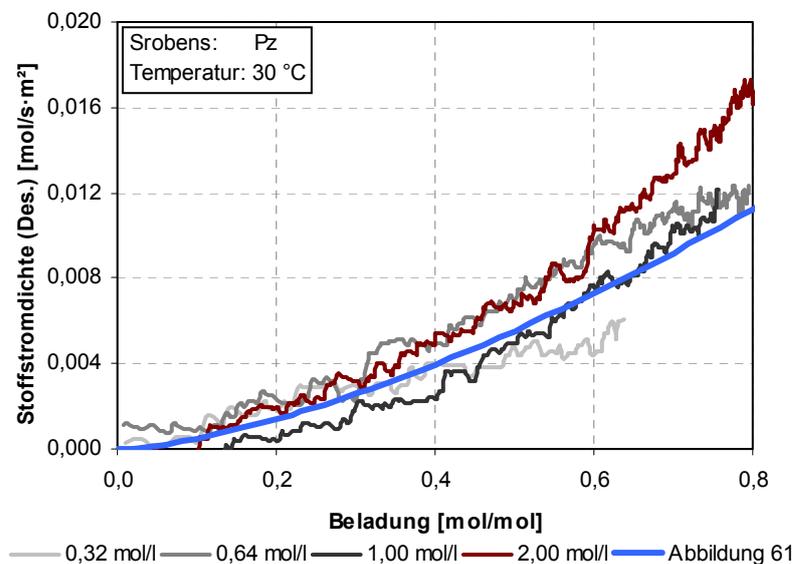


Abbildung 63: Differenz unbeladene und CO₂-gesättigte Lösungen

Somit kann die Gültigkeit der theoretischen Darstellung des Sorptionsvorgangs verifiziert werden (vgl. Kap. 4.6).

4.6.2.2 Temperaturabhängigkeit der Desorptionsrate

Zur Darstellung der Desorptionsgeschwindigkeit bei Temperaturen, welche großtechnisch im Desorber vorhanden sind, können die Desorptionsraten auf die entsprechenden Temperaturen skaliert werden. Aus Gleichung (101) ergeben sich für den Stoffübergang folgende relevante temperaturabhängige Größen:

$$J_{CO_2,Des} = \sqrt{k_P \cdot c_{RNHCOO^-}^2 \cdot c_{RN^+H_2} \cdot D_{CO_2(l)} \cdot K_H \cdot \left(\frac{2}{3}\right)} \quad (101)$$

- Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit
- Die Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$
- Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$

Wie in Kap. 4.6.1.1 beschrieben, lassen sich für den Desorptionsschritt Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit berechnen. Mit der Arrheniusauftragung lassen sich diese Größen auf andere Temperaturen übertragen.

Abbildung 64 zeigt am Beispiel von MEA die Desorptionsrate bei verschiedenen Temperaturen. Dabei werden die Desorptionsraten für 20 °C, 30 °C und 40 °C experimentell ermittelt und beispielhaft für 99 °C berechnet.

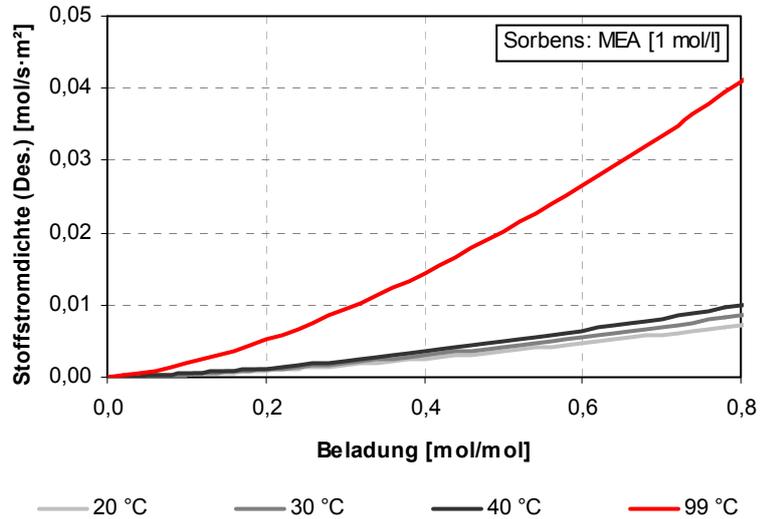


Abbildung 64: Temperaturabhängigkeit der Desorptionsrate

Da der Diffusionskoeffizient stark mit der Temperatur ansteigt und die physikalische Löslichkeit mit der Temperatur deutlich abnimmt, ist die Desorptionsrate ebenfalls stark von der Temperatur abhängig. In der Abbildung ist zu erkennen, dass die Stoffstromdichte der Desorption am Beispiel von MEA mit zunehmender Temperatur um ein vielfaches ansteigt.

4.6.2.3 Desorptionsraten von CO₂ aus Carbonat/Amin-Lösungen

Die Desorptionsraten von Carbonat/Amin-Lösungen sind unter Berücksichtigung der Carbamathydrolyse (vgl. Kap 4.5) ebenfalls bestimmbar. Abbildung 65 zeigt beispielhaft die Desorptionsraten von Carbonatlösungen [1,0 mol/l] mit verschiedenen Konzentrationsanteilen an Pz. Die Desorptionsraten nehmen mit steigendem Pz-Anteil geringfügig ab. Je höher die Stoffmenge des Pz in der Lösung, umso mehr Base befindet sich im Sorbens. Somit wird das Hydrogencarbonat/Carbonat-Gleichgewicht weiter auf die Seite des Carbonats verschoben. Mehr Carbamat wird hydrolysiert und es befinden sich im Verhältnis zu den Carbamat- eine größere Anzahl von Hydrogencarbonationen als Reaktionsprodukt in der Lösung. Da die Ab-/Desorptionskinetik der Hydrogencarbonat- im Vergleich zur Carbamatbildung langsamer verläuft, sinkt die Desorptionsrate mit zunehmendem Pz-Anteil.

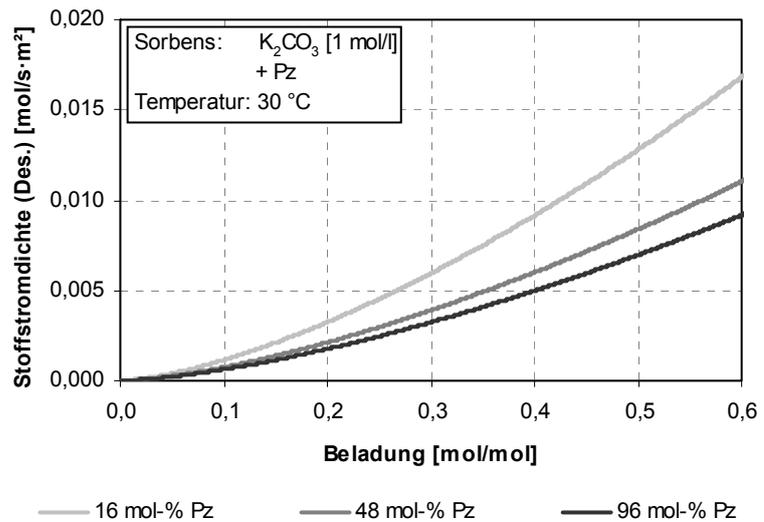


Abbildung 65: Aminanteilabhängigkeit der Desorption

Abbildung 66 zeigt die Abhängigkeit der Desorptionsrate im Hinblick auf die Gesamtstoffmengenkonzentration der Lösung. Dargestellt sind Carbonat/Pz-Lösungen mit konstantem Pz-Anteil. Die Desorptionsrate ist nahezu unabhängig von der Gesamtstoffmengenkonzentration und zeigt bei identischen Beladungszuständen die gleiche Desorptionsstoff-

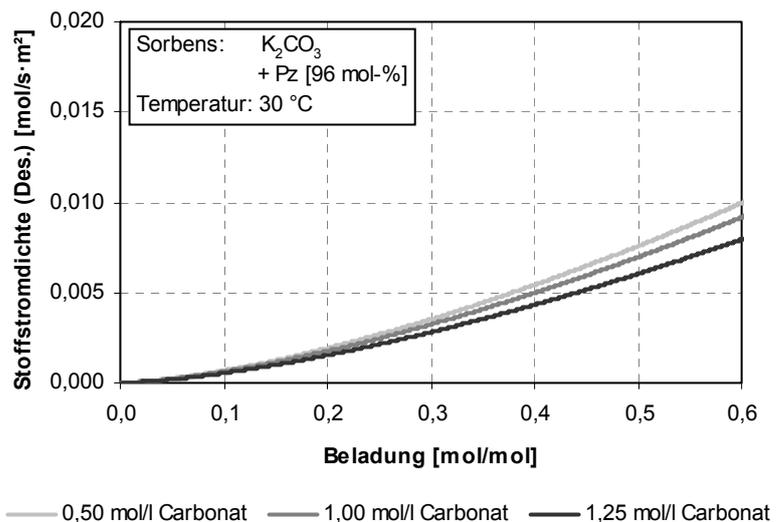


Abbildung 66: Konzentrationsabhängigkeit der Desorption

stromdichte. Durch die Erhöhung der Gesamtstoffmengenkonzentration verringern sich die Diffusionskoeffizienten der Reaktionsprodukte in den Lösungen. Durch einen langsameren

Transport des CO₂ zur Phasengrenzfläche verringert sich die Stoffstromdichte der Desorption mit zunehmender Waschmittelkonzentration.

4.6.3 Schlussfolgerungen

Im Kap. 4.6 kann gezeigt werden, dass eine Bestimmung der Desorptionsraten möglich ist. Abbildung 67 stellt die verwendeten Reaktionsschemata für die Ab- und Desorption dar. Das Reaktionssystem der Absorption für den Fall $Ha > 3$ wird auf die Desorption übertragen, da davon ausgegangen wird, dass das durch die Rückreaktion entstehende CO₂ ausschließlich aus der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht desorbiert. Im Flüssigkeitsvolumen gebildetes CO₂ wird durch Amin- und OH⁻-Moleküle abgefangen, sodass es nicht die Flüssigkeit verlässt.

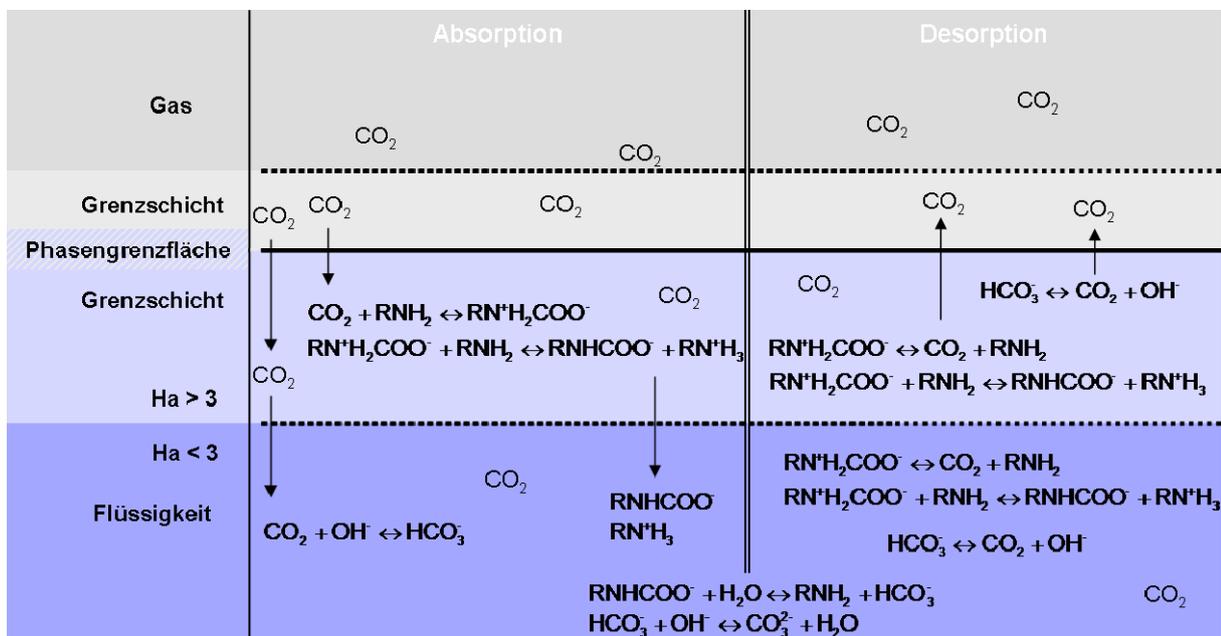


Abbildung 67: Verwendetes Reaktionssystem der Desorption

Bei Verwendung des Modells hat sich gezeigt, dass bei der Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion Konzentrationsabhängigkeiten auftreten. Problematisch ist dabei, dass analog zur Absorptionsbetrachtung eine Trennung der Rückreaktion des Carbamats und des Hydrogencarbonats aufgrund von ähnlichen Desorptionsraten nicht möglich ist. Weiterhin ist zu erwarten, dass die Rückreaktionen des Carbamats und des Hydrogencarbonats unterschiedliche Reaktionsordnungen aufweisen. Naheliegend ist, dass die Rückreaktion des Hydrogencarbonats zu CO₂ und OH⁻ eine Reaktionsordnung von 1 beschreibt, während die Rückreaktion vom Carbamat zum CO₂ und Amin eine Ordnung von 2 besitzt. Die zur Rückreaktion des Carbamats notwendige Protonierung zum Zwitterionübergangszustand kann durch das RN⁺H₃ sowie durch H₂O erfolgen. Durch die Beteiligung weiterer Mole-

küle wie H_2O an der Rückreaktion des Carbamats sind ebenso Reaktionsordnungen > 2 denkbar.

5 Modellierung des CO₂-Abscheideprozesses

Für eine aussagekräftige Beurteilung der Energie- bzw. Absorptionseffizienz der getesteten Waschmittel ist eine Analyse des Verhaltens im großtechnischen Prozess erforderlich. Durch die komplexen Abhängigkeiten der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Waschmedien, der Rauchgase und der gegenseitigen Wechselwirkungen auf die Prozesseigenschaften ist ein Vergleich der Waschmittel durch ein geeignetes Modell notwendig.

5.1 Festgelegte Rahmenbedingungen

Die in diesem Kapitel dargestellten Berechnungen geben den Abscheideprozess unter festgelegten Rahmenbedingungen wieder. Als Berechnungsgrundlage dienen die im Labor evaluierten Parameter wie chemische Gleichgewichte, Absorptionskinetiken, Ab-/Desorptionsenthalpien und Wärmekapazitäten. Abbildung 68 zeigt ein vereinfachtes Schema des CO₂-Abscheideprozesses, in dem die relevanten Komponenten des Modells dargestellt sind (vgl. Kap. 2.1.3.2 / Abbildung 4).

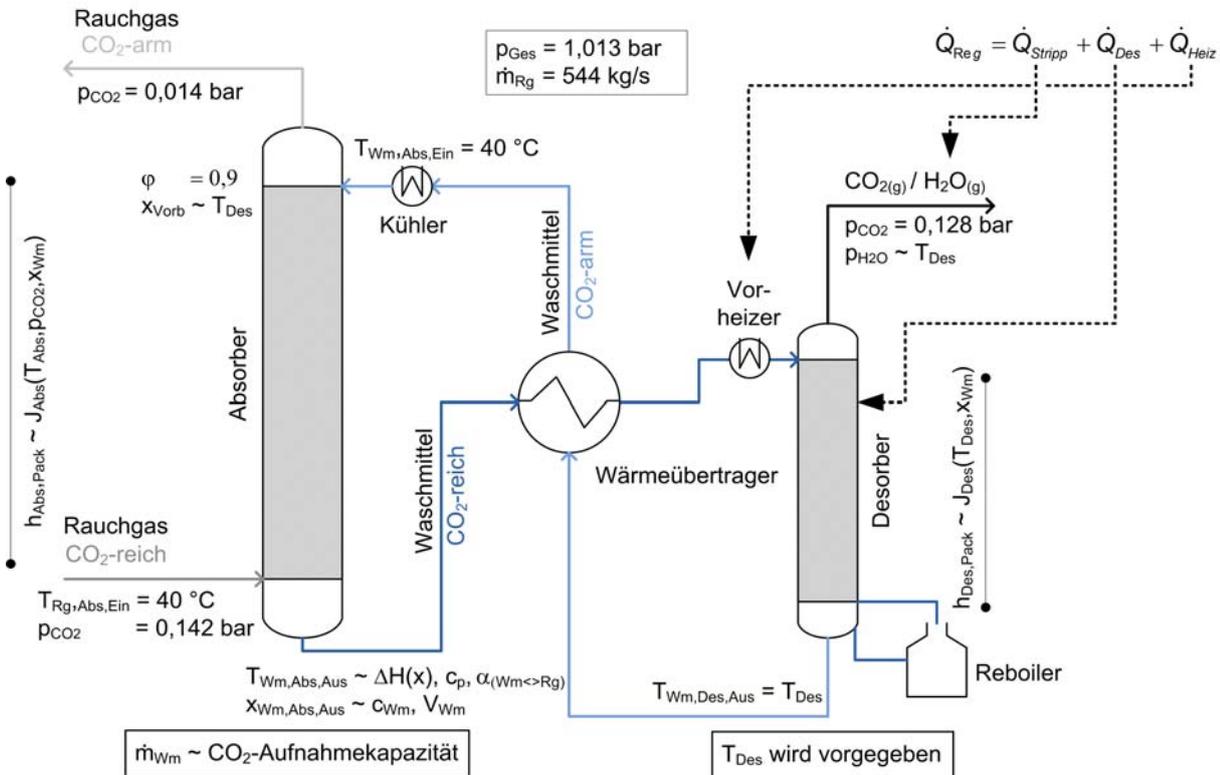


Abbildung 68: Relevante Komponenten zur Modellierung des CO₂-Abscheideprozesses

Die Abbildung beschreibt die gegenseitige Beeinflussung der Prozessgrößen und der Prozesskomponenten aufeinander. Konstant sind ausschließlich der Gesamtdruck, der Rauchgasmassenstrom, die Rauchgaszusammensetzung und der Abscheidegrad. Für die Berech-

nungen wird die Desorbtemperatur vorgegeben. Mit der Änderung der Desorbtemperatur verändern sich die Prozessgrößen. Die Geometrien der Prozesskomponenten verändern sich, da durch die Temperaturänderung das Gleichgewicht der CO₂-Ab-/Desorptionsreaktion verschoben wird. Mit dieser Verschiebung verändern sich ebenfalls die Ab-/Desorptionsraten sowie die Desorptionenthalpien. So wird durch eine Erhöhung der Desorbtemperatur eine geringere Waschmittelvorbeladung erzeugt. Eine geringere Waschmittelvorbeladung bedeutet eine erhöhte Absorptionsgeschwindigkeit sowie eine größere CO₂-Aufnahmekapazität. Folglich erhält man eine geringere notwendige Absorberpackungshöhe und ein geringeres L/G Verhältnis. Ebenfalls beeinflusst die Desorbtemperatur die Desorbergeometrie, da durch Temperatursteigerung die Desorptionsrate zum einen beschleunigt wird und zum anderen die Desorptionsrate zu geringeren Waschmittelbeladungen abnimmt. Energetisch greifen bei Änderungen der Desorbtemperatur viele Faktoren ineinander. Diese Faktoren werden in den folgenden Kapiteln detaillierter erläutert.

5.1.1 Rauchgasparameter

Zum Vergleich der Waschmittel werden bei der Berechnung konstante Kraftwerkparameter gewählt. Die Parameter entsprechen dem Referenzkraftwerk NRW [VGB04] (vgl. Tabelle 19).

Tabelle 19: Kraftwerkparameter Referenzkraftwerk NRW

Hauptbestandteile				
Komponente	Massenstrom [kg/s]	Massenanteil [Mass.-%]	Volumenstrom [m ³ i. N./s]	Volumenanteil [Vol.-%]
N ₂	375,29	69,02	304,13	73,46
CO ₂	114,90	21,13	58,89	14,23
H ₂ O	26,14	4,80	32,46	7,84
O ₂	21,03	3,87	14,92	3,60
Ar	6,40	1,18	3,59	0,87
Summe	543,71	100,00	413,98	100,00
Spurengase				
SO ₂	< 30 mg/m ³			
NO _x	~ 200 mg/m ³			
Kraftwerksleistung				
Bruttoleistung	600 MW			
Nettoleistung	556 MW			
Nettowirkungsgrad	45,9 %			

5.1.2 Prozessparameter

Weitere vorgegebene notwendige Prozessparameter sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Diese Parameter sind konstant und werden nicht variiert.

Tabelle 20: Konstante Parameter zur Prozessdarstellung

Prozessvorgaben	
Abscheidegrad	90 %
Druck	1,013 bar
Absorberparameter	
Kolonnen Durchmesser	15 m
Waschmitteleingangstemperatur	40 °C
Packungseigenschaften	
Packung	Mellapak 250Y
Spezifische Oberfläche	250 m ² /m ³
Porosität	0,970 m ³ /m ³

Als Packung wird das Mellapak 250Y (vgl. Abbildung 69 [SUL11]) gewählt. Dieser Packungstyp ist die am weitesten verbreitete strukturierte Packung. Sie kann für Destillationsanwendungen sowie für Niederdruck und Hochdruck Absorptions-/Desorptionssysteme eingesetzt werden. Typische Einsatzgebiete sind dabei die Erdgas-trocknung, CO₂- und H₂S-Absorber und Desorber, Ethylenoxidabsorber und Desorber sowie Acrylnitrilabsorber. Das Packungsmaterial ist in verschiedenen Edelmetalltypen, Legierungen und Thermoplasten verfügbar [SUL11].



Abbildung 69: Mellapak 250 Y

Folgende Annahmen werden für die Berechnungen getroffen:

- Das Rauchgas enthält ausschließlich CO₂ als Schadgaskomponente
- Die Erhöhung der Absorptionsgeschwindigkeit durch die Waschmittelerwärmung wird vernachlässigt
- Die Stoffstromdichte über der Beladung der Absorption verhält sich proportional zum CO₂-Partialdruck (Desorptionseinflüsse werden vernachlässigt)
- Der Wärmeübertrager heizt/kühlt das Waschmittel auf die Durchschnittstemperatur des warmen und kalten Waschmittelstrom auf/ab
- Die Auf- und Absättigung von Wasser im Rauchgas wird nicht berücksichtigt
- Keine Zwischenkühlung und kein Reclaimer vorhanden
- Der Absorberkolonnendurchmesser ist konstant und beträgt 15 m
- Die Labordaten für einen CO₂-Partialdruck von 0,14 bar werden hinterlegt

Bei einem Kolonnendurchmesser von 15 m und einem konstanten Rauchgasvolumenstrom von 414 m³/s erhält man einen Gasbelastungsfaktor von 2,7 Pa^{1/2} (vgl. Abbildung 70 und Gleichung (107) [WÄR99]). Bei Gasbelastungen unterhalb von 4,5 Pa^{1/2} befindet man sich im akzeptablen Bereich für gepackte Kolonnen [SUL09], sodass ein Fluten ausgeschlossen werden kann.

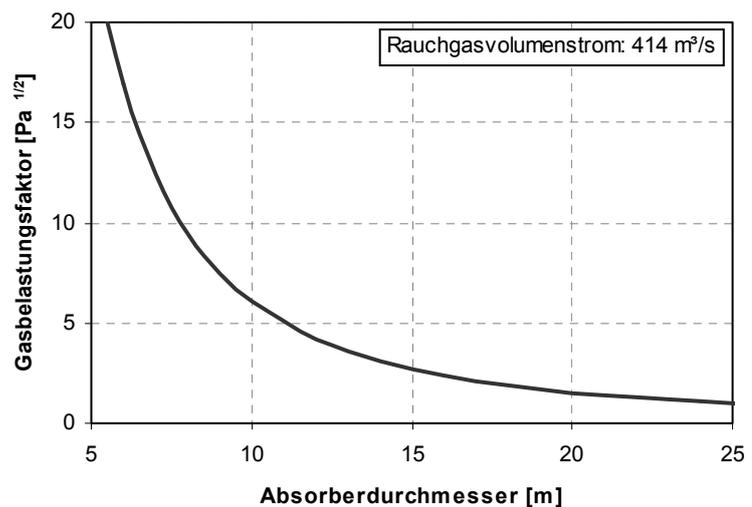


Abbildung 70: Gasbelastungsfaktor über dem Absorberdurchmesser

$$F_g = v_g \cdot \sqrt{\rho} \quad (107)$$

Abbildung 71 zeigt die Flüssigkeitsbelastung (vgl. Gleichung (108) [SCH02]) für einen Kolonnendurchmesser von 15 m in Abhängigkeit des verwendeten Bereichs des L/G Verhältnisses. Da der Rauchgasvolumenstrom konstant ist, steigt der Waschmittelvolumenstrom mit dem L/G Verhältnis linear. Im Diagramm ist somit zu erkennen, dass der Flüssigkeitsbelastungs-

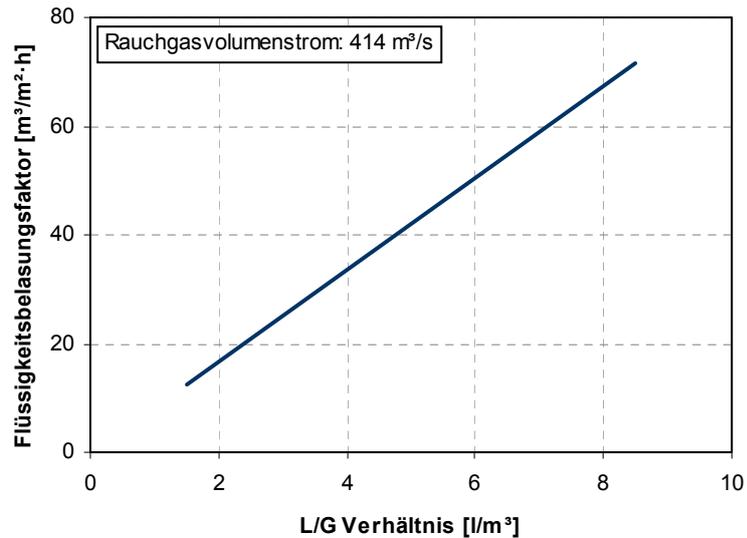


Abbildung 71: Flüssigkeitsbelastungsfaktor über dem L/G Verhältnis

faktor eine lineare Abhängigkeit über dem L/G Verhältnis zeigt. Der Betriebsbereich des Melapak 250 Y liegt bei Flüssigkeitsbelastungen zwischen 0,2 m³/m²·h und 200 m³/m²·h [SUL11]. Somit werden die Berechnungen innerhalb des Betriebsbereichs der verwendeten Packung durchgeführt.

$$F_l = \frac{\dot{V}_l}{A_{\text{Quer, Kolonne}}} \quad (108)$$

5.2 Berechnung des notwendigen Energiebedarfs für die Regeneration

Der benötigte Wärmemengenstrom für die Regeneration des Waschmittels setzt sich aus der Summe der Wärmemengenströme für den Strippdampf, für die Desorption und für die Waschmittelaufheizung zusammen [EWE11].

$$\dot{Q}_{\text{Reg}} = \dot{Q}_{\text{Stripp}} + \dot{Q}_{\text{Des}} + \dot{Q}_{\text{Heiz}} \quad (109)$$

5.2.1 Energiebedarf Strippdampf

Die benötigte thermische Energie für den Strippdampf wird berechnet, indem davon ausgegangen wird, dass sich innerhalb der Desorberkolonne bei gegebener Temperatur ein Wasser/Dampf-Gleichgewicht einstellt. Der Volumenstrom des Strippdampfs ist dabei vom desorbierten CO₂-Volumenstrom sowie von der Desorbtemperatur abhängig. Da die abgetrennte CO₂-Stoffmenge konstant ist, hängt der Strippdampfstrom ausschließlich von der

Desorbtemperatur ab. Eine weitere Variation wird nicht durchgeführt. Für den Phasenwechsel des Wassers in die Gasphase, welcher durch das Gleichgewicht bestimmt wird, muss folgende Energie für die Verdampfung aufgebracht werden:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{\text{Stripp}} &= \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}(g)} \cdot \frac{\Delta_v H_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CO}_2}} \\ \Leftrightarrow \dot{Q}_{\text{Stripp}} &= \frac{\dot{m}_{\text{CO}_2(g)}}{1 - \left(\frac{\rho_g}{\rho_{\text{CO}_2(g)}}\right)_T} \cdot \left(\frac{\rho_g}{\rho_{\text{CO}_2(g)}}\right)_T \cdot \frac{\Delta_v H_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CO}_2}} \end{aligned} \quad (110)$$

Der Massenstrom des Wasserdampfs ist abhängig von der Gasfeuchte ρ_g . Dabei ist die massenbezogene Gasfeuchte:

$$\rho_g = \frac{p_{D,\text{H}_2\text{O}(g)}}{R_{\text{H}_2\text{O}} \cdot T} \quad (71)$$

In Abbildung 72 sind die Wasserdampf- und CO₂-Massenströme im Desorber in Abhängigkeit der Temperatur bei Normaldruck dargestellt. Es sind die absoluten Massenströme sowie die relativen Massenanteile von H₂O und CO₂ zu erkennen.

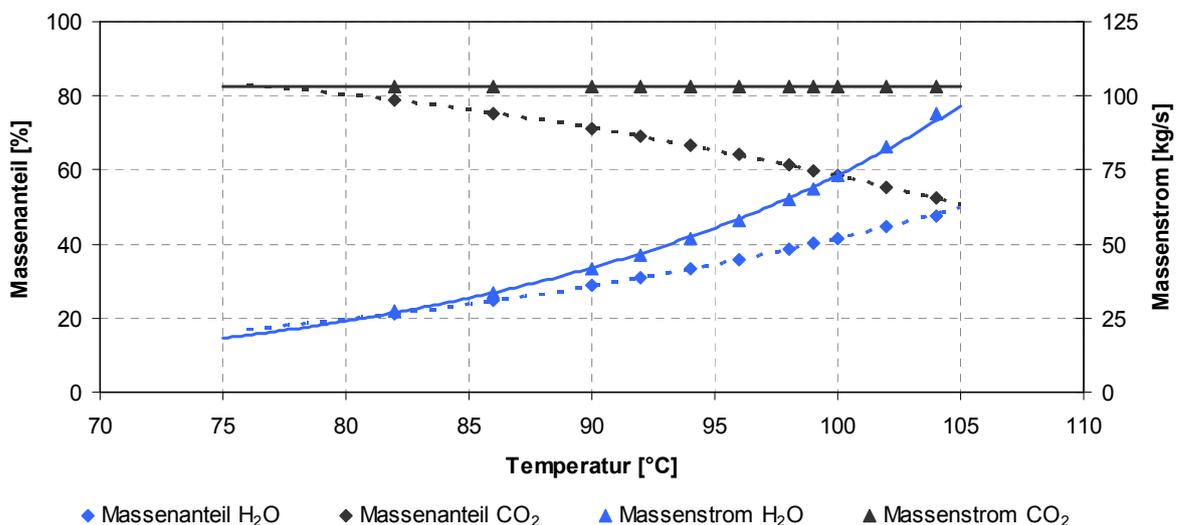


Abbildung 72: Massenströme und Anteile von CO₂ und H₂O im Desorber

Der Massenstrom CO₂ ist konstant, da bei einem konstanten Abscheidegrad von 90 % der abgetrennte CO₂-Massenstrom 102 kg/s beträgt. Mit steigender Temperatur erhöht sich erwartungsgemäß der Massenstrom an H₂O-Dampf, da der Dampfdruck des Wassers und somit ebenfalls die Gasfeuchte mit steigender Temperatur zunehmen.

Abbildung 73 zeigt den Energiebedarf für die Bereitstellung des Stripddampfes in Abhängigkeit der Desorbtemperatur bei vorgegebenen Rauchgasparametern (vgl. Tabelle 19). Der Energiebedarf ergibt sich aus dem Dampfmassenstrom und der Verdampfungsenthalpie des Wassers (Gleichung (110)). Da bei steigender Desorbtemperatur mehr Wasserdampf vorhanden ist, muss mehr Energie zur Verdampfung aufgewendet werden.

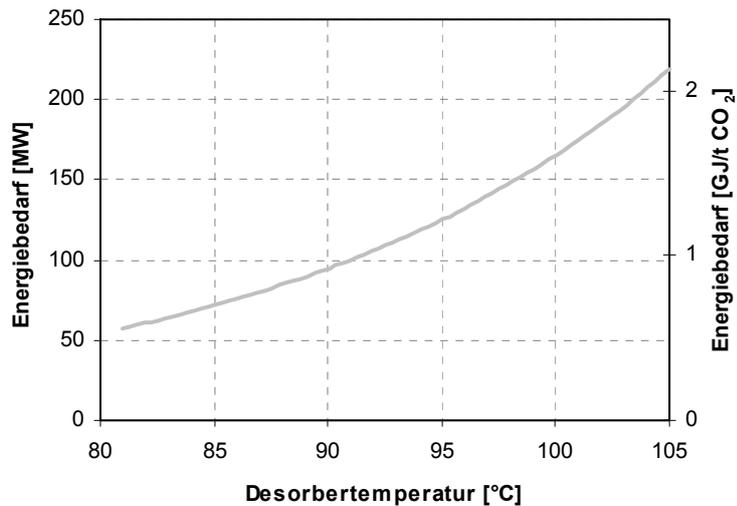


Abbildung 73: Energiebedarf für den Stripddampf

5.2.2 Energiebedarf Desorption

Die benötigte thermische Energie für die Desorption ist abhängig von dem CO₂-Stoffmengenstrom und der Desorptionseenthalpie, welche eine Funktion der Waschmittelbeladung ist (vgl. Kap. 4.4.3):

$$\dot{Q}_{Des} = \dot{n}_{CO_2} \cdot \Delta H_{Des}(x) \quad (111)$$

Da der Abscheidegrad konstant gehalten wird, ist ebenfalls der daraus resultierende Stoffmengenstrom an CO₂ konstant. Die Desorptionseenthalpie ist abhängig von den Energieniveaus der Reaktionsedukte und -Produkte. In Abhängigkeit der Waschmittelbeladung wird bei Aminen und Carbonat/Amin-Mischungen in unterschiedlichen Verhältnissen Carbamat und Hydrogencarbonat gebildet, welche unterschiedliche Ab-/ Desorptionseenthalpien aufweisen. Abbildung 74 zeigt diesen Verlauf der Desorptionseenthalpie in Abhängigkeit der Beladung am Beispiel einer MEA- und Carbonat/Pz-Lösung.

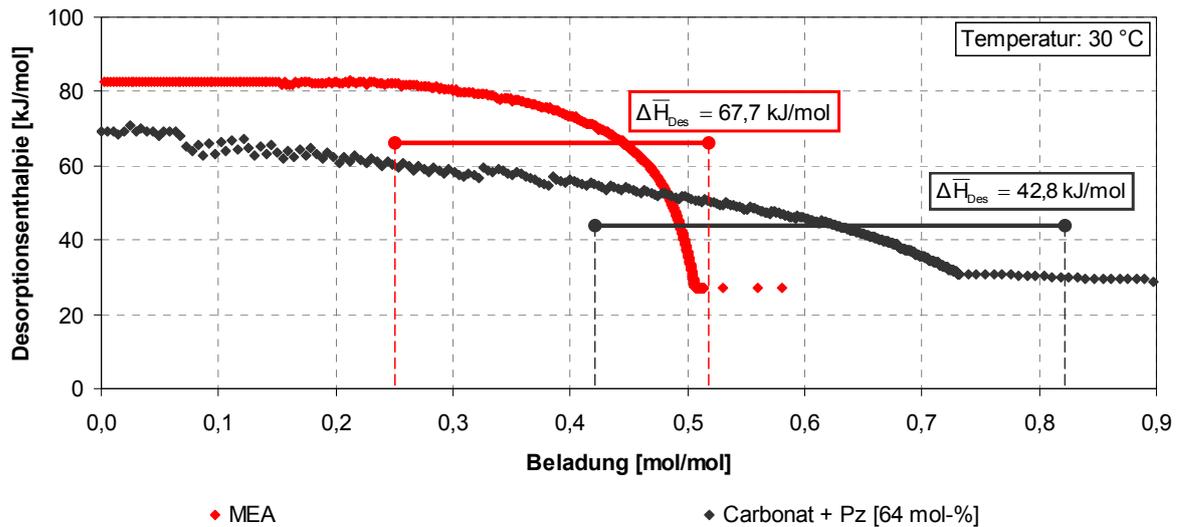


Abbildung 74: Desorptionenthalpie in Abhängigkeit der Beladung

Die Energie, welche für die Desorptionenthalpie aufgebracht werden muss, ist abhängig von dem Verlauf der Enthalpie über der Beladung innerhalb des gegebenen Arbeitsbereiches, in dem das Waschmittel zwischen dem Absorptions- und Desorptionsschritt gefahren wird. In Abbildung 74 sind jeweils für zwei Beispielwäschen unterschiedliche Arbeitsbereiche eingezeichnet (markiert durch waagerechte Balken). Es ist zu erkennen, dass die Arbeitsbereiche über charakteristische durchschnittliche Enthalpien verfügen (Höhe der Balken). Für die CO₂-Desorption muss die dargestellte durchschnittliche Enthalpie pro mol CO₂ aufgebracht werden (MEA-Lösung etwa 68 kJ/mol, Carbonat/Pz-Lösung etwa 43 kJ/mol).

Abbildung 75 zeigt den erforderlichen Energiebedarf für die Desorption in Abhängigkeit der durchschnittlichen Desorptionenthalpie bei gegebenen Rahmenbedingungen. Erwartungsgemäß erkennt man einen linearen Zuwachs der benötigten Energie mit zunehmender Desorptionenthalpie.

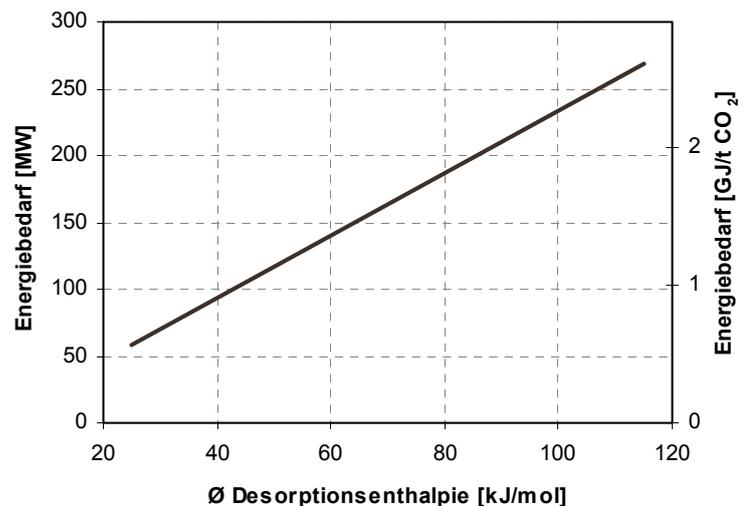


Abbildung 75: Energiebedarf für die Desorption

Diese Energie, welche beim endothermen Desorptionsvorgang erforderlich ist, wird im exothermen Absorptionsschritt frei. Die exotherme Reaktion führt dazu, dass sich das Wasch-

mittel im Absorber vom Kopf zum Sumpf aufheizt. Durch die Erwärmung kann Energie, die zum Aufheizen des Waschmittels auf Desorbtemperatur notwendig ist, teilweise eingespart werden.

5.2.3 Energiebedarf Waschmittelaufheizung

Da die Ab-/Desorptionseenthalpie den Temperaturverlauf im Absorber beeinflusst, ist der Energiebedarf zur Waschmittelaufheizung ebenfalls von dieser Größe abhängig. Somit ist der benötigte Energiebedarf zur Waschmittelaufheizung von der Desorbtemperatur, dem Waschmittelmassenstrom, der Wärmekapazität sowie der Ab-/ Desorptionseenthalpie abhängig. Dabei wird die Wärmekapazität der unbeladenen Lösungen eingesetzt. Die Veränderung der Wärmekapazität mit zunehmender CO₂-Beladung wird vernachlässigt.

$$\dot{Q}_{\text{Heiz}} = \left[T_{\text{Des}} - \left(\frac{T_{\text{Abs,Aus}} + T_{\text{Des}}}{2} \right) \right] \cdot c_{p,Wm} \cdot \dot{m}_{Wm} \quad (112)$$

Abbildung 76 zeigt wiederholt die Energie, welche für die Desorption aufgebracht werden muss. Zusätzlich ist der benötigte Energiebedarf zur Waschmittelaufheizung bei gegebener Desorbtemperatur dargestellt. Da das Waschmittel sich durch die exotherme Absorptionsreaktion im Absorber aufheizt, sinkt der benötigte Energiebedarf für die Sorbensaufheizung auf Desorbtemperatur mit zunehmender Desorptionseenthalpie. Die Summe aus dem Energiebedarf für die Desorption und der Waschmittelaufheizung ist als schwarze Gerade dargestellt. Man erkennt, dass die Summe der beiden Komponenten mit zunehmender Desorptionseenthalpie steigt. Somit geht mit niedrigeren Desorptionseenthalpien eine Energieeinsparung einher.

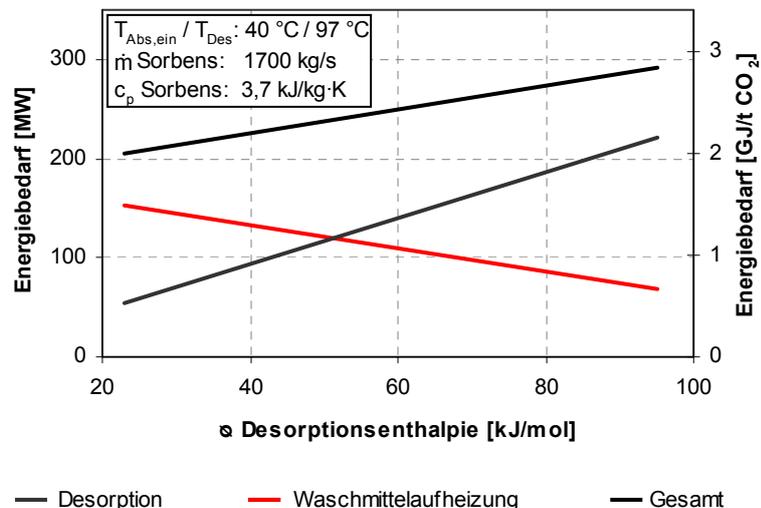


Abbildung 76: Energiebedarf für die Waschmittelaufheizung

Je nach Auslegung des Hauptwärmeübertragers verbleibt eine Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Ausgangstrom. Diese Differenz muss ferner vom Waschmittelvorwärmer

überwunden werden. Der zusätzliche Energiebedarf ist abhängig von der Temperaturdifferenz, der Wärmekapazität des Waschmittels sowie vom Waschmittelstrom, welcher vom L/G Verhältnis gegeben ist. Weiterhin steigt die notwendige Wärmeaustauschfläche des Wärmeübertragers mit zunehmendem Waschmittelstrom. Da die Auslegung des Wärmeübertragers nicht Bestandteil dieser Arbeit ist, wird die verbleibende Temperaturdifferenz vernachlässigt. Die benötigte Energie zur Überwindung einer Temperaturdifferenz ist gegeben durch:

$$\dot{Q} = \dot{V}_{Wm} \cdot \rho_{Wm} \cdot c_{p,Wm} \cdot \frac{\Delta T}{2} \quad (113)$$

Abbildung 77 zeigt am Beispiel der Stoffdaten von MEA 30 % den zusätzlichen Energiebedarf zur Überwindung der Temperaturdifferenz. Es ist zu erkennen, dass bei einem ΔT von 5 K zwischen einem L/G Verhältnis von 3 und 6 der zusätzliche Energiebedarf von 0,11 auf 0,23 GJ/t CO₂ steigt, während er bei einem ΔT von 10 K von 0,23 auf 0,45 GJ/t CO₂ zunimmt. Je

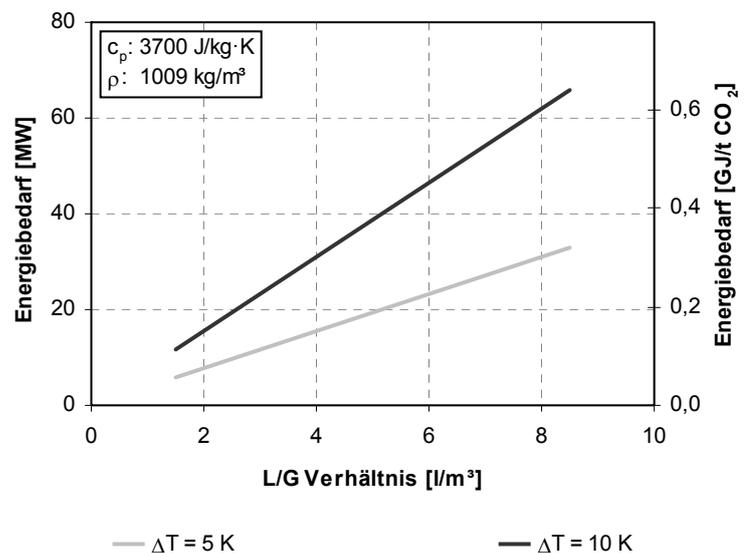


Abbildung 77: Energiebedarf für versch. ΔT des Wärmeübertrages

kleiner der Wärmeübertrager ausgelegt wird, umso größer ist die verbleibende Temperaturdifferenz zwischen den Waschmittelströmen und es wird mehr zusätzliche Energie zum Aufheizen des Waschmittelstroms benötigt. Dieser Energiebedarf wird im berechneten Regenerationsenergiebedarf nicht mit bilanziert.

5.2.4 Vernachlässigte Energiebedarfe

Da die Abkühlung des Waschmittelstroms vom Desorbersumpf zum Absorberkopf durch den Wärmeübertrager nicht ausreichend ist, muss der Waschmittelstrom vor dem Absorbereingang zusätzlich durch einen Kühler geleitet werden (vgl. Abbildung 4 in Kap.2.1.3.2). Der benötigte Energiebedarf für diese Kühlung erscheint nicht in der Bilanz für den Regenerationsenergiebedarf, da diese Kühlung nahezu ausschließlich mit Kühlwasser aus natürlichen Fließgewässern durchgeführt wird.

Der benötigte Wärmestrom für die Waschmittelkühlung ist definiert als:

$$\dot{Q}_{Kühl} = \left[\left(\frac{T_{Des} + T_{Abs,Aus}}{2} \right) - T_{Abs,Ein} \right] \cdot c_{p,Wm} \cdot \dot{m}_{Wm} \quad (114)$$

Die Ab-/ Desorptionsenthalpie beeinflusst den Temperaturverlauf im Absorber. Durch eine erhöhte Aufheizung des Waschmediums in der Absorberkolonne erhöht sich die Waschmittelltemperatur hinter dem Wärmeübertrager in Richtung Absorbereingang, da durch eine geringere Temperaturdifferenz der Waschmittelströme im Wärmeübertrager

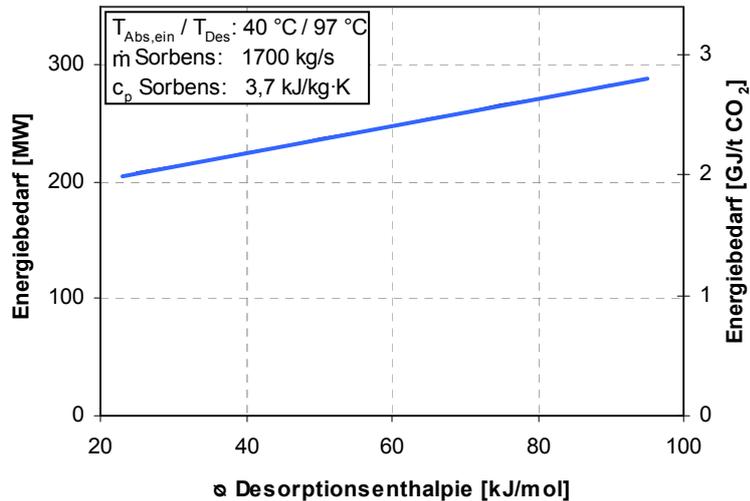
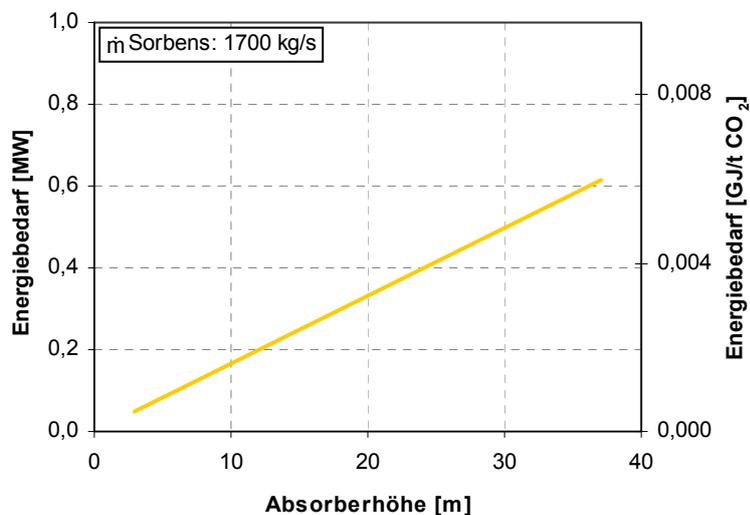


Abbildung 79: Abzuführender Wärmestrom zur Waschmittelkühlung

auf den Waschmittelstrom Richtung Desorbereingang weniger Wärme übertragen wird. Somit erhöht sich mit zunehmender Desorptionsenthalpie die benötigte Kühlleistung, welche notwendig ist, um das Waschmittel auf eine gegebene Absorbereingangstemperatur abzukühlen (vgl. Abbildung 79). Dieser benötigte Wärmestrom nimmt nahezu identische Größenordnungen wie die benötigten Wärmeströme für die Waschmittelaufheizung und für die Desorption zusammen an (vgl. Abbildung 76).

Zum Vergleich der erforderlichen Leistungen zeigt Abbildung 79 die benötigte Pumpleistung um das Sorbens auf eine bestimmte Höhe zu pumpen. Die Pumpleistung für Flüssigkeiten im Absorber ergibt sich aus:



$$P_{Pump,Abs} = \dot{m}_{Wm} \cdot g \cdot h \quad (115)$$

Abbildung 78: Pumpleistung in Abhängigkeit der Absorberhöhe

Es ist zu erkennen, dass erwartungsgemäß die benötigte Pumpleistung mit zunehmender Überwindungshöhe steigt. Ebenfalls zeigt sich, dass dieser Energiebedarf im Vergleich zu den Energiebedarfe für den Strippdampf, der Desorption und der Waschmittelaufheizung vernachlässigbar ist. Aus diesem Grund wird nachfolgend diese Größe nicht im Regenerationsenergiebedarf berücksichtigt.

5.3 Berechnung von Absorberprofilen

Durch Variation der Desorbtemperatur verändert sich die Absorbergeometrie. Allein eine einzelne Parameterveränderung beeinflusst den Prozess (vgl. Kap. 5.1). Durch eine niedrigere Desorbtemperatur erhöht sich beispielsweise die Waschmittelvorbeladung am Absorbereingang. Somit verringert sich die Absorptionsgeschwindigkeit, da mit zunehmender Beladung die CO₂-Aufnahmegeschwindigkeit fällt. Durch diese Verlangsamung der Absorption muss eine größere Stoffaustauschfläche zur Verfügung stehen, um die identische Menge an CO₂ zu absorbieren. Folglich vergrößert sich die Absorberkolonne.

5.3.1 Berechnung der Packungshöhe

Die Packungshöhe in der Absorberkolonne kann wie folgt beschrieben werden:

$$h_{Pack} = \frac{A_{Pack}}{S_{V, Pack} \cdot \left(\frac{d_{Pack}}{2}\right)^2 \cdot \pi} = \frac{\dot{n}_{CO_2, Abs}}{J_{CO_2}(p, x) \cdot S_{V, Pack} \cdot \left(\frac{d_{Pack}}{2}\right)^2 \cdot \pi} \quad (116)$$

mit

$$\dot{n}_{CO_2, Abs} = \dot{n}_{CO_2, Roh} - \dot{n}_{CO_2, Re in} \quad (117)$$

$$\dot{n}_{CO_2} = \frac{\dot{V}_{CO_2} \cdot \rho_{CO_2}}{M_{CO_2}} \quad (118)$$

$$\dot{V}_{CO_2} = \frac{\dot{V}_{g, Ges} \cdot (1 - \varphi) \cdot p_{CO_2, Roh}}{p_{Ges}} \quad (119)$$

$$\dot{n}_{CO_2} = \frac{\dot{V}_{g, Ges} \cdot (1 - \varphi) \cdot p_{CO_2, Roh} \cdot \rho_{CO_2(g)}}{p_{Ges} \cdot M_{CO_2}} \quad (120)$$

Bei einer Unterteilung der Packungshöhe in Segmente, welche jeweils einem CO₂-Abscheidegrad von 1 % entsprechen, erhält man folgenden CO₂-Stoffmengenstrom pro Segment:

$$\varphi = 0,01 \text{ (1 \%)} \rightarrow \dot{n}_{\text{CO}_2, \text{Abs}} = 25,98 \text{ mol/s}$$

Somit entspricht der gesamte abgetrennte CO₂-Stoffmengenstrom der Summe aller Segmente.

$$\sum_{k=1\%}^{90\%} h_{\varphi=k} \quad (121)$$

Gleichung (116) lässt sich ebenfalls zum Abscheidegrad umformen:

$$\varphi = 1 - \left(\frac{\rho_{\text{Ges}} \cdot M_{\text{CO}_2} \cdot J_{\text{CO}_2}(\rho, x) \cdot S_{V, \text{Pack}} \cdot h_{\text{Pack}} \cdot \left(\frac{d_{\text{Pack}}}{2} \right)^2 \cdot \pi}{\dot{V}_{g, \text{Ges}} \cdot \rho_{\text{CO}_2, \text{Roh}} \cdot \rho_{\text{CO}_2}} \right) \quad (122)$$

5.3.1.1 Bestimmung der Waschmittelbeladung im Absorber

Zur Berechnung der Waschmittelbeladung in Abhängigkeit der Packungshöhe muss das Waschmittelvolumen innerhalb der Packung bekannt sein. Diese Flüssigkeitsparameter lassen sich wie folgt bestimmen [BIL95] [BIL99]:

Theoretischer spezifischer Flüssigkeitsinhalt:

$$h_{l, \text{theo}} = \sqrt[3]{12 \cdot \frac{Fr_l}{Re_l}} \quad (123)$$

Die Froud'sche Zahl beschreibt das Verhältnis zwischen Trägheits- und Schwerkraft. Sie ist definiert aus der Flüssigkeitsbelastung u_l zum Quadrat multipliziert mit der spez. Fläche a im Verhältnis zur Erdbeschleunigung g . Die Reynoldszahl beschreibt die Trägheitskraft im Verhältnis zu der Zähigkeitskraft:

$$Fr_l = \frac{u_l^2 \cdot a}{g} \quad (124)$$

$$Re_l = \frac{u_l}{a \cdot \left(\frac{\eta}{\rho} \right)} \quad (125)$$

mit

$$u_l = \frac{\dot{V}_l}{A_{\text{Leerrohr}}} \quad (126)$$

Realer spezifischer Flüssigkeitsinhalt (Fall: $Re < 5$):

$$h_{l,Real} = h_{l,Theo} \cdot \left(\frac{a_h}{a} \right)^{2/3} \quad (127)$$

Zur Bestimmung des Verhältnisses von spezifischer Fläche zwischen den Phasen a_h und der spezifischen Oberfläche der Packung a müssen die hydraulischen Eigenschaften der Packung sowie die Reynolds-Zahl und die Froud-Zahl bekannt sein.

$$\left(\frac{a_h}{a} \right) = C_h \cdot Re^{0,15} \cdot Fr^{0,10} \quad (128)$$

Die hydraulischen Eigenschaften der Packung werden durch Untersuchungen für Kolonnen-einbauten bestimmt. Für Mellapak 250Y beträgt $C_h = 0,554$ [BIL99].

Das Waschmittelvolumen innerhalb der gesamten Packung des Absorbers entspricht dem Produkt aus Packungshöhe h_{Pack} , realem spezifischem Flüssigkeitsinhalt $h_{l,Real}$, der Packungsdichte $(1-\varepsilon)$ und dem Kolonnendurchmesser:

$$V_{Wm} = h_{Pack} \cdot h_{l,Real} \cdot (1-\varepsilon) \cdot \left(\frac{d_{Pack}}{2} \right)^2 \cdot \pi \quad (129)$$

Bei bekanntem Waschmittelvolumen lässt sich die Waschmittelbeladung für jedes Segment darstellen:

$$x_{Wm} = \frac{c_{CO_2(aq)}}{c_{Wm}} = \frac{n_{CO_2(aq)}}{V_{Wm} \cdot c_{Wm}} \quad (130)$$

Die Sorbentien werden im Absorber bis zum jeweiligen Gleichgewicht bei gegebener Temperatur beladen. Dabei werden die Gleichgewichtsdaten für einen CO₂-Partialdruck von 0,14 bar verwendet. Die Vorbeladung entspricht der Restbeladung der Stripp-Experimente

bei gegebener Desorbtemperatur. Diese benötigten Gleichgewichtsdaten sind in den Laborversuchen bestimmt worden (vgl. Kap. 4.2).

5.3.1.2 Berechnung von Absorbtemperaturprofilen

Bei bekannten Flüssigkeits- und Gasparametern ist eine Bestimmung der Rauchgas- und Waschmitteltemperatur im Absorber pro Höhensegment möglich.

Die Waschmitteltemperatur in einem Absorbersegment ist gegeben durch:

$$T_{Wm,Seg} = T_{Wm,Seg-1} + \left(\frac{\dot{n}_{CO_2,Abs} \cdot \Delta H(x)}{\dot{m}_{Wm} \cdot c_{p,Wm}} \right) \quad (131)$$

Dabei ist die Wärmeübertragung von der Flüssigkeits- auf Gasphase und umgekehrt gegeben durch:

Fall: $T_{Wm} > T_g$

$$T_{Wm,Seg} = \frac{(E_{Wm} - E_{Überg})}{c_{p,Wm} \cdot V_{Wm,Seg} \cdot \rho_{Wm}} \quad (132)$$

$$T_{g,Seg} = \frac{(E_g - E_{Überg})}{c_{p,g} \cdot V_{g,Seg} \cdot \rho_g} \quad (133)$$

$$E_{Überg} = (T_{Wm} - T_g) \cdot A_{Pack} \cdot \tau_g \cdot \alpha \quad (134)$$

Fall: $T_{Wm} < T_g$

$$T_{Wm,Seg} = \frac{(E_{Wm} + E_{Überg})}{c_{p,Wm} \cdot V_{Wm,Seg} \cdot \rho_{Wm}} \quad (135)$$

$$T_{g,Seg} = \frac{(E_g + E_{Überg})}{c_{p,g} \cdot V_{g,Seg} \cdot \rho_g} \quad (136)$$

$$E_{Überg} = (T_g - T_{Wm}) \cdot A_{Pack} \cdot \tau_g \cdot \alpha \quad (137)$$

mit

$$E_{Wm} = T_{Wm} \cdot c_{p,Wm} \cdot V_{Wm} \cdot \rho_{Wm} \quad (138)$$

$$E_g = T_g \cdot c_{p,g} \cdot V_g \cdot \rho_g \quad (139)$$

Da die Verweilzeit des Waschmittels in der Absorberkolonne viel größer ist als die Verweilzeit des Rauchgases ($\tau_g \ll \tau_{wm}$), ist ausschließlich die Waschmittelverweilzeit maßgebend.

5.4 Ergebnisse der Berechnungen

5.4.1 Einflussgrößen auf den Energiebedarf

Mit der in Kapitel 5.2 und 5.3 erläuterten Berechnungsgrundlage ist es möglich Absorberprofile und Energiebedarfe unter den festgelegten Rahmenbedingungen darzustellen. Da die Packungshöhe von der Vorbeladung und somit ebenfalls von der Desorbtemperatur abhängt, existiert für jede vorgegebene Desorbtemperatur ein Absorberprofil. Ferner ergibt sich für jede Desorbtemperatur ein unterschiedlicher Regenerationsenergiebedarf. Abbildung 80 zeigt die Anteile des Regenerationsenergiebedarfs für eine Wäsche mit MEA 30 % bei einer Desorbtemperatur von 97 °C. Der berechnete Regenerationsenergiebedarf liegt für den dargestellten Fall bei 3,86 GJ/t CO₂. Dabei liegen die Anteile der Energiebedarfe für den Strippdampf bei 35 %, für die Desorption bei 40 % und für die Waschmittelaufheizung bei 25 %.

Der Energiebedarf ist deutlich von dem L/G Verhältnis abhängig (vgl. Abbildung 81). Durch unterschiedliche L/G Verhältnisse werden ebenfalls die Beladungen des Waschmittels am Absorbereingang bzw. -ausgang beeinflusst. Durch eine

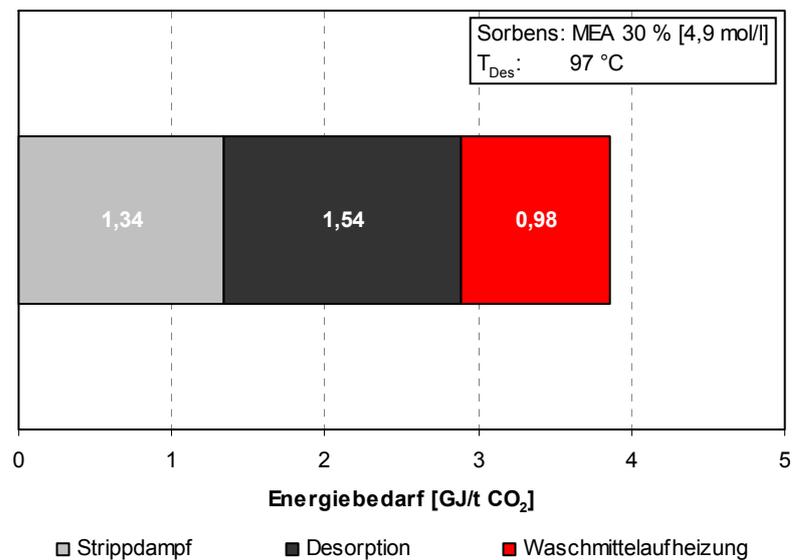


Abbildung 80: Energiebedarf für MEA 30 % ($T_{Des} = 97 \text{ °C}$)

Abbildung 80 zeigt die Anteile des Regenerationsenergiebedarfs für eine Wäsche mit MEA 30 % bei einer Desorbtemperatur von 97 °C. Der berechnete Regenerationsenergiebedarf liegt für den dargestellten Fall bei 3,86 GJ/t CO₂. Dabei liegen die Anteile der Energiebedarfe für den Strippdampf bei 35 %, für die Desorption bei 40 % und für die Waschmittelaufheizung bei 25 %.

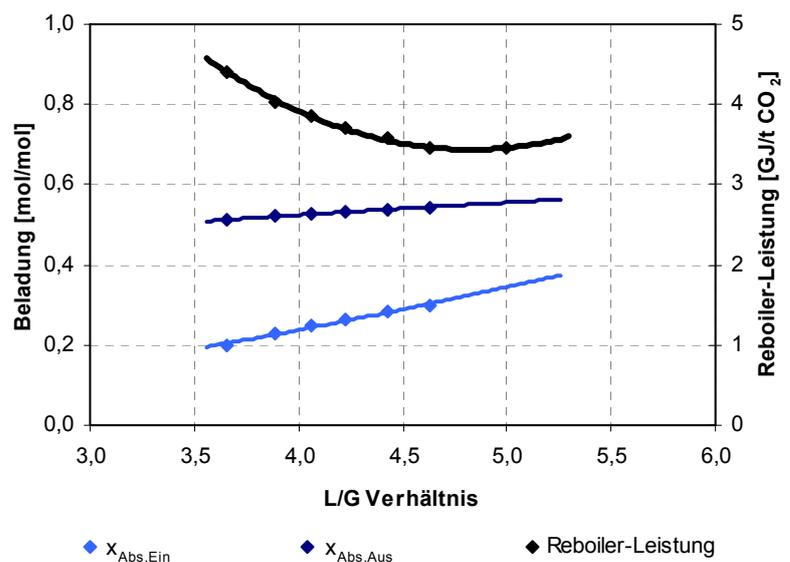


Abbildung 81: Beladung u. Reboiler-Leistung über dem L/G Verhältnis

niedrigere Reboiler-Leistung sinkt die Waschmittelvorbeladung. Da die Desorptionsenthalpie mit zunehmender Beladung abnimmt, heizt sich das Waschmittel im Absorber weniger auf und es kann höher beladen werden. Durch eine höhere Vorbeladung sinkt die Absorptionsrate und es ist eine höhere Stoffaustauschfläche bzw. eine höhere Packung notwendig. Der Verlauf der Energiebedarfe in Abhängigkeit der Desorbtemperatur, Vorbeladung und Packungshöhe ist in Abbildung 82 dargestellt.

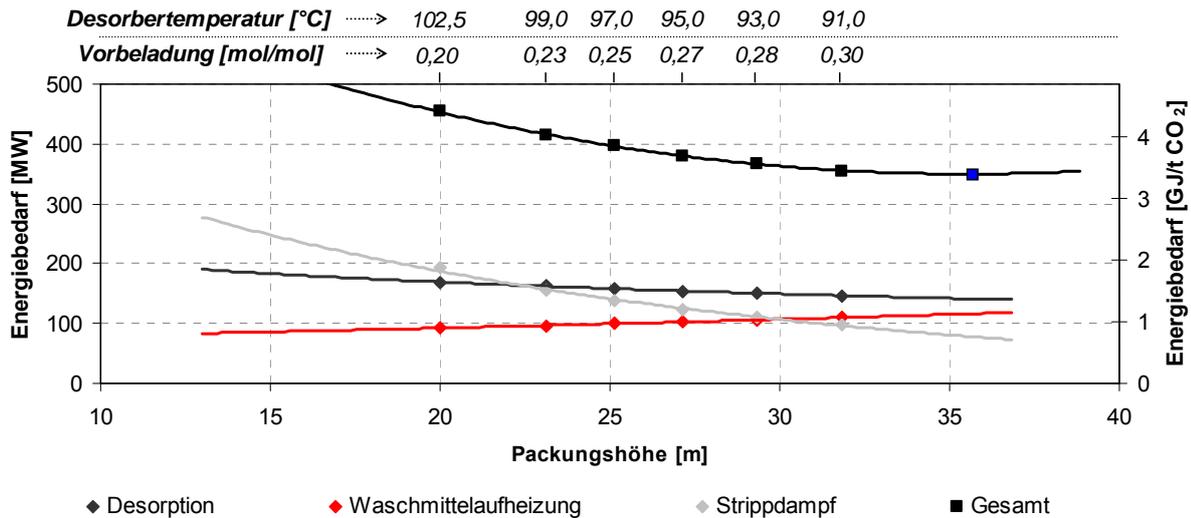


Abbildung 82: Energiebedarf in Abhängigkeit der Packungshöhe für MEA 30 %

Es ist zu erkennen, dass der Energiebedarf für den Stripddampf mit zunehmender Packungshöhe fällt, da zu größeren Packungshöhen eine höhere Vorbeladung ausreichend ist und somit lediglich eine geringere Desorbtemperatur benötigt wird. Bei geringeren Desorbtemperaturen befindet sich weniger Stripddampf in der Desorberkolonne und es muss weniger Wasser verdampft werden.

Der Energiebedarf für die Desorption nimmt mit zunehmender Packungshöhe geringfügig ab. Aus größeren Packungshöhen resultieren niedrigere Waschmittelvorbeladungen. Mit höherem Beladungszustand des Waschmittels nimmt die Desorptionsenthalpie ab, da der Anteil der Hydrogencarbonatbildung im Verhältnis zur Carbamatbildung bei Aminen und Carbonat/Amin-Mischungen mit zunehmender Beladung wächst.

Der Energiebedarf zur Aufheizung des Waschmittels nimmt mit größeren Packungshöhen zu. Dort sind zwei gegenläufige Teilschritte zu berücksichtigen. Im Bereich niedriger Höhen nimmt zum einen die Waschmittelerwärmung zu, da bei geringen Waschmittelvorbeladungen die exothermere Carbamatbildung dominiert. Zum anderen muss, um diese Vorbeladungen

erreichen zu können, die Desorbtemperatur größer sein. Die Summe aus den beiden Teilschritten ergibt eine Steigung des Energiebedarfs mit zunehmender Packungshöhe.

Die Summe dieser drei Komponenten stellt den Gesamtenergiebedarf für die Regeneration dar. Es ist zu erkennen, dass die Kurve ein Minimum aufweist (blaue Markierung). Es befindet sich bei einer Absorberpackungshöhe von 36 m und einem Regenerationsenergiebedarf von 3,4 GJ/t CO₂.

5.4.2 Resultierende Absorberprofile

Zu jedem Punkt in Abbildung 82 existiert ein Absorberprofil. Durch die Veränderung der Desorbtemperatur und den damit einhergehenden Änderungen der Waschmittelvorbeladung sowie der Packungshöhe ergeben sich unterschiedliche Verläufe hinsichtlich des Abscheidegrads, der Waschmittelbeladung sowie der Temperatur in Abhängigkeit der Packungshöhe. Das Absorberprofil für die MEA 30 % Wäsche bei einer Packungshöhe von 25 m ist in Abbildung 83 zu sehen. Dargestellt sind die Temperaturen des Rauchgases und des Waschmittels (x_1 -Achse) sowie der Abscheidegrad und die Waschmittelbeladung (x_2 -Achse) in Abhängigkeit der Packungshöhe.

Jeder Berechnungspunkt entspricht einer Segmentgröße von jeweils einem Abscheidegrad von 0,01 (1 %). Betrachtet man in Abbildung 83 den Abscheidegrad, so ist auffällig, dass bei einer Höhe von etwa 17 m ein Verlaufs-

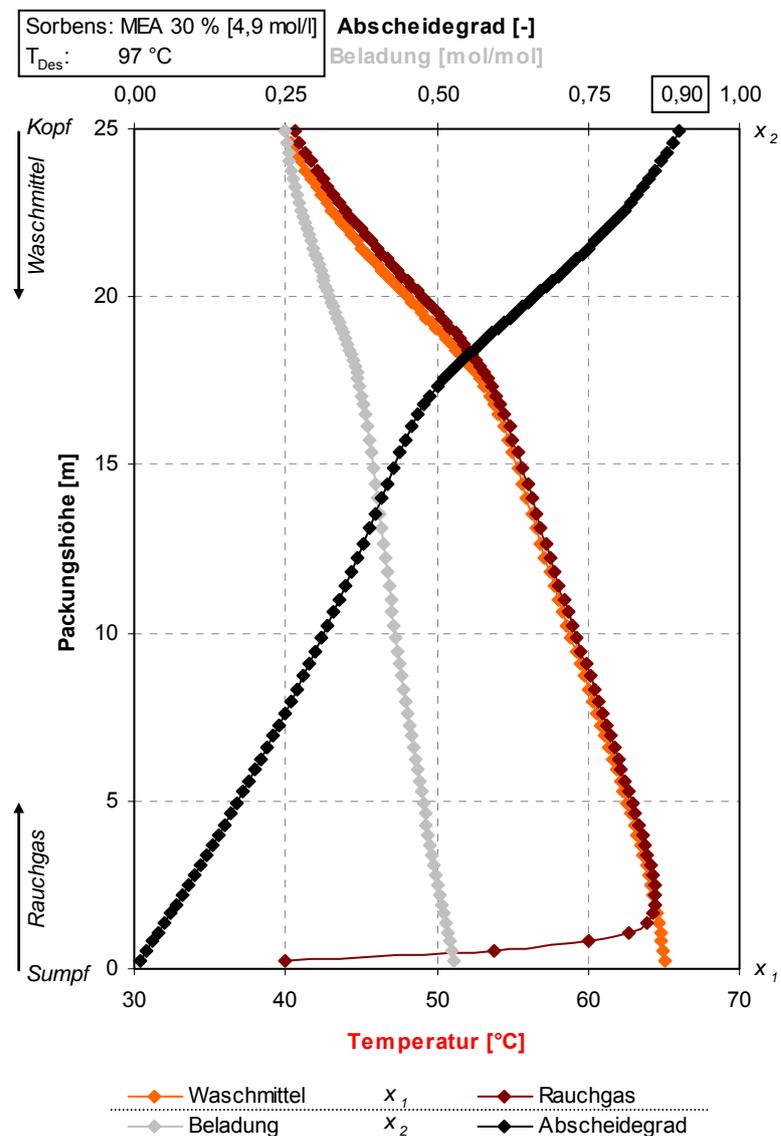


Abbildung 83: Absorberprofil für MEA 30 % ($T_{Des} = 97 \text{ °C}$)

wechsel stattfindet. Dieser Knick in der Abscheidegradkurve beschreibt den Übergang der Dominanz der Carbamat- zur Hydrogencarbonatbildung. Oberhalb des Übergangs, im Carbamatbildungsbereich, verläuft die Absorption deutlich schneller als unterhalb des Übergangs im Hydrogencarbonatbildungsbereich. Die geringfügig bauchige Form der Kurvenabschnitte geht aus der CO₂-Partialdruckabnahme in Richtung Absorberkopf hervor. Durch diese Absenkung mit zunehmender Packungshöhe verringert sich die Stoffstromdichte der Absorption, da durch eine Partialdruckabsenkung die treibende Kraft der Absorption kleiner wird. Ferner steigt die Waschmittelbeladung (siehe Beladungskurve), was zur Folge hat, dass die Absorptiongeschwindigkeit ebenfalls sinkt. Bei Betrachtung der Beladungskurve erkennt man die langsamere Beladung bis zu dem Übergangspunkt bei etwa 17 m. Oberhalb wird das Waschmittel deutlich schneller beladen. Einen tendenziell ähnlichen Verlauf zeigt die Temperatur des Waschmittels. Im Bereich der schnelleren Absorption heizt es sich ebenfalls schneller auf, da zum einen bei geringeren Beladungen die Desorptionenthalpie größer ist und zum anderen mehr CO₂ pro Höhenmeter aufgenommen wird. Die Rauchgastemperatur wird maßgeblich von der Waschmitteltemperatur bestimmt, da das Waschmittel eine deutlich höhere Wärmekapazität als das Rauchgas aufweist. Bei einer Rauchgaseingangstemperatur von 40 °C heizt sich in diesem Beispiel das Rauchgas innerhalb von etwa 2 m auf Waschmitteltemperatur auf und kühlt dabei das Waschmittel nur geringfügig ab. Oberhalb der Packungshöhe von etwa 2 m besitzen Rauchgas und Waschmittel annähernd eine identische Temperatur.

Die Veränderung des Absorberprofils mit der Desorbtemperatur ist in Abbildung 84 aufgetragen. Dargestellt sind jeweils drei gewählte Desorbtemperaturen für MEA 30 % und Carbonat [1,5 mol/l] + Pz [64 mol-%]. Abhängig vom Sorbens und der Desorbtemperatur T_{Des} stellen sich unterschiedliche Waschmittelvorbelastungen ein. Erwartungsgemäß ist zu erkennen, dass zu geringeren Vorbelastungen die benötigte Stoffaustauschfläche und somit die erforderliche Packungshöhe abnimmt, da die Stoffübergangsrate mit zunehmender CO₂-Sättigung sinkt. Der charakteristische Knick, welcher das Aussetzen der Carbamat-

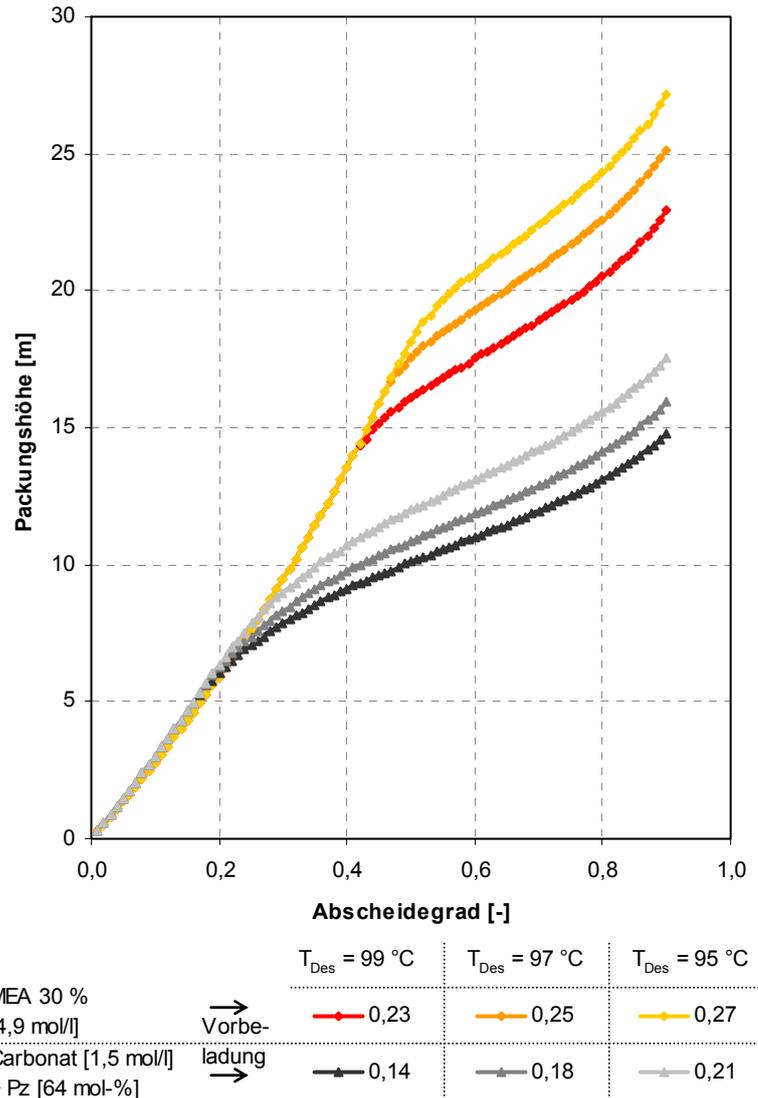


Abbildung 84: Absorberprofile für versch. Desorbtemperaturen

bildung beschreibt, liegt bei geringeren Vorbelastungen zu kleineren Packungshöhen verschoben, da die Aufnahmekapazität des Sorbens größer ist und somit mehr CO₂ durch die Carbamatbildung gebunden werden kann. Vergleicht man den Verlauf der beiden Sorbentien so fällt auf, dass die Steigungsänderungen zur ausschließlichen Hydrogencarbonatbildung bei der reinen Aminlösung (MEA 30 %) größer ist. Bei Carbonat/Amin-Lösungen wird im Gegensatz zu reinen Aminlösungen deutlich mehr Amin durch die Carbamathydrolyse regeneriert. Durch diese kontinuierliche Regeneration, welche mit zunehmender CO₂-Sättigung abnimmt, ist die Steigungsänderung der Kurve zur ausschließlichen Hydrogencarbonatbildung dementsprechend nicht groß. Vergleicht man die Stoffübergangsgeschwindigkeiten (geringere Steigung entspricht höherer Stoffübergangsgeschwindigkeit) im Carbamatbereich der beiden Waschmittel, so fällt auf, dass die Carbonat/Pz-Lösung trotz der um etwa 80 % geringeren Stoffmenge an Amin im Gegensatz zur MEA-Lösung, eine geringfügig höhere Stoffübergangsgeschwindigkeit aufweist (vgl. Kap 4.1.3.4).

5.4.2.1 Einfluss der Carbamathydrolyse auf das Absorberprofil

Am Beispiel von Carbonat/Pz-Lösungen kann gezeigt werden, dass durch die sehr schnelle CO₂-Absorptionsgeschwindigkeit des Pz geringe Packungshöhen möglich sind. Welche Auswirkungen der Pz-Anteil auf das Absorberprofil hat, ist in Abbildung 85 und Abbildung 86 dargestellt. Abbildung 85 zeigt die Packungshöhe in Abhängigkeit des Abscheidegrads. Man erkennt, dass durch eine

Erhöhung des Amin- bzw. Pz-Anteils die Packungshöhe reduziert wird, da der Bereich in dem Carbamat gebildet wird größer ist. Abbildung 86 zeigt den Verlauf der Waschmitteltemperatur innerhalb des Absorbers bei einer Absorbereingangstemperatur von 40 °C. Da die Desorptionsenthalpie mit kleinerem Aminanteil sinkt (vgl. Kap. 4.4.3), lässt sich erkennen, dass während des Absorptionsschritts weniger Energie frei wird und sich Waschmittel mit geringeren Aminanteilen weniger aufheizen. Ebenfalls ist die schnellere Sorbensaufheizung im Carbamatbildungsbereich zu sehen, welche zu höheren Aminanteilen größer ist.

Durch die unterschiedliche Waschmittelaufheizung verändern sich weitere Prozessparameter, da das Waschmittel bei höheren Temperaturen durch die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts weniger CO₂ aufnehmen kann.

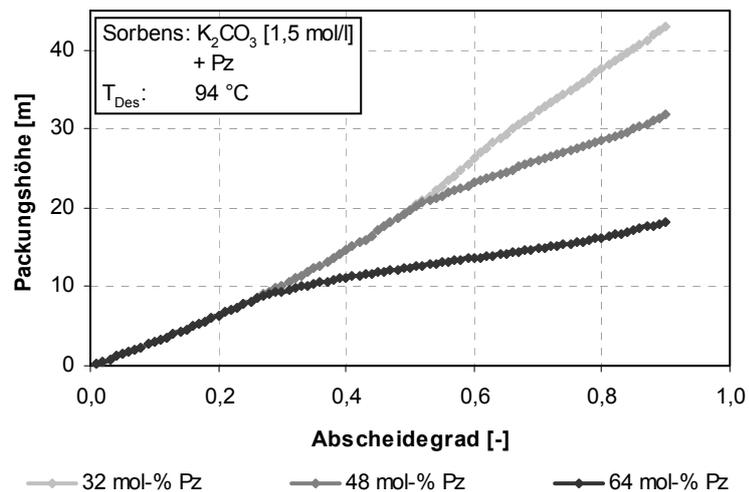


Abbildung 85: Einfluss des Aminanteils auf das Abscheidegradprofil

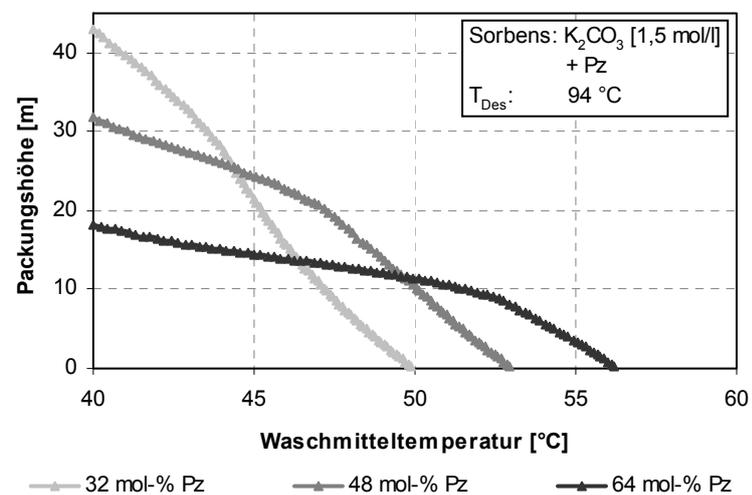


Abbildung 86: Einfluss des Aminanteils auf das Temperaturprofil

5.4.3 Zusammenfassung der bisher dargestellten Ergebnisse

Die relevanten Prozessparameter für Abbildung 83 bis Abbildung 86 sind in Tabelle 21 zusammengefasst.

Tabelle 21: Prozessparameter für Abbildung 83 bis Abbildung 86

Waschmittel	C_{Ges} [mol/l]	T_{Des} [°C]	$X_{Abs,Kopf}$ [mol/mol]	$X_{Abs,Sumpf}$ [mol/mol]	$T_{Abs,Sumpf}$ [°C]	L/G [l/m ³]	$h_{Abs,Pack}$ [m]	\dot{Q}_{Reg} [GJ/t]
MEA 30 % [4,9 mol/l]	4,91	99	0,23	0,52	66,9	3,9	22,9	4,0
MEA 30 % [4,9 mol/l]	4,91	97	0,25	0,53	65,1	4,1	25,1	3,9
MEA 30 % [4,9 mol/l]	4,91	95	0,27	0,53	63,5	4,2	27,2	3,7
K ₂ CO ₃ [1,5 mol/l] + Pz [64 mol-%]	2,46	99	0,14	0,75	59,5	3,8	14,8	3,9
K ₂ CO ₃ [1,5 mol/l] + Pz [64 mol-%]	2,46	97	0,18	0,75	58,1	4,0	15,9	3,7
K ₂ CO ₃ [1,5 mol/l] + Pz [64 mol-%]	2,46	95	0,21	0,76	56,9	4,2	17,5	3,6
K ₂ CO ₃ [1,5 mol/l] + Pz [32 mol-%]	1,98	94	0,23	0,86	49,9	4,5	43,1	3,5
K ₂ CO ₃ [1,5 mol/l] + Pz [48 mol-%]	2,22	94	0,23	0,82	53,0	4,3	31,8	3,4
K ₂ CO ₃ [1,5 mol/l] + Pz [64 mol-%]	2,46	94	0,23	0,76	56,2	4,3	18,3	3,5

Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass jeweils mit zunehmender Desorbtemperatur die Waschmittelvorbeladung sinkt. Da die Desorptionenthalpie und die Stoffübergangsgeschwindigkeit bei geringeren Beladungen größer sind, steigt die Waschmitteltemperatur am Absorbersumpf und die benötigte Packungshöhe sinkt. Ebenfalls steigen diese beiden Größen mit höherem Aminanteil bei Carbonat/Amin-Lösungen. Durch die Waschmittelaufheizung folglich geringer werdende CO₂-Aufnahmekapazität muss das L/G Verhältnis steigen, um die identische Menge an CO₂ abscheiden zu können. Jeder dieser Faktoren hat Einfluss auf den Regenerationsenergiebedarf (vgl. Kap. 5.2). Es wird deutlich, dass mit Carbonat/Pz-Lösungen im Vergleich zu MEA 30 % der Regenerationsenergiebedarf deutlich gesenkt werden kann und dadurch geringere Absorberpackungshöhen notwendig sind.

5.4.4 Optimierung des Energiebedarfs

5.4.4.1 Einfluss des Aminanteils auf den Energiebedarf

In Abbildung 87 ist der Gesamtregenerationsenergiebedarf E_{Reg} in Abhängigkeit der Packungshöhe für Carbonatlösungen [1,5 mol/l] mit unterschiedlichen Pz-Anteilen dargestellt.

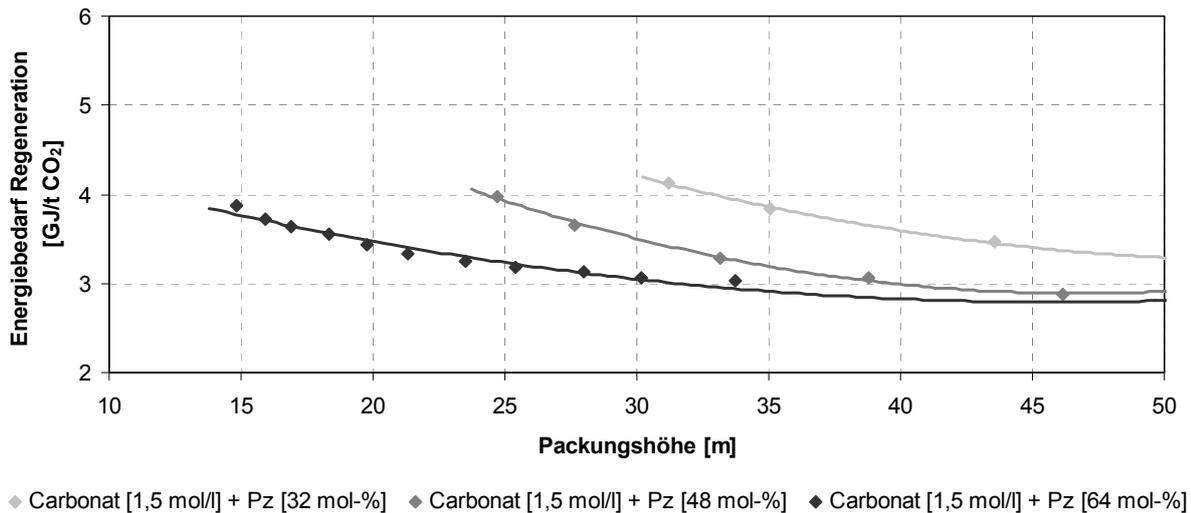


Abbildung 87: E_{Reg} in Abhängigkeit der Packungshöhe für Carbonat/Pz

Es ist zu erkennen, dass durch einen höheren Aminanteil der Energiebedarf gesenkt werden kann. Es ist möglich bei geringeren Packungshöhen die benötigte Energie zur Regeneration zu verringern. Durch eine höhere Amin- bzw. Pz-Konzentration in der Lösung erhöht sich zum einen die Absorptiongeschwindigkeit, da mehr CO₂ durch die Carbamatbildung gebunden wird. Zum anderen kann mehr Amin durch die Carbamathydrolyse zurückgewonnen werden. Des Weiteren weisen die Kurvenverläufe flache Minima auf (vgl. Abbildung 82). Zu größeren Packungshöhen erhält man geringere Desorbtemperaturen. Somit erhöht sich der Energiebedarf für die Waschmittelaufheizung, da durch eine geringere Desorbtemperatur die Waschmittelvorbeladung steigt und sich das Sorbens im Absorber durch die fallende Desorptionenthalpie mit zunehmender Beladung weniger aufheizt. Somit muss eine größere Temperaturdifferenz zwischen Absorbersumpf und Desorberkopf überwunden werden. Ebenfalls fällt der Energiebedarf für den Strippdampf im Verhältnis weniger. Infolgedessen steigt der Regenerationsenergiebedarf wieder zu größeren Packungshöhen an (vgl. Kap.5.2).

5.4.4.2 Vergleich der Energiebedarfe ausgewählter Waschmittel

Der Vergleich des Regenerationsenergiebedarfs in Abhängigkeit der Packungshöhe zwischen Carbonatlösungen mit verschiedenen Aminen als Additiv sowie MEA 30 % ist in Abbildung 88 zusammengefasst. Dargestellt sind jeweils geringer (unterbrochene Kurven) und höher konzentrierte (durchgängige Kurven) Carbonat/Amin-Lösungen. Die hochkonzentrierten Lösungen befinden sich nahe der Löslichkeitsgrenze des korrespondierenden Kaliumhydrogencarbonats bei 30 °C, sodass eine Ausfällung ausgeschlossen ist. Durch die geringere Wasserlöslichkeit des Pz, welche durch Anwesenheit von Carbonat weiter gesenkt wird, kann diese Lösung dementsprechend nur geringer konzentriert werden.

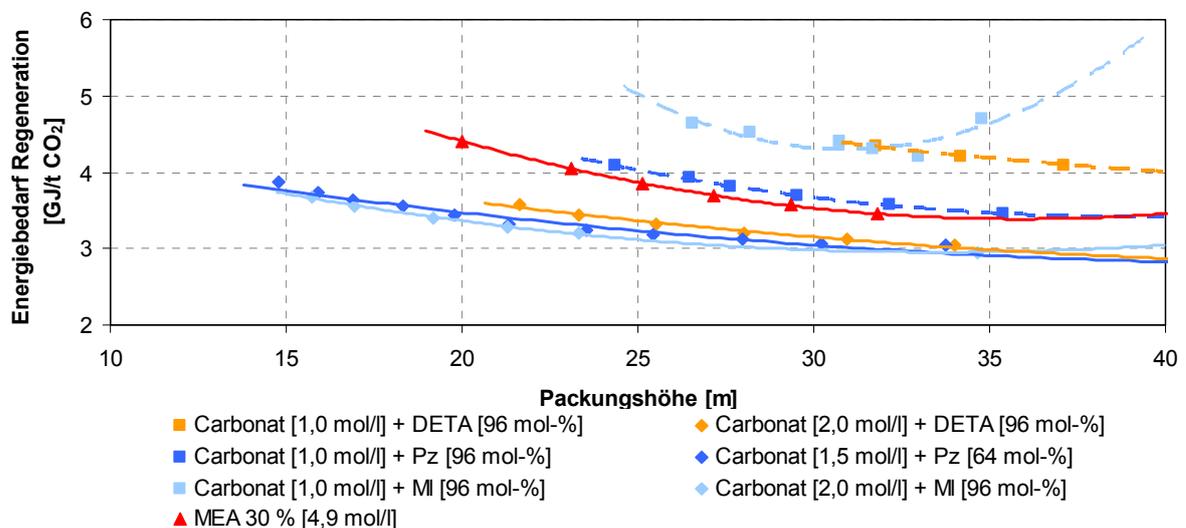


Abbildung 88: E_{Reg} in Abhängigkeit der Packungshöhe für Carbonat/Amin

Im Diagramm ist zu erkennen, dass die Kurvenverläufe der verschiedenen Lösungen auf unterschiedliche Minima zulaufen. Einige Minima befinden sich außerhalb des skalierten Bereichs. Die höher konzentrierten Carbonat/Amin-Lösungen können im Gegensatz zu den geringer konzentrierten Lösungen den Regenerationsenergiebedarf von MEA 30 % unterbieten. Der Verlauf der Kurve von Carbonat [2,0 mol/l] + MI [96 mol-%] zeigt bis zu Packungshöhen von unter 30 m den geringsten Energiebedarf. Generell haben höher konzentrierte Lösungen den Vorteil, dass durch den hohen Stoffmengenstrom das L/G Verhältnis vergleichsweise niedrig gefahren werden kann. Dadurch muss weniger Waschmittel aufgeheizt werden. Die geringer konzentrierten Lösungen besitzen den Vorteil, dass sie aufgrund der kleineren Stoffmenge pro Volumen günstiger sind und weniger korrosiv wirken.

Zum besseren Vergleich sind in Tabelle 22 wiederholt die Energiebedarfe mit den dazugehörigen Prozessparametern für eine konstante Absorberpackungshöhe zusammengefasst. Dazu wurde eine Packungshöhe von 25 m gewählt, da höhere Bauten ausschließlich in meh-

renen seriell geschalteten Absorbern verwirklicht werden könnten, welche den Prozess entscheidend abändern.

Tabelle 22: Zusammenfassung der Energiebedarfe verschiedener Waschmittel

Waschmittel	Parameter					spez. Energiebedarf			
	c_{Ges} [mol/l]	$h_{Abs, Pack}$ [m]	x_{Vorb} [mol/mol]	L/G [l/m ³]	T_{Des} [°C]	\dot{Q}_{Stripp} [GJ/t]	\dot{Q}_{Des} [GJ/t]	\dot{Q}_{Heiz} [GJ/t]	\dot{Q}_{Reg} [GJ/t]
MEA 30 % [4,9 mol/l]	4,91	25	0,25	4,1	97	1,3	1,5	1,0	3,9
K ₂ CO ₃ [1,0 mol/l] + DETA [96 mol-%]	1,96	25	zu geringe Absorp- tionsgeschwindigkeit			-	-	-	-
K ₂ CO ₃ [1,0 mol/l] + Pz [96 mol-%]	1,96	25	0,14	4,1	99	1,5	1,3	1,3	4,1
K ₂ CO ₃ [1,0 mol/l] + MI [96 mol-%]	1,96	25	0,18	5,6	99	1,5	1,0	2,1	4,6
K ₂ CO ₃ [2,0 mol/l] + DETA [96 mol-%]	3,92	25	0,31	2,9	95	1,2	1,7	0,4	3,3
K ₂ CO ₃ [1,5 mol/l] + Pz [64 mol-%]	2,46	25	0,36	5,2	86	0,7	1,0	1,4	3,2
K ₂ CO ₃ [2,0 mol/l] + MI [96 mol-%]	3,92	25	0,29	4,3	91	1,0	1,0	1,2	3,2

Im Vergleich zu MEA 30 % zeigen die geringer konzentrierten Carbonat/Amin-Lösungen einen größeren und die höher konzentrierten einen niedrigeren Energiebedarf für die Regeneration. Dabei weisen die hochkonzentrierten Carbonat/Pz- und Carbonat/MI-Lösungen einen um 18 % niedrigeren Regenerationsenergiebedarf für eine Absorberpackungshöhe von 25 m auf. Festzuhalten ist weiterhin, dass die Stoff-

Tabelle 23: Aminstoffmengeneinsparung

Waschmittel	c_{Ges} [mol/l]	c_{Amin} [mol/l]	$c_{Amin}/c_{MEA\ 30\ \%}$ [%]
MEA 30 % [4,9 mol/l]	4,91	4,91	-
K ₂ CO ₃ [1,0 mol/l] + Amin [96 mol-%]	1,96	0,96	20
K ₂ CO ₃ [2,0 mol/l] + Amin [96 mol-%]	3,92	1,92	39
K ₂ CO ₃ [1,5 mol/l] + Amin [64 mol-%]	2,46	0,96	20

menge des eingesetzten Amins deutlich reduziert werden kann (vgl. Tabelle 23). Im Vergleich zu der Referenzwäsche MEA 30 % ist es mit Carbonat/Amin-Waschmitteln möglich, mit nur 20 % des Einsatzes an Aminstoffmenge eine Einsparung des Energiebedarf um 18 % zu erreichen (bei $h_{Abs, Pack} = 25$ m). Durch diese deutliche Reduktion der Aminstoffmenge von

bis zu 80 %, zeigen diese Waschmittel weitere Vorteile hinsichtlich der Degradation, der Emission und der Korrosion.

Aus Tabelle 22 wird ersichtlich, dass bei Waschmedien, welche große Arbeitskapazitäten aufweisen, höhere Vorbeladungen ausreichend sind. Somit kann die Desorbtemperatur geringer gehalten werden und der Energiebedarf für den Stripddampf sinkt. Ebenfalls sinkt der Energiebedarf für die Desorption zu höheren Vorbeladungen, da die Desorptionsenthalpie durch eine vermehrte Hydrogencarbonatbildung in Abhängigkeit der Beladung kleiner wird (vgl. Kap. 4.4.3).

5.5 Darstellung des Desorptionsschritts

Mit den vorhandenen und beschriebenen Laborapparaturen ist die Darstellung des Desorptionsschritts im Vergleich zu der Darstellung des Absorptionsschritts nicht so detailliert ausführbar. Das bedeutet, dass eine Modellierung ist mit den bestehenden Versuchsergebnissen nicht möglich ist. Ein Grund hierfür liegt darin, dass der Temperaturbereich des Absorptionsschritts im Gegensatz zum Desorptionsschritt nahezu in dem Temperaturbereich der Laboruntersuchungen liegt. Die Absorption zeigt unter Labortemperaturen hohe, gut messbare Geschwindigkeiten. Die Desorptionsgeschwindigkeit ist bei diesen Temperaturen vergleichsweise langsam. Zusätzlich sind die Mechanismen und Ordnungen der Desorptionsreaktion nicht hinreichend bekannt. Somit kann eine detaillierte Modellierung analog zum Absorber nicht durchgeführt werden. Es sind ausschließlich relative Aussagen zu der benötigten Stoffaustauschfläche im Desorber möglich.

5.5.1 Rahmenbedingungen der Darstellung

Mit den vorhandenen Berechnungen zu den Desorptionsraten (vgl. Kap 4.6.2) können relative Bezugsgrößen zu der Stoffaustauschfläche bzw. zu der Desorberhöhe getroffen werden.

Für die Darstellung des Desorptionsschritts werden folgende Annahmen getroffen:

- Der CO₂-Partialdruckverlauf im Desorber wird vernachlässigt
- Die Desorbtemperatur entspricht der Reboilertemperatur
- Der Temperaturverlauf innerhalb der Desorberkolonne wird vernachlässigt

5.5.2 Verwendete Desorptionsraten

Zur Festlegung der Stoffstromdichten der Desorption werden die Ergebnisse aus Kap. 4.6.2 verwendet. Bei bekannter Vor- und Endbeladung zwischen dem Ab- und dem Desorptionsschritt kann die durchschnittliche Stoffstromdichte für die Desorption berechnet werden (vgl. Abbildung 89). Im Diagramm ist zu erkennen, dass bei identischer Temperatur die Desorptionsgeschwindigkeiten

zwischen den zwei beispielhaft dargestellten Waschmitteln sich deutlich unterscheiden. Je höher das Beladungsintervall eines Waschmittels liegt, desto schneller wird die Desorptionsrate. Dieser Verlauf der Stoffstromdichte wird anschließend auf die Desorbtemperatur hoch skaliert. (vgl. Kap. 4.6.2.2). Hierbei steigt

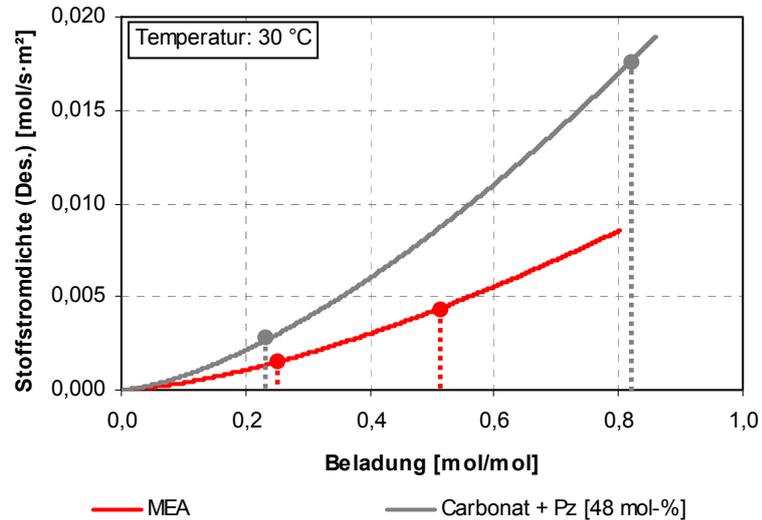


Abbildung 89: Desorptionsgeschwindigkeit im Beladungsintervall

die Desorptionsrate mit zunehmender Temperatur exponentiell.

Man erhält die benötigte relative Stoffaustauschfläche für die Desorption bei konstanter Verweilzeit zur Desorption einer identischen CO₂-Stoffmenge. Abhängig vom L/G Verhältnis ändert sich die Verweilzeit des Waschmittels im Desorber. Den Verlauf der benötigten relativen Stoffaustauschfläche (durchgängige Kurven) und das L/G Verhältnis (unterbrochene Kurven) in Abhängigkeit der Desorbtemperatur T_{Des} ist in Abbildung 90 zusammengefasst.

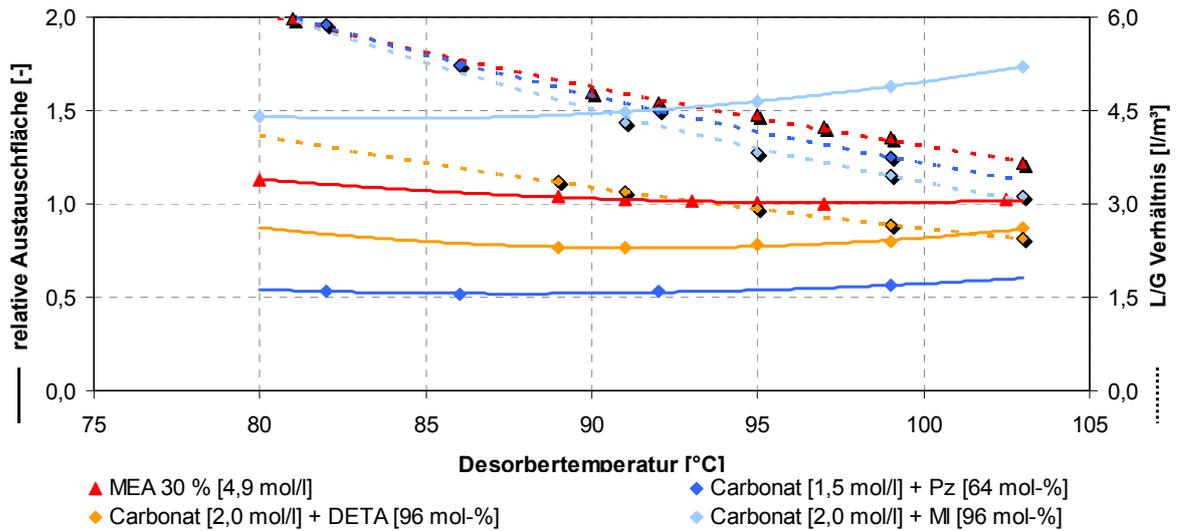


Abbildung 90: Relative Austauschfläche und L/G Verhältnis in Abhängigkeit von T_{Des}

Dargestellt sind die hochkonzentrierten Carbonat/Amin-Lösungen welche einen geringeren Regenerationsenergiebedarf aufweisen als MEA 30 % (vgl. Kap. 5.4.4.2). Die benötigte relative Austauschfläche der Referenzwäsche MEA 30 % bei einer Desorbtemperatur von 97 °C ist auf den Wert 1 gesetzt.

Im Hinblick auf die relative Stoffaustauschfläche sind zwei gegenläufige Verläufe zu berücksichtigen. Zum einem steigt mit zunehmender Desorbtemperatur und Beladung die Desorptionsrate. Zum anderen wird durch die höhere Desorptionstemperatur eine geringere Waschmittelvorbeladung erreicht. In Abbildung 90 ist zu erkennen, dass die Carbonat/MI-Lösung, hervorgerufen durch eine langsame Desorptionskinetik, die größte Austauschfläche benötigt. Die geringste Austauschfläche benötigt die Carbonat/Pz-Lösung.

Bei Erhöhung des L/G Verhältnisses sinkt die Verweilzeit des Waschmittels im Desorber, da der Rauchgasmassenstrom konstant ist und der Waschmittelmassenstrom steigt. In Abbildung 90 (rechte Ordinate) ist zu erkennen, dass MEA 30 % das größte und die Carbonat/DETA-Lösung das kleinste L/G Verhältnis aufweist. Somit besitzt die MEA-Lösung eine geringere Verweilzeit pro Austauschflächeneinheit. Die geringere Verweilzeit muss durch eine größere Austauschfläche ausgeglichen werden, was folglich zu einer Vergrößerung der Desorberkolonnenhöhe führt.

5.5.3 Bestimmung der relativen Desorberhöhe

Durch die Zusammenfassung von relativer Stoffaustauschfläche und Verweilzeit, die sich aus dem L/G Verhältnis ergibt, erhält man die relative Desorberhöhe. Die relative Desorber-

höhe in Abhängigkeit der Desorbtemperatur ist in Abbildung 91 dargestellt. Der Wert für die Referenzwäsche MEA 30 % bei einer Desorbtemperatur von 97 °C entspricht ebenfalls dem Wert 1.

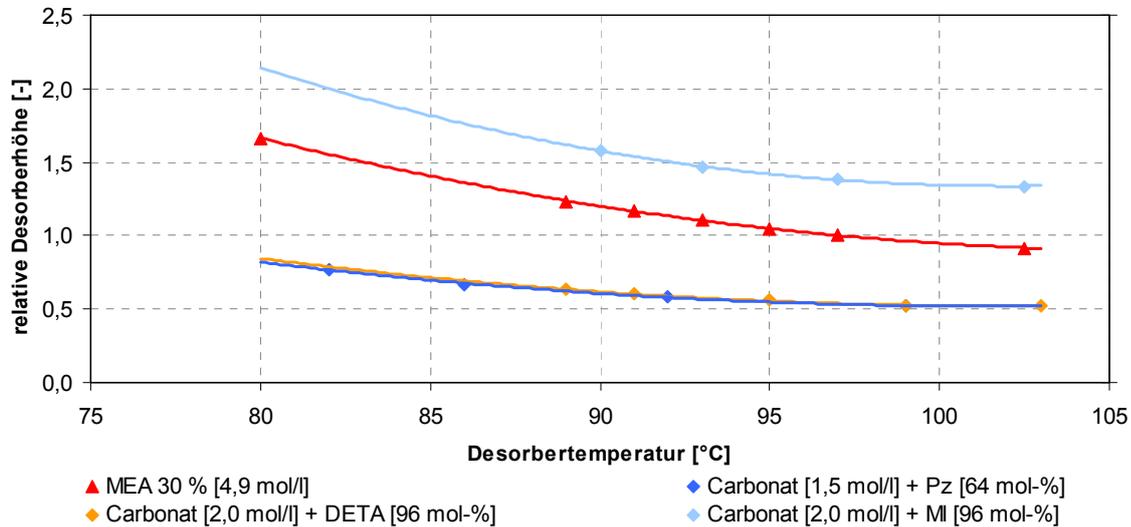


Abbildung 91: Relative Desorberhöhe in Abhängigkeit der Desorbtemperatur

Durch eine langsame Desorptionskinetik zeigt die Carbonat/MI-Lösung ebenfalls die größte relative Desorberhöhe. Die Lösungen Carbonat/DETA und Carbonat/Pz zeigen nahezu identische relative Höhen und eine geringere Desorberhöhe als MEA 30 %.

Zu den ermittelten Daten für den Energiebedarf bei einer Absorberpackungshöhe von 25 m (vgl. Kap. 5.4.4.2) lassen sich die relativen Desorberhöhen hinzufügen. Abbildung 92 fasst die ermittelten relativen Desorberhöhen für die jeweiligen Desorbtemperaturen verschiedener Waschmittel zusammen, welche für eine Absorberpackungshöhe von 25 m notwendig sind.

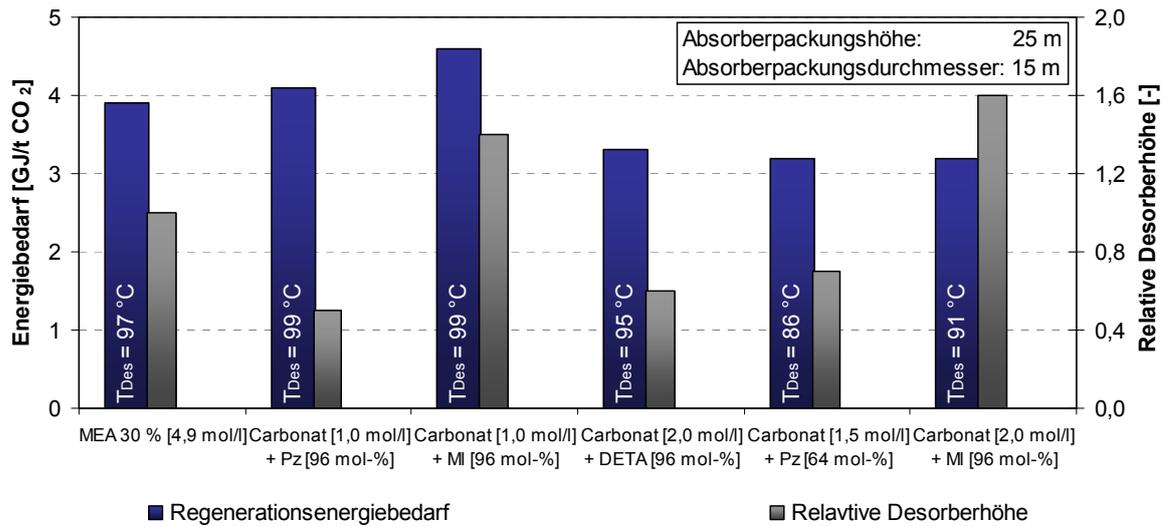


Abbildung 92: Zusammenfassung Desorberhöhe und Energiebedarf ($h_{\text{Pack,Abs}} = 25 \text{ m}$)

Bei dem Vergleich der relativen Desorberhöhen und der Regenerationsenergiebedarfe fällt auf, dass die Carbonat/DETA- und die Carbonat/Pz-Lösungen sehr geringe Energiebedarfe sowie niedrige benötigte Desorberhöhen im Vergleich zu der Referenzwäsche aufweisen. Somit kann bei identischer Absorberhöhe Energie, Aminstoffmenge sowie Desorberhöhe eingespart werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Optimierung von Verfahren zur Kohlenstoffdioxid-Absorption aus Kraftwerksrauchgasen mithilfe alkalischer Carbonatlösungen. Dazu wird eine detaillierte Evaluierung von CO₂-Absorbentien auf Kaliumcarbonatbasis mit verschiedenen experimentellen Aufbauten durchgeführt. Zur Charakterisierung der Waschmittel wird jeweils ausschließlich die Gasphase analysiert. Ziel ist es, die im Vergleich zu der Aminwäsche deutlich geringere Desorptionenthalpie der Reaktionsprodukte des Carbonats auszunutzen. Die Betrachtung der Kinetik spielt dabei eine zentrale Rolle, da unter den prozesstechnischen Bedingungen der CO₂-Abscheidung im Post-Combustion-Verfahren die CO₂-Absorptionsgeschwindigkeit reiner Carbonatlösungen für realisierbare Absorbergeometrien zu gering ist.

Zur Überwindung der geringen Absorptionsgeschwindigkeit werden verschiedene Additive verwendet. Dabei zeigen prim. und sek. Amine als Additive sehr erfolgversprechende Ergebnisse. Zur Charakterisierung von Carbonat/Amin-Lösungen werden eine Vielzahl von Versuchen durchgeführt. Durch Messungen der reinen Aminlösungen sowie der Carbonat/Amin-Lösungen in unterschiedlichen Verhältnissen kann der Einfluss des Additivs auf die Absorptionsgeschwindigkeit untersucht werden. Dabei kann beobachtet werden, dass durch die Wechselwirkung von Aminen und Carbonaten die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst wird. Ebenfalls stellt sich heraus, dass eine Folgereaktion des Reaktionsprodukts der CO₂-Absorption durch das Amin in Carbonatlösungen deutlich schneller abläuft. Durch diese Bevorzugung der Folgereaktion werden Aminmoleküle zurückgewonnen und können erneut CO₂ absorbieren. Folglich kann im Vergleich zu reinen Aminlösungen die Performance der Absorptionsgeschwindigkeit im Beladungsverlauf von Carbonat/Amin-Mischungen höher sein als die Summe der einzelnen Komponenten. Durch die Bestimmung der temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der als Additiv hinzugefügten Amine und unter Berücksichtigung der Folgereaktion der Carbamathydrolyse kann der CO₂-Ab-/Desorptionsprozess für schnelle Zweiphasen Fluid/Fluid-Reaktionen theoretisch dargestellt werden. Hierzu muss das System des Stoffübergangs zuvor analysiert werden. Mithilfe der theoretischen Darstellung des Sorptionsvorgangs ist es ebenfalls möglich Desorptionsraten zu bestimmen. Nach einem intensiven Screening von Aminen zur Additivverwendung werden detaillierte Untersuchungen sowie eine theoretische Darstellung mit den erfolgversprechendsten Substanzen durchgeführt.

Neben den kinetischen Untersuchungen wird ebenfalls die CO₂-Aufnahmekapazität der Waschmittel analysiert. Erwartungsgemäß zeigt sich, dass durch Zugabe von Carbonat zu

den Aminlösungen, gegeben durch die höhere Stoffmengenkonzentration innerhalb des Sorbens, mehr CO₂ pro Waschmittelvolumen gebunden werden kann. Ebenfalls wird die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichte bestimmt.

Zur vollständigen Charakterisierung der Sorbentien ist darüber hinaus eine thermochemische Betrachtung notwendig. Untersucht wird die freiwerdende Wärme während des Absorptionsschritts. Zuvor müssen die Wärmekapazitäten der zu untersuchenden Waschmittel bestimmt werden. Hinsichtlich der Desorptionsenthalpien kann festgehalten werden, dass im Vergleich zu reinen Aminlösungen Carbonat/Amin-Mischungen bei höheren Carbonatanteilen geringere Werte aufweisen. Zusätzlich sinkt die Desorptionsenthalpie mit zunehmender Beladung im Vergleich deutlicher. Es wird gezeigt, dass mit dem Carbonat/Amin-Verhältnis sowie mit der Art des eingesetzten Aminadditivs eine Reduktion der Desorptionsenthalpie möglich ist.

Zum Vergleich des Verhaltens der CO₂-Absorptionsagenzien im großtechnischen Prozess wird die CO₂-Wäsche in einem Modell abgebildet. Diese Berechnungen geben den Abscheidprozess unter festgelegten Rahmenbedingungen wieder. Als Berechnungsgrundlage sind die evaluierten Labordaten hinterlegt. Zur Darstellung der Ergebnisse werden die Kraftwerksparameter des Referenzkraftwerks NRW gewählt. Es können absolute Absorberpackungshöhen und relative Desorberpackungshöhen berechnet werden. Darüber hinaus ist die Bestimmung des Regenerationsenergiebedarfs möglich. Hierbei wird deutlich, dass beispielsweise der Energiebedarf von der benötigten Absorberpackungshöhe abhängig ist, da die Packungshöhe direkt mit der Waschmittelvorbeladung sowie die Waschmittelvorbeladung mit der Desorbertemperatur verknüpft ist. Zusätzlich können Absorberprofile hinsichtlich des Abscheidegrad-, Temperatur- sowie Beladungsverlaufs dargestellt werden.

Die Modellierung der CO₂-Wäsche zeigt, dass der Regenerationsenergiebedarf in Abhängigkeit der Absorberpackungshöhe flache Minima aufweist. Im Vergleich zu der Referenzwäsche MEA 30 % kann der Energiebedarf mit Carbonat/Amin-Lösungen ab einer bestimmten Konzentration gesenkt werden. Dabei liegen die Gesamtstoffmengenkonzentrationen der Carbonatlösungen deutlich unterhalb der von MEA 30 %. Vielversprechende Ergebnisse zeigen die Additive Diethylentriamin (DETA), Piperazin (Pz) und Morpholin (MI). Zusätzlich geht der geringere Energiebedarf mit einer deutlich kleineren Aminkonzentration einher. So kann beispielsweise bei einer gewählten Absorbergeometrie (25 m x 15 m) im Vergleich zu der Referenzwäsche MEA 30 % gezeigt werden, dass mit einer Carbonat/Pz-Lösung und lediglich 20 % Einsatz an der Stoffmenge des Amins eine Einsparung des Energiebedarfs um 18 % möglich ist. Waschmittel mit einem deutlich geringeren Aminstoffmen-

genanteil bieten weitere Vorteile hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften. Sie zeigen Verbesserungen bezüglich des Dampfdrucks, der Emissionen, der Korrosivität sowie der Umweltverträglichkeit.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass zur Bewertung von Waschmitteln eine detaillierte Untersuchung für die Charakterisierung notwendig ist. Dabei wird dargestellt, dass eine theoretische Beschreibung des Sorptionsvorgangs möglich ist. Die Komplexität verhält sich proportional zu den vorliegenden Reaktionsmechanismen sowie der Anzahl der vorhandenen Reaktionen, welche abhängig von den chemisch aktiven Komponenten sind. Zum unmittelbaren Vergleich der Waschmittel im großtechnischen Betrieb wird ein Modell der CO₂-Wäsche erstellt, in dem die gemessenen Labordaten hinterlegt werden können. Somit ist im Vergleich zu aufwendigeren Simulationsrechnungen eine schnelle Bewertung sowie schnelle Analyse möglich.

Im nächsten Schritt sind Waschmittelstudien zum Langzeitverhalten im Betrieb mit realem Rauchgas in Technikumsanlagen notwendig. Ebenfalls müssen alle Teilreaktionen des Reaktionssystems entschlüsselt werden sowie die physikalischen und chemischen Wechselwirkungen zwischen CO₂ und Sorbens bekannt sein, um Prozesssimulationen zur detaillierten verfahrenstechnischen Optimierung der CO₂-Wäsche durchführen zu können.

7 Literatur

- [ALB84] Albert, A.; Serjeant, E. P.
The determination of ionization constants; Chapman and Hall: London, 1984.
- [ALJ06] Al-Juaied, M.; Rochelle, G. T.
Absorption of in aqueous blends of diglycolamine and morpholine. *Chemical Engineering Science* **2006**, *61* (12), 3830–3837.
- [ARM11] Armand Products Company, Ed.
Potassium Carbonate Handbook; Armand Products Company: Princeton, NJ 08540, 2011.
- [ARO09] Aronu, U. E.; Svendsen, H. F.; Hoff, K. A.; Juliusen, O.
Solvent selection for carbon dioxide absorption. *Energy Procedia* **2009**, *1* (1), 1051–1057.
- [AST81] Astarita, G.; Savage, D. W.; Longo, J. M.
Promotion of CO₂ Mass Transfer in Carbonate Solutions. *Chemical Engineering Science* **1981**, *36*, 581–588.
- [ATK08] Atkins, P. W.; Paula, J.
Physikalischen Chemie; WILEY-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2008.
- [BAE02] Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A.
Chemische Reaktionstechnik. Lehrbuch der Technischen Chemie, 3rd ed.; WILEY-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2002.
- [BAR66] Bartholomé, E.; Fritz, H.; Schröder, W.
Vergleichende Untersuchungen an Lösungen alkalischer Salze für die Absorption von Kohlendioxid. *Chemie-Ing.-Techn.* **1966**, *38* (5), 560–563.
- [BIL95] Billet, R.
Packed Towers in processing and environmental technology; WILEY-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 1995.
- [BIL99] Billet, R.; Schultes, M.
Prediction of mass transfer columns with dumped and arranged packings: Updated summary of the calculation method of Billet and Schultes. *Trans IChemE* **1999**, *77* (A), 498–504.
- [BIS00] Bishnoi, S.; Rochelle, G. T.
Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: reaction kinetics, mass transfer and solubility. *Chemical Engineering Science* **2000**, *55*, 5531–5543.
- [BLA83] Blauhoff, P. M. M.; Versteeg, G. F.; van Swaaij, W. P. M.
A study on the reaction between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions. *Chemical Engineering Science* **1983**, *38* (9), 1411–1429.

- [BON03] Bonenfant, D.; Mimeault, M.; Hausler, R.
Determination of the Structural Features of Distinct Amines Important for the Absorption of CO₂ and Regeneration in Aqueous Solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003**, *42* (14), 3179–3184.
- [BOS89] Bosch, H.; Versteeg, G. F.; van Swaaij, W. P. M.
Gas-Liquid mass transfer with parallel reversible reactions-II. Absorption of CO₂ into Amine-promoted Carbonate solutions. *Chemical Engineering Science* **1989**, *44* (11), 2735–2743.
- [BUT76] Butler, E.
Buffers for pH and Metal Ion Control. *Journal of Chemical Education* **1976**, *53* (1), A56.
- [CAP68] Caplow, M.
Kinetics of Carbamate Formation and Breakdown. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 6795–6803.
- [CHR88] Christen, H. R.
Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie, 9th ed.; Salle: Frankfurt am Main, 1988.
- [CRO89] Crooks, J. E.; Donnellan, J. P.
Kinetics and mechanism of the reaction between carbon dioxide and amines in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1989**, No. 4, 331–333.
- [CUL06] Cullinane, J.; Rochelle, G. T.
Kinetics of Carbon Dioxide Absorption into Aqueous Potassium Carbonate and Piperazine. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45* (8), 2531–2545.
- [CUS09] Cussler, E. L.
Diffusion. Mass transfer in fluid systems, 3rd ed.; Cambridge University Press: Cambridge ;, New York, 2009.
- [DAS04] da Silva, E. F.; Svendsen, H. F.
Ab Initio Study of the Reaction of Carbamate Formation from CO₂ and Alkanolamines. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43* (13), 3413–3418.
- [DAN74] Danckwerts, P. V.
The Reaction of CO₂ with Ethanolamines. *Chem. Eng. Sci.* **1974**, *34*, 443–446.
- [DIT63] Dittert, L.; Higuchi, T.
Rates of Hydrolysis of Carbamate and Carbonate Esters in Aqueous Solution. *Journal of Pharmaceutical Science* **1963**, *52* (9), 852–857.

- [DON80] Donaldson, T. L.; Nguyen, Y. N.
Carbon Dioxid Reaction Kinetics and Transport in Aqueous Amine Membranes. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1980**, *19*, 260–266.
- [ELL69] Ellis, C. S.; Holsen, J. N.
Diffusion coefficients for Helium-Nitrogen and Nitrogen-Carbon Dioxid at elevated Temperatures. *I & EC Fundamentals* **1969**, *8* (4), 787–791.
- [EMI05] Emig, G.; Klemm, E. *Technische Chemie. Einführung in die chemische Reaktionstechnik*, 5th ed.; Springer: Berlin, Heidelberg, New York, 2005.
- [EWE11] Ewert, G.; Kemper, J.; Algayer, Y.; Meshkova, A.
Degradations- und Energieverhalten reaktiver Amin-Lösungen bei der CO₂-Absorption/Desorption. *Chemie Ingenieur Technik* **2011**, *83* (12), 2121–2130.
- [FEL01] Felleisen, M.
Prozeßleittechnik für die Verfahrensindustrie; Oldenbourg Industrieverlage GmbH: München, 2001.
- [GOF04] Goff, G. S.; Rochelle, G. T. Monoethanolamine Degradation: O₂ Mass Transfer Effects under CO₂ Capture Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, *43* (20), 6400–6408.
- [GÖR99] Görner, K.; Hübner, K.
Umweltschutztechnik; Springer: Berlin, Heidelberg, 1999.
- [HAG04] Hagen, J.
Chemiereaktoren. Auslegung und Simulation; WILEY-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2004.
- [IEA11] International Energy Agency (IEA)
CO₂-Emission from Fuel Combustion: Annual Historical Series (1971-2010). <http://www.iea.org/stats> (accessed January 7, 2013).
- [IGC07] Intergovernmental Panel on Climate Change
IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007: Global Mean Temperature. www.ipcc.ch (accessed January 7, 2013).
- [JON50] Jonassen, H.; LeBlanc, R. B.; Meibohman, W.; Ruth, R. M.
Dissociation constants of polyethyleneamines. *J. Amer. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2430.
- [KIE11] Kierzkowska-Pawlak, H.; Chacuk, A.
Kinetics of CO₂ desorption from aqueous N-methyldiethanolamine solutions. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *168* (1), 367–375.
- [LEN08] Lenzhofer Nazlic, T.
Untersuchungen zur CO₂-Abscheidung aus den Rauchgasen kohlebefeuerter Kraftwerke. Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, Essen, 2008.

- [LEW24] Lewis, W. K.; Whitman, W. G.
Principles of Gas Absorption. *Ind. Eng. Chem.* **1924**, 16 (12), 1215–1220.
- [LID05] Lide, D. R.
CRC Handbook of Chemistry and Physics; CRC Press LLC, 2005.
- [LOH07] Lohrengel, B.
Einführung in die thermischen Trennverfahren: Trennung von Gas-, Dampf- und Flüssigkeitsgemischen; Oldenbourg Wissensch.Vlg, 2007.
- [NOT09] Notz, R. J.
CO₂-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen mittels Reaktivabsorption; Logos: Berlin, 2009.
- [OEC98] OECD SIDS. Triethylene Tetramine: CAS N°: 112-24-3. *UNEP Publications* **1998**.
- [OER09] Oertel, H.; Böhle, M.
Strömungsmechanik. Grundlagen - Grundgleichungen - Lösungsmethoden - Softwarebeispiele, 6th ed.; Vieweg + Teubner: Wiesbaden, 2011.
- [OEX09] Oexmann, J.; Kather, A.
Post-combustion CO₂ capture in coal-fired power plants: Comparison of integrated chemical absorption processes with piperazine promoted potassium carbonate and MEA. *Energy Procedia* **2009**, 1 (1), 799–806.
- [PER07] Pérez-Salado Kamps, Á.; Meyer, E.; Rumpf, B.; Maurer, G.
Solubility of CO₂ in Aqueous Solutions of KCl and in Aqueous Solutions of K₂CO₃. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, 52 (3), 817–832.
- [PIN56] Pinsent, B. R. W.; Pearson, L.; Roughton, F. J. W.
The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions. *Transactions of the Faraday Society* **1956**, 52, 1512–1520.
- [RAD06] Radgen, P., Cremer, C., Warkentin, S., Gerlin, P., May, F., Knopf, S.
Verfahren zur CO₂-Abscheidung und -Speicherung. Abschlussbericht UBA-FB: Dessau, 2006.
- [RAH07] Rahmstorf, S.; Schellnhuber, H.-J.
Der Klimawandel. Diagnose, Prognose, Therapie, 4th ed.; Beck: München, 2007.
- [RIE07] Riedel, E.; Janiak, C.
Anorganische Chemie, 7th ed.; Walter de Gruyter GmbH: Berlin, Heidelberg, 2007.
- [RIN95] Rinker, E. B.; Ashour, S. S.; Sandall O. C.
Kinetics and modeling of carbon dioxide absorption into aqueous solutions of N-methyl-diethanolamine. *Chem. Eng. Sci.* **1995**, 50 (5), 755–768.
- [RÖM90] *Römpf-Chemie-Lexikon*, 9th ed.; Thieme: Stuttgart ;, New York, 1990.

- [SAD85] Sada, E.; Kumazawa, H.; Han, Z. Q.; Matsuyama, H.
Chemical Kinetics of the Reaction of Carbon Dioxide with Ethanolamines in Nonaqueous Solution. *AIChE Journal* **1985**, *31* (8), 1297–1303.
- [SCH97] Schlünder, E.; Thurner, F.
Destillation, absorption, extraktion; Vieweg: Braunschweig/Wiesbaden, 1997.
- [SCH02] Schönbacher, A.
Thermische Verfahrenstechnik. Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse ; mit 103 Tabellen; Springer: Berlin [u.a.], 2002.
- [SHA65] Sharma, M. M.
Kinetics of reactions of carbonyl sulphide and carbon dioxide with amines and catalysis by Bronsted bases of the hydrolysis of COS. *Transactions of the Faraday Society* **1965**, *61*, 681.
- [SHE92] Shen, K.; Li, M.
Solubility of Carbon Dioxid in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine with Methylidietanolamine. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1992**, *37* (96-100).
- [SHR69] Shrier, A. L.; Danckwerts, P. V.
Carbon Dioxide Absorption into Amine-Promoted Potash Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **1969**, *8* (3), 415–423.
- [SUL09] Sulzer Chemtech, Ed.
Einbautem. für gepackte Kolonnen; Sulzer: Winterthur, 2009.
- [SUL11] Sulzer Chemtech, Ed.
Structured Packings for Distillation, Absorption and Reactive Distillation; Sulzer: Winterthur, 2011.
- [TAM94] Tamimi, A.; Edward, B.; Rinker, B.; Sandall O. C.
Diffusion Coefficients for Hydrogen Sulfide, Carbon Dioxid, and Nitrous Oxide in Water over the Temperature Range 293-368 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1994**, *39*, 330–332.
- [TAN13] Tans, P., Keeling, R.
Atmospheric CO₂ at Mauna Loa Observatory.
www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/ (accessed January 8, 2013).
- [THE12] Thee, H.; Suryaputradinata, Y. A.; Mumford, K. A.; Smith, K. H.; da Silva, G.; Kentish, S. E.; Stevens, G. W.
A kinetic and process modeling study of CO₂ capture with MEA-promoted potassium carbonate solutions. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *210*, 271–279.
- [TSE88] Tseng, P. C.; Ho, W. S.; Savage, D. W. Carbon Dioxid Absorption into Promoted Carbonate Solution. *AIChE Journal* **1988**, *34* (6), 922–931.

- [VGB04] VGB Powertech e.V.
Konzeptstudie Referenzkraftwerk Nordrhein-Westfalen; VGB Powertech: Essen, 2004
- [VER88] Versteeg, G. F.; van Swaaij, W. P. M.
Solubility and Diffusivity of Acid Gases (CO₂, N₂O) in Aqueous Alkanolamine Solution. *J. Chem. Eng. Data* **1988**, 33, 29–34.
- [VER89] Versteeg, G. F.; Oyenekan B.
The reaction between CO₂ and diethanolamine at 298 K. *Chemical Engineering Science* **1989**, 44 (5), 1264–1268.
- [VOL11] Vollhardt, K. P. C.; Butenschön, H.; Schore, N. E.
Organische Chemie, 5th ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Bergstr, 2011.
- [WÄR99] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen
VDI-Wärmeatlas; Springer: Berlin, Heidelberg, 1999.
- [WAS08] Wassner, L.
Wärmeübergang mit Phasenumwandlung bei Fallfilmen. *Wärme- und Stoffübertragung* **1980**, 14 (1), 23–30.
- [WEI07] Weise, F.
Experimentelle Untersuchungen zur Strömung und Wärmeübertragung von Reinstoff-Fallfilmen mit hohen Prandtl-Zahlen, 1st ed.; Cuvillier: Göttingen, 2007.
- [XIE10] Xie, H.-B.; Zhou, Y.; Zhang, Y.; Johnson, J. K.
Reaction Mechanism of Monoethanolamine with CO₂ in Aqueous Solution from Molecular Modeling. *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, 114 (43), 11844–11852.

Verzeichnisse

Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Buchstaben

A	Fläche	[m ²]
A _{Quer}	Querschnittsfläche	[m ²]
a	Spezifische Fläche	[m ² /m ³]
a _h	Spezifische Fläche zwischen Gas und Flüssigkeit	[m ² /m ³]
C	Integrationskonstante	[-]
C _h	Konstante für hydraulische Packungseigenschaften	[-]
c	Konzentration	[mol/m ³]
c ₀	Konzentration zum Zeitpunkt 0	[mol/m ³]
c*	Konzentration in der Grenzschicht	[mol/m ³]
c _p	Wärmekapazität bei konstantem Druck	[J/kg·K]
D	Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
d	Durchmesser	[m]
d _H	Hydraulischer Durchmesser	[m]
E	Energie	[J]
E _A	Aktivierungsenergie	[J/mol]
e	Eulersche Zahl	[-]
F	Kraft	[N]
F _g	Gasbelastungsfaktor	[Pa ^{1/2}]
F _l	Flüssigkeitsbelastungsfaktor	[m ³ /m ² ·h]
Fr	Froude-Zahl	[-]
G	Freie Enthalpie	[J/mol]
g	Erdbeschleunigung	[m/s ²]
H	Enthalpie	[J/mol]
H°	Standardbildungsenthalpie	[J/mol]
h	Höhe	[m]
h _l	Flüssigkeitsinhalt	[m ³ /m ³]
Ha	Hatta-Zahl	[-]
J	Stoff(mengen)stromdichte	[mol/s·m ²]
K	Gleichgewichtskonstante	[-]
K _b	Basenkonstante	[-]
K _H	Henry-Konstante	[mol/m ³ ·Pa]
k ₀	Präexponentieller Faktor	[mol ⁽⁻ⁿ⁺¹⁾ ·m ³⁽ⁿ⁻¹⁾ /s]
k ₁	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 1. Ordnung	[1/s]

k_2	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 2. Ordnung	$[\text{m}^3/\text{mol}\cdot\text{s}]$
k_B	Boltzmann-Konstante	$[\text{J}/\text{K}]$
k_g	Gasseitiger physikalischer Stoffübergangskoeffizient der Komponente i	$[\text{m}/\text{s}]$
k_J	Korrekturfaktor Stoff(mengen)stromdichte	$[-]$
k_l	Flüssigkeitsseitiger physikalischer Stoffübergangskoeffizient der Komponente i	$[\text{m}/\text{s}]$
k_p	Geschwindigkeitskoeffizient	$[\text{mol}^{-(n+1)}\cdot\text{m}^{3(n-1)}/\text{s}]$
l	Länge	$[\text{m}]$
L/G	Flüssigkeit zu Gas Verhältnis	$[\text{m}^3/\text{m}^3]$
M	Molare Masse	$[\text{kg}/\text{mol}]$
m	Masse	$[\text{kg}]$
\dot{m}	Massenstrom	$[\text{kg}/\text{s}]$
1N	Teilchendichte	$[1/\text{m}^3]$
N_A	Avogadro-Konstante	$[1/\text{mol}]$
n_{Rkt}	Reaktionsordnung	$[-]$
n	Stoffmenge	$[\text{mol}]$
\dot{n}	Stoffmengenstrom	$[\text{mol}/\text{s}]$
p	Druck	$[\text{Pa}]$
$p_{D,i}$	Dampfdruck der Komponente i	$[\text{Pa}]$
p_i	Partialdruck der Komponente i	$[\text{Pa}]$
\bar{p}_i	Mittlerer logarithmischer Partialdruck der Komponente i	$[\text{Pa}]$
p^*	Partialdruck in der Grenzschicht	$[\text{Pa}]$
pH	Logarithmierte H_3O^+ -Konzentration	$[-]$
pK_B	Logarithmierte Basenkonstante	$[-]$
pOH	Logarithmierte OH^- -Konzentration	$[-]$
\dot{Q}	Wärmestrom	$[\text{W}]$
R	Universelle Gaskonstante	$[\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}]$
R_i	Spez. Gaskonstante der Komponente i	$[\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}]$
Re	Reynolds-Zahl	$[-]$
r	Massentransferrate	$[\text{mol}/\text{s}\cdot\text{Pa}\cdot\text{m}^2]$
r_{eff}	Effektive Reaktionsgeschwindigkeit	$[\text{mol}^{(n)}/\text{m}^{3(n)}\cdot\text{s}]$
S	Entropie	$[\text{J}/\text{mol}]$
S_V	Spez. Oberfläche	$[\text{m}^2/\text{m}^3]$
T	Temperatur	$[\text{K}]$
t	Zeit	$[\text{s}]$
U	Umfang	$[\text{m}]$

u_x	Teilchengeschwindigkeit in x-Richtung	[m/s]
u_y	Teilchengeschwindigkeit in y-Richtung	[m/s]
u_z	Teilchengeschwindigkeit in z-Richtung	[m/s]
\bar{u}	Mittlere Teilchengeschwindigkeit	[m/s]
u^*	Häufigste Teilchengeschwindigkeit	[m/s]
V	Volumen	[m ³]
\dot{V}	Volumenstrom	[m ³ /s]
v	Strömungsgeschwindigkeit	[m/s]
\bar{v}	Mittlere Strömungsgeschwindigkeit	[m/s]
\bar{w}	Mittlere Fallgeschwindigkeit	[m/s]
x	Molenbruch/Beladung	[mol/mol]
y	Volumenelement	[m]
Z	Zellkonstante	[J/K]
\bar{Z}_1	Mittlere Stoßzahl	[1/s]
Z_{11}	Stoßdichte	[1/m ³]

Griechische Buchstaben

α	Wärmeübergangskoeffizient	[W/K·m ²]
Δ	Differenz	[-]
$\Delta_v H$	Verdampfungsenthalpie	[J/mol]
δ	Mittlere Filmdicke	[m]
ε	Porosität	[m ³ /m ³]
φ	Abscheidegrad	[-]
π	Kreiszahl	[-]
η	Dynamische Viskosität	[N·s/m ²]
ν	Kinematische Viskosität	[m ² /s]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
ρ_g	Massenbezogene Gasfeuchte	[kg/m ³]
Σ	Summe	[-]
σ	Teilchendurchmesser	[m]
τ	Verweilzeit	[s]
ω	Volumenanteil	[-]

Abkürzungen

Abs	Absorber
AEPz	1-(2-Aminoethyl)Piperazin
aq	Wässrig
BA	Benzylamin
Berech	Berechnet
CA	Cyclohexylamin
CH	Carbamathydrolyse
CCS	Carbon Capture and Storage
DA	Diethylamin
DEA	Diethanolamin
Des	Desorber
DETA	Diethylentriamin
DGA	Diglykolamin
EDA	Ethylendiamin
EDV	Elektronische Datenverarbeitung
EMEA	2-(Ethylamino)ethanol
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier-Transformations Infrarotspektrometer
g	Gasförmig
gem	Gemessen
Ges	Gesamt
Gl.	Gleichung
Heiz	Waschmittelaufheizung
HEPz	1-(2-Hydroxyethyl)Piperazin
HPz	Homopiperazin
i	Gaskomponente i
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
IR	Infrarotspektrometer
Imi	Imidazol
i. N.	Im Normzustand
j	Flüssigkeitskomponente j
Kap.	Kapitel
LIT	Literatur
MEA	2-Aminoethanol (Monoethanolamin)
MDEA	Methyldiethanolamin
Meg	Meglumin

MI	Morpholin
MMEA	2-(Methylamino)ethanol
MPz	2-Methylpiperazin
I	Flüssig
Pack	Packung
PCC	Post Carbon Capture
PEG	Polyethylenglykol
Py	Pyrrolidin
Pyr	Pyrazin
Pz	Piperazin
Reg	Regeneration
Rein	Reingas
Rg	Rauchgas
Roh	Rohgas
Seg	Segment
Stripp	Strippdampf
TEPA	Tetraethylenpentamin
TETA	Triethylentetramin
Theo	Theoretisch
Tg	Trägergas
TRIS	Tris(hydroxymethyl)-aminomethan
Überg	Übergang
Uro	Urotropin
Vol.	Volumen
Vorb	Vorbeladung
Wm	Waschmittel

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Gesamte CO ₂ -Emissionen aus Verbrennung	2
Abbildung 2: CO ₂ -Abtrennungstechnologien	5
Abbildung 3: Übersicht der CO ₂ -Abscheidetechnologien	7
Abbildung 4: Schema des Ab-/ Desorptionsprozesses	9
Abbildung 5: Der Druck eines Gases	11
Abbildung 6: Mittleres Geschwindigkeitsquadrat verschiedener Gase	12
Abbildung 7: Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung verschiedener Gase (T = 30 °C)	13
Abbildung 8: Stoßzylinder	14
Abbildung 9: Zweifilmtheorie	17
Abbildung 10: Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante	18
Abbildung 11: Hydrogencarbonat- Carbonatgleichgewicht	26
Abbildung 12: Übergangszustand der Reaktion von CO ₂ mit tert. Aminen (Bsp. MDEA)	27
Abbildung 13: Mechanismen der Carbamatbildung	28
Abbildung 14: CO ₂ -Absorption durch Carbonat/Amin-Lösungen nach der Zweifilmtheorie	30
Abbildung 15: Versuchsaufbau Fallfilmreaktor	34
Abbildung 16: Schema des Fallfilmreaktors	35
Abbildung 17: Stoffstromdichte über dem Gasvolumenstrom	37
Abbildung 18: Beispielmessung Fallfilmreaktor	38
Abbildung 19: Versuchsaufbau des Blasensäulenreaktors	39
Abbildung 20: Beispielmessung Blasensäulenreaktor	41
Abbildung 21: Schema des Reaktionskalorimeters	42
Abbildung 22: Beispielmessung Reaktionskalorimeter	44
Abbildung 23: Reaktionsraum des Fallfilmreaktors	46
Abbildung 24: Eigenschaften Reaktionsraum flüssigkeitsseitig	48
Abbildung 25: Eigenschaften Reaktionsraum flüssigkeitsseitig	50
Abbildung 26: CO ₂ -Diffusion in der Gasphase	52
Abbildung 27: Einfluss des Trägergases auf die Absorption	52
Abbildung 28: Orientierungsversuche zur Absorptionsrate mit Carbonatlösungen	54
Abbildung 29: Stoffstromdichten in Abhängigkeit des CO ₂ -Partialdrucks	57
Abbildung 30: Massentransferraten versch. Waschlösungen bei 30 °C	58
Abbildung 31: pK _b -Werte Polyethylenamine	59
Abbildung 32: Einfluss des Carbonat/Amin-Verhältnisses auf die Absorptionsrate	60
Abbildung 33: Ladungsverteilung in Amin- und Carbonat/Amin-Lösungen	61
Abbildung 34: Stoffstromdichte in Abhängigkeit der CO ₂ -Sättigung von Carbonat/Pz	62
Abbildung 35: Konzentrationsabhängigkeit der Massentransferrate	63

Abbildung 36: Massentransferraten von K_2CO_3 /Pz-Lösungen untersch. Konzentrationen	64
Abbildung 37: Massentransferraten von K_2CO_3 -Lösungen mit untersch. Pz-Anteilen	65
Abbildung 38: Einfluss des pH-Wert auf die Stoffübergangsgeschwindigkeit	68
Abbildung 39: pH-Wert über der Konz. verschiedener Amine	70
Abbildung 40: Arrhenius-Graph einer Pz-Lösung [1 mol/l]	72
Abbildung 41: NH_3 -Freisetzung beim Strömen mit verschiedenen Gasen	74
Abbildung 42: Mögliche intermolekulare Umlagerung prim. Amine (Bsp. MEA)	75
Abbildung 43: Katalytischer Abbau prim. Amine (Bsp. MEA)	75
Abbildung 44: Stoffübergangsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Beladung	76
Abbildung 45: Beladungskurve von MEA 30 % [4,9 mol/l]	77
Abbildung 46: CO_2 -Kapazitäten verschiedener Sorbentien für 30 °C u. 70 °C	78
Abbildung 47: Konz.- und Temperaturabhängigkeit der Beladung	80
Abbildung 48: Verringerung der Beladung durch Strippen	81
Abbildung 49: Desorptionseenthalpien u. Wärmekapazitäten	86
Abbildung 50: Dichte u. Wärmekapazität von $K_2CO_{3(aq)}$	86
Abbildung 51: Desorptionseenthalpie in Abhängigkeit der Beladung	87
Abbildung 52: Vergleich von Carbonat/Pz-Lösungen mit reinen Pz-Lösungen	88
Abbildung 53: Nachweis der Carbamathydrolyse anhand einer Carbonat/Pz-Mischung	89
Abbildung 54: Beschleunigung von Carbonat durch Amine	90
Abbildung 55: Einfluss der Carbamathydrolyse	91
Abbildung 56: Einfluss der Carbonatkonzentration auf die CH	92
Abbildung 57: J_{CO_2} und H_a in Abhängigkeit der Beladung	93
Abbildung 58: Teilschritte des Sorptionsvorgangs am Beispiel von MMEA [1 mol/l]	94
Abbildung 59: Zurückgebildetes Amin durch die CH (K_2CO_3 /MMEA)	98
Abbildung 60: Teilschritte des Sorptionsvorgang am Beispiel von K_2CO_3 /MMEA]	98
Abbildung 61: Vergleich der Desorptionsraten versch. Amine (30 °C)	99
Abbildung 62: Absorptionsverläufe für versch. Waschmittelkonzentrationen	100
Abbildung 63: Differenz unbeladene und CO_2 -gesättigte Lösungen	101
Abbildung 64: Temperaturabhängigkeit der Desorptionsrate	102
Abbildung 65: Aminanteilabhängigkeit der Desorption	103
Abbildung 66: Konzentrationsabhängigkeit der Desorption	103
Abbildung 67: Verwendetes Reaktionssystem der Desorption	104
Abbildung 68: Relevante Komponenten zur Modellierung des CO_2 -Abscheideprozesses	106
Abbildung 69: Mellapak 250 Y	108
Abbildung 70: Gasbelastungsfaktor über dem Absorberdurchmesser	109
Abbildung 71: Flüssigkeitsbelastungsfaktor über dem L/G Verhältnis	110
Abbildung 72: Massenströme und Anteile von CO_2 und H_2O im Desorber	111

Abbildung 73: Energiebedarf für den Strippdampf	112
Abbildung 74: Desorptionsenthalpie in Abhängigkeit der Beladung	113
Abbildung 75: Energiebedarf für die Desorption	113
Abbildung 76: Energiebedarf für die Waschmittelaufheizung	114
Abbildung 77: Energiebedarf für versch. ΔT des Wärmeübertrages	115
Abbildung 79: Pumpleistung in Abhängigkeit der Absorberhöhe	116
Abbildung 78: Abzuführender Wärmestrom zur Waschmittelkühlung	116
Abbildung 80: Energiebedarf für MEA 30 % ($T_{Des} = 97 \text{ }^\circ\text{C}$)	121
Abbildung 81: Beladung u. Reboiler-Leistung über dem L/G Verhältnis	121
Abbildung 82: Energiebedarf in Abhängigkeit der Packungshöhe für MEA 30 %	122
Abbildung 83: Absorberprofil für MEA 30 % ($T_{Des} = 97 \text{ }^\circ\text{C}$)	123
Abbildung 84: Absorberprofile für versch. Desorbtemperaturen	125
Abbildung 85: Einfluss des Aminanteils auf das Abscheidegradprofil	126
Abbildung 86: Einfluss des Aminanteils auf das Temperaturprofil	126
Abbildung 87: E_{Reg} in Abhängigkeit der Packungshöhe für Carbonat/Pz	128
Abbildung 88: E_{Reg} in Abhängigkeit der Packungshöhe für Carbonat/Amin	129
Abbildung 89: Desorptionsgeschwindigkeit im Beladungsintervall	132
Abbildung 90: Relative Austauschfläche und L/G Verhältnis in Abhängigkeit von T_{Des}	133
Abbildung 91: Relative Desorberhöhe in Abhängigkeit der Desorbtemperatur	134
Abbildung 92: Zusammenfassung Desorberhöhe und Energiebedarf ($h_{Pack,Abs} = 25 \text{ m}$)	135

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Messbereiche des FTIR-Analysators	36
Tabelle 2: Parameter Reaktionsraum flüssigkeitsseitig	47
Tabelle 3: Viskositäten verschiedener Lösungen	47
Tabelle 4: Fallfilmeigenschaften (30 °C)	49
Tabelle 5: Parameter Reaktionsraum gasseitig	49
Tabelle 6: Viskositäten der benutzten Gase	50
Tabelle 7: Gasphaseneigenschaften	51
Tabelle 8: Diffusionskoeffizienten von CO ₂ in verschiedenen Trägergasen	51
Tabelle 9: Stoffübergangskoeffizienten von Wasser	53
Tabelle 10: Eingesetzte azyklische Amine	55
Tabelle 11: Eingesetzte zyklische Amine	56
Tabelle 12: Vergleich von Massentransferraten einzelner Reaktionen (30 °C)	69
Tabelle 13: Geschwindigkeitskonstanten	71
Tabelle 14: Aktivierungsenergien	73
Tabelle 15: Vergleich von Gleichgewichtsbeladungen mit der Literatur	83
Tabelle 16: Aminadditivauswahl	84
Tabelle 17: Standardbildungsenthalpien für die Reaktion K ₂ CO ₃ mit CO ₂	85
Tabelle 18: Übertragung des Absorptionssystems auf die Desorption	95
Tabelle 19: Kraftwerkparameter Referenzkraftwerk NRW	107
Tabelle 20: Konstante Parameter zur Prozessdarstellung	108
Tabelle 21: Prozessparameter für Abbildung 83 bis Abbildung 86	127
Tabelle 22: Zusammenfassung der Energiebedarfe verschiedener Waschmittel	130
Tabelle 23: Aminstoffmengeneinsparung	130

Publikationsliste

Behr, P.; Beßeler, M.; Maun, A.; Heischkamp, E.; Görner, K.

Pilotanlage zur CO₂-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen als Nachrüstvariante. In *Kraftwerkstechnik: Sichere und nachhaltige Energieversorgung*; Beckmann, M., Hurtado, A., Eds.; TK: Neuruppin, **2009**; pp 227–236.

Behr, P.; Maun, A.; Oeljeklaus, G.; Görner, K.

A contribution to optimize CO₂ capture from flue gas. *9th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers 2011*.

Behr, P.; Maun, A.; Oeljeklaus, G.; Görner, K.

Kinetic study on promoted potassium carbonate solutions for CO₂ capture from flue gas. *Energy Procedia 2011*, 3 (4), 85–92.

Behr, P.; Maun, A.; Tunnat, A.; Görner, K.

Umfassende Untersuchungen von wässrigen Carbonatlösungen zur Beurteilung und Auslegung von PCC-Anlagen in Kraftwerken. In *Kraftwerkstechnik: Sichere und nachhaltige Energieversorgung*; Beckmann, M., Hurtado, A., Eds. 4; TK-Verl.: Neuruppin, **2012**; pp 411–422.

Behr, P., Maun, A., Heischkamp, E., Tunnat, A., Goldschmidt, R., Erich, E., Oeljeklaus, G., Görner, K.

Chemische Absorptions-Verfahren zur CO₂-Abtrennung aus Rauchgasen. *Abschlussbericht*. Essen, Technische Informationsbibliothek u. Universitätsbibliothek Hannover, **2012**.

Behr, P.; Tunnat, A.; Maun, A.; Görner, K.

Detailed studies on the absorption kinetics of CO₂ in aqueous solutions for small superficial liquid loading. *Energy Procedia 2013*, 5 (37), 247–256.

Behr, P.; Maun, A.; Tunnat, A.; Görner, K.

Optimization of CO₂ capture from flue gas with promoted carbonate solutions. *Energy Procedia 2013*, 5 (37), 1554–1565.

Lebenslauf

Der vollständige Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Persönliche Angaben:

Name: Dipl.-Chem.Ing. André Maun

Geburtsdatum: 03. Februar 1984

Kontakt: andre_maun@web.de

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel:

„Optimierung von Verfahren zur Kohlenstoffdioxid-Absorption aus Kraftwerksrauchgasen
mithilfe alkalischer Carbonatlösungen“

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe,
und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Mülheim an der Ruhr, im April 2013

A. Maun

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Beschäftigung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik und Anlagentechnik der Universität Duisburg-Essen. Die Arbeit wurde in Kooperation mit dem Lehrstuhl für Technische Chemie II erstellt.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Ulbricht für die Betreuung und Unterstützung der Arbeit sowie für seine stetige Bereitschaft zu aufschlussreichen Fachdiskussionen und sein Interesse an der Thematik.

Ebenso gilt mein Dank Herrn Prof. Görner, der mir die Bearbeitung dieses Themas ermöglicht hat sowie mir die Chance gab, Forschungsergebnisse auf nationalen und internationalen Fachkonferenzen zu diskutieren. Gleichmaßen bedanke ich mich für die Forschungsfreiheit und Unterstützung sowie für die Übernahme des Koreferats.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Dr. Behr für die wertvollen Anregungen und Diskussionen, welche das Gelingen dieser Arbeit gefördert haben.

Bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Umweltverfahrenstechnik und Anlagentechnik möchte ich mich für die angenehme Zusammenarbeit sowie für die sehr kollegiale Atmosphäre besonders bedanken.

