

Mathematische Modellierung des MDEA-Absorptionsprozesses

Von der Fakultät für Maschinenwesen
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Ralf Giesen
aus
Wuppertal

Berichter: Universitätsprofessor Dr.-Ing. Klaus Lucas
 Universitätsprofessor Dr.-Ing. Norbert Mollekopf
Tag der mündlichen Prüfung: 5.11.2004

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen und am Fachgebiet Thermodynamik der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg.

Herrn Professor Dr.-Ing. Klaus Lucas, der mir als Institutsleiter großzügig wissenschaftliche Betätigungsfreiheit und Unterstützung gewährte, gilt mein besonderer Dank.

Für die freundliche Übernahme der Aufgabe des zweiten Berichters danke ich Herrn Professor Dr.-Ing. Norbert Mollekopf, Leiter des Lehrstuhls für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik am Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der Technischen Universität Dresden.

Den Mitarbeitern des Fachgebiets Thermodynamik der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg und des Lehrstuhls für Technische Thermodynamik der RWTH Aachen, insbesondere Herrn Priv.-Doz. Dr.-Ing. Michael Luckas, danke ich für ihre Anregungen und Diskussionen. Mein Dank gilt auch den studentischen Hilfskräften sowie Studien- und Diplomarbeitern, die mich tatkräftig unterstützten, insbesondere den Herren Peter Mouratidis, Bernd Oberschachtsiek, Martin Duda, Jörg Ostwald und Frédéric Buttler.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Aachen, 17.11.2004

Ralf Giesen

Es zeichnet einen gebildeten Geist aus, sich mit jenem Grad an Genauigkeit zufrieden zu geben, den die Natur der Dinge zulässt, und nicht dort Exaktheit zu suchen, wo nur Annäherung möglich ist.

(Aristoteles, 384 v. Chr. - 322 v. Chr.)

Science may be described as the art of systematic oversimplification.

(Karl Popper, 28.7.1902 - 17.9.1994)

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen.....	VI
1 Einleitung/ Summary.....	1
2 Verschiedene Ebenen der Prozessmodellierung – eine Übersicht.....	5
2.1 Das Gleichgewichtsstufenmodell.....	5
2.2 Das korrigierte Gleichgewichtsstufenmodell	11
2.3 Nichtgleichgewichtsstufenmodelle	17
2.3.1 Das Stoffdurchgangsmodell	18
2.3.2 Das Stoffübergangsmodell	21
2.3.3 Die hochaufgelöste Modellierung mit differentiellen Bilanzen	26
3 Die Absorption saurer Gase mit Alkanolamin-Wäschen	32
3.1 Absorptions- und Verdunstungsprozesse.....	32
3.2 Die Absorption saurer Gase aus Brenn- und Synthesegasen	35
3.3 Die Alkanolamin-Wäsche	36
3.3.1 Übersicht	36
3.3.2 Die Chemie der Alkanolaminwäschen	37
3.3.3 Industrielle Alkanolaminwäschen	41
4 Mathematische Modellierung	46
4.1 Phasen- und Reaktionsgleichgewichte	47
4.1.1 Gibbs'sche Phasenregel und Duhem-Theorem	49
4.1.2 Methoden zur Auswertung von Phasen- und Reaktionsgleichgewichten	50
4.1.3 Chemische Potenziale und Phasengleichgewichte.....	53
4.1.4 Das Phasen- und Reaktionsgleichgewicht der Alkanolamin-Wäsche mit MDEA	58
4.1.5 Die Berechnung der Fugazitätskoeffizienten.....	61
4.1.6 Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten.....	62
4.1.7 Die Berechnung der Enthalpien.....	64
4.2 Gehemmte Ausgleichsprozesse.....	66
4.2.1 Stofftransport	67
4.2.1.1 Diffusion in Multikomponentensystemen.....	67
4.2.1.2 Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten.....	72
4.2.1.3 Die Bestimmung der Stoffübergangsparameter	76

4.2.1.4 Stoffübergang in Multikomponentensystemen	87
4.2.2 Wärmetransport	91
4.2.3 Chemische Reaktion	92
4.2.4 Zusammenwirken der Ausgleichsprozesse.....	96
4.2.4.1 Hemmungseffekte beim korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell...	97
4.2.4.2 Hemmungseffekte beim Stoffdurchgangsmodell.....	97
4.2.4.3 Hemmungseffekte beim Stoffübergangsmodell.....	98
4.2.4.4 Hemmungseffekte bei der hochaufgelösten Modellierung mit differentiellen Bilanzen	103
4.3 Gleichungssysteme verschiedener Detaillierungsgrade	110
4.3.1 Das korrigierte Gleichgewichtsstufenmodell	111
4.3.2 Das Stoffdurchgangsmodell.....	118
4.3.3 Das Stoffübergangsmodell	121
4.3.4 Numerisch-algorithmische Realisation des korrigierten Gleichgewichts-, Stoffdurchgangs- und Stoffübergangsmodells.....	126
4.3.5 Das hochaufgelöste Filmmodell mit differentieller Modellierung.....	128
5 Modellvalidierung und Analyse von MDEA-Wäschen	131
5.1 Berechnung eines Gasbefeuchters.....	131
5.2 Berechnung verschiedener Lastfälle von MDEA-Wäschern und Variations- rechnung.....	135
5.2.1 Datensätze für die Simulation	135
5.2.2 Simulationsergebnisse für den MDEA-Absorber des Dome North Caroline Plant	138
5.2.3 Simulationsergebnisse für einen MDEA-Laborabsorber.....	154
5.2.4 Simulationsergebnisse für die Technikumsanlage des IUTA	157
5.2.5 Effekte der Erweiterung des korrigierten Gleichgewichtsmodells.....	162
5.2.6 Betrachtungen zum hochaufgelösten Filmmodell.....	166
5.2.7 Einfluss der Diskretisierung.....	167
5.2.8 Variationsrechnungen	170
5.2.8.1 Variation der CO ₂ -Reaktionskinetik	170
5.2.8.2 Variation der Stofftransportkinetik.....	173
5.3 Beurteilung der verschiedenen Modellebenen	180
5.4 Folgerungen für das Design von Alkanolamin-Wäschern	182
6 Zusammenfassung.....	184

Anhang.....	186
A Das NTU-HTU-Konzept.....	186
B Stoffdaten.....	187
B.1 Thermodynamische Reinstoffgrößen.....	187
B.2 Thermodynamische Gemischgrößen	192
B.3 Transporteigenschaften	194
B.3.1 Viskosität der Flüssigkeit	194
B.3.2 Viskosität des Gases	195
B.3.3 Diffusion.....	200
B.3.4 Oberflächenspannung.....	204
B.3.5 Wärmeleitfähigkeit des Gases.....	205
B.3.6 Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeit	208
C Apparatedaten von Kolonnen.....	208
C.1 Füllkörperdaten und Korrelationsparameter	208
C.2 Geometrische Größen in Bodenkolonnen	210
D Reaktionsgeschwindigkeit.....	212
E Befeuchter/ Kühlturm	213
F Prozessdatensätze.....	215
F.1 Dome North Caroline Plant	215
F.2 Geometrische Größen in Bodenkolonnen.....	216
F.3 Technikumsanlage des IUTA	221
G Simulationsergebnisse	222
G.1 Ergebnisse für das Dome North Caroline Plant.....	222
G.2 Ergebnisse für die Laborkolonne von Schubert	232
G.3 Weitere Untersuchung zum hochaufgelösten Filmmodell	236
 Literatur.....	 237

Formelzeichen

Lateinische Buchstaben

Größe	Einheit	Bedeutung
a	–	Größe der Phasengrenzfläche pro aktiver Kolonnenquerschnittsfläche
a	$\text{m}^3 \cdot \text{mol/J}$	Energieparameter der Peng-Robinson-Zustandsgleichung
a_{ges}	m^{-1}	volumenspezifische Gesamtoberfläche einer Packung
a_{w}	m^{-1}	volumenspezifische benetzte Packungsoberfläche
A	m^2	Phasengrenzfläche
A_{akt}	m^2	aktive Querschnittsfläche eines Bodens
A_i	–	Reaktand
A_j	m^2	Phasengrenzfläche eines Bilanzelementes
B	–	Base
a_i	–	Aktivität
a_i	Å	Ionengrößenparameter
$a_{k,i}$	–	Anzahl der Atomgruppen der Sorte k im Molekül i
b	m^3	Co-Volumen der Peng-Robinson-Gleichung
c	mol/l	Gesamtkonzentration, Molendichte
c_i	mol/l	Konzentration des Stoffes i
c_p	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	molare isobare Wärmekapazität
d_i	m^{-1}	Triebkraft des Stofftransports
d_1	m	Sieblochdurchmesser
d_{N}	m	Nenndurchmesser eines Kolonnenfüllkörpers
D	m^2/s	Fick'scher Diffusionskoeffizient
D_{ik}	m^2/s	Maxwell-Stefan'scher Diffusionskoeffizient
$\mathfrak{D}_i$	m^2/s	effektiver Diffusionskoeffizient
e	C	Elementarladung ($1,6022 \cdot 10^{-19}$ C)
E_i	–	Beschleunigungsfaktor für den Stoffübergang der Komponente i
f_i	Pa	Fugazität der Komponente i
F	C/mol	Faraday-Konstante (96485 C/mol)
F	–	Flächenanteil der Siebbodenlöcher angesamter aktiver Querschnittsfläche
Fr	–	Froudezahl
g	m/s^2	Standardbeschleunigung des freien Falls ($9,81 \text{ m/s}^2$)
g^{E}	J/mol	freie molare Exzessenthalpie
G	J	freie Enthalpie
$\dot{G}$	mol/s	Stoffmengenstrom eines Gases oder Dampfes
h	J/mol	molare Enthalpie

h	m	Höhe
h_L	m	Holdup-Höhe auf einem Kolonnenboden
h_W	m	Wehrhöhe
H	Pa	Henry-Konstante
Ha	–	Hatta-Zahl
$HETP$	–	Packungshöhenäquivalent für eine Gleichgewichtsstufe
HTU	–	Höhe einer Übertragungseinheit in einer Packungskolonne
I	–	Anzahl der inerten Komponenten
I	–	Ionenstärke (molalitätsbezogen)
I_x	–	Ionenstärke (stoffmengenanteilsbezogen)
$\dot{I}$	mol/s	Stoffmengenstrom, der über die Phasengrenze übertragen wird
j, j^*	–	Nummerierung einer Gleichgewichtsstufe oder einer Bilanzelementes
j	mol/(s·m ²)	Stoffmengenfluss bzw. Stoffstromdichte
$\dot{J}_i$	mol/s	diffusiver Stoffstrom
k	J/K	Boltzmann-Konstante ($1,3807 \cdot 10^{-23}$ J/K)
k_r	variabel	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante einer Reaktion r
K	–	Gesamtanzahl der Komponenten
K_r	–	Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion r , K -Wert
$\dot{L}$	mol/s	Stoffmengenstrom einer Flüssigkeit
Le	–	Lewis-Zahl
m_i	–	dimensionslose Molalität
$m^\square$	mol/kg	Bezugsmolalität
M	kg/mol	Molmasse
$\dot{n}$	mol/s	Stoffmengenstrom
n	mol	Stoffmenge
n		Anzahl der Bilanzelemente, in die eine Kolonne aufgeteilt ist
n_B		Anzahl der Böden in einer Kolonne
N_A	mol ⁻¹	Avogadro-Konstante ($6,022 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹)
NTU	–	Anzahl an Übertragungseinheiten, die eine Packungskolonne darstellen
p	Pa	Druck
p_{oi}^s	Pa	Reinstoffdampfdruck der Komponente i
P	–	Anzahl der Phasen
Q	J	Wärme
$\dot{Q}$	W	Wärmestrom
r	mol/(s·m ³)	Reaktionsgeschwindigkeit
r	m	Ionenradius
R	–	Anzahl der chemischen Reaktionen
R	J/(mol·K)	Allgemeine Gaskonstante ($8,3144$ J/(mol·K))

R_i	mol/(s·m ³)	Stoffänderungsgeschwindigkeit
S	J/K	Entropie
Sc	–	Schmidtzahl
Sh	–	Sherwoodzahl
T	K	thermodynamische Temperatur
u	m/s	Geschwindigkeit, Leerrohrgeschwindigkeit
u_i	m/s	Strömungsgeschwindigkeit einer Spezies i
u_{eff}	m/s	effektive Strömungsgeschwindigkeit in einer Packung
U	J	innere Energie
v	m ³ /mol	molares Volumen
v_b	cm ³ /mol	molares Normalsiedevolumen
v_D	–	dimensionsloses Diffusionsvolumen
V	m ³	Volumen
V_R	m ³	Reaktionsvolumen, Holdup
$\tilde{w}_i$	–	Massenanteil ohne Einbeziehung ionaler Spezies
We	–	Weberzahl
x_i	–	Stoffmengenanteil in der Flüssigkeit
$\tilde{x}_i$	–	Stoffmengenanteil in der Flüssigkeit ohne Einbeziehung ionaler Spezies
y_i	–	Stoffmengenanteil im Gas
Y	–	Stoffmengenbeladung des Gases
z	–	Realgasfaktor
z	m	Ortskoordinate in der Transportwiderstandszone
z_i	–	Ladungszahl
z_L	m	Fließweg der Flüssigkeit über einen Boden

Griechische Buchstaben

Größe	Einheit	Bedeutung
α	J/(s·m ² ·K)	Wärmeübergangskoeffizient
α^{ges}	J/(s·m ² ·K)	Wärmedurchgangskoeffizient
α_e	–	relative Schaumdichte
β_i	m/s	Stoffübergangskoeffizient des Stoffes i
β_i'	mol/(s·m ²)	Stoffübergangskoeffizient des Stoffes i
β_i''	mol/(bar·s·m ²)	Stoffübergangskoeffizient des Stoffes i
$\beta_{i,j}$		Wechselwirkungsparameter
β_i^o	m/s	Stoffdurchgangskoeffizient des Stoffes i
γ_i	–	Aktivitätskoeffizient des Stoffes i
Γ_{ij}	–	thermodynamischer Faktor
δ	m	Dicke der Transportwiderstandszone

δ_{ij}	–	Kronecker-Symbol (nimmt für $i = j$ den Wert 1, sonst den Wert 0 an)
δ_{ij}	–	Wechselwirkungsparameter
$\Delta_R \mu$	J/mol	freie Reaktionsenthalpie
ε	–	Lückengrad
ε_0	C/(V m)	Elektrische Feldkonstante $8,854188 \cdot 10^{-12}$ C/(V m)
ε_i	–	Dielektrizitätszahl
ζ	–	Widerstandsbeiwert
η	mPa s	dynamische Viskosität
η^M	–	Bodenwirkungsgrad/Bodenaustauschgrad nach Murphee
ϑ	°C	Temperatur
λ	W/(m K)	Wärmeleitfähigkeit
Λ_i^∞	m ² /(Ω mol)	Grenzäquivalentleitfähigkeit der ionalen Spezies i
μ	J/mol	chemisches Potenzial
ρ	kg/m ³	Dichte
σ	N/m	Oberflächenspannung
ν_i	–	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i
ξ	mol/s	Reaktionslaufzahl
Ξ	–	„Hiflux“-Faktor
φ	–	relative Feuchte
φ	–	Volumenanteil der flüssigen Phase, relativer Holdup
φ_i	Pa	Fugazitätskoeffizient
ϕ	V	elektrisches Potenzial
τ_{ij}		Wechselwirkungsparameter
τ_{ijk}		Wechselwirkungsparameter
ω	–	azentrischer Faktor
ω	°	Kontaktwinkel

Suffices:

Suffix Bedeutung

B	Kernphase
E	Exzessgröße
g	Gas, Dampf
I	Phasengrenze
I'	modellhaft verschobene Phasengrenze
l	Flüssigkeit
og	„overall gas“
ol	„overall liquid“
p	Isobar

p	Phasenzugehörigkeit
ref	Referenzzustand
s	Sättigungszustand
(aq)	in Wasser gelöst
(0)	Anfangszustand
0	Standardzustand
$\square$	hypothetischer Bezugszustand der ideal verdünnten einmolalen Lösung
$+$	positive Partialladung
$-$	negative Partialladung
∞	unendlich verdünnte Lösung
$*$	hypothetischer Bezugszustand im Modell ideal verdünnte Lösung

Indices:**Index Bedeutung**

a	anionisch
A	Austritt
c	kationisch
c	(pseudo)kritisch
dy	dynamisch
DH	Debye-Hückel
E	Eintritt
F	am Flutpunkt
G	trockenes Gas
i	Index einer Komponente
j	Index eines Bilanzelementes oder einer Stufe
j^*	Index eines Bilanzelementes
K	Konvektion
LM	Lösungsmittel
M	Migration
r	Index einer Reaktion
r	reduziert
s	am Staupunkt
st	statisch
T	Wärmetransport
Z	Zwitterion
0	Reinstoff
α	Phase α
β	Phase β

‡	Übergangszustand
→	Hinreaktion
←	Rückreaktion

1 Einleitung

Absorptionsprozesse werden in der Verfahrenstechnik häufig zur selektiven Abtrennung einer oder mehrerer Gaskomponenten aus Gasgemischen verwendet. Gegenüber der Adsorption, bei der die Abtrennung der Gase an Feststoffoberflächen erfolgt, hat die Absorption einen großen Vorteil: Beide Phasen – der Gasstrom und die Waschmittellösung – werden im Gegenstrom zueinander geführt. Somit kann das beladene Waschmittel direkt aus dem Absorptionsprozess einer Reinigung durch Desorption zugeführt werden und steht danach aufbereitet wiederum zur Absorption zur Verfügung. Daher sind absorptive Gaswäschen in der Industrie weit verbreitet.

Der Absorption liegt der Effekt zu Grunde, dass sich Gase in Flüssigkeiten lösen. Unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen den Gasen und dem Lösungsmittel führen zu einer unterschiedlichen Löslichkeit verschiedener Gaskomponenten und damit zu einer Selektivität des Lösungsmittels. So lösen sich beispielsweise polare Gase meist besonders gut in polaren Lösungsmitteln, während unpolare Gase darin nur schlecht löslich sind. In einigen Absorptionsprozessen werden Lösungsmittel verwendet, in denen Komponenten enthalten sind, die mit einigen der Gaskomponenten chemisch reagieren können. Derartige Prozesse werden unter dem Begriff „chemische Absorption“ zusammengefasst. Da die reaktiven gelösten Gaskomponenten im Waschmittel partiell zu Folgeprodukten umgewandelt werden, wird die Aufnahmekapazität des Lösungsmittels für diese Gaskomponenten erhöht. Daher weisen chemische Absorptionsprozesse in der Regel eine besonders hohe Selektivität auf und werden in zahlreichen Gasreinigungsprozessen eingesetzt.

Wässrige Alkanolamin-Lösungen eignen sich zur selektiven Absorption saurer Gaskomponenten wie Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid. Sie werden daher insbesondere bei der Reinigung verunreinigter Brenn- und Synthesegase eingesetzt. Haupteinsatzgebiet ist dabei die Reinigung von Erdgas. N-Methyldiethanolamin (MDEA) ist ein Alkanolamin, das besonders geeignet ist, Schwefelwasserstoff selektiv aus Gasströmen zu entfernen, wobei aufgrund einer reaktionskinetischen Hemmung Kohlendioxid weitgehend im Gasstrom verbleibt. Eine derartige selektive Entfernung des hochgiftigen Schwefelwasserstoffs ist in vielen industriellen Anwendung erwünscht, sodass die MDEA-Wäsche ein überaus weit verbreitetes und häufig angewendetes Absorptionsverfahren ist.

Zur Planung und Optimierung von Prozessen ist es sinnvoll, ein mathematisches Simulationsmodell des Prozesses einzusetzen. Ein solches Simulationsmodell gibt beispielsweise Aufschluss darüber, wie eine Anlage zu planen ist, wie eine bestehende Anlage auf veränderte Randbedingungen reagiert oder deren Betrieb zu optimieren ist. In den meisten Gaswäschen treten Lastwechsel relativ selten auf und können für Zwecke der Planung und Optimierung als stationäre Fließprozesse aufgefasst werden. Somit sind für die oben angegebenen Aufgabenstellungen stationäre Simulationsmodelle einsetzbar. Wohlbekannt und etabliert sind Simulationsmodelle, die auf dem

Gleichgewichtsstufenkonzept basieren. Diese Modelle können jedoch nur sinnvoll auf Prozesse angewendet werden, deren Zustandsgrößen nicht zu stark vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt liegen. Für Prozesse hingegen, in denen der Weg hin zum thermodynamischen Gleichgewicht durch verschiedene Hemmungseffekte, die sich möglicherweise noch gegenseitig beeinflussen, blockiert wird, scheitert das Gleichgewichtsstufenkonzept. Zu diesen Prozessen gehört auch die Sauergaswäsche mit wässrigen MDEA-Lösungen, die in dieser Arbeit als Beispielprozess ausgewählt wurde.

Aufgrund der in den letzten Jahren rapide angestiegenen Leistungsfähigkeit von Computern ist es nun möglich, auch komplexere Modelle zur Prozessmodellierung heranzuziehen. Hierzu bieten sich verschiedene über das Gleichgewichtsstufenmodell hinausgehende Modelle mit unterschiedlichen Detaillierungsgraden an. Je detaillierter diese Modelle sind, desto länger wird im Allgemeinen die Berechnung dauern und desto geringer ist die Konvergenzsicherheit der Modelle. Daher ist es die Suche nach einem Modell, das einen Prozess möglichst genau beschreibt, dabei aber möglichst einfach ist, von großer Bedeutung. Bei der Modellierung besitzen die verwendeten Stoffwerte und Korrelationen (z. B. für Transportgrößen oder die Reaktionskinetik) einen großen Einfluss auf das Rechenergebnis. Um verschiedene Modelle sinnvoll miteinander vergleichen zu können, ist daher die Nutzung exakt gleicher Stoffdaten und Korrelationen in allen untersuchten Modellebenen erforderlich.

In dieser Arbeit werden daher verschiedene Modellebenen unterschiedlicher Detaillierung zur Sauergaswäsche mit MDEA dargestellt und zur Simulation von Kolonnen angewendet, zu denen hinreichend vollständige experimentelle Datensätze vorliegen. Die experimentellen Daten dienen dabei der Validierung der unterschiedlichen Modellebenen.

Summary

In chemical engineering, absorption processes are used in many cases for the purpose of selective separation of one or more gas components from a multicomponent gas stream. Compared to adsorption, which uses large solid surfaces, absorption has one main advantage: i.e. a countercurrent flow of both gas stream and scrubbing liquid can be obtained easily. Thus the gas loaded liquid leaving the absorption column can directly be recycled in a desorber and used for absorption again in a continuous process. For this reason absorption processes are very widespread in industry.

Absorption uses the effect that gases are soluble in liquids. Different interactions between the soluble gases and solvent components lead to different solubilities and selectivities. E.g. polar gases dissolve very well in polar solvents but non-polar gases do not. Some scrubbing liquids contain agents, which react chemically with one or more of the dissolved gas components. A process using these kinds of agents is called "chemical absorption". Because dissolved gases are partially transformed to reaction products the capacity of the solvent for these reacting components is increased significantly. Thus in chemical absorption processes, typically a high selectivity is observed. So chemical absorptions are used frequently for many kinds of industrial purposes. Aqueous alkanolamine solutions are well suited for the selective absorption of sour gases like hydrogen sulfide and carbon dioxide. Alkanolamines are mainly used to clean fuel gas or synthesis gas. The most important field for the application of alkanolamines is the purification of natural gas. In case of using the alkanolamine of type N-methyldiethanolamine (MDEA) the absorption of carbon dioxide is strongly hindered owing to a slow chemical reaction. So, MDEA is an alkanolamine especially suited for the selective removal of hydrogen sulfide from gases where the co-absorption of carbon dioxide is not economical. This is a constraint for many industrial applications.

To project and optimise a chemical process effectively, the use of a mathematical simulation model is a reasonable tool. Such a simulation model helps in building a plant, revamping an existing one or calculating how an existing plant should be operated if process constraints have to be changed. In most absorption processes fast changes in composition or gas flow are quite rare. Hence for the reason of planning or optimization of absorption plants stationary process models are adequate. Equilibrium models are well known and often used in process simulation. But the use of equilibrium models is only sensible for processes, where the state variables do not differ much compared to those in case of the thermodynamic equilibrium. On the other hand for processes, where strong kinetic effects hinder the system's way to equilibrium, the classic equilibrium model fails. A special kind of these processes is the sour gas absorption with aqueous MDEA solutions, which is the example process used in this work.

Because of the fast development of computer performance in the last years, the application of highly complex models is now possible. For the purpose of process simulation of a reactive separation process, the use of models with different degrees of complexity can be adequate. Usually, complex models will take more time for computing and have more difficulties in achieving the convergence. Thus the quest for a simple model, which gives good prediction, is extremely important. All the included correlations for the properties of the occurring fluids, apparatus and kinetic effects show a significant influence on the simulation results. For a proper comparison of different process models the use of exact identical correlations and properties of substances are essential.

In this work, different complex process models for sour gas absorption with MDEA solutions are shown and used for simulation of plants, for which complete sets of experimental data are available. For the purpose of validation the simulation results with experimental data have to be compared.

2 Verschiedene Ebenen der Prozessmodellierung – eine Übersicht

2.1 Das Gleichgewichtsstufenmodell

Zur rechnergestützten Simulation von thermischen Trennverfahren ist die Prozessmodellierung auf der Basis der Gleichgewichtsstufe – im Folgenden auch Gleichgewichtsstufenmodell genannt – etabliert [1, 2]. Dieses Gleichgewichtsstufenmodell kann gleichermaßen zur Beschreibung von Gleichstromapparaten wie auch von Gegenstromapparaten herangezogen werden. Es charakterisiert die Trennwirkung eines thermischen Trennapparates durch die Anzahl der ihn beschreibenden Gleichgewichtsstufen. Diese Anzahl an Gleichgewichtsstufen (oft theoretische Stufen genannt) ist aber keine reine Apparategröße, sondern sie hängt insbesondere vom Stoffsystem, vom thermodynamischen Zustand und den Stoffströmen im Apparat ab.

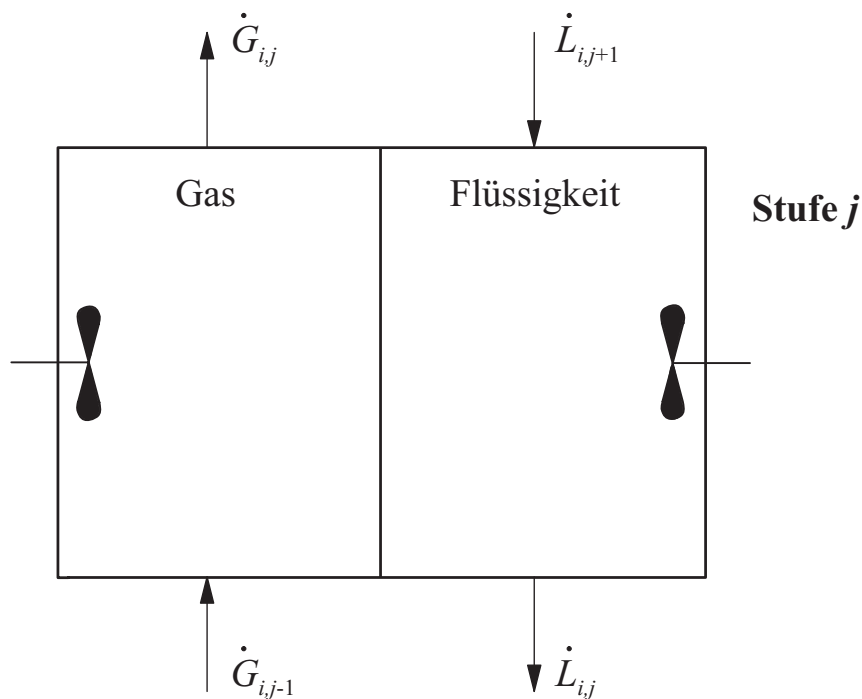


Bild 2.1: Skizze einer Gleichgewichtsstufe

Eine Gleichgewichtsstufe für einen Trennapparat, der zwei Phasen enthält, ist in Bild 2.1 skizziert. Die Stufe ist dadurch gekennzeichnet, dass sich die Stoffströme, welche die Stufe verlassen, im thermodynamischen Gleichgewicht zueinander befinden. Dies bedeutet für einen Absorber zum einen, dass das Gas, welches die Stufe verlässt, die gleiche Temperatur und den gleichen Druck besitzt wie die austretende Flüssigkeit. Darüber hinaus sind die chemischen Potenziale der in beiden

Phasen vorkommenden Komponenten gleich und, falls chemische Reaktionen stattfinden, erreichen diese das Reaktionsgleichgewicht. Mathematisch lässt sich der Phasengleichgewichtszustand für jede Stufe⁽¹⁾ j formulieren mit (vgl. z. B. [3]):

$$\begin{aligned} T_j^g &= T_j^l \\ p_j^g &= p_j^l \\ \mu_{i,j}^g &= \mu_{i,j}^l \text{ für alle Komponenten } i, \text{ die in beiden Phasen vorliegen.} \end{aligned} \quad (2.1)$$

Zum Modell der Gleichgewichtsstufe gehört, dass die innerhalb der Stufe vorliegenden Phasen ideal durchmischt sind und damit dem Phasenbegriff im strengen thermodynamischen Sinn entsprechen. Kennt man die in eine Stufe eintretenden Stoffströme sowie deren Zusammensetzung und Temperatur, so ist es im thermodynamischen Gleichgewicht nach dem Duhem-Theorem (vgl. Kapitel 4.1.1) möglich, bei gegebenem Druck die austretenden Stoffströme und deren Zustand aus Bilanzen um die Stufen zu berechnen. Liegen in der betrachteten Stufe j K Komponenten vor, so sind die eintretenden Ströme $\dot{L}_{i,j+1}$ und $\dot{G}_{i,j-1}$ mit $1 \leq i \leq K$ sowie deren Temperaturen T_{j+1}^l und T_{j-1}^g festzulegen. Zu berechnen sind damit die austretenden Stoffströme $\dot{L}_{i,j}$ und $\dot{G}_{i,j}$ mit $1 \leq i \leq K$ sowie die Austrittstemperatur $T_j^g = T_j^l$. Insgesamt sind dies $2K+1$ Unbekannte. Diese können anhand von $2K+1$ Gleichungen bestimmt werden, die bei einem System, welches chemisch nicht reagiert und in dem keine kernphysikalischen Prozesse ablaufen, folgendermaßen zu formulieren sind:

- K Stoffbilanzen:

$$\dot{G}_{i,j-1} + \dot{L}_{i,j+1} - \dot{G}_{i,j} - \dot{L}_{i,j} = 0 \quad (2.2)$$

- K Phasengleichgewichtsbeziehungen:

$$\mu_{i,j}^g(\{y_{i,j}\}, T_j, p_j) = \mu_{i,j}^l(\{x_{i,j}\}, T_j, p_j) \quad (2.3)$$

- 1 Energiebilanz für die adiabate Stufe:

$$\sum_{i=1}^K \dot{L}_{i,j+1} h_{i,j+1}^l + \sum_{i=1}^K \dot{G}_{i,j-1} h_{i,j-1}^g - \sum_{i=1}^K \dot{L}_{i,j} h_{i,j}^l - \sum_{i=1}^K \dot{G}_{i,j} h_{i,j}^g = 0 \quad (2.4)$$

Bei Prozessen, in denen chemische Reaktionen in einer Phase auftreten, die schnell genug sind, das Reaktionsgleichgewicht in der im technischen Apparat zur Verfügung stehenden Verweildauer zu erreichen, ist das Gleichungssystem komplexer, da nun ein kombiniertes Phasen- und Reaktionsgleichgewichtssystem vorliegt. Hierbei sind zusätzlich zu den oben aufgeführten

⁽¹⁾ Für den Begriff *Stufe* existieren verschiedene Bedeutungen. Oftmals wird er als Synonym für ein *Bilanzelement* benutzt. Dies wurde in dieser Arbeit vermieden. Im folgenden wird der Begriff *Stufe* ausschließlich für eine *Gleichgewichtsstufe*, bei der sich die austretenden Ströme sich im Gleichgewicht befinden, benutzt (auch *theoretische Stufe* genannt). Oftmals werden auch für Bodenkolonnen die Begriffe *Böden* und *Stufen* vermischt. Auch zwischen diesen Begriffen wird im folgenden streng unterschieden.

Gleichungen für das Phasengleichgewicht (2.3) zusätzliche Gleichgewichtsbeziehungen einzubeziehen, die das Reaktionsgleichgewicht beschreiben. Die Anzahl der Unbekannten $(2K+1)$ im Gleichungssystem ändert sich dabei nicht, denn nach wie vor sind die austretenden Stoffmengenströme aller Komponenten in beiden beteiligten Phasen und außerdem die Temperatur unbekannt. Da aufgrund der Reaktion einige Stoffe (Edukte) abreagieren und andere (Produkte) entstehen, gelten die Stoffbilanzen gemäß (2.2) nicht und sind durch geeignete Ersatzbeziehungen zu ersetzen. Für den Ablauf von R linear unabhängigen Reaktionen kann das Schema

$$\sum_{i=1}^{n_r} (\nu_{i,r} A_i) = 0; \quad 1 \leq r \leq R, \quad (2.5)$$

aufgestellt werden, wobei A_i der Reaktand i und $\nu_{i,r}^{(2)}$ dessen stöchiometrischer Koeffizient innerhalb der Reaktion r ist. Für dieses reagierende System gilt das Massenwirkungsgesetz, dass für kondensierte Phasen folgende Form annimmt:

$$K_r = \prod_{i=1}^{n_r} a_i^{\text{ref} \nu_{i,r}}; \quad 1 \leq r \leq R. \quad (2.6)$$

Hierbei ist a_i^{ref} die Aktivität der Komponente i unter Verwendung eines bestimmten Stoffmodells (*ref*). Die Aktivität ist eine Funktion der Temperatur und der Phasenzusammensetzung. Die Gleichgewichtskonstante K_r kann aus tabellierten Standarddaten berechnet werden und hängt ebenfalls vom gewählten Stoffmodell ab. Die Zusammensetzung der Phasen an der Phasengrenze entspricht bei rein konvektivem Stofftransport in ideal durchmischten Systemen der Zusammensetzung der Stoffströme am Austritt der Gleichgewichtsstufe. Die Stoffbilanzen (2.2) des nicht reaktiven Systems gelten innerhalb des reaktiven Systems ausschließlich für inerte Komponenten (Anzahl: I). Da neben diesen I Stoffbilanzen R linear unabhängige Reaktionsgleichgewichte gemäß (2.6) vorliegen, sind $K-I-R$ weitere Bilanzen aufzustellen. Wenn für jede Reaktion eine Reaktionslaufzahl ξ_r

$$\xi_r = \frac{\dot{L}_{i,j} - \dot{L}_{i,j+1}}{\nu_{i,r}} \quad \forall i \mid \nu_{i,r} \neq 0 \quad (2.7)$$

eingeführt wird, können diese Bilanzen als Funktionen der Reaktionslaufzahlen dargestellt werden:

⁽²⁾ Hierbei sind die Beträge der stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte negativ und die der Produkte positiv zu wählen.

$$\dot{G}_{i,j} - \dot{G}_{i,j-1} + \dot{L}_{i,j} - \dot{L}_{i,j+1} = \sum_{r=1}^R \nu_{i,r} \xi_r. \quad (2.8)$$

Die Reaktionslaufzahlen stellen einen Zusammenhang her zwischen der Entstehung und Vernichtung einzelner Spezies infolge chemischer Reaktionen. Sie eignen sich, im Massenwirkungsgesetz (2.6) die einzelnen Konzentrationen zu ersetzen. Alternativ zur Benutzung der Reaktionslaufzahl ist es auch möglich, linear unabhängige Erhaltungsgleichungen für die in den verschiedenen Komponenten gebundenen Atome⁽³⁾ zu formulieren:

$$\sum_{i=1}^K (\dot{G}_{i,j-1} - \dot{G}_{i,j} + \dot{L}_{i,j+1} - \dot{L}_{i,j}) \cdot a_{k,i} = 0. \quad (2.9)$$

In dieser Gleichung gibt $a_{k,i}$ die Anzahl der Atome der Sorte k im Molekül i an. Aus numerischen Gründen ist häufig es sinnvoll, die Matrix der $a_{k,i}$ in eine möglichst schwach besetzte Form zu überführen, sodass einzelne Atome zu Atomgruppen zusammengefasst sind. Die Atombilanzen können teilweise durch gleichwertige Beziehungen, wie z. B. die Elektroneutralität in Elektrolytsystemen ersetzt werden. Eine weitere Möglichkeit, Gleichgewichte in reaktiven Mehrphasensystemen zu modellieren, wird von Ung und Doherty vorgeschlagen [4]. Bei deren Ansatz wird die Anzahl der Unbekannten reduziert, indem transformierte Zusammensetzungsvariablen eingeführt werden, die unter Verwendung des Reaktionsumsatzes aus den Stoffmengenanteilen der beteiligten Komponenten berechnet werden können. In dieser Arbeit wird den leicht handhabbaren und übersichtlichen Atombilanzen der Vorzug gegeben.

Betrachtet man beispielsweise das Stoffsystem $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$, in dem durch zwei Reaktionen die ionalen Produkte H^+ , HS^- und S^{2-} entstehen, so liegen $K=5$ Komponenten vor. Die Reaktionen verlaufen nach folgendem Schema:



Dann gelten die Gleichgewichtsbeziehungen:

$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+}^{\square} \cdot a_{\text{HS}^-}^{\square}}{a_{\text{H}_2\text{S}}^{\square}} \text{ und} \quad (2.12)$$

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+}^{\square} \cdot a_{\text{S}^{2-}}^{\square}}{a_{\text{HS}^-}^{\square}}. \quad (2.13)$$

⁽³⁾ Das Prinzip der Atomerhaltung ist für alle Prozesse gültig, an denen kein radioaktiver Zerfall oder Kernfusion beteiligt ist.

Da in diesem System Wasser inert ist, müssen $K-I-R = 5-1-2 = 2$ weitere Beziehungen gefunden werden. Nimmt man die Atombilanzen von H und S, so lauten die Erhaltungsgleichungen:

$$\sum_{i=1}^K (\dot{G}_{i,j-1} - \dot{G}_{i,j} + \dot{L}_{i,j+1} - \dot{L}_{i,j}) \cdot a_{S,i} = 0 \text{ und} \quad (2.9')$$

$$\sum_{i=1}^K (\dot{G}_{i,j-1} - \dot{G}_{i,j} + \dot{L}_{i,j+1} - \dot{L}_{i,j}) \cdot a_{H,i} = 0. \quad (2.9'')$$

Die Wasserstoffbilanz in Elektrolytsystemen wird üblicherweise von den Wasserströmen dominiert, zu denen die H-Atome von Stoffströmen addiert oder subtrahiert werden, die um mehrere Größenordnungen geringer sind. Da dies in Digitalrechnern zu numerischen Problemen führen kann, ist es bei Elektrolytsystemen vorteilhaft (2.9'') durch die Elektroneutralitätsbeziehung

$$\sum_{i=1}^K \dot{L}_{i,j} \cdot z_i = 0 \quad (2.14)$$

zu ersetzen. Hierbei ist z_i die Ladungszahl der Komponente i . Der Elektroneutralitätsbeziehung liegt die Überlegung zu Grunde, dass kein elektrischer Strom durch den aus der Stufe austretenden Stoffstrom transportiert wird. Diese Formulierung wird auch als dynamische Elektroneutralitätsbedingung bezeichnet. Da in der ideal durchmischten Stufe die Stoffmengenanteile proportional zu den konvektiven Stoffströmen im Austritt sind, ist diese dynamische Formulierung der Elektroneutralität gleichwertig zur statischen Formulierung, die davon ausgeht, dass die Lösung elektrisch neutral ist. Für das Beispielsystem $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ lautet die dynamische Elektroneutralitätsbedingung explizit:

$$\dot{L}_{H^+,j} = \dot{L}_{HS^-,j} + 2\dot{L}_{S^{2-},j}. \quad (2.14')$$

Dies sind die wesentlichen Gleichungen, die zur Berechnung von Apparaten mit Hilfe des Gleichgewichtsstufenkonzeptes benötigt werden. Aus den konvektiven Stoffströmen am Ein- und Austritt einer Stufe sind direkt die Stoffmengenanteile berechenbar, die in die Phasengleichgewichtsbeziehungen und Aktivitätsberechnung eingehen.

Die sinnvolle Anwendung des Gleichgewichtskonzeptes ist jedoch auf Prozesse beschränkt, die das thermodynamische Gleichgewicht an jedem Ort annähernd erreichen. Bei Bodenkolonnen kann im Falle eines guten Wärme- und Stoffübergangs und schneller Reaktionen annähernd davon ausgegangen werden, dass ein Kolonnenboden die Trennwirkung einer theoretischen Stufe besitzt. Bei der mathematischen Modellierung von Bodenkolonnen kann beim Auftreten von geringen Abweichungen der austretenden Stoffströme vom thermodynamischen Gleichgewicht zueinander

der Bodenwirkungsgrad (auch: Bodenaustauschgrad) nach Murphee (vgl. z. B. [2, 5, 6]) als Korrektur benutzt werden:

$$\eta_j^M = \frac{y_{i,j} - y_{i,j-1}}{y_{i,j}^* - y_{i,j-1}}. \quad (2.15)$$

Er setzt die Trennwirkung eines Bodens zur Trennwirkung einer theoretischen Stufe ins Verhältnis. $y_{i,j}$ in der Formel stellt die Gasaustrittskonzentration vom Boden j dar; $y_{i,j}^*$ ist die Austrittskonzentration der theoretischen Stufe j , wobei die Eintrittskonzentrationen von Boden und Stufe einander entsprechen. Bei der Benutzung dieses Bodenwirkungsgrades oder eines seiner Modifikationen werden die verschiedensten einfließenden Effekte (Stoff- und Wärmetransportwiderstände, langsame Einstellung von chemischen Gleichgewichten, hydrodynamische Effekte wie Kurzschlussströmungen oder "Durchregnen" in Siebbodenkolonnen u.v.a.m.) auf eine einzige Größe reduziert. Bodenwirkungsgrade können daher einen sehr großen Wertebereich besitzen und sogar negative Werte oder Werte über eins annehmen [7, 8, 9]. Manchmal kann es in Multikomponentensystemen auch sinnvoll sein, unterschiedliche komponentenbezogene Bodenwirkungsgrade einzusetzen. In der Literatur werden zahlreiche Modifikationen des Bodenwirkungsgrades (z. B. [10, 11]) angegeben. Z. B. ist es auch möglich, die Trennwirkungen mit Bezug auf die Flüssigkeitskonzentrationen in Beziehung zu setzen. Daher sind die Möglichkeiten einer sinnvollen Korrektur des Konzeptes der theoretischen Stufe durch den Bodenwirkungsgrad auf Prozesse beschränkt, bei denen die Einstellung des Gleichgewichtes nur in geringem Maße behindert wird. Eine Alternative, derer man sich ebenfalls häufig bedient, ist die Berechnung der theoretischen Stufen, die eine Kolonne benötigt. Diese Zahl an theoretischen Stufen dividiert man durch den Kolonnenwirkungsgrad, der schließlich die Anzahl der Böden liefert, in die eine Kolonne aufzuteilen ist.

Grundsätzlich problematischer stellt sich die Anwendung des Gleichgewichtskonzeptes auf Kolonnen dar, die geschüttete oder strukturierte Packungen enthalten. Da in idealen Packungskolonnen ein ungestörter Gegenstrom realisiert ist und damit die Kontaktzeit zwischen den Phasen im Grenzfall unendlich gering wird, machen sich in gepackten Kolonnen Transporthemmungen in jedem Falle bemerkbar. Schon bei einfachsten Trennprozessen ist die Größe eines Apparateelements, welches einer theoretischen Stufe entspricht, nicht offensichtlich. Ein solches Apparateelement wird *HETP* (Height Equivalent for one Theoretical Plate)⁽⁵⁾ genannt (vgl. z.B. [5] oder [12]). Zur Ermittlung des *HETP* existieren vereinzelte Korrelationen. Der *HETP*-Wert hängt nicht nur von den Apparatedimensionen ab, sondern insbesondere auch von den Eigenschaften des Stoffsystems, so dass die Anwendung des Gleichgewichtsstufenkonzeptes auf

⁽⁵⁾ auch HETS (Height Equivalent for one Theoretical Stage) genannt oder durch den reziproken Wert, die sogenannte Wertungszahl ausgedrückt.

Füllkörperkolonnen und Kolonnen mit strukturierten Packungen wenig praktikabel ist. In der Praxis zieht man bei Packungskolonnen daher das *HTU-NTU*-Konzept [5, 6, 12, 13, 14] (s. Anhang A) vor. Das *HTU-NTU*-Konzept stößt jedoch aufgrund seiner starken Vereinfachungen bei der Beeinflussung von Stoff- und Wärmetransport beim Auftreten chemischer – insbesondere kinetisch gehemmter – Reaktionen an seine Grenzen. Für einfache Spezialfälle können Beziehungen zwischen *HTU*- und *HETP*-Werten aufgestellt werden. Das *HTU-NTU*-Konzept basiert auf der Einbeziehung von Transportwiderständen in die Modellierung und zählt daher zu den Nichtgleichgewichtsmodellen.

Bei allen Simulationen, die auf dem Gleichgewichtsstufenkonzept basieren, benötigt man eine Möglichkeit, die theoretischen Stufen in reale Kolonnengeometrien umzurechnen. Um auf dieser Basis einen neuen Apparat planen zu können, ist i. d. R. das Spezialistenwissen eines Anlagenbauers erforderlich, da allenfalls für Spezialfälle Korrelationen existieren.

2.2 Das korrigierte Gleichgewichtsstufenmodell

Während sich in technischen Trennprozessen die Hemmung des Wärmetransports häufig nicht sehr stark auf die Abweichung des Systemzustandes vom thermodynamischen Gleichgewicht auswirkt, können chemische Reaktionen auf sehr verschiedenen Zeitskalen ablaufen. Oft sind chemische Reaktionen so stark gehemmt, dass der Gleichgewichtszustand als Vergleichszustand nicht sinnvoll benutzbar ist, da während der zur Verfügung stehenden Verweilzeit der Reaktanden nur ein geringer Bruchteil des Gleichgewichtsumsatzes erreicht wird. Die sich aufgrund des Reaktionsfortschritts verändernde Zusammensetzung und die Reaktionsenthalpie beeinflussen neben dem Stoff- und Wärmetransport insbesondere auch die schnellen Reaktionen, die quasi augenblicklich den Gleichgewichtszustand erreichen und durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben werden. Die Verschiebung dieser Reaktionsgleichgewichte geschieht insbesondere über

- die Produktion oder den Verbrauch von Reaktanden der gehemmten Reaktion, die ebenfalls an mindestens einer der schnellen Reaktionen teilnehmen,
- die Beeinflussung sämtlicher Reaktionsgleichgewichte aufgrund der prinzipiellen Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von den Konzentrationen aller Komponenten,
- die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Temperatur, die durch die Reaktionsenthalpie der langsamen Reaktion beeinflusst wird.

Insbesondere, wenn viele Reaktionen sehr schnell den Gleichgewichtszustand erreichen und nur wenige gehemmte Reaktionen ablaufen, bietet sich das von Wolf [15] vorgeschlagene korrigierte Gleichgewichtsstufenmodell an, das in dieser Arbeit weiterentwickelt wurde. Das Wolfsche Modell ersetzt in einer theoretischen Stufe die Gleichgewichtsbeziehung einer gehemmten Reaktion basierend auf dem Massenwirkungsgesetz (2.6) durch eine Stoffstrombilanz für einen der

Reaktanden, in welcher die Reaktionsrate als Quell- bzw. Senkenterm auftaucht. Für einen Reaktanden i der kinetisch gehemmten Reaktion in der Flüssigkeit ist die Stoffstrombilanz für die Stufe j

$$\dot{L}_{i,j+1} - \dot{L}_{i,j} + \dot{G}_{i,j-1} - \dot{G}_{i,j} + R_{i,j} \cdot V_{Rj} = 0 \quad (2.16)$$

aufzustellen, in der $R_{i,j}$ die Stoffänderungsgeschwindigkeit infolge der chemischen Reaktion ist, die gemäß

$$R_{i,j} = \frac{1}{V_{Rj}} \cdot \dot{n}_{i,j,R} = \sum_{r=1}^R \nu_{i,r} r_{r,j} \quad (2.17)$$

definiert ist. $r_{r,j}$ stellt die Reaktionsgeschwindigkeit einer bestimmten Reaktion r dar, $\dot{n}_{i,j,R}$ ist der Quell- bzw. Senkenterm des Stoffmengenstroms einer Komponente i , die durch Reaktion im Bilanzelement j entsteht oder verschwindet. V_{Rj} ist das Volumen, das der Reaktion im betrachteten Bilanzelement j zur Verfügung steht, auch „Holdup-Volumen“ oder kurz „Holdup“ genannt. Zur Berechnung des „Holdup-Volumens“ existieren für Füllkörperkolonnen oder strukturierte Packungen Korrelationen, welche die Berechnung eines kolonnenleerrohrvolumenbezogenen Flüssigkeits-Holdups (φ) ermöglichen (vgl. Abschnitt 4.2.1.3). Im gleichen Abschnitt werden ebenfalls Korrelationen vorgestellt, welche die Ermittlung der Höhe der Flüssigkeit auf einem Boden einer Bodenkolonnen (h_L) unter der Annahme, dass diese Flüssigkeit nicht durch die Gasphase aufgeschäumt wäre, ermöglichen. Das „Holdup-Volumen“ (V_{Rj}) ist unter Nutzung dieser Korrelationen durch

$$V_{Rj} = A \cdot h \cdot \varphi \quad \text{bzw.} \quad (2.18)$$

$$V_{Rj} = A_{\text{akt}} \cdot \frac{n}{n_B} \cdot h_L \quad (2.19)$$

zu berechnen. Hierin stellt A die Leerrohrfläche des Füllkörperabsorbers und h die Höhe des betrachteten Bilanzraumes dar. Über h ist das „Holdup-Volumen“ folglich mit der Größe des Bilanzelementes verknüpft. A_{akt} ist die aktive Querschnittsfläche, ein Kolonnengeometrieparameter von Bodenkolonnen. Die Zahl der Bilanzelemente n bezogen auf die Anzahl der Böden n_B , welche die Kolonne insgesamt enthält, ist bei den Bodenkolonnen ebenfalls ein Parameter, der von der gewählten Größe des Bilanzelementes abhängt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer wie in Gleichung (2.17) formulierten chemischen Reaktion wird üblicherweise mit Hilfe der Geschwindigkeitskonstanten und den molaren Konzentrationen der beteiligten Edukte gebildet:

$$r_{r,j} = k_{r,j}(T) \cdot \prod_{\substack{k=1 \\ k \in Ed.}}^{K_r} c_{k,j}^{|v_k|}. \quad (2.20)$$

Die Summe der stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktanden wird Reaktionsordnung genannt. Um diese Reaktionsordnung genauer zu charakterisieren, wird sie oftmals bei Beteiligung mehrerer Edukte mit getrennten stöchiometrischen Koeffizienten angegeben. Hierbei werden die Hin- und Rückreaktion als jeweils eigenständig angesehen. Die stöchiometrischen Koeffizienten in (2.20) richten sich nach der Elementarreaktion des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes. Existiert mindestens eine Parallel- oder Folgereaktion, deren kinetische Hemmung gegenüber mindestens einer anderen im Reaktionsmechanismus auftretenden Elementarreaktionen nicht vernachlässigbar ist, so können die stöchiometrischen Koeffizienten im reaktionskinetischen Ansatz der Gesamtreaktion auch Nachkommastellen aufweisen, obwohl jede der Elementarreaktionen eine ganzzahlige Reaktionsordnung aufweist (vgl. z. B. [16, 17]).

Beispielsweise sei die gehemmte Bruttoreaktion



gleichzeitig auch Elementarreaktion sowohl der Hin- als auch der Rückreaktion. Die Reaktionsrate gemäß der Gleichung (2.20) lautet dann für die Hinreaktion

$$\vec{r} = \vec{k}(T) \cdot c_A c_B \quad (2.20')$$

und für die Rückreaktion

$$\vec{r} = \vec{k}(T) \cdot c_C. \quad (2.20'')$$

Die Hinreaktion ist eine Reaktion 2. Ordnung – genauer: 1,1. Ordnung – und die Rückreaktion ist eine Reaktion 1. Ordnung. Wenn die Komponente A nicht außerdem an Reaktionen teilnimmt, die als ungehemmt anzusehen sind, ist nach dem korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell eine Stoffbilanz von A anstelle der Reaktionsgleichgewichtsbeziehung aufzustellen. Die Stoffbilanz für A gemäß (2.16) in der Flüssigkeit unter Verwendung der Berechnungsvorschrift für die Stoffänderungsgeschwindigkeit (2.17) lautet dann:

$$\dot{L}_{A,j+1} - \dot{L}_{A,j} + \dot{G}_{i,j-1} - \dot{G}_{i,j} + V_{Rj} \cdot (-\vec{k} \cdot c_A c_B + \vec{k} \cdot c_C) = 0 \quad (2.16')$$

Über die Wolf'sche Version des korrigierten Gleichgewichtsstufenmodells hinaus wurde in dieser Arbeit die Möglichkeit entwickelt, zusätzlich zu der Reaktionshemmung auch die Stofftransporthemmung unter Berücksichtigung des Effektes der gegenseitigen Beeinflussung dieser Hemmungseffekte in das Modell einzubeziehen. Dazu sind die Stoffübergangskoeffizienten der beteiligten Phasen beiderseits der Phasengrenze in die Modellierung derjenigen Komponenten, die allein an gehemmten Reaktionen teilnehmen, einzubeziehen. Getrennt für beide Phasen lassen sich daher die Stoffbilanzen des Bilanzelements j^* für diejenigen Komponenten, die allein an gehemmten Prozessen teilnehmen, wie folgt formulieren:

$$\dot{I}_{A,j^*}^g = \dot{G}_{A,j^*-1} - \dot{G}_{A,j^*} \quad (\text{Kern der Gasphase}) \quad \text{und} \quad (2.22)$$

$$\dot{L}_{A,j^*+1} - \dot{L}_{A,j^*} + \dot{I}_{A,j^*}^l + V_{Rj^*} \cdot (-\vec{k} \cdot c_A c_B + \vec{k} \cdot c_C) = 0 \quad (\text{Kern der Flüssigkeit}). \quad (2.23)$$

Der über die Phasengrenze übertragene Stoffstrom $\dot{I}_{A,j^*}^g$ ist sowohl mit dem treibenden Konzentrationsgefälle der Gas- als auch der Flüssigkeitsseite verbunden:

$$\dot{I}_{A,j^*}^g = \beta_{A,j^*}^g A_{j^*} c_{j^*}^g (y_{A,j^*}^B - y_{A,j^*}^I), \quad (2.24)$$

$$\dot{I}_{A,j^*}^g = \beta_{A,j^*}^l E_{A,j^*} A_{j^*} c_{j^*}^l (x_{A,j^*}^I - x_{A,j^*}^B). \quad (2.25)$$

Der auf der Flüssigkeitsseite auftretende Beschleunigungsfaktor⁽⁷⁾ E_{CO_2,j^*} berücksichtigt die gegenseitige Beeinflussung von Stofftransport und chemischer Reaktion. Einzelheiten hierzu sind in Kapitel 4.2.4.3 zu finden. Auch die im Bilanzgebiet vorliegende Phasengrenzfläche A_{j^*} ist wie das Reaktionsvolumen von der Größe des Bilanzgebietes abhängig und kann für verschiedene Kolonnentypen unter Verwendung von Korrelationen, die im Abschnitt 4.2.1.3 erläutert werden, ermittelt werden. Der über die Stoffwiderstandszone in den Flüssigkeitskern des Bilanzelementes j^*

⁽⁶⁾ Für den Grenzfall einer augenblicklichen Hin- und Rückreaktion überwiegen die Reaktionsterme in der Gleichung (2.16) die konvektiven, wodurch letztere zu vernachlässigen sind. Dies führt zu folgender Gleichgewichtsbeziehung:

$$\frac{c_C}{c_A c_B} = \frac{\vec{k}}{\vec{k}} = K_c,$$

in der das Massenwirkungsgesetz konzentrationsabhängig formuliert ist. Hierbei gehen die Abweichungen von idealen Bezugszuständen (z. B. über Aktivitätskoeffizienten) nicht ein. Weitere Bemerkungen hierzu sind in Kapitel 4.2.3 dargestellt.

⁽⁷⁾ auch: „Enhancement“- oder Verstärkungsfaktoren

gelangende Stoffstrom der Spezies A ($\dot{I}_{A,j^*}^I$) wird über das treibende Konzentrationsgefälle von A berechnet:

$$\dot{I}_{A,j^*}^I = \beta_{A,j^*}^I A_{j^*} c_{j^*}^I (x_{A,j^*}^I - x_{A,j^*}^B). \quad (2.26)$$

Im Gegensatz zu den kombinierten Phasen- und Reaktionsgleichgewichtsbeziehungen des Gleichgewichtsstufenmodells enthält das korrigierte Gleichgewichtsstufenmodell Bilanzen für Spezies, welche allein an gehemmten chemischen Reaktionen teilnehmen. Die Bilanzen enthalten Variablen, die den Raum, um den die Bilanz aufgestellt wird, hinsichtlich seiner Größe quantifizieren. Diese Größen sind das Reaktionsvolumen V_{Rj^*} und die Phasengrenzfläche des Bilanzelementes A_{j^*} . Anders als bei einer theoretischen Stufe ist die Stoffbilanz also direkt mit einem geometrisch spezifizierten Kolonnenhöhenelement verknüpft. Während eine Erhöhung der Anzahl an theoretischen Stufen die Trennwirkung und damit die Größe eines Apparats verändert (i. d. R. verbessert), führt hingegen eine Erhöhung der Bilanzelemente gleichzeitig zur Verkleinerung der „Holdup“-Volumina und der Phasengrenzfläche pro Volumenelement, sodass die Apparategröße durch eine Variation der Diskretisierung nicht variiert wird. Aus diesem Grund wurde das Wolfsche Modell, welches immer gleich viele Bilanzelemente wie theoretische Stufen aufwies, in dieser Arbeit so erweitert, dass die Anzahl der Bilanzelemente unabhängig von der Anzahl an Stufen gewählt werden kann.

Die Anzahl der Bilanzelemente stellt bei einer gepackten Kolonne, welche die gegenströmenden Fluide mit einem idealen Kolbenprofil („plug flow“) durchströmen, ein Maß für die Diskretisierungsgenauigkeit dar. In realen Packungskolonnen führen jedoch die Randgängigkeit, Ungleichmäßigkeiten in der Packung, Verwirbelung, Rückdiffusion und weitere Effekte dazu, dass ein solches ideales Kolbenprofil nicht zustande kommt (vgl. Bild 2.2).

Üblicherweise werden in Packungskolonnen die beschriebenen Rückvermischungseffekte entweder durch einen axialen Dispersionskoeffizienten [18, 19] beschrieben, der formal einen Stoffstrom entgegengesetzt zur konvektiven Strömung analog zu einem diffusiven Strom quantifiziert, oder durch das Zellenmodell [18, 19]. Das Zellenmodell geht von der Überlegung aus, dass die Rückvermischung durch die Aufteilung der Kolonne in eine charakteristische endliche Anzahl an ideal durchmischten Zellen beschrieben werden kann. Je stärker die Rückvermischung ist, desto weniger Zellen beschreiben den Stoffaustauschapparat.

Auch im Falle einer Bodenkolonne ist die unterschiedliche Einteilung in Stufen und Bilanzelemente sinnvoll. Schließlich entspricht die Trennwirkung eines Bodens in der Regel nicht der Trennwirkung einer theoretischen Stufe, so dass reale Kolonnen üblicherweise mehr Böden besitzen als ihnen theoretische Stufen zugewiesen werden. Andererseits ist es sinnvoll anzunehmen, dass auf einem Kolonnenboden näherungsweise jeweils eine ideale Durchmischung der beiden Phasen besteht. Damit liegt es nahe, die Zahl der Bilanzelemente für das gehemmte Teilsystem nicht höher als die Bodenzahl der Kolonne zu wählen.

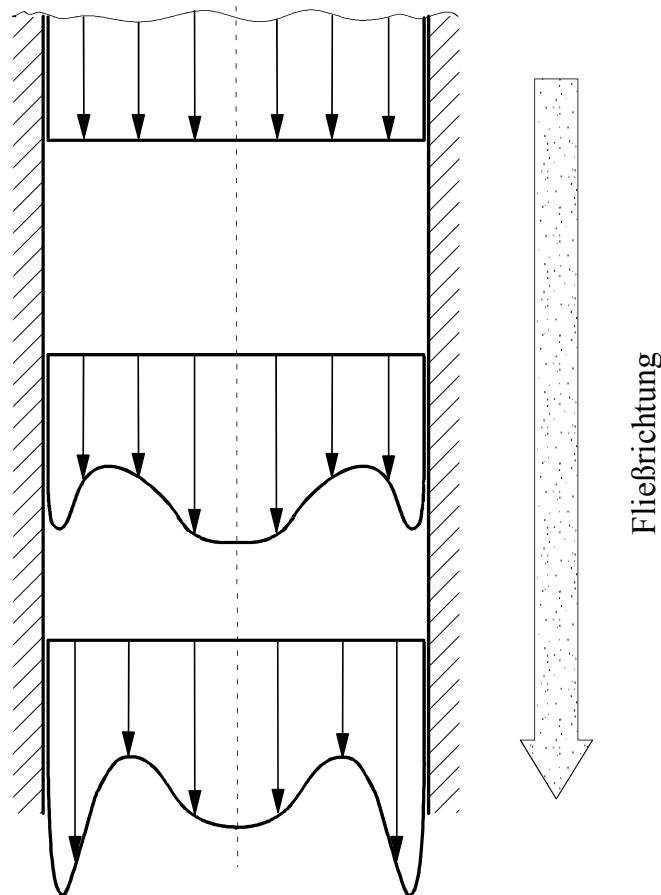


Bild 2.2: Geschwindigkeitsprofile in einer Packungskolonne

In dieser Arbeit wird auf die Verwendung eines axialen Dispersionsmodells verzichtet, das zu Differentialgleichungen in vertikaler Richtung führt. Stattdessen wird eine Diskretisierung in eine endliche Zahl an Zellen durchgeführt. Wegen der Rückvermischung wird die Anzahl an Bilanzelementen bei Bodenkolonnen nicht größer als die Zahl der Böden gewählt. An dieser Vorgehensweise bei der Diskretisierung wurde auch für die im Folgenden dargestellten Nichtgleichgewichtsmodelle festgehalten.

Bei dem in dieser Arbeit modifizierten korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell werden theoretische Stufen und Bilanzelemente parallel zueinander berechnet. Zwischen den Variablen in beiden mathematischen Teilproblemen existieren Verknüpfungen, so dass ein Bezug unter ihnen definiert werden muss: In die Gleichgewichtsstufenberechnung der Stufe j gehen dabei diejenigen Stoffmengenanteile der über (2.16') bilanzierten Komponenten ein, deren Bilanzelement j^* am Ort des Flüssigkeitsaustritts der Gleichgewichtsstufe j vorliegt (vgl. Bild 2.3: schraffierter Bereich).

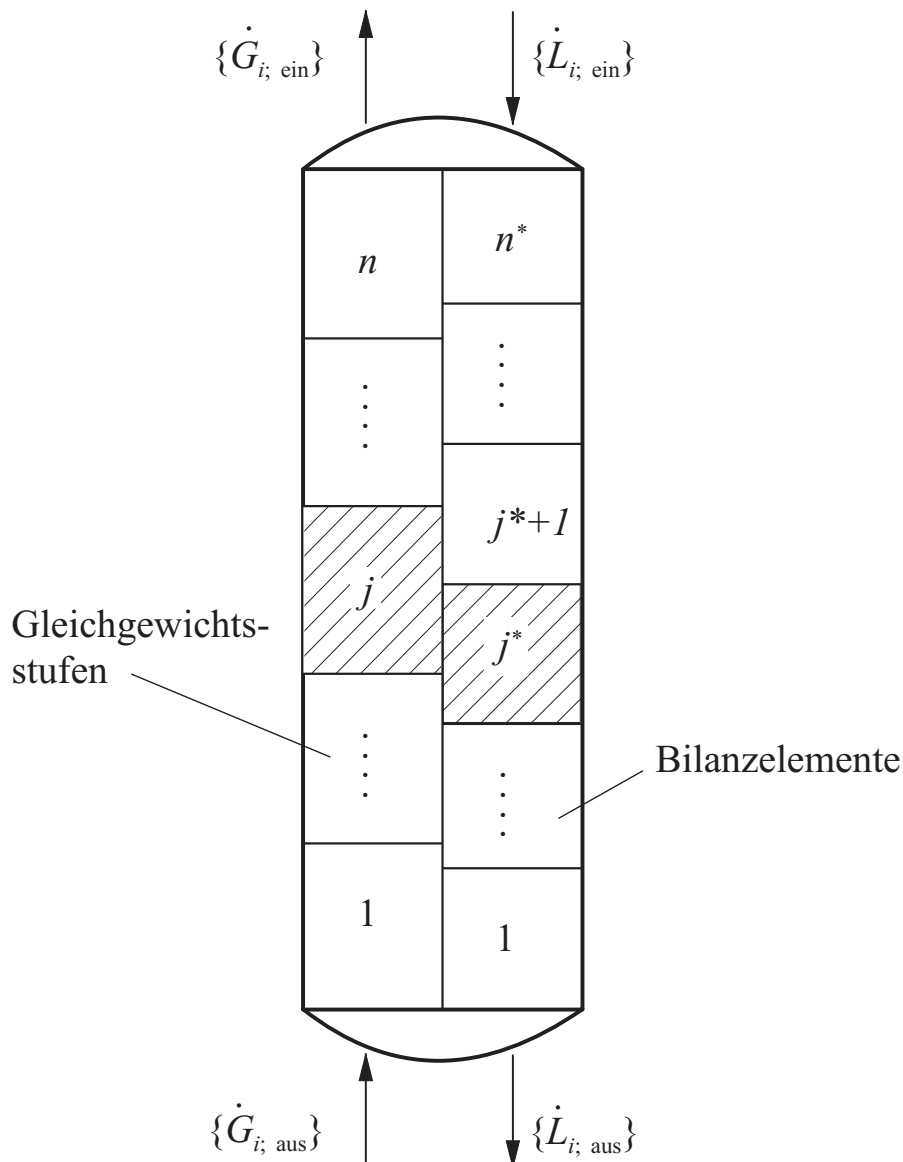


Bild 2.3: Aufteilung eines Absorbers in Stufen und Bilanzelemente

2.3 Nichtgleichgewichtsstufenmodelle

Nichtgleichgewichtsmodelle – auch „rate-based models“ genannt – beziehen den Stoffübergangswiderstand und oftmals auch den Wärmeübergangswiderstand in die Modellierung ein. Das führt dazu, dass unter den aus einem Bilanzelement austretenden Strömen i. d. R. kein Phasengleichgewicht besteht. Das Phasengleichgewicht stellt sich nur in einem lokal begrenzten Bereich, nämlich an der Phasengrenzfläche ein. Die Wärme- und Stoffströme von der einen in die andere Phase sind proportional zur Phasengrenzfläche innerhalb des betrachteten Bilanzraumes. Daher gehen in die Energie- und Stoffbilanzen geometrische Größen ein. Somit wird jedes Bilanzelement u. a. auch durch seine Dimensionen charakterisiert. Folglich ist damit eine Ablösung vom Stufenkonzept verbunden. Bei Verwendung eines Nichtgleichgewichtsmodells ist ein

Stoffaustauschapparat in diskrete Volumenelemente aufzuteilen, für welche die Stoff- und Energiebilanzen zu lösen sind. Hierbei unterscheiden sich die Bilanzgleichungen für gepackte Kolonnen und Bodenkolonnen grundsätzlich nicht. In diese Stoff- und Energiebilanzen gehen lediglich unterschiedliche Korrelationen ein, die das Wärme- und Stoffübertragungsverhalten des Apparates in Abhängigkeit von den Zustandsgrößen und den Transporteigenschaften des eingesetzten Stoffsystems quantifizieren. Da bereits mit den einzelnen Bilanzelementen deren Dimension verknüpft ist, entfällt anders als beim Gleichgewichts- oder dem korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell selbst bei gepackten Kolonnen die Notwendigkeit, über empirische Korrelationen für *HETP* aus dem Simulationsergebnis auf die Kolonnenhöhe schließen zu müssen.

Bei gepackten Kolonnen ist die Zahl an diskreten Kolonnenelementen zunächst ein Maß für die Modellgenauigkeit. Wie jedoch bereits im Abschnitt 2.2 beschrieben, finden aber Störungen am idealen Kolbenströmungsprofil statt, aus denen eine Rückvermischung resultiert. Nach den Vorstellungen des Zellenmodells ist eine bestimmte endliche Anzahl an Kolonnenelementen ein Maß für die Rückvermischung. Ebenso wie in Abschnitt 2.2 ausgeführt ist zur Beschreibung der Rückvermischung alternativ auch ein Dispersionsmodell anwendbar.

Bei Bodenkolonnen ist es naheliegend, günstigstenfalls von einer idealen Durchmischung beider Phasen auf einem Boden auszugehen. Damit ist bei Verwendung des Nichtgleichgewichtsmodells die sinnvolle maximale Anzahl an Kolonnenelementen auf die Zahl der Böden beschränkt. Davon abweichend schlugen Young und Steward [20, 21] ein Kreuzstrommodell vor, bei dem der Bereich auf einem Boden, in dem Gas und Flüssigkeit im Kontakt zueinander stehen, sowohl in vertikale als auch in horizontale Volumenelemente aufgeteilt wird. In jedes dieser Volumenelemente tritt Gas von unten ein und verlässt das Element nach oben. Die Flüssigkeit tritt zur einen Seite ein und zur anderen aus. Wird bei diesem Modell kein Dispersionsterm benutzt, stellt es einen idealen Kreuzstrom dar. In realen Kolonnen werden auf den Kolonnenböden die Phasen sehr stark verwirbelt. Daher ist die Annahme eines idealen Kreuzstromes nicht unbedingt realistischer als die Annahme einer idealen Durchmischung auf dem Boden. Folglich werden in dieser Arbeit Böden nicht in weitere Unterelemente aufgeteilt.

2.3.1 Das Stoffdurchgangsmodell

Das Stoffdurchgangsmodell umfasst zwischen den jeweils ideal durchmischten Kernphasen eine Zone, in welcher der Wärme- und Stofftransport gehemmt ist (Bild 2.4). Diese Zone wird einer der beiden angrenzenden Phasen zugeordnet. Da der Transportwiderstand im allgemeinen auf beide Phasen verteilt ist, können die Zustandsgrößen an der realen Phasengrenze (Ort: I) nicht im Modell berücksichtigt werden. Stattdessen wird am Ort I', der zwischen der gehemmten Zone, die der Phase α zugeteilt wird, und der Kernphase β liegt, ein formales Phasengleichgewicht ausgewertet. Die

Beziehung für das thermische Gleichgewicht an der modellhaft an den Kern der Phase β verschobenen Phasengrenze (Ort I') lautet:

$$T_j^{\text{I}'} = T_j^{\beta} \quad (2.27)$$

und die Beziehung für das stoffliche Gleichgewicht

$$\mu_{i,j}^{\alpha,\text{I}'}(\{x_{i,j}^{\alpha,\text{I}'}\}, T_j^{\beta}, p_j) = \mu_{i,j}^{\beta}(\{x_{i,j}^{\beta}\}, T_j^{\beta}, p_j). \quad (2.28)$$

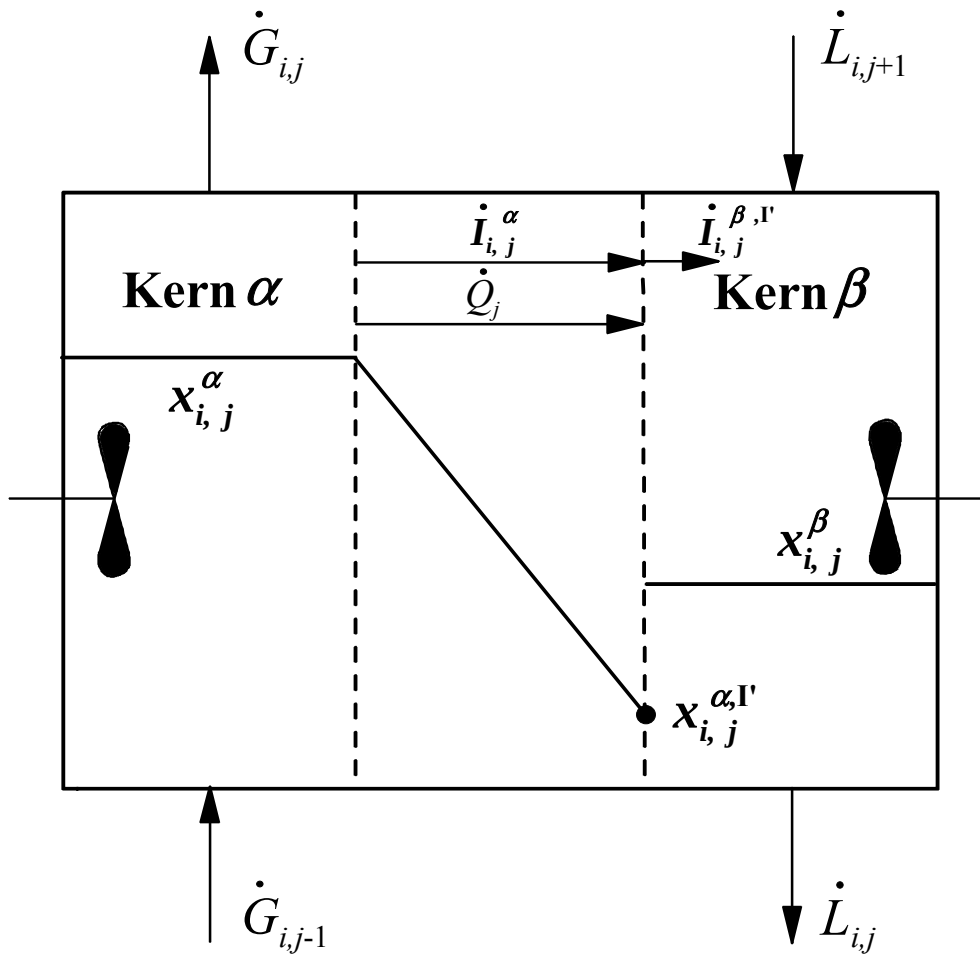


Bild 2.4: Stoffdurchgangsmodell

Durch die Durchgangszone getrennt entstehen zwei Bilanzräume in jedem Kolonnenelement: die beiden Kernphasen. Um eine Phase, in der keine Reaktionen stattfinden, können Stoffstrombilanzen der einzelnen Komponenten formuliert werden. Dies ist hier exemplarisch für eine Komponente in einer nicht reaktiven Gasphase vorgestellt:

$$\dot{G}_{i,j-1} - \dot{G}_{i,j} - \dot{I}_{i,j}^g = 0. \quad (2.29)$$

$\dot{I}_{i,j}^g$ stellt darin den gaseitigen Stoffstrom dar, der in die andere Phase übergeht. Dieser übergehende Stoffstrom wird mit Hilfe mehrerer korrelierter Größen bestimmt. Er hängt von der Apparategeometrie und den Zustandsgrößen beider Phasen ab. Die genauen Zusammenhänge zur Ermittlung des übergehenden Stoffstroms werden in Kapitel 4 beschrieben. Finden in der anderen Phase, hier als Flüssigkeit dargestellt, keine Reaktionen statt, so ist analog zu (2.29) eine Stoffbilanz gemäß

$$\dot{L}_{i,j+1} - \dot{L}_{i,j} + \dot{I}_{i,j}^g = 0. \quad (2.30)$$

aufzustellen. Finden hingegen Reaktionen statt, so sind analog zum Gleichgewichtsstufenmodell in Abschnitt 2.1 anstelle der Stoffbilanzen Atombilanzen oder gleichwertige Beziehungen aufzustellen. Die Atombilanzen umfassen den Bilanzraum um eine einzige Phase (hier: die Flüssigkeit):

$$\sum_{i=1}^K (\dot{L}_{i,j+1} - \dot{L}_{i,j} + \dot{I}_{i,j}^g) \cdot a_{k,i} = 0. \quad (2.31)$$

Für die linear unabhängigen Reaktionen, die den Gleichgewichtszustand erreichen gilt nach wie vor Gleichung (2.6). Beim Auftreten kinetisch gehemmter Reaktionen sind analog zum korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell Stoffbilanzen für diejenigen Spezies aufzustellen, die allein an langsamen Reaktionen teilnehmen. Die Gleichung für eine derartige Stoffbilanz lautet:

$$\dot{L}_{i,j+1} - \dot{L}_{i,j} + \dot{I}_{i,j}^{l,l'} + R_{i,j} \cdot V_{Rj} = 0. \quad (2.32)$$

$\dot{I}_{i,j}^{l,l'}$ ist der flüssigkeitsseitige Stoffstrom, der über die an den Rand der Kernphase verschobene Phasengrenze (gekennzeichnet mit l') transportiert wird. Im allgemeinen unterscheidet sich der Stoffstrom $\dot{I}_{i,j}^{l,l'}$ in (2.32) aufgrund der ablaufenden chemischen Reaktionen von $\dot{I}_{i,j}^g$, worin der Hauptschwachpunkt des Stoffdurchgangsmodells gegenüber den in den nachfolgenden Abschnitten beschriebenen komplexeren Modellen besteht. In Bild 2.5 ist als Beispiel zu dieser Problematik ein System dargestellt, in dem aus der Gasphase eine Komponente A in die Flüssigkeit transportiert wird und dort die Reaktion



abläuft. A_2 soll dabei nur in der Flüssigkeit existieren. Die Atomerhaltung um die Phasengrenze aufgestellt lautet dann:

$$\dot{I}_{A,j}^g - \dot{I}_{A,j}^{l,\Gamma} - 2 \cdot \dot{I}_{A_2,j}^{l,\Gamma} = 0 \quad (2.34)$$

$\dot{I}_{A,j}^g$ und $\dot{I}_{A,j}^{l,\Gamma}$ sind demnach nur in dem Fall identisch, wenn der Umsatz der Reaktion (2.33) sehr gering ist und damit $\dot{I}_{A_2,j}^{l,\Gamma}$ in (2.34) zu vernachlässigen ist.

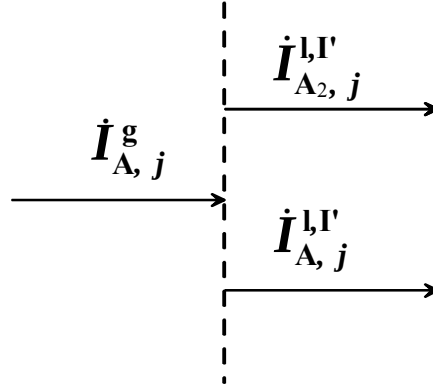


Bild 2.5: Phasengrenze eines reagierenden Systems

Ohne Einbeziehung der tatsächlichen Phasengrenze besteht daher keine Möglichkeit, die Wechselwirkung zwischen Reaktion und Stofftransport zu berücksichtigen. Auf diese Möglichkeit wird im Kapitel 4 näher eingegangen.

Die Enthalpiebilanzen um beide Phasen lauten

$$\sum_{i=1}^K \dot{G}_{i,j-1} h_{i,j-1}^g - \sum_{i=1}^K \dot{G}_{i,j} h_{i,j}^g - \sum_{i=1}^K \dot{I}_{i,j}^g h_{i,j}^g - \dot{Q}_j = 0 \quad \text{und} \quad (2.35)$$

$$\sum_{i=1}^K \dot{L}_{i,j+1} h_{i,j+1}^l - \sum_{i=1}^K \dot{L}_{i,j} h_{i,j}^l + \sum_{i=1}^K \dot{I}_{i,j}^g h_{i,j}^g + \dot{Q}_j = 0. \quad (2.36)$$

Der Wärmestrom zwischen den beiden Phasen hängt wie der über die Phasengrenze fließende Stoffstrom über verschiedene in die Berechnung eingehende Korrelationen von geometrischen Parametern und den Zustandsgrößen beider Phasen ab (vgl. Kapitel 4).

2.3.2 Das Stoffübergangsmodell

Während beim Stoffdurchgangsmodell die Phasengrenze an den Rand einer der beiden Kernphasen verlegt wurde, sind bei Verwendung des Stoffübergangsmodells die Phasengrenze und die beiden Kernphasen örtlich voneinander getrennt (vgl. Bild 2.6). Zwischen der Phasengrenze, die in dieser Modellvorstellung kein Volumen besitzt, und den beiden Kernphasen liegt jeweils eine Zone, in welcher der Wärme- und Stofftransport behindert werden. Diese Zonen werden häufig auch als

Filme bezeichnet, weshalb für die hier beschriebene Modellebene auch häufig der Begriff Zwei-Film-Theorie verwendet wird. Diesen Zonen kann eine bestimmte Dicke (δ^α , δ^β) oder eine mittlere Verweilzeit des Durchschreitens eines Moleküls durch die Stofftransportwiderstandszone zugewiesen werden. Wegen dieser Widerstandszonen unterscheiden sich die Zusammensetzung und Temperatur an der α -Seite der Phasengrenze von denen der Kernphase α sowie auch die an der β -Seite der Phasengrenze von denen der Kernphase β .

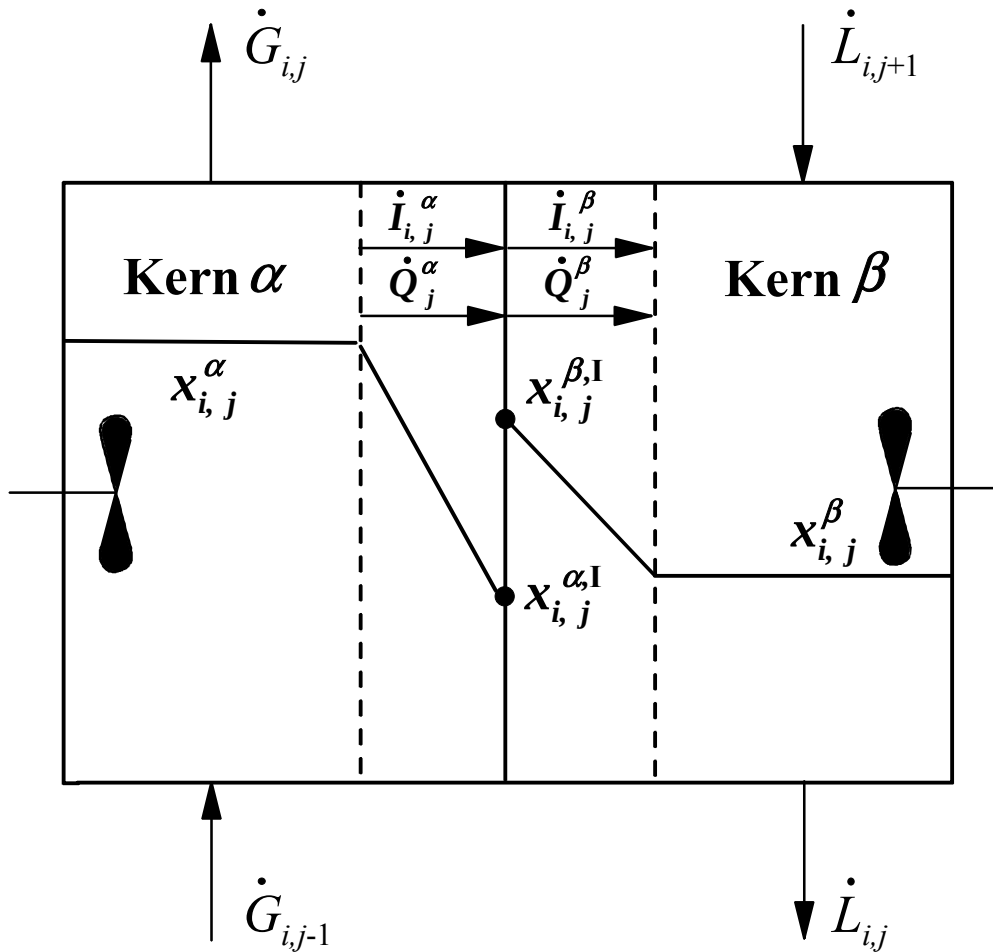


Bild 2.6: Stoffübergangsmodell

In einem Gas-Flüssigkeits-System ohne Reaktionen in der Flüssigkeit gelten folgende Stofftransportbilanzen in den Kernphasen:

$$\dot{G}_{i,j-1} - \dot{G}_{i,j} - \dot{I}_{i,j}^g = 0 \text{ und} \quad (2.37)$$

$$\dot{L}_{i,j+1} - \dot{L}_{i,j} + \dot{I}_{i,j}^l = 0, \quad (2.38)$$

wobei $\dot{I}_{i,j}^g$ derjenige Stoffstrom der Komponente i ist, der die gasförmige Kernphase in Richtung Phasengrenze verlässt, und $\dot{I}_{i,j}^l$ der Stoffstrom der gleichen Komponente ist, der aus Richtung der

Phasengrenze in die flüssige Kernphase eintritt. Da keine chemischen Reaktionen stattfinden, muss aufgrund der Stoffmengenerhaltung ein Stoffstrom, der aus der einen Phase heraustritt, auf seinem Weg in die andere Phase gleich groß bleiben, so dass

$$\dot{I}_{i,j}^g = \dot{I}_{i,j}^{g,1} = \dot{I}_{i,j}^{l,1} = \dot{I}_{i,j}^l \quad (2.39)$$

gilt.

Finden jedoch in einer Phase chemische Reaktionen statt, so ist aus dem Prinzip der Massenerhaltung die Stoffmengenerhaltung nicht mehr folgerbar. An Stelle der Stoffmengenerhaltungsgleichung tritt eine Atom- oder Atomerhaltung, wie bereits in den vorhergehenden Abschnitten beschrieben wurde.

Für den Spezialfall einer idealen Durchmischung einer der beiden Stofftransportwiderstandszonen verschwindet der Konzentrations- und Temperaturgradient in diesem Film und somit auch sein Widerstand gegenüber der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes. In diesem Fall geht das Stoffübergangsmodell in das Stoffdurchgangsmodell über, da die Zustandsgrößen in einer der Kernphasen und an der entsprechenden Seite der Phasengrenze identisch sind.

Der Ort des Phasengleichgewichts ist allein auf die Phasengrenzfläche beschränkt. Dort gelten die Beziehungen für das Temperaturgleichgewicht:

$$T_j^{\alpha,1} = T_j^{\beta,1} = T_j^1 \quad (2.40)$$

und für das stoffliche Gleichgewicht für diejenigen Komponenten, die in beiden Phasen existieren:

$$\mu_{i,j}^{\alpha,1}(\{x_{i,j}^{\alpha,1}\}, T_j^1, p_j) = \mu_{i,j}^{\beta,1}(\{x_{i,j}^{\beta,1}\}, T_j^1, p_j) . \quad (2.41)$$

Das Druckgleichgewicht gilt, wenn Oberflächeneffekte vernachlässigbar sind, für das gesamte Kolonnenelement. Falls im System außerdem Reaktionsgleichgewichte auftreten, werden diese wie zuvor beschrieben. Hierbei ist, wie im Abschnitt 2.1 erläutert wurde, darauf zu achten, dass die benutzten Reaktionsgleichungen, die mit dem Massenwirkungsgesetz (2.6) beschrieben werden, linear unabhängig sind. Die Atombilanzen für das reagierende System können analog zum Stoffdurchgangsmodell beschrieben werden:

$$\sum_{i=1}^K (\dot{I}_{i,j+1} - \dot{I}_{i,j} + \dot{I}_{i,j}^g) \cdot a_{k,i} = 0 . \quad (2.31)$$

Die Atombilanz kann auch um die Phasengrenze aufgestellt werden. Der Stofftransport erfolgt, wie im Beispiel, das in Bild 2.5 dargestellt wurde. Mathematisch lässt sich die Bilanz durch

$$\sum_{i=1}^K \dot{I}_{i,j}^g a_{k,i} = \sum_{i=1}^K \dot{I}_{i,j}^l a_{k,i} \quad (2.42)$$

ausdrücken. Die Stoffströme beiderseitig der Phasengrenze werden benötigt, um die Energiebilanzen richtig auswerten zu können. Die Energiebilanzen um beide Phasen lauten:

$$\sum_{i=1}^K \dot{G}_{i,j-1} h_{i,j-1}^g - \sum_{i=1}^K \dot{G}_{i,j} h_{i,j}^g - \sum_{i=1}^K \dot{I}_{i,j}^g h_{i,j}^g - \dot{Q}_j^g = 0 \text{ und} \quad (2.43)$$

$$\sum_{i=1}^K \dot{L}_{i,j+1} h_{i,j+1}^l - \sum_{i=1}^K \dot{L}_{i,j} h_{i,j}^l + \sum_{i=1}^K \dot{I}_{i,j}^l h_{i,j}^l + \dot{Q}_j^l = 0. \quad (2.44)$$

Um die Phasengrenze kann ebenfalls eine Energiebilanz formuliert werden:

$$\sum_{i=1}^K \dot{I}_{i,j}^g h_{i,j}^g + \dot{Q}_j^g = \sum_{i=1}^K \dot{I}_{i,j}^l h_{i,j}^l + \dot{Q}_j^l. \quad (2.45)$$

In diese Gleichung gehen die partiellen molaren Enthalpien beiderseits der Phasengrenze ein, so dass Phasenübergangs-, Reaktions- und Exzessenthalpien berücksichtigt werden, die einen Quellterm an der Phasengrenze darstellen.

Eine Beeinflussung des Stofftransports über eine kinetisch gehemmte oder als augenblicklich angesehene Reaktion kann in dieser Modellierungsebene über Beschleunigungsfaktoren berücksichtigt werden. Für spezielle Randbedingungen, welche die Zustandsgrößen sowohl in der beteiligten Kernphase als auch der Phasengrenze enthalten, liegen publizierte Näherungslösungen vor, die den Effekt der Stofftransportbeschleunigung beschreiben (vgl. Kapitel 4). Diese Näherungslösungen – oder in wenigen, sehr einfachen Fällen auch analytische Lösungen eines mathematischen Randwert- oder Anfangsrandwertproblems – für den Beschleunigungsfaktor sind keine Korrelationen im eigentlichen Sinne, da sie die Auswirkung von Reaktionen auf den Stofftransport auf der Basis eines bestimmten Reaktionsweges, definierter Reaktionsordnungen, einer Einbeziehung von einschränkenden Modellvereinfachungen und festgelegter statischer oder dynamischer Randbedingungen beschreiben. Liegen bei der untersuchten Aufgabenstellung vergleichbare Bedingungen wie bei der Ermittlung der Korrelationen für den Beschleunigungsfaktor vor, so ist mit dessen Hilfe die Beschreibung von Zustandsgrößen derjenigen Spezies an der Phasengrenze möglich, die an chemischen Reaktionen teilnehmen, welche das thermodynamische Gleichgewicht dort nicht erreichen und daher nicht mit dem Massenwirkungsgesetz beschrieben werden können.

Im Kern der reaktiven Phase sind neben den Atombilanzen ebenfalls die Reaktionsgleichgewichte mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes zu beschreiben. Wie bei den weniger detaillierten Modellen

(vgl. ausführlichere Beschreibung im Abschnitt 2.2) sind diejenigen Komponenten, die ausschließlich an kinetisch gehemmten Reaktionen teilnehmen, über Stoffbilanzen zu beschreiben, die an Stelle des Massenwirkungsgesetzes treten. Bei Verwendung des Stoffübergangsmodells lautet die Stoffbilanz um den Kern der Flüssigkeit:

$$\dot{L}_{i,j+1} - \dot{L}_{i,j} + \dot{I}_{i,j}^1 + R_{i,j} \cdot V_{Rj} = 0. \quad (2.46)$$

Ein prinzipielles Problem des Stoffübergangsmodells ist die Unkenntnis über die aus der Stofftransportwiderstandszone in die angrenzende Kernphase übertragene Stoffstrom. Somit muss stattdessen der mittlere Stoffmengenstrom der Komponente i ($\dot{I}_{i,j}^1$) durch den Film in der Stoffstrombilanz (2.46) verwendet werden. Da über die Stoffwiderstandszone hinweg eine oder mehrere Reaktionen stattfinden, an der die Komponente i beteiligt ist, unterscheidet sich der Stoffstrom der Komponente i bei Eintritt in die Kernphase ($\dot{I}_{i,j}^{1,B}$) vom Stoffstrom direkt an der Phasengrenze ($\dot{I}_{i,j}^{1,I}$). Dies sei an einem Beispiel erläutert:

Komponente A werde aus der Phase α absorbiert. A reagiere in der Phase β kinetisch gehemmt zu A_2 gemäß der schon im vorherigen Abschnitt vorgestellten Reaktion



Die Produktspezies A_2 sei nicht flüchtig, d. h. es gibt keinen Strom von A_2 über die Phasengrenze hinweg. Direkt an der Phasengrenze ist dann der in die Kernphase von β gerichtete Stoffmengenstrom an A ($\dot{I}_A^{\beta,I}$) am größten. Auf dem Weg in die Kernphase wird aus A aufgrund der chemischen Reaktion immer mehr A_2 gebildet, wodurch der Stoffmengenstrom von A mit wachsender Entfernung von der Phasengrenze immer stärker vermindert wird. An der Grenze der Stofftransportwiderstandszone zur Kernphase, die als ideal durchmischt angesehen wird, ist der Stoffmengenstrom von A ($\dot{I}_A^{\beta,B}$) noch weiter reduziert. In Bild 2.7 sind die Stoffmengenströme der Spezies A und A_2 als Vektoren im reaktiven Film qualitativ dargestellt. Aus der Atombilanz für die Atomgruppe A folgt die Konstanz des Atomstromes über die gesamte Widerstandszone. Damit wird der Mengenstrom der Atomgruppe A von links nach rechts immer mehr von der Komponente A_2 übernommen. Da A_2 nur in der Phase rechtsseitig der Phasengrenze existiert, muss der Stoffstrom von A_2 direkt an der Phasengrenze verschwinden.

Wie dieses Beispiel zeigt, gilt im Allgemeinen, dass sich in reaktiven Systemen der Stoffmengenstrom einer Spezies über die Stofftransportzone ändert. Daher ist der in den Phasen Kern fließende Stoffstrom der einzelnen Spezies bei Verwendung des Stoffübergangsmodells nicht zugänglich. Es existieren zwei Grenzfälle, bei denen der in die Kernphase fließende Stoffstrom exakt quantifiziert werden kann:

1. Die Reaktion ist so langsam, dass sich der Stoffstrom über die Transportwiderstandszone kaum ändert ($\dot{I}_{i,j}^{\beta,I} \approx \dot{I}_{i,j}^{\beta} \approx \dot{I}_{i,j}^{\beta,B}$).

2. Die Reaktion ist so schnell, dass sich innerhalb der Transportwiderstandszone das Reaktionsgleichgewicht einstellt. Hierbei kann die Reaktion durchaus kinetisch gehemmt sein. Im Flüssigkeitskern ist in diesem Fall anstelle der Gleichung (2.46) die Beziehung für das Reaktionsgleichgewicht (Massenwirkungsgesetz) zu verwenden.

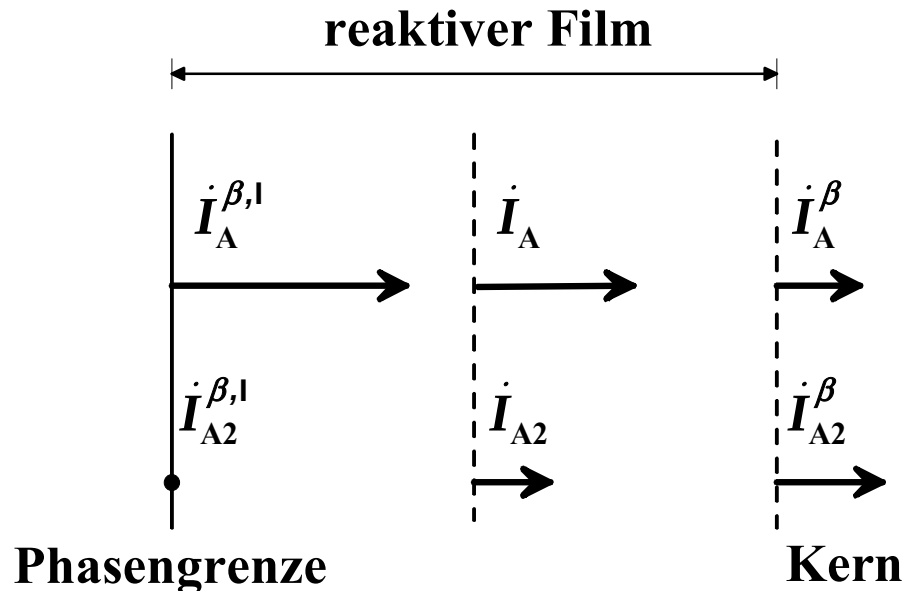


Bild 2.7: Stoffübergangsmodell

2.3.3 Hochaufgelöste Modellierung mit differentiellen Bilanzen

Die zuvor beschriebenen Schwierigkeiten, die in eine Kernphase eintretenden Stoffströme der einzelnen Spezies zu bestimmen oder die Übertragbarkeit einer Korrelation des Beschleunigungsfaktors für die spezielle Apparatesimulation zu gewährleisten, können durch eine weitere, noch detailliertere Betrachtung vermieden werden. Hierzu ist eine hochaufgelöste Betrachtung der Transportwiderstandszone mit Hilfe von differentiellen Bilanzen notwendig. In einer Transportwiderstandszone, in der keine Reaktionen ablaufen, ist eine detailliertere Betrachtung nicht sinnvoll, da über die Widerstandszone hinweg die Stoffströme jeder Komponente konstant bleiben und sich das Gleichungssystem aus diesem Grunde für diese Transportwiderstandszone in das Gleichungssystem des Stoffübergangsmodells überführen lässt. Bei Reaktionen in der Transportwiderstandszone eröffnet sich jedoch die Möglichkeit, mit einer hochaufgelösten, mikroskopischen Sicht an jeder Stelle des Systems sämtliche Zustandsgrößen zu erfassen. Dazu gehören insbesondere auch die Stoffmengenanteile und die Stoffmengenströme. Zur Beschreibung der Stofftransportwiderstandszonen wurden verschiedene Modellvorstellungen entwickelt, von denen die wichtigsten im Folgenden kurz vorgestellt werden:

Filmtheorie:

Die Filmtheorie nach Lewis und Whitman [22, 23] geht von der bereits von Nernst [24] publizierten Annahme aus, dass ein Film zwischen der Phasengrenze und einer ideal durchmischten Kernphase existiert, in dem der Stofftransport gehemmt ist. Dieser Film besitzt eine ebene Geometrie mit definierter Dicke δ . Der Film wird als stagnierend betrachtet, d. h.: er verlässt das betrachtete Kolonnenhöhenelement nicht. Das ursprüngliche Modell geht davon aus, dass der Stoffstrom ausschließlich durch Fick'sche Diffusion erfolgt. Die Filmtheorie ist jedoch derart modifizierbar, dass konvektive und andere Stofftransportmechanismen sowie auch andere Stofftransporttheorien – wie Maxwell-Stefan'sche Diffusion – benutzt werden können. Bei der Benutzung der Filmtheorie mit stationären Anlagensimulationen entsteht über differentielle Bilanzen an einem Volumenelement im Film ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen. Hinzu kommt ein System algebraischer Gleichungen, die u. a. über die Reaktionsgleichgewichte die Speziierung der Komponenten an jeder Stelle des Films beschreiben. Außerdem sind Randbedingungen auf beiden Seiten des Films zu formulieren. Es liegt ein System aus gewöhnlichen Differentialgleichungen und algebraischen Gleichungen (DAE – „Differential and Algebraic Equation System“) vor, das gleichzeitig ein Randwertproblem (BVP – „Boundary Value Problem“) darstellt.

Penetrations- und Oberflächenerneuerungstheorie:

Die von Higbie [25] entwickelte Penetrationstheorie geht ebenso wie die Filmtheorie von einer ideal durchmischten Kernphase, allerdings in unendlicher Entfernung zur Phasengrenze, aus. Immer wieder tritt ein neuer Fluidballen aus der Kernphase an die Phasengrenze (vgl. Bild 2.8). Während einer definierten Verweilzeit stellt sich dort das Phasengleichgewicht ein und der Fluidballen tritt zurück in den Phasenkernel und vermischt sich ideal. Dieser Vorgang wird durch instationäre Diffusion beschrieben. Die Randbedingung der Kernphase wird hierbei in unendlicher Entfernung zur Phasengrenze angenommen.

Danckwerts [26] modifizierte die Penetrationstheorie, indem er anstelle einer konstanten Verweilzeit eines Fluidballens an der Phasengrenze eine Verweilzeitverteilung ansetzte. Die derart modifizierte Penetrationstheorie wird häufig als Oberflächenerneuerungstheorie bezeichnet.

Bei Verwendung dieser Stofftransportmodelle liegt jeweils ein System aus partiellen Differentialgleichungen und algebraischen Gleichungen (Anfangs-Randwert-Problem) vor.

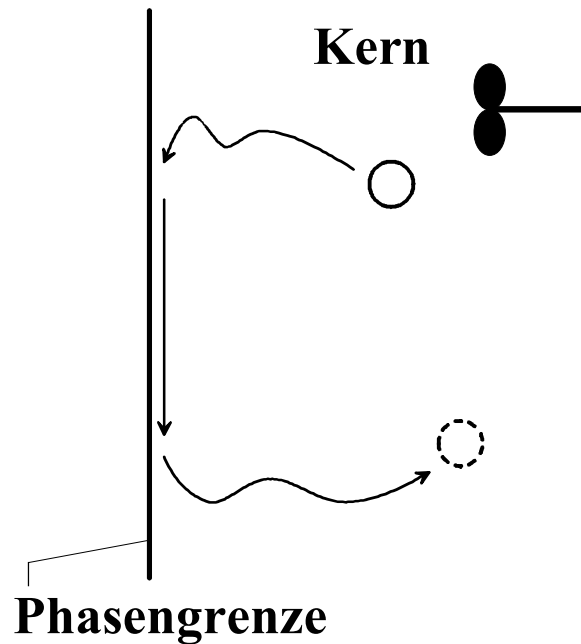


Bild 2.8: Penetrations- und Oberflächenenerneuerungstheorie

Film-Penetrationstheorie

Die Film-Penetrationstheorie nach Toor und Marchello [27] übernimmt die Ideen der Oberflächenenerneuerungstheorie. Auch ihr liegen die Annahmen der Oberflächenenerneuerungstheorie bezüglich des verweilzeitverteilten, instationären Diffusionsmechanismus zugrunde, jedoch liegt die ideal durchmischte Kernphase in endlicher Entfernung zur Phasengrenze. Somit wird bei Verwendung dieser Theorie die Stofftransportwiderstandszone auf einen Film endlicher Dicke begrenzt.

Turbulenz- („Eddy“-Diffusions-) Modelle

Daneben existieren einige Modelle, welche den diffusiven und den konvektiven mit einem turbulenten Stofftransport koppeln (vgl. z. B.: [28], [29]).

Finden in einer der Stoffwiderstandszonen keine Reaktionen statt, so reduziert sich das hochaufgelöste Modell mit differentiellen Bilanzen begrenzt auf diese Stoffwiderstandszone zum mathematischen Problem des Stoffübergangsmodells. Für die andere Stoffwiderstandszone zwischen der Phasengrenze und der Kernphase müssen differentielle Bilanzen aufgestellt werden. Verwendet man das Filmmodell, so sieht bei Benutzung der Fick'schen Diffusion als alleinigem Stofftransportmechanismus die stationäre Bilanz jedes Stoffes i um ein differentielles Volumenelement zwischen dem Ort z und $z+dz$ im Film (vgl. Bild 2.9) wie folgt aus:

$$\mathfrak{D}_i A c^l \left(- \frac{\partial x_i}{\partial z} \Big|_z + \frac{\partial x_i}{\partial z} \Big|_{z+dz} \right) + R_i \Big|_z A \cdot dz = 0. \quad (2.47)$$

Mit Hilfe einer Taylor-Entwicklung erhält man:

$$\mathfrak{D}_i c^l \frac{\partial^2 x_i}{\partial z^2} + R_i = 0. \quad (2.48)$$

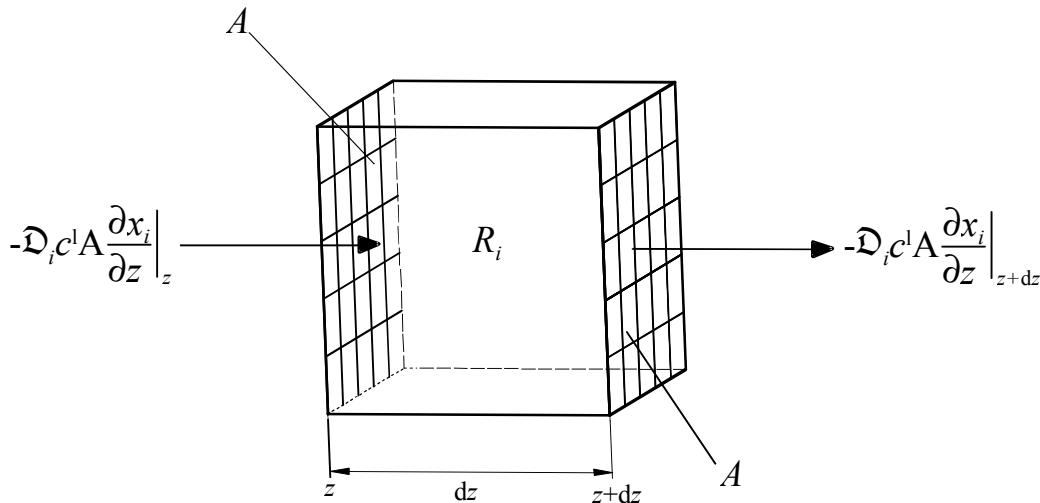


Bild 2.9: Differentielles Volumenelement im Film

Die Stoffänderungsgeschwindigkeit der Spezies i (R_i) ist über die Gleichung (2.17) mit den Reaktionsgeschwindigkeiten verknüpft, die einen Quell- bzw. Senkenterm in der Bilanz bedeuten. Die Reaktionsgeschwindigkeit wiederum ist über die Gleichung (2.20) mit den Konzentrationen der Reaktanden verknüpft. Analog zu den Ausführungen in Abschnitt 2.2 dominieren im Falle einer als augenblicklich anzusehenden Reaktion die im Term R_i enthaltenen Summanden der Hin- und Rückreaktion die Gleichung (2.48) und der Diffusionsterm ist vernachlässigbar. Die Transportgleichung (2.48) reduziert sich dann zum Massenwirkungsgesetz. In einem reagierenden System liegt stets eine größere Anzahl an Komponenten vor als an linear unabhängig voneinander formulierbaren Reaktionen. Anstelle der für jede Spezies K formulierbaren Gleichung (2.48) können daher beim Vorliegen augenblicklicher Reaktionen nunmehr weniger als K Formulierungen des Massenwirkungsgesetzes aufgestellt werden. Damit das Gleichungssystem eindeutig lösbar ist, müssen daher Erhaltungsgleichungen (Atombilanzen oder gleichwertige Beziehungen) ergänzt werden, damit die Anzahl der Gleichungen wieder K erreicht. Die Formulierungen der Reaktionsgleichgewichte und der Erhaltungsgleichungen sind mathematisch aus Gleichung (2.48) herleitbar, was im Folgenden anhand eines einfachen Beispiels demonstriert wird.

Es liege ein System aus folgenden zwei Reaktionen vor:



Für die Spezies A_2B , AB , A und B lassen sich dann Transportgleichungen der Art von (2.48) formulieren, in die man (2.17) einbezieht:

$$\mathfrak{D}_{A_2B} c^I \frac{\partial^2 x_{A_2B}}{\partial z^2} - \vec{r}_1 + \vec{r}_1 = 0 \quad (2.51)$$

$$\mathfrak{D}_{AB} c^I \frac{\partial^2 x_{AB}}{\partial z^2} + \vec{r}_1 - \vec{r}_1 - \vec{r}_2 + \vec{r}_2 = 0 \quad (2.52)$$

$$\mathfrak{D}_A c^I \frac{\partial^2 x_A}{\partial z^2} + \vec{r}_1 - \vec{r}_1 + \vec{r}_2 - \vec{r}_2 = 0 \quad (2.53)$$

$$\mathfrak{D}_B c^I \frac{\partial^2 x_B}{\partial z^2} + \vec{r}_2 - \vec{r}_2 = 0 \quad (2.54)$$

Nimmt man für das System $A + B + AB + A_2B$ eine konstante Dichte und ein ideales thermodynamisches Verhalten an, so folgt aus (2.51) unter Nutzung von Gleichung (2.20) nach einfachen mathematischen Umformungen:

$$K_1 = \frac{\vec{k}_1}{\vec{k}_1} = \frac{c_A c_{AB}}{c_{A_2B} \cdot \left(1 - \frac{\mathfrak{D}_{A_2B} c^I \frac{\partial^2 x_{A_2B}}{\partial z^2}}{\vec{k}_1 c_{A_2B}} \right)} \quad (2.55)$$

Bei einer augenblicklichen Reaktion 1 gilt

$$\mathfrak{D}_{A_2B} c^I \frac{\partial^2 x_{A_2B}}{\partial z^2} \ll \vec{k}_1 c_{A_2B}, \quad (2.56)$$

sodass sich (2.55) reduziert zu

$$K_1 = \frac{c_A c_{AB}}{c_{A_2B}}. \quad (2.55')$$

Diese Gleichung ist das Massenwirkungsgesetz für ein thermodynamisch ideales System zusammensetzungsunabhängiger Dichte. Analog lässt sich aus (2.54) das Massenwirkungsgesetz zur Reaktion 2 folgern:

$$K_2 = \frac{c_A c_B}{c_{AB}}. \quad (2.57)$$

Neben diesen beiden Gleichungen werden zur eindeutigen Lösung des Gleichungssystems zwei weitere Gleichungen benötigt. Addiert man Gleichung (2.53) zu (2.52) und dazu die mit 2 multiplizierte Gleichung (2.51), so erhält man

$$2 \cdot \mathfrak{D}_{A_2B} \frac{\partial^2 x_{A_2B}}{\partial z^2} + \mathfrak{D}_{AB} \frac{\partial^2 x_{AB}}{\partial z^2} + \mathfrak{D}_A \frac{\partial^2 x_A}{\partial z^2} = 0. \quad (2.58)$$

Dies ist die Atombilanz für die Atomgruppe A. Addiert man Gleichung (2.53) zu (2.51) und (2.54), so erhält man eine Atombilanz für die Atomgruppe B:

$$\mathfrak{D}_{A_2B} \frac{\partial^2 x_{A_2B}}{\partial z^2} + \mathfrak{D}_{AB} \frac{\partial^2 x_{AB}}{\partial z^2} + \mathfrak{D}_B \frac{\partial^2 x_B}{\partial z^2} = 0. \quad (2.59)$$

Somit entsteht beim Auftreten von als augenblicklich anzusehenden Reaktionen aus dem Gleichungssystem, dass nach Bilanzierung an einem differentiellen Volumenelement allein aus Differentialgleichungen bestand, eines, dass sowohl aus Differentialgleichungen als auch algebraischen Gleichungen besteht (DAE-System). Dieses DAE-System ist eingebettet in die Randbedingungen, die an der Phasengrenzfläche und der Kernphase vorliegen. Diese Randbedingungen können als Konzentrationen oder als Stoffströme, die proportional zur Ableitung der Konzentration sind, formuliert werden. Zur eindeutigen Lösbarkeit muss jedoch mindestens an einem der beiden Ränder eine Konzentration vorliegen. Die hier näher illustrierte Berechnung der Stoffwiderstandszonen umgeben darüber hinaus Gleichungssysteme, die jeweils ein Kolonnenhöhensegment umfassen. Die Gleichungen dieser Gleichungssysteme entsprechen bis auf die besondere Behandlung der Stofftransportzonen, in denen chemische Reaktionen stattfinden, den Gleichungen des Stoffübergangsmodells.

Die differentielle Betrachtung einer Temperaturgrenzschicht ist ebenfalls möglich. Allerdings unterscheiden sich die Größe der Temperaturgrenzschicht und des Stofftransportfilms in der Regel sehr stark. Auf diese Problematik wird in Kapitel 4 eingegangen.

3 Die Absorption saurer Gase mit Alkanolamin-Wäschen

3.1 Absorptions- und Verdunstungsprozesse

Die Absorption ist ein thermisches Trennverfahren zur Abreicherung einer oder mehrerer Komponenten aus Gasströmen. Sie nutzt die unterschiedliche Löslichkeit von Gasen und Dämpfen in Flüssigkeiten. Bei unterkritischen Komponenten ist hierbei der Partialdruck in der Dampfphase geringer als der Sattedampfdruck, d.h. es liegt kein Kondensationsgleichgewicht vor. Die Löslichkeit vieler Gase in Flüssigkeiten ist sehr gering, je nach physikalischen und chemischen Eigenschaften der Dampfkomponente und der Flüssigkeit sind jedoch auch hohe Löslichkeiten erreichbar. Neben der Zusammensetzung hängt die Gaslöslichkeit in Flüssigkeiten auch vom Druck und der Temperatur ab. Der umgekehrte Prozess, bei der sich eine Flüssigkeit in einem Gas „löst“, ist die Verdunstung. Bei der Verdunstung wird das thermodynamische Gleichgewicht dann erreicht, wenn der Partialdruck einer Komponente in der Gasphase genau so groß ist wie ihr Sattedampfdruck. Im Gegensatz zum Siedegleichgewicht ist der Sattedampfdruck geringer als der Gesamtdruck. Verdunstungs- und Absorptionsprozesse laufen im Allgemeinen parallel zueinander ab, wobei sich die Flüssigkeit mit den löslichen Gasen und Dämpfen und die Gasphase mit den Lösungsmitteldämpfen sättigt.

Absorptive Gaswäschen sind ein etabliertes Verfahren, um Komponenten aus Gasströmen zu entfernen oder sie abzureichern. Meistens handelt es sich bei den absorbierten Komponenten um Schadstoffe, die aus einem Wertgasstrom zu entfernen sind. Hierzu wird ein Waschmittel (Absorbens) eingesetzt, das auch aus mehreren Komponenten zusammengesetzt sein kann. In der Regel wird durch eine Regeneration des Waschmittels in technischen Gaswäscheprozessen ein geschlossener Waschmittelkreislauf realisiert.

In Bild 3.1 ist ein einfacher absorptiver Gaswäscheprozess dargestellt, bestehend aus den Hauptapparaten Absorptions- (2) und Desorptionskolonne (9). Dem unten (1) in den Absorber (2) eintretenden Rohgasstrom werden durch das oben (4) zugeführte Waschmittel Schadkomponenten entzogen, sodass das Gas die Kolonne am Kopf (3) weitestgehend von den sauren Komponenten gereinigt verlässt. Die mit den Schadkomponenten angereicherte Waschlösung wird am Boden (5) aus der Kolonne geleitet, durch ein Drosselventil (6) geführt und mittels eines Wärmeübertragers (7) erwärmt, wonach sie oben (8) in den Desorber (9) eintritt. Dort werden die Schadgaskomponenten des Waschmittels abgereichert und das Waschmittel verlässt die Desorptionskolonne am Boden (10). Eine Pumpe (11) bringt das Absorbens auf Absorptionsdruck. Danach wird die Flüssigkeit über die Wärmeübertrager (7) und (12) abgekühlt. Die im Absorber

und Desorber verdampften bzw. mitgerissenen Waschmittelkomponenten werden durch eine Zuführung (13) ersetzt. Das Absorbens tritt dann wieder in den Absorber ein (4). Damit ist der Waschmittelkreislauf geschlossen. Die für die Regeneration notwendige Wärme wird durch den Verdampfer (14) zugeführt. Der Strippdampf tritt unten (15) in die Desorptionskolonne ein. Am Kopf der Kolonne (16) wird ein Gasstrom, der im Wesentlichen aus den Sauerstoffkomponenten und Wasser besteht, abgezogen. Ein großer Teil des Wassers wird durch den Kühler (17) auskondensiert. Dieser Strom wird in die Kolonne zurückgeführt (18). Der abgetrennte Tailgasstrom (19) wird dann zu einem anderen Anlagenteil zur Weiterbehandlung weitergeleitet. Technische Gasreinigungsprozesse können auch komplexer verschaltet sein oder mehrere Kolonnen und auch mehrere Flash-Verdampfer beinhalten.

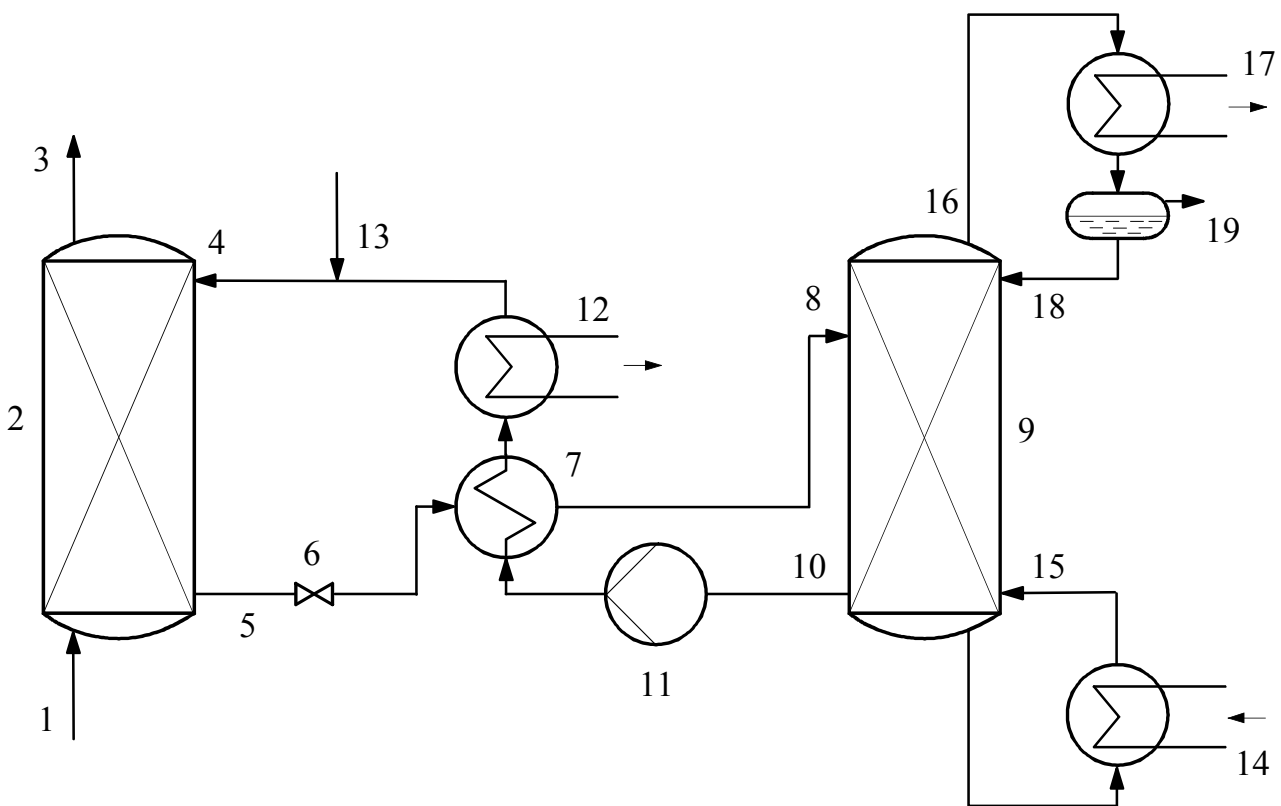


Bild 3.1: Schema einer elementaren, kontinuierlich betriebenen Gegenstromabsorptionsanlage mit Waschmittelaufbereitung

Anforderungen an eine solche absorptive Wäsche sind im Wesentlichen folgende [12, 30, 31, 32, 33]:

- Weitest gehende Reinigung des Produktstroms von den unerwünschten Komponenten,
- möglichst geringe Mitabsorption der Produktkomponenten (Selektivität),
- einfache Regenerierbarkeit sowie thermische und chemische Stabilität der Waschlösung,
- geringe Verluste an Waschmittel,
- Minimierung der anfallenden Menge an Reststoffen sowie deren optimale Verwertung bzw. Verwertbarkeit (insbesondere hohe Aufkonzentration des Tailgases),

- einfache Handhabbarkeit und hohe Verfügbarkeit des Prozesses (u. a. in Bezug auf Korrosion, Sicherheitstechnik, Instandhaltung und Wartung sowie Schäumverhalten des Waschmittels),
- Minimierung des Waschmittelumlaufstroms und damit des Energieeinsatzes und der Betriebsmittel,
- geringe Investitionskosten,
- Steuerbarkeit und Flexibilität der Anlage.

In der Praxis gibt es viele verschiedene Bauformen von Absorbern. Die wichtigsten Bauformen lassen sich einteilen in Boden- und Packungskolonnen [5, 12, 34]. Daneben existieren auch andere Bauformen, wie z. B. der Sprühabsorber, der rotierende Hige-Apparat [35, 36] und der Membranabsorber [37, 38, 39]. Gerade Membranabsorber zeichnen sich durch einen sehr geringen Raumbedarf aus, wodurch diese Technologie insbesondere im off-shore-Bereich eingesetzt wird. Bodenkolonnen lassen sich apparatetechnisch in die Hauptgruppen Glocken-, Sieb- und Ventilbodenkolonnen unterteilen. Innerhalb der Bodenkolonnen wird ein Kreuz-Gegenstrom realisiert, wobei die Flüssigkeit als kontinuierliche Phase in waagerechter Richtung über die Böden strömt, während die Gasphase von unten durch die Böden tritt und durch die Flüssigkeit nach oben dringt. Die gepackten Kolonnen beinhalten entweder geschüttete oder strukturierte Packungen. Die schüttbaren Füllkörper sind kleine Einheiten, die verschiedene Formen, wie Ring, Sattel oder komplexere geometrische Figuren besitzen können und als ein zufällig angeordnetes Festbett in der Kolonne eingebracht sind. Die strukturierten Packungen hingegen sind große Strukturen, die über den gesamten Kolonnenquerschnitt angeordnet werden. In Packungskolonnen ist ein Gegenstrom zwischen heraufsteigendem Gas und hinabfließender Flüssigkeit realisiert.

Ausgehend von der Art des Stoffsystems, das im Absorber vorliegt, unterscheidet man die sogenannte physikalische und die chemische Absorption.

Unter (physikalischer) Absorption versteht man die Lösung von Gaskomponenten in Flüssigkeiten. Hierbei nutzt man die verschiedenen gute Löslichkeit verschiedener Gaskomponenten in der Flüssigkeit, auch Absorbens genannt. Die Selektivität eines solchen Absorptionsprozesses hängt insbesondere von den thermodynamischen Größen Henry-Konstante und Aktivitätskoeffizienten ab, die in die Phasengleichgewichtsbedingung für das stoffliche Gleichgewicht eingehen. Im allgemeinen steigt die Gaslöslichkeit bei sinkenden Temperaturen und steigenden Drücken.

Bei der chemischen Absorption kommt gegenüber der physikalischen Absorption noch der Effekt hinzu, dass eine oder mehrere absorbierte Komponenten in der Flüssigkeit chemisch reagieren (vgl. Bild 3.2). Durch die Bildung eines oder mehrerer Reaktionsprodukte wird die Konzentration der ursprünglichen Spezies der absorbierten Komponente in der Flüssigkeit verringert. Durch das Phasengleichgewicht hängt die Flüssigkeitskonzentration der reagierenden Komponente mit ihrer Gasphasenkonzentration zusammen. Dies führt dazu, dass mehr von dieser reagierenden Komponente aus der Gasphase entfernt werden kann als dies ohne chemische Reaktion möglich wäre. Daher lassen sich durch Einsatz chemischer Absorbentien oft eine hohe Selektivität und

kleinere Apparatebaugrößen erreichen. Da chemische Reaktionen oftmals verglichen mit der Verweilzeit des Absorbens in einem Apparateabschnitt (z. B. einen Kolonnenboden) langsam ablaufen, ist es bei einigen Stoffsystemen möglich, dass chemische Reaktionen nicht ihr Gleichgewicht erreichen. Reagieren mehrere absorbierte Gaskomponenten mit dem Waschmittel unterschiedlich schnell, so hängt in diesem Fall die Selektivität des Trennprozesses von der Reaktionskinetik ab. Man spricht daher von kinetischer Selektivität. Die Reaktionsgeschwindigkeit einer solchen gehemmten Reaktion ist stark von der Temperatur des Systems abhängig.

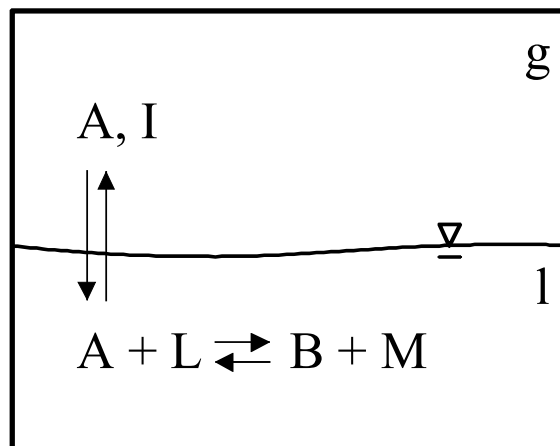


Bild 3.2: Kombiniertes Phasen- und Reaktionsgleichgewicht bei der chemischen Absorption

Das Phasengleichgewicht stellt sich für alle im System auftretenden Komponenten ein, die in beiden Phasen auftreten können. Daher findet man im Zustand des Phasengleichgewichts einen Teil der Waschmittelkomponenten auch in der Gas-Dampf-Phase. Diese Verdunstung führt in der Praxis zu Produktverunreinigungen und Waschmittelverlusten und sind daher unerwünscht. Die Menge an verdunstendem Waschmittel steigt mit der Temperatur.

3.2 Die Absorption saurer Gase aus Brenn- und Synthesegasen

Absorptive Wäschen zur Reinigung verunreinigter Brenn- und Synthesegase sowie aufzubereitender Klär- oder Deponiegase besitzen eine hohe wirtschaftliche Bedeutung. Sie bestehen im Wesentlichen aus Wasserstoff, Alkanen mit niedrigem Molekulargewicht, Kohlenmonoxid, und teilweise auch einem größeren Anteil an Stickstoff [40]. Ein solches Gas ist beispielsweise Erdgas. In der Regel enthalten Brenn- und Synthesegase Verunreinigungen, die in Wasser als Säure reagieren. Diese sauren Gaskomponenten sind in erster Linie der giftige Schwefelwasserstoff H_2S und Kohlendioxid CO_2 . Schwefelwasserstoff ist aus Umweltschutz- und Sicherheitsgründen aus den Wertgasströmen zu entfernen und in ein ungefährlicheres bzw.

verkaufsfähiges Produkt umzuwandeln. Ein weiterer Grund, aus dem Schwefelwasserstoff, aber oftmals auch Kohlendioxid, aus den Rohgasströmen abgetrennt werden müssen, liegt in der zu erreichenden Qualität des Wertgases, z. B. hinsichtlich seines Brennwertes oder seines Wobbe-Indexes. Daneben existieren Prozesse, in denen die Gaskomponente CO_2 abgeschieden werden soll, um sie möglichst rein einem nachfolgenden Prozessschritt als Wertstoff zur Verfügung zu stellen [41, 42]. Der Absorption der sauren Gase folgt in einem weiteren Prozessschritt die Desorption, bei der das Waschmittel wieder gereinigt wird, indem die absorbierten Gase abgetrennt werden. Um das Phasen- und Reaktionsgleichgewicht so zu beeinflussen, dass möglichst viel von den gelösten sauren Gasen mit geringem apparativen Aufwand aus dem Waschmittel ausgetrieben werden, wird der Druck abgesenkt, die Temperatur erhöht und eine Dampfphase erzeugt. Hiernach ist der abgetrennte, aufkonzentrierte, giftige Schwefelwasserstoff weiterzuverarbeiten. Dies geschieht üblicherweise in einer Claus-Anlage, in der Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel teiloxydiert wird [43, 44, 45].

3.3 Die Alkanolamin-Wäsche

3.3.1 Übersicht

Ein technisch besonders wichtiges Absorptionsverfahren zur Abreicherung saurer Gase ist die Alkanolamin-Wäsche. Aufgrund der chemischen Reaktion der sauren Gaskomponenten in der Waschmittellösung gehören Alkanolamin-Wäschen zu den chemischen Absorptionsverfahren. Da eine chemische Reaktion der reaktiven Absorbenskomponenten allein mit den sauren Gaskomponenten H_2S und CO_2 stattfindet, wird die Triebkraft für den Übergang dieser Komponenten in die flüssige Phase stark vergrößert. Somit werden die sauren Komponenten in wesentlich stärkerem Maße absorbiert als nicht reagierende Gaskomponenten. Alkanolamine enthaltende Absorbentien weisen folglich eine sehr hohe Selektivität bezüglich der Absorption saurer Gaskomponenten auf, was ihren Hauptvorteil gegenüber alternativen, rein auf dem Prinzip der physikalischen Absorption basierenden Waschverfahren ausmacht. Alkanolamin-Wäschen sind insbesondere stark in den Bereichen Erdgas, Synthesegas für die Ammoniak-, Methanol- oder Oxosynthese und in der Kohlevergasung verbreitet. Ein weiteres Einsatzgebiet für Alkanolamin-Wäschen ist die Reinigung von Faulgas, das bei der anaeroben Faulung in Kläranlagen entsteht und eine ähnliche Zusammensetzung wie Erd- oder Synthesegas besitzt (vgl. z. B. [46]). Das Faulgas enthält weiterhin hohe Anteile an CO_2 und von Anlage zu Anlage variierend geringe Anteile an H_2S . Eine Behandlung mit Alkanolaminen wird z. B. von [47] vorgeschlagen. Die Realisation einer solchen Wäsche im Klärwerk Stuttgart-Mühlhausen ist in [48] beschrieben. Ein ähnliches Gebiet, in dem die Gasreinigung mit Alkanolaminen eingesetzt werden kann, ist die Behandlung von

Deponiegasen [48, 49, 50, 51, 52]. Außerdem werden Alkanolamin-Wäschen in GuD-Kraftwerken mit integrierter Kohlevergasung eingesetzt [53].

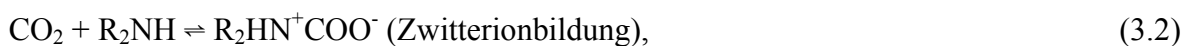
Alkanolamin-Wäschen werden bereits seit Anfang der 30-er Jahre eingesetzt [40]. Zunächst wurden nahezu ausschließlich das primäre Amin Monoethanolamin (MEA) und das sekundäre Amin Diethanolamin (DEA) verwendet. Später kam außerdem das sekundäre Amin Diisopropanolamin (DIPA) zum Einsatz. Obwohl die Nutzung tertiärer Amine zur Gasreinigung schon seit den 50-er Jahren bekannt ist [54], sind diese trotz ihrer gegenüber primären und sekundären Aminen in Bezug auf die meisten Anwendungsfälle günstigeren Eigenschaften erst in den letzten 15 Jahren verstärkt industriell zum Einsatz gekommen und haben die primären und sekundären Alkanolamine zurückgedrängt [55, 56]. Von den tertiären Aminen wird fast ausschließlich N-Methyldiethanolamin (MDEA) eingesetzt. Andere tertiäre Alkanolamine wie das Triethanolamin (TEA) spielen auf dem Markt nur eine sehr untergeordnete Rolle.

3.3.2 Die Chemie der Alkanolaminwäschen

Die Reaktion der verschiedenen Alkanolamine mit Schwefelwasserstoff erreicht praktisch augenblicklich den Zustand des chemischen Gleichgewichts (vgl. z. B. [26]):

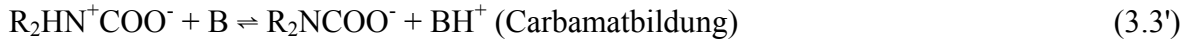


R stellt hierbei einen Alkyl-, Alkanol- oder einen Wasserstoff-Rest dar. Dieses Gleichgewicht besteht daher an jedem Ort in der Flüssigkeit eines Trennapparates. Gegenüber der Hydrogensulfidbildung läuft die gehemmte Reaktion des Amins mit Kohlendioxid wesentlich langsamer ab, obwohl das Reaktionsgleichgewicht ebenfalls weit auf der Seite der Produkte liegt. Die $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ -Selektivität nimmt daher mit zunehmender Kontaktzeit zwischen gasförmiger und flüssiger Phase ab, da sie kinetisch bedingt ist. Primäre und sekundäre Amine reagieren mit CO_2 unter Carbamatbildung. Hierzu wird von den meisten Autoren die Reaktion über den Zwischenschritt einer Zwitterionbildung benutzt (vgl. z. B. [33, 57, 58, 59]), der zuerst von Caplow [60] vorgeschlagen wurde:



Caplow folgert unter der Annahme, dass Reaktion (3.2) hierbei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, dass die Reaktionsordnung bezüglich des Kohlendioxids und des Alkanolamins jeweils eins beträgt. In der älteren Literatur wird manchmal ein auf van Krevelen und Hoftijzer [61] zurückgehender Mechanismus benutzt, der eine Reaktionsordnung von zwei bezüglich des

Alkanolamins und von eins bezüglich des Kohlendioxids annimmt. Danckwerts [57] zeigt, dass unter Vernachlässigung der Rückreaktionen der Reaktionsgleichung (3.3) und Verallgemeinerung der Reaktion (3.3) von Hydroxidionen auf beliebige Basen B:



zwischen den verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten entsprechend dem Bodenstein'schen Quasistationaritätsprinzip⁽⁸⁾ [18, 19, 62] folgende Bedingung gilt:

$$\vec{k}_{(3,2)} c_{CO_2} c_{R_2NH} = \sum_B \vec{k}_{(3,3')} c_B \cdot c_Z + \vec{k}_{(3,2)} c_Z. \quad (3.4)$$

$\vec{k}$ und $\vec{k}$ stellen darin die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hin- bzw. Rückreaktion dar und Z ist die Bezeichnung für das Zwitterion, dessen Konzentration als stationär betrachtet wird. (3.4) kann umgestellt werden zu:

$$c_Z = \frac{\vec{k}_{(3,2)} c_{CO_2} c_{R_2NH}}{\sum_B \vec{k}_{(3,3')} c_B + \vec{k}_{(3,2)}}. \quad (3.4')$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Carbamatbildung

$$r_{R_2NCOO^-} = \sum_B \vec{k}_{(3,3')} c_B \cdot c_Z \quad (3.5)$$

beträgt bei Verwendung von (3.4'):

$$r_{R_2NCOO^-} = \frac{\vec{k}_{(3,2)}}{1 + \frac{\vec{k}_{(3,2)}}{\sum_B \vec{k}_{(3,3')} c_B}} c_{CO_2} c_{R_2NH}. \quad (3.6)$$

Ist die Rückreaktion von (3.2) gegenüber der Hinreaktion (3.3') sehr langsam, so wird der zweite Summand im Nenner in (3.6) klein gegen eins, sodass sich die Gleichung vereinfacht zu:

⁽⁸⁾ Das Bodenstein'sche Quasistationaritätsprinzip (oder kurz: Bodenstein-Prinzip) wird in der Reaktionstechnik auf stark reaktive Zwischenprodukte angewendet, deren Konzentration sehr gering ist. Es besagt, dass die Stoffänderungsgeschwindigkeit für diese Stoffe null ist, d. h. der Mengenstrom der Erzeugung des Zwischenproduktes ist gleich dem Mengenstrom von dessen Vernichtung.

$$r_{\text{R}_2\text{NCOO}^-} = \vec{k}_{(3.2)} c_{\text{CO}_2} c_{\text{R}_2\text{NH}} \quad (3.7)$$

Dieser Ausdruck ist konform mit der von Caplow [60] vorgeschlagenen Reaktionsordnung. Gilt hingegen, dass der zweite Term im Nenner wesentlich größer als eins ist, so erhält man:

$$r_{\text{R}_2\text{NCOO}^-} = \frac{\vec{k}_{(3.2)}}{\vec{k}_{(3.2)}} \sum_B \vec{k}_{(3.3)} c_B \cdot c_{\text{CO}_2} c_{\text{R}_2\text{NH}} \quad (3.8)$$

Man kann nun die Annahme treffen, dass entweder das Alkanolamin als Base B die Reaktion (3.3') dominiert oder die Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Reaktionen (3.3') proportional zur Reaktion (3.3') für das Alkanolamin ist. Für letztere Annahme spricht die Tatsache, dass gemäß dem Massenwirkungsgesetz bei einer Erhöhung der Alkanolaminkonzentration z. B. auch die Hydroxidkonzentration ansteigt. Dann gilt:

$$r_{\text{R}_2\text{NCOO}^-} = \underbrace{\frac{\vec{k}_{(3.2)}}{\vec{k}_{(3.2)}} \sum_B \vec{k}_{(3.3)}}_{k^*} \cdot c_{\text{CO}_2} c_{\text{R}_2\text{NH}}^2 \quad (3.9)$$

was in Einklang mit der Annahme von van Krevelen und Hoftijzer [61] steht. Ob einer der beiden beschriebenen Grenzfälle vorliegt, hängt vom eingesetzten Alkanolamin ab. Nach Laddha und Danckwerts [63] liegt für Monoethanolamin (MEA) der zuerst beschriebene Grenzfall vor, so dass (3.7) anwendbar ist, wohingegen bei Diethanolamin (DEA) der zweite Grenzfall vorliegt und somit Gleichung (3.9) anzuwenden ist. Blanc und Damarais [64] berichten auch für DEA eine Reaktionsgeschwindigkeit gemäß (3.7).

Das entstandene Carbamat wird gespalten zu Hydrogencarbonat bzw. Carbonat und dem Alkanolamin:



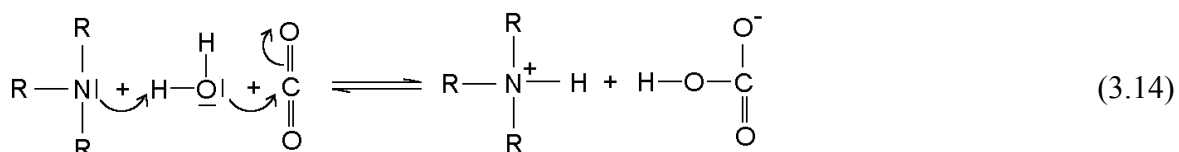
Daneben reagiert CO_2 auch direkt mit Wasser oder dem Hydroxidion:



Die bei primären und sekundären Aminen auftretende Reaktion des Kohlendioxids über das Zwitterion ist jedoch wesentlich schneller als die direkte Reaktion zwischen Kohlendioxid und

Wasser bzw. Hydroxid. Daher dominiert bei primären und sekundären Aminen der Reaktionsweg über die Reaktionen (3.2)-(3.11) und die Parallelreaktionen (3.12) und (3.13) werden üblicherweise demgegenüber vernachlässigt [33].

Tertiäre Amine hingegen können kein Carbamat bilden. Barth et al. [65, 66] weisen nach, dass ihre reaktionskinetischen Experimente die Reaktion von CO_2 in wässrigen Alkanolamin-Lösungen über die Reaktionen (3.12) und (3.13) nicht erklärbar sind. Sie stellten eine katalysierende Wirkung des tertiären Alkanolamins fest. Daher geht die Alkanolaminkonzentration in den Ansatz für die Geschwindigkeitskonstante ein. Barth et al. schlagen einerseits die auf Donaldson und Nguyen [67] zurückgehende Reaktionsgleichung



vor und andererseits die Alternative über die Zwitterionbildung analog zu (3.2) und anschließender Weiterreaktion des Zwitterions mit Wasser oder Hydroxidionen:



Eine Modelldiskriminierung zwischen diesen beiden Alternativen gelang Barth et al. nicht. Sie favorisieren jedoch den Mechanismus nach (3.14). Bei diesem reaktionskinetischen Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit wird die Konzentration des Lösungsmittels Wasser üblicherweise nicht berücksichtigt, sondern in die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante einbezogen. Beide alternativen Reaktionsmechanismen besitzen daher jeweils die Ordnung eins bezogen auf die CO_2 - und auf die Aminkonzentration. Die zu (3.14) bzw. (3.2') parallel ablaufenden Reaktionen (3.12) und (3.13) werden in der Regel vernachlässigt bzw. der Effekt dieser Parallelreaktionen wird in die Geschwindigkeitskonstante der Aminreaktion einbezogen. Versteeg et al. [68] zeigen durch Absorptionsversuche in einer polaren nicht wässrigen tertiären Alkanolamin-Lösung, dass durch die alleinige Anwesenheit des Alkanolamins die Hydrogencarbonat-Bildung nicht beschleunigt wird und daher Wasser eine notwendige Komponente zur Beschleunigung der Reaktion zur Hydrogencarbonatbildung ist. Daraus lässt sich folgern, dass die Reaktion des Kohlendioxids mit tertiären Aminen über den Reaktionsmechanismus (3.14) und nicht über (3.2') abläuft.

Mit der Reaktionsordnung von jeweils eins in Bezug auf CO_2 und das Alkanolamin stimmen auch Hikita et al. [69] über ein, die allein aus der Reaktionsordnung einen weiteren alternativen Reaktionsmechanismus postulieren. Dieser wird jedoch nicht begründet.

Ein von Jørgensen und Faurholt [70] vorgeschlagener Mechanismus beinhaltet zusätzlich zu den obigen Einflussgrößen auch eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Hydroxidionenkonzentration in erster Ordnung. Von Blauwhoff et al. [58] wurde jedoch festgestellt, dass die Einbeziehung von Hydroxidionen in den reaktionskinetischen Ansatz keinen signifikanten Einfluss auf die Interpretation ihrer im Rührkessel gewonnenen Experimente hat.

Aus diesem Grund ist es sinnvoll, für die Reaktion tertiärer Alkanolamine mit CO_2 den reaktionskinetischen Ansatz

$$r_{\text{HCO}_3^-} = \bar{k}_{\text{HCO}_3^-} c_{\text{CO}_2} c_{\text{R}_3\text{N}} \quad (3.17)$$

zu wählen.

3.3.3 Industrielle Alkanolamin-Wäschen

Da die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion (3.14) bzw. (3.2') gegenüber dem Reaktionsweg der Zwitterionbildung deutlich langsamer abläuft, weisen tertiäre Amine eine sehr hohe $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ -Selektivität auf [71]. Sie werden deshalb eingesetzt, um das Rohgas möglichst von H_2S allein zu befreien. Weitere Vorteile sind eine niedrige Korrosivität sowie eine geringere Reaktionsenthalpie und damit verbunden Einsparungen im Dampfverbrauch bei der Regeneration [72]. Aufgrund dieser Vorteile MDEA-basierter Absorptionsmittel und des prinzipiell vom Waschmittel unabhängigen identischen Aufbaues von Gasreinigungsanlagen werden heutzutage zahlreiche Wäschen von primären und sekundären Aminen auf MDEA umgestellt [73, 74, 75, 76].

Einige beispielhafte Anwendungen von Alkanolamin-Wäschen in der Industrie sind in den Tabellen 3.1 und 3.2 zusammengefasst. Sollen beide sauren Kontaminanten mit einem bestimmten Verhältnis zueinander abgeschieden werden, so ist die $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ -Selektivität über eine auf die Trennaufgabe zugeschnittene Mischung aus einem tertiären und anderen weniger selektiven Aminen möglich [77, 78, 79, 80].

Tabelle 3.1: Übersicht über einige industrielle Alkanolamin-Gaswaschprozesse

Anlage	Marathon-Plant bei Cody (Wyoming) [81]	Dome North Carolina Plant [82]	Signalta Forestburg Gas Plant [83]	ARCADIAN, Geismar (Louisiana) [84]
Einsatzgebiet	fossiles Gas	fossiles Gas	fossiles Gas	Ammoniakfabrik
Besonderheiten, Bemerkungen	zweistufiger Prozess mit selektiver H ₂ S-Reinigung und nachgeschaltetem CO ₂ -Nachreinigungsschritt	ehemalige DEA-Anlage, die auf MDEA umgeschaltet wurde	3 Zuführungen für regenerierte MDEA-Lösung im Absorber	
Absorber	10 Ventilböden ¹	21 Ventilböden	20 Siebböden	11 m 2" Pall-Ringe
Absorber-Ø	0,91 m	1,28 m	1,07 m	
Absorber-Druck	9,24 bar	55 bar	27,1 bar	25,6 bar
Desorber	22 Ventilböden, davon 4 als Waschsektion	32 Ventilböden, davon 2 als Waschsektion		2 parallel geschaltete Bodenkolonnen
Desorber-Ø		1,22 m		
Desorber-Druck	1,51 bar	2 bar	1,59 bar	
Rohgasstrom	15,7 kmol/d	37,08 kmol/d	0,4·10 ⁶ m _n ³ /d ²	3,86·10 ⁶ m _n ³ /d
Waschmittelumlauf	40,6 kmol/d	15,19 kmol/d	15,8 kmol/d	16,9·10 ³ m ³ /d
Verdampferleistung		4,5 MW		
CO ₂ im Rohgas	19,202 mol-%	3,52 mol-%	3,02 mol-%	18 mol-%
H ₂ S im Rohgas	2,078 mol-%	0,0050 mol-%	0,31 mol-%	---
CO ₂ im Reingas	14,383 mol-%	1,85 mol-%	2,13 mol-%	82 ppmv
H ₂ S im Reingas	0,022 mol-%	0,6 ppmv	3,5 ppm	---
Waschmittel	21,8 gew-% MDEA □ 4,2 gew-% DEA	33 gew-% MDEA	32,25 gew-%	aktivierte MDEA-Lösung

¹ Insgesamt verfügt die Anlage über 14 Böden, jedoch hat es sich als günstig erwiesen, 4 davon nicht zu nutzen.

² 11% werden oben, 24% auf den 7. Boden von oben und 65 % auf den 13. Boden von oben zugeführt.

Tabelle 3.1: Übersicht über einige industrielle Alkanolamin-Gaswaschprozesse (Forts.)

Anlage	Barcs-West (Ungarn) [74]	Amoco Wasson Plant, Wasson (Texas) [79]	Gulf Canada Re- sources, Rimbey (Alberta) [73]	McMahon-Plant in Taylor, BC, Canada [85]	Klärwerk Stutt- gart-Mühlhausen [48]
Einsatzgebiet	fossiles Gas	fossiles Gas	fossiles Gas	fossiles Gas	Klärgas
Besonderheiten, Bemerkungen	2 Absorber und 1 Desorber; Zulaufbö- den: HD-Absorber: 12., 10., 6. Boden; ND-Absorber: 12., 10. Boden	Absorber mit 2 Flash-Behältern		5 Absorber paral- lel	Klärgasaufberei- tung zu Erdgas H
Absorber	jeweils 12 Böden	18,3 m, 1,5" Ringe	25 Böden	10 Ventilböden	
Absorber-Ø			2,44 m	1,98 m	
Absorber-Druck	87,8 / 8,2 bar	56,1 bar	66,2 bar	66,2 bar	0,65 bar (ü)
Desorber	20 Böden, davon 2 als Waschsektion	2 Flash-Behälter	21 Böden	23 Ventilböden	
Desorber-Ø			2,90 m		
Desorber-Druck			1,034 bar		0,65 bar (ü)
Rohgasstrom	$0,27 \cdot 10^6 \text{ m}_n^3/\text{d}$		$2,7 \cdot 10^6 \text{ m}_n^3/\text{d}$	je $3,1 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{d}$	$4 \cdot 12 \cdot 10^3 \text{ m}_n^3/\text{d}$
Waschmittelumlauf			$2,66 \cdot 10^3 \text{ m}^3/\text{d}$	$1,25 \cdot 10^3 \text{ m}^3/\text{d}$	
Verdampferleistung					
CO ₂ im Rohgas	11,4 / 15,0 mol-%	51,8 mol-%	2,82 mol-%	2,2 mol-%	35 mol-%
H ₂ S im Rohgas	80,8 / 197,7 ppmv	---	20 ppmv	1,8 mol-%	0,014 mol-%
CO ₂ im Reingas	8,2 / 11,7 mol-%	5,0 mol-%	0,73 mol-%		0,1 mol-%
H ₂ S im Reingas	3,5 / 2,8 ppmv	---	2,5 ppmv	<3,98 ppm	0,001 mol-%
Waschmittel	MDEA-Lösung	32 gew-% MDEA	22,5 gew-% MDEA	18 gew-% MEA	MEA

Tabelle 3.2: Übersicht über einige industrielle Alkanolamin-Gaswaschprozesse [77]

Anlage	Exxon 7 Sisters Texas, USA (1983)	Arco 7 Sisters Texas, USA (1983)	Unocal California USA (1987)	Placid Oil Dutch North Sea (1987)	Chemkom- plex, Ungarn (1992)	Teikoku Oil, Japan (1994)
Besonder- heiten	Umrüstung DEA- Anlage, neue Kapazität: 250 %	Umrüstung DEA- Anlage, neue Kapazität: 200 %	1-stufiger Ab- sorber, 1 Flash-Stufe	1-stufiger Ab- sorber, 2 Flash-Stufen	1-stufiger Absorber, 3 Flash-Stufen	1-stufiger Absor- ber, 2 Flash- Stufen, Stripper
Waschmittel	aMDEA 02	aMDEA 02	aMDEA 02	aMDEA 02	aMDEA 02	aMDEA 03
Rohgasstrom	140000 m _n ³ /h	2·12000 m _n ³ /h	9000 m _n ³ /h	2·112500 m _n ³ /h	37800 m _n ³ /h	54000 m _n ³ /h
p (Absorber)	73 bar	70 bar	28,5 bar	112 bar	58 bar	74 bar
CO ₂ Rohgas	8,9 % (vol)	8,5 % (vol)	10 % (vol)	13,3 % (vol)	26 % (vol)	6,7 % (vol)
H ₂ S Rohgas	40 ppm (vol)	40 ppm (vol)			30 ppm (vol)	
CO ₂ Reingas	< 2 % (vol)	< 3 % (vol)	< 5 % (vol)	< 2 % (vol)	< 2 % (vol)	< 0,1 % (vol)
H ₂ S Reingas	< 8 ppm (vol)	< 4 ppm (vol)	< 4 ppm (vol)		< 3 ppm (vol)	
Energiebedarf			ca. 0	22 MJ/kmol	21 MJ/kmol	97 MJ/kmol

Tabelle 3.2: Übersicht über einige industrielle Alkanolamin-Gaswaschprozesse [77] (Forts.)

Anlage	Lagoven, Venezuela (1994)	British Gas United Kingdom (1994)	Mobil Oil United Kingdom (1994)	OMV 1, Austria (1984)	OMV 2, Austria (1987)	Ina Naphtaplin, Croatia (1993)
Besonder- heiten	1-stufiger Absor- ber, 2 Flash- Stufen, Stripper	1-stufiger Absor- ber, 2 Flash- Stufen, Stripper	1-stufiger Absor- ber, 2 Flash- Stufen, Stripper	Umrüstung von 3 DEA-Anlagen auf ein 2-Stufen- system	2-stufiger Ab- sorber, 2 Flash- Stufen, Strip- per	2-stufiger Ab- sorber, 2 Flash- Stufen, Strip- per
Waschmittel	aMDEA 02	aMDEA 03	aMDEA 01	AMDEA 02	aMDEA 02	aMDEA 02
Rohgasstrom	2·25800 m _n ³ /h	2·336000 m _n ³ /h	2·458000 m _n ³ /h	52500 m _n ³ /h	20000 m _n ³ /h	200000 m _n ³ /h
p (Absorber)	36 bar	83 bar	70 bar	70 bar	70 bar	55 bar
CO ₂ Rohgas	20,5 % (vol)	5,9 % (vol)	8,0 % (vol)	12,7 % (vol)	16 % (vol)	21,7 % (vol)
H ₂ S Rohgas	500 ppm (vol)		25 ppm (vol)	1,9 % (vol)		150 ppm (vol)
CO ₂ Reingas	< 1 % (vol)	50 ppm (vol)	< 4 % (vol)	< 1 % (vol)	< 50 ppm (vol)	< 2 % (vol)
H ₂ S Reingas	< 4 ppm (vol)		< 4 ppm (vol)	< 4 ppm (vol)		< 4 ppm (vol)
Energiebedarf	93 MJ/kmol	96 MJ/kmol	89 MJ/kmol		25 MJ/kmol	21 MJ/kmol

Die gehemmte Einstellung des kombinierten Phasen- und Reaktionsgleichgewichts bei der CO₂-Absorption hat einen für die Praxis sehr unangenehmen Effekt zur Folge: Eine Überdimensionierung einer Absorptionskolonne bei der Alkanolamin-Wäsche schlägt sich nicht nur

in erhöhten Investitionskosten nieder, wie dies bei physikalischen Absorptionsverfahren der Fall ist. Vielmehr kann Schwefelwasserstoff unerwünscht in den „überschüssigen“ Stufen desorbiert werden, da in diesen immer weiteres Kohlendioxid absorbiert wird, das die Rückreaktion der schwefelhaltigen Anionen zu Schwefelwasserstoff hervorruft [79]. Der Grund hierfür ist, dass sich das Reaktionsgleichgewicht zwischen Amin und Schwefelwasserstoff mit Zunahme der absorbierten Menge an Kohlendioxid gemäß dem Massenwirkungsgesetz in Richtung der Edukte verändert. Den umgekehrten Effekt, dass in einem Desorber, bei dem mehrere Komponenten gleichzeitig desorbiert werden und in einem Teil der Kolonne eine Absorption einer Komponente stattfinden kann, zeigt Landau [86] mit Hilfe eines mathematischen Modells.

4. Mathematische Modellierung

In dieser Arbeit wird der Absorptionsprozess zur Reinigung kohlendioxid- und schwefelwasserstoffhaltiger Gase mit Hilfe einer wässrigen N-Methyldiethanolamin(MDEA)-Lösung als Beispielprozess näher untersucht. Die mathematische Modellierung umfasst hierbei die Erstellung eines Systems aus mathematischen Gleichungen, die auf verschiedenen Bilanzen, Gleichgewichtsbedingungen und weiteren verschiedenen theoretisch ableitbaren oder empirischen physikalisch-chemischen Formeln basieren. Das mathematische Modell stellt ein Abbild des Beispielprozesses dar, welches die wesentlichen Eigenschaften dieses realen Prozesses wiederzugeben vermag. Marquardt [87] fasst Kriterien zur Charakterisierung mathematischer Modelle zusammen:

- qualitativ oder quantitativ,
- stationär oder dynamisch,
- deterministisch oder stochastisch,
- kontinuierlich oder diskret.

Bei einem stationären Modell wird ein Prozess in einem Zustand modelliert, in dem keine zeitlichen Veränderungen stattfinden. Sämtliche zeitlichen Ableitungen nehmen somit den Wert null an. Demgegenüber werden bei der dynamischen Modellierung Speicherterme innerhalb der Bilanzen berücksichtigt. Damit ist das zeitliche Verhalten des modellierten Prozesses z. B. bei Anfahrvorgängen oder Lastwechseln beschreibbar. Deterministische Modelle liefern zu einem mathematisch vollständig definierten Problem eine eindeutige Lösung, während stochastische Modelle Verteilungsfunktionen einschließen, die zu Lösungen führen, die ebenfalls eine Wahrscheinlichkeitsverteilung aufweisen.

In dieser Arbeit wird ein quantitatives, stationäres und deterministisches Modell vorgestellt und verschiedene Modelltiefen dieses Modells miteinander verglichen. Die meisten Variablen des Lösungsvektors nehmen kontinuierliche Werte an, während auch Variablen vorkommen können, die diskrete Werte annehmen (z. B. die Bodenzahl einer Bodenkolonie).

Die Grundlagen der einzelnen Modelltiefen wurden bereits in Kapitel 2 vorgestellt. In diesem Kapitel wird auf die Details eingegangen, die gesamten Gleichungssysteme der einzelnen Modelle vorgestellt und auf die einzubeziehenden Korrelationen und Stoffdaten verwiesen, die in die benutzten Gleichungen eingehen.

4.1 Phasen- und Reaktionsgleichgewichte

Die absorptive Gaswäsche ist ein offener Prozess. Da ein stationäres Simulationsmodell für die Alkanolamin-Wäsche entwickelt werden soll, stellt das zu behandelnde Problem einen stationären Fließprozess dar. Aus der Gibbs'schen Fundamentalgleichung⁽⁹⁾:

$$dU = dU(S, V, \{n_i\}) = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.1)$$

lässt sich mit Hilfe von Legendre-Transformationen die Fundamentalgleichung für die freie Enthalpie G ableiten [3]:

$$dG = dG(T, p, \{n_i\}) = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.2)$$

mit

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \{n_i\}} \quad (4.3)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \{n_i\}} \quad (4.4)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, \{n_{j \neq i}\}} \quad (4.5)$$

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik erreicht die Entropie in einem abgeschlossenen System, wenn dieses sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, ihr Maximum. Für geschlossene und offene Systeme kann eine Entropiebilanz folgendermaßen aufgestellt werden:

$$dS = d_a S + d_i S = \frac{dQ}{T} + d_i S \geq \frac{dQ}{T}. \quad (4.6)$$

Diese Formel besagt, dass sich die Änderung der Entropie des Systems auf zweierlei Wegen ändern kann: zum einen durch eine äußere, aufgrund von Wärmezufuhr oder -abfuhr erzeugte

⁽⁹⁾ Die Fundamentalgleichung in dieser Form gilt für Systeme ohne Schwerkraft- und Oberflächeneffekte und ohne die Berücksichtigung elektromagnetischer Felder, innerer Spannungen und weiterer ähnlicher Effekte. Müssen derartige Einflüsse einbezogen werden, so sind entsprechende Terme in die Summation einzuführen. Zur Beschreibung der thermodynamischen Gleichgewichte in dieser Arbeit ist die hier aufgeführte Form der Gibbs'schen Fundamentalgleichung ausreichend.

Entropieänderung und zum anderen durch eine innere, aufgrund von Dissipation stattfindende Entropieproduktion [3]. Bleibt im System der Druck konstant, so gilt die Energiebilanz:

$$dQ = dH \quad (p = \text{const.}). \quad (4.7)$$

Wegen der Beziehung zwischen der freien Enthalpie und der Enthalpie gemäß

$$G = H - TS \quad (4.8)$$

ergibt sich unter der Bedingung, dass die Temperatur konstant ist:

$$dG = dH - TdS \quad (T = \text{const.}). \quad (4.9)$$

Setzt man Formel (4.7) in (4.6) ein und diese wiederum in (4.9), so erhält man eine Bedingung für die freie Enthalpie bei konstantem Druck und konstanter Temperatur, die eine äquivalente Formulierung zum 2. Hauptsatz darstellt:

$$dG|_{T,p} \leq 0. \quad (4.10)$$

Die Funktion $G(p, T, \{n_i\})$ ist bezüglich aller Stoffmengen $\{n_i\}$ eine homogene Funktion ersten Grades, jedoch nullten Grades bezüglich des Druckes p und der Temperatur T , da dies Intensitätsgrößen sind. Gemäß dem Euler'schen Theorem folgt daher:

$$G = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \sum_i n_i \mu_i. \quad (4.11)$$

Berücksichtigt man, dass in heterogenen Systemen wie bei der Absorption mehrere Phasen coexistieren, so kann man innerhalb von Gleichung (4.11) nach den einzelnen Phasen (p) separieren:

$$G = \sum_p \sum_i n_i^p \mu_i^p. \quad (4.12)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht nimmt die freie Enthalpie G ein Minimum an, so dass sich folgendes mathematisches Optimierungsproblem ergibt:

$$\min G = \sum_p \sum_i n_i^p \mu_i^p. \quad (4.13)$$

4.1.1 Gibbs'sche Phasenregel und Duhem-Theorem

Die Gibbs'sche Phasenregel gibt die Anzahl der Freiheitsgrade, d. h. der unabhängig variierbaren intensiven Variablen eines thermodynamischen Systems an. Liegen K Komponenten in P Phasen vor, so gibt es für dieses thermodynamische Problem in jeder Phase K unbekannte Stoffkonzentrationen im Gleichgewichtszustand. Außerdem sind die Temperatur und der Druck unbekannt. Die Anzahl der unbekannten Variablen dieses Systems im Gleichgewicht ist daher insgesamt $K \cdot P + 2$.

Demgegenüber lassen sich für jede Komponente Phasengleichgewichtsbedingungen formulieren, die jeweils eine Beziehung zwischen den Konzentrationen zweier verschiedener Phasen herstellen. Für insgesamt P Phasen sind daher $K \cdot (P - 1)$ Phasengleichgewichte formulierbar. Für R chemische Reaktionen, die im System ablaufen, wird pro Reaktion eine weitere Beziehung zwischen den einzelnen Konzentrationen hergestellt. Außerdem lässt sich je eine Schließbedingung für jede Phase, z. B. in der Art, dass die Summe über alle Stoffmengenanteile eins ergeben muss, formulieren. Insgesamt sind dies P Schließbedingungen. Den unbekannten Variablen stehen damit $K \cdot (P - 1) + R + P$ Gleichungen gegenüber.

Die Anzahl der Freiheitsgrade F des thermodynamischen Systems ergibt sich aus der Differenz aus Unbekannten und Gleichungen zu:

$$F = K \cdot P + 2 - [K \cdot (P - 1) + R + P].$$

Fasst man in dieser Gleichungen einige Terme zusammen und ordnet diese um, so reduziert sich diese Beziehung zur üblichen Schreibweise der Gibbs'schen Phasenregel für reagierende Systeme:

$$F = K - P - R + 2. \quad (4.14)$$

Damit der Systemzustand eindeutig zu bestimmen ist, müssen exakt so viele der ursprünglich als unbekannt angenommenen intensiven Variablen vorgegeben werden wie Freiheitsgrade existieren. Zu beachten ist hierbei, dass die Gibbs'sche Phasenregel in der oben dargestellten Form davon ausgeht, dass alle Komponenten in sämtlichen beteiligten Phasen existieren.

Unter der Annahme, dass die im betrachteten System zugegebenen Stoffmengen bekannt sind, lässt sich ähnlich wie bei der Herleitung der Gibbs'schen Phasenregel eine Betrachtung über die Freiheitsgrade des Systems durchführen. Das Ergebnis ist das Duhem-Theorem (vgl. z. B. [88, 89]): Ein geschlossenes (reagierendes, mehrphasiges) System, bei dem die eingegebenen Stoffmengen bekannt sind, ist durch die Wahl zweier beliebiger unabhängiger Parameter komplett bestimmt. Diese Parameter können z. B. Temperatur und Druck sein. Das Duhem-Theorem ist auf stationäre Fließprozesse übertragbar. Dabei sind, wenn sämtliche in das betrachtete System eintretenden

Mengenströme bekannt sind, unter der Wahl zweier vorzugebender Parameter alle Zustandsgrößen innerhalb des Systems inkl. der Spezifikation der austretenden Stoffströme eindeutig bestimmbar.

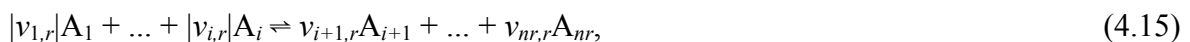
4.1.2 Methoden zur Auswertung von Phasen- und Reaktionsgleichgewichten

Die Einhaltung der Gleichung (4.13) allein reicht noch nicht zur eindeutigen Bestimmung der Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes aus. Bei chemisch reagierenden Systemen müssen darüber hinaus, wie im Abschnitt über die Gibbs'sche Phasenregel und das Duhem-Theorem erläutert wurde, die Kopplungen der Veränderung von Stoffmengen aufgrund chemischer Reaktionen als Nebenbedingungen einbezogen werden. Diese Kopplungen können, wie bereits in (2.9) gezeigt, über die Atomerhaltung in Form von Atombilanzen beschrieben werden. Beinhaltet ein System zwei Phasen und besitzt innerhalb des betrachteten Bilanzraumes jede Phase jeweils einen Eingang und einen Ausgang, so kann die Atombilanz wie folgt geschrieben werden:

$$\sum_{i=1}^K (\dot{G}_{i,j-1} - \dot{G}_{i,j} + \dot{L}_{i,j+1} - \dot{L}_{i,j}) \cdot a_{k,i} = 0.$$

Alternativ können weitere Erhaltungsgleichungen, die von der hier genannten Bilanzgleichung linear abhängig sind, wie z. B. die Elektroneutralität, benutzt werden. Zusammen mit diesen Erhaltungsgleichungen stellt die Minimierungsaufgabe gemäß Gleichung (4.13) ein vollständig definiertes mathematisches Problem dar (vgl. z. B. [90, 91, 92]), um das thermodynamische Gleichgewicht zu ermitteln: eine Optimierung unter Nebenbedingungen. Man nennt dieses Verfahren die direkte Minimierung der freien (Gibbs'schen) Enthalpie.

Eine weitere mathematische Methode, kombinierte Phasen- und Reaktionsgleichgewichte zu lösen, ist die sogenannte *K*-Wert-Methode. Bei dieser Methode wird an Stelle der Minimierung gemäß (4.13) ein eindeutig lösbares algebraisches Gleichungssystem formuliert. Hierzu sind zusätzlich zu den oben genannten Erhaltungsgleichungen (Atombilanzen, Elektroneutralität, etc.) Gleichungen für das Reaktions- und das Phasengleichgewicht aufzustellen. Erstere folgen aus der allgemeinen Reaktionsgleichung:



wobei A_i für einen Reaktanden und $v_{i,r}$ für dessen stöchiometrischen Koeffizienten in der Reaktion r stehen. Die stöchiometrischen Koeffizienten auf der rechten Seite von (4.15), der Produktseite, sind hierbei positiv und die auf der linken Seite, der Eduktseite, negativ. Es ist möglich, die Zu- und

Abnahme der Stoffmengen der einzelnen Reaktanden i während der ablaufenden Reaktion r mit Hilfe der Reaktionslaufzahl ξ_r zu beschreiben:

$$n_i = n_i^{(0)} + \nu_i \xi_r, \text{ wobei } n_i^{(0)} \text{ die eingesetzte Stoffmenge ist.} \quad (4.16)$$

Die differentielle Schreibweise dieser Gleichung lautet:

$$dn_i = \nu_i d\xi_r. \quad (4.17)$$

Durch Einsetzung dieser Gleichung in die Fundamentalgleichung (4.2) bei festgelegter Temperatur und festgelegtem Druck folgt schließlich:

$$\sum_{i=1}^{n_r} (\nu_{i,r} \mu_i^p) = 0 \text{ für alle Reaktionen } r. \quad (4.18)$$

Das in diese Gleichung einfließende chemische Potenzial der Komponente i im Zustand der Phase p kann als Summe des chemischen Potenzials der Komponente i innerhalb eines geeigneten Referenzsystems μ_i^{ref} und der Abweichung von diesem Idealzustand dargestellt werden, so dass sich folgende Beziehung ergibt:

$$\sum_{i=1}^{n_r} \left[\nu_{i,r} \left(\mu_i^{ref} + RT \ln \frac{f_i}{f_i^{ref}} \right) \right] = 0. \quad (4.19)$$

Darin ist f_i die im System vorliegende Fugazität des Stoffes i und f_i^{ref} seine Fugazität beim Referenzzustand des gewählten Stoffmodells. Aus praktischen Gründen führt man die aus Standarddaten berechenbare und auf definierte Referenzsysteme der einzelnen Reaktanden bezogene Gleichgewichtskonstante

$$K_r = \exp \left[-\frac{1}{RT} \underbrace{\sum_{i=1}^{n_r} (\nu_{i,r} \mu_i^{ref})}_{\Delta_R \mu_r} \right] \quad (4.20)$$

ein. Die Summe der Produkte aus den stöchiometrischen Koeffizienten und den chemischen Referenzpotenzialen bildet die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R \mu_r$, die von den Bezugszuständen der einzelnen Reaktanden abhängt. Durch Ersetzen der in Gleichung (4.19) summierten Bildungswerte der freien Enthalpie durch den in (4.20) definierten K -Wert ergibt sich das Massenwirkungsgesetz:

$$K_r = \prod_{i=1}^{n_r} \left(\frac{f_i}{f_i^{ref}} \right)^{V_{i,r}} . \quad (4.21)$$

Bei kondensierten Phasen benutzt man bei moderaten Drücken üblicherweise die Aktivität

$$a_i^{ref}(T, p, \{x_j\}) = \frac{f_i(T, p, \{x_j\})}{f_i^{ref}(T, p^0)} , \quad (4.22)$$

wobei diese vom gewählten Stoffmodell abhängig ist. Damit ergibt sich für eine Reaktion, in der Reaktanden aus kondensierten Phasen teilnehmen, die bereits in (2.6) vorgestellte Formulierung des Massenwirkungsgesetzes:

$$K_r = \prod_{i=1}^{n_r} a_i^{ref V_{i,r}} .$$

Bei dieser Formulierung ist zu beachten, dass innerhalb des Produktes die gleichen Referenzzustände für die einzelnen Reaktanden zu wählen sind wie bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstante.

Das stoffliche Phasengleichgewicht zwischen den Phasen (g) und (l) lässt sich, wie bereits in (2.1) erwähnt, durch folgende Gleichgewichtsbeziehungen darstellen:

$$\mu_i^g = \mu_i^l . \quad (4.23)$$

Diese Gleichung folgt aus der Gleichgewichtsbedingung $dG = 0$ aus der Differenzialform der Gleichung (4.12). In den folgenden Abschnitten werden verschiedene Stoffmodelle erläutert und auf deren Basis Beziehungen zwischen den chemischen Potenzialen und den Konzentrationen hergeleitet. Durch Einsetzen dieser Beziehungen in Gleichung (4.23) lassen sich auch für die Phasengleichgewichte formal K -Werte einführen, welche jeweils den Quotienten der Konzentrationen eines bestimmten Stoffes in beiden Phasen darstellen:

$$K_i^{g,l} = \frac{y_i}{x_i} . \quad (4.24)$$

Zusammen mit den Erhaltungsgleichungen bilden die K -Wert-Gleichungen ein eindeutig lösbares Gleichungssystem. Da die Minimierung der freien Enthalpie und die K -Wert-Methode ausgehend von den selben Gleichungen herleitbar sind, sind beide Methoden thermodynamisch gleichwertig: Werden die gleichen thermodynamischen Stoffdaten und -modelle benutzt, ist das Ergebnis beider

Methoden gleich. Allein die mathematischen Methoden zur Auffindung der Zustandsgrößen, die im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen, unterscheiden sich. Im Folgenden wird aufgrund der besseren Anschaulichkeit und der einfacheren Integrierbarkeit von Nichtgleichgewichtsbeziehungen die K -Wert-Methode benutzt.

4.1.3 Chemische Potenziale und Phasengleichgewichte

Die chemischen Potenziale, die zur Auswertung der Phasen- und Reaktionsgleichgewichte benötigt werden, sind Funktionen der Zustandsgrößen Druck p , Temperatur T und der Zusammensetzung $\{x_i\}$ bzw. $\{y_i\}$. Die im Folgenden zusammengestellten Berechnungsgleichungen ermöglichen die Einbeziehung tabellierter Standarddaten, Reinstoff- und Mehrstoffgrößen sowie thermodynamischer Modelle zur Berechnung des chemischen Potentials und der davon ableitbaren thermodynamischen Größen, die der Auswertung von Phasen- und Reaktionsgleichgewichten dienen. Das chemische Potential wird hierbei als Summe des chemischen Potentials eines Bezugszustandes und der Abweichung des realen Systems von diesem Bezugszustand beschrieben. Je nach (realem) Systemzustand eignen sich verschiedene Standardzustände, auf die man sich bei der Berechnung des chemischen Potentials bezieht.

Für Stoffe, die in einer Gasphase vorliegen, lässt sich das chemische Potential als Abweichung vom chemischen Potential der Reinstoffe im idealen Gaszustand bei Standarddruck entwickeln:

$$\mu_i^g(T, p, \{y_i\}) = \underbrace{\mu_{0i}^{\text{ig}}(T, p^0)}_{\text{I}} + \underbrace{RT \ln \frac{p}{p^0}}_{\text{II}} + \underbrace{RT \ln y_i}_{\text{III}} + \underbrace{RT \ln \varphi_i^g(T, p, \{y_i\})}_{\text{IV}}. \quad (4.25)$$

Term I stellt dabei das chemische Potential des Reinstoffs i bei Standarddruck p^0 im idealen Gaszustand dar. Die Summe aus Term I und II steht für das chemische Potential des Reinstoffs i im idealen Gaszustand beim tatsächlichen Systemdruck p . Term III berücksichtigt die Änderung des chemischen Potentials auf der Grundlage, dass Stoff i in einem idealen Gasgemisch vorliegt. Term IV gibt die Differenz zwischen dem chemischen Potential der realen Gasmischung und der idealen Gasmischung bei p^0 an. Der in Term IV enthaltene Fugazitätskoeffizient φ_i^g kann mit Hilfe einer thermischen Zustandsgleichung berechnet werden. Hierzu kann eine der folgenden Gleichungen herangezogen werden [93, 94]:

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_0^p \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{p} \right] dp \quad (4.26)$$

oder

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[\frac{RT}{V} - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} \right] dV - \ln z. \quad (4.27)$$

Sämtliche in diesen Gleichungen enthaltene Größen folgen aus der zur Berechnung heranzuziehenden Zustandsgleichung. Für einen Reinstoff vereinfachen sich die obigen Beziehungen zu

$$\ln \varphi_i^0 = \frac{1}{RT} \int_0^p \left[v - \frac{RT}{p} \right] dp \quad (4.28)$$

und

$$\ln \varphi_i^0 = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[\frac{RT}{V} - \frac{p}{n} \right] dV - \ln z. \quad (4.29)$$

Analog zu (4.25) kann auch das chemische Potenzial einer in flüssiger Mischung vorliegenden Komponente berechnet werden. Die Nutzung von Gleichung (4.25) zur Beschreibung der Flüssigkeit erfordert jedoch eine Zustandsgleichung, die den Zustandsbereich des Mehrkomponentensystems vom idealen Gas bis hin zur Flüssigkeit mit hoher Genauigkeit beschreibt. Wegen dieser sehr hohen Anforderungen an die Zustandsgleichung wird für stark nichtideale Systeme, insbesondere Elektrolytlösungen wie das hier behandelte Beispielsystem, meist eine alternative Beschreibung bevorzugt [95]: die Beschreibung mit Hilfe des Bezugzustandes der reinen Flüssigkeit [93]. Hierzu wird zur Berücksichtigung der Mischung lediglich ein Modell benötigt, das den gegenüber der soeben erwähnten Alternative deutlich begrenzteren Zustandsbereich der idealen Lösung bis hin zur realen Lösung beschreibt. Man entwickelt das chemische Potenzial ausgehend vom Bezugszustand des flüssigen Reinstoffs i beim Druck p :

$$\mu_i^l(T, p, \{x_i\}) = \underbrace{\mu_{0i}^l(T, p)}_{\text{I}} + \underbrace{RT \ln x_i}_{\text{II}} + \underbrace{RT \ln \gamma_i^0(T, p, \{x_i\})}_{\text{III}}. \quad (4.30)$$

Term I in dieser Gleichung ist das chemische Potenzial im Bezugszustand der reinen Flüssigkeit. Term I und II in der Summe ergeben das chemische Potenzial der Komponente i in der idealen Lösung. Term III stellt den Unterschied zwischen dem chemischen Potenzial der realen und der idealen Lösung dar. Der in Term III auftretende Aktivitätskoeffizient für den Referenzzustand der reinen Flüssigkeit γ_i^0 steht zur Aktivität für den gleichen Referenzzustand (vgl. Gleichung (4.22)) in folgendem Zusammenhang:

$$\gamma_i^0 = \frac{a_i^0}{x_i} . \quad (4.31)$$

Zwischen dem chemischen Potenzial des flüssigen Reinstoffs beim Druck p und beim Sättigungsdampfdruck der reinen Komponente p_{0i}^s besteht folgender Zusammenhang:

$$\mu_{0i}^{\text{il}}(T, p) = \mu_{0i}^{\text{il}}(T, p_{0i}^s) + \int_{p_{0i}^s}^p v_{0i}^{\text{l}} dp . \quad (4.32)$$

Aufgrund der stofflichen Phasengleichgewichtsbedingung (4.23) für den flüssigen Reinstoff i , der bei der Temperatur T und dem Dampfdruck bei gerade dieser Temperatur $p_{0i}^s(T)$ siedend vorliegt, lässt sich das chemische Potenzial des zu dieser siedenden Flüssigkeit im Gleichgewicht befindlichen kondensierenden reinen Dampfes einführen:

$$\mu_{0i}^{\text{il}}(T, p_{0i}^s) = \mu_{0i}^{\text{ig}}(T, p_{0i}^s) . \quad (4.33)$$

Gleichung (4.25) vereinfacht sich bei der Berechnung des in (4.33) zu benutzenden Reinstoffzustandes zu:

$$\mu_i^{\text{ig}}(T, p_{0i}^s) = \mu_{0i}^{\text{ig}}(T, p^0) + RT \ln \frac{p_{0i}^s}{p^0} + RT \ln \varphi_{0i}^{\text{g}}(T, p_{0i}^s) \quad (4.34)$$

Werden Gleichungen (4.32) bis (4.34) in (4.30) eingesetzt, so ergibt sich eine Berechnungsvorschrift für das chemische Potenzial eines Reinstoffes in einer realen Lösung, die sich auf den Standardzustand des reinen idealen Gases zurückführen lässt:

$$\mu_i^{\text{l}}(T, p, \{x_i\}) = \mu_{0i}^{\text{ig}}(T, p^0) + RT \ln \left(\frac{p_{0i}^s}{p^0} \varphi_{0i}^{\text{g}}(T, p_{0i}^s) \right) + \int_{p_{0i}^s}^p v_{0i}^{\text{l}} dp + RT \ln(x_i \gamma_i^0(T, p, \{x_i\})) . \quad (4.35)$$

Durch Gleichsetzen der Gleichungen (4.35) und (4.30) ergibt sich das verallgemeinerte Raoult'sche Gesetz, das für die praktische Berechnung von Phasengleichgewichten von großem Nutzen ist:

$$\underbrace{p_{0i}^s \varphi_{0i}^{\text{g}} x_i \gamma_i^0 \exp \left(\frac{1}{RT} \int_{p_{0i}^s}^p v_{0i}^{\text{l}} dp \right)}_{f_i^{\text{l}}} = \underbrace{y_i \varphi_i^{\text{g}} p}_{f_i^{\text{g}}} . \quad (4.36)$$

Für Stoffe, deren Dampfdruck für diejenige Temperatur, bei der das Phasengleichgewicht vorliegt, nicht berechenbar ist, ist das Raoult'sche Gesetz nicht anwendbar. Solche Stoffe sind z. B. Gase, Feststoffe oder Ionen, die in Flüssigkeiten gelöst vorliegen. Für derartige Stoffe und für Ionen liegen in der Regel auch nicht die chemischen Potenziale der Reinstoffe im flüssigen Zustand vor. Außerdem ist für Stoffe, deren Dampfdruckkurve zwar im betrachteten Zustandsbereich existiert, die jedoch in sehr geringer Konzentration vorliegen, der Reinstoffbezugszustand wenig geeignet, da der stark verdünnte Realzustand vom Bezugszustand sehr stark abweicht und somit sehr hohe Anforderungen an das zu verwendende Aktivitätskoeffizientenmodell stellt. Daher benutzt man das Stoffmodell der ideal verdünnten Lösung. Als Bezugszustand wird die flüssige Komponente bei Druck und Temperatur der Mischung in unendlicher Verdünnung, bei der die Wechselwirkungen der betrachteten Komponente allein mit dem Lösungsmittel erfolgen, verwendet. Dieser Bezugszustand wird auf eine geeignete Referenzkonzentration extrapoliert und ist daher hypothetisch. Ein häufig zur Beschreibung von ideal verdünnten Lösungen herangezogenes Konzentrationsmaß ist die dimensionslose Molalität m_i , die auf eine Molalität $m^\square$ von 1 mol/kg bezogen ist. Hierbei ist $m^\square = 1 \text{ mol/kg}$ auch die Referenzkonzentration der Extrapolation. Das Stoffmodell der ideal verdünnten Lösung in Zusammenhang mit dem gewählten Konzentrationsmaß wird im Folgenden mit dem Symbol „ $\square$ “ bezeichnet. Das chemische Potenzial einer Komponente i berechnet sich unter Verwendung von obigem Stoffmodell und Konzentrationsmaß gemäß:

$$\mu_i^\square(T, p, \{m_j\}) = \underbrace{\mu_i^\square(T, p)}_I + \underbrace{RT \ln m_i}_{II} + \underbrace{RT \ln \gamma_i^\square(T, p, \{m_j\})}_{III}. \quad (4.37)$$

Term I stellt das chemische Potenzial des Bezugszustandes dar. Die Summe aus Term I und II ist das chemische Potenzial einer ideal verdünnten Lösung bei Molalität m_i . Term III ist der Unterschied zwischen dem chemischen Potenzial der realen und der ideal verdünnten Lösung bei m_i . Der Zusammenhang zwischen dem darin enthaltenen Aktivitätskoeffizienten und der Aktivität ist folgender:

$$\gamma_i^\square = \frac{a_i^\square}{m_i}. \quad (4.38)$$

Um das Phasengleichgewicht einer in einem Gasgemisch und in einer Lösung vorliegenden Komponente i auszuwerten, muss man das chemische Potenzial der ideal verdünnten Lösung aus dem chemischen Potenzial des idealen Gases entwickeln. Hierbei benutzt man den Henry-Koeffizienten:

$$H_{i,\text{LM}}^\square(T, p) = p^0 \cdot \exp \left[\frac{\mu_i^\square(T, p) - \mu_{0i}^{\text{ig}}(T, p^0)}{RT} \right] \quad (4.39)$$

Mit dieser Beziehung lässt sich (4.37) umformulieren zu:

$$\mu_i^l(T, p, \{x_i\}) = \mu_{0i}^{\text{ig}}(T, p^0) + RT \ln \left(\frac{m_i \gamma_i^\square(T, p, \{m_i\}) H_{i,\text{LM}}^\square(T, p)}{p^0} \right) \quad (4.40)$$

Durch Gleichsetzen von (4.40) und (4.25) ergibt sich schließlich das erweiterte Henry-Gesetz:

$$\underbrace{m_i \gamma_i^\square H_{i,\text{LM}}^\square(T, p)}_{f_i^l} = \underbrace{y_i \varphi_i^g p}_{f_i^g} \quad (4.41)$$

Der hierin auftretende Henry-Koeffizient $H_{i,\text{LM}}^\square(T, p)$ liegt jedoch meist nicht in der gewählten Form vor. Man kann zum einen zunächst $H_{i,\text{LM}}^\square(T, p^0)$ mit Hilfe von tabellierten chemischen Standardpotenzialen und von Gleichung (4.39), bei der als Druck der Standarddruck angesetzt wird, berechnen. Die Druckkorrektur erfolgt über die Beziehung

$$H_{i,\text{LM}}^\square(T, p) = H_{i,\text{LM}}^\square(T, p^0) \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{p^0}^p v_{i,\text{LM}}^\infty dp \right]. \quad (4.42)$$

Das innerhalb des Integrals vorkommende Volumen in unendlicher Verdünnung kann z. B. mit der Methode von Brelvi und O'Connell [96] abgeschätzt werden. Oft werden in der Praxis aber auch direkt Gleichungen zur Berechnung von Henry-Koeffizienten angegeben, wobei diese als alleinige Funktion der Temperatur T angegeben werden. Der zugehörige Druck ist der Dampfdruck des Lösungsmittels bei dieser Temperatur T . Auch unter Nutzung dieses Henry-Koeffizienten $H_{i,\text{LM}}^\square(T, p_{0,\text{LM}}^s(T))$ kann $H_{i,\text{LM}}^\square(T, p)$ über eine Druckkorrektur berechnet werden [97]:

$$H_{i,\text{LM}}^\square(T, p) = H_{i,\text{LM}}^\square(T, p_{0,\text{LM}}^s(T)) \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{p_{0,\text{LM}}^s}^p v_{i,\text{LM}}^\infty dp \right]. \quad (4.43)$$

Die verschiedenen Konzentrationsmaße lassen sich mit der folgenden Formel ineinander umrechnen:

$$m_i = \frac{x_i}{x_{\text{LM}} M_{\text{LM}} m^\square} \quad (10) \quad (4.44)$$

⁽¹⁰⁾ In zahlreichen Literaturquellen wird im Zähler des Bruches der Faktor 1000 angegeben. Dieser ist jedoch nur dann zu berücksichtigen, wenn die Einheiten der Größen Molmasse und Bezugsmolalität nicht beachtet werden. Setzt man die Größen konsequent mit ihren Einheiten ein und kürzt diese korrekt, so ist die hier gewählte Form der Gleichung die einzig korrekte.

Zur Umrechnung von Aktivitätskoeffizienten mit dem Referenzzustand der idealen Lösung γ_i^0 in Aktivitätskoeffizienten der hypothetischen ideal verdünnten einmolalen Lösung $\gamma_i^\square$ benutzt man den Grenzkoeffizienten:

$$\gamma_i^\infty = \lim_{\substack{x_i \rightarrow 0 \\ x_{LM} \rightarrow 1}} \gamma_i^0 = \frac{\gamma_i^0}{\gamma_i^\square}. \quad (4.45)$$

Diese Grenzkoeffizienten wurden für viele Stoffsysteme ermittelt und liegen als Tabellen vor. Außerdem können Grenzkoeffizienten für kondensierbare Komponenten durch das Gleichsetzen von (4.41) und (4.36) mit (4.45) bei $x_i \rightarrow 0$ und $x_{LM} \rightarrow 1$ nach

$$\gamma_i^\infty(T, p) = \frac{H_{i,LM}^\square(T, p)}{p_{0i}^s \phi_{0i}^g \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{p_{0i}^s}^p v_{0i}^l dp\right) M_{LM} m^\square} \quad (4.46)$$

berechnet werden.

4.1.4 Das Phasen- und Reaktionsgleichgewicht der Sauergaswäsche mit MDEA⁽¹¹⁾

Das in dieser Arbeit untersuchte Beispielsystem enthält die beiden Gase Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid. Diese Gase werden in der Waschlösung absorbiert, d. h. für sie ist ein Phasengleichgewicht auszuwerten. Die aus Wasser und N-Methyldiethanolamin (MDEA) bestehende Flüssigkeit verdunstet in diesem Prozess teilweise in die Gasphase. Auch für Wasser und MDEA gilt daher eine Phasengleichgewichtsbeziehung. Die weiteren in der Gasphase vorkommenden Komponenten werden als inert betrachtet und ihre Absorbierbarkeit wird vernachlässigt. Alle in der wässrigen Phase auftretenden Komponenten reagieren zu ionalen Produkten. Das Phasen- und Reaktionsgleichgewicht der MDEA-Wäsche ist in Bild 4.1 dargestellt. Die Phasengleichgewichtsbeziehungen für die Absorption lauten gemäß (4.41):

$$m_{H_2S} \gamma_{H_2S}^\square H_{H_2S, H_2O}^\square(T, p) = y_{H_2S} \phi_{H_2S}^g p \quad \text{und} \quad (4.47)$$

⁽¹¹⁾ Die Modellierung innerhalb dieser Arbeit beschränkt sich auf Prozesse mit wässrigen MDEA-Lösungen ohne weitere Aminkomponenten. Derartige Mischungen aus MDEA und anderen Aminen, wie sie z. B. im *a*MDEA-Prozess von BASF zur kombinierten Abreicherung von H₂S und CO₂ oder alleinigen Abreicherung von CO₂ eingesetzt werden, sind nicht Gegenstand dieser Arbeit.

$$m_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{CO}_2}^\square H_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}^\square(T, p) = y_{\text{CO}_2} \varphi_{\text{CO}_2}^g p. \quad (4.48)$$

Die Phasengleichgewichte für die Verdunstung lauten gemäß (4.36):

$$p_{0\text{H}_2\text{O}}^s \varphi_{0\text{H}_2\text{O}}^g x_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^0 \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{p_{0\text{H}_2\text{O}}^s}^p v_{0\text{H}_2\text{O}}^l dp\right) = y_{\text{H}_2\text{O}} \varphi_{\text{H}_2\text{O}}^g p \text{ und} \quad (4.49)$$

$$p_{0\text{MDEA}}^s \varphi_{0\text{MDEA}}^g x_{\text{MDEA}} \gamma_{\text{MDEA}}^0 \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{p_{0\text{MDEA}}^s}^p v_{0\text{MDEA}}^l dp\right) = y_{\text{MDEA}} \varphi_{\text{MDEA}}^g p. \quad (4.50)$$

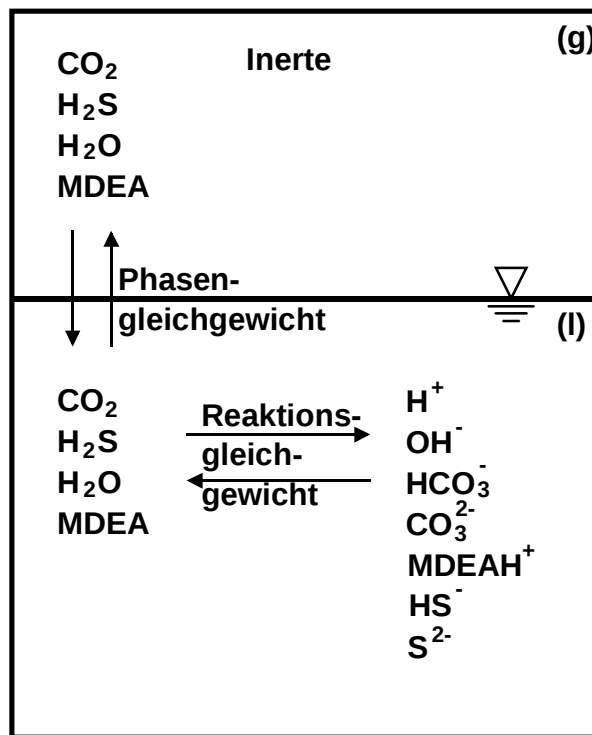


Bild 4.1: Phasen- und Reaktionsgleichgewicht der MDEA-Wäsche

Die hierin auftretenden Reinstoffdampfdrücke sind in Anhang B.1 aufgeführt. Es ist zu beachten, dass der Aktivitätskoeffizient von MDEA in Gleichung (4.50) sich auf den Bezugszustand der idealen Lösung bezieht, die zur Verfügung stehenden g^E -Modelle jedoch MDEA im Bezugszustand der ideal verdünnten Lösung beschreiben. Über die Gleichung (4.45) ist γ_{MDEA}^0 jedoch berechenbar. Hierzu wird der Grenzaktivitätskoeffizient benötigt, zu dessen Berechnung im Anhang B.2 eine Gleichung [98] aufgeführt ist. Folgende Bruttoreaktionen laufen in der Flüssigkeit ab:





Benutzt man für Wasser den Referenzzustand der idealen Lösung, für alle anderen Komponenten den Zustand der ideal verdünnten Lösung mit dem Konzentrationsmaß Molalität, so lässt sich das Massenwirkungsgesetz für jede der o. g. Reaktionen formulieren (vgl. (2.6), (4.20), (4.30), (4.37)):

$$K_1 = \exp \left[-\frac{\mu_{\text{H}^+}^\square(T, p) + \mu_{\text{OH}^-}^\square(T, p) - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0(T, p)}{RT} \right] = \frac{m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}^\square \cdot m_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{OH}^-}^\square}{x_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^0} \quad (4.57)$$

$$K_2 = \exp \left[-\frac{\mu_{\text{H}^+}^\square(T, p) + \mu_{\text{HCO}_3^-}^\square(T, p) - \mu_{\text{CO}_2}^\square(T, p) - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0(T, p)}{RT} \right] = \frac{m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}^\square \cdot m_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{HCO}_3^-}^\square}{m_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{CO}_2}^\square \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^0} \quad (4.58)$$

$$K_3 = \exp \left[-\frac{\mu_{\text{H}^+}^\square(T, p) + \mu_{\text{CO}_3^{2-}}^\square(T, p) - \mu_{\text{HCO}_3^-}^\square(T, p)}{RT} \right] = \frac{m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}^\square \cdot m_{\text{CO}_3^{2-}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}^\square}{m_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{HCO}_3^-}^\square} \quad (4.59)$$

$$K_4 = \exp \left[-\frac{\mu_{\text{H}^+}^\square(T, p) + \mu_{\text{HS}^-}^\square(T, p) - \mu_{\text{H}_2\text{S}}^\square(T, p)}{RT} \right] = \frac{m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}^\square \cdot m_{\text{HS}^-} \gamma_{\text{HS}^-}^\square}{m_{\text{H}_2\text{S}} \gamma_{\text{H}_2\text{S}}^\square} \quad (4.60)$$

$$K_5 = \exp \left[-\frac{\mu_{\text{H}^+}^\square(T, p) + \mu_{\text{S}^{2-}}^\square(T, p) - \mu_{\text{HS}^-}^\square(T, p)}{RT} \right] = \frac{m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}^\square \cdot m_{\text{S}^{2-}} \gamma_{\text{S}^{2-}}^\square}{m_{\text{HS}^-} \gamma_{\text{HS}^-}^\square} \quad (4.61)$$

$$K_6 = \exp \left[-\frac{\mu_{\text{MDEAH}^+}^\square(T, p) + \mu_{\text{OH}^-}^\square(T, p) - \mu_{\text{MDEA}}^\square(T, p) - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0(T, p)}{RT} \right] \\ = \frac{m_{\text{MDEAH}^+} \gamma_{\text{MDEAH}^+}^\square \cdot m_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{OH}^-}^\square}{m_{\text{MDEA}} \gamma_{\text{MDEA}}^\square \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^0} \quad (4.62)$$

Neben den Reaktionsgleichgewichten sind, wie bereits im Abschnitt 2.1 gezeigt, Erhaltungsgleichungen einzubeziehen. Hierzu werden Atombilanzen benutzt, die für die Atome bzw. Atomgruppen H, O, MDEA, S und CO₂ aufgestellt werden. Der in diesen Atombilanzen auftretende Parameter $a_{k,i}$ nimmt für das Beispielsystem folgende Gestalt an:

$$[a_{k,i}] = \begin{matrix} i = & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 & 11 \\ \left(\begin{array}{cccccccccccc} 2 & 0 & 2 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) & \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{O} \\ \text{MDEA} \\ \text{S} \\ \text{CO}_2 \end{array} \end{matrix} \quad (4.63)$$

Die Stoffe i , die in dieser Gleichung durch die Atomgruppen dargestellt werden sind folgende: $i = 1$: H_2O , $i = 2$: CO_2 , $i = 3$: H_2S , $i = 4$: MDEA, $i = 5$: H^+ , $i = 6$: OH^- , $i = 7$: HCO_3^- , $i = 8$: CO_3^{2-} , $i = 9$: HS^- , $i = 10$: S^{2-} und $i = 11$: MDEAH^+ .

4.1.5 Die Berechnung der Fugazitätskoeffizienten und des p_vT -Verhaltens der Gasphase

Zur Berechnung der Nichtidealität der Gasphase wird die Peng-Robinson-Zustandsgleichung verwendet [99]. Als halbempirische kubische Zustandsgleichung ist diese einfach aufgebaut und es lassen sich übersichtlich und Rechenzeit sparend das p_vT -Verhalten und die Fugazitätskoeffizienten von Mischungen mit hoher Genauigkeit berechnen (vgl. z. B. [100], [101]). Da die Peng-Robinson-Zustandsgleichung zu den am häufigsten angewendeten Zustandsgleichungen gehört, liegen für sie binäre Wechselwirkungsparameter für eine Vielzahl von Stoffpaaren vor. Die Zustandsgleichung lautet zum Realgasfaktor hin aufgelöst:

$$z = \frac{pv}{RT} = \frac{v}{v-b} - \frac{v}{RT} \cdot \frac{a}{v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)} \quad (4.64)$$

mit den Parametern:

$$a = 0,45724 \cdot \frac{\alpha \cdot R^2 \cdot T_c^2}{p_c}, \quad b = 0,07780 \cdot \frac{R \cdot T_c}{p_c}, \quad \alpha = \left[1 + \kappa \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \text{ und}$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2.$$

Darin sind T_c und p_c die kritische Temperatur und der kritische Druck. ω ist der azentrische Faktor, der aus der Dampfdruckkurve folgt:

$$\omega := -\lg \left(\frac{p_0^s(T = 0,7 \cdot T_c)}{p_c} \right) - 1. \quad (4.65)$$

Für die Stoffe des Beispielsystems sind diese Stoffdaten in Anhang B, Tabelle B.1 zusammengestellt. Bei Gemischen werden die Parameter a und b aus den Parametern der beteiligten Reinstoffe nach folgenden Mischungsregeln berechnet:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad \text{mit} \quad a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \cdot (1 - \delta_{ij}) \quad (4.66)$$

$$b = \sum_i y_i b_i .$$

Die binären Wechselwirkungsparameter δ_{ij} können durch Anpassung der Peng-Robinson-Gleichung an reale Gemischdaten angepasst werden und liegen für zahlreiche Stoffpaare tabelliert vor (z. B. in [94] oder [102]). Für Wechselwirkungen zweier gleicher Moleküle besitzen sie den Wert 0, sodass a_{ii} den Wert der reinen Komponente i annimmt. Eine Tabelle der hier verwendeten Wechselwirkungsparameter ist in Anhang B.2, Tabelle B.4 zu finden.

Der zur Berechnung des Phasengleichgewichts notwendige Reinstofffugazitätskoeffizient lässt sich mit (4.64) und (4.28) oder (4.29) berechnen mit dem Ergebnis:

$$\ln \varphi_i^0 = z - 1 - \ln \left(z - b \frac{p}{RT} \right) - \frac{a}{2\sqrt{2} \cdot bRT} \cdot \ln \left(\frac{z \frac{RT}{p} + (1 + \sqrt{2}) \cdot b}{z \frac{RT}{p} + (1 - \sqrt{2}) \cdot b} \right) \quad (4.67)$$

Für den Gemischfugazitätskoeffizienten ergibt sich aus (4.64) und (4.26) oder (4.27):

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i^g = & \frac{b_i}{b} (z - 1) - \ln \left(z - b \frac{p}{RT} \right) \\ & - \frac{a}{2\sqrt{2} \cdot bRT} \cdot \left(\frac{2}{a} \cdot \sum_k x_k a_{ki} - \frac{b_i}{b} \right) \cdot \ln \left(\frac{z \frac{RT}{p} + (1 + \sqrt{2}) \cdot b}{z \frac{RT}{p} - (1 - \sqrt{2}) \cdot b} \right). \end{aligned} \quad (4.68)$$

4.1.6 Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten

Weiterhin ist für die Auswertung der Gleichgewichtsbeziehungen (4.47) bis (4.50) sowie der Reaktionsgleichgewichte (4.57) bis (4.62) die Kenntnis der Aktivitätskoeffizienten der beteiligten Komponenten nötig. Hierzu stehen verschiedene Modelle für die freie Exzessenthalpie (g^E) zur Verfügung (vgl. z. B. [103]). Bei der Anpassung der Wechselwirkungsparameter dieser g^E -Modelle werden bestimmte Werte für thermodynamische Größen, die in den Referenzzuständen vorliegen, benutzt. Dies sind z. B. Dampfdrücke, Henry-Koeffizienten, Bildungswerte oder Gleichgewichtskonstanten von Reaktionen. Bei der Anpassung der Modellparameter fließen alle Abweichungen von den o. g. Korrelationen in diese Parameter des g^E -Modells ein. Daher ist es wichtig, die für die Anpassung der Modellparameter angenommenen thermodynamischen Reinstoffwerte stets zusammen mit den darauf basierenden Parametern des g^E -Modells zu verwenden, selbst wenn genauere Reinstoffwerte verfügbar sind.

Für das Elektrolytsystem MDEA + H₂O + CO₂ + H₂S gibt es mehrere Parametrisierungen verschiedener g^E -Modelle. So wurden für das Pitzer-Modell [104] von Kuranov et al. [105] und Pérez-Salado Kamps et al. [106] Wechselwirkungsparametersätze publiziert. Das Elektrolyt-NRTL-

Modell nach Chen et al. [107] wurde später von Chen und Evans [108] sowie Mock et al. [109] auf verallgemeinert, sodass mit ihm Multikomponentensysteme mit mehreren sowohl ional als auch molekular gelösten Spezies beschreiben werden können. Austgen et al. [110, 111, 112] führten einige Modifikationen zur verbesserten Beschreibung wässriger Systeme mit verschiedenen gelösten molekularen Substanzen ein. Parametrisierungen des Modells für das Stoffsystem MDEA + H₂O + CO₂ + H₂S wurden von Austgen et al. [112], Posey und Rochelle [113] und Bishnoi und Rochelle [114] publiziert.

In dieser Arbeit wird das zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten die Parametrisierung von Chakravarty [115, 116] für ein erweitertes Debye-Hückel-Modell, das auf einer Gleichung von Guggenheim [117, 118, 119] basiert, die von Edwards et al. [120] modifiziert wurde, herangezogen. Es wurde ausgewählt, da es leicht handhabbar, einfach aufgebaut ist, alle benötigten Parameter zur Auswertung des vorliegenden Stoffsystems vorhanden sind und die Modellgenauigkeit zur Beschreibung des vorliegenden Stoffsystems geeignet ist (vgl. Chakravarty [115, 116]). Bereits Deshmukh und Mather [121] setzten dieses Modell für Lösungen mit anderen Alkanolaminen ein. Die Berechnungsgleichung lautet für alle Komponenten bis auf das Lösungsmittel Wasser:

$$\ln \gamma_i^\square = \frac{-A_{\text{DH}} z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B_{\text{DH}} a_i \sqrt{I}} + 2 \cdot \sum_{j \neq \text{H}_2\text{O}} \beta_{ij} m_j, \quad (4.69)$$

wobei z_i die Ladungszahl der Komponente i ist. A_{DH} und B_{DH} sind die Debye-Hückel-Parameter, die aus Naturkonstanten und der Dichte des Lösungsmittels berechnet werden [122]:

$$A_{\text{DH}} = \sqrt{2\pi N_A \rho_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{\text{r,H}_2\text{O}} kT} \right)^{1,5} \quad \text{und} \quad (4.70)$$

$$B_{\text{DH}} = 2 \sqrt{\frac{2\pi \cdot N_A \rho_{\text{H}_2\text{O}} e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{\text{r,H}_2\text{O}} kT}}. \quad (4.71)$$

Fasst man die temperaturunabhängigen Naturkonstanten zusammen, so ergeben sich folgende Gleichungen für die Debye-Hückel-Parameter:

$$A_{\text{DH}} = \frac{1,3287 \cdot 10^5 \cdot \sqrt{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}}{(\epsilon_{\text{r,H}_2\text{O}} T)^{1,5}} \quad \text{und} \quad (4.72)$$

$$B_{\text{DH}} = \frac{1,5903 \cdot \sqrt{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}}{\sqrt{\epsilon_{\text{r,H}_2\text{O}} T}} \quad \text{in } \text{\AA}^{-1}. \quad (4.73)$$

In diesen Gebrauchsformeln sind die Dichte des Lösungsmittels $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ in kg/m^3 und die Temperatur T in K einzusetzen. Die relative Dielektrizitätszahl des Lösungsmittels $\epsilon_{\text{r,H}_2\text{O}}$ ist dimensionslos. Der Innengrößenparameter a_i in (4.69) wird von Chakravarty nicht – wie üblich – gemittelt, sondern es werden unterschiedliche Werte für die einzelnen Ionen verwendet. Werte für a_i und die Wechselwirkungsparameter β_{ij} sowie die zu verwendenden Stoffdaten zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten und Henry-Koeffizienten sind im Anhang B.2 aufgeführt. Zur Berechnung der Dichte des Lösungsmittels Wasser ($\rho_{\text{H}_2\text{O}}$) wird in dieser Arbeit die Korrelation von Saul und Wagner [123] und der relativen statischen Dielektrizitätskonstante des Wassers ($\epsilon_{\text{r,H}_2\text{O}}$) die Korrelation von Uematsu und Frank [124] verwendet. Beide Formeln sind im Anhang B.1 aufgeführt. Die dimensionslose Ionenstärke I ist nach der Formel

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i z_i^2 m_i \quad (4.74)$$

zu berechnen. Der erste Summand in (4.69), ein erweiterter Debye-Hückel-Term, ist für alle molekular gelösten Komponenten null. Die Aktivität des Wassers wird von Chakravarty nicht mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Gleichung, die zu einer exakt thermodynamisch konsistenten Beschreibung führen würde, berechnet, sondern auf eins gesetzt.

4.1.7 Die Berechnung der Enthalpien

Im Rahmen der thermodynamischen Modellierung der Alkanolamin-Wäsche sind Energiebilanzen auszuwerten. Diese enthalten partielle molare Enthalpien, auf deren Berechnung im Folgenden eingegangen wird. Die partiellen molaren Enthalpien können aus den chemischen Potenzialen mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung berechnet werden:

$$h_i = -T^2 \frac{\partial \left(\frac{\mu_i}{T} \right)}{\partial T}. \quad (4.75)$$

Für einen beliebigen Referenzzustand gilt daher:

$$h_i(T, p) = h_i^{\text{ref}}(T, p) - RT^2 \frac{\partial \ln \frac{f_i}{f_i^{\text{ref}}}}{\partial T}. \quad (4.76)$$

Standardbildungsenthalpien für zahlreiche Substanzen in verschiedenen Aggregatzuständen liegen in tabellierter Form vor (s. Anhang B.1). Benutzt man einen solchen Standardwert einer idealen

Gaskomponente, so ist die Abhängigkeit der Enthalpie von der Temperatur, dem Druck und der Zusammensetzung zu berücksichtigen. Zusammen mit (4.76) ergibt sich:

$$h_i(T, p, \{x_i\}) = h_i^{\text{ig}}(T^0) + \int_{T^0}^T \left(\frac{\partial h_{0,i}^{\text{ig}}}{\partial T} \right) dT - RT^2 \frac{\partial \ln \frac{f_i}{f_{0,i}^{\text{ig}}}}{\partial T}. \quad (4.77)$$

Diese Gleichung lässt sich umwandeln zu:

$$h_i(T, p, \{x_i\}) = h_i^{\text{ig}}(T^0) + \int_{T^0}^T c_{p0,i}^{\text{ig}}(T) dT - RT^2 \frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial T}. \quad (4.78)$$

Da zur Auswertung dieser Gleichung auf eine Zustandsgleichung zurückgegriffen werden muss (vgl. Kapitel 4.1.5), eignet sich (4.78) zur Berechnung der partiellen molaren Enthalpien der Gasphasenkomponenten. Die Wärmekapazitäten der Komponenten des Beispielsystems, die im zweiten Summanden benötigt werden, sind im Anhang B.1 als Polynome tabelliert. Die Ableitung des Logarithmus des Fugazitätskoeffizienten erfolgt unter Benutzung der Peng-Robinson-Gleichung mit Hilfe der Beziehung (4.68).

Da die Beschreibung der Flüssigkeit nicht mit Hilfe einer Zustandsgleichung erfolgt, sondern über g^E -Modelle mit unsymmetrischer Normierung, können die partiellen molaren Enthalpien unter Verwendung des Aktivitätskoeffizienten berechnet werden. Je nach Bezugszustand und Konzentrationsmaß ist eine der Gleichungen

$$h_i^{\text{l}}(T, p, \{x_i\}) = h_i^{\text{il}}(T^0, p^0) + \int_{T^0}^T c_{p0,i}^{\text{il}}(T) dT - T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(R \ln \gamma_i^0 + \frac{1}{T} \int_{p^0}^p v_{0,i}^{\text{l}} dp \right) \quad \text{oder} \quad (4.79)$$

$$h_i^{\text{l}}(T, p, \{x_i\}) = h_i^{\infty}(T^0, p^0) + \int_{T^0}^T c_{pi,LM}^{\infty}(T) dT - T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(R \ln \gamma_i^{\square} + \frac{1}{T} \int_{p^0}^p v_{i,LM}^{\infty} dp \right) \quad (4.80)$$

zu verwenden. Die Standardbildungsenthalpien, Wärmekapazitäten bzw. Methoden zu deren Berechnung sind im Anhang B.1 zu finden. Da keine Daten zur Wärmekapazität in Wasser gelöster Gase als Temperaturfunktion gefunden wurden, ist es sinnvoll, mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (4.75) und der Definitionsgleichung für den Henry-Koeffizienten (4.39) die Reinstoffenthalpie bei unendlicher Verdünnung $h_i^{\infty}(T, p^0)$ aus dem Idealgaswert bei beliebiger Temperatur zu entwickeln:

$$h_i^{\infty}(T, p^0) - h_{0,i}^{\text{ig}}(T) = -RT^2 \frac{\partial \ln(H_{i,LM}^{\square}(T, p^0)/p^0)}{\partial T}. \quad (4.81)$$

Hierzu wird auf Daten der Idealgasenthalpie im Standardzustand, ein Polynom für die isobare Idealgaswärmekapazität und die Temperaturfunktion des Henry-Koeffizienten bei p^0 zurückgegriffen⁽¹²⁾. Wird der obige Ausdruck für die residuelle Enthalpie in die Gleichung (4.80) eingesetzt, so ergibt sich unter der Einbeziehung der Temperaturabhängigkeit der Reinstoffidealgasenthalpie:

$$h_i^l(T, p, \{x_i\}) = h_{0i}^{\text{ig}}(T^0) + \int_{T^0}^T c_{p0i}^{\text{ig}}(T) dT - RT^2 \frac{\partial \ln(H_{i,\text{LM}}^\square(T, p^0)/p^0)}{\partial T} - T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(R \ln \gamma_i^\square + \frac{1}{T} \int_{p^0}^p v_{i,\text{LM}}^\infty dp \right) \quad (4.82)$$

Eine alternative Methode ist, die Gleichung (4.80) zu benutzen und die Wärmekapazität der molekular gelösten Substanzen mit Hilfe der Idealgaswärmekapazität und der Henry-Konstante zu berechnen. Es gilt:

$$c_{pi}^\infty(T, p^0) - c_{p0i}^{\text{ig}}(T) = \frac{\partial (h_i^\infty(T, p^0) - h_{0i}^{\text{ig}}(T))}{\partial T} \quad (4.83)$$

Diese Gleichung kann auf (4.81) angewendet und das Ergebnis in das Temperatur-Integral in Gleichung (4.80) eingesetzt werden.

4.2 Gehemmte Ausgleichsprozesse

Die im vorigen Abschnitt aufgeführten Methoden zur Berechnung des kombinierten Phasen- und Reaktionsgleichgewichts ermöglichen die Simulation von Apparaten, bei denen die Verweilzeit der Stoffe in allen Apparatizonen ausreichend ist, den thermodynamischen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Wie bereits in Kapitel 2 gezeigt wurde, ist diese ausschließlich gleichgewichtsbasierte Modellierung verfahrenstechnischer Apparate jedoch oftmals – wie beim hier behandelten Gaswäsche-Prozess mit wässriger MDEA-Lösung – für eine zuverlässige Prozesssimulation nicht adäquat. Zur Ermittlung des Zustands eines gehemmten Systems werden Gleichungen benötigt, welche die Hemmungseffekte des thermodynamischen Systems auf seinem Weg in Richtung des Gleichgewichtes beschreiben. Selbst in Apparaten, in denen eine Vielzahl von Hemmungseffekten vorliegen, existieren in der Regel Teilsysteme, die für sich allein gesehen den thermodynamischen Gleichgewichtszustand erreichen. Diese Teilsysteme können daher durch die zuvor beschriebenen

⁽¹²⁾ Falls der Henry-Koeffizient nicht bei p^0 , sondern beim Dampfdruck des Lösungsmittels vorliegt, ist eine Druckkorrektur gemäß (4.42) zwischen diesen beiden Drücken zu berücksichtigen.

Phasen- und Reaktionsgleichgewichte in Verbindung mit den im Folgenden dargestellten gehemmten Ausgleichsprozessen modelliert werden.

4.2.1 Stofftransport

4.2.1.1 Diffusion in Multikomponentensystemen

Die im betrachteten Alkanolamin-Wäsche-Prozess zwischen den Phasen übertragenen Stoffströme $\dot{I}_i$ lassen sich in einen diffusiven und in einen konvektiven Strom aufteilen [125, 126]. Der konvektive Strom

$$\dot{I} = \sum_{i=1}^K \dot{I}_i \quad (4.84)$$

wird durch eine mittlere Geschwindigkeit u der gesamten Strömung charakterisiert. Diese Geschwindigkeit kann beispielsweise über die Volumenkonzentrationen (c_i) gemittelt werden entsprechend der Gleichung⁽¹³⁾:

$$u = \frac{\sum_{i=1}^K c_i u_i}{\sum_{i=1}^K c_i}, \quad (4.85)$$

wobei c_i die Volumenkonzentrationen der Stoffe i sind. Der Diffusionsstrom $\dot{J}_i$ stellt eine Abweichung der Bewegung der Komponente i von diesem mittleren Strom dar. Es gilt daher:

$$\dot{J}_i = c_i A (u_i - u). \quad (4.86)$$

mit der zum Diffusionsstrom orthogonal stehenden Fläche A . Durch Einsetzen von (4.85) in (4.86) erhält man:

⁽¹³⁾ Im verwendeten Beispielprozess können die auftretenden Stofftransportprozesse eindimensional betrachtet werden. Die eigentlichen Vektorgleichungen reduzieren sich damit zu einfachen Gleichungen mit Skalaren.

$$\dot{J}_i = c_i A u_i - \frac{c_i A}{\sum_{k=1}^K c_k} \cdot \sum_{k=1}^K c_k u_k \text{ und schließlich} \quad (4.87)$$

$$\dot{J}_i = \dot{I}_i - x_i \underbrace{\sum_{k=1}^K \dot{I}_k}_j. \quad (4.88)$$

Summiert man die Diffusionsströme in (4.86) unter Verwendung von (4.85) auf, so erhält man folgende wichtige Eigenschaft:

$$\sum_{i=1}^K \dot{J}_i = 0. \quad (4.89)$$

Aufgrund dieser Schließbedingung sind nicht K , sondern $K-1$ unabhängige Gleichungen zur Berechnung aller $\dot{J}_i$ aufzustellen. Die Diffusion in Mehrkomponentensystemen ist mit der generalisierten⁽¹⁴⁾ molaren Maxwell-Stefan-Gleichung beschreibbar [127]:

$$d_i = A \cdot \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^K \frac{x_i \dot{I}_k - x_k \dot{I}_i}{c \mathcal{D}_{ik}}. \quad (4.90)$$

Unter Benutzung der Beziehung (4.88) kann die obige Gleichung auch mit Hilfe der diffusiven Stoffströme gebildet werden:

$$d_i = A \cdot \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^K \frac{x_i \dot{J}_k - x_k \dot{J}_i}{c \mathcal{D}_{ik}}. \quad (4.91)$$

Mit der Beziehung für die statische Elektroneutralität

$$\sum_{i=1}^K x_i z_i = 0, \quad (4.92)$$

die man an jedem Ort in der Elektrolytlösung eines chemischen Absorptionsprozesses annehmen kann, nimmt die generalisierte Triebkraft d_i für Systeme, in denen eine örtliche Ladungstrennung

⁽¹⁴⁾Die ursprüngliche Maxwell-Stefan-Gleichung enthielt als Triebkraft allein den Term mit dem Differential des chemischen Potentials. Es können jedoch auch weitere Triebkräfte einfließen.

ausgeschlossen werden kann (dynamische Elektroneutralität), bei einer ebenen Geometrie mit der Ortskoordinate z folgende Form an [128]:

$$d_i = \frac{x_i A}{RT} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial z} + z_i F \frac{\partial \phi}{\partial z} \right). \quad (4.93)$$

Der vordere Term stellt die Diffusion dar, deren Triebkraft ein Gradient des chemischen Potentials ist. Der hintere Term wird Migration genannt, deren Triebkraft der Gradient des elektrischen Potentials ϕ ist. Da sich ein solcher Gradient allein auf geladene Teilchen auswirkt, verschwindet dieser Term für alle in der Lösung befindlichen ungeladenen Teilchen. Der Migrationsterm bewirkt eine gegenseitige Beeinflussung des Stofftransports ionaler Komponenten, die auch experimentell beobachtet wurde [129], [130].

Es hat sich als nützlich erwiesen, sich bei Verwendung der Maxwell-Stefan-Gleichungen der Vektor-Algebra zu bedienen. Gleichung (4.91) kann als Vektorgleichung aufgestellt werden:

$$-c \cdot \mathbf{d} = [\mathbf{B}] \dot{\mathbf{J}}, \quad (4.94)$$

wobei die Vektoren $\mathbf{d}$ und $\dot{\mathbf{J}}$ die Dimension $K-1$ besitzen. Der K -te Diffusionsstrom ergibt sich mit der Gleichung (4.89). Die Elemente der $(K-1) \times (K-1)$ -Matrix $[\mathbf{B}]$ werden wie folgt berechnet:

$$B_{ii} = \frac{x_i}{D_{iK}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^K \frac{x_k}{D_{ik}} \text{ (Hauptdiagonalelemente) und} \quad (4.95)$$

$$B_{ij} = -x_i \left(\frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_{iK}} \right) \text{ für } j \neq i \text{ (sonstige Elemente).} \quad (4.96)$$

Die Triebkraft nach Gleichung (4.93) für den Fall eines Transportvorgangs, in dem allein ungeladene Teilchen involviert sind, kann unter Nutzung der Beziehung (4.30) ausgedrückt werden durch:

$$\mathbf{d} = A \cdot [\Gamma] \nabla \mathbf{x}, \quad (4.97)$$

wobei die Elemente der $(K-1) \times (K-1)$ -Matrix $[\Gamma]$, die oft als Matrix der thermodynamischen Faktoren bezeichnet wird, gemäß

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right)_{p, T, \{x_{j \neq i}\}} \quad (4.98)$$

zu berechnen sind, wobei δ_{ij} das Kronecker-Symbol (vgl. Symbolverzeichnis) ist. Ihre Berechnung macht in der Praxis häufig Probleme, da die Parametrisierungen der hinzuzuziehenden g^E -Modelle in der Regel so angepasst werden, dass die thermodynamischen Gleichgewichte und somit der Aktivitätskoeffizient, nicht jedoch sein Konzentrationsgradient möglichst gut beschrieben werden. Insbesondere bei stark nichtidealen Systemen ist mit teilweise großen Fehlern für den thermodynamischen Faktor zu rechnen (vgl. z. B. [100]). Durch Gleichsetzen von (4.94) und (4.97) erhält man schließlich eine kompakte Form der Transportgleichungen:

$$\dot{\mathbf{J}} = -c \cdot A \cdot [\mathbf{B}]^{-1} [\mathbf{\Gamma}] \nabla \mathbf{x}, \quad (4.99)$$

Eine weitere Möglichkeit, Diffusion zu beschreiben, ist das Fick'sche Gesetz:

$$J_i = -D_i A \frac{\partial c_i}{\partial z}. \quad (4.100)$$

Es berücksichtigt als Triebkraft für den Diffusionsstrom einer bestimmten Komponente allein deren Konzentrationsgradienten. Konzentrationsgradienten anderer Stoffe hingegen haben keinen Einfluss auf den diffusiven Strom. Daher ist mit dem Fick'schen Gesetz beispielsweise der in Multikomponentensystemen auftretende Effekt der umgekehrten Diffusion eines Stoffes entgegen seinem eigenen Konzentrationsgradienten (vgl. z. B. [131]) nicht beschreibbar. Liegt eine konstante molare Dichte vor, so folgt aus (4.100):

$$J_i = -D_i c A \frac{\partial x_i}{\partial z}. \quad (4.101)$$

Das Fick'sche Gesetz wird wie die Maxwell-Stefan'schen Gleichungen für $K-1$ Komponenten aufgestellt. Der Diffusionsstrom für die K -te Komponente kann über die Schließbedingung (4.89) berechnet werden. Für den Sonderfall eines binären Stoffsystems folgt hieraus, dass der Fick'sche Diffusionskoeffizient des Stoffes 1 in 2 gleich dem von 2 in 1 ist (vgl. z. B. [132]):

$$D_{12} = D_{21}, \quad (4.102)$$

eine Eigenschaft, die für Maxwell-Stefan'sche Diffusionskoeffizienten auch in polynären Systemen gilt:

$$D_{ij} = D_{ji}. \quad (4.103)$$

Für binäre Stoffsysteme ist die Fick'sche und die Maxwell-Stefan'sche Formulierung gleichwertig, da sie ineinander überführbar sind. Durch einen Koeffizientenvergleich findet man folgenden Zusammenhang zwischen den beiden verschiedenen Diffusionskoeffizienten:

$$D_{ij} = D_{ij} \Gamma_{ij} . \quad (4.104)$$

Außerdem ist es möglich das Fick'sche Gesetz bei der Anwendung auf Mehrkomponentensysteme zu erweitern. Dieses verallgemeinerte Fick'sche Gesetz beinhaltet eine Abhängigkeit des Stoffmengenstroms einer bestimmten Komponente nicht nur von ihrem eigenen Konzentrationsgradienten, sondern auch den Konzentrationsgradienten sämtlicher weiterer Komponenten:

$$\mathbf{J} = -cA \cdot [\mathbf{D}] \nabla \mathbf{x} . \quad (4.105)$$

Durch einen Koeffizientenvergleich mit der Stefan-Maxwell-Gleichung (4.99) erhält man:

$$[\mathbf{D}] = [\mathbf{B}]^{-1} [\mathbf{\Gamma}] . \quad (4.106)$$

Damit sind das verallgemeinerte Fick'sche Gesetz und die Maxwell-Stefan-Gleichung ineinander überführbar.

Oftmals wird in Mehrkomponentensystemen eine Beschreibung der Stofftransportvorgänge mit Hilfe von effektiven Diffusionskoeffizienten $\mathfrak{D}_i$ benutzt. Hierzu wird das Fick'sche Gesetz (4.100) auf Multikomponentensysteme angewendet:

$$J_i = -\mathfrak{D}_i A \frac{\partial c_i}{\partial z} . \quad (4.107)$$

Durch einen Koeffizientenvergleich mit den Maxwell-Stefan-Diffusionsgleichungen ergibt sich [125] folgender Zusammenhang zwischen den Maxwell-Stefan'schen und dem effektiven Diffusionskoeffizienten:

$$\mathfrak{D}_i = \frac{\dot{I}_i - x_i \dot{I}}{\dot{I}_i \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^K \frac{x_k}{D_{ik}} - \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^K \frac{\dot{I}_k}{D_{ik}}} . \quad (4.108)$$

Bei ionalen Spezies ist zusätzlich die gegenseitige Beeinflussung der Ionenbewegung durch Coulomb'sche Wechselwirkungen zu berücksichtigen (vgl. (4.93)). Gleichung (4.107) ist daher um den Migrationsterm zu erweitern. Für Systeme, an denen an jedem Ort die statische

Elektroneutralität gilt, was auf den in dieser Arbeit beschriebenen Prozess zutrifft, kann folgende Gleichung (vgl. Newman [133])

$$J_i = -\mathfrak{D}_i A \frac{\partial c_i}{\partial z} - z_i c_i A \frac{\mathfrak{D}_i F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad (4.109)$$

hergeleitet werden. Für den Stoffstrom gilt dann unter Benutzung von (4.88) die Nernst-Planck-Gleichung:

$$\dot{I}_i = -\mathfrak{D}_i A \frac{\partial c_i}{\partial z} - z_i c_i A \frac{\mathfrak{D}_i F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial z} + x_i \dot{I}. \quad (4.110)$$

Unter der weiteren Voraussetzung, dass in dem System kein elektrischer Strom fließt, gilt für das elektrische Potenzialgefälle:

$$\frac{\partial \phi}{\partial z} = - \frac{\sum_{i=1}^K z_i \mathfrak{D}_i \frac{\partial c_i}{\partial z}}{\frac{F}{RT} \sum_{i=1}^K z_i^2 \mathfrak{D}_i c_i}. \quad (4.111)$$

In (4.110) eingesetzt ergibt sich schließlich:

$$\dot{I}_i = -\mathfrak{D}_i A \frac{\partial c_i}{\partial z} + z_i c_i A \mathfrak{D}_i \frac{\sum_{k=1}^K z_k \mathfrak{D}_k \frac{\partial c_k}{\partial z}}{\sum_{k=1}^K z_k^2 \mathfrak{D}_k c_k} + x_i \dot{I}. \quad (4.112)$$

Diese Formel kann auch für nicht geladene Teilchen verwendet werden. In diesem Fall verschwindet der zweite Summand, da die Ladungszahl einer nicht ionalen Komponente den Wert Null annimmt.

4.2.1.2 Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten

Für Flüssigkeiten existieren zahlreiche Korrelationen zur Berechnung binärer Diffusionskoeffizienten in unendlich verdünnten Lösungen [100, 134, 135, 136, 137]. Der Diffusionskoeffizient einer unendlich verdünnten Komponente i in einem reinen Fluid j wird im

Folgenden mit D_{ij}^∞ bezeichnet⁽¹⁵⁾. Siddiqi und Lucas [138] geben als Berechnungsmethode zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten beliebiger Moleküle in Wasser

$$D_{iH_2O}^\infty = 2,98 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \frac{T}{\text{K}} \cdot \left(\frac{\eta_{H_2O}^l}{\text{mPa s}} \right)^{-1,026} \left(\frac{v_{bi}}{\text{cm}^3/\text{mol}} \right)^{-0,5473} \quad (4.113)$$

und in sonstigen Lösungsmitteln

$$D_{ij}^\infty = 9,89 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \frac{T}{\text{K}} \cdot \left(\frac{\eta_j^l}{\text{mPa s}} \right)^{-0,907} \left(\frac{v_{bi}}{\text{cm}^3/\text{mol}} \right)^{-0,45} \left(\frac{v_{bj}}{\text{cm}^3/\text{mol}} \right)^{0,265} \quad (4.114)$$

an. η ist hierbei die dynamische Viskosität und v_{bi} das molare Normalsiedevolumen des Reinstoffes i , welches für einige für diese Arbeit relevanten Stoffe in Anhang B.1 tabelliert ist. Korrelationen zur Berechnung der Flüssigkeitsviskosität sind in Anhang B.3.1 zusammengefasst. Der mittlere Fehler der Korrelation für den Diffusionskoeffizienten bei 658 untersuchten wässrigen Systeme lag bei 19,7% und ist damit deutlich geringer als die vorher publizierten empirischen Korrelationen. Der mittlere Fehler der Korrelation für 1275 nicht wässrige Systeme lag bei 13,1%. Weicht das untersuchte System vom Zustand der idealen Verdünnung ab, so werden zur Auswertung der Stofftransportgleichungen Diffusionskoeffizienten bei anderen Zusammensetzungen benötigt. Bei binären Systemen wird häufig die Korrelation von Vignes [139] verwendet, um den binären Diffusionskoeffizienten D_{12}^l aus den beiden Diffusionskoeffizienten in unendlicher Verdünnung D_{12}^∞ und D_{21}^∞ zu berechnen. Sie lautet:

$$D_{12}^l = (D_{12}^\infty)^{x_2} (D_{21}^\infty)^{x_1}. \quad (4.115)$$

Daneben existieren einige weitere Berechnungsmöglichkeiten für D_{12}^l in binären Systemen. Eine Übersicht hierzu ist in [140] zu finden inklusive Angaben zur Genauigkeit der verschiedenen Korrelationen. Bei assoziierenden Stoffsystemen können bei Verwendung der Vignes- wie auch anderer Korrelationen Fehler über 40% auftreten. Sanchez und Clifton [141] stellten daher eine Korrelation auf, in welcher zur Berechnung der Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten der thermodynamische Faktor einbezogen wird.

⁽¹⁵⁾ In der Literatur hat sich die Bezeichnung D_{ij}^0 für diese Größe etabliert. In dieser Arbeit wurde jedoch bereits zuvor bei der Beschreibung der Bezugzustände chemischer Potenziale der Reinstoffzustand mit „0“ und der ideal verdünnte Zustand mit „ ∞ “ gekennzeichnet. Daher wird der binäre Diffusionskoeffizient in unendlich verdünnten Lösungen konsistent mit der vorherigen Nomenklatur verwendet.

Die Berechnung von (binären) Diffusionskoeffizienten in polynären Systemen ist noch problematischer. Cullinan [142] gibt eine verallgemeinerte Vignes-Korrelation an:

$$D_{ij}^1 = \prod_{k=1}^K \left(D_{ij}^1(x_k \rightarrow 1) \right)^{x_k} = \left(D_{ij}^{1\infty} \right)^{x_j} \left(D_{ji}^{1\infty} \right)^{x_i} \cdot \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i, j}}^K \left(D_{ij}^1(x_k \rightarrow 1) \right)^{x_k}. \quad (4.116)$$

Hierbei ist es problematisch, experimentelle Daten für den Diffusionskoeffizienten eines Stoffes i in j in einer reinen Lösung von k $D_{ij}^1(x_k \rightarrow 1)$, wobei $k \notin \{i, j\}$ ist, zu erhalten. Daher existieren nur wenig fundierte Vorschläge zur Berechnung dieser Größe. Gerade in stark verdünnten Systemen dominiert die Größe $\prod \left(D_{ij}^1(x_k \rightarrow 1) \right)^{x_k}$ Gleichung (4.116), so dass aufgrund der starken Widersprüche der im Folgenden aufgeführten Berechnungsmethoden große Fehler zu erwarten sind. Andererseits treten die Diffusionskoeffizienten von Stoffen mit geringer Konzentration in den Gleichungen zur Berechnung der Elemente der Diffusionsmatrix (4.95) und (4.96) stets mit dieser Konzentration als Faktor zusammen auf. Wesselingh und Krishna [143] schlagen vor,

$$D_{ij}^1(x_k \rightarrow 1) = \sqrt{D_{ij}^1(x_i \rightarrow 1) D_{ij}^1(x_j \rightarrow 1)} = \sqrt{D_{ij}^{1\infty} D_{ji}^{1\infty}}. \quad (4.117)$$

zu wählen, während Kooijman und Taylor [144] die folgende Formulierung bevorzugen:

$$D_{ij}^1(x_k \rightarrow 1) = \sqrt{D_{ik}^1(x_k \rightarrow 1) D_{jk}^1(x_k \rightarrow 1)} = \sqrt{D_{ik}^{1\infty} D_{jk}^{1\infty}}. \quad (4.118)$$

Rutten [140] gibt eine Modifikation der Gleichung von Wesselingh und Krishna für Stoffe mit stark unterschiedlichen Viskositäten an:

$$D_{ij}^1(x_k \rightarrow 1) = \sqrt{D_{ij}^{1\infty} \frac{\eta_i^1}{\eta_k^1} D_{ij}^{\infty} \frac{\eta_j^1}{\eta_k^1}}. \quad (4.119)$$

Zur Bestimmung der binären Diffusionskoeffizienten in Gasen bei moderatem Druck kann die Gleichung von Fuller et al. [145]:

$$D_{ij}^g = \frac{1,013 \cdot 10^{-7} \cdot T^{1,75} \cdot \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2}}{p \cdot \left(v_{Di}^{1/3} + v_{Dj}^{1/3} \right)^2}, \quad (4.120)$$

die von Lucas und Luckas [135], Weiß [134] und Poling et. al. [100] zur Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten empfohlen wird, benutzt werden. p ist in bar, T in K, die Molmassen in g/mol anzugeben und der Diffusionskoeffizient wird in m^2/s berechnet. Die dimensionslosen Diffusionsvolumina v_D sind im Anhang 4.2.1.1 aufgeführt. Bei hohem Druck wird der Gültigkeitsbereich dieser Gleichung nicht verlassen. Von Lucas und Luckas [135] wie auch in Weiß [134] wird zur Berechnung der Druckabhängigkeit des binären Gasdiffusionskoeffizienten die Gleichung von Dawson et al. [146] empfohlen, die ursprünglich als Berechnungsmethode für den Selbstdiffusionskoeffizienten aufgestellt worden ist, aber auch auf binäre Diffusionskoeffizienten anwendbar ist. Sie lautet:

$$D_{ij}^g(p) = D_{ij}^g(p^0) \cdot \frac{p^0}{RT} \cdot v_r \cdot (1 + 0,053432 \cdot v_r^{-1} - 0,030182 \cdot v_r^{-2} - 0,029725 \cdot v_r^{-3}). \quad (4.121)$$

v_r ist dabei das reduzierte Molvolumen der binären Mischung bei erhöhtem Druck, das mit einer geeigneten Zustandsgleichung für das Gasgemisch ermittelbar ist. Das reduzierte Molvolumen v_r wird mit dem pseudokritischen Molvolumen nach der Vorschrift:

$$v_r = \frac{v}{v_c} = \frac{v}{\tilde{y}_i v_{ci} + (1 - \tilde{y}_i) v_{cj}} \quad \text{mit} \quad \tilde{y}_i = \frac{y_i}{y_i + y_j} \quad (4.122)$$

berechnet. Die hierzu benötigten kritischen Reinstoffvolumina v_{ci} sind in Anhang B.1 tabelliert. Demzufolge ist im Gegensatz zum Gasdiffusionskoeffizienten bei niedrigem Druck bei dem bei hohem Druck die Abhängigkeit von der Zusammensetzung nicht vernachlässigbar.

Die Diffusionskoeffizienten der als Ionen vorliegenden Substanzen bei unendlicher Verdünnung in Wasser können mit der Nernst'schen Gleichung (vgl. [136] oder [133]) unter Verwendung der Grenzüquivalentleitfähigkeit⁽¹⁶⁾ A_i^∞ berechnet werden:

$$D_{i\text{H}_2\text{O}}^\infty = \frac{RT}{F^2} \cdot \frac{A_i^\infty}{|z_i|}. \quad (4.123)$$

Die Grenzüquivalentleitfähigkeiten verschiedener Ionen sind tabelliert, teils in Abhängigkeit von der Temperatur. Liegen Informationen über die Temperaturabhängigkeit der Äquivalenzleitfähigkeit im relevanten Zustandsbereich vor, wie dies bei H^+ und OH^- der Fall ist, so kann der Diffusionskoeffizient bei jeder Temperatur direkt mit Gleichung (4.123) berechnet werden. Liegt jedoch keine Information über die Temperaturabhängigkeit der Äquivalenzleitfähigkeit über den relevanten Zustandsbereich vor, so ist der anhand Gleichung

⁽¹⁶⁾ elektrische Äquivalentleitfähigkeit einer ionalen Spezies bei unendlicher Verdünnung

(4.123) ermittelte Diffusionskoeffizient auf andere Temperaturen mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung zu extrapolieren:

$$\frac{D_{ij}^l \eta}{T} = \text{const.} \quad (4.124)$$

Werte für die Äquivalentleitfähigkeiten sind aus dem Anhang zu entnehmen.

Für die molekular gelösten Stoffe liegen für das System der MDEA-Wäschen Korrelationen für effektive Diffusionskoeffizienten vor. Diese sind in Anhang 4.2.1.1 zusammengestellt.

4.2.1.3 Die Bestimmung der Stoffübergangsparmeter

Zur Modellierung von Apparaten, in denen Stoffe über Phasengrenzen übertragen werden, benötigt man für alle in dieser Arbeit behandelten Modelltiefen Korrelationen zum Stofftransport zwischen den Phasen. Insbesondere sind Angaben zum gas- und flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten (β_i^g und β_i^l), zur Größe der Phasengrenzfläche (a_w , a) und zum Volumenanteil der flüssigen Phase (φ) – auch „Holdup“ genannt – bzw. zur Verweilzeit der Flüssigkeit notwendig. Hierzu existieren zahlreiche Publikationen, die Berechnungsverfahren jeweils für bestimmte Bauformen von Trennapparaten bereitstellen. In diese Korrelationen fließen Transportgrößen und andere Stoffeigenschaften ein, die wiederum mit weiteren Korrelationen (s. Anhang B.3) zu berechnen sind. Zur Erstellung der Korrelationen der Stoffübergangsparmeter wurden von den Autoren Stoffübergangsversuche mit Hilfe von einfachen Modellen angepasst. Die im Folgenden vorgestellten Korrelationen gelten somit für Stofftransportgleichungen der Form [5, 147]:

$$\dot{I}_i = \beta_i^g A (c_i^{g,B} - c_i^{g,l}) \quad \text{und} \quad (4.125)$$

$$\dot{I}_i = \beta_i^l A (c_i^{l,l} - c_i^{l,B}). \quad (4.125')$$

Die derart definierten Stoffüberganskoeffizienten besitzen die Einheit m/s. Da diese Stoffüberganskoeffizienten den konvektiven Ausgleichsstrom beinhalten, spricht man auch von effektiven Stoffüberganskoeffizienten. Weiterhin gebräuchlich sind Stoffüberganskoeffizienten, die sich auf einen Partialdruckunterschied (β_i'' mit der Einheit mol/(m² s bar)) oder auf einen Unterschied im Stoffmengenanteil (β_i' mit der Einheit mol/(m² s)) beziehen. Diese sind bei Konstanz des molaren Volumens bzw. des Gesamtdruckes ineinander umrechenbar:

$$\beta_i = \frac{\beta_i'}{c} = \frac{p \beta_i''}{c}. \quad (4.126)$$

Für manche Anwendungen ist es sinnvoll, die Stoffübergangskoeffizienten zu einem Stoffdurchgangskoeffizienten zusammenzufassen. Dieser kann als gas- oder als flüssigkeitsseitiger Stoffdurchgangskoeffizient angegeben werden:

$$\dot{I}_i = \beta_i^{\text{og}} A (c_i^{\text{g,B}} - c_i^{\text{g,I}}) \text{ und} \quad (4.127)$$

$$\dot{I}_i = \beta_i^{\text{ol}} A (c_i^{\text{l,I}} - c_i^{\text{l,B}}). \quad (4.127')$$

Durch das Einsetzen von (4.125) und (4.125') in (4.127) und (4.127') unter Verwendung des in (4.24) definierten K -Wertes ergibt sich die Möglichkeit die Stoffdurchgangskoeffizienten aus den beiden Stoffübergangskoeffizienten zu berechnen:

$$\frac{1}{\beta_{i,j}^{\text{og}}} = \frac{1}{\beta_{i,j}^{\text{g}}} + \frac{K_{i,j}^{\text{g,l}}}{\beta_{i,j}^{\text{l}}} \text{ und} \quad (4.128)$$

$$\frac{1}{\beta_{i,j}^{\text{ol}}} = \frac{1}{K_{i,j}^{\text{g,l}} \beta_{i,j}^{\text{g}}} + \frac{1}{\beta_{i,j}^{\text{l}}}. \quad (4.128')$$

Für Füllkörperkolonnen geben Onda et. al. [148] eine Korrelation an, die für verschiedene Füllkörperabsorber gültig ist. In der Formel wird die der Phasengrenzfläche pro Volumen entsprechende volumenspezifische benetzte Oberfläche a_w berechnet, die sich aus der volumenspezifischen Gesamtoberfläche der Füllkörper a_{ges} , welche für gängige Füllkörper- und Packungsgeometrien tabelliert sind (vgl. z. B. [34, 40, 149], Auszug daraus in Anhang C, Tabelle C.1), wie folgt berechnen lässt:

$$\frac{a_w}{a_{\text{ges}}} = 1 - \exp \left\{ -1,45 \cdot \left(\frac{\sigma}{\sigma_{\text{kr}}} \right)^{-0,75} \cdot \left(\frac{u^{\text{l}}}{a_{\text{ges}} \cdot \nu^{\text{l}}} \right)^{0,1} \cdot \left(\frac{u^{\text{l}2} \cdot a_{\text{ges}}}{g} \right)^{-0,05} \cdot \left(\frac{u^{\text{l}2} \cdot \rho^{\text{l}}}{\sigma \cdot a_{\text{ges}}} \right)^{0,2} \right\}. \quad (4.129)$$

Die Leerrohrgeschwindigkeiten der Flüssigkeit u^{l} und des Gases u^{g} sind diejenigen Geschwindigkeiten, mit der sich die jeweilige Phase durch die Kolonne bewegte, wenn das Geschwindigkeitsprofil kolbenförmig wäre und dieser Phase dazu der gesamte Kolonneninnendurchmesser zur Verfügung stünde. σ_{kr} ist die kritische Oberflächenspannung. Für diese werden z. B. in [5] und [150] Werte einiger Füllkörpermaterialien mitgeteilt, die in Tabelle 4.1 zusammengestellt sind.

Damit lässt sich der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient berechnen:

$$\frac{\beta_i^{\text{l}}}{(\nu^{\text{l}} \cdot g)^{1/3}} = 0,0051 \cdot \left(\frac{u^{\text{l}}}{a_w \cdot \nu^{\text{l}}} \right)^{2/3} \cdot \left(\frac{\nu^{\text{l}}}{\mathfrak{D}_i^{\text{l}}} \right)^{-1/2} \cdot (a_w \cdot d_N)^{0,4}. \quad (4.130)$$

Der auf die Triebkraft Δp_i bezogene gasseitige Stoffübergangskoeffizient kann mit folgender Formel ermittelt werden:

$$\frac{\beta_i^{g''} \cdot RT}{a_{\text{ges}} \cdot \mathfrak{D}_i^g} = 5,23 \cdot \left(\frac{u^g}{a_{\text{ges}} \cdot \nu^g} \right)^{0,7} \cdot \left(\frac{\nu^g}{\mathfrak{D}_i^g} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot (a_{\text{ges}} \cdot d_N)^{-2} \quad (4.131)$$

d_N ist der Nenndurchmesser der Füllkörper. Für Berl-Sättel und Raschig-Ringe (Hohlzylinder) mit $d_N < 15\text{mm}$ wird von den Autoren vorgeschlagen, den Vorfaktor 5,23 in (4.131) durch 2,0 zu ersetzen. Alle Größen sind in die Onda'schen Korrelationen so einzusetzen, dass sich die Einheiten wegkürzen lassen.

Tabelle 4.1: Kritische Oberflächenspannungen einiger Füllkörpermaterialien

<i>Füllkörpermaterial</i>	σ_{kr} nach Bravo und Fair [150]	σ_{kr} nach Weiß [5]
Keramik	$61 \cdot 10^{-3} \text{N/m}$	$60,9 \cdot 10^{-3} \text{N/m}$
Glas		$72,6 \cdot 10^{-3} \text{N/m}$
Stahl	$75 \cdot 10^{-3} \text{N/m}$	$70,6 \cdot 10^{-3} \text{N/m}$
PVC		$40,3 \cdot 10^{-3} \text{N/m}$
Polypropylen		$33,0 \cdot 10^{-3} \text{N/m}$
Polyethylen	$33 \cdot 10^{-3} \text{N/m}$	

Billet [151] und Schultes [152, 153] geben eine Korrelation zur Berechnung der benetzten Oberfläche von Füllkörpern oder strukturierten Packungen an. Die benetzte Oberfläche entspricht der volumenspezifischen Phasengrenzfläche und lässt sich mit

$$\frac{a_w}{a_{\text{ges}}} = \frac{1,5}{a_{\text{ges}} d_h} \cdot \left(\frac{u^l d_h}{\nu^l} \right)^{-0,2} \left(\frac{u^{l2} d_h \rho^l}{\sigma} \right)^{0,75} \left(\frac{u^{l2}}{g d_h} \right)^{-0,45} \quad (4.132)$$

berechnen. Der hydraulische Durchmesser d_h kann mittels

$$d_h = 4 \frac{\varepsilon}{a_{\text{ges}}} \cdot \left(1 + \frac{4}{a_{\text{ges}} d_k} \right)^{-1} \quad (4.133)$$

errechnet werden. Die volumenspezifische Oberfläche a_{ges} einiger Füllkörper- und Packungsarten und deren Lückengrad ε sind in Anhang C, Tabelle C.1 zusammengestellt. Weitere Daten findet man z. B. in [5], [12], [34], [153]. Zur Ermittlung der Stoffübergangskoeffizienten von zufällig oder strukturiert gepackten Kolonnen geben Billet und Schultes folgende Gleichungen an:

$$\beta_i^l = C_F \sqrt{\frac{\mathfrak{D}_i^l}{d_h}} \cdot \left(\frac{u^l}{a_w}\right)^{1/3} \cdot \left(\frac{g}{\nu^l}\right)^{1/6} \text{ und} \quad (4.134)$$

$$\beta_i^g = C_D \sqrt{\frac{a_w}{d_h}} \frac{\mathfrak{D}_i^g}{\sqrt{\varepsilon - \varphi}} \left(\frac{\nu^g}{\mathfrak{D}_i^g}\right)^{1/3} \left(\frac{u^l}{a_w \nu^l}\right)^{3/4} \quad (4.135)$$

Für diejenigen Formeln, in denen sich die Einheiten in den dimensionslosen Kennzahlen nicht kürzen lassen, ist zu beachten, dass alle Variablen in SI-Einheiten eingegeben werden müssen. Die füllkörperspezifischen Konstanten sind für einige Füllkörper sich ebenfalls in Anhang C zusammengestellt. Beide Stoffübergangskoeffizienten besitzen die Einheit m/s. Der relative Flüssigkeitsinhalt (Holdup) φ einer Füllkörperkolonne oder einer Kolonne mit strukturierter Packung kann mit einer weiteren Korrelation von Billet und Schultes berechnet werden. Je nach Reynoldszahl der Flüssigkeit

$$Re^l = \frac{u^l}{a_{\text{ges}} \cdot \nu^l} \quad (4.136)$$

werden unterschiedliche Korrelation zur Berechnung des Holdups am Staupunkt gewählt:

$$\varphi_s = \left(\frac{12\nu^l u^l a_{\text{ges}}^2}{g}\right)^{1/3} \cdot \left(C_h Re^{10,15} Fr^{10,1}\right)^{2/3} \text{ bei } Re^l < 5, \text{ sonst} \quad (4.137)$$

$$\varphi_s = \left(\frac{12\nu^l u^l a_{\text{ges}}^2}{g}\right)^{1/3} \cdot \left(0,85 \cdot C_h Re^{10,25} Fr^{10,1}\right)^{2/3}, \text{ jeweils mit} \quad (4.138)$$

$$Fr^l = \frac{u^{l2} a_{\text{ges}}}{g}. \quad (4.139)$$

Am Flutpunkt gilt:

$$\varphi_f = 0,3741 \cdot \varepsilon \cdot \left(\frac{\nu^l}{\nu_{\text{H}_2\text{O}}^l}\right)^{0,05}. \quad (4.140)$$

Mit dem „Holdup“ am Flutpunkt kann die Gasgeschwindigkeit in m/s am Flutpunkt berechnet werden:

$$u_f^g = \sqrt{\frac{2g}{\zeta_f}} \frac{(\varepsilon - \varphi_f)^{3/2}}{\sqrt{\varepsilon}} \sqrt{\frac{\varphi_f}{a_{\text{ges}}}} \sqrt{\frac{\rho^l}{\rho^g}} \text{ mit dem Widerstandsbeiwert} \quad (4.141)$$

$$\zeta_f = \frac{g}{C_f^2 \left[\frac{u^l}{u^g} \sqrt{\frac{\rho^l}{\rho^g} \left(\frac{\eta_l}{\eta_g} \right)^{0,2}} \right]^{-0,39}}. \quad (4.142)$$

Schließlich erhält man den relativen Flüssigkeitsanteil zwischen Stau- und Flutpunkt:

$$\varphi = \varphi_s + (\varphi_f - \varphi_s) \cdot \left(\frac{u^g}{u_f^g} \right)^{0,05}. \quad (4.143)$$

In den Billet'schen Gleichungen sind alle Größen – falls sich die Einheiten innerhalb der einzelnen Terme nicht ohnehin kürzen lassen – mit SI-Einheiten anzugeben. Das Ergebnis besitzt ebenfalls SI-Einheiten. Die Konstanten innerhalb der Korrelationen (4.134), (4.135), (4.137), (4.138) und (4.142) sind in [5] tabelliert. Ein Auszug aus diesen Werten kann Anhang C, Tabelle C.2 entnommen werden.

Als Alternative empfehlen Perry und Chilton [154], den relativen Flüssigkeitsanteil in zufällig gepackten Kolonnen mit den Korrelationen von Shulman et al. [155] und Buchanan [156] zu ermitteln. Der Gesamtvolumenteil der Flüssigkeit teilt sich in einen statischen φ_{st} und einen dynamischen Holdup φ_{dy} auf gemäß:

$$\varphi = \varphi_{st} + \varphi_{dy} \quad (4.144)$$

mit dem statischen „Holdup“ nach [155]

$$\varphi_{st} = 2,79 \cdot \frac{C_1 (10\eta^l)^{C_2} (1000\sigma)^{C_3}}{\rho^{10,37}}, \quad (4.145)$$

wobei alle Größen in SI-Einheiten einzusetzen sind mit den Konstanten nach Tabelle 4.2.

Tabelle 4.2: Parameter der Shulman-Korrelation

Füllkörperart	C_1	C_2	C_3
Raschig-Ringe Kohlenstoff 1 in	0,086	0,02	0,23
Raschig-Ringe Keramik 1 in	0,00092	0,02	0,99
Berl-Sättel Keramik 1 in	0,0055	0,04	0,55

Der dynamische „Holdup“ nach [156] lässt sich gemäß

$$\phi_{dy} = 2,2 \cdot \left(\frac{\nu^1 u^1}{g d_N^2} \right)^{1/3} + 1,8 \cdot \left(\frac{u^{12}}{g d_N} \right)^{1/2} \quad (4.146)$$

berechnen, wobei bei Wahl der Einheiten zu beachten ist, dass die Terme in den Klammern dimensionslos sein müssen.

Für strukturierte Packungen sind die Modelle zur Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten, der spezifischen Phasengrenzfläche und des Flüssigkeitsinhalts (Holdup) können die zuvor beschriebenen Gleichungen von Billet [151] und Schultes [157, 158] benutzt werden, für die packungsspezifische Parameter in Anhang C tabelliert sind.

Alternativ können die Korrelationen von Rocha, Bravo und Fair [159, 160] verwendet werden, die speziell für strukturierte Packungskolonnen aufgestellt worden sind. Der Anteil der benetzten Fläche an der Gesamtfläche, die der volumenspezifischen Phasengrenzfläche entspricht, wird berechnet nach

$$\frac{a_w}{a_{ges}} = a_1 \cdot K_1 \quad (4.147)$$

mit

$$K_1 = \frac{29,12 \cdot (We^1 Fr^1)^{0,15} S^{0,359}}{Re^{1,0,2} \epsilon^{0,6} (1 - 0,93 \cos \omega) (\sin \alpha)^{0,3}} \quad (4.148)$$

Die zur Berechnung notwendigen packungsspezifischen Konstanten a_1 , α und S sind von der Packungsart abhängig. Die Werte sind in Tabelle 4.3 angegeben. Der Kontaktwinkel ω hängt vom Packungsmaterial und der Oberflächenspannung ab. So gilt für metallische Packungen:

$$\cos \omega = 0,9, \text{ falls } \sigma < 0,055 \text{ Nm}^{-1}, \quad (4.149)$$

$$\cos \omega = 5,211 \cdot 10^{-16,835 \cdot \sigma}, \text{ falls } \sigma \geq 0,055 \text{ Nm}^{-1}. \quad (4.150)$$

Tabelle 4.3: Packungstypische Geometriegrößen für die Stoffübergangskorrelation nach Rocha, Bravo und Fair (aus [5]):

Packungstyp	$\alpha / ^\circ$	S / m	a_1
Gempack 2A	45	0,0180	0,344
Mellapak 250.Y	45	0,0171	0,350
Sulzer-Gewebepackung BX	60	0,0088	0,259

Die Reynolds-, Weber- und Froudezahl sind bei Rocha et al. wie folgt definiert:

$$Re^l = \frac{u^l S}{\nu^l}, \quad (4.151)$$

$$We^l = \frac{u^{l2} \rho^l S}{\sigma} \text{ und} \quad (4.152)$$

$$Fr^l = \frac{u^{l2}}{S \cdot g}. \quad (4.153)$$

Der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient berechnet sich nach Rocha, Bravo und Fair gemäß:

$$\beta_i^l = 2 \sqrt{\frac{\mathfrak{D}_i^l u_{\text{eff}}^l}{0,9\pi S}}. \quad (4.154)$$

Für den gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten gilt:

$$\beta_i^g = 0,054 \cdot \frac{\mathfrak{D}_i^g}{S} \cdot \left[\frac{S(u_{\text{eff}}^l + u_{\text{eff}}^g)}{\nu^g} \right]^{0,8} \left(\frac{\nu^g}{\mathfrak{D}_i^g} \right)^{0,33}. \quad (4.155)$$

Die in diesen Formeln enthaltenen Effektivgeschwindigkeiten des Gases und der Flüssigkeit hängen neben der Leerrohrgeschwindigkeit (u^l bzw. u^g) vom Anteil des offenen Kolonnenvolumens ε , dem Volumenanteil der beiden fluiden Phasen (d.h. vom Holdup φ) und von der Wegverlängerung aufgrund des Winkels des Fließweges zur Senkrechten α ab:

$$u_{\text{eff}}^l = \frac{u^l}{\varepsilon \varphi \sin \alpha}, \quad (4.156)$$

$$u_{\text{eff}}^g = \frac{u^g}{\varepsilon (1 - \varphi) \sin \alpha}. \quad (4.157)$$

Der volumenbezogene Flüssigkeitsinhalt lässt sich iterativ mit folgenden Formeln berechnen:

$$\varphi = \left(\frac{4K_1}{S} \right)^{2/3} \left(\frac{3\nu^l u^l}{\varepsilon g_{\text{eff}} \sin \alpha} \right)^{1/3} \quad (4.158)$$

mit der effektiven Erdbeschleunigung:

$$g_{\text{eff}} = g \left[\frac{\rho^l - \rho^g}{\rho^l} \left(1 - \frac{\frac{\Delta p}{\Delta z}}{1025} \right) \right], \quad (4.159)$$

die wiederum vom Druckverlust pro Packungshöhe abhängt:

$$\frac{\Delta p}{\Delta z} = \frac{A_1 u^g{}^2 + A_2 u^g}{\left[1 - (0,614 + 71,35 \cdot S) \cdot \varphi \right]^5}. \quad (4.160)$$

Da der Ausdruck für den Druckverlust wiederum den Holdup enthält, sind die zuvor genannten drei Gleichungen durch Iteration zu lösen unter der Nutzung der Hilfsgrößen:

$$A_1 = \frac{0,177 \rho^g}{S(\varepsilon \sin \alpha)^2} \quad \text{und} \quad (4.161)$$

$$A_2 = \frac{88,774 \eta^g}{(S \varepsilon \sin \alpha)^2}. \quad (4.162)$$

Bei Bodenkolonnen ist es im Gegensatz zu den Füllkörper- und strukturiert gepackten Kolonnen sinnvoll, die spezifische Oberfläche auf eine einzige Stufe und nicht auf eine Kolonnenabschnittshöhe zu beziehen. Im allgemeinen wird die dimensionslose Form der spezifischen Oberfläche a angegeben, bei der die Phasengrenzfläche pro Stufe durch die aktive Kolonnenquerschnittsfläche A_{akt} (vgl. Bild 4.2 und 4.3) normiert ist. In diesen Bildern sind noch weitere Geometriegrößen eingezeichnet, die einen Einfluss auf die Stoffübergangseigenschaften einer Kolonne haben.

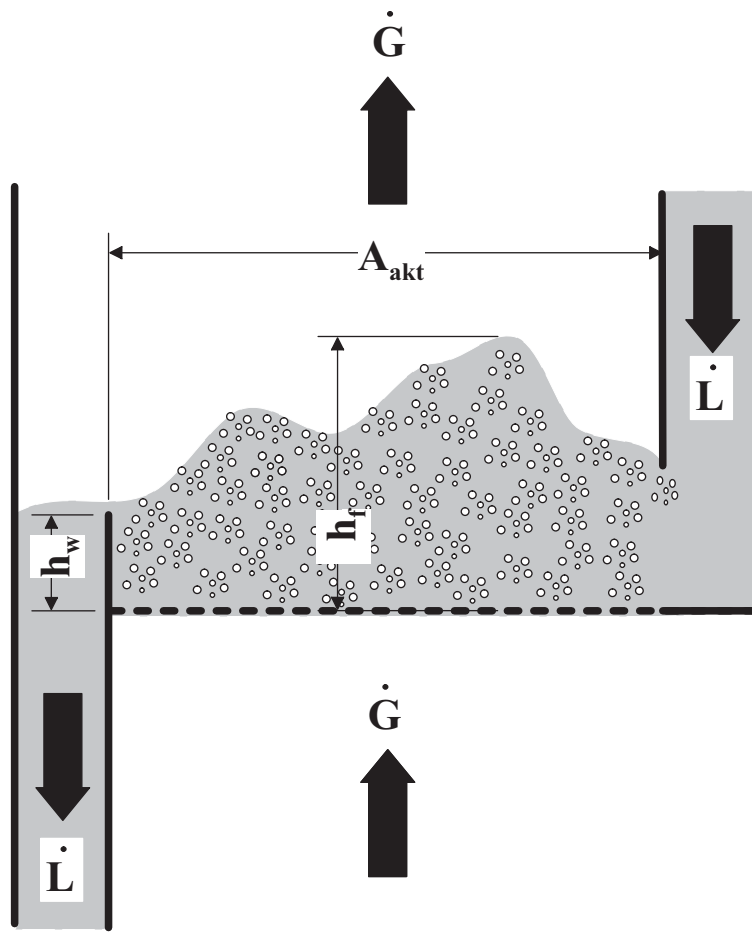


Bild 4.2: Längsschnitt durch einen Bodenkolonnenabschnitt

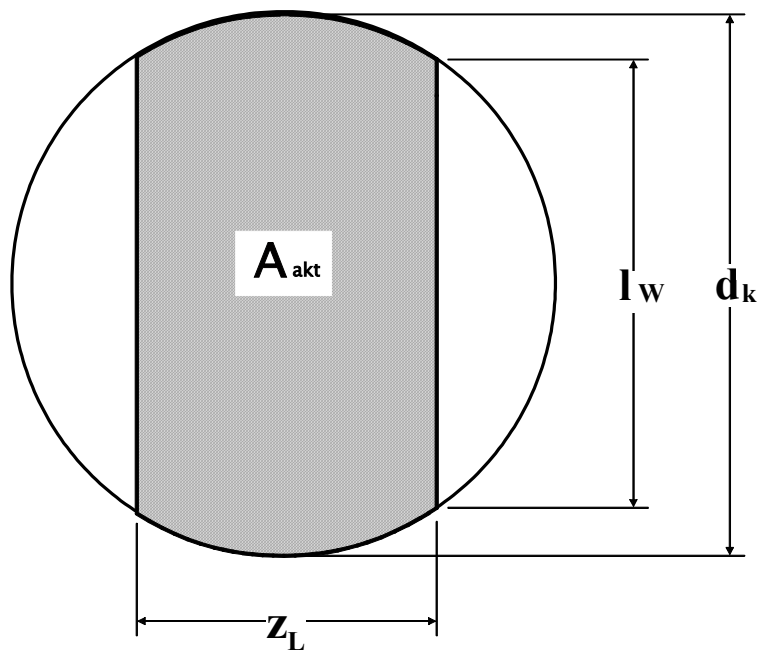


Bild 4.3: Kolonnenboden (Draufsicht)

Für Bodenkolumnen wurden von Scheffe und Weiland [161] Beziehungen für die Sherwoodzahl erarbeitet. Neben eigenen Messungen mit Ventilböden gingen in ihre Korrelationen auch Messwerte anderer Autoren ein, die andersartige Bodenkolumnen verwendet hatten. Die Korrelationen lauten:

$$Sh_i^l = 125 \cdot Re^g^{0,684} \cdot Re^{l^{0,087}} \cdot W'^{0,051} \cdot Sc_i^{l^{0,5}} \quad (4.163)$$

$$Sh_i^g = 9,93 \cdot Re^g^{0,865} \cdot Re^{l^{0,130}} \cdot W'^{0,389} \cdot Sc_i^{g^{0,5}} \quad (4.164)$$

$$a = 0,270 \cdot Re^g^{0,375} \cdot Re^{l^{0,247}} \cdot W'^{0,515} \quad (4.165)$$

Die hier auftretenden dimensionslosen Kennzahlen sind wie folgt definiert:

$$W' = \frac{h_w}{1m}; Re^p = \frac{u^p \cdot 1m}{\nu^p}; Sc_i^p = \frac{\nu^p}{D_i^p}; Sh_i^p = \frac{\beta_i^p a \cdot 1m}{c^p D_i^p}, \quad (4.166)$$

wobei „p“ die Phase bezeichnet, die „g“ (gasförmig) oder „l“ (flüssig) sein kann. h_w ist dabei die Wehrhöhe, u^g bzw. u^l die Leerrohrgeschwindigkeiten der beiden Phasen und c^g bzw. c^l die Gesamtvolumenkonzentrationen (molare Dichten).

Eine weit verbreitete und häufig eingesetzte Korrelation ist die AIChE-Methode [147]. Ihr Gültigkeitsbereich umfasst ursprünglich Glocken- und Siebbodenkolumnen. Da Ventilböden als eine Hybridform aus den genannten beiden Bodenarten anzusehen sind und die Eigenschaften von Ventil- und Siebböden weitestgehend übereinstimmen, kann die AIChE-Methode auch zur Berechnung des Stoffübergangs in Ventilbodenkolumnen herangezogen werden. Für die Gasphase gilt folgende Beziehung (umgewandelte Form für SI-Einheiten aus [127], [162]):

$$\beta_i^g a = \left(0,776 + 4,57 \cdot h_w - 0,238 \cdot u^g \rho^g^{0,5} + 104,8 \cdot \frac{\dot{L}}{c^l l_w} \right) \cdot Sc^{g^{-0,5}} \cdot u^g \quad \text{mit} \quad (4.167)$$

$$u^g = \frac{\dot{G}}{c^g \cdot A_{akt}}$$

Darin sind $\dot{L}$ und $\dot{G}$ in mol/s, c^l und c^g in kg/mol, die Wehrlänge l_w sowie die Wehrhöhe h_w in m und die aktive Querschnittsfläche A_{akt} in m² anzugeben. Die Geometrie Größen von Bodenkolumnen sind in den Bildern 4.2 und 4.3 veranschaulicht. Die Gasleerrohrgeschwindigkeit u^g in m/s ist auf die aktive Bodenfläche A_{akt} bezogen, deren Berechnung in Abhängigkeit von der Wehrlänge l_w im Anhang C.2, Gleichung (C.2) angegeben ist. Die Schmidtzahl Sc^g ist wie in (4.166) definiert. Da a dimensionslos ist, besitzt $\beta_i^g a$ die Einheit m/s. Der flüssigkeitsseitige Stoffübergang lässt sich für Siebböden mittels

$$\beta_i^l a = 19700 \sqrt{\mathfrak{D}_i^l} \cdot (0,4 \cdot u^g \sqrt{\rho^g} + 0,17) \cdot h_L \quad (4.168)$$

berechnen (Form der AIChE-Korrelation [147] mit SI-Einheiten aus [127]). Auch $\beta_i^g a$ besitzt die Einheit m/s. Der Parameter h_L ist diejenige Höhe in m, die der ruhende Flüssigkeitsspiegel des auf einer Stufe befindlichen Waschmittels hätte, wenn kein Gas darin dispergiert wäre (Holdup-Höhe). Wie von Taylor und Krishna [127] empfohlen, wird die neuere Korrelation von Bennett et al. [163] der AIChE-Methode zur Berechnung von h_L vorgezogen. Sie lautet:

$$h_L = \alpha_e \cdot \left[h_w + (0,50 + 0,438 \cdot e^{-137,8 \cdot h_w}) \cdot \left(\frac{\dot{L}}{c^l l_w \alpha_e} \right)^{0,67} \right] \text{ mit} \quad (4.169)$$

$$\alpha_e = \exp \left\{ -12,55 \cdot \left[u^g \cdot \left(\frac{\rho^g}{\rho^l - \rho^g} \right)^{0,5} \right]^{0,91} \right\}.$$

Alle Größen sind bei Nutzung dieser Korrelation in SI-Einheiten anzugeben.

Weiterhin wurden für Siebbodenkolonnen von Zuiderweg [164] Berechnungsgrundlagen zur Ermittlung der wichtigsten Betriebsdaten vorgestellt. Dabei wird zwischen dem Nebel- und dem Emulsionsflusszustand sowie einer Mischform aus beiden zuvor genannten Zuständen unterschieden. Die Grenzbedingung für den Übergang vom Mischzustand in den Nebelzustand kann durch folgende Formel beschrieben werden:

$$u^g \cdot \sqrt{\frac{\rho^g}{\rho^l}} > 0,85 \cdot \frac{\sqrt{g} h_L^{1,5} F}{d_1}. \quad (4.170)$$

Darin sind alle Größen in SI-Einheiten anzugeben. Die bisher noch nicht genutzten Parameter in dieser Formel haben die folgenden Bedeutungen: F der Flächenanteil der Siebbodenlöcher an der gesamten aktiven Querschnittsfläche (vgl. Anhang C.2) und d_1 der Sieblochdurchmesser. Die Holdup-Höhe der klaren Flüssigkeit auf der aktiven Bodenquerschnittsfläche wird mit der Hofthuis-Gleichung berechnet:

$$h_L = 0,6 \sqrt{h_w} z_l^{0,25} \cdot \left(\frac{A_{akt}}{l_w} \frac{u^l}{u^g} \sqrt{\frac{\rho^l}{\rho^g}} \right)^{0,25}, \quad (4.171)$$

die für Wehrhöhen zwischen 0,025 und 0,1 m gilt. Bezüglich der stufenspezifischen normierten Phasengrenzfläche gilt beim Nebelzustand:

$$a = \frac{40}{F^{0,3}} \cdot We^{0,37}. \quad (4.172)$$

Die „vermischte“ Weberzahl – so genannt, da sie sowohl Parameter aus der Gas- als auch der Flüssigkeitsphase beinhaltet – wird gemäß

$$We = \frac{h_L \cdot u^g \cdot \rho^{g,0,5} \cdot u^l \cdot \rho^{l,0,5}}{\sigma} \quad (4.173)$$

berechnet. Für den Emulsionsfluss- und den Mischzustand ist a mit folgender Gleichung abzuschätzen:

$$a = \frac{43}{F^{0,3}} \cdot We^{0,53}. \quad (4.174)$$

Die Berechnungsformeln für die Stoffübergangskoeffizienten sind sehr einfach aufgebaut: Der gasseitige Stoffübergangskoeffizient wird ausschließlich durch die Gasdichte beschrieben und der flüssigkeitsseitige ausschließlich durch die Flüssigkeitsviskosität oder alternativ durch den Diffusionskoeffizienten:

$$\beta_i^g = \frac{0,13}{\rho^g} - \frac{0,065}{\rho^{g,2}} \quad \text{für } 1 < \rho^l < 80 \text{ kg/m}^3 \quad (4.175)$$

$$\beta_i^l = \frac{2,6 \cdot 10^{-5}}{\mu^{l,0,25}} \quad \text{bzw.} \quad (4.176)$$

$$\beta_i^l = 0,024 \cdot \mathfrak{D}_i^{l,0,25}. \quad (4.177)$$

Die unterschiedlichen Korrelationen sowohl der gepackten Kolonnen als auch der Bodenkolonnen weisen deutliche Unterschiede in der Voraussage des Trennverhaltens auf. Dies wird in Kapitel 5 genauer untersucht.

4.2.1.4 Stoffübergang in Multikomponentensystemen

Zur Beschreibung von Stoffübertragungsphänomenen über eine Phasengrenze hinweg hat sich die Benutzung von Stoffübergangskoeffizienten als zweckmäßig herausgestellt. Dieser Stoffübergangskoeffizient ist als Proportionalitätsfaktor zwischen dem diffusiven Stofffluss einer Komponente i sowie der Differenz ihrer Stoffmengenanteile an der Phasengrenze und im Kern der Phase definiert. Eine differenziertere Definitionsgleichung für den Stoffübergangskoeffizienten in

der Grenzschicht zwischen der Phasengrenze und der ideal vermischten Kernphase als in (4.125) bzw. (4.125') wird in Bird et al. [125] gegeben:

$$\beta_{i,\text{lok}}^{\bullet}(z) = -\frac{\dot{J}_i(z)}{Ac(x_i^I - x_i^B)}. \quad (4.178)$$

Hierbei ist $\beta_{i,\text{lok}}^{\bullet}$ der vom Ort und vom konvektiven Stoffstrom abhängige Stoffübergangskoeffizient⁽¹⁷⁾ (vgl. (4.88)).

Variiert die Konzentration der einzelnen Komponenten nicht zu stark, so kann man von einem über den Ort konstanten Diffusionskoeffizienten ausgehen. In Multikomponentensystemen lässt sich unter dieser Annahme der Zusammenhang zwischen den Diffusionsströmen, den Stoffübergangskoeffizienten und den treibenden Konzentrationsgefällen wie folgt formulieren [127, 165, 166, 167]:

$$\mathbf{J} = cA \cdot [\beta^{\bullet}] (\mathbf{x}^I - \mathbf{x}^B). \quad (4.179)$$

Aufgrund der Schließbedingung für den diffusiven Stoffstrom (4.89) besitzen alle Vektoren in (4.179) die Dimension $(K-1)$ und die Matrix die Dimension $(K-1) \times (K-1)$. Da die Diffusionskoeffizienten über den Ort gemittelt wurden, ist ebenso die Matrix $[\beta^{\bullet}]$ über den Ort gemittelt. $[\beta^{\bullet}]$ lässt sich berechnen gemäß:

$$[\beta^{\bullet}] = \frac{1}{\delta} [\mathbf{D}] [\Xi] = \frac{1}{\delta} [\mathbf{B}]^{-1} [\Gamma] [\Xi]. \quad (4.180)$$

Die Elemente der Diffusionsmatrix $[\mathbf{B}]$ können nach (4.95) und (4.96), die der Matrix der thermodynamischen Faktoren $[\Gamma]$ nach (4.98) berechnet werden. Die Matrix $[\Xi]$ wird als Matrix der „Hiflux“-Faktoren bezeichnet, die eine Verallgemeinerung der Stefan-Korrektur [168] darstellt. Sie ermöglicht eine Korrektur der Stoffübergangskoeffizienten bei verschwindenden Stoffströmen $[\beta]$. Es gilt

$$[\beta^{\bullet}] = [\beta] [\Xi] \text{ und} \quad (4.181)$$

$$[\beta] = \frac{[\mathbf{D}]}{\delta}. \quad (4.182)$$

⁽¹⁷⁾ $\dot{J}_i(z) = \dot{J}_i^I = \dot{J}_i^{\delta}$ (dynamische Stoffhaltung) gilt in nicht reaktiven Systemen nur für den gesamten Stoffstrom der Komponente i , nicht für den diffusiven Strom $\dot{J}_i$. Somit ist der diffusive Strom ortsabhängig.

Somit hängen auch die Elemente der Matrix $[\beta]$ vom thermodynamischen Faktor ab. In der Regel werden die Experimente, die zur Erstellung von Korrelationen in Stoffaustauschapparaten herangezogen werden, bei geringen Stoffströmen durchgeführt. Bei der Erstellung der Korrelation wird der Effekt der thermodynamischen Nichtidealität auf den Stofftransport nicht eliminiert und ist somit durch die Korrelation prinzipiell berücksichtigt. Aus diesen Gründen sind die Korrelationen für den Stoffübergangskoeffizienten zur Berechnung der Elemente der $[\beta]$ -Matrix einzusetzen. Da zur Anpassung der Stoffübergangskorrelationen in der Regel die effektiven Diffusionskoeffizienten benutzt werden (vgl. Kapitel 4.2.1.3), ist es sinnvoll, die Matrix $[\mathbf{D}]$ zu ersetzen durch:

$$[\mathbf{D}] = \mathfrak{D}[\mathbf{I}], \quad (4.183)$$

wobei $\mathfrak{D}$ der Vektor der effektiven Diffusionskoeffizienten und $[\mathbf{I}]$ die Identitätsmatrix ist. Ein weiterer Vorteil der Verwendung des effektiven Diffusionskoeffizienten ist, dass für die absorbierten Gaskomponenten des Beispielsystems Korrelationen für den effektiven Diffusionskoeffizienten vorliegen (vgl. Anhang 4.2.1.1) und dadurch die im Kapitel 4.2.1.2 beschriebenen Schwierigkeiten bei der Ermittlung der Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten in Multikomponentensystemen umgangen werden können.

Mit Hilfe der Gleichung (4.88) können aus den Diffusionsströmen die Stoffmengenströme der einzelnen Komponenten berechnet werden. Da es für die Stoffmengenströme jedoch keine Schließbedingung gibt, erhält das System zunächst einen weiteren Freiheitsgrad. In Matrixschreibweise kann man daher schreiben:

$$\dot{\mathbf{I}} = cA \cdot [\beta \cdot] (\mathbf{x}^I - \mathbf{x}^B) + \mathbf{x}^I \dot{I}, \quad (4.184)$$

wobei die in dieser Gleichung vorkommenden Matrizen die Dimension $K \times K$ und die Vektoren die Dimension K besitzen. Es hat sich als praktisch herausgestellt, die fehlende Gleichung als verallgemeinertes „Bootstrap“-Problem zu formulieren [127]:

$$\sum_{i=1}^K \sigma_i \dot{I}_i = 0, \quad (4.185)$$

wobei die Koeffizienten σ_i das „Bootstrap“-Problem charakterisieren. Hieraus kann man folgende Beziehung herleiten [127]:

$$\dot{I}_i = \sum_{k=1}^{K-1} \Psi_{ik} \dot{J}_k \quad \text{mit} \quad (4.186)$$

$$\Psi_{ik} = \delta_{ik} - \frac{x_i(\sigma_k - \sigma_K)}{\sum_{j=1}^K \sigma_j x_j}. \quad (4.187)$$

(4.184) lässt sich damit auf folgende Form bringen:

$$\dot{\mathbf{i}} = cA \cdot [\Psi][\beta^\bullet](\mathbf{x}^I - \mathbf{x}^B), \quad (4.188)$$

wobei die Matrizen die Dimensionen $(K-1) \times (K-1)$ und die Vektoren die Dimension $(K-1)$ besitzen. Der Fall der Stefan-Diffusion lässt sich beispielsweise mit dieser Notation realisieren, indem alle σ_i ($\forall i \neq K$) auf 0 und nur das σ_K auf einen Wert ungleich 0 setzt. Den Fall der äquimolaren Diffusion erhält man, wenn alle σ_i auf den gleichen Wert ungleich 0 setzt.

Die Berechnung der „Hiflux“-Matrix $[\Xi]$ hängt ebenfalls von der Formulierung des „Bootstrap“-Problems ab. Eine Näherungsmethode zur Berechnung von $[\Xi]$ wird von Taylor und Smith [169] angegeben, bei der sich die Matrix auf einen Skalar Ξ reduziert:

$$\Xi = \frac{\Phi[\exp(\Phi)+1]}{2[\exp(\Phi)-1]} \quad \text{mit} \quad (4.189)$$

$$\Phi = \ln\left(\sum_{i=1}^K \sigma_i x_i^B\right) - \ln\left(\sum_{i=1}^K \sigma_i x_i^I\right). \quad (4.190)$$

Eine Auftragung von Ξ über Φ ist in Bild 4.4 dargestellt. Liegt Φ im Intervall $[0,7;1,4]$, so beträgt die Abweichung von Ξ von eins weniger als 1%. Bei der Absorption saurer Gase besteht das Mehrstoffsystem der flüssigen Phase nahezu ausschließlich aus Waschmittelkomponenten. Die Konzentration der Waschmittelkomponenten zwischen Phasengrenze und Kernphase unterscheidet sich jedoch kaum, so dass sich sowohl bei den oben beschriebenen Grenzfällen der Stefan-Diffusion und der äquimolaren Diffusion der „Hiflux“-Faktor Ξ nicht signifikant von eins unterscheidet. Gleiches gilt für die Gasphase, da die Hauptkomponenten (Wertstoffe) des Gasstroms im Waschmittel nahezu unlöslich sind. Mit den obigen Vernachlässigungen reduziert sich Gleichung (4.188) zu:

$$\dot{\mathbf{i}} = cA \cdot [\Psi] \frac{\mathbf{D}}{\delta} (\mathbf{x}^I - \mathbf{x}^B). \quad (4.191)$$

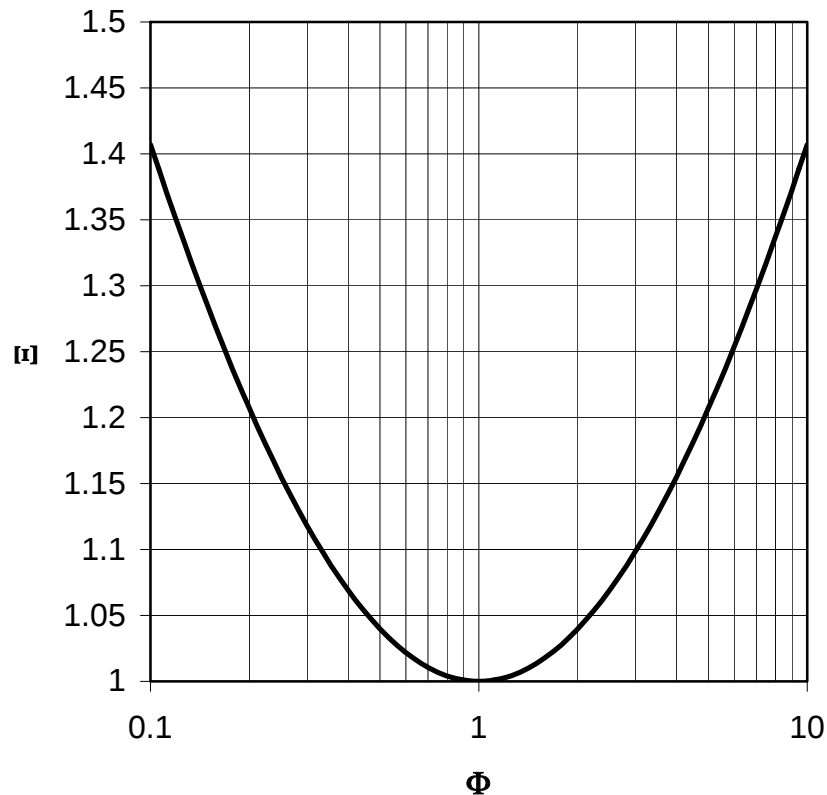


Bild 4.4: Der „Hiflux“-Faktor Ξ in Abhängigkeit von der Größe Φ

4.2.2 Wärmetransport

Die Gleichungen für den Wärmetransport über eine Grenzschicht kann in Analogie zu den Gleichungen (4.125) und (4.125') formuliert werden:

$$\dot{Q}^l = \alpha^l A \cdot (T^I - T^{l,B}) \text{ und} \quad (4.192)$$

$$\dot{Q}^g = \alpha^g A \cdot (T^{g,B} - T^I). \quad (4.192')$$

Wie auch beim Stofftransport kann es auch sinnvoll sein, einen Wärmedurchgangskoeffizienten aus den beiden Übergangskoeffizienten zu bilden. Hierbei gilt:

$$\frac{1}{\alpha^{\text{ges}}} = \frac{1}{\alpha^l} + \frac{1}{\alpha^g}. \quad (4.193)$$

Die Wärmeübergangskoeffizienten für die beiden Phasen α^l und α^g lassen sich durch die Analogie zwischen dem Wärme- und dem Stofftransport aus den Korrelationen für den Stofftransport

berechnen. Es gilt dabei folgender Zusammenhang zwischen Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten [6, 16, 125, 170]:

$$\frac{\alpha}{\beta_i \cdot c_p \cdot c} = \left(\frac{\lambda}{\mathfrak{D}_i \cdot c_p \cdot c} \right)^{2/3}, \quad (4.194)$$

wobei der dimensionslose Term

$$Le = \frac{\lambda}{\mathfrak{D}_i \cdot c_p \cdot c} \quad (4.195)$$

als Lewis-Zahl bezeichnet wird. Die hierfür benötigten Korrelationen für die Wärmeleitfähigkeit λ sind in den Anhängen B.3.5 und B.3.6 für Gase und Flüssigkeiten angegeben. Die Wärmekapazitäten c_p sind im Anhang B.1 zusammengefasst.

4.2.3 Chemische Reaktion

Eine chemische Reaktion wandelt eine bestimmte Anzahl an Edukten in Produkte um. Will man die Stoffströme der beteiligten Reaktanden bilanzieren, während im betrachteten Kontrollvolumen V_R eine chemische Reaktion stattfindet, so ist die Abreaktion der Edukte durch einen Senken- und die Entstehung der Produkte aufgrund der Reaktion durch einen Quellterm zu berücksichtigen. Man kann daher für die zeitliche Änderung der Stoffmenge einer Komponente i , die an verschiedenen Reaktionen $k = [1; R]$ teilnimmt, folgende Bilanz aufstellen:

$$\frac{dn_{i,R}}{dt} = V_R \sum_{k=1}^R \nu_{i,k} r_k. \quad (4.196)$$

Für den Stoff i kann eine Stoffänderungsgeschwindigkeit wie bereits in (2.17) definiert werden:

$$R_i = \frac{1}{V_R} \frac{dn_{i,R}}{dt} = \sum_{k=1}^R \nu_{i,k} r_k.$$

Bei der MDEA-Wäsche tritt eine gehemmte Reaktion bei der Umsetzung von Kohlendioxid in Hydrogencarbonat auf, wie dies in Abschnitt 3.3.2 in Gleichung (3.14) beschrieben wurde, hier als Summenformel geschrieben:



Wie ebenfalls in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, ist es üblich, die Wasserkonzentration in die Geschwindigkeitskonstante einzubeziehen und es gilt:

$$r_{\text{CO}_2} = \vec{k}_{\text{CO}_2} c_{\text{CO}_2} c_{\text{MDEA}} \cdot \quad (3.17)$$

In Anhang D sind Korrelationen zur Berechnung von $\vec{k}_{\text{CO}_2}$ verschiedener Autoren enthalten. Eine graphische Darstellung ist in Bild 4.5 zu sehen. Die sich aus den verschiedenen Korrelationen ergebenden Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante weichen teilweise stark voneinander ab. Blauwhoff et al. [58] weisen darauf hin, dass MDEA-Lösungen häufig mit Spuren primärer und sekundärer Amine verunreinigt sind, die jedoch trotz ihrer geringen Konzentration aufgrund ihrer schnellen Reaktionsgeschwindigkeit für eine merkliche Beschleunigung der Reaktion sorgen. Es ist daher wahrscheinlich, dass die im Bild weiter oben liegenden Graphen ihre Lage aufgrund solcher Verunreinigungen erhalten haben. Die Korrelationen, die niedrigere Werte für $\vec{k}_{\text{CO}_2}$ liefern, scheinen hingegen keine Verunreinigungen aufzuweisen und sind daher grundsätzlich glaubwürdiger.

Da die Edukte und Produkte der Reaktionsgleichung (4.197) im betrachteten Beispielsystem coexistieren, muss die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion endlich sein. Daraus folgt, dass auch die Gleichgewichtskonstante der Rückreaktion endlich ist und somit auch die Rückreaktion mit einem Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit beschreibbar ist:

$$r_{\text{HCO}_3^-} = \vec{k}_{\text{CO}_2} c_{\text{HCO}_3^-} c_{\text{MDEAH}^+} \cdot \quad (4.198)$$

Für die Stoffänderungsgeschwindigkeit von CO_2 gilt daher unter Berücksichtigung von (3.17) und (4.198):

$$R_{\text{CO}_2} = -\vec{k}_{\text{CO}_2} c_{\text{CO}_2} c_{\text{MDEA}} + \vec{k}_{\text{CO}_2} c_{\text{HCO}_3^-} c_{\text{MDEAH}^+} \cdot \quad (4.199)$$

Befindet sich die Reaktion (4.197) im thermodynamischen Gleichgewicht, so ist die Menge der Vernichtung von CO_2 durch die Hinreaktion und dessen Entstehung durch die Rückreaktion gleich groß, so dass die Stoffänderungsgeschwindigkeit den Wert Null annimmt. Aus (4.199) folgt in diesem Fall:

$$\frac{\vec{k}_{\text{CO}_2}}{\vec{k}_{\text{CO}_2}} = \frac{c_{\text{HCO}_3^-} c_{\text{MDEAH}^+}}{c_{\text{CO}_2} c_{\text{MDEA}}} = \frac{m_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{MDEAH}^+}}{\underbrace{m_{\text{CO}_2} m_{\text{MDEA}}}_{K_m}} \cdot \quad (4.200)$$

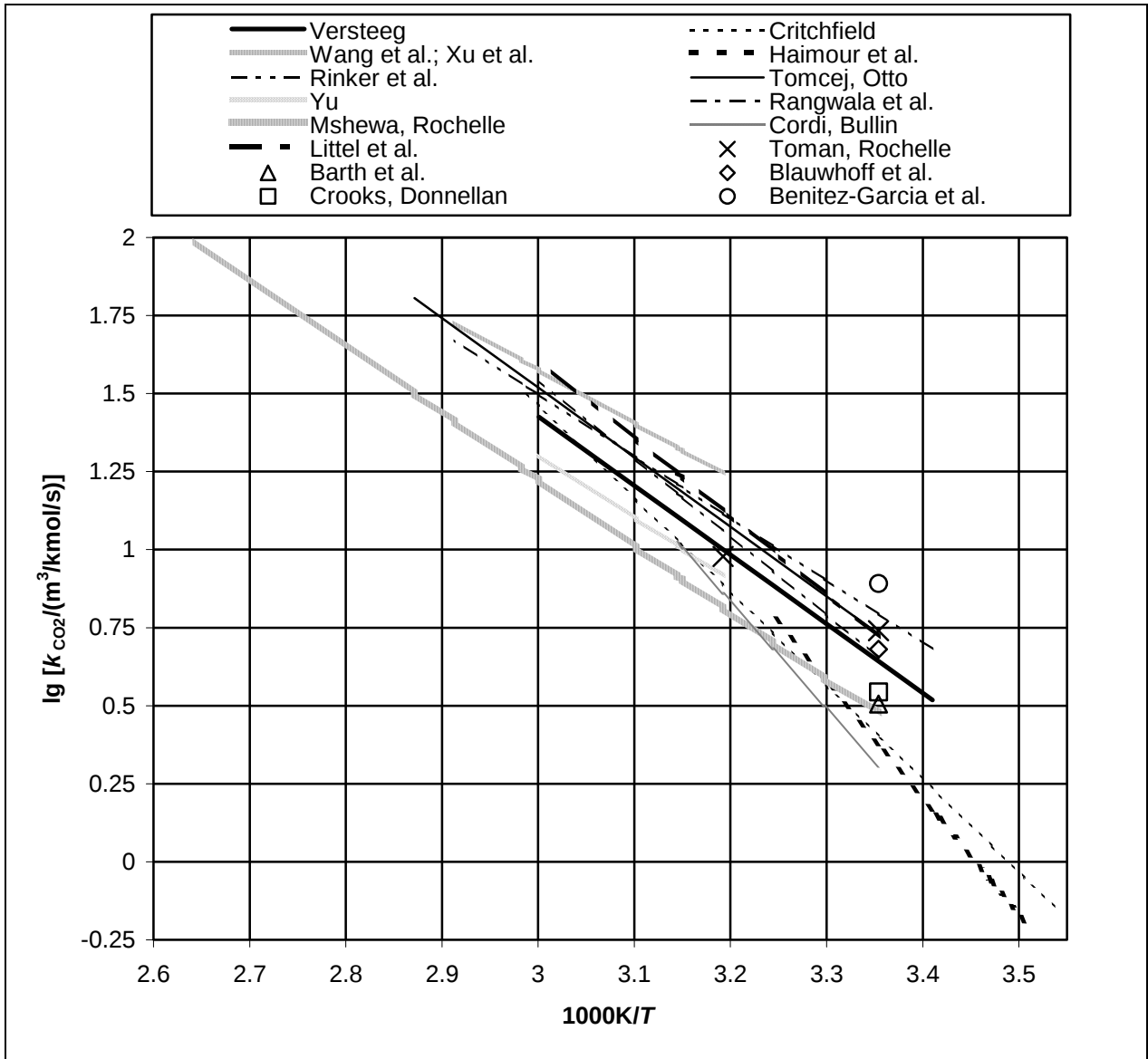


Bild 4.5: Logarithmische Auftragung verschiedener Korrelationen zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten aus (3.17) über die reziproke Temperatur; Einzelmessungen: [58, 65, 171 - 173]. Die Formeln mit Literaturhinweisen sind in Anhang D zusammengefasst.

Die Volumenkonzentrationen wurden hierbei in Molalitäten umgewandelt. Das gemäß (2.6) definierte Massenwirkungsgesetz auf die ideal verdünnte einmolale Lösung mit dem Lösungsmittel Wasser angewendet lautet für den hier betrachteten Fall:

$$K = \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-}^{\square} \gamma_{\text{MDEAH}^+}^{\square}}{\underbrace{\gamma_{\text{CO}_2}^{\square} \gamma_{\text{MDEA}}^{\square}}_{K_\gamma}} \frac{m_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{MDEAH}^+}}{m_{\text{CO}_2} m_{\text{MDEA}}} \frac{1}{a_{\text{H}_2\text{O}}^0} \quad (4.201)$$

Aus (4.200) und (4.201) folgt schließlich eine Gleichung zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion:

$$\bar{k}_{\text{CO}_2} = \bar{k}_{\text{CO}_2} \cdot \frac{K_\gamma}{K a_{\text{H}_2\text{O}}^0}. \quad (4.202)$$

Vergleicht man dieser Berechnungsvorschrift für die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion mit den Arrhenius-Ansätzen für die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion (s. Anhang D), so stößt man auf die Inkonsistenz, dass die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion im Gegensatz zu der Hinreaktionsgeschwindigkeitskonstante auch von der thermodynamischen Nichtidealität der Lösung abhängt. Gemäß der Theorie des Übergangszustandes [174], [175] sind die Reaktionsgeschwindigkeiten grundsätzlich von der Aktivität der Spezies, welche die Reaktionsordnung festlegen, abhängig. Hinzu kommt zusätzlich eine Abhängigkeit von der Aktivität des Übergangszustandes (Index ‡). Es gilt für die Hinreaktion:

$$r_{\text{CO}_2} = \bar{k}_{0,\text{CO}_2} \frac{a_{\text{CO}_2}^\square a_{\text{MDEA}}^\square}{a_{\ddagger}^\square} \quad (4.203)$$

und für die Rückreaktion:

$$r_{\text{HCO}_3^-} = \bar{k}_{0,\text{CO}_2} \frac{a_{\text{HCO}_3^-}^\square a_{\text{MDEAH}^+}^\square}{a_{\ddagger}^\square}. \quad (4.204)$$

Bei der Verwendung der Theorie des Übergangszustandes gilt:

$$\bar{k}_{0,\text{CO}_2} = \bar{k}_{0,\text{CO}_2} \cdot \frac{1}{K}, \quad (4.205)$$

wobei die beiden Geschwindigkeitskonstanten allein von der Temperatur abhängen. Gerade bei thermodynamisch stark nichtidealen Elektrolytsystemen ist ein nicht unerheblicher Einfluss der Aktivitätskoeffizienten auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten [176]. Da die Aktivität des Übergangszustandes nicht zugänglich ist, mag dieser Term in die Geschwindigkeitskonstanten einbezogen werden (vgl. Cox [177]):

$$r_{\text{CO}_2} = \bar{k}_{\ddagger,\text{CO}_2} a_{\text{CO}_2}^\square a_{\text{MDEA}}^\square \text{ bzw.} \quad (4.206)$$

$$r_{\text{HCO}_3^-} = \bar{k}_{\ddagger,\text{CO}_2} a_{\text{HCO}_3^-}^\square a_{\text{MDEAH}^+}^\square. \quad (4.207)$$

Damit verschlechtert sich zwar die Wiedergabe des reaktionskinetischen Verhaltens. Jedoch wäre die Gleichung (4.205) gültig und zumindest der Einfluss der Aktivitätskoeffizienten aller Edukt- und Produktkomponenten würde berücksichtigt. Möglicherweise sind die in Bild 4.5 erkennbaren großen Unterschiede zwischen den einzelnen Korrelationen partiell auch auf die Nichteinbeziehung der Aktivitätskoeffizienten in die Gleichungen zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten zurückzuführen. Da jedoch sämtliche der zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten mit den Gleichungen (3.17) und (4.198) zu benutzen sind, wird auch in dieser Arbeit der konzentrationsbasierte Geschwindigkeitsansatz verwendet.

Bei der hier als Beispielsystem ausgewählten MDEA-Wäsche ist praktisch nur die Reaktion des Kohlendioxids zu Hydrogencarbonat gehemmt. Die Geschwindigkeitskonstanten der anderen Reaktionen, die durch einen Transfer eines Wasserstoffkations gekennzeichnet sind, laufen um viele Größenordnungen schneller ab und können als augenblicklich angesehen werden. Bilanziert man die Stoffströme in einem beliebigen Bilanzraum, in denen eine solche augenblickliche Reaktion abläuft, wie z. B. in Gleichung (2.16):

$$\dot{L}_{i,j+1} - \dot{L}_{i,j} + \dot{G}_{i,j-1} - \dot{G}_{i,j} + R_{i,j} \cdot V_{R,j} = 0,$$

so ergibt sich unter der Verwendung von (2.17), (4.203) und (4.204):

$$\dot{L}_{\text{CO}_2,j+1} - \dot{L}_{\text{CO}_2,j} + \dot{G}_{\text{CO}_2,j-1} - \dot{G}_{\text{CO}_2,j} + V_{R,j} \left(-\tilde{k}_{0,\text{CO}_2} \frac{a_{\text{CO}_2}^{\square} a_{\text{MDEA}}^{\square}}{a_{+}^{\square}} + \tilde{k}_{0,\text{CO}_2} \frac{a_{\text{HCO}_3}^{\square} a_{\text{MDEAH}^+}^{\square}}{a_{+}^{\square}} \right) = 0. \quad (4.208)$$

In Analogie zur Fußnote zu Gleichung (2.16') dominieren die beiden geklammerten Reaktionsterme die Summe und die ersten vier Terme sind vernachlässigbar klein. Damit reduziert sich (4.208) zur Gleichgewichtskonstanten:

$$\frac{\tilde{k}_{0,\text{CO}_2}}{\tilde{k}_{0,\text{CO}_2}} = K = \frac{a_{\text{HCO}_3}^{\square} a_{\text{MDEAH}^+}^{\square}}{a_{\text{CO}_2}^{\square} a_{\text{MDEA}}^{\square}}. \quad (4.209)$$

Das Reaktionsgleichgewicht augenblicklicher Reaktionen stellt somit einen Grenzfall der Stoffbilanz dar.

4.2.4 Zusammenwirken der Ausgleichsprozesse

Die oben beschriebenen Ausgleichsprozesse wechselwirken miteinander. So beeinflusst das aufgrund der Wärmetransporthemmung entstehende Temperaturprofil den Stofftransport, indem

sich die in der Stofftransportgleichung auftretenden temperaturabhängigen Größen Diffusionskoeffizient und Gesamtvolumenkonzentration (Molendichte) ändern. Der veränderte Stofftransport wiederum beeinflusst den konvektiven Wärmetransport. Die Temperatur wirkt sich sehr stark auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, während die gehemmte Reaktion und die von deren Umsatz abhängenden Folgereaktionen sich aufgrund ihrer Reaktionsenthalpien auf das Temperaturfeld und damit auch den Wärmetransport auswirken. Da die Reaktion einen Quell- oder Senkenterm für den Stofftransport darstellt, wird auch der Stofftransport von der Reaktionskinetik beeinflusst.

Für diejenigen Modellebenen, die den Effekt der Stofftransporthemmung berücksichtigen, wird das Kernvolumen der Flüssigkeitsphase nicht um das Volumen der Stofftransportwiderstandszone reduziert, da diese nur einen geringen Anteil des gesamten Flüssigkeitsvolumens ausmacht.

Für die unterschiedlichen Stoffmodelle bestehen verschiedene Möglichkeiten, die gegenseitigen Auswirkungen der Hemmungseffekte aufeinander zu berücksichtigen.

4.2.4.1 Hemmungseffekte beim korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell

Das korrigierte Gleichgewichtsstufenmodell (vgl. Kapitel 2.2) berücksichtigt den Effekt, dass bei einer oder mehreren chemischen Reaktionen die Einstellung des Gleichgewichtes gehemmt ist. Für Komponenten, die allein an gehemmten chemischen Reaktionen teilnehmen, wird auch der Stofftransportwiderstand berücksichtigt. Über Beschleunigungsfaktoren, die im Abschnitt 4.2.4.3 eingehend beschrieben werden, wird die Beschleunigung des Stofftransports dieser Komponenten, verursacht durch die chemische Reaktion, im Modell berücksichtigt. Die Hemmung des Stoffübergangs der anderen Komponenten ist nicht Teil dieser Modellebene. Somit kann folglich auch kein Einfluss dieses Effektes auf die Reaktionsgeschwindigkeit in die Modellierung einbezogen werden. Ebenso bleibt der Effekt des gehemmten Wärmetransports unberücksichtigt.

4.2.4.2 Hemmungseffekte beim Stoffdurchgangsmodell

Das Stoffdurchgangsmodell (vgl. Kapitel 2.3.1) beinhaltet die Vorstellung von einer Zone zwischen den Kernphasen des Apparats, die einen Widerstand für den Wärme- und Stofftransport beinhaltet. Da die Durchgangszone den Widerstand in den zwei aneinander angrenzenden Phasen enthält, jedoch keine geometrisch aufgelösten Informationen innerhalb dieser Zone aufweist, kann weder die gegenseitige Beeinflussung von Wärme- und Stofftransport untereinander, noch den Einfluss von Wärme- und Stofftransporthemmung auf die chemische Kinetik berücksichtigt werden.

4.2.4.3 Hemmungseffekte beim Stoffübergangsmodell

Zwischen der Phasengrenze und den beiden Kernphasen wird beim Stoffübergangsmodell jeweils eine Widerstandszone für den Stofftransport und den Wärmetransport berücksichtigt. Der Zustand der Phasengrenze, der bei Benutzung des Stoffübergangsmodells berechnet wird, ermöglicht eine teilweise Berücksichtigung der Wechselwirkungen der unterschiedlichen Hemmungseffekte.

Zwar ist die gegenseitige Beeinflussung von Wärme- und Stofftransport nicht orts aufgelöst zu berücksichtigen. Jedoch geben die Zustände an der Phasengrenze wichtige Informationen für diese Beeinflussung. In (4.194) wurde basierend auf der Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport eine Beziehung zwischen dem Wärme- und dem Stoffübergangskoeffizienten vorgestellt. Zudem gilt bei Benutzung der Filmtheorie die Beziehung (4.182) zur Berechnung der Filmdicke der Stoffübergangszone δ , die mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten für eine einzelne Komponente wie folgt lautet:

$$\delta = \frac{\mathfrak{D}_i}{\beta_i}. \quad (4.210)$$

Analog dazu findet man die Filmdicke für den Wärmetransport:

$$\delta_T = \frac{\lambda}{\alpha}. \quad (4.211)$$

Setzt man diese beiden Beziehungen in (4.182) ein so erhält man:

$$\frac{\delta_T}{\delta} = Le^{1/3} = \left(\frac{\lambda}{\mathfrak{D}_i c_p c} \right)^{1/3} \quad (18). \quad (4.212)$$

Setzt man beispielsweise für $\lambda = 0,64 \text{ W/m/K}$, $c_p = 75,32 \text{ J/mol/K}$ und $c = 54843 \text{ mol/m}^3$ (Werte für reines flüssiges Wasser bei 50°C) ein und für $\mathfrak{D} = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, so erhält man $Le = 129$, woraus folgt: $\delta_T/\delta = 5$. Somit ist in der Flüssigkeit die Temperaturgrenzschicht wesentlich größer als die Konzentrationsgrenzschicht, was sich mit den Angaben aus dem Schrifttum [16, 178, 179] deckt.

Eine analoge Betrachtung für die Gasphase, für die eine Temperatur von 50°C und ein Druck von 50 bar angesetzt wird, liefert: $\lambda = 0,0299 \text{ W/m/K}$, $c_p = 1107 \text{ J/kg/K}$ und $\rho = 51,93 \text{ kg/m}^3$ ⁽¹⁹⁾ (Werte für N_2) sowie $\mathfrak{D} = 4,72 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ (CO_2 in N_2 , grobe Abschätzung mit Methoden aus [136]). Damit

⁽¹⁸⁾ Mann und Moyes [178] schlagen abweichend als Exponenten 0,5 vor.

⁽¹⁹⁾ Anstelle von $c_p \cdot c$ (molare Größen) kann auch $c_p \cdot \rho$ (spezifische Größen) in (4.212) eingesetzt werden.

gilt $Le = 1,10$, woraus folgt: $\delta_T/\delta = 1,03$. Diese Abschätzung wird durch die Literatur [16, 170] bestätigt, die für Gase eine Lewis-Zahl von der Größenordnung eins angeben. Dies gilt auch bei niedrigeren Drücken, wie in einer Tabelle in [170] zu sehen ist.

Zur Berechnung des Stofftransports im flüssigen Film ist es daher sinnvoll, die Stoffdaten mit der Temperatur an der Phasengrenze zu berechnen, während im Gasfilm der Temperaturmittelwert aus dem Gaskern und der Phasengrenze herangezogen werden sollte. Gleiches gilt für die chemische Reaktion, deren Gleichgewicht und Kinetik ebenfalls von der Temperatur abhängen. Die sich aufgrund der großen Phasengrenzfläche, der intensiven Vermischung der Phasen innerhalb der Absorption sowie der guten Wärmeleitfähigkeit des komprimierten Gases und der hauptsächlich aus Wasser bestehenden Flüssigkeit sich nur in geringem Maße unterscheidenden Temperaturen der Kernphasen und der Phasengrenze führen dazu, dass der Einfluss des Wärmetransports auf die Stofftransportprozesse bei der MDEA-Wäsche gering sind.

Im Gegensatz dazu existiert eine relativ starke gegenseitige Beeinflussung von Reaktion und Stofftransport. Wird die Konzentration einer Komponente neben dem Diffusionstransport auch durch eine chemische Reaktion verringert, so wird deren Konzentrationsverlauf über den Film um so konvexer, je stärker die Komponente abreagiert (vgl. z. B. [16, 26, 125, 180]). Der von der örtlichen Ableitung der Konzentration abhängende diffusive Stofftransport wird dadurch beschleunigt. Man definiert den Beschleunigungsfaktor [16, 19, 26]:

$$E_i = \frac{\text{Stoffübergangsrate mit chemischer Reaktion}}{\text{Stoffübergangsrate ohne chemische Reaktion}} \quad (4.213)$$

Geht man von rein diffusiven Stofftransport gemäß dem Fick'schen Gesetz (4.107) aus, so kann man unter Annahme der Filmtheorie den Stoffstrom an der Phasengrenze schreiben:

$$E_i = \frac{-\mathfrak{D}_i Ac \cdot \left. \frac{\partial x_i}{\partial z} \right|_{z=0}}{\beta_i Ac \cdot (x_i^I - x_i^B)} = \frac{-\left. \frac{\partial x_i}{\partial z} \right|_{z=0}}{\frac{(x_i^I - x_i^B)}{\delta}} \quad (4.214)$$

Veranschaulichen kann man den Beschleunigungsfaktor als das Verhältnis der Steigung der Tangente an das Konzentrationsprofil einer Komponente über den Film an der Phasengrenze ($z=0$) zur Sekante des selben Profils (s. Abb. 4.6).

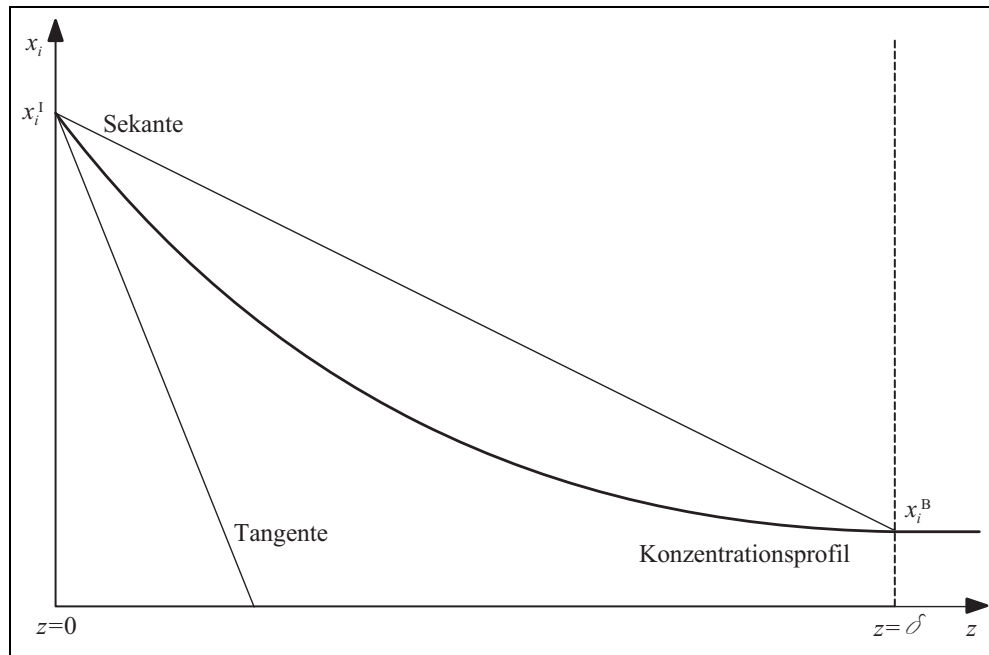


Bild 4.6: Veranschaulichung zur Bedeutung des Beschleunigungsfaktors

Zur Bestimmung von Beschleunigungsfaktoren bedarf es einer Lösung eines Stofftransportdifferentialgleichungssystems im Film. Hierbei hängt der Beschleunigungsfaktor insbesondere von den Reaktionsordnungen der auftretenden Reaktionen, dem verwendeten Stofftransportmodell und den Randbedingungen ab. Teilweise existieren für einfache Randbedingungen analytische Lösungen für den Beschleunigungsfaktor. Die meisten Korrelationen jedoch enthalten Näherungslösungen komplexerer Spezialfälle. Diese Korrelationen kann man einsetzen, um den Stoffstrom einer über die Phasengrenze transportierten Spezies in einer reaktiven Phase zu bestimmen. Hierzu multipliziert man die Gleichung für den rein physikalischen Stofftransport (4.125') mit dem Beschleunigungsfaktor:

$$\dot{I}_i^s = \beta_i^l E_i A c^l (x_i^I - x_i^B) \quad (4.215)$$

Gleichung (4.125') ist damit auch als ein spezieller Fall von Gleichung (4.215) aufzufassen, nämlich mit $E_i = 1$.

Die Reaktion des CO_2 ist eine Reaktion 1,1.-Ordnung – d.h. erster Ordnung in Bezug auf MDEA-Konzentration und ebenfalls erster Ordnung bezüglich der CO_2 -Konzentration. Die Rückreaktion ist ebenfalls eine Reaktion 1,1.-Ordnung. Die Korrelation von DeCoursey [181] ist für die Berechnung des Beschleunigungsfaktors bei Reaktionen mit genau diesem Reaktionsmechanismus unter Verwendung der Oberflächenerneuerungstheorie entwickelt worden. In die Korrelation sind die Vereinfachungen eingeflossen, dass die Diffusionskoeffizienten der beteiligten Reaktanden gleich groß sind und dass der gesamte Stofftransport über Fick'sche Diffusion stattfindet.

$$E_{\text{CO}_2} = \left[1 - \frac{Ha^2 \cdot \frac{c_{\text{MDEA}}^{\text{I}}}{c_{\text{MDEA}}^{\text{B}}} \phi}{(C_9 - 1)(C_9^2 - 1 - Ha^2 \cdot \frac{c_{\text{MDEA}}^{\text{I}}}{c_{\text{MDEA}}^{\text{B}}})} - \frac{C_9 \phi}{C_9 - 1} \right] \cdot \sqrt{1 + Ha^2 \cdot \frac{c_{\text{MDEA}}^{\text{I}}}{c_{\text{MDEA}}^{\text{B}}}} \quad (4.216)$$

$$+ \frac{C_9 Ha^2 \cdot \frac{c_{\text{MDEA}}^{\text{I}}}{c_{\text{MDEA}}^{\text{B}}} \phi}{(C_9 - 1)(C_9^2 - 1 - Ha^2 \cdot \frac{c_{\text{MDEA}}^{\text{I}}}{c_{\text{MDEA}}^{\text{B}}})} + \frac{C_9 \phi}{C_9 - 1} \quad \text{mit}$$

$$\phi = \frac{c_{\text{CO}_2}^{\text{I,GG}} - c_{\text{CO}_2}^{\text{B}}}{c_{\text{CO}_2}^{\text{I}} - c_{\text{CO}_2}^{\text{B}}}, \quad (4.217)$$

wobei $c_{\text{CO}_2}^{\text{I,GG}}$ die Gleichgewichtskonzentration von CO_2 an der Phasengrenze ist, und der Hatta-Zahl

$$Ha = \sqrt{\frac{\bar{k}_{\text{CO}_2} \cdot c_{\text{MDEA}}^{\text{B}} \cdot \mathcal{D}_{\text{CO}_2}^{\text{I}}}{\beta_{\text{CO}_2}^{\text{I}}^2}}. \quad (4.218)$$

Die Konstante C_9 wurde von DeCoursey in den Grenzen $[0,1;2]$ variiert und nur eine geringe Auswirkung auf den Beschleunigungsfaktor festgestellt. Seine Empfehlung liegt bei einem Wert von 1,5. Critchfield [182], der Alkanolamin-Wäschen untersuchte, folgend, wird jedoch in dieser Arbeit der Wert 1,1 vorgezogen. DeCoursey und Thring [183] erstellten eine Korrelation für einen verallgemeinerten Reaktionsmechanismus unter Berücksichtigung verschiedener Diffusionskoeffizienten unter Verwendung der Oberflächenerneuerungstheorie. Für die Reaktion zwischen MDEA und CO_2 ergibt sich folgende iterativ zu lösende Gleichung:

$$\frac{q}{K} \left[\frac{1}{b_{\text{MDEA}}} \left(\frac{c_{\text{HCO}_3}^{\text{B}}}{c_{\text{MDEA}}^{\text{B}}} + 1 - b_{\text{HCO}_3} \right) \cdot \left(\frac{c_{\text{MDEAH}^+}^{\text{B}}}{c_{\text{MDEA}}^{\text{B}}} + 1 - b_{\text{MDEAH}^+} \right) - \frac{c_{\text{HCO}_3}^{\text{B}}}{c_{\text{MDEA}}^{\text{B}}} \frac{c_{\text{MDEAH}^+}^{\text{B}}}{c_{\text{MDEA}}^{\text{B}}} \right] =$$

$$\left[\frac{b_{\text{MDEA}} Ha^2 - C_9^2 + 1}{b_{\text{MDEA}} Ha^2 - C_9 (C_9 + 1) \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + b_{\text{MDEA}} Ha^2}} \right)} \right] \cdot \left(1 - \frac{E_{\text{CO}_2}}{\sqrt{1 + b_{\text{MDEA}} Ha^2}} \right) \quad \text{mit} \quad (4.219)$$

$$q = \frac{c_{\text{MDEA}}^{\text{B}}}{c_{\text{CO}_2}^{\text{I}} - c_{\text{CO}_2}^{\text{B}}} \quad \text{und} \quad (4.220)$$

$$b_i = 1 - \frac{E_{\text{CO}_2}^2 - 1}{q \left(E_{\text{CO}_2} \sqrt{\frac{\mathcal{D}_i^{\text{I}}}{\mathcal{D}_{\text{CO}_2}^{\text{I}}}} + 1 \right)} \quad \text{für } i = \{\text{MDEA}, \text{HCO}_3^-, \text{MDEAH}^+\} \quad (4.221)$$

Diese Gleichungen sind iterativ zu lösen. Als Alternative zu den beiden zuvor beschriebenen DeCoursey-Methoden bietet sich die Korrelation von Wellek et al. [184] an. Die Korrelation wurde im Gegensatz zur DeCoursey-Korrelation basierend auf der Filmtheorie und für Reaktionen

entwickelt, deren Rückreaktion vernachlässigbar ist. Die Wellek'sche Korrelation für den Beschleunigungsfaktor einer derartigen chemisch irreversiblen Reaktion 1,1.-Ordnung lautet:

$$\frac{1}{(E_{\text{CO}_2} - 1)^{1,35}} = \frac{1}{(E_{\text{CO}_2, \text{S}} - 1)^{1,35}} + \frac{1}{(E_{\text{CO}_2, \text{I}} - 1)^{1,35}}. \quad (4.222)$$

Darin ist $E_{\text{CO}_2, \text{S}}$ der Beschleunigungsfaktor der sofortigen, unendlich schnellen Reaktion, der sich mit

$$E_{\text{CO}_2, \text{S}} = 1 + \frac{\mathfrak{D}_{\text{MDEA}}^{\text{I}} c_{\text{MDEA}}^{\text{B}}}{\mathfrak{D}_{\text{CO}_2}^{\text{I}} c_{\text{CO}_2}^{\text{I}}} \quad (4.223)$$

berechnen lässt. $E_{\text{CO}_2, \text{I}}$ ist der Beschleunigungsfaktor einer Reaktion Pseudo-1. Ordnung, der mit Hilfe der Hatta-Zahl (4.218) gemäß

$$E_{\text{CO}_2, \text{I}} = \frac{Ha}{\tanh Ha} \quad (4.224)$$

berechnet wird. Für die langsame Reaktion des Kohlendioxids existieren noch weitere einsetzbare Korrelationen für den Beschleunigungsfaktor, z. B. die von Onda et al. [185] oder Secor und Beutler [186].

Die H_2S -Dissoziation läuft quasi augenblicklich ab. Für derartige Reaktionen kann der Beschleunigungsfaktor nach Olander [187] benutzt werden, der mit dem Filmmodell ermittelt wurde. Zugrunde gelegt wird die Reaktion:



Die zugehörige Beziehung für den Beschleunigungsfaktor von Olander (korrigierte Version nach Danckwerts [26]) lautet:

$$E_{\text{H}_2\text{S}} = 1 + \frac{\mathfrak{D}_{\text{HS}^-}^{\text{I}}}{\mathfrak{D}_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{I}}} \cdot \frac{\phi}{c_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{I}} - c_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{B}}} \quad \text{mit}$$

$$\begin{aligned}
\phi = \frac{1}{2} \left\{ \left[\left(\frac{\mathcal{D}_{\text{MDEAH}^+}^I}{\mathcal{D}_{\text{HS}^-}^I} - 1 \right) \cdot \sqrt{K_{\text{H}_2\text{S}} c_{\text{H}_2\text{S}}^B c_{\text{MDEA}}^B} + \frac{\mathcal{D}_{\text{MDEAH}^+}^I}{\mathcal{D}_{\text{MDEA}}^I} \cdot c_{\text{H}_2\text{S}}^I K_{\text{H}_2\text{S}} \right]^2 \right. \\
\left. + 4 \frac{\mathcal{D}_{\text{MDEAH}^+}^I}{\mathcal{D}_{\text{MDEA}}^I} \cdot c_{\text{H}_2\text{S}}^I K_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{\text{MDEA}}^I}{\mathcal{D}_{\text{HS}^-}^I} \cdot c_{\text{MDEA}}^B + \sqrt{K_{\text{H}_2\text{S}} c_{\text{H}_2\text{S}}^B c_{\text{MDEA}}^B} \right) \right\}^{1/2} \\
- \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\mathcal{D}_{\text{MDEAH}^+}^I}{\mathcal{D}_{\text{HS}^-}^I} + 1 \right) \cdot \sqrt{K_{\text{H}_2\text{S}} c_{\text{H}_2\text{S}}^B c_{\text{MDEA}}^B} + \frac{\mathcal{D}_{\text{MDEAH}^+}^I}{\mathcal{D}_{\text{MDEA}}^I} \cdot c_{\text{H}_2\text{S}}^I K_{\text{H}_2\text{S}} \right]
\end{aligned} \quad (4.226)$$

Der MDEA-Stoffübergang, der über den Transport von MDEA selbst sowie des Ions MDEAH⁺ realisiert wird, kann durch Addition der Stofftransportströme der beiden Spezies realisiert werden (vgl. Bild 4.7). Damit gilt für den Beschleunigungsfaktor:

$$E_{\text{MDEA}} = 1 + \frac{\beta_{\text{MDEAH}^+}^I \cdot (x_{\text{MDEAH}^+}^I - x_{\text{MDEAH}^+}^B)}{\beta_{\text{MDEA}}^I \cdot (x_{\text{MDEA}}^I - x_{\text{MDEA}}^B)}. \quad (4.227)$$

Eine derartige Bilanzierung ist grundsätzlich bei allen zwischen den Phasen übergehenden Komponenten möglich, die nicht ausschließlich an gehemmten Reaktionen teilnehmen, möglich, z. B. auch für H₂S oder H₂O. Die Benutzung von Korrelationen wie von Olander ist nur dann notwendig und sinnvoll, wenn keine Informationen über den Stoffstrom der Reaktionsprodukte vorliegen.

Die hier vorgestellten Korrelationen für den Beschleunigungsfaktor wurden unter zahlreichen vereinfachenden Annahmen erstellt, welche die Anwendungsmöglichkeiten dieser Korrelationen einschränken. Außerdem berücksichtigen sie in der Regel nur eine einzige Reaktion und nicht Parallelreaktionen oder gar – wie bei der Alkanolamin-Wäsche – ein System von vielen Parallel- und Folgereaktionen.

4.2.4.4 Hemmungseffekte bei der hochaufgelösten Modellierung mit differentiellen Bilanzen

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass in der Flüssigkeit die Transportwiderstandszone des Wärmetransportes wesentlich größer ist als die des Stofftransportes, während die beiden Zonen in der Gasphase in etwa gleich groß sind. In der Flüssigkeit muss wegen der Abhängigkeit der Reaktionsgleichgewichte von der Temperatur zwischen der Zusammensetzung am Ende des Stofftransportfilmes und in der Kernphase unterschieden werden, wobei sich die Temperaturen geringfügig unterscheiden:

$$T^I \approx T^{I\delta} \neq T^{IB}. \quad (4.228)$$

Auf eine differenziell aufgelöste Betrachtung der Wärmetransportgleichung wird in dieser Arbeit verzichtet, da beim gewählten Beispielsystem der Temperaturunterschied zwischen der Phasengrenze und der Kernflüssigkeit ohnehin gering ist.

Da die Reaktion von Kohlendioxid zum Hydrogencarbonat gehemmt und mit dem Stofftransport gekoppelt ist, wurde diese Hemmung bereits in der Stofftransportwiderstandszone berücksichtigt. Hier fordert die Filmtheorie eine konstante Konzentration derjenigen Komponenten jenseits des Stoffübergangsfilms, die nicht an einer Reaktion R teilnehmen, die augenblicklich ihr Gleichgewicht erreicht. Diese Reaktionen werden im Folgenden mit R' gekennzeichnet. Dies trifft im Beispielsystem allein auf CO_2 zu ($R' = 1$). Daher gilt

$$x_{\text{CO}_2,j}^{I\delta} = x_{\text{CO}_2,j}^{IB} \quad (4.229)$$

und für alle sonstigen Stoffmengenanteile

$$x_{i,j}^{I\delta}(T^I) \neq x_{i,j}^{IB}(T^{IB}). \quad (4.230)$$

Diese Konzentrationen sind in Analogie zu Abschnitt 2.1 über das Massenwirkungsgesetz, aufgestellt für die verschiedenen auftretenden linear unabhängigen augenblicklichen Reaktionen,

$$K_r(T^I) = \prod_{k=1}^{n_r} a_k^{ref V_{kr}}(\delta) \quad \text{für } r \in [1; R] \quad (4.231)$$

und statischen Atombilanzen

$$\sum_{i=1}^K (x_{i,j}^{I\delta} - x_{i,j}^{IB}) \cdot a_{ki} = 0 \quad \text{für } k \in [1; K-R-R']. \quad (4.232)$$

zu berechnen. Der Grund dafür, dass hier die statische Bilanzierung gewählt werden muss, liegt an der Tatsache, dass die Änderung der Zusammensetzung der Flüssigkeit zwischen dem von der Phasengrenzfläche abgewandten Rand des Stoffübergangsfilms und der Kernflüssigkeit nicht auf Zu- oder Abführung von Stoffströmen, sondern allein durch die Änderung der Temperatur zurückzuführen ist. Da keine Stoffe zu- oder abgeführt werden, können sich die Anteile der einzelnen Atome in der Lösung nicht ändern. Die Atombilanzen können teilweise auch durch von ihnen linear abhängigen Bedingungen, wie der statischen Elektroneutralität oder der Schließbedingung der Stoffmengenanteilssumme, ersetzt werden.

Zur Berechnung der K - R' Stoffmengenanteile stehen also R Gleichgewichtsbeziehungen und K - R - R' Atombilanzen oder alternative, linear abhängige Gleichungen zur Verfügung, was in der Summe ebenfalls K - R' ergibt. Damit ist dieses Gleichungssystem vollständig bestimmt.

Die Wechselwirkungen des Stofftransports der einzelnen Spezies wie auch den verschiedenen als augenblicklich zu betrachtenden und gehemmten Reaktionen werden durch eine kombinierte Betrachtung der Vorgänge in einem differentiellen Volumenelement durchgeführt. In dieser Arbeit wird zur Beschreibung der reaktiven Flüssigkeit das Filmmodell benutzt. Zwar werden die Penetrations-, die Oberflächenenerneuerungs- und die Filmpenetrationstheorie als realitätsnäher angesehen als die Filmtheorie, die am Übergang zwischen Film und Kernphase oftmals eine Unstetigkeit der örtlichen Ableitung der Konzentration aufweist. Meist unterscheiden sich jedoch die Ergebnisse der einzelnen Modellvorstellungen bei der Berechnung der Stofftransportströme kaum (vgl. z. B. [19, 184, 188, 189]). Außerdem ist es sinnvoll, die relative mathematische Einfachheit der Filmtheorie zu nutzen. Die Filmtheorie führt bei eindimensionaler Ortsabhängigkeit auf ein System von gewöhnlichen Differential- und algebraischen Gleichungen, während die anderen, instationären Modellvorstellungen auf ein partielles Differentialgleichungssystem mit algebraischen Gleichungen führen. Daraus resultiert eine geringere Rechendauer bei der Benutzung der Filmtheorie im Berechnungsalgorithmus.

Bei der hochaufgelösten Modellierung durch Bilanzen am differentiellen Volumenelement wird die Einbeziehung der im vorigen Kapitel beschriebenen Beschleunigungsfaktor-Korrelationen ersetzt. Stattdessen gehen bei dieser Modellebene sämtliche Wechselwirkung zwischen dem Stofftransport und den verschiedenen Reaktionen an jedem Ort in das Modell ein. An jeder Stelle des Films sind die Stoffmengenanteile aller Spezies (Anzahl: K) unbekannte Variablen. Es müssen demzufolge auch an jedem Ort insgesamt K Berechnungsgleichungen gefunden werden, um die Unbekannten berechnen zu können. Grundsätzlich leisten dies K Stofftransportdifferenzialgleichungen, die für jede Spezies aufgestellt werden können. Diese sind mit Hilfe einer Bilanz um ein differenzielles Volumenelement (s. Bild 4.7) ermittelbar. Hierbei werden folgende Vereinfachungen gemacht:

- Die Diffusionskoeffizienten werden als konstant über den Film angesehen.
- Es kann eine ebene Geometrie angenommen werden, da die Filmdicke sehr gering ist.
- Das Problem wird stationär betrachtet, so dass die zeitliche Ableitung der im Volumenelement gespeicherten Stoffmenge jeder Komponente i verschwindet.
- Es wird von einem äquimolaren Prozess ausgegangen, da zum einen Gaskomponenten im Waschmittel absorbiert werden und andererseits Waschmittel ins Gas verdunstet. Der konvektive Term wird daher vernachlässigt.
- Der Migrationsterm wird vernachlässigt.

Die Gültigkeit der beiden letzten Annahmen wurde überprüft. Simulationsergebnisse hierzu werden im Abschnitt 5.2.6 gezeigt und diskutiert.

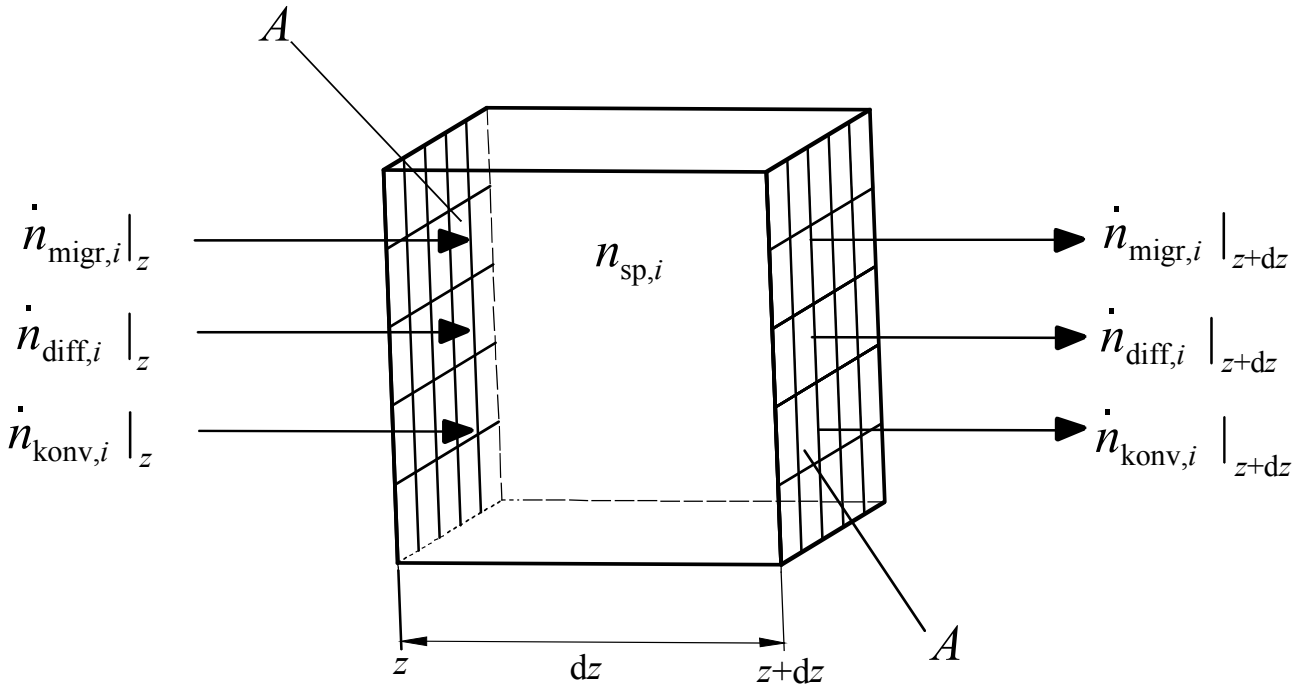


Bild 4.7: Stoffbilanz an einem differentiellen Volumenelement innerhalb des Films zwischen der Phasengrenze und dem Flüssigkeitskern

Wie bereits in Abschnitt 2.3.3 erläutert, ergeben sich unter Berücksichtigung der Stoffänderungsgeschwindigkeit durch chemische Reaktionen, die als Quell- bzw. Senkenterm berücksichtigt wird, für alle K Komponenten folgende Bilanzgleichungen:

$$\mathfrak{D}_i A c^l \left(- \frac{\partial x_i}{\partial z} \Big|_z + \frac{\partial x_i}{\partial z} \Big|_{z+dz} \right) + R_i \Big|_z A \cdot dz = 0 . \quad (2.47)$$

Bei augenblicklichen Reaktionen dominieren die Summanden des Reaktionsterms die Stofftransportbilanz. In Analogie zu der bereits in den Abschnitten 2.3.3 und 4.2.3 beschriebenen Vorgehensweise stellt sich für die Stofftransportbilanzen von Komponenten, die nicht allein an gehemmten Reaktionen teilnehmen, ein Grenzfall ein, der durch kombinierte Reaktionsgleichgewichte beschrieben werden kann. Für das Gleichungssystem im Film bei der MDEA-Wäsche gilt:

- Für CO_2 ist in jedem diskreten Volumenelement des Films eine differentielle Stoffstrombilanzgleichung unter Berücksichtigung der Reaktionsrate auszuwerten (R' Gleichungen, speziell für dieses Stoffsystem $R' = 1$).
- In jedem diskreten Element des Films gilt die Atomerhaltung (K - R - R' Gleichungen).
- Sämtliche Reaktionen (R), die als augenblicklich angesehen werden können, erreichen an jeder Stelle im Film den Gleichgewichtszustand. Für diese Reaktionen – es sind im gewählten Bei-

spielprozess alle bis auf die CO₂-Hydrolyse – gelten die Reaktionsgleichgewichtsbeziehungen. (R Gleichungen)

Summiert sind dies- ebenfalls K Gleichungen. Gleichung (2.47) ist damit allein für die Spezies CO₂ aufzustellen. Durch eine Taylorentwicklung der Differentiale an der Stelle $z+dz$ um den Ort z erhält man wie bereits in Abschnitt 2.3.3 gezeigt:

$$\mathfrak{D}_{\text{CO}_2} c^1 \frac{\partial^2 x_{\text{CO}_2}}{\partial z^2} - \bar{k}_{\text{CO}_2} c_{\text{CO}_2} c_{\text{MDEA}} + \bar{k}_{\text{CO}_2} c_{\text{HCO}_3^-} c_{\text{MDEAH}^+} = 0. \quad (4.233)$$

Unter den obigen Vereinfachungen liefern die Atombilanzen am differentiellen Volumenelement folgende Gleichungen:

$$\sum_{i=1}^K \mathfrak{D}_i A c^1 \left(- \frac{\partial x_i}{\partial z} \Big|_z + \frac{\partial x_i}{\partial z} \Big|_{z+dz} \right) \cdot a_{k,i} = 0. \quad (4.234)$$

Durch eine Taylor-Entwicklung ergibt sich:

$$\sum_{i=1}^K \mathfrak{D}_i A c^1 \frac{\partial^2 x_i}{\partial z^2} \cdot a_{k,i} = 0. \quad (4.235)$$

Zusätzlich muss an jeder Stelle des Films das Massenwirkungsgesetz für alle Reaktionen mit Ausnahme der das chemische Gleichgewicht nicht erreichenden CO₂-Hydrolyse erfüllt sein:

$$K_r = \prod_{k=1}^{n_r} a_k^{\text{ref } \nu_{kr}}. \quad (4.236)$$

Dies sind die insgesamt K Gleichungen, die ein kombiniertes Differential- und algebraisches Gleichungssystem (DAE) ergeben. Da die Lösung von den beiderseitigen Randbedingungen der Differentialgleichungen abhängt, spricht man bezogen auf die Art des Differentialgleichungssystems von einem Randwertproblem („boundary value problem“, BVP). Die Ränder des zu modellierenden Films der Dicke δ liegen bei $z=0$ (Phasengrenze) und $z=\delta$ (kernflüssigkeitsseitiges Ende der Zone mit Stofftransporthemmung). Es handelt sich bei (4.233) und (4.235) jeweils um Differentialgleichungen (DGLn) 2. Ordnung. Für jede dieser DGLn müssen jeweils zwei Randbedingungen angegeben werden, um eine eindeutige Lösung zu ermöglichen. Für (4.233) ist dies direkt an der Phasengrenze:

$$x_{\text{CO}_2} \Big|_{z=0} = x_{\text{CO}_2}^{\text{I}}, \quad (4.237)$$

wobei $x_{\text{CO}_2}^{\text{I}}$ der sich im Phasengleichgewicht befindliche Stoffmengenanteil der flüssigkeitsseitigen Phasengrenze ist. Daneben dient als weitere Randbedingung eine CO_2 -Bilanz in der Kernflüssigkeit. Der in das Bilanzgebiet der Kernflüssigkeit des betrachteten diskreten Absorber-elementes j eingehende CO_2 -Strom ist genau der, welcher den Film in Richtung Kernflüssigkeit verlässt. Dieser lässt sich durch eine Stoffstrombilanz in der Kernphase ermitteln. Die CO_2 -Bilanz lautet daher (analog zu (2.237)):

$$\dot{L}_{\text{CO}_2,j+1} - \dot{L}_{\text{CO}_2,j} + I_{\text{CO}_2,j}^{\text{I}} \Big|_{x=\delta} + R_{\text{CO}_2,j} \cdot V_{\text{R},j} = 0. \quad (4.238)$$

Ausgeschrieben und nach der Ortsableitung des Kohlendioxidstoffmengenanteils am kernflüssigkeitsseitigen Filmrand aufgelöst ergibt sich

$$\frac{\partial x_{\text{CO}_2,j}}{\partial z} \Big|_{z=\delta} = \frac{\dot{L}_{\text{CO}_2,j+1} - \dot{L}_{\text{CO}_2,j} - \left(\bar{k}_{\text{CO}_2} c_{\text{CO}_2,j}^{\text{B}} c_{\text{MDEA},j}^{\text{B}} - \bar{k}_{\text{CO}_2} c_{\text{HCO}_3^-,j}^{\text{B}} c_{\text{MDEAH}^+,j}^{\text{B}} \right) \cdot V_{\text{R},j}}{\mathfrak{D}_{i,j} A_j c_j^{\text{I}}} = 0. \quad (4.239)$$

Alternativ kann am kernseitigen Rand auch die Bedingung

$$x_{\text{CO}_2,j} \Big|_{z=\delta} = x_{\text{CO}_2,j}^{\text{B}} \quad (4.240)$$

verwendet werden. Als Randbedingungen für (4.235) gelten einerseits kernflüssigkeitsseitig (vgl. (4.230)):

$$\sum_{i=1}^K \left(x_{i,j} \Big|_{z=\delta} - x_{i,j}^{\text{I}\delta}(T^{\text{I}}) \right) \cdot a_{ki} = 0 \quad (4.241)$$

und andererseits die Atombilanzen über den ganzen Film:

$$\sum_{i=1}^K -\mathfrak{D}_{i,j} c_j^{\text{I}} A_j \frac{\partial x_{i,j}}{\partial z} \Big|_{z=\delta} \cdot a_{k,i} = \sum_{i=1}^K \dot{I}_{i,j}^{\text{g}} a_{k,i}. \quad (4.242)$$

Es ist möglich, folgende Variable einzufügen:

$$\xi_{k,j} = \sum_{i=1}^K \mathfrak{D}_{i,j} c_j^1 A_j x_{i,j} a_{k,i} . \quad (4.243)$$

Die erste und zweite Ableitung dieser neuen Variablen sind:

$$\frac{\partial \xi_{k,j}}{\partial z} = \sum_{i=1}^K \mathfrak{D}_{i,j} c_j^1 A_j \frac{\partial x_{i,j}}{\partial z} a_{k,i} \quad \text{und} \quad (4.244)$$

$$\frac{\partial^2 \xi_{k,j}}{\partial z^2} = \sum_{i=1}^K \mathfrak{D}_{i,j} c_j^1 A_j \frac{\partial^2 x_{i,j}}{\partial z^2} a_{k,i} . \quad (4.245)$$

Damit kann die Atomerhaltung (4.235) wie folgt formuliert werden:

$$\frac{\partial^2 \xi_{k,j}}{\partial z^2} = 0 \quad (4.246)$$

Durch zweimalige Integration erhält man

$$\xi_{k,j}(z) = A + Bz , \quad (4.247)$$

eine Geradengleichung mit den Integrationskonstanten A und B . Die Randbedingungen können ebenfalls umgeschrieben werden zu:

$$\frac{\partial \xi_{k,j}}{\partial z}(z=\delta) = - \sum_{i=1}^K \dot{I}_{i,j}^g a_{k,i} = B \quad \text{und} \quad (4.248)$$

$$\xi_{k,j}(z=\delta) = \sum_{i=1}^K \mathfrak{D}_{i,j} c_j^1 A_j x_{i,j}^\delta a_{k,i} = A + B\delta . \quad (4.249)$$

Damit folgt für A :

$$A = \sum_{i=1}^K \mathfrak{D}_{i,j} c_j^1 A_j x_{i,j}^\delta a_{k,i} + \delta \sum_{i=1}^K \dot{I}_{i,j}^g a_{k,i} . \quad (4.250)$$

Ausgeschrieben lautet (4.247) demzufolge:

$$\sum_{i=1}^K [\mathfrak{D}_{i,j} c_j^1 A_j (x_{i,j}(z) - x_{i,j}^\delta) - \dot{I}_{i,j}^g (\delta - z)] \cdot a_{k,i} = 0 . \quad (4.251)$$

Die Differentialgleichungen der Atombilanzen sind folglich durch algebraische Gleichungen ersetzbar. Dadurch lässt sich die Anzahl der im Film zu lösenden Differentialgleichungen auf die CO_2 -Transportstrombilanz reduzieren. Aus der Gegebenheit, dass die Stofftransportbilanz, die Atombilanzen und die Reaktionsgleichgewichte alle Stoffmengenanteile miteinander verknüpfen, folgt, dass im Film jede Reaktion jeden Stofftransportstrom beeinflusst. Diese komplexe gegenseitige Beeinflussung ist erst durch die hochaufgelöste Filmmodellierung in ihrer Vollständigkeit berücksichtigbar.

4.3 Gleichungssysteme verschiedener Detaillierungsgrade

Die Modellierung erfolgt über die Aufteilung der Kolonne in scheibenförmige Elemente, in deren Kernphasen ideale Durchmischung angenommen werden. Für die vier verschiedenen Modelle sind im Folgenden die Gleichungssysteme für ein beliebiges Kolonnenbilanzelement j zusammengefasst. Das Gleichungssystem der gesamten Kolonne ergibt sich durch die mehrfache Hintereinanderschaltung des Gleichungssystems eines einzelnen Bilanzelementes. Der Druckverlust von Bilanzelement zu Bilanzelement wird vernachlässigt, da er bei den üblicherweise sehr hohen Betriebsdrücken (vgl. Tabellen 3.1 und 3.2) der Alkanolamin-Wäschen nur einen geringen Einfluss auf das Simulationsergebnis hat. Die Spezifizierungen der beiden in die Kolonne eintretenden Stoffströme, d. h. die Teilmengenströme der einzelnen Komponenten und die Eintrittstemperaturen, werden als bekannt vorausgesetzt. Nach dem Duhem-Theorem (vgl. Kapitel 4.1.1) ist dieses Gleichungssystem grundsätzlich eindeutig lösbar. Die Kolonne wird als adiabat betrachtet. Die in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Gleichungen und Annahmen wurden in das Gleichungssystem integriert. Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten, Fugazitätskoeffizienten, Transport- und weiteren thermodynamischen Gemisch- und Reinstoffgrößen kann teils mit verschiedenen, in den vorherigen Kapiteln oder im Anhang dokumentierten Korrelationen und Modellen berechnet werden. Diese Berechnungsverfahren werden in der nachfolgenden Beschreibung der Gleichungssysteme zwar nicht erneut behandelt, jedoch sind sie ebenfalls Teil des gesamten Gleichungssystems. Zur Verminderung des Rechenaufwandes und zur Verbesserung des Konvergenzverhaltens ist es günstig, die Anzahl der unbekannten Variablen, die vom Gleichungslöser anzupassen sind, bis das Gleichungssystem konvergiert, möglichst gering zu halten. Aus diesem Grund wird zwischen den Unbekannten des Gleichungslösers (hier zentrale Unbekannte genannt) und den Größen, die direkt oder mit geringem Aufwand mit Hilfe der Unbekannten des Gleichungslösers berechnet werden können, (hier umgebende Unbekannte genannt) unterschieden. Somit ist auch zwischen einem zentralen Gleichungssystem und einem umgebenden, das allein der Ermittlung der umgebenden Unbekannten dient, unterschieden.

Um das Gleichungssystem eindeutig lösen zu können, müssen die Anzahl der Unbekannten und die der Gleichungen übereinstimmen. Zur Überprüfung dieser notwendigen Voraussetzung werden einige Variablen verwendet:

- K : Gesamtanzahl der nicht inerten Spezies,
- J : Anzahl der Ionen,
- R : Anzahl der chemischen Gleichgewichtsreaktionen,
- R' : Anzahl der gehemmten chemischen Reaktionen,
- I : Anzahl der inerten Komponenten (Gaskomponenten, die als unlöslich betrachtet werden).

K nimmt im Beispielsystem den Wert 11 an für H_2O , CO_2 , H_2S , MDEA, H^+ , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , HS^- , S^{2-} , MDEAH^+ , J den Wert 7, R den Wert 5 für die Reaktionen (4.51), (4.53)–(4.56) und R' den Wert 1 für die Reaktion (4.52).

4.3.1 Das korrigierte Gleichgewichtsstufenmodell

Wie bereits in Kapitel 2.2 erläutert, soll ein gegenüber der ursprünglichen Version [15] erweitertes korrigiertes Gleichgewichtsstufenmodell erstellt werden, bei dem die Anzahl an Gleichgewichtsstufen und die Anzahl der Bilanzelemente, in denen Hemmungseffekte berücksichtigt werden, nicht zwangsläufig gleich sein müssen und zusätzlich eine Einbeziehung der gegenseitigen Beeinflussung vom Stofftransport und der Reaktionskinetik einfließt. Demzufolge ist einerseits ein Gleichungssystem für die Gleichgewichtsstufen und andererseits eines für die Nichtgleichgewichtsbilanzierung des langsam reagierenden CO_2 zu erstellen. Diese Gleichungssysteme sind über Variablen, die in beiden Gleichungssystemen enthalten sind, miteinander verknüpft. Nachfolgend wird zunächst auf das Gleichungssystem der Gleichgewichtsstufe, dann auf das Nichtgleichgewichtsmodell eines Bilanzelementes und schließlich auf die Kopplung dieser Systeme eingegangen.

Das Gleichgewichtsstufensystem der Stufe j umfasst die folgenden zentralen Unbekannten:

- $\dot{G}_{i,j}$ für alle molekularen Komponenten, die nicht ausschließlich an gehemmten Reaktionen teilnehmen ($K-J-R'$); explizit: $\dot{G}_{\text{H}_2\text{O},j}$, $\dot{G}_{\text{H}_2\text{S},j}$, $\dot{G}_{\text{MDEA},j}$ (Anzahl: 3),
- $\dot{L}_{i,j}$ für alle Spezies, die nicht ausschließlich an gehemmten Reaktionen teilnehmen ($K-R'$); explizit: $\dot{L}_{\text{H}_2\text{O},j}$, $\dot{L}_{\text{H}_2\text{S},j}$, $\dot{L}_{\text{MDEA},j}$, $\dot{L}_{\text{H}^+,j}$, $\dot{L}_{\text{OH}^-,j}$, $\dot{L}_{\text{HS}^-,j}$, $\dot{L}_{\text{S}^{2-},j}$, $\dot{L}_{\text{HCO}_3^-,j}$, $\dot{L}_{\text{CO}_3^{2-},j}$, $\dot{L}_{\text{MDEAH}^+,j}$ (Anzahl: 10) und
- T_j der Stufe (1 Variable).

Insgesamt sind dies pro Stufe $2K-J-2R'+1$ bzw. 14 zentrale unbekannte Variablen.

Zur Berechnung dieser Variablen stehen folgende Gleichungen zur Verfügung:

- Das Phasengleichgewicht für die Komponenten, die in beiden Phasen vorhanden sind, jedoch nicht ausschließlich an gehemmten Reaktionen teilnehmen, wird ausgewertet. Die

Komponenten, auf welche die Voraussetzung zutrifft, sind im Beispielsystem alle nicht inerten der im System enthaltenen molekularen Spezies (H_2O , H_2S , MDEA). Dies sind K - J - R' , beim Beispielsystem also 3 Gleichungen. Für die Lösungsmittelkomponente Wasser wird das verallgemeinerte Raoult'sche Gesetz (4.36) benutzt. Explizit für Wasser wurde diese Gleichung bereits in (4.49) vorgestellt:

$$p_{0\text{H}_2\text{O},j}^s \varphi_{0\text{H}_2\text{O},j}^g x_{\text{H}_2\text{O},j} \gamma_{\text{H}_2\text{O},j}^0(\{x_{i,j}\}, T_j) \cdot \exp\left(\frac{1}{RT_j} \int_{p_{0\text{H}_2\text{O},j}^s}^p v_{0\text{H}_2\text{O},j}^l dp\right) = y_{\text{H}_2\text{O},j} \varphi_{\text{H}_2\text{O},j}^g p. \quad (\text{KG.1})$$

Für das Verdunstungs- und Kondensationsgleichgewicht von MDEA wird ebenfalls das Raoult'sche Gesetz (4.50) benutzt:

$$p_{0\text{MDEA},j}^s \varphi_{0\text{MDEA},j}^g x_{\text{MDEA},j} \gamma_{\text{MDEA},j}^0(\{x_{i,j}\}, T_j) \cdot \exp\left(\frac{1}{RT_j} \int_{p_{0\text{MDEA}}^s}^p v_{0\text{MDEA},j}^l dp\right) = y_{\text{MDEA},j} \varphi_{\text{MDEA},j}^g p, \quad (\text{KG.2})$$

obgleich in den zur Verfügung stehenden g^E -Modellen der ideal verdünnte Bezugszustand benutzt wird. Die verschiedenen Bezugszustände und deren zugehörige Größen sind jedoch mit den in Kapitel 4.1.3 dargestellten Gleichungen ineinander umrechenbar.

Das verallgemeinerte Henry-Gesetz (4.41) wird zur Berechnung des Phasengleichgewichtes von H_2S (vgl. (4.47)) benutzt:

$$m_{\text{H}_2\text{S},j} \gamma_{\text{H}_2\text{S}}^\square(\{m_{i,j}\}, T_j) \cdot H_{\text{H}_2\text{S},\text{H}_2\text{O}}^\square(T_j, p) = y_{\text{H}_2\text{S},j} \varphi_{\text{H}_2\text{S},j}^g p. \quad (\text{KG.3})$$

- Die R (hier: 5) Reaktionsgleichgewichte, die sich in der Stufe augenblicklich einstellen, werden ausgewertet (4.57), (4.59)-(4.62):

$$K_{1,j}(T_j) = \frac{m_{\text{H}^+,j} \gamma_{\text{H}^+,j}^\square \cdot m_{\text{OH}^-,j} \gamma_{\text{OH}^-,j}^\square}{x_{\text{H}_2\text{O},j} \gamma_{\text{H}_2\text{O},j}^0}, \quad (\text{KG.4})$$

$$K_{3,j}(T_j) = \frac{m_{\text{H}^+,j} \gamma_{\text{H}^+,j}^\square \cdot m_{\text{CO}_3^{2-},j} \gamma_{\text{CO}_3^{2-},j}^\square}{m_{\text{HCO}_3^-,j} \gamma_{\text{HCO}_3^-,j}^\square}, \quad (\text{KG.5})$$

$$K_{4,j}(T_j) = \frac{m_{\text{H}^+,j} \gamma_{\text{H}^+,j}^\square \cdot m_{\text{HS}^-,j} \gamma_{\text{HS}^-,j}^\square}{m_{\text{H}_2\text{S},j} \gamma_{\text{H}_2\text{S},j}^\square}, \quad (\text{KG.6})$$

$$K_{5,j}(T_j) = \frac{m_{\text{H}^+,j} \gamma_{\text{H}^+,j}^\square \cdot m_{\text{S}^{2-},j} \gamma_{\text{S}^{2-},j}^\square}{m_{\text{HS}^-,j} \gamma_{\text{HS}^-,j}^\square}, \quad (\text{KG.7})$$

$$K_{6,j}(T_j) = \frac{m_{\text{MDEAH}^+,j} \gamma_{\text{MDEAH}^+,j}^\square \cdot m_{\text{OH}^-,j} \gamma_{\text{OH}^-,j}^\square}{m_{\text{MDEA},j} \gamma_{\text{MDEA},j}^\square \cdot x_{\text{H}_2\text{O},j} \gamma_{\text{H}_2\text{O},j}^0}. \quad (\text{KG.8})$$

- Die linear unabhängigen K - R - R' Atombilanzen werden ausgewertet. Hier werden die Atom O, MDEA, S und CO_2 benutzt und die Atombilanz für H wird ersetzt durch die zu den Atombilanzen linear abhängigen Elektroneutralitätsbeziehung (insgesamt 5 Gleichungen):

$$\sum_{i=1}^K [(\dot{L}_{i,j+1} - \dot{L}_{i,j}) \cdot a_{i,k}] + \sum_{i=1}^{K-J} (\dot{G}_{i,j-1} - \dot{G}_{i,j}) \cdot a_{i,k} = 0 \text{ und} \quad (\text{KG.9-12})$$

$$\sum_{i=1}^J (x_{i,j} z_i) = 0. \quad (\text{KG.13})$$

- Eine Energiebilanz ist für die gesamte Stufe auszuwerten. Sie lautet:

$$\sum_{i=1}^{K-J} \dot{G}_{i,j-1} h_{i,j-1}^g - \sum_{i=1}^{K-J} \dot{G}_{i,j} h_{i,j}^g + \dot{G}_{\text{inert}} (h_{\text{inert},j-1}^g - h_{\text{inert},j}^g) + \sum_{i=1}^K \dot{L}_{i,j+1} h_{i,j+1}^l - \sum_{i=1}^K \dot{L}_{i,j} h_{i,j}^l = 0. \quad (\text{KG.14})$$

Insgesamt sind dies $2K-J-2R'+1$ bzw. 14 Gleichungen, um die zentralen unbekannten Variablen zu berechnen. In diesem Gleichungssystem treten einige Variablen auf, die nicht zu den zentralen Unbekannten gehören. Diese sind jedoch mit Hilfe der zentralen Unbekannten ermittelbar. So ergeben sich die Stoffmengenanteile der beiden Phasen direkt aus den Stoffmengenströmen der ideal vermischten Kernphasen:

$$x_{i,j} = \frac{\dot{L}_{i,j}}{\sum_{k=1}^K \dot{L}_{k,j}} \text{ für alle nicht inerten Spezies } i \in [1;K] \text{ und} \quad (4.252)$$

$$y_{i,j} = \frac{\dot{G}_{i,j}}{\sum_{k=1}^{K-J} \dot{G}_{k,j} + \dot{G}_{\text{inert}}} \text{ für die molekularen Spezies } i \in [1;K-J]. \quad (4.253)$$

Mit der bekannten Zusammensetzung kann die Zusammensetzung in Form von Stoffmengenanteilen auch in weiteren Konzentrationsmaßen berechnet werden. Damit ist es möglich, die Fugazitätskoeffizienten mit den in Abschnitt 4.1.5 und die Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe der in Abschnitt 4.1.6 beschriebenen Gleichungen zu bestimmen. Auch die partiellen molaren Enthalpien können mittels der Information über die Zusammensetzungen ermittelt werden.

Die unbekannten Variablen des gehemmten Reaktionsproblems sind pro Bilanzelement j^* im Folgenden zusammengefasst:

- $\dot{G}_{i,j^*}$ für alle molekularen Komponenten, die ausschließlich an gehemmten Reaktionen teilnehmen (R'). Beim Beispielprozess ist dies allen $\dot{G}_{\text{CO}_2,j^*}$,
- $\dot{L}_{i,j^*}$ für alle Spezies, die ausschließlich an gehemmten Reaktionen teilnehmen (R'), folglich hier allein $\dot{L}_{\text{CO}_2,j^*}$,
- x_{i,j^*}^I für alle Spezies, die ausschließlich an gehemmten Reaktionen teilnehmen (R'), somit bezogen auf die aktuelle Problemstellung: x_{CO_2,j^*}^I und
- y_{i,j^*}^I für alle Spezies, die ausschließlich an gehemmten Reaktionen teilnehmen (R'), somit bezogen auf die aktuelle Problemstellung: y_{CO_2,j^*}^I .

Insgesamt sind die $4R'$ bzw. 4 zentrale Unbekannte, deren Berechnung die entsprechende Anzahl an Gleichungen gegenüberstehen muss:

- Zur Verfügung stehen die R' Stoffstrombilanzen der Komponenten, die in beiden Phasen vorhanden sind und ausschließlich an gehemmten Reaktionen teilnehmen. Beim Beispielprozess trifft die Bedingung allein auf CO_2 zu. Die Bilanz lautet:

$$\dot{I}_{\text{CO}_2,j^*}^g = \beta_{\text{CO}_2,j^*}^g A_{j^*} c_{j^*}^g (y_{\text{CO}_2,j^*}^B - y_{\text{CO}_2,j^*}^I). \quad (\text{KG}^*.1)$$

Das Phasengleichgewicht für die Komponenten, die in beiden Phasen vorhanden sind und ausschließlich an gehemmten Reaktionen R' teilnehmen, wird lokal an der Phasengrenze ausgewertet. Dies ist im Beispielsystem allein das Absorptionsgleichgewicht von CO_2 . Dies geschieht in einer Gleichung der Form (4.41). Explizit für CO_2 wurde bereits Gleichung (4.48) vorgestellt:

$$m_{\text{CO}_2,j^*} \gamma_{\text{CO}_2,j^*}^\square (\{m_{ij^*}\}, T_{j^*}) \cdot H_{\text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}}^\square(T_{j^*}, p) = y_{\text{CO}_2,j^*} \varphi_{\text{CO}_2,j^*}^g p. \quad (\text{KG}^*.2)$$

- Ferner sind R' Stoffstrombilanzen der Komponenten, die in beiden Phasen vorhanden sind und ausschließlich an gehemmten Reaktionen teilnehmen, in der flüssigen Phase auszuwerten (hier: nur für CO_2). Die Bilanz lautet gemäß (4.215):

$$\dot{I}_{\text{CO}_2,j^*}^g = \beta_{\text{CO}_2,j^*}^I E_{\text{CO}_2,j^*} A_{j^*} c_{j^*}^I (x_{\text{CO}_2,j^*}^I - x_{\text{CO}_2,j^*}^B). \quad (\text{KG}^*.3)$$

Hierbei ist es möglich, die Wechselwirkung aus Stofftransport- und Reaktionshemmung über den Beschleunigungsfaktor einzubeziehen.

- Schließlich sind noch R' Stoffstrombilanzen der Komponenten, die in beiden Phasen vorhanden sind und ausschließlich an gehemmten Reaktionen teilnehmen, um den Kern der Flüssigkeit aufstellbar (hier: allein für CO_2). Die Bilanz lautet gemäß (2.23):

$$\dot{L}_{\text{CO}_2, j^*} = \dot{L}_{\text{CO}_2, j^*+1} + \dot{I}_{\text{CO}_2, j^*}^1 + \left(-\bar{k}_{\text{CO}_2, j^*} x_{\text{CO}_2, j^*}^{\text{B}} x_{\text{MDEA}, j^*} + \bar{k}_{\text{CO}_2, j^*} x_{\text{HCO}_3^-, j^*} x_{\text{MDEAH}^+, j^*} \right) \cdot c_{j^*}^1 V_{\text{R}, j^*}. \quad (\text{KG}^*.4)$$

Dies sind ebenfalls $4R' = 4$ Gleichungen. Im umgebenden Gleichungssystem ist der gasseitig über die Phasengrenze transportierte CO_2 -Strom über eine Bilanz im Kern der Gasphase zu berechnen:

$$\dot{I}_{\text{CO}_2, j^*}^{\text{g}} = \dot{G}_{\text{CO}_2, j^*-1} - \dot{G}_{\text{CO}_2, j^*}. \quad (4.254)$$

Der mittlere Stoffstrom der Spezies CO_2 in der Flüssigkeit $\dot{I}_{\text{CO}_2, j^*}^1$ lässt sich durch die Gleichung

$$\dot{I}_{\text{CO}_2, j^*}^1 = \beta_{\text{CO}_2, j^*}^1 A_{j^*} c_{j^*}^1 (x_{\text{CO}_2, j^*}^1 - x_{\text{CO}_2, j^*}^{\text{B}}) \quad (4.255)$$

ermitteln. Der Beschleunigungsfaktor ist mit den Korrelationen aus Kapitel 4.2.4.3 errechenbar, die fehlenden Größen des Phasengleichgewichts wie beim Teilgleichungssystem der Gleichgewichtsstufe beschrieben.

Zur Auswertung der Gleichungen zur Stufe j sind innerhalb einiger Bilanzen Größen aus dem Gleichungssystem der gehemmten Reaktionen zu benutzen. Hierzu werden der Idee von der idealen Durchmischung folgend die Variablen desjenigen Bilanzabschnitts der gehemmten Reaktionen j^* benutzt, dessen Position am Ort des Austritts desjenigen Stoffstroms liegt, zu dem die Bilanz in der Stufe j ausgewertet wird (vgl. Bild 2.3). Dies können für die Gasphase Größen anderer Bilanzelemente sein als bei der Flüssigkeit. Ebenfalls wird bei den Gleichungen des Nichtgleichgewichtsteilsystems immer auf die Variablen derjenigen Stufen j zurückgegriffen, die sich am Ausgang des Bilanzgebietes j^* befinden. Sowohl die Stufen als auch die Bilanzelemente teilen die Kolonne dabei in Abschnitte jeweils gleicher Höhe auf.

Veranschaulicht wird dies anhand eines Beispiels mit $j = 5$ Stufen und $j^* = 16$ Bilanzelementen (s. Bild 4.8). Wegen der idealen Durchmischung entspricht die Zusammensetzung der Flüssigkeit einer Stufe oder eines Bilanzelementes der Zusammensetzung des austretenden Flüssigkeitsstromes am unteren Rand der Stufe oder des Bilanzelementes. Umgekehrt entspricht die Gaszusammensetzung in einer Stufe oder eines Bilanzelementes derjenigen am oberen Rand. Beispielsweise hängen die Stoffmengenanteile in Stufe 4 von allen Stoffmengenströmen und damit auch vom CO_2 -Stoffmengenstrom ab. Aufgrund der idealen Vermischung in der Stufe sind hierzu die aus den Stoffmengenströmen am unteren Rand von Stufe 4 folgenden (vgl. (4.252)) Stoffmengenanteile zu benutzen. Der hierbei einzubeziehende CO_2 -Strom ist derjenige, welcher im Bilanzelement 10 vorliegt. Zur Ermittlung der Stoffmengenanteile in der Gasphase der 4. Stufe wird der CO_2 -

Gasphasenstrom in der 13. Stufe benutzt. In Tabelle 4.4 ist die Zuordnung der Stufen j zu den Bilanzelementen j^* und in Tabelle 4.5 die Zuordnung der Bilanzelemente j^* zu den Stufen j gekennzeichnet.

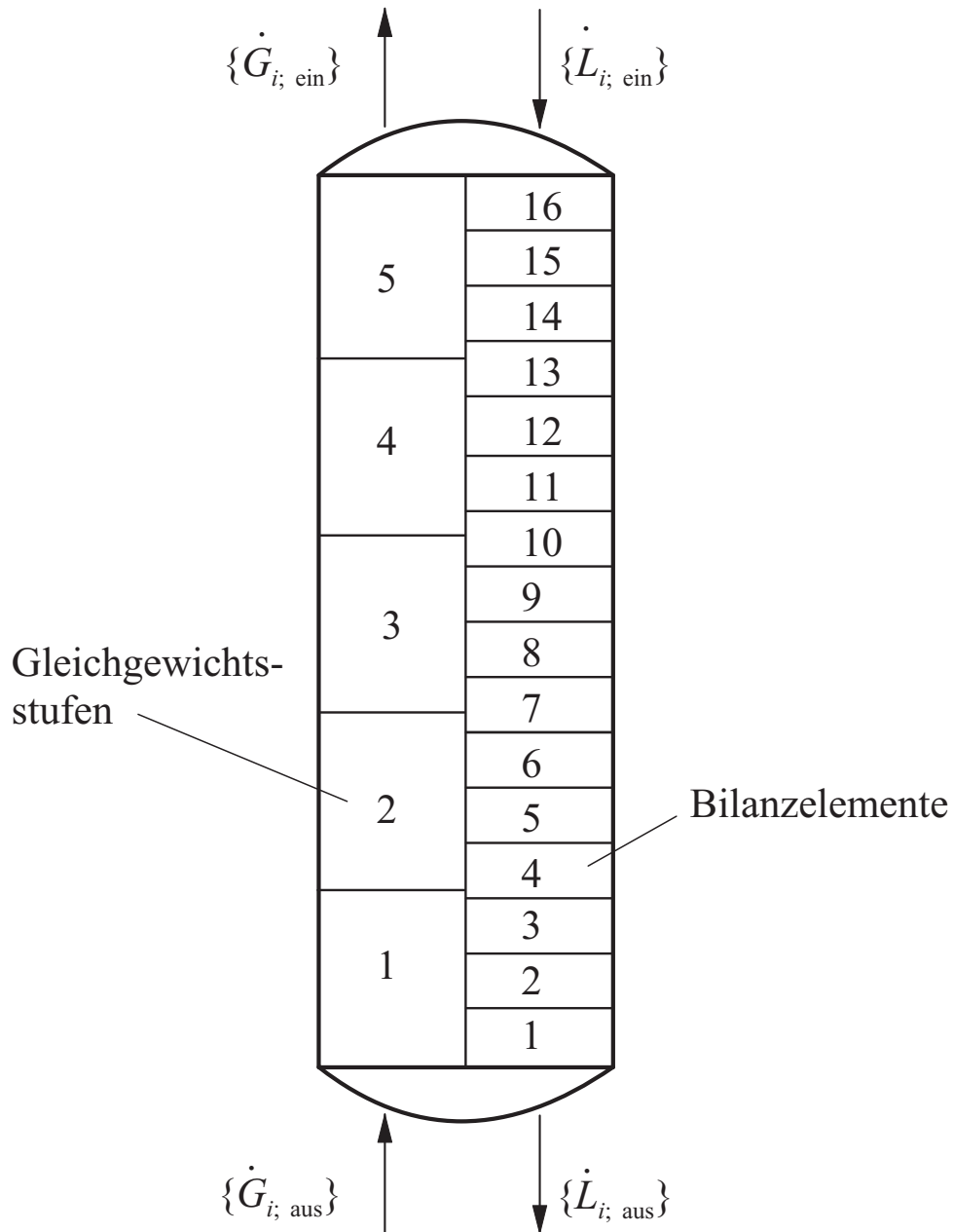


Bild 4.8: Aufteilung des Absorbers in 5 Stufen und 16 Bilanzelemente

Tabelle 4.4: Zuordnung der Variablen einer Stufe j zu einem Bilanzelement j^*

<i>Bilanzelement</i>	<i>Dem Bilanzelement bei Berechnung von Flüssigkeitsdaten zugeordnete Stufe</i>	<i>Dem Bilanzelement bei Berechnung von Gasdaten zugeordnete Stufe</i>
16	5	5
15	5	5
14	5	5
13	5	4
12	4	4
11	4	4
10	4	3
9	3	3
8	3	3
7	3	2
6	2	2
5	2	2
4	2	1
3	1	1
2	1	1
1	1	1

Tabelle 4.5: Zuordnung der Variablen eines Bilanzelementes j^* zu einer Stufe j

<i>Bilanzelement</i>	<i>Der Stufe bei Berechnung von Flüssigkeitsdaten zugeordnetes Bilanzelement</i>	<i>Der Stufe bei Berechnung von Gasdaten zugeordnetes Bilanzelement</i>
5	14	16
4	11	12
3	8	9
2	5	6
1	1	3

Folgende Gleichungen können bei Unterteilung der Kolonne in n Stufen und n^* Bilanzelemente zur Zuordnung benutzt werden:

1. Berechnung des Bilanzelementes j^* , welches sich am Gasaustritt der Stufe j befindet:

$$j^* = \left\lfloor \frac{j}{n} n^* \right\rfloor^{(20)}, \quad (4.256)$$

⁽²⁰⁾ Rundungsoperationen werden mit der Gaußklammer gekennzeichnet. Es gilt: $\lfloor x \rfloor = \max \{n \in \mathbb{N} \mid n \leq x\}$ und $\lceil x \rceil = \min \{n \in \mathbb{N} \mid n \geq x\}$.

2. Berechnung des Bilanzelementes j^* , welches sich am Flüssigkeitsaustritt der Stufe j befindet:

$$j^* = \left\lceil \frac{j-1}{n} n^* \right\rceil + 1, \quad (4.257)$$

3. Berechnung der Stufe j , welche sich am Gasaustritt des Bilanzelementes j^* befindet:

$$j = \left\lceil \frac{j^*-1}{n^*} n \right\rceil + 1, \quad (4.258)$$

4. Berechnung der Stufe j , welche sich am Flüssigkeitsaustritt des Bilanzelementes j^* befindet:

$$j = \left\lceil \frac{j^*}{n^*} n \right\rceil. \quad (4.259)$$

4.3.2 Das Stoffdurchgangsmodell

Das Stoffdurchgangsmodell, das in Abschnitt 2.3.1 vorgestellt wurde, beinhaltet eine Berücksichtigung der Stoffübergangswiderstände beim Phasenwechsel aller in beiden Phasen auftretenden Komponenten. Außerdem enthält es die Berücksichtigung aller reaktionskinetischen Hemmungen in der Kernphase, was bei der Alkanolamin-Wäsche allein die Reaktion von Kohlendioxid mit Wasser betrifft. Da das Modell die Vorstellung von einer einzigen einheitlichen Zone des Stoffübergangs zwischen den Phasen enthält, existieren die Konzentrationen an der Phasengrenze als Modellvariablen nicht. Für den hier behandelten Beispielprozess wird die Stofftransportwiderstandszone allein der Gasphase zugeschlagen. Somit kann die Beeinflussung des Stofftransports durch chemische Reaktionen nicht in das Modell einfließen. Für jedes Bilanzelement j liegen folgende Unbekannten vor:

- Die austretenden Flüssigkeitsstoffströme aller K Komponenten: $\dot{L}_{i,j}$.
Die Anzahl der Komponenten beträgt für das Beispielsystem der MDEA-Wäsche 11. Die unbekannten Variablen dieses Systems sind: $\dot{L}_{\text{H}_2\text{O},j}$, $\dot{L}_{\text{CO}_2,j}$, $\dot{L}_{\text{H}_2\text{S},j}$, $\dot{L}_{\text{MDEA},j}$, $\dot{L}_{\text{H}^+,j}$, $\dot{L}_{\text{OH}^-,j}$, $\dot{L}_{\text{HCO}_3^-,j}$, $\dot{L}_{\text{CO}_3^{2-},j}$, $\dot{L}_{\text{HS}^-,j}$, $\dot{L}_{\text{S}^{2-},j}$, $\dot{L}_{\text{MDEAH}^+,j}$.
- Die austretenden Gasstoffströme aller K - J nicht inerten Komponenten: $\dot{G}_{i,j}$.
Die Anzahl der molekularen Komponenten beträgt für das Beispielsystem 4. Unbekannte Variablen dieses Systems sind: $\dot{G}_{\text{H}_2\text{O},j}$, $\dot{G}_{\text{H}_2\text{S},j}$, $\dot{G}_{\text{CO}_2,j}$, $\dot{G}_{\text{MDEA},j}$.
- Die zwischen den Phasen übergehenden K - J Gasströme: $\dot{I}_{i,j}^g$.
Bei der MDEA-Wäsche sind dies die 4 Stoffströme: $\dot{I}_{\text{H}_2\text{O},j}^g$, $\dot{I}_{\text{H}_2\text{S},j}^g$, $\dot{I}_{\text{CO}_2,j}^g$, $\dot{I}_{\text{MDEA},j}^g$.

- Die K - J zur Kernflüssigkeit im Gleichgewicht stehenden Gaskonzentrationen: $y_{i,j}^l$.
Im Beispielprozess trifft dies auf die 4 Stoffmengenanteile zu: $y_{\text{H}_2\text{O},j}^l, y_{\text{H}_2\text{S},j}^l, y_{\text{CO}_2,j}^l, y_{\text{MDEA},j}^l$.
- Die Temperaturen der beiden Phasen (Anzahl: 2): T_j^g, T_j^l .
- Der zwischen den beiden Phasen übertragene Wärmestrom: $\dot{Q}_j$

Dies sind in der Summe $4K-3J+3$ bzw. 26 Unbekannte pro Bilanzelement.

Zur Berechnung dieser Variablen stehen die im Folgenden zusammengestellten Gleichungen zur Verfügung:

- Für diejenigen Komponenten, die in beiden Phasen vorhanden sind, gilt das Phasengleichgewicht (vgl. hierzu die Anmerkungen im vorgehenden Kapitel). Die Komponenten, die in beiden Phasen auftreten sind die molekularen und nicht inerten Komponenten. Folglich ist ihre Anzahl $K-J$. Im Stoffsystem der Alkanolamin-Wäsche trifft die Einschränkung auf H_2O , H_2S , CO_2 , MDEA zu und somit ist die Anzahl der Gleichungen 4. Für Wasser und MDEA wird das Raoult'sche Gesetz (4.36) benutzt:

$$p_{0i,j}^s(T_j^l) \cdot \varphi_{0i,j}^g(T_j^l) \cdot x_{i,j} \gamma_{i,j}^0(\{x_{k,j}\}, T_j^l) \exp\left(\frac{1}{RT_j^l} \int_{p_{0i}^s}^p v_{0i,j}^l(T_j^l) dp\right) = y_{i,j}^l \varphi_{i,j}^g(\{y_{k,j}^l\}, T_j^l) \cdot p \quad (\text{SD.1-2})$$

Das Henry-Gesetz in der Form (4.41) zur Berechnung des Phasengleichgewichtes der absorbierten Gase H_2S und CO_2 lautet:

$$m_{i,j} \gamma_{i,j}^\square(\{m_{k,j}\}, T_j^l) \cdot H_{i,\text{H}_2\text{O},j}^\square(T_j^l, p) = y_{i,j}^l \varphi_{i,j}^g(\{y_{k,j}^l\}, T_j^l) \cdot p \quad (\text{SD.3-4})$$

- Daneben sind R Reaktionsgleichgewichte in der Flüssigkeit in jedem Bilanzelement aufzustellen. Dies sind die gleichen Gleichungen (4.57), (4.59)-(4.62) wie beim korrigierten Gleichgewicht, wobei zu berücksichtigen ist, dass beim Stoffdurchgangsmodell die Temperatur der Flüssigkeit zu benutzen ist. Insgesamt sind dies für die Alkanolamin-Wäsche 5 Gleichungen (SD.5-9).
- Es können $K-R-R'$ linear unabhängige Atombilanzen aufgestellt werden. Die Bilanz für die Atomgruppe H wird in Analogie zum korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell durch die Elektroneutralitätsbeziehung (KG.13) ersetzt. Die auszuwertenden Atombilanzen umfassen O, MDEA, S und CO_2 . Insgesamt sind dies 5 Gleichungen:

$$\sum_{i=1}^K (\dot{L}_{i,j+1} - \dot{L}_{i,j}) \cdot a_{k,i} + \sum_{i=1}^{K-J} \dot{I}_{i,j}^g \cdot a_{k,i} = 0 \quad \text{und} \quad (\text{SD.10-13})$$

$$\sum_{i=1}^J x_{i,j} z_i = 0 \quad (\text{SD.14})$$

- An Stelle der Reaktionsgleichgewichte treten für die R' Reaktionen, die aufgrund ihrer Hemmung nicht den Gleichgewichtszustand erreichen, Stoffbilanzen. Im Falle des hier betrachteten Beispielprozesses ist eine derartige Bilanz allein für CO_2 aufzustellen:

$$\dot{L}_{\text{CO}_2,j+1} - \dot{L}_{\text{CO}_2,j} + \dot{I}_{\text{CO}_2,j}^g + \left(-\bar{k}_{\text{CO}_2,j} x_{\text{CO}_2,j}^B x_{\text{MDEA},j}^B + \bar{k}_{\text{CO}_2,j} x_{\text{HCO}_3,j}^B x_{\text{MDEAH}^+,j}^B \right) \cdot c_j^{l^2} V_{R,j} = 0. \quad (\text{SD.15})$$

Da die Stofftransporthemmung allein der Gasphase zugeschlagen wird, ist eine Einbeziehung eines Beschleunigungsfaktors zur Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Reaktion und Stofftransport bei der Verwendung des Stoffdurchgangsmodells nicht möglich.

- Die K - J gaseitigen Stoffstrombilanzen lauten:

$$\dot{G}_{i,j-1} - \dot{G}_{i,j} - \dot{I}_{i,j}^g = 0 \quad (\text{SD.16-19})$$

Die Anzahl beträgt beim Beispielprozess 4.

- Der Zusammenhang zwischen dem gaseitigen Stoffstrom und dem Konzentrationsgefälle zwischen dem Kern der Gasphase und dem Gasstoffmengenanteil, das sich zur Kernflüssigkeit im Gleichgewicht befinden, lautet wie folgt:

$$\dot{I}_{i,j}^g = \beta_{i,j}^{\text{og}} A_j c_j^g (y_{i,j}^B - y_{i,j}^I). \quad (\text{SD.20-23})$$

Diese Gleichung lässt sich für K - J übertragene Stoffströme (hier folglich 4) aufstellen. Die vollständig der Gasphase zugeschlagenen Stoffdurchgangskoeffizienten $\beta_{i,j}^{\text{og}}$ werden mit Hilfe der Stoffdurchgangskoeffizienten der beiden Phasen (4.128) berechnet.

- Der zwischen den Phasen übertragene Wärmestrom lässt sich in Analogie zu den Stoffströmen berechnen. Die Gleichung lautet:

$$\dot{Q}_j = \alpha_j^{\text{ges}} A_j (T_j^g - T_j^l). \quad (\text{SD.24})$$

Der Wärmedurchgangskoeffizient α_j^{ges} kann mit Hilfe der beiden Wärmeübergangskoeffizienten, wie in (4.193) beschrieben, berechnet werden.

- Die Energiebilanz in der Gasphase lautet:

$$\sum_{i=1}^{K-J+\text{Inerte}} \dot{G}_{i,j-1} h_{i,j-1}^g - \sum_{i=1}^{K-J+\text{Inerte}} \dot{G}_{i,j} h_{i,j}^g - \sum_{i=1}^{K-J} \dot{I}_{i,j}^g h_{i,j}^g - \dot{Q}_j = 0. \quad (\text{SD.25})$$

- Die Energiebilanz in der flüssigen Phase lautet:

$$\sum_{i=1}^K \dot{L}_{i,j+1} h_{i,j+1}^l - \sum_{i=1}^K \dot{L}_{i,j} h_{i,j}^l + \sum_{i=1}^{K-J} \dot{I}_{i,j} h_{i,j}^g + \dot{Q}_j = 0. \quad (\text{SD.26})$$

Die Anzahl der Gleichungen, die in jedem Bilanzelement herangezogen werden, beträgt damit insgesamt $4K-3J+3$, so dass das Gleichungssystem eindeutig lösbar ist. Auch das Gleichungssystem des Stoffdurchgangsmodells enthält noch weitere Gleichungen wie die Berechnung der Stoffmengenanteile aus den Stoffströmen in Analogie zu (4.252) und (4.253):

$$x_{i,j}^B = \frac{\dot{L}_{i,j}}{\sum_{k=1}^K \dot{L}_{k,j}} \quad \text{für alle nicht inerten Spezies } i \in [1;K] \text{ und} \quad (4.252)$$

$$y_{i,j}^B = \frac{\dot{G}_{i,j}}{\sum_{k=1}^{K-J} \dot{G}_{k,j} + \dot{G}_{\text{inert}}} \quad \text{für die molekularen Spezies } i \in [1;K-J]. \quad (4.253)$$

Weiterhin sind Umrechnungen in weitere Konzentrationsmaße notwendig. Damit sind die verschiedenen thermodynamischen Reinstoff- (z. B. der Dampfdruck und Reinstoffwärmekapazitäten) und Gemischgrößen (z. B. die Dichte sowie Aktivitäts- und Fugazitätskoeffizienten), die Transportgrößen (z. B. die Oberflächenspannung und die Diffusionskoeffizienten) und weitere anlagenspezifische Größen (z. B. die Größe der Phasengrenzfläche und die Stoffübergangskoeffizienten) anhand von Korrelationen ermittelbar.

4.3.3 Das Stoffübergangsmodell

Im Kapitel 2.3.2 wurde das Stoffübergangsmodell bereits vorgestellt. Es enthält die Modellvorstellung von Stofftransportwiderständen, die sich jeweils am Rand der beiden Kernphasen befinden. Die Zusammensetzungen an beiden Seiten der Phasengrenzfläche treten als Variablen des mathematischen Problems auf, so dass zwischen den Effekten der beiden Stoffwiderstandszonen differenziert und die Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussung zwischen den unterschiedlichen Hemmungseffekten ermöglicht wird (vgl. Abschnitt 4.2.4.3). Pro Bilanzelement j liegen die folgenden unbekannten Variablen vor:

- Die austretenden Flüssigkeitsstoffströme aller K Komponenten: $\dot{L}_{i,j}$.

Die Anzahl der Flüssigkeitskomponentenströme in der Flüssigkeit bei MDEA-Wäsche beträgt 11: $\dot{L}_{\text{H}_2\text{O},j}$, $\dot{L}_{\text{CO}_2,j}$, $\dot{L}_{\text{H}_2\text{S},j}$, $\dot{L}_{\text{MDEA},j}$, $\dot{L}_{\text{H}^+,j}$, $\dot{L}_{\text{OH}^-,j}$, $\dot{L}_{\text{HCO}_3^-,j}$, $\dot{L}_{\text{CO}_3^{2-},j}$, $\dot{L}_{\text{HS}^-,j}$, $\dot{L}_{\text{S}^{2-},j}$, $\dot{L}_{\text{MDEAH}^+,j}$.

- Die austretenden Gasstoffströme aller $K-J$ nicht inerten Komponenten: $\dot{G}_{i,j}$.

Die Anzahl der molekularen Komponenten beträgt für das Beispielsystem 4. Unbekannte Variablen dieses Systems sind: $\dot{G}_{\text{H}_2\text{O},j}$, $\dot{G}_{\text{H}_2\text{S},j}$, $\dot{G}_{\text{CO}_2,j}$, $\dot{G}_{\text{MDEA},j}$.

- Die zwischen den Phasen übergehenden gasseitigen K - J Stoffströme: $\dot{I}_{i,j}^g$.
Bei der MDEA-Wäsche sind dies die 4 Stoffströme: $\dot{I}_{\text{H}_2\text{O},j}^g, \dot{I}_{\text{H}_2\text{S},j}^g, \dot{I}_{\text{CO}_2,j}^g, \dot{I}_{\text{MDEA},j}^g$.
- Die zwischen den Phasen übertragenen flüssigkeitsseitigen K Stoffströme: $\dot{I}_{i,j}^l$.
11 Stoffströme sind bei der MDEA-Wäsche zu berücksichtigen: $\dot{I}_{\text{H}_2\text{O},j}^l, \dot{I}_{\text{CO}_2,j}^l, \dot{I}_{\text{H}_2\text{S},j}^l, \dot{I}_{\text{MDEA},j}^l, \dot{I}_{\text{H}^+,j}^l, \dot{I}_{\text{OH}^-,j}^l, \dot{I}_{\text{HCO}_3^-,j}^l, \dot{I}_{\text{CO}_3^{2-},j}^l, \dot{I}_{\text{HS}^-,j}^l, \dot{I}_{\text{S}^{2-},j}^l, \dot{I}_{\text{MDEAH}^+,j}^l$.
- Die K - J Gaskonzentrationen an der Phasengrenze: $y_{i,j}^l$.
Im Beispielprozess trifft dies auf die 4 Stoffmengenanteile zu: $y_{\text{H}_2\text{O},j}^l, y_{\text{H}_2\text{S},j}^l, y_{\text{CO}_2,j}^l, y_{\text{MDEA},j}^l$.
- Die K zur flüssigkeitsseitigen Stoffmengenanteile an der Phasengrenze: $x_{i,j}^l$.
Im Beispielprozess sind dies folgende 11 Stoffmengenanteile: $x_{\text{H}_2\text{O},j}^l, x_{\text{CO}_2,j}^l, x_{\text{H}_2\text{S},j}^l, x_{\text{MDEA},j}^l, x_{\text{H}^+,j}^l, x_{\text{OH}^-,j}^l, x_{\text{HCO}_3^-,j}^l, x_{\text{CO}_3^{2-},j}^l, x_{\text{HS}^-,j}^l, x_{\text{S}^{2-},j}^l, x_{\text{MDEAH}^+,j}^l$.
- Die Temperaturen der beiden Kernphasen und an der Phasengrenze (Anzahl: 3): T_j^g, T_j^l, T_j^l .
- Die über den gas- und den flüssigkeitsseitigen Film übertragenen Wärmeströme (Anzahl: 2): $\dot{Q}_j^g, \dot{Q}_j^l$.

Die Anzahl der Unbekannten dieses Gleichungssystems summiert sich auf $6K-3J+5$. Dies sind im Beispielsystem 50 Unbekannte.

Das Gleichungssystem, mit dem die Unbekannten ermittelt werden können, enthält für jedes Kolonnenquerschnittselement j die folgenden Gleichungen:

- In Analogie zum zuvor beschriebenen Stoffdurchgangsmodell sind für diejenigen K - J Komponenten, die in beiden Phasen vorhanden sind, die Phasengleichgewichtsbeziehungen auszuwerten. Im Stoffsystem der Alkanolamin-Wäsche trifft dies auf die 4 Komponenten H_2O , H_2S , CO_2 , MDEA zu. Die folgenden Gleichungen unterscheiden sich von denen des Stoffdurchgangsmodells dadurch, dass der Ort, an dem das Phasengleichgewicht auszuwerten ist, die Phasengrenze ist und insbesondere die dort vorliegenden Temperaturen und Zusammensetzungen zu nutzen sind. Für Wasser und MDEA gilt:

$$p_{0i,j}^s(T_j^l) \cdot \varphi_{0i,j}^g(T_j^l) \cdot x_{i,j}^l \gamma_{i,j}^0(\{x_{k,j}^l\}, T_j^l) \exp\left(\frac{1}{RT_j^l} \int_{p_{0i}^s}^p v_{0i,j}^l(T_j^l) dp\right) = y_{i,j}^l \varphi_{i,j}^g(\{y_{k,j}^l\}, T_j^l) \cdot p. \quad (\text{SÜ.1-2})$$

Das Henry-Gesetz für H_2S und CO_2 lautet:

$$m_{i,j}^l \gamma_{i,j}^\square(\{m_{k,j}^l\}, T_j^l) \cdot H_{i,\text{H}_2\text{O},j}^\square(T_j^l, p) = y_{i,j}^l \varphi_{i,j}^g(\{y_{k,j}^l\}, T_j^l) \cdot p. \quad (\text{SÜ.3-4})$$

- Daneben sind R Reaktionsgleichgewichte in der Kernflüssigkeit in jedem Bilanzelement aufzustellen. Dies sind die gleichen Gleichungen (4.57), (4.59)-(4.62) wie beim korrigierten Gleichgewicht, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Temperatur und die Zusammensetzung

der Kernflüssigkeit zu benutzen sind. Bei der Alkanolamin-Wäsche sind 5 Reaktionsgleichgewichte auszuwerten (SÜ.5-9).

- Es können K - R - R' linear unabhängige Atombilanzen für die Kernflüssigkeit aufgestellt werden. Die auszuwertenden Atombilanzen umfassen H, O, MDEA, S und CO_2 . Insgesamt sind dies 5 Gleichungen:

$$\sum_{i=1}^K (\dot{L}_{i,j+1} - \dot{L}_{i,j}) \cdot a_{k,i} + \sum_{i=1}^{K-J} \dot{I}_{i,j}^g a_{k,i} = 0. \quad (\text{SÜ.10-14})$$

- An Stelle der Reaktionsgleichgewichte treten für die R' Reaktionen, die aufgrund ihrer Hemmung nicht den Gleichgewichtszustand erreichen, Stoffbilanzen in der Kernflüssigkeit. Im Falle des hier betrachteten Beispielsprozesses ist eine derartige Bilanz allein für CO_2 aufzustellen:

$$\dot{L}_{\text{CO}_2,j+1} - \dot{L}_{\text{CO}_2,j} + \dot{I}_{\text{CO}_2,j}^1 + \left(-\bar{k}_{\text{CO}_2,j} x_{\text{CO}_2,j}^B x_{\text{MDEA},j}^B + \bar{k}_{\text{CO}_2,j} x_{\text{HCO}_3^-,j}^B x_{\text{MDEAH}^+,j}^B \right) \cdot c_j^{12} V_{R,j} = 0. \quad (\text{SÜ.15})$$

Hierbei kann der in die Kernphase eintretende Stoffstrom aus dem Flüssigkeitsfilm nicht quantifiziert werden, da er keine Variable dieser Modellebene ist. Stattdessen kann näherungsweise der mittlere Stoffstrom der unreaktierten Komponente im flüssigen Film eingesetzt werden.

- Die K - J Stoffstrombilanzen der unreaktiven Gasphase lauten:

$$\dot{G}_{i,j-1} - \dot{G}_{i,j} - \dot{I}_{i,j}^g = 0 \quad (\text{SÜ.16-19})$$

Ihre Anzahl beträgt beim Beispielsprozess 4.

- Der Zusammenhang zwischen den gaseitigen Stoffströmen und den Konzentrationsgefällen zwischen dem Kern der Gasphase und den Gasstoffmengenanteilen an der Phasengrenzfläche lautet für die K - J (hier: 4) an der Stoffübertragung beteiligten Komponenten wie folgt:

$$\dot{I}_{i,j}^g = \beta_{i,j}^g A_j c_j^g (y_{i,j}^B - y_{i,j}^I). \quad (\text{SÜ.20-23})$$

- An der Flüssigkeitsseite der Phasengrenzfläche stellen sich die R Gleichgewichte der augenblicklichen Reaktionen ein. Dies sind bei der MDEA-Wäsche 5 Gleichungen. Die Gleichungen (4.57), (4.59)-(4.62) sind für die Zusammensetzung an der Phasengrenze und die sich dort einstellende Temperatur zu berechnen (SÜ.24-28)
- Daneben gilt die Atomerhaltung direkt an der Phasengrenze für die K - R - R' (hier: 5) Atomgruppen (s. auch Bild 2.7). Hierbei gilt:

$$\sum_{i=1}^{K-J} \dot{I}_{i,j}^g a_{k,i} - \sum_{i=1}^K \dot{I}_{i,j}^l a_{k,i} = 0. \quad (\text{SÜ.29-32})$$

Diese Gleichung wird für die Atomgruppen bzw. Atome CO₂, H₂S, MDEA und O aufgestellt. Für die H-Atom Bilanz hingegen, wird stattdessen die dynamische Elektroneutralitätsgleichung, die von den Atomgruppenerhaltungsgleichungen insgesamt linear abhängig ist, angesetzt:

$$\sum_{i=1}^K \dot{I}_{i,j}^l z_i = 0. \quad (\text{SÜ.33})$$

Diese Vorgehensweise hat in erster Linie numerische Vorteile bei der Lösung des Gleichungssystems.

- Anstelle der Reaktionsgleichgewichte der schnellen Reaktionen müssen für die Stoffe, die allein an den R' gehemmten Reaktionen teilnehmen, Bilanzen zur Ermittlung der Stoffmengenanteile an der Phasengrenze aufgestellt werden. Hierzu werden mit Hilfe des Beschleunigungsfaktors eine Beziehung zwischen dem gaseitigen Stoffstrom und dem Konzentrationsgefälle über den Flüssigkeitsfilm hergestellt. Im Falle des Beispielsystems trifft dies nur auf eine Komponente CO₂ zu. Es gilt:

$$\dot{I}_{\text{CO}_2,j}^g - \beta_{\text{CO}_2,j}^l E_{\text{R CO}_2} A_j c_j^l \cdot (x_{\text{CO}_2,j}^l - x_{\text{CO}_2,j}^B) = 0. \quad (\text{SÜ.34})$$

- An der Phasengrenze gilt die Schließbedingung an der Flüssigkeitsseite:

$$1 - \sum_{i=1}^K x_{i,j}^l = 0 \quad (\text{SÜ.35})$$

Diese ist im Gegensatz zu den Kernphasen nicht automatisch erfüllt, da die Zusammensetzung der Flüssigkeitsseite der Phasengrenze nicht direkt aus den Stoffströmen an diesem Ort berechenbar ist.

- In Analogie hierzu ist es auch sinnvoll, neben der dynamischen Elektroneutralität auch die statische Elektroneutralitätsbeziehung zu benutzen, die von einer ungeladenen Phasengrenze ausgeht. Die Gleichung lautet:

$$\sum_{i=1}^K x_{i,j}^l z_i = 0. \quad (\text{SÜ.36})$$

- Analog zu Eden [190] werden K-2 Stofftransportgleichungen am Flüssigkeitsfilm angesetzt. Im hier benutzten Beispielsystem sind dies 9 Gleichungen.

Es wäre auch möglich, einige der Stofftransportgleichungen auch durch Stofftransportbilanzen mit Beschleunigungsfaktoren für H₂S und MDEA auszudrücken. Wie in Abschnitt 4.2.4.3 ausgeführt wurde und insbesondere in Gleichung (4.227) ersichtlich ist, kann für Gleichgewichtsreaktionen eine Stofftransportgleichung mit Beschleunigungsfaktor an Stelle der Stofftransportgleichung einer bestimmten Spezies stehen. Der Beschleunigungsfaktor für den H₂S-Transport kann aus Gleichung (4.226) und der für MDEA aus Gleichung (4.227) entnommen werden. Da jedoch Informationen über alle Komponentenkonzentrationen an der flüssigkeitsseitigen Phasengrenze und der Kernflüssigkeit vorliegen, wird auf diese Option verzichtet.

Es gilt somit für die K-2 oder 9 Komponenten (MDEA, H₂S, HS⁻, S²⁻, CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻, H⁺ und OH⁻) die Gleichung:

$$\dot{I}_{ij}^l = \beta_{ij}^l A_j c_j^l \cdot (x_{ij}^l - x_{ij}^B). \quad (\text{SÜ.37-45})$$

- Die jeweils zwischen der Phasengrenze und den beiden Kernphasen übertragenen Wärmeströme werden mit den Gleichungen

$$\dot{Q}_j^g = \alpha_j^g A_j (T_j^g - T_j^l) \quad \text{und} \quad (\text{SÜ.46})$$

$$\dot{Q}_j^l = \alpha_j^l A_j (T_j^l - T_j^g) \quad (\text{SD.47})$$

berechnet.

- Die Energiebilanz in der Gasphase lautet:

$$\sum_{i=1}^{K-J+Inerte} \dot{G}_{i,j-1} h_{i,j-1}^g - \sum_{i=1}^{K-J+Inerte} \dot{G}_{i,j} h_{i,j}^g - \sum_{i=1}^{K-J} \dot{I}_{i,j}^g h_{i,j}^{g,l} - \dot{Q}_j^g = 0. \quad (\text{SÜ.48})$$

- Die Energiebilanz in der flüssigen Phase lautet:

$$\sum_{i=1}^K \dot{L}_{i,j+1} h_{i,j+1}^l - \sum_{i=1}^K \dot{L}_{i,j} h_{i,j}^l + \sum_{i=1}^K \dot{I}_{i,j}^l h_{i,j}^{l,l} + \dot{Q}_j^l = 0. \quad (\text{SÜ.49})$$

- Schließlich ist noch die Energiebilanz um die Phasengrenze auszuwerten:

$$\sum_{i=1}^{K-J} \dot{I}_{i,j}^g h_{i,j}^{g,l} + \dot{Q}_j^g - \sum_{i=1}^K \dot{I}_{i,j}^l h_{i,j}^{l,l} - \dot{Q}_j^l = 0. \quad (\text{SÜ.50})$$

Insgesamt stehen pro Kolonnenelement $6K-3J+5$ bzw. für die MDEA-Wäsche 50 Gleichungen zur Verfügung, die eine eindeutige Lösung des Gleichungssystems ermöglichen. Wie bei den zuvor beschriebenen Gleichungssystemen der einfacheren Modellebenen sind auch beim Gleichungssystem für das Stoffübergangsmodell zahlreiche weitere Gleichungen wie die Ermittlung der Stoffmengenanteile der Kernphasen und diverse Korrelationen, die in den vorangegangenen Kapiteln oder im Anhang vorgestellt wurden, einzubeziehen.

4.3.4 Numerisch-algorithmische Realisation des korrigierten Gleichgewichts-, Stoffdurchgangs- und Stoffübergangsmodells

Die zuvor vorgestellten Modelle werden als nichtlineare algebraische Gleichungssysteme formuliert. Diese können in Vektorschreibweise wie folgt formuliert werden:

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) = 0 \quad (4.260)$$

mit $\mathbf{F}$ und $\mathbf{x}$ der Dimension n . $\mathbf{F}$ enthält das Gleichungssystem, das derart zu formulieren ist, dass die rechte Seite der Gleichungen jeweils null ergibt. Der Vektor $\mathbf{x}$, der dieses Gleichungssystem erfüllt, ist der Lösungsvektor. Zur Lösung werden die Algorithmen DNEQNF und DNEQNJ der IMSL-Bibliothek [191] benutzt. Diese arbeiten nach einem Levenberg-Marquardt-Algorithmus, der sich eines gewichteten Mittels aus der Sattelpunktmethode und dem Newton'schen Verfahren bedient. Hierbei wird die gute Konvergenzsicherheit der Sattelpunktmethode genutzt, deren Nachteil jedoch eine langsame Konvergenz ist, und die Konvergenzgeschwindigkeit des Newton-Verfahrens, das jedoch recht gute Startwerte benötigt [192], [193]. Die Jacobi-Matrix ($\mathbf{J}$) des Newton-Verfahrens, welche die partiellen Ableitungen der Funktionswerte $\mathbf{F}$ nach den Variablen $\mathbf{x}$ an einer bestimmten Stelle der aktuellen Schätzung dieses Variablenvektors enthält:

$$(\mathbf{J}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial x_1} & \frac{\partial F_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial x_k} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial F_2}{\partial x_1} & \frac{\partial F_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_2}{\partial x_k} & \dots & \frac{\partial F_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial F_k}{\partial x_1} & \frac{\partial F_k}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_k}{\partial x_k} & \dots & \frac{\partial F_k}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial F_n}{\partial x_1} & \frac{\partial F_n}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_n}{\partial x_k} & \dots & \frac{\partial F_n}{\partial x_n} \end{pmatrix}, \quad (4.261)$$

ist für Systeme mit einer Vielzahl von Gleichungen sehr aufwändig zu lösen, da die Zahl der Elemente der Jacobi-Matrix quadratisch mit der Zahl der Gleichungen anwächst. Die Ableitungen

werden numerisch gebildet, was mit n^2+1 Aufrufen des Gleichungssystems verbunden ist, wenn die Ableitungen über Vorwärtsdifferenzen berechnet werden. Daher ist im verwendeten Gleichungslöser das Broyden-Verfahren [194] implementiert, das mit Hilfe einer Sekantenmethode die Jacobi-Matrix durch eine Näherungsmatrix ersetzt. Dies erhöht zwar die Anzahl an Iterationsschritten bis zur Konvergenz, spart jedoch insgesamt Rechenzeit ein, da die Zahl der Operationen pro Iterationsschritt deutlich vermindert werden. Wenn das Broyden-Verfahren keinen Fortschritt ergibt, wird die Jacobi-Matrix erneut ausgewertet.

Die Lösungsmethode DNEQNJ, bei der die Berechnung der Jacobi-Matrix vom Benutzer bereitgestellt wird, wird gegenüber DNEQNF, bei der die Jacobimatrix automatisch berechnet wird, vorgezogen. Letztere Methode wurde beim Stoffdurchgangs- und Stoffübergangsmodell im Wesentlichen nur zur Überprüfung der eigenen Berechnung der Jacobi-Matrix unter der Nutzung von DNEQNJ herangezogen. In der eigenen Programmroutine zur Berechnung der Jacobi-Matrix werden deren Elemente zwar genau wie unter Benutzung von DNEQNF numerisch mit Vorwärtsdifferenzen gelöst. Jedoch wird im eigenen Unterprogramm die blocktridiagonale Struktur der Jacobimatrix ausgenutzt, um Elemente außerhalb der Blöcke um die Hauptdiagonale direkt auf null zu setzen. Die Gleichungssysteme des Stoffdurchgangs- und des Stoffübergangsmodells sind streng blocktridiagonal aufgebaut, da die Bilanzelemente j eines beliebigen Bilanzabschnittes nur von dem darüber liegenden Abschnitt $j+1$ und dem darunter liegenden $j-1$ beeinflusst werden. Dies kann wie folgt veranschaulicht werden:

$$(\mathbf{J}) = \begin{pmatrix} \blacksquare & \blacksquare & \square & \square & \dots & \square \\ \blacksquare & \blacksquare & \blacksquare & \square & \dots & \square \\ \square & \blacksquare & \blacksquare & \blacksquare & \ddots & \vdots \\ \square & \square & \blacksquare & \blacksquare & \ddots & \square \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \blacksquare \\ \square & \square & \dots & \square & \blacksquare & \blacksquare \end{pmatrix}, \quad (4.262)$$

in der alle Kästchen Untermatrizen symbolisieren, welche die Anzahl der Variablen (bzw. Gleichungen) pro Bilanzelement zum Quadrat an Elementen enthalten. Alle Elemente der unausgefüllten Kästchen werden à priori auf null gesetzt und nur die Elemente der ausgefüllten über das Gleichungssystem berechnet. Der Vorteil dieser Vorgehensweise wirkt sich um so stärker auf die Rechenzeiterparnis aus, in je mehr Bilanzelemente die Kolonne aufgeteilt ist.

Beim korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell wird das Gleichungssystem derart aufgestellt, dass das Gleichgewichtssystem und dessen Variablen an den vorderen Positionen von $\mathbf{F}$ und $\mathbf{x}$ sitzen, während das Nichtgleichgewichtssystem und dessen Variablen sich an den hinteren Positionen befinden. Die bei diesem Gleichungssystem entstehende Jacobi-Matrix ist partiell blocktridiagonal, enthält jedoch aufgrund der Verknüpfung von Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtssystem weitere schwach besetzte Bereiche. Insgesamt ist auch die Untermatrix des korrigierten

Gleichgewichtssystems schwach besetzt, was zu einer schnelleren Berechnung genutzt werden könnte. Hiervon wurde jedoch beim korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell, das ohnehin deutlich weniger Gleichungen umfasst als das Stoffübergangsmodell, bisher abgesehen.

Um Speicherbedarf und Rechenzeit einzusparen, ist es günstig, die unbekannten Variablen innerhalb des Lösungsalgorithmus zu vermindern. Einerseits werden hierzu, soweit eine Berechnung ohne numerische Hilfsmittel möglich ist, Variablen direkt außerhalb des Solvers bestimmt. Eine Auskopplung der Phasengleichgewichtsberechnung andererseits ist ebenfalls sinnvoll, wenn die Stoffmengenanteile der Flüssigkeitsseite weiterhin als unbekannte Variablen innerhalb des Kolonnengleichungssystems berechnet werden. Da die von allen Stoffmengenanteilen der Gasphase abhängigen Fugazitätskoeffizienten des Gasgemischs im Zustandsbereich des Beispielsystems nicht stark von eins abweichen, konvergiert bei entsprechender Wahl der Startwerte das innere Gleichungssystem zur Phasengleichgewichtsberechnung sehr schnell. So gelingt es beim Stoffdurchgangs- und korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell, die Zahl der Variablen pro Gleichgewichtsstufe auf die Temperaturen (T_j^g und T_j^l) und die austretenden Stoffströme der einzelnen Spezies aus beiden Phasen ($\dot{G}_{i,j}$ und $\dot{L}_{i,j}$) zu reduzieren. Beim korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell kommt noch die Konzentration von CO_2 an der flüssigkeitsseitigen Phasengrenzfläche hinzu. Das Stoffdurchgangsmodell enthält als Unbekannte des Kolonnengleichungssystems die Temperaturen beider Phasen (T_j^g und T_j^l) und die an der Phasengrenze (T_j^l), die speziierten Stoffströme beider Phasen ($\dot{G}_{i,j}$ und $\dot{L}_{i,j}$) sowie die Stoffmengenanteile aller Komponenten an der flüssigkeitsseitigen Phasengrenzfläche ($x_{i,j}^l$) mit Ausnahme des Lösungsmittels (Wasser).

4.3.5 Das hochaufgelöste Modell mit differentieller Modellierung

Dieses Modell baut weit gehend auf dem Stoffübergangsmodell auf. Auf der Gasseite und der Kernflüssigkeitsseite eines Kolonnenbilanzelementes treten die gleichen unbekannten Variablen und nahezu die gleichen Gleichungen auf, um diese Unbekannten zu berechnen. Allein die Bilanz der R' Komponenten, die allein an gehemmten Reaktionen teilnehmen, ist im Kern der Flüssigkeit modifiziert, da in der hochaufgelösten Modellebene der Stoffstrom dieser Komponenten zur Verfügung steht, der aus der Stofftransportzone auf die Kernphase übergeht. Im Beispielsystem trifft dies allein auf Kohlendioxid zu. Die an Stelle von (SÜ.15) auf Seite 123 tretende Bilanz lautet:

$$\dot{L}_{\text{CO}_2,j+1} - \dot{L}_{\text{CO}_2,j} + \dot{I}_{\text{CO}_2,j}^{\text{LB}} + \left(\bar{k}_{\text{CO}_2,j} x_{\text{CO}_2,j}^{\text{B}} x_{\text{MDEA},j}^{\text{B}} + \bar{k}_{\text{CO}_2,j} x_{\text{HCO}_3,j}^{\text{B}} x_{\text{MDEAH}^+,j}^{\text{B}} \right) \cdot c_j^{12} V_{\text{R},j} = 0. \quad (4.263)$$

Sie enthält mit $\dot{I}_{\text{CO}_2,j}^{\text{LB}}$ den CO_2 -Strom, der aus dem Flüssigkeitsfilm in die Kernflüssigkeit tritt, also eine Größe, die bei den gröberen Modellebenen nicht zur Verfügung stand.

Die Verknüpfung der Gleichungen des Flüssigkeitsfilms mit denen des umgebenden Kolonnenbilanzelementes erfolgte zunächst in der Art, dass die Differentialgleichungen im Film zu Differenzgleichungen auf einem nicht äquidistanten Gitter umgewandelt wurden. Dabei wurde zur Verminderung der Anzahl an Stützstellen eine Variablentransformation, die von Versteeg [195] vorgeschlagen wurde, einbezogen. Damit bestand das gesamte Gleichungssystem aus algebraischen Gleichungen, die in den bereits für die zuvor beschriebenen Modellebenen benutzten Levenberg-Marquardt-Gleichungslöser der IMSL-Bibliothek [191] einbezogen wurden. Da bei einer hinreichend genauen Diskretisierung des Films nur Gleichungssysteme mit einem Kolonnenhöhenelement zuverlässig konvergierten, wurde eine alternative Möglichkeit zur Berechnung des mathematischen Problems herangezogen.

Eine bessere Alternative in Hinblick auf die Konvergenzsicherheit und den benötigten Speicherplatz ist eine abgetrennte Berechnung des Filmproblems, wobei eine geeignete Kopplung der Teilprobleme Kolonne und Flüssigkeitsfilme notwendig ist. Über die Lösung des differenziellen und algebraischen Gleichungssystems (DAE) im Flüssigkeitsfilm stehen die Konzentrationsverläufe aller Spezies zur Verfügung, so dass eine Berechnung der Beschleunigungsfaktoren anhand Gleichung (4.214) erfolgen kann. Bei Verwendung des hochaufgelösten Modells wird, wie bereits im Abschnitt 4.2.4.4 ausgeführt wurde, berücksichtigt, dass aufgrund der unterschiedlichen Temperaturen am kernseitigen Rand des Stofftransportfilms und in der Kernphase sich auch die Zusammensetzungen des kernseitigen Randes von der im Flüssigkeitskern unterscheidet. Hierzu müssen die in die Berechnungsgleichung für den Beschleunigungsfaktor eingehenden Stoffmengenanteile in der Kernflüssigkeit ermittelt werden, die sich aufgrund der im Allgemeinen unterschiedlichen Temperatur an der Phasengrenze und in der Kernflüssigkeit von den Konzentrationen am kernseitigen Filmrand unterscheiden. Einzig die Anteile in der Kernphase von denjenigen Spezies, welche allein an gehemmten Reaktionen teilnehmen (hier allein CO_2), stimmen mit denen am kernseitigen Rand der Stofftransportwiderstandszone überein. Die Konzentrationen der anderen Spezies wird durch Auswertung des Massenwirkungsgesetzes für alle augenblicklichen Reaktionen berechnet unter der Berücksichtigung, dass die Zusammensetzung in Bezug auf die Atome nicht verändert wird. Anschaulich kommt dies der Berechnung eines Reaktionsgleichgewichtes gleich, bei dem eine Gleichgewichtsbedingung durch eine festgelegte Konzentration ersetzt ist. Darüber hinaus wird mit Hilfe der Ableitung der CO_2 -Konzentration an der Kernseite des Films über Gleichung (4.107) der aus dem Film in die Kernphase eintretende CO_2 -Strom berechnet, der zur Auswertung der Bilanz (4.263) benötigt wird. Neben den Auswirkungen der Filmberechnungen auf das umgebende Kolonnenproblem wirken sich umgekehrt auch die Gegebenheiten an der Phasengrenze und in der Kernflüssigkeit innerhalb des Kolonnenproblems auf die Berechnung der Filmprobleme aus. Der Grund hierfür ist, dass aus den Gegebenheiten an der Phasengrenze und in der Kernflüssigkeit die mathematischen Randbedingungen des Film-DAE gebildet werden.

Innerhalb des Filmproblems liegen an jedem Ort die Stoffmengenanteile aller Spezies als Unbekannte vor. Diese werden durch die Lösung der Differenzialgleichung (4.233) unter Einhaltung der algebraischen Gleichung für den Atomtransport (4.251) und die Reaktionsgleichgewichte der augenblicklichen Reaktionen (4.236) berechnet. Als Lösungsalgorithmus wird COLDAE von Ascher und Spiteri [196] benutzt, das mit dem Verfahren der orthogonalen Kollokation mit Splines arbeitet. Dieser Solver ist in der elektronischen Bibliothek „netlib“ [197] enthalten. Es handelt sich um eine Erweiterung des Programms COLNEW/ COLSYS [198, 199, 200], das für Randwertprobleme reiner Differenzialgleichungssysteme ohne algebraische Gleichungen konzipiert worden ist. Auch bei Verwendung von COLDAE ist es sinnvoll, die anfänglichen Stützstellen nach [195] zu berechnen, um eine schnellere und zuverlässigere Konvergenz zu erreichen. Als phasengrenzseitige Randbedingung der Differenzialgleichung wird der Stoffmengenanteil von Kohlendioxid an der Phasengrenze (4.237) benutzt.

Auf der Kernseite des Films kann eine von zwei alternativen Randbedingungen ausgewählt werden:

1. Die erste Ableitung des Stoffmengenanteils von CO_2 am kernseitigen Filmrand wird mit Hilfe einer Stoffbilanz um die Kernflüssigkeit berechnet (4.239).
2. Der Stoffmengenanteil von CO_2 im Flüssigkeitskern wird auch für den kernseitigen Filmrand vorgegeben (4.240).

Die Eingliederung des Filmproblems in das Kolonnenproblem erfolgt derart, dass als Startwert zunächst die Lösung des Kolonnenproblems unter Nutzung korrelierter Beschleunigungsfaktoren (Stoffübergangsmodell) vorliegt. Basierend auf dieser Lösung werden die soeben vorgestellten Randbedingungen für die CO_2 -Bilanz des Filmproblems (4.233) aufgestellt. Daneben werden die über den Gasfilm übertragenen Stoffmengenströme benutzt, um die Atombilanzen (4.251) auszuwerten. Durch die Benutzung eines nicht-äquidistanten Startgitters und die Möglichkeit, ggf. modifizierte frühere Ergebnisse des Filmproblems einzubeziehen, wurde die Konvergenzsicherheit und -geschwindigkeit verbessert. Nach diesem Verfahren werden die Filmprobleme in allen über die Kolonnenhöhe verteilten Bilanzgebieten gelöst. Mit diesen Lösungen liegen neue, mit dem Filmproblem konforme Werte für die Beschleunigungsfaktoren sowie im Falle der Randbedingung 1 des Stoffmengenanteils von CO_2 im Kern der Flüssigkeit vor. Im Falle der Randbedingung 2 wird die erste Ableitung des Stoffmengenanteils von CO_2 dazu genutzt, einen neuen Stoffstrom von CO_2 in die CO_2 -Bilanz der Kernflüssigkeit einzubeziehen. Die Übertragung der Ergebnisse der Filmberechnung in das Kolonnenproblem erfolgt über eine abwechselnde Iteration, wobei zur Übertragung auf das Kolonnenproblem ein Dämpfungs- bzw. Relaxationsfaktor benutzt wird.

5 Modellvalidierung und Analyse von MDEA-Wäschen

In diesem Kapitel wird anhand von Berechnungsergebnissen auf der Basis der zuvor vorgestellten Modellebenen zunächst gezeigt, dass die algorithmische Umsetzung als FORTRAN-Programm in der Lage ist, Grenzfälle und Teilprobleme mit theoretisch zu erwartenden Ergebnissen korrekt wiederzugeben. Der Einfluss verschiedener mit Unsicherheiten behafteter Parameter und Korrelationen wird in einer Sensitivitätsanalyse untersucht. Darüber hinaus werden die Berechnungsergebnisse mit den Daten realer Absorber, die wässrige MDEA-Lösungen als Waschmittel enthalten, verglichen. Schließlich werden einige Folgerungen für eine verbesserte Dimensionierung und Konzeption von Alkanolamin-Absorbern vorgestellt.

5.1 Berechnung eines Gasbefeuchters

Zur Validierung des Computerprogramms zur Berechnung von MDEA-Wäschen wurde der Grenzfall der Gasbefeuchtung in einer idealen Stufe angenähert. Eine derartige Gasbefeuchtung liegt beispielsweise in einem Nasskühlturm oder einer Quenche vor. Dabei wurde das im Programm enthaltene komplette Gleichungssystem des Stoffübergangs-, des Stoffdurchgangs- und des korrigierten Gleichgewichtsstufenmodells mit sämtlichen bei der MDEA-Wäsche auftretenden Gaskomponenten und Ionen gelöst. Das zur Prüfung herangezogene Stoffsystem besteht im Wesentlichen aus Methan und Wasser. Andere Komponenten sind innerhalb der Simulation zur Berechnung der Gasbefeuchtung noch in winzigen Spuren enthalten, da bei vollständiger Eliminierung dieser Komponenten aufgrund Singularitäten in der Jacobimatrix des nichtlinearen Gleichungslösers keine Konvergenz bei der Computerberechnung erreicht werden kann. Die Stoffmengen dieser Spurenkomponenten sind jedoch derart gering, dass sie keinerlei Auswirkungen auf das Simulationsergebnis haben. Die Analogie zu einer Gleichgewichtsstufenmodellierung wurde erreicht, indem die Austauschfläche der Kolonne stark erhöht wurde. Aufgrund der dadurch extrem beschleunigten Ausgleichsprozesse, stehen die Ströme, welche ein Bilanzelement verlassen, de facto zueinander im Gleichgewicht. Die Verweilzeit wirkt sich auf dieses Problem nicht aus, da das Stoffsystem keine kinetisch gehemmten chemischen Reaktionen enthält.

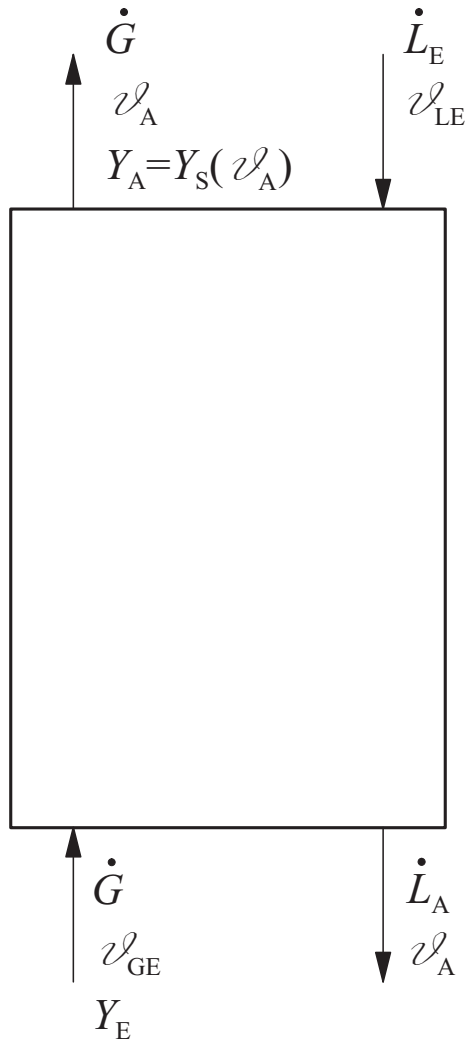


Bild 5.1: Skizze eines Gasbefeuchters

Für das vergleichbare Stoffsystem Wasser + Luft, das ebenso wie Wasser + Methan ein Gas-Dampf-Gemisch ist, hat sich ein auf spezifischen Größen basierendes Formelgerüst etabliert. Um die im Bereich der Chemietechnik bevorzugten und auch in den Eingabefeldern des Simulators benutzen stoffmengenbasierten Größen zu verwenden, ist in Anhang E die stoffmengenbasierte Energiebilanz für einen einstufigen Befeuchtungsprozess hergeleitet (vgl. Bild 5.1). Sie lautet bei gleicher Austrittstemperatur des Flüssigkeits- und des Gasstroms bei nicht auftretender Absorption des Gases in der Flüssigkeit:

$$\begin{aligned}
 0 = & c_{pG}^g \vartheta_A + Y_S(\vartheta_A) \cdot (\Delta h_{\text{VH}_2\text{O}} + c_{p\text{H}_2\text{O}}^g \vartheta_A) - c_{pG}^g \vartheta_{GE} - Y_E \cdot (\Delta h_{\text{VH}_2\text{O}} + c_{p\text{H}_2\text{O}}^g \vartheta_{GE}) \\
 & - (Y_S(\vartheta_A) - Y_E) c_{p\text{H}_2\text{O}}^l \vartheta_A - \frac{\dot{L}_E}{\dot{G}} c_{p\text{H}_2\text{O}}^l (\vartheta_{LE} - \vartheta_A).
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

Der letzte Term ist dann vernachlässigbar, wenn der Flüssigkeitsstrom sehr viel geringer ist als der Gasstrom (niedriges L/G -Verhältnis) oder die Eintrittstemperatur des Flüssigkeitsstroms der

Austrittstemperatur entspricht. Fällt der letzte Term weg, so ist die Austrittstemperatur ϑ_A gerade die Kühlgrenztemperatur ϑ_K . Aus (5.1) ergibt sich damit:

$$c_{pG}^g \vartheta_K + Y_S(\vartheta_K) \cdot (\Delta h_{\text{VH}_2\text{O}} + c_{p\text{H}_2\text{O}}^l \vartheta_K) = c_{pG}^g \vartheta_E + Y_E \cdot (\Delta h_{\text{VH}_2\text{O}} + c_{p\text{H}_2\text{O}}^l \vartheta_E) + (Y_S(\vartheta_K) - Y_E) c_{p\text{H}_2\text{O}}^l \vartheta_K. \quad (5.2)$$

Bei den Validierungsrechnungen wurden geringe L/G -Verhältnisse eingestellt und so die Kühlgrenze angenähert. Der Fall, bei dem das Wasser etwa bei Kühlgrenztemperatur zugeführt wurde, liegt bei einzelnen Simulationsläufen ebenfalls vor. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Die ersten sechs Zeilen enthalten die Eintrittsspezifikationen und die letzten drei Zeilen die Ergebnisse der Gleichungen (5.1) und (5.2) sowie der Simulation. Diese Tabelle zeigt, dass das Simulationsprogramm in der Lage ist, den Grenzfall des idealen Befeuchters gut wiederzugeben. Dass es Abweichungen zur Austrittstemperatur nach Gleichung (5.1) gibt, liegt an dem ungenaueren Stoffmodell mit konstanten Wärmekapazitäten, welches bei den Handrechnungen verwendet wird. Da der letzte Summand in (5.1) sehr klein ist, wird auch Gleichung (5.2) annähernd erfüllt und die Kühlgrenze nahezu erreicht.

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Gleichgewichtsbefeuchterstufenberechnungen bei $p = 101,5 \text{ kPa}$

Parametersatz	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8
$\dot{L}/(\text{mol/s})$	1,032	1,032	1,032	1,032	1,032	1,032	1,032	1,032
$\dot{G}/(\text{mol/s})$	40,644	40,644	40,644	40,644	40,644	40,644	40,644	40,644
T_{LE}/K	302,00	363,00	323,00	323,00	373,00	373,00	303,00	295,55
T_{GE}/K	309,00	309,00	309,00	309,00	309,00	298,00	298,00	298,00
Y_E	$1,23 \cdot 10^{-10}$	$1,23 \cdot 10^{-10}$	$1,23 \cdot 10^{-10}$	0,0488	0,0488	0,0254	0,0254	0,0254
φ	≈ 0	≈ 0	≈ 0	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
T_K/K (5.2)	287,79	287,79	287,79	305,88	305,88	295,53	295,53	295,53
T_A/K (5.1)	288,13	289,36	288,59	306,07	306,62	296,81	295,66	295,53
T_A/K (Simulation)	288,14	289,46	288,60	305,96	306,50	296,69	295,55	295,42

Daneben wurden auch Berechnungen von idealen Gegenstromkühltürmen mit mehreren Gleichgewichtsstufen mit dem Stoffsystem Wasser + Luft durchgeführt. Hierbei wurden die Gleichgewichtsstufen als Grenzfall eines Stoffübergangselementes mit sehr großer Phasengrenze eingestellt. Diese Dimensionierung der Phasengrenze führt dazu, dass der Stoff- und Wärmeübertragungswiderstand, der von der Grenzfläche abhängt praktisch verschwindet. Das Simulationsergebnis eines Kühlturmes mit 48 Gleichgewichtsstufen ist in Bild 5.2 dargestellt. Die eintretende Luft besaß eine relative Feuchte von 0,5 und das L/G -Verhältnis betrug 1,159 (stoffmengenbezogen auf trockene Luft). Dieser Wert liegt im typischen (massenbezogenen) L/G -Bereich bei Kühltürmen von 0,75 bis 1,5 (vgl. Perry et al. [154]). Es ist zu erkennen, dass die Temperaturen konform zur idealen Gleichgewichtsstufe in den beiden Kernphasen und der

Phasengrenze übereinstimmen. Der Temperatursprung am Gaseintritt ist auf die Abkühlung aufgrund der starken Verdunstung des Wassers in die am Eintritt noch ungesättigte Luft zurückzuführen. In allen anderen Stufen des Kühlturms tritt bereits gesättigte Luft ein, und Verdunstung findet allein aufgrund der Änderung des Temperaturniveaus statt. Die Kühlgrenztemperatur in der ersten Stufe beträgt 9,59 °C. Dieser Wert wird nicht erreicht, da das L/G -Verhältnis so groß ist, dass der letzte Term in (5.1) nicht vernachlässigbar ist.

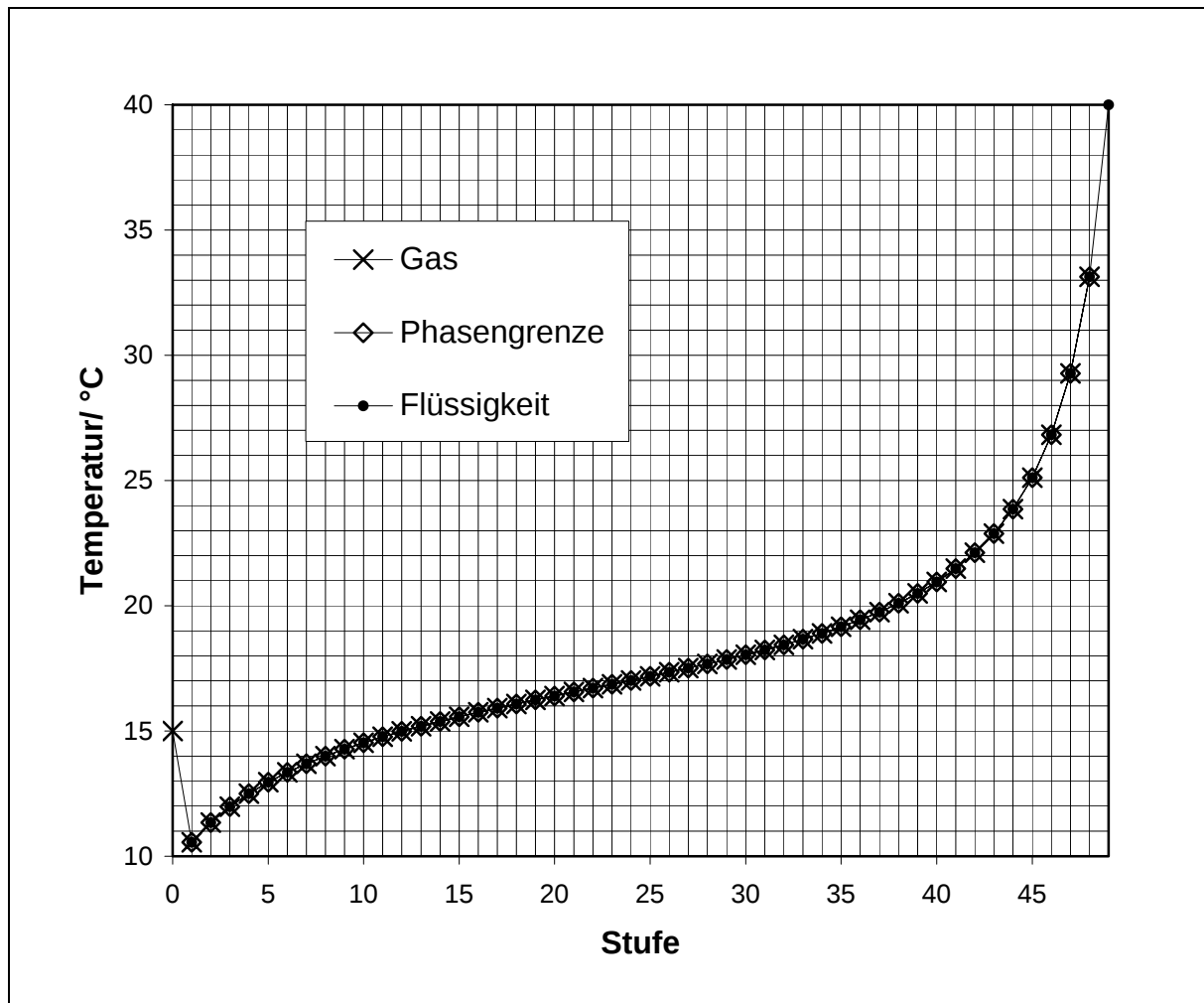


Bild 5.2: Temperaturprofile in einem 48-stufigen Gleichgewichtsgegenstromkühlturm

Die hier vorgestellten Simulationen für verschiedene Gasbefeuchter zeigen insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Grenzfällen und weisen damit die Funktionsfähigkeit des Algorithmus nach.

5.2 Berechnung verschiedener Lastfälle von MDEA-Wäschern und Variationsrechnung

Zur Modellierung von MDEA-Wäschern liegen in dem in dieser Arbeit entwickelten Simulationsprogramm unterschiedliche alternative Korrelationen vor, die zur Berechnung von Stoff-, Transport- und Apparategrößen herangezogen werden können. Die im Folgenden miteinander verglichenen Berechnungsergebnisse unterschiedlicher Modellebenen wurden jeweils unter Verwendung der gleichen Korrelationen erzeugt. Aufgrund der teilweise sehr stark voneinander abweichenden Werte korrelierter Größen, führt ein Austausch einiger dieser Korrelationen hinsichtlich der Kolonnenberechnung zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen. Die Effekte bei der Variation der Korrelationen unterschiedlicher Größen bezüglich der Absorptionswirkung auf H_2S und CO_2 sind teilweise gegenläufig, so dass es kaum möglich ist, den der Wahrheit am nächsten liegenden Satz an Parametern und Korrelationen zu identifizieren. Eine Trennung der Variationsrechnung und der Beurteilung der Vorhersagegenauigkeit der verschiedenen Modelle bei der Einbeziehung einzelner Korrelationen ist folglich nicht realisierbar.

5.2.1 Datensätze für die Simulation

Zwar wurden, wie im Kapitel 3.3.3 auszugsweise dargestellt, eine große Menge an Daten über MDEA-Absorber in Forschung und Technik veröffentlicht, jedoch sind die meisten Prozessdatensätze nicht für die Simulation geeignet. Dies liegt zumeist daran, dass sie unvollständig sind und die fehlenden Größen nur schwer oder überhaupt nicht abgeschätzt werden können. Einige wenige Datensätze erfüllen jedoch die Anforderungen auf Vollständigkeit. Diese werden im Folgenden kurz dargestellt. Weitere Einzelheiten sind im Anhang F zusammengestellt.

1. Datensatz von Daviet et al. [82] (Dome North Caroline Plant):

Ein industrieller Absorber des Dome North Caroline Plant wird in dieser Literaturquelle beschrieben. Hierbei wurden nach der Umstellung von einer DEA-haltigen Waschlösung auf MDEA fünf verschiedene Lastfälle eingestellt. Das eingesetzte Rohgas von etwa 450 mol/s enthält Stoffmengenanteile von ca. 0,035 an CO_2 und ca. 55 ppm an H_2S . Die Werte schwanken leicht zwischen den verschiedenen Betriebspunkten. Der Flüssigkeitsdurchsatz wird von 179,33 bis 314,82 mol/s variiert. Der Ventilbodenabsorber besitzt 21 Böden und wird bei 5,516 MPa betrieben. Die Temperaturen beider eintretender Ströme sowie die Konzentrationen der austretenden Ströme (bei H_2S teilweise nur eine Abschätzung) werden ebenfalls angegeben. Weitere Angaben sind in Anhang F zu finden.

2. Datensatz von Schubert [201] (Laborkolonnen):

Schubert veröffentlichte Absorptionsexperimente, die er in einer Gegenstrom-

Füllkörperkolonne im Labormaßstab mit einem Durchmesser von 5,1 cm durchführte. Diese Kolonne war mit 6,35 mm-Intalox-Sätteln aus Keramik bis zu einer Höhe von 169 mm gefüllt. Die Konzentration der eingesetzten wässrigen MDEA-Lösung betrug bei allen Versuchen 2,05 mol/l. Die molaren Rohgaskonzentrationen in seinen Versuchen betrugen bei CO₂ bis zu 45% und bei H₂S bis zu 5,5%. Als Trägergas wurde Stickstoff eingesetzt. Bevor das Gas in den Absorber geführt wird passiert es einen Befeuchter. Der Druck wurde zwischen ca. 3 und ca. 7,5 bar variiert. Detailliertere Angaben sind in Anhang F aufgeführt.

3. Datensatz des Instituts für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA) in Duisburg (Technikumsanlage):

Eine Technikumsanlage zur Reinigung H₂S- und CO₂-haltiger Gase (s. Bild 5.3) wurde von Mitarbeitern des IUTA und dem Autor entwickelt. Sie besteht aus einem Absorber, einem Flash-Verdampfer und einem Desorber. Der Absorber enthält eine strukturierte Packung der Firma Sulzer Chemtech, Typ Mellapak Plus 252.Y aus nichtrostendem Stahl mit einer Packungshöhe von 2,834 m. Der Absorberdurchmesser beträgt 0,312 m. Mit dieser Anlage wurden erste Versuche mit einer 40 gew.-% wässrigen MDEA-Lösung durchgeführt. Der Rohgasstrom betrug ca. 2,75 mol/s und der Waschmittelstrom wurde zwischen 10 und 13 mol/s eingestellt. Der Betriebsdruck des Absorbers betrug zwischen 10 und 15,5 bar. Auch die Zusammensetzungen des Gases und der Flüssigkeit wurden variiert. Die Daten [202] sind in Anhang F aufgeführt.

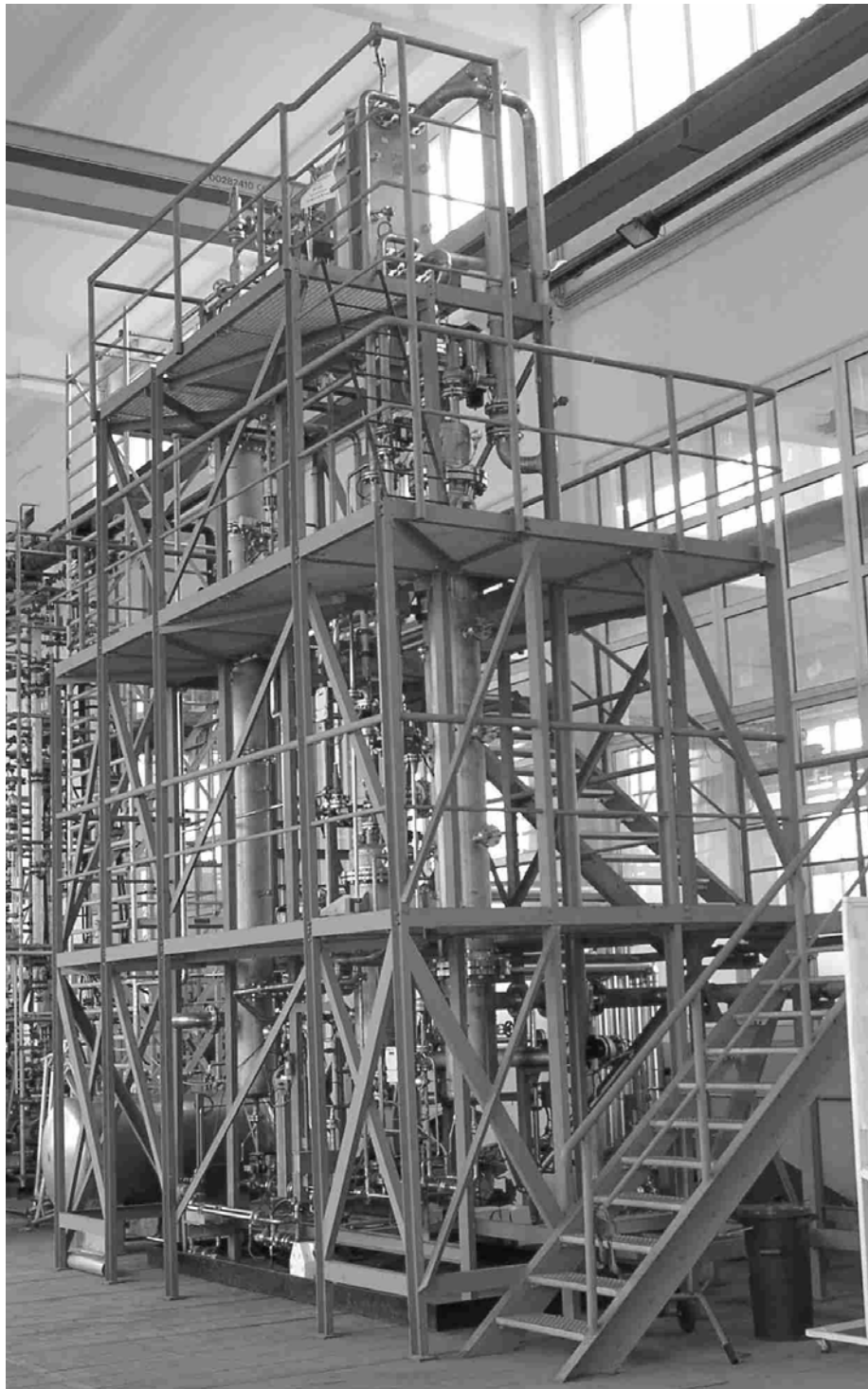


Bild 5.3: Technikums-Gaswäscheanlage des IUTA in Duisburg; links: Absorber, Mitte: Flash-Verdampfer, rechts: Desorber.

5.2.2 Simulationsergebnisse für den MDEA-Absorber des Dome North Carolina Plant [82]

Zum Bodenkolonnen-Absorber des Dome North Carolina Plant, welches bereits im vorherigen Abschnitt vorgestellt wurde, sind fünf verschiedene Lastfälle publiziert worden, zu denen Details in Anhang F zusammengestellt sind. Die Lastfälle wurden mit dem Simulationsprogramm unter Verwendung der verschiedenen Modellebenen nachgerechnet. Die Ergebnisse werden im Folgenden mit den experimentellen Ergebnissen [82] verglichen.

In den Bildern 5.4 und 5.5 sind diese gemessenen Anlagendaten zusammen mit Ergebnissen der zugehörigen Simulationsrechnungen aufgetragen. Die Simulationsergebnisse wurden mit einer Diskretisierung der Kolonne in 21 Höhenelemente bei allen verwendeten Modellen gewonnen, wobei die Anzahl der Gleichgewichtsstufen des korrigierten Gleichgewichtsstufenmodells 18 betragen. Somit beschreibt jedes Höhenelement genau einen Boden. Die Zahl der Gleichgewichtsstufen wurde wegen der Effekte, welche die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes auf jedem Boden behindern, etwas geringer angesetzt als die Bodenzahl. Diese Zahl an Gleichgewichtsstufen bezogen auf die Bodenzahl stellt einen Kolonnenwirkungsgrad kleiner als eins dar. Der damit verknüpfte Kolonnenwirkungsgrad besitzt einen typischen Wert um 85%. Zur Beschreibung des Phasen- und Reaktionsgleichgewichtes wurde die Modellparametrisierung nach Chakravarty (Anhang B.2) benutzt. Der Stofftransport zwischen den Phasen wurde mit der AIChE-Korrelation (Abschnitt 4.2.1.3) berechnet, die ein Produkt aus Stoffübergangskoeffizienten und der bodenspezifischen Phasengrenzfläche liefert. Zur Ermittlung der Stoffübergangskoeffizienten allein wurde das Ergebnis durch die mit der Korrelation von Zuiderweg (ebenfalls Abschnitt 4.2.1.3) berechnete Grenzfläche dividiert. Beim Stoffübergangsmodell wurde die DeCoursey-Methode (Abschnitt 4.2.4.3) zur Bestimmung des Beschleunigungsfaktors verwendet. Da beim korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell keine Informationen zur Konzentration anderer Stoffe als CO_2 an der Phasengrenze vorliegen, kann bei diesem Modell nicht die Methode von DeCoursey verwendet werden. Stattdessen wird beim korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell die Methode nach Wellek angewendet. Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Umsetzung des Kohlendioxids zu Hydrogencarbonat wurde die Korrelation von Cordi und Bullin (Anhang D und Bild 4.5) benutzt. Im Vergleich zu anderen Parametrisierungen des Arrhenius-Ansatzes stellt diese eine relativ langsame chemische Reaktion dar. Wie in Abschnitt 4.2.3 dargelegt, sind die langsamen Kinetiken der CO_2 -Reaktion als realistischer einzuschätzen als die mittleren und schnellen.

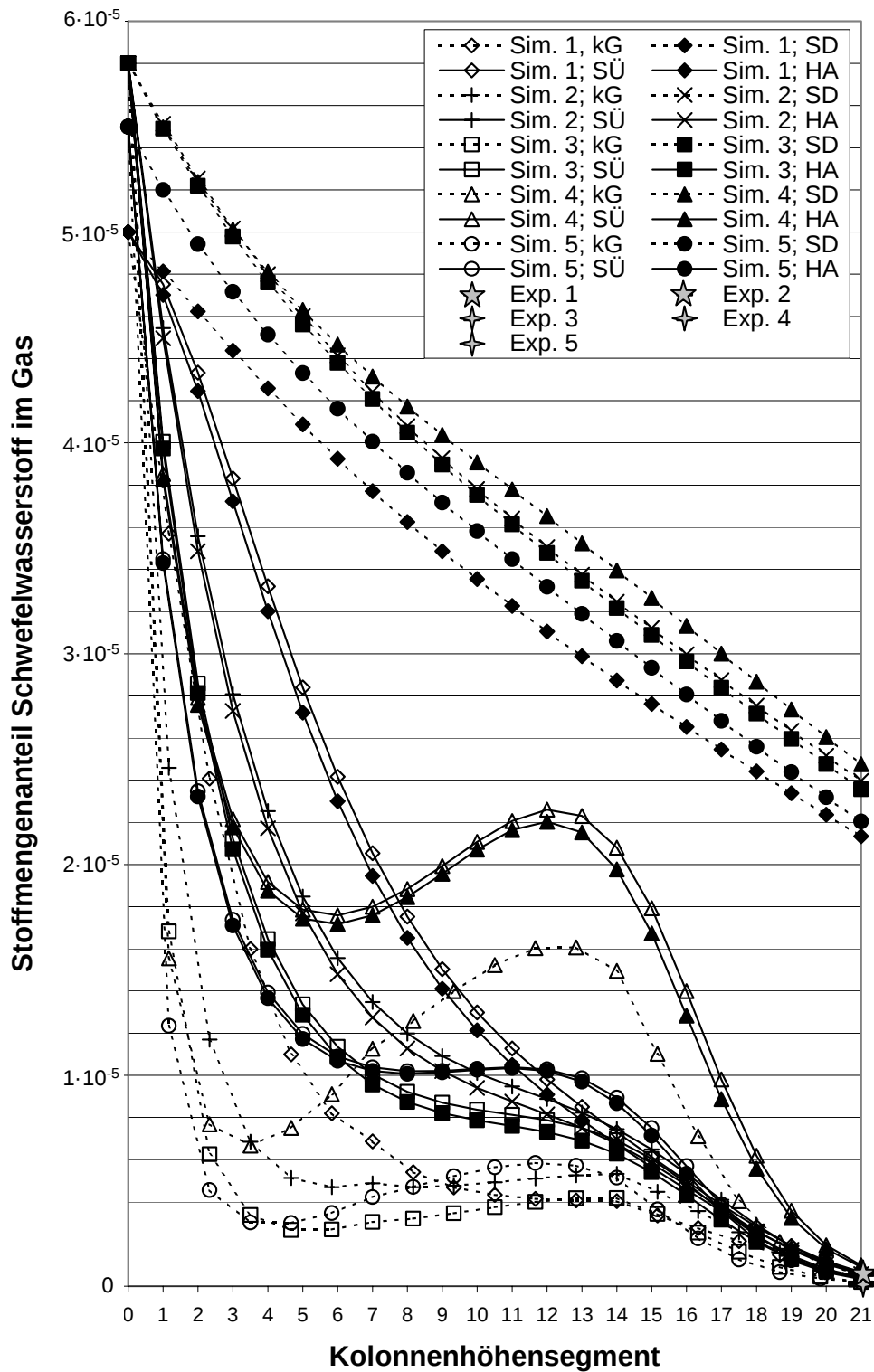


Bild 5.4: Vergleich zwischen Simulationsergebnissen und Anlagendaten des im Gasstrom vorhandenen Schwefelwasserstoffs über der Kolonnenhöhe: Berechnungen auf der Grundlage der AIChE-Korrelation für den Stoffübergang (Abschnitt 4.2.1.3) und der Korrelation von Cordi und Bullin (s. Anhang D) für die Reaktionskinetik. Bedeutung der Abkürzungen: Sim. = Simulation, kG = korrigiertes Gleichgewicht, SD = Stoffdurchgangsmodell, SÜ = Stoffübergangsmodell, HA = hochaufgelöstes Filmmmodell, Exp. = Messdaten.

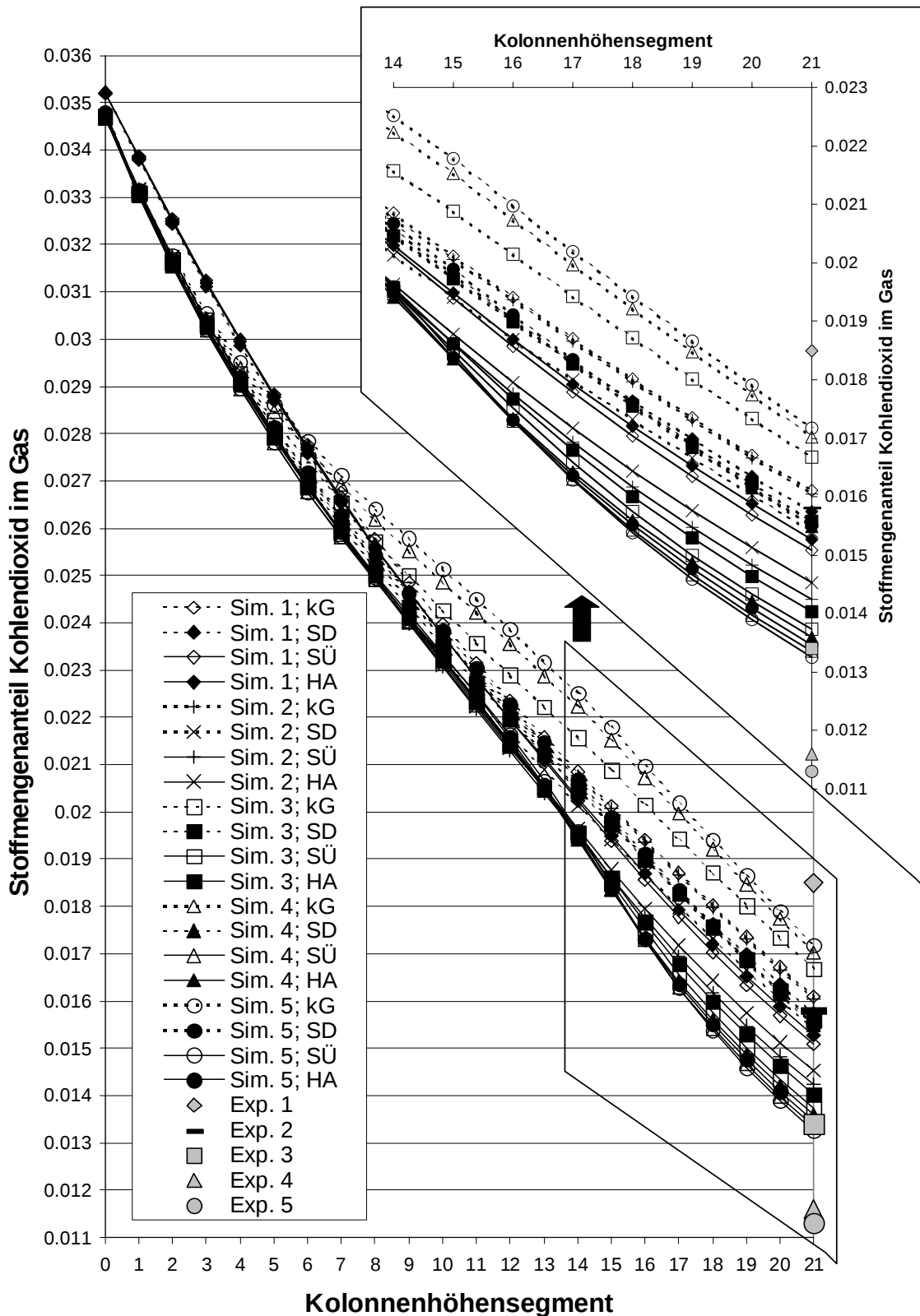


Bild 5.5: Vergleich zwischen Simulationsergebnissen und Anlagendaten des im Gasstrom vorhandenen Kohlendioxids über der Kolonnenhöhe (verwendete Korrelationen und Bezeichnungen wie in Bild 5.4). Die Kurvenverläufe in den Segmenten 14 bis 21 sind oben rechts vergrößert dargestellt. In Bild 5.4 ist der Stoffmengenanteil von Schwefelwasserstoff in der Gasphase und in

Bild 5.5 der Kohlendioxid-Stoffmengenanteil über der Kolonnenhöhe aufgetragen. Hierbei sind 5 Betriebspunkte, zu denen Daten jeweils am Kolonnenein- und -austritt (d. h. bei Segment 0 und 21) vorliegen, nachgerechnet worden. Messwerte über Zustände innerhalb der Kolonne liegen nicht vor. Zur Berechnung wurden jeweils die zuvor vorgestellten Modelle korrigiertes Gleichgewicht, Stoffdurchgangsmodell, Stoffübergangsmodell und das hochaufgelöste Filmmodell benutzt. In Bild 5.4 ist zu erkennen, dass abgesehen vom Stoffdurchgangsmodell bei den drei anderen Modellen eine sehr starke Abreicherung des Schwefelwasserstoffs auf den unteren Absorberböden (niedrige Segmentnummern) stattfindet, die sich dann sehr schnell verringert. Bei den Simulationsrechnungen für sämtliche Betriebspunkte und in allen Teilen der Kolonne stimmen die mit dem hochaufgelösten Filmmodell erzeugten Ergebnisse sehr genau mit den Ergebnissen des Stoffübergangsmodells überein. Die mit dem hochaufgelösten Filmmodell erzeugten Werte für die Schwefelwasserstoffkonzentration im Gas liegen an jeder Stelle der Kolonne knapp unterhalb der Ergebnisse des Stoffübergangsmodells. Die H_2S -Stoffmengenanteile, welche mit dem korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell berechnet werden, liegen deutlich unterhalb der Werte, die mit dem Stoffübergangsmodell bzw. mit dem hochaufgelösten Filmmodell berechnet wurden, ihr Verlauf ist jedoch ähnlich. Der tiefe Verlauf des mit dem korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell berechneten H_2S -Kolonnenprofils entspricht den Erwartungen, da Schwefelwasserstoff über das Gleichgewichtsteilmodell des korrigierten Gleichgewichts erfasst wird und somit die Stofftransportwiderstände des Phasenübergangs dabei im Gegensatz zum Stoffübergangs- und hochaufgelösten Filmmodell nicht berücksichtigt werden. Alle drei zuvor genannten Modelle treffen die 5 gemessenen Kolonnenaustrittsdaten zumindest qualitativ sehr gut (vgl. Tabelle 5.2). Die Angaben zu den Messwerten der H_2S -Austrittskonzentration sind ohnehin nur vage, sodass eine quantitative Beurteilung der Schwefelwasserstoffanteile nicht möglich ist. Einzig das Stoffdurchgangsmodell ist nicht in der Lage, die Messwerte wiederzugeben. Stattdessen werden auf der Basis des Stoffdurchgangsmodells Austrittskonzentrationswerte vorausgesagt, die 2 Größenordnungen über den tatsächlichen Werten liegen. Dies liegt daran, dass, wie bereits zuvor dargestellt wurde, beim Stoffdurchgangsmodell die Einbeziehung der Stofftransportbeschleunigung aufgrund der Reaktionen von Schwefelwasserstoff zu Hydrogensulfid und zu Sulfid nicht möglich ist. Da diese Reaktionen jedoch extrem schnell ablaufen, ist der Anteil des Stofftransports aufgrund der Triebkräfte der bei der Reaktion entstehenden Ionen besonders groß. Beim Lastfall 4 zeigt sich bei den Simulationsergebnissen des korrigierten Gleichgewichtsstufenmodells, des Stoffübergangs- und des hochaufgelösten Filmmodells in der Mitte der Kolonne eine Zone, in welcher der Schwefelwasserstoffanteil mit wachsendem Abstand vom Kolonnenboden ansteigt. Hier findet eine Desorption des Schwefelwasserstoffs statt. Eine solche Desorption kann stattfinden, wenn die Waschlösung an Schwefelwasserstoff gesättigt ist. Ein solcher Fall lokaler Desorption in einer Absorptionskolonne wurde bereits in der Literatur beschrieben [79]. Zwei Faktoren sind im Wesentlichen Maße für diesen Effekt verantwortlich:

1. Die beiden gelösten sauren Gaskomponenten führen zu einer Umsetzung von MDEA in ihre korrespondierende Base MDEAH^+ (vgl. Gleichung (4.56)). Je mehr MDEA zu MDEAH^+ umgesetzt worden ist, desto weniger Protonen können von den in der Lösung vorliegenden sauren Komponenten (vgl. Gleichungen (4.52) und (4.54)) und deren Folgeprodukten (vgl. Gleichungen (4.53) und (4.55)) abgegeben werden. Die beiden Säuren stehen somit als Protonendonatoren zueinander in Konkurrenz. Liegt der Stoffmengenanteil der einen sauren Komponente zu hoch, so kommt es zu einer Aufnahme dieser H^+ -Ionen durch die Anionen der anderen Säure, wodurch die Konzentration dieser Säure in ihrer nicht ionalen Form steigt. Dabei kann die maximale Löslichkeit dieser Säure in der Waschlösung überschritten werden und es kommt zu deren Desorption.
2. Die Desorption wird von hohen Temperaturen begünstigt. Aufgrund der Lösungs- und Reaktionsenthalpien erhöht sich in der Kolonne die Temperatur um so mehr, je mehr saure Komponenten absorbiert worden sind. Das bei relativ geringer Temperatur zugeführte Rohgas sorgt andererseits für Kühlung am Kolonnenboden. Aufgrund dieser gegenläufigen Effekte entsteht ein Temperaturbauch in der Kolonnenmitte (vgl. Bild 5.6). Da H_2S keine reaktionskinetische Hemmung erfährt und sein Gleichgewicht je nach Modell nur von vergleichsweise geringen transportkinetischen Widerständen beeinflusst wird, liegt die gelöste Menge an H_2S verglichen mit CO_2 nahe am Gleichgewichtszustand. Die Triebkraft von CO_2 hingegen ist sehr groß, da es nur langsam mit dem Waschmittel reagiert. Die immer weiter fortschreitende CO_2 -Absorption sorgt für eine starke Temperaturerhöhung. Hierdurch kann es zu einer Überschreitung der maximalen Löslichkeit von H_2S und damit zur Desorption kommen.

Tabelle 5.2: Messwerte und Ergebnisse der verschiedenen Simulationsmodelle zum H_2S -Stoffmengenanteil im Reingas des Dome North Caroline Plant:

Nr.	Messung	korrr. Gleichgew.	Stoffdurchgang	Stoffübergang	hochaufg. Filmmodell
1	ca. $6 \cdot 10^{-7}$	$4,138 \cdot 10^{-7}$	$2,133 \cdot 10^{-5}$	$6,678 \cdot 10^{-7}$	$6,316 \cdot 10^{-7}$
2	ca. $6 \cdot 10^{-7}$	$3,872 \cdot 10^{-7}$	$2,397 \cdot 10^{-5}$	$6,120 \cdot 10^{-7}$	$5,760 \cdot 10^{-7}$
3	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$1,998 \cdot 10^{-7}$	$2,357 \cdot 10^{-5}$	$4,115 \cdot 10^{-7}$	$3,698 \cdot 10^{-7}$
4	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$5,349 \cdot 10^{-7}$	$2,476 \cdot 10^{-5}$	$9,842 \cdot 10^{-7}$	$9,062 \cdot 10^{-7}$
5	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$1,887 \cdot 10^{-7}$	$2,204 \cdot 10^{-5}$	$3,658 \cdot 10^{-7}$	$3,371 \cdot 10^{-7}$

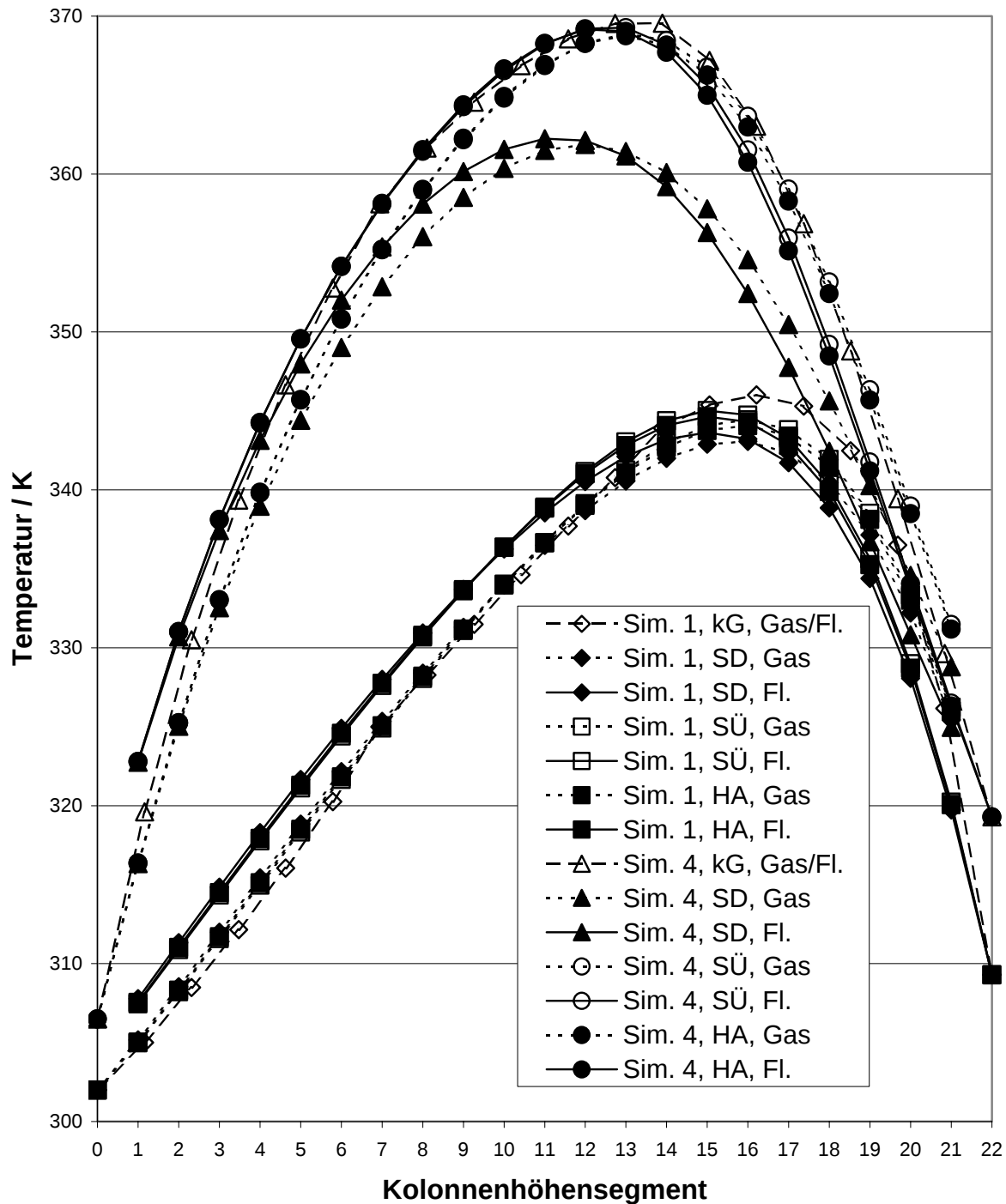


Bild 5.6: Vergleich zwischen Simulationsergebnissen und den Anlagendaten der Lastfälle 1 und 4 der Temperaturen im Gas- und Flüssigkeitskern über der Kolonnenhöhe (verwendete Korrelationen und Bezeichnungen wie in Bild 5.4). Die Daten zum Kolonnensegment 0 stellen den experimentellen Temperaturwert des eintretenden Gasstroms und zum Segment 22 den Wert des eintretenden Flüssigkeitsstroms dar.

Bei Verwendung des korrigierten Gleichgewichtsstufenmodells wird das kombinierte Phasen- und Reaktionsgleichgewicht unter Berücksichtigung einer aus der Bilanzierung des CO_2 -Stroms folgenden Zwangsbedingung auf jeder Stufe erreicht. Dementsprechend ist die Triebkraft für den H_2S -Stofftransport auf der nachfolgenden Stufe gering, so dass es bei der Verwendung des korrigierten Gleichgewichtsstufenmodells eher zur Einstellung des Desorptionseffektes kommt als bei den anderen Modellen. Daher ist bis auf die Simulation des Lastfalls 1 bei allen Simulationen mit dem korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell ein solcher Desorptionseffekt zu sehen. Da beim Stoffdurchgangsmodell die Gleichgewichtseinstellung besonders stark behindert ist, wird bei Verwendung dieses Modells in keinem der Lastfälle eine Desorption prädictiert.

Schaut man sich in Bild 5.5 die Verläufe des Kohlendioxidanteils in der Gasphase über der Kolonnenhöhe an, so fällt zunächst auf, dass CO_2 auf allen Kolonnenhöhensegmenten in größenordnungsmäßig gleichen Mengen aus dem Gas entfernt wird. Der Grund hierfür ist, dass aufgrund der Hemmung des Stofftransports und insbesondere der chemischen Reaktion die Beladung des Waschmittels mit CO_2 über die ganze Kolonne hinweg weit von der Gleichgewichtskonzentration entfernt bleibt. Daher nimmt die Triebkraft für den Stofftransport des Kohlendioxids nur langsam von unten nach oben ab. Gleiches gilt folglich auch für den zur Triebkraft proportionalen Stoffstrom. Daneben unterscheiden sich die Voraussagen der vier verglichenen Modelle nur in geringem Maße, denn die Kurven liegen sehr eng beieinander. Folgende Überlegungen geben einen Hinweis auf die relative Lage der nach den verschiedenen Modellen berechneten Verläufe für einen bestimmten Lastfall: Wie bereits oben bei der Diskussion des H_2S -Desorptionseffektes diskutiert wurde, stehen bezüglich der Gleichgewichtszusammensetzung H_2S und CO_2 in Konkurrenz zueinander. Liegt der H_2S -Anteil im Gas niedrig, so wurde entsprechend viel von diesem Gas im Waschmittel gelöst. Dies führt zu einer geringeren Aufnahmefähigkeit des Waschmittels für CO_2 und damit zu einer Verringerung der Triebkraft. Daher gilt, dass die Triebkraft für den CO_2 -Stoffübergang um so geringer ist, je mehr H_2S an dieser Stelle aus dem Gas entfernt worden ist. Somit ist zu erwarten, dass für einen bestimmten Lastfall die Kurvenverläufe der Kohlendioxidkonzentration tendenziell höher liegen, wenn die Verläufe der Schwefelwasserstoffkonzentration niedrig liegen. Diese Erwartung wird für das korrigierte Gleichgewichtsstufenmodell, das Stoffübergangsmodell und das hochaufgelöste Differentialgleichungsmodell erfüllt. Unter diesen drei Modellen verläuft die Kurve des korrigierten Gleichgewichtsstufenmodells in Bild 5.5 am höchsten, danach folgt die Kurve des hochaufgelösten Filmmodells und schließlich in unmittelbarer Nähe die Kurve des Stoffübergangsmodells. Dies ist genau die umgekehrte Reihenfolge zu den Kurven des H_2S -Gasgehalts in Bild 5.4. Das Stoffdurchgangsmodell reiht sich in diese Ordnung nicht ein, da es im Gegensatz zu den anderen Modellen nicht die Berücksichtigung des Beschleunigungseffektes des Stofftransports durch die Reaktion des Kohlendioxids zu Hydrogencarbonat einbezieht. Die Verläufe, die mit dem Stoffdurchgangsmodell berechnet wurden, verlaufen daher nicht deutlich unterhalb der anderen, sondern in deren Mitte. Die Messwerte zu den fünf verschiedenen Lastfällen werden von den

Modellen qualitativ gut wiedergegeben. Die Werte mit ihren relativen Abweichungen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Am besten werden die Daten vom Stoffübergangsmodell und vom hochaufgelösten Filmmodell wiedergegeben. Die Abweichung der berechneten Werte zu den Messdaten beträgt weniger als 20%. Die Abweichungen der anderen Modelle sind höher und erreichen beim korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell über 50%.

Tabelle 5.3: Messwerte und Ergebnisse der verschiedenen Simulationsmodelle zum CO₂-Stoffmengenanteil im Reingas des Dome North Caroline Plant mit prozentualen Abweichungen der berechneten Daten von den experimentellen:

Nr.	Messung	korr. Gleichgew.		Stoffdurchgang		Stoffübergang		hochaufg. Filmmodell	
		Wert	$\Delta / \%$	Wert	$\Delta / \%$	Wert	$\Delta / \%$	Wert	$\Delta / \%$
1	0,0185	0,0161	-12,97	0,0157	-15,14	0,0151	-18,38	0,0153	-17,30
2	0,0158	0,0160	1,27	0,0154	-2,53	0,0142	-10,13	0,0145	-8,23
3	0,0134	0,0166	23,88	0,0156	16,42	0,0137	2,24	0,0140	4,48
4	0,0116	0,0170	46,55	0,0155	33,62	0,0134	15,52	0,0136	17,24
5	0,0113	0,0172	52,21	0,0155	37,17	0,0133	17,70	0,0135	19,47

Die Stoffmengenanteile der Komponente H₂S (H₂S insgesamt), des H₂S als Spezies und den daraus durch chemische Reaktionen gebildeten weiteren Spezies HS⁻ und S²⁻ sind in Bild 5.7 dargestellt. Man erkennt, dass die Kurven für das gesamte H₂S und die Spezies HS⁻ nahezu deckungsgleich verlaufen. Das bedeutet, dass nahezu der gesamte Schwefelwasserstoff als Hydrogensulfid vorliegt und auch der Hauptstofftransport der Komponente H₂S in Form des HS⁻-Ions erfolgt. Der Stoffmengenanteil des molekular gelösten Schwefelwasserstoffs liegt um mehr als eine Größenordnung unter dem Stoffmengenanteil des Hydrogensulfids. Der Stoffmengenanteil von Sulfid liegt um 10⁻⁹. Der Zustand am Kolonnensegment 22 stellt die in die Eintrittsbedingungen der Waschlösung in die Kolonne dar. Hierzu liegen lediglich unspezierte Daten vor, mit denen unter Annahme eines Reaktionsgleichgewichts die Konzentrationen der einzelnen Spezies berechnet wurden. Die pauschale Austrittskonzentration wurde nicht eingetragen, da dieser Wert bei Verwendung des korrigierten Gleichgewichtsmodells, des Stoffübergangsmodells und des hochaufgelösten Filmmodells im Rahmen der Darstellungsgenauigkeit in Bild 5.7 exakt eingehalten wird, denn die nahezu komplette Abreicherung von H₂S im Gas wird von diesen Modellen gut wiedergegeben (vgl. Bild 5.4). Allein beim Stoffdurchgangsmodell wird eine wesentlich geringere Anreicherung der Komponente H₂S vorausgesagt, da bereits eine zu geringe Abreicherung im Gas prädiiziert wurde. Im Gegensatz zu den Spezies H₂S und HS⁻ findet bei S²⁻ eine Abreicherung von oben (Segment 22) nach unten (Segment 1) statt, obwohl die Gesamtmenge an Schwefelwasserstoff zunimmt. Dies ist auf die Konkurrenz mit den Reaktionen der aus der Kohlendioxidabsorption hervorgehenden Spezies, die ebenfalls Protonen liefern, zurückzuführen. Auch bei der Flüssigkeitszusammensetzung unterscheiden sich das Stoffübergangs- und das hochaufgelöste Filmmodell kaum.

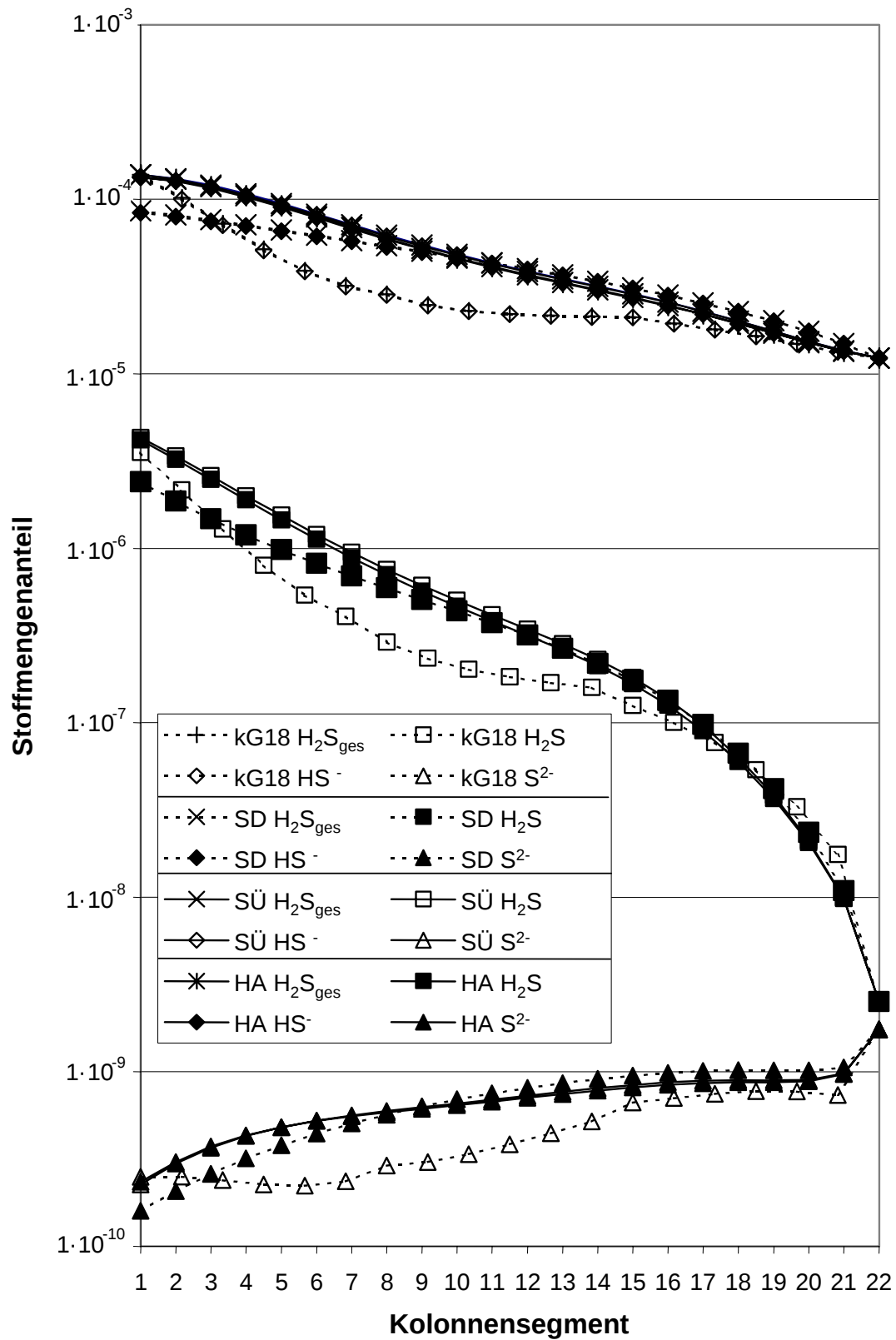


Bild 5.7: Logarithmische Auftragung der Spezierung der Komponente H_2S in der Kernflüssigkeit über der Kolonnenhöhe bei Lastfall 1 (verwendete Korrelationen und Bezeichnungen wie in Bild 5.4). Die Zahlen an den kG-Kurven geben die Anzahl der Gleichgewichtsstufen der jeweiligen Modellierung an.

Die Stoffmengenanteile des absorbierten CO_2 (insgesamt und als molekular gelöste Spezies) und den aus ihm hervorgehenden Spezies HCO_3^- und CO_3^{2-} sind in Bild 5.8 über den Kolonnensegmenten aufgetragen. Der Stofftransport des Kohlendioxids erfolgt nahezu ausschließlich über die Spezies Hydrogencarbonat. Die Konzentration von Hydrogencarbonat steigt zum Kolonnenboden (Segment 1) hin sehr stark auf einen Stoffmengenanteil um ca. 5% an. Die Konzentration von Carbonat ist direkt nach dem Waschmitteleintritt vergleichbar groß wie die des Hydrogencarbonats. Jedoch ist bis auf das Stoffdurchgangsmodell bei allen hier untersuchten Modellen der Konzentrationsanstieg zum Kolonnenboden hin für Carbonat moderat und nicht monoton, da eine Abnahme des Carbonats auf den untersten Kolonnensegmenten vorhersagen. Die Spezies Kohlendioxid besitzt eine um etwa 2 Größenordnungen geringere Konzentration in der Flüssigkeit als Hydrogencarbonat. Nach unten hin nimmt die Menge molekular gelösten Kohlendioxids jedoch stark zu. Beim Kurvenverlauf von CO_2 , der mit dem korrigierten Gleichgewichtsmodell berechnet wurde, fallen stufenförmige Strukturen auf. Diese rühren von Sprüngen in der Zuordnung der 18 Gleichgewichtsstufen zu den 21 Bilanzelementen her (vgl. Abschnitt 4.3.1). Darüber hinaus sind Kolonnenprofile zur Flüssigkeitszusammensetzung des Lastfalls 4 im Anhang G (Bilder G.4 und G.5) zusammengestellt.

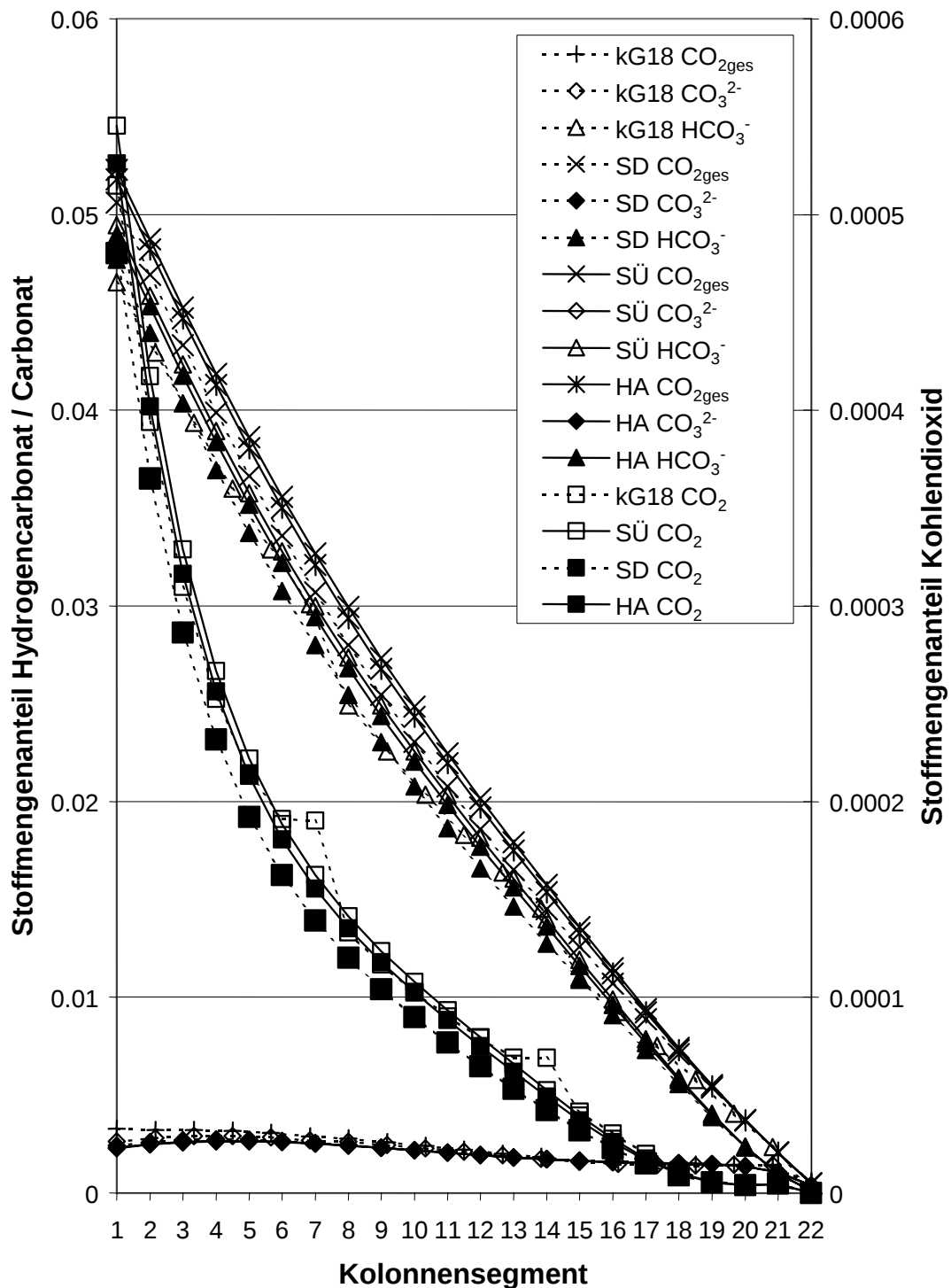


Bild 5.8: Auftragung der Speziierung der Komponente CO₂ in der Kernflüssigkeit über der Kolonnenhöhe bei Lastfall 1 (verwendete Korrelationen und Bezeichnungen wie in Bild 5.4). Auf der linken Achse sind die Stoffmengenanteile von HCO₃⁻ und CO₃²⁻ und auf der rechten von CO₂ aufgetragen. Die Zahlen an den kG-Kurven geben die Anzahl der Gleichgewichtsstufen der jeweiligen Modellierung an.

In Bild 5.6 sind die Temperaturprofile der Lastfälle 1 und 4 bei Anwendungen der verschiedenen Simulationsmodelle dargestellt. Hierbei sind die Temperaturen in der Gasphase jeweils feingestrichelt und die der Flüssigkeit mit durchgezogenen Linien gekennzeichnet. Da das korrigierte Gleichgewichtsstufenmodell ein thermisches Gleichgewicht in einer Stufe impliziert, wurde nur eine einzige Temperaturkurve (grob gestrichelt) verwendet. Beim Stoffübergangs- und dem hochaufgelösten Filmmodell wurde auf die Auftragung der Phasengrenztemperatur verzichtet, da aufgrund des viel besseren Wärmeübergangs in die Flüssigkeit als in die Gasphase die Temperatur an der Phasengrenze von der Temperatur der Flüssigkeit kaum zu unterscheiden ist. Weder zu Temperaturen innerhalb der Kolonne noch zu den Austrittstemperaturen der beladenen Waschlösung oder des Tailgases liegen Messdaten vor. Daher ist keine Kontrolle darüber möglich, inwiefern die angenommenen adiabaten Bedingungen in der Absorptionskolonne zutreffen. Allen Simulationen ist gemein, dass im unteren Kolonnenteil die Gastemperatur niedriger als die Flüssigkeitstemperatur ist. Dieser Effekt kehrt sich im Kolonnenbereich, in dem das Temperaturmaximum erreicht wird um. Unterhalb des Temperaturmaximums erwärmt erwartungsgemäß die herabfließende Flüssigkeit das hinaufsteigende Gas. Oberhalb des Maximums tritt der Wärmestrom vom Gas, das aus dem Bereich des Temperaturmaximums kommt, auf die Flüssigkeit über. Da sich die Wärmequellen an der Phasengrenze und in der Flüssigkeit befinden, liegt bei allen Modellen, die zwischen der Gas- und der Flüssigkeitstemperatur unterscheiden, das höhere Temperaturmaximum auf der Kurve der Flüssigkeitstemperatur. Im Bild ist zu erkennen, dass insbesondere für den Lastfall 4 für alle verwendeten Modelle eine starke Erwärmung in der Mitte der Kolonne stattfindet. Die weiter oben beschriebene Tendenz zur Desorption bei erhöhten Temperaturen ist somit beim Lastfall 4 besonders groß und wird durch den Verlauf der Kurven für den Schwefelwasserstoffanteil im Gas in Bild 5.4 für diesen Lastfall bestätigt. Auch die Simulationen auf der Basis von Lastfall 1 weisen einen Temperaturbauch auf, der jedoch nicht so ausgeprägt und dessen Maximum stärker in Richtung Kolonnenkopf verschoben ist. Die Ausprägung des Temperaturbauchs hängt von der Menge der absorbierten Gase ab, deren Lösungsenthalpie und die bei deren exothermen Reaktionen auftretenden Reaktionsenthalpien zur Temperaturerhöhung beitragen. Zwar unterscheiden sich die Mengen des absorbierten Schwefelwasserstoffs der unterschiedlichen Modelle eines bestimmten Lastfalls sehr stark, jedoch bewirkt eine hohe Schwefelwasserstoffabsorption eine geringere Kohlendioxidabsorption. Diese ist, wie in Bild 5.5 zu sehen, von Modell zu Modell von ähnlicher Größe. Berücksichtigt man allerdings, dass der Kohlendioxidanteil im eintretenden Rohgas etwa um zwei Größenordnungen größer als der Stoffmengenanteil von Schwefelwasserstoff ist, so bedeutet schon eine geringe Abweichung der Graphen für die CO_2 -Konzentration voneinander einen starken Beitrag zur Energiebilanz. Dieser gegenläufige Effekt einer unterschiedlichen starken Absorption der verschiedenen Gase bewirkt für die beobachteten Lastfälle eine geringe Unterscheidbarkeit der Temperaturprofile. Allein im Lastfall 4 fällt auf, dass die Simulation unter Nutzung des

Stoffdurchgangsmodells zu einer Erniedrigung des Temperaturmaximums und einer Verschiebung des Temperaturmaximums nach unten führt.

Bei der Benutzung des korrigierten Gleichgewichtsstufenmodells ist, wie bereits in Abschnitt 2.2 dargestellt wurde, den Gleichgewichtsstufen, in welche die Kolonne aufgeteilt wird, kein geometrischer Parameter zugeordnet. Die Anzahl an Gleichgewichtsstufen stellt somit keine Diskretisierung der Kolonne dar. Vielmehr charakterisiert die Zahl der Stufen die Trennwirkung der Kolonne und ist daher mit der Kolonnengröße verknüpft. Dabei können zusätzlich auch Betriebsgrößen wie z. B. die in ihr fließenden Stoffströme Einfluss auf die Stufenzahl besitzen, in die eine Kolonne aufzuteilen ist. A priori liegt nicht auf der Hand, wie viele Stufen eine bestimmte Kolonne bei einem bestimmten Lastfall umfasst. Daher war die zuvor gewählte Aufteilung in 18 Stufen willkürlich. Wie insbesondere in Bild 5.4 ersichtlich ist, war diese Anzahl offenbar zu hoch angesetzt. Daher wurde eine Variation der Anzahl der Gleichgewichtsstufen vorgenommen. Für die Lastfälle 1 und 4 sind die Rechnungen mit dem korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell unter Benutzung von 6, 9, 12, 15 und den bereits zuvor dargestellten 18 Gleichgewichtsstufen bei einer Diskretisierung des Nichtgleichgewichtsteils in 21 Kolonnenhöhensegmente in den Bildern 5.9 und 5.10 aufgetragen. Für die Lastfälle 2, 3 und 5 sind die Diagramme im Anhang G (Bilder G.1-3) dargestellt. Die Konzentrationen von Schwefelwasserstoff am Gasaustritt, die für die einzelnen Lastfälle ermittelt wurden, sind zusätzlich in Tabelle 5.4 aufgetragen. Auf die hier nicht aufgetragenen Kohlendioxidprofile wirkt sich die Variation der Gleichgewichtsstufenelemente nur sehr unwesentlich aus, wie auch für die in Tabelle 5.5 zusammengestellten Kolonnenaustrittskonzentrationen von Kohlendioxid ersichtlich ist. Erwartungsgemäß führt bei den Lastfällen 1 und 2 eine Verringerung der Gleichgewichtsstufen zu einer Verringerung der Trennwirkung der Kolonne und damit einem höheren Verlauf der zugehörigen Kurven in den Auftragungen des Schwefelwasserstoffanteils über die Kolonnenhöhe. Eine hohe Anzahl von Gleichgewichtsstufen begünstigt jedoch die Neigung zur Desorption von H_2S im Kolonneninneren, wie man in den Auftragungen für die Lastfälle 3 bis 5 erkennt. Wenn die Zahl der Gleichgewichtsstufen niedrig angesetzt wird (6 oder 9), wird bei keinem der Lastfälle eine lokale Desorption vorausgesagt. Da der Gleichgewichtsstufenteil des korrigierten Gleichgewichtsstufenmodells keine Hemmungseffekte erfasst, findet die Absorption von Schwefelwasserstoff in den untersten Stufen, d. h. direkt nach dem Eintritt des Rohgases in sehr großem Maß statt. Sie wird insbesondere dann begünstigt, wenn nur geringe Mengen an Kohlendioxid im Waschmittel vorhanden sind. Je weniger Stufen die Kolonnensimulation umfasst, desto größer ist jedoch die über den Nichtgleichgewichtsteil bilanzierte absorbierte Menge an Kohlendioxid, die sich am Stufenaustritt befindet. Eine weniger gute Schwefelwasserstoffabsorption in den unteren Stufen verursacht eine weniger starke Konkurrenz zwischen Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff im Kolonnenteil knapp oberhalb der Mitte, in dem aufgrund der erhöhten Temperatur und fortgeschrittenen Kohlendioxidabsorption eine Desorption von Schwefelwasserstoff am wahrscheinlichsten ist. Bei allen Lastfällen kommt es vor, dass sich

H₂S-Konzentrationskurven einzelner Simulationsrechnungen überschneiden. Die nur qualitative Angabe über die gemessene Austrittskonzentration des Schwefelwasserstoffs wird von allen Rechnungen gut wiedergegeben. Teilweise lassen sich die Simulationen des korrigierten Gleichgewichts gut mit den Kurven des Stoffübergangs- und des hochaufgelösten Filmmodells in Übereinstimmung bringen. Dies gilt insbesondere für die Berechnung des Lastfalls 1 mit 9 Stufen. Andererseits verlaufen die Graphen zu den unterschiedlichen Modellen beispielsweise für Lastfall 4 sehr unterschiedlich. Am ähnlichsten zum Stoffübergangs- und zum hochaufgelösten Filmmodell ist hier die Simulation mit 18 thermodynamischen Stufen. Bezüglich der Absorption von Kohlendioxid führt bis auf wenige Ausnahmen eine Erhöhung der Zahl der Gleichgewichtsstufen zu einer Erhöhung der Austrittskonzentration (vgl. Tabelle 5.5).

Tabelle 5.4: Messwerte und Simulationsergebnisse des H₂S-Stoffmengenanteils im Reingas des Dome North Caroline Plant unter Variation der Anzahl an Gleichgewichtsstufen:

Nr.	Messung	Anzahl an Gleichgewichtsstufen in der Simulation				
		6	9	12	15	18
1	ca. $6 \cdot 10^{-7}$	$8,68176 \cdot 10^{-7}$	$5,6634 \cdot 10^{-7}$	$4,26372 \cdot 10^{-7}$	$4,1414 \cdot 10^{-7}$	$4,1385 \cdot 10^{-7}$
2	ca. $6 \cdot 10^{-7}$	$6,20589 \cdot 10^{-7}$	$4,8603 \cdot 10^{-7}$	$3,83495 \cdot 10^{-7}$	$3,8231 \cdot 10^{-7}$	$3,8721 \cdot 10^{-7}$
3	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$2,99983 \cdot 10^{-7}$	$2,4226 \cdot 10^{-7}$	$1,93133 \cdot 10^{-7}$	$1,9527 \cdot 10^{-7}$	$1,9984 \cdot 10^{-7}$
4	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$7,88962 \cdot 10^{-7}$	$6,4978 \cdot 10^{-7}$	$5,16904 \cdot 10^{-7}$	$5,2322 \cdot 10^{-7}$	$5,3494 \cdot 10^{-7}$
5	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$2,78632 \cdot 10^{-7}$	$2,2946 \cdot 10^{-7}$	$1,83633 \cdot 10^{-7}$	$1,2617 \cdot 10^{-6}$	$1,8868 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 5.5: Messwerte und Simulationsergebnisse des CO₂-Stoffmengenanteils im Reingas des Dome North Caroline Plant unter Variation der Anzahl an Gleichgewichtsstufen:

Nr.	Messung	Anzahl an Gleichgewichtsstufen in der Simulation				
		6	9	12	15	18
1	0,01850	0,01589	0,01599	0,01617	0,01616	0,01610
2	0,01580	0,01508	0,01599	0,01585	0,01600	0,01604
3	0,01340	0,01482	0,01541	0,01608	0,01645	0,01668
4	0,01160	0,01438	0,01509	0,01597	0,01658	0,01703
5	0,01130	0,01433	0,01505	0,01599	0,01666	0,01718

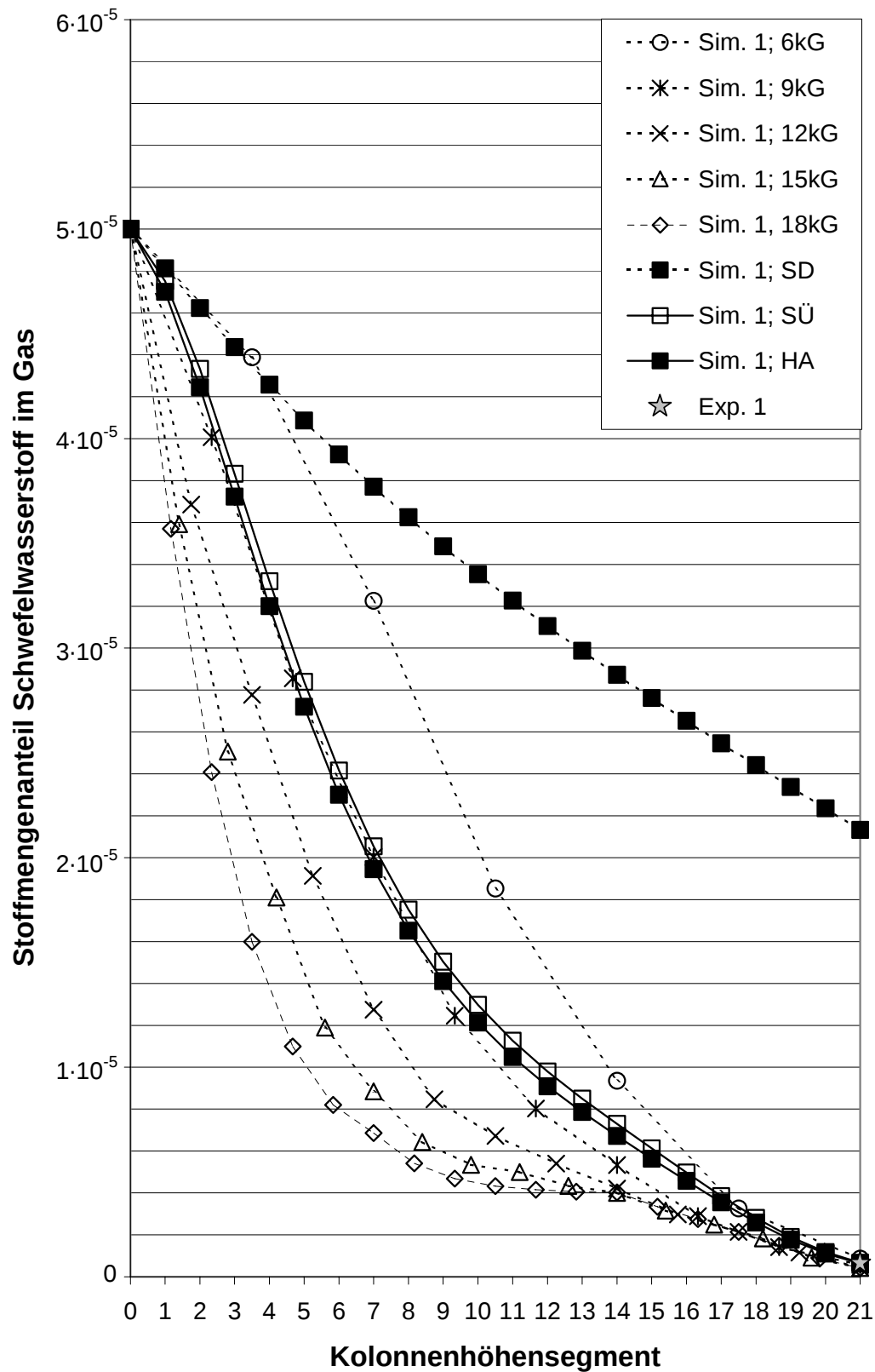


Bild 5.9: Vergleich zwischen Simulationsergebnissen und den Anlagendaten des Lastfalls 1 des Stoffmengenanteils des Schwefelwasserstoffs im Gas über der Kolonnenhöhe (verwendete Korrelationen und Bezeichnungen wie in Bild 5.4). Die Zahlen an den kG-Kurven geben die Anzahl der Gleichgewichtsstufen der jeweiligen Modellierung an.

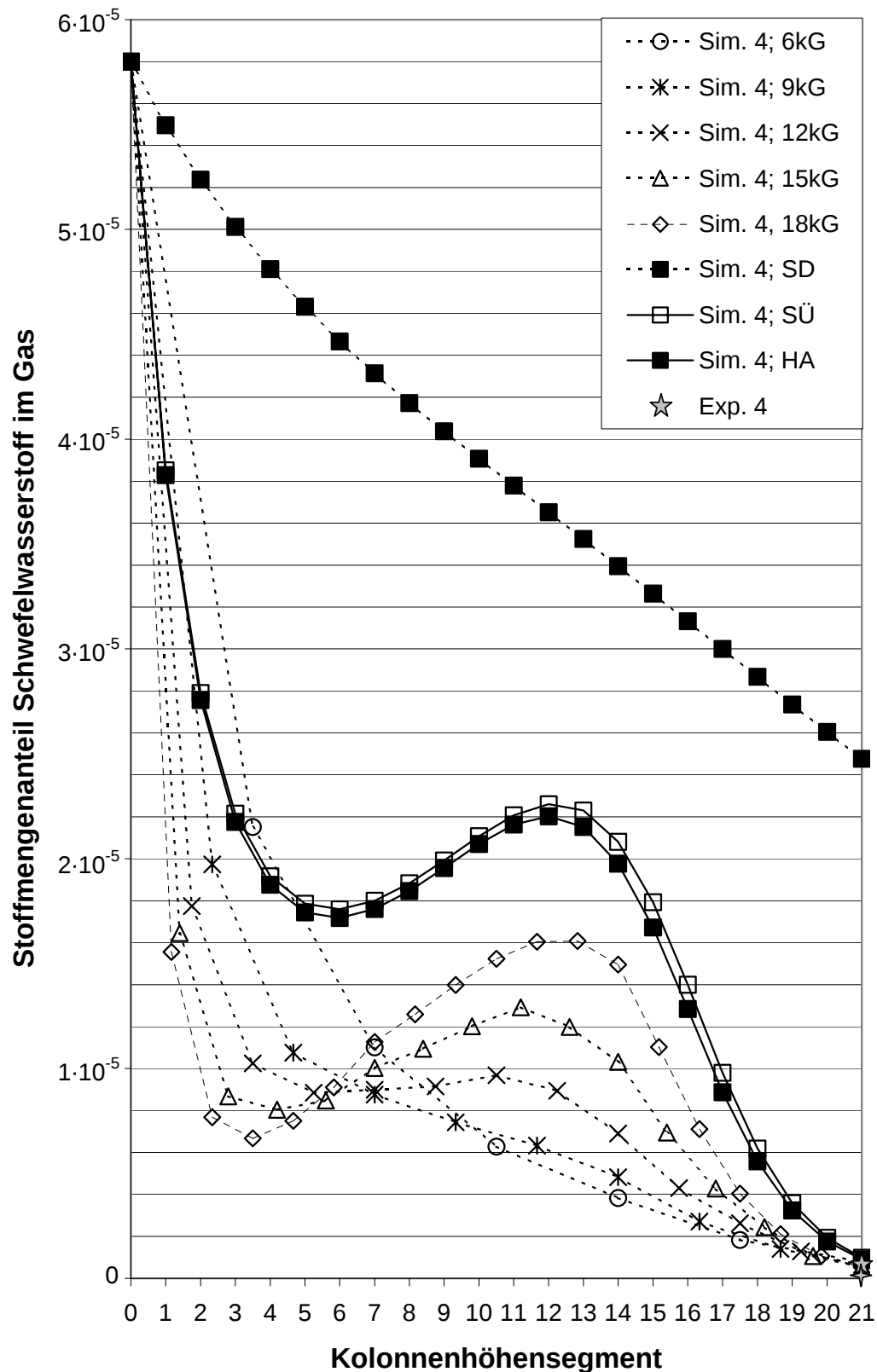


Bild 5.10: Vergleich zwischen Simulationsergebnissen und den Anlagendaten des Lastfalls 4 des Stoffmengenanteils des Schwefelwasserstoffs im Gas über der Kolonnenhöhe (verwendete Korrelationen und Bezeichnungen wie in Bild 5.4). Die Zahlen an den kG-Kurven geben die Anzahl der Gleichgewichtsstufen der jeweiligen Modellierung an.

5.2.3 Simulationsergebnisse für einen MDEA-Laborabsorber [201]

Von Schubert [201] wurde, wie bereits in Abschnitt 5.2.1 (Einzelheiten in Anhang F) dargestellt, ein mit $\frac{1}{4}$ inch (entspricht 6,35 mm) großen Intalox-Sätteln auf etwa 169 mm Höhe gefüllter Gegenstrom-Laborabsorber betrieben. Mit dem Waschmittel MDEA + H₂O wurden einige Versuche zur alleinigen Absorption von H₂S und zur kombinierten Absorption von H₂S und CO₂ durchgeführt. Diese Ergebnisse wurden mit dem korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell, dem Stoffdurchgangsmodell, dem Stoffübergangsmodell und dem hochaufgelösten Filmmodell nachgerechnet und werden hier mit den experimentellen Daten verglichen.

Die von Schubert mitgeteilten Daten sind in Tabelle F.4 im Anhang auszugsweise zusammengestellt. Die Daten mussten zunächst aufbereitet werden. Da eine Angabe zum Wassergehalt des austretenden Gases fehlt, wurde der Anteil unter Annahme der Sättigung bei gegebener Temperatur berechnet. Die Summe der Stoffmengenanteile, die von Schubert angegeben worden sind, und dem – wie zuvor beschrieben – berechneten Wasseranteil lassen sich in der Regel nicht zu eins aufsummieren, selbst wenn eine Wassersättigung bei bekannter Austrittstemperatur angenommen wurde. Teilweise lag der Fehler oberhalb von 5%. Unter der Annahme, dass die Verhältnisse der von Schubert gemessenen Stoffmengenanteile zueinander korrekt sind, wurden daraus Stoffmengenanteile berechnet, die der Schließbedingung, dass die Summe aller Stoffmengenanteile in einer Phase eins ergeben muss, genügt. Da nur der eintretende Stoffstrom mitgeteilt wurde, waren unter der Annahme eines sich zwischen Kolonnenein- und -ausgang nicht ändernden Stoffmengenstroms der Komponente Stickstoff der austretende Gesamtstoffstrom und daraus die Stoffströme der einzelnen Spezies zu berechnen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen F.5-7 im Anhang F aufgeführt.

Die Kolonne wurde innerhalb der Simulationsrechnungen jeweils in 4 Höhenelemente aufgeteilt. Beim Gleichgewichtsteilsystem des korrigierten Gleichgewichtsstufenmodells wurden 2 Stufen benutzt. Bei der Simulation wurden die Korrelationen von Onda zur Berechnung der Stofftransportkoeffizienten und der Größe der Phasengrenzfläche sowie die Billet-Korrelation zur Berechnung des Volumenanteils der flüssigen Phase in der Füllkörperkolonne eingesetzt (vgl. Abschnitt 4.2.1.3). Bei der Anwendung des korrigierten Gleichgewichtsstufenmodells wurde die Wellek-Methode und des Stoffübergangsmodells die DeCoursey-Methode (Abschnitt 4.2.4.3) zur Berechnung des Beschleunigungsfaktors für die Reaktion des Kohlendioxids benutzt. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Kohlendioxid zu Hydrogencarbonat wurde mit der Korrelation von Cordi und Bullin (Anhang D und Bild 4.5) berechnet. Das thermodynamische Gleichgewicht wurde mit der Parametrisierung nach Chakravarty (Anhang B.2) ermittelt.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind im Vergleich zu den Messdaten in den Tabellen G.1-4 im Anhang G zusammengestellt. Die in der letzten Spalte aufgeführte Menge an absorbierten CO₂ wird

in die folgende Diskussion der Rechenergebnisse nicht einbezogen, da die Werte, die aus den experimentellen Angaben von Schubert berechnet wurden, extrem fehlerbehaftet sind:

Sieht man den typischen Datensatz 3.1 (Tabelle F.4) an, so fällt zunächst auf, dass der Stoffmengenanteil am Gaseintritt und am Gasaustritt der Kolonne jeweils 0,1 beträgt. Bei anderen Datensätzen macht benutzt Schubert eine zweite Nachkommastelle in seinen Angaben, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die relative Genauigkeit etwa im Bereich von 10% liegt. Dazu kommt eine Korrektur der Austrittswerte, da die Summe der von Schubert am Kolonnenaustritt berechneten Stoffmengenanteile zzgl. des Wasseranteils bei Sättigung 0,983 beträgt. So wird der experimentelle Wert für die Austrittskonzentration auf 0,1017 korrigiert. Bei der Berechnung des austretenden Gesamtstoffstroms kommt noch in ähnlicher Weise wie bei CO_2 der Effekt der Korrektur der N_2 -Konzentration hinzu. Der so ermittelte Gesamtstoffstrom geht ebenfalls in die Berechnung des austretenden CO_2 -Stroms ein. Da der absorbierte Stoffstrom von CO_2 die geringe Differenz zwischen dem jeweils stark fehlerbehafteten ein- und austretenden CO_2 -Strom ist, ist das Ergebnis folglich extrem fehlerbehaftet.

Die Simulationsergebnisse des korrigierten Gleichgewichtsmodells sind in Tabelle G.1 zusammen mit den aufbereiteten experimentellen Ergebnissen aufgeführt. Zwar zeigt die berechnete absorbierte Schwefelwasserstoffmenge nur recht geringe relative Abweichungen von den experimentellen Daten, jedoch liegt, wie man am Stoffmengenanteil des Schwefelwasserstoffs sieht, der berechnete Stoffmengenanteil um mehrere Größenordnungen unter dem gemessenen. Es wird somit eine deutlich zu starke Abreicherung von H_2S vorhergesagt. Die im Experiment gefundene geringe Abreicherung an CO_2 wird ebenfalls bei der Simulation berechnet. Berechnete und experimentelle Stoffmengenanteile stimmen gut überein.

Das Stoffdurchgangsmodell (Tabelle G.2) sagt nur eine sehr geringe Abreicherung von Schwefelwasserstoff im Gasstrom voraus, was mit dem Experiment nicht übereinstimmt. Ähnlich wie beim korrigierten Gleichgewichtsmodell wird die experimentell bestimmte geringe Absorption von Kohlendioxid gut wiedergegeben.

Mit dem Stoffübergangsmodell (Tabelle G.3) wird eine den experimentellen Werten meist um 1/3 zu geringe Abreicherung von Schwefelwasserstoff vorausgesagt. Dies gilt sowohl für die Fälle, bei denen der Kolonne auch Kohlendioxid zugeführt wurde, als auch für die Fälle, bei denen allein Schwefelwasserstoff absorbiert wurde. Die Stoffmengenanteile von Kohlendioxid im Reingas sind etwas geringer als bei der zuvor beschriebenen Modellen, stimmen jedoch ebenfalls gut mit den Messdaten überein.

Das hochaufgelöste Filmmodell liefert auch bei der Laborkolonnensimulation nahezu die gleichen Ergebnisse wie das zuvor beschriebene Stoffübergangsmodell (vgl. Tabelle G.4).

Die Testläufe 3.32 bis 3.34 wurden von Schubert in der Laborkolonne mit einer einzigen Füllkörperlage von ca. 6 mm Höhe durchgeführt. Die Berechnungen wurden allein anhand des Stoffübergangsmodells mit einem einzigen Bilanzelement durchgeführt. Beim Vergleich der von Schubert angegebenen Eingangsdaten mit dessen Ausgangsdaten fällt auf, dass aus den

Schubert'schen Daten ein größerer aus dem Absorber austretender CO_2 -Strom folgt als der eintretende CO_2 -Strom, obwohl Schubert davon ausgeht, dass das Waschmittel vollständig von CO_2 befreit und daher eine Desorption auszuschließen ist. Dies weist eindeutig auf einen Messfehler hin. Der laut Schubert austretende CO_2 -Strom übertrifft den eintretenden für die Testläufe 3.32 bis 3.34 um konstant $1,412 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s}$. Bei den Berechnungen mit dem Stoffübergangsmodell wurde hingegen eine Abnahme des CO_2 -Stoffstroms von $3,185 \cdot 10^{-6} \text{ mol/s}$ bis $6,573 \cdot 10^{-6} \text{ mol/s}$ vorausgesagt. Die per Simulation errechnete Abnahme ist vom Betrag her fast 2 Größenordnungen kleiner als die aus den Experimenten stammenden Angaben über die CO_2 -Zunahme. Der Wert $1,412 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s}$ gibt somit eine Vorstellung darüber, in welcher Größenordnung sich der Fehler in den Angaben von Schubert bewegt. Während Schubert bezüglich H_2S eine Abnahme von $1,2707 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s}$ für jeden der Testläufe 3.32 bis 3.34 angeben wurden mit dem Stoffübergangsmodell Verringerungen des H_2S -Gasstroms von lediglich $2,4038 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s}$ für Lauf 3.32, $2,5835 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s}$ für Lauf 3.33 und $2,7241 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s}$ für Lauf 3.34 berechnet. Diese deutliche Abweichung der Ergebnisse von den Messdaten hängt aufgrund der geringen Füllkörperschichtung kaum vom verwendeten Modell für die Absorption in der Füllkörperschüttung ab. Da die Füllkörperschüttung lediglich 6 mm betrug, sind die Simulationsergebnisse, die eine sehr geringe Abnahme des H_2S -Stromes vorhersagen, durchaus realistisch und sollten nicht 80% unterhalb des Messwertes liegen. Abgesehen vom Messfehler können folgende Effekte für die starke Verminderung des H_2S in der Kolonne verantwortlich sein:

- Im „leeren“ Kolonnenteil, in dem die Zuführung des Waschmittels und die Abführung des Reingases erfolgt, findet über die dortige Phasengrenzfläche eine weitere Absorption außerhalb der im Modell erfassten Schüttung statt.
- Schubert beschreibt in seiner Arbeit, dass er einen Befeuchter, der mit Glassringen befüllt war, benutzt hat, um das Rohgas mit Wasser zu sättigen. Die Mengenströme von Stickstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid wurden an der Gasmischstation vor diesem Befeuchter mit Rotametern erfasst. Wenn das Wasser im Befeuchter nicht mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, übernimmt er neben seiner Befeuchterfunktion auch die Funktion eines Absorbers für H_2S , so dass H_2S aus dem Rohgas abgereichert wird. Dieser Effekt ist für CO_2 nicht signifikant, da die Reaktion von Kohlendioxid zu Hydrogencarbonat in reinem Wasser extrem gehemmt ist.

Aufgrund dieser aus dem Messaufbau und der Messwerterfassung resultierenden systematischen Fehlern ist zu erwarten, dass die Simulation eine zu geringe Abreicherung des Gases von Schwefelwasserstoff vorhersagt. Dies ist beim Stoffübergangsmodell und dem hochaufgelösten Filmmodell auch der Fall.

5.2.4 Simulationsergebnisse für die Technikumsanlage des IUTA [202]

Fünf Lastfälle, die an dem Technikumsabsorber des IUTA vermessen wurden, werden mit dem korrigierten Gleichgewichtsmodell, dem Stoffdurchgangs-, Stoffübergangs- und dem hochaufgelösten Filmmodell nachgerechnet und verglichen. Details zu den Messdaten und der Anlage sind in Anhang F zu finden.

Die Berechnungen erfolgten unter Verwendung der Beschreibung des Phasen- und Reaktionsgleichgewichtes nach Chakravathy (Anhang B.2), der Stofftransportbeschreibung nach Rocha et al. (Abschnitt 4.2.1.3) und der Parametrisierung der Geschwindigkeit der Reaktion von Kohlendioxid zu Hydrogencarbonat nach Cordi und Bullin (Anhang D und Bild 4.5). Beim Stoffübergangsmodell wird der Beschleunigungsfaktor der CO_2 -Reaktion mit der Korrelation von DeCoursey (Abschnitt 4.2.4.3) berechnet, beim korrigierten Gleichgewichtsmodell mit der Wellek-Korrelation. Die mit einer Höhe von 2,834 m mit der Packung Mellapak Plus 252.Y bestückte Kolonne wurde bei allen Modellen in 16 Bilanzelemente aufgeteilt, was einer Höhe pro Bilanzelemente von ca. 0,177 m entspricht. Für den Gleichgewichtsteil des korrigierten Gleichgewichtsstufenmodells wurden 4 Stufen angenommen, was einem *HETP* von etwa 0,709 m entspricht.

Die Bilder 5.11 und 5.12 zeigen den Stoffmengenanteil von Schwefelwasserstoff bzw. Kohlendioxid im Kern der Gasphase über der Kolonnenhöhe. Da das Rohgas beim Lastfall V allein mit Kohlendioxid beladen war, ist für diesen Lastfall nur die Kurve für die Kohlendioxidkonzentration aufgetragen. Neben den Simulationsergebnissen sind auch die experimentell ermittelten Konzentrationen des aus der Kolonne tretenden Reingases in die Bilder eingezeichnet. Betrachtet man zunächst die H_2S -Profile, so fällt in Übereinstimmung zu den im Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Simulationen des Absorbers des Dome North Carolina Plant auf, dass das Stoffdurchgangsmodell eine sehr geringe und damit unrealistische Abreicherung des Schwefelwasserstoffs im Gas liefert. Ebenso übereinstimmend mit den oben beschriebenen Simulationsrechnungen wird mit dem korrigierten Gleichgewichtsmodell eine rapide, jedoch hier fast komplette Abnahme des Schwefelwasserstoffs schon in der ersten Stufe berechnet. Das Stoffübergangs- und das hochaufgelöste Filmmodell hingegen liefern den bereits bei den Simulationen anderer Absorber ermittelten typischen Verlauf, der durch eine hohe Abreicherung von Schwefelwasserstoff am Boden der Kolonne charakterisiert wird. Die Abreicherung von H_2S – sie entspricht der 1. Ableitung der in Bild 5.11 gezeigten Kurve – wird zum Kolonnenkopf immer geringer, sodass der Kurvenverlauf stark linksgekrümmt ist. Das Stoffübergangs- und das hochaufgelöste Filmmodell weisen für alle untersuchten Lastfälle nahezu exakt gleiche Ergebnisse auf. Da bei den Versuchen mit einem relativ hohen L/G -Verhältnis zwischen 3,33 und 4,33 gearbeitet wurde, ist die Coabsorption von Kohlendioxid gering (vgl. Bild 5.12) und ebenso die Erwärmung aufgrund der auftretenden Lösungs- und Reaktionsenthalpien. Folglich tritt keine

Desorption von Schwefelwasserstoff innerhalb einer Zone um die Kolonnenmitte auf, wie es bei einigen Rechnungen zum Dome-Absorber der Fall war. Die berechneten Stoffmengenanteile an H_2S liegen beim Stoffübergangsmodell und dem hochaufgelösten Filmmodell sowie dem korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell deutlich unterhalb der gemessenen Konzentrationen (vgl. Tabelle 5.6). Hierauf wird in der Diskussion am Ende dieses Abschnitts genauer eingegangen.

Tabelle 5.6: Messwerte und Simulationsergebnisse verschiedener Modelle des H_2S -Stoffmengenanteils im Reingas der IUTA-Technikumsanlage:

Nr.	Messung	korrr. GG-Stufen	Stoffdurchgang	Stoffübergang	HA Filmmodell
I	$0,43 \cdot 10^{-3}$	$5,900 \cdot 10^{-6}$	$12,62 \cdot 10^{-3}$	$33,10 \cdot 10^{-6}$	$31,42 \cdot 10^{-6}$
II	$0,24 \cdot 10^{-3}$	$21,44 \cdot 10^{-6}$	$9,047 \cdot 10^{-3}$	$49,59 \cdot 10^{-6}$	$47,61 \cdot 10^{-6}$
III	$0,27 \cdot 10^{-3}$	$26,13 \cdot 10^{-6}$	$2,401 \cdot 10^{-3}$	$12,66 \cdot 10^{-6}$	$11,79 \cdot 10^{-6}$
IV	$0,19 \cdot 10^{-3}$	$5,227 \cdot 10^{-12}$	$2,198 \cdot 10^{-3}$	$103,4 \cdot 10^{-6}$	$99,09 \cdot 10^{-6}$

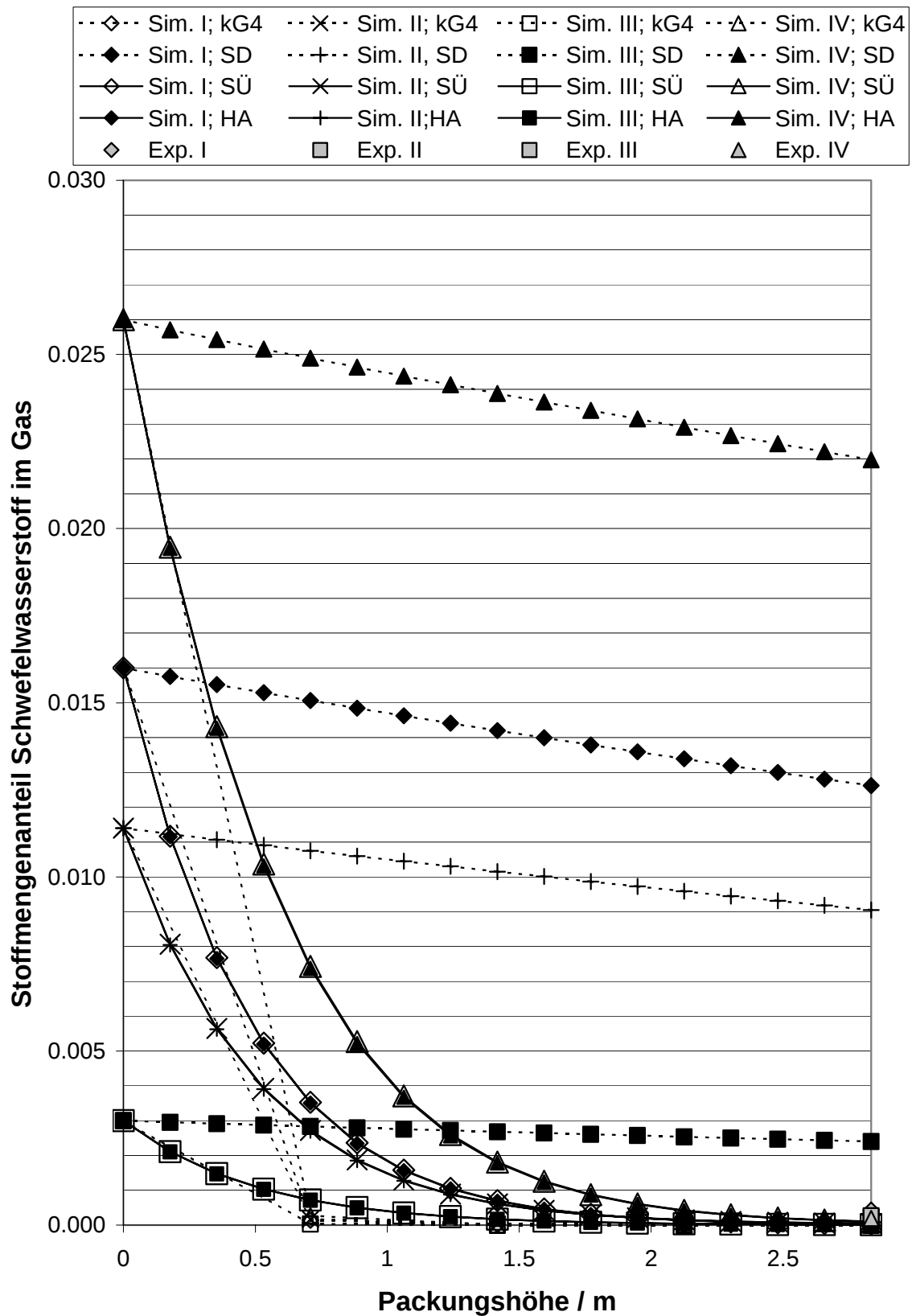


Bild 5.11: Vergleich zwischen Simulationsergebnissen und den Anlagendaten mehrerer Lastfälle des IUTA-Wäschers. Stoffmengenanteil des Schwefelwasserstoffs im Gas über der Packungshöhe (verwendete Korrelationen und Bezeichnungen wie in Bild 5.4).

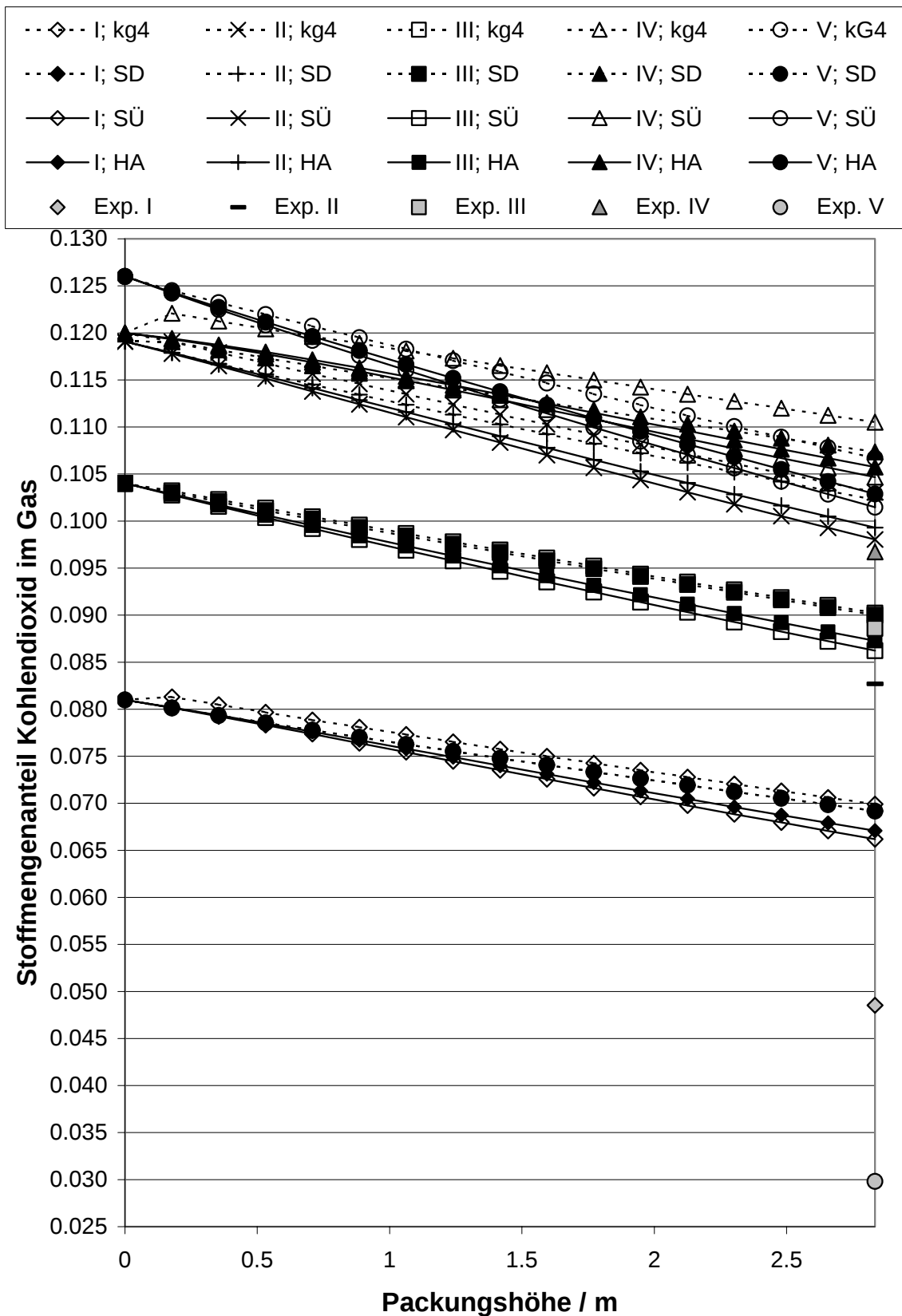


Bild 5.12: Vergleich zwischen Simulationsergebnissen und den Anlagendaten mehrerer Lastfälle des IUTA-Wäschers. Stoffmengenanteil des Kohlendioxids im Gas über der Packungshöhe (verwendete Korrelationen und Bezeichnungen wie in Bild 5.4).

Bei den CO₂-Profilen (Bild 5.12) erkennt man eine sehr gleichmäßige Absorption über die gesamte Kolonne hinweg, die zu teilweise fast linearen Profilen führt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass das System dem kombinierten Phasen- und Reaktionsgleichgewicht sehr fern bleibt. Die Triebkraft für den Stofftransport von Kohlendioxid bleibt somit über die Kolonnenhöhe nahezu unverändert. Zudem führt das sich in der Kolonne kaum ausprägende Temperaturprofil zu einer nur geringen Veränderung der Reaktionshemmung über die Kolonne hinweg. Wegen der Berechnung einer starken Abreicherung des Schwefelwasserstoffs liegt erwartungsgemäß die Kurve des korrigierten Gleichgewichtsstufenmodells für die Konzentration des Kohlendioxids in der Gasphase bei allen betrachteten Lastfällen am höchsten. Bemerkenswert ist der Knick, der in den Profilen bei den Lastfällen I und IV direkt hinter dem Rohgaseintritt in die Kolonne zu sehen ist, der auf den ersten Blick wie eine Desorption aussieht. Jedoch kann eine Desorption nur dann erfolgen, wenn eine genügend hohe Konzentration an Kohlendioxid im Waschmittel vorliegt, was jedoch nicht der Fall ist. Bei Betrachtung der Stoffmengenströme des Kohlendioxids im Gas zwischen dem Rohgaseintritt und dem Austritt des ersten Bilanzelements, stellt man die erwartete Verringerung des CO₂-Stroms und damit eine stetige CO₂-Absorption fest. Bei den besagten Lastfällen mit auffälligem Kurvenverlauf ist der Schwefelwasserstoffanteil im Rohgas sehr hoch und gemäß der Rechnung mit dem korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell wird nahezu die gesamte H₂S-Menge auf der ersten Stufe absorbiert. Der auffällige Verlauf des CO₂-Profils bei Verwendung des korrigierten Gleichgewichtsstufenmodells bei den Lastfällen I und IV ist somit allein auf den Effekt zurückzuführen, dass sich der bei der Berechnung des Stoffmengenanteils im Nenner des Bruches befindliche Gesamtgasstrom durch die starke Verringerung des Schwefelwasserstoffs merklich vermindert hat. Die zweithöchste Kurve ist in Übereinstimmung zu den Berechnungen für das Dome North Caroline Plant (Abschnitt 5.2.2) jeweils die mit dem Stoffdurchgangsmodell erzeugte, obwohl dieses Modell nur eine geringe Abreicherung von H₂S aus dem Gasstrom und damit nur eine geringe Konzentration von H₂S im Waschmittel voraussagt. Der Grund für die trotzdem mäßige CO₂-Absorption liegt daran, dass innerhalb des Stoffdurchgangsmodells die Beschleunigung des CO₂-Transports aufgrund der Reaktion unberücksichtigt bleibt. Wie auch bei den Simulationen zum Dome-Absorber liegen darunter die Verläufe, die mit dem hochaufgelösten Filmmodell berechnet wurden, und knapp darauf die Verläufe, für die das Stoffübergangsmodell benutzt wurden. Die experimentell ermittelten Daten stimmen nur bei Lastfall III gut mit den Simulationsergebnissen überein (s. Bild 5.12). Für die anderen Lastfälle wird eine geringere Abreicherung des Kohlendioxids berechnet als durch die Messdaten belegt wird. Die Abweichung ist von Lastfall zu Lastfall stark unterschiedlich.

Die Abweichungen zwischen den Simulationsergebnissen und den Messungen ist jedoch wahrscheinlich nicht auf eventuelle Schwächen der Simulationsmodelle zurückzuführen aus folgenden Gründen:

- Die Versuche II, IV und V haben etwa das gleiche L/G-Verhältnis und die gleiche CO₂-Beladung. Die Versuche II und V besitzen darüber hinaus nahezu den gleichen Druck,

während bei IV der Druck um $1/3$ geringer ist, wobei der Druckeinfluss für die transportkontrollierte CO_2 -Absorption gering sein sollte. Somit sind bezüglich der CO_2 -Absorption dieser Lastfälle bei Einsatz von relativ gut gereinigtem Waschmittel nur geringe Unterschiede möglich. Aus den Messwerten ergibt sich jedoch bei Lastfall II eine Abweichung um 0,0305, bei Lastfall IV um 0,0233 und bei Lastfall V um 0,0962 bezogen auf den Stoffmengenanteil. Derartig große Unterschiede weisen auf Messfehler oder Fehler bei der Versuchsdurchführung hin.

- Die Anlage war als geschlossenes System geplant, bei dem aus dem Tailgas und dem Reingas das Rohgas für den Absorber gemischt wurde. Aufgrund eines Defektes des Tailgasverdichters war nur ein kurzzeitiger Betrieb der Anlage möglich [203]. Daher wurden keine stationären Betriebspunkte erreicht. Auch Messprotokolle über die Tailgasmengenströme, die aus dem Desorber der Anlage abgezogen werden, zeigen extreme Schwankungen, sodass möglicherweise die Zusammensetzung des gereinigten Waschmittels ebenfalls stark variiert.
- Das für Analysezwecke entnommene Reingas enthielt flüssiges Waschmittel [202]. In der Zeit zwischen der Probennahme und der Analyse erfolgte daher in der Probe eine weitere Absorption des Kohlendioxids in die Tröpfchen statt mit den nachfolgenden chemischen Reaktionen. Dies könnte zu einer teilweisen Desorption von Schwefelwasserstoff aus den Tröpfchen geführt haben, da die Schwefelwasserstofflöslichkeit im Waschmittel mit der von Kohlendioxid konkurriert. Die gegenüber der Simulation hohen gemessenen Schwefelwasserstoffkonzentrationen und die niedrigen Kohlendioxidkonzentrationen können auf das hier beschriebene Problem zurückzuführen sein.
- Es ist nicht nachvollziehbar, dass bei den Lastfällen II und V im gereinigten Waschmittel ein Anteil an Kohlendioxid verbleibt, jedoch angeblich [202] bei den Lastfällen I, III und IV nicht (vgl. Anhang F.3). Die Angaben zum zugeführten Waschmittel sind daher offenbar sehr ungenau.

Somit ist mit den IUTA-Daten keine Identifikation korrekter Datensätze und Korrelationen zu erreichen.

5.2.5 Effekte der Erweiterung des korrigierten Gleichgewichtsmodells

Gegenüber der Arbeit von Wolf [15] wurde in dieser Arbeit das korrigierte Gleichgewichtsmodell erweitert (vgl. Abschnitt 2.2). Die Erweiterung umfasst zum einen die Trennung der Berechnung in ein Gleichgewichtsteilsystem mit einer bestimmten Zahl an theoretischen Stufen und ein Nichtgleichgewichtsteilsystem mit einer beliebigen und somit von der Zahl der Gleichgewichtsstufen unabhängigen Anzahl an Bilanzelementen. Zum anderen wurde in dieser Arbeit die schon von Wolf realisierte Berücksichtigung der Reaktionskinetik mit der

Stofftransporthemmung der innerhalb des Nichtgleichgewichtsteilsystems bilanzierten langsam reagierenden Komponente verknüpft und die gegenseitige Beeinflussung dieser Effekte durch einen Beschleunigungsfaktor beschrieben. Die Modelle werden wieder beispielhaft auf die Lastfälle 1 und 4 des Dome North Caroline Plant angewendet.

Zunächst wurde der alleinige Effekt der Entkopplung der Anzahl der Bilanzelemente von der Anzahl der Gleichgewichtsstufen für den in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Basisfall untersucht. Da in Abschnitt 5.2.2 mit einer Aufteilung der Kolonne in 9 Gleichgewichtsstufen eine gute Übereinstimmung der meisten Lastfälle zwischen dem korrigierten Gleichgewichtsmodell und dem als am genauesten zu betrachtenden hochaufgelösten Filmmodell erreicht wurde, wird auch hier die Zahl von 9 Gleichgewichtsstufen benutzt. Der Wolf'schen Version des korrigierten Gleichgewichtsmodells entsprechend wurde die Zahl der Bilanzelemente nun von 21 auf 9 abgesenkt. Die über die Wolf'sche Modellierung hinausgehende Einbeziehung des Stofftransportwiderstandes der Kohlendioxid-Absorption und dessen Beeinflussung durch die Reaktion des Kohlendioxids wurden zunächst beibehalten. Für die Lastfälle 1 und 4 wurde der Verlauf der Kohlendioxid-Konzentrationen in Bild 5.13 über die Kolonnenhöhe (in Form der Nummerierung der Kolonnenböden) aufgetragen. Man erkennt, dass das korrigierte Gleichgewichtsmodell unter Nutzung von 9 Bilanzelementen sich nur marginal von dem mit 21 Bilanzelementen unterscheidet. Dies gilt für beide untersuchten Lastfälle. Da im Reingas der Kolonne noch relativ viel Kohlendioxid enthalten ist, folgt aus dem sehr ähnlichen Verlauf der je zwei Kurven, dass auch jeweils eine nahezu gleiche Austrittskonzentration unabhängig von der Anzahl der Bilanzelemente vorausgesagt wird.

Auch bei der Schwefelwasserstoffkonzentration in der Gasphase, die in Bild 5.14 über der Kolonnenhöhe aufgetragen ist, lässt sich auf den ersten Blick für die beiden betrachteten Lastfälle zwischen dem korrigierten Gleichgewichtsmodell mit 21 und mit 9 Bilanzelementen nur ein geringer Unterschied erkennen. Vergleicht man jedoch die Konzentrationen beider Modelle für die betrachteten Lastfälle am Kolonnenaustritt (vgl. Tabelle 5.7), so stellt man eine Abweichung um fast 20% zwischen beiden Modellen fest, wobei das korrigierte Gleichgewichtsmodell mit 9 Bilanzelementen eine geringere Austrittskonzentration vorhersagt als das mit 21 Bilanzelementen.

Tabelle 5.7: H₂S-Austrittsstoffmengenanteile für Simulationen der Lastfälle 1 und 4 mit dem korrigierten Gleichgewichtsmodell unter Benutzung verschiedener Anzahlen an Bilanzelementen:

	21 Bilanzelemente, 9 Stufen	9 Bilanzelemente, 9 Stufen	Abweichung in %
Lastfall 1	$5,663 \cdot 10^{-7}$	$4,566 \cdot 10^{-7}$	-19,4
Lastfall 4	$6,498 \cdot 10^{-7}$	$5,303 \cdot 10^{-7}$	-18,4

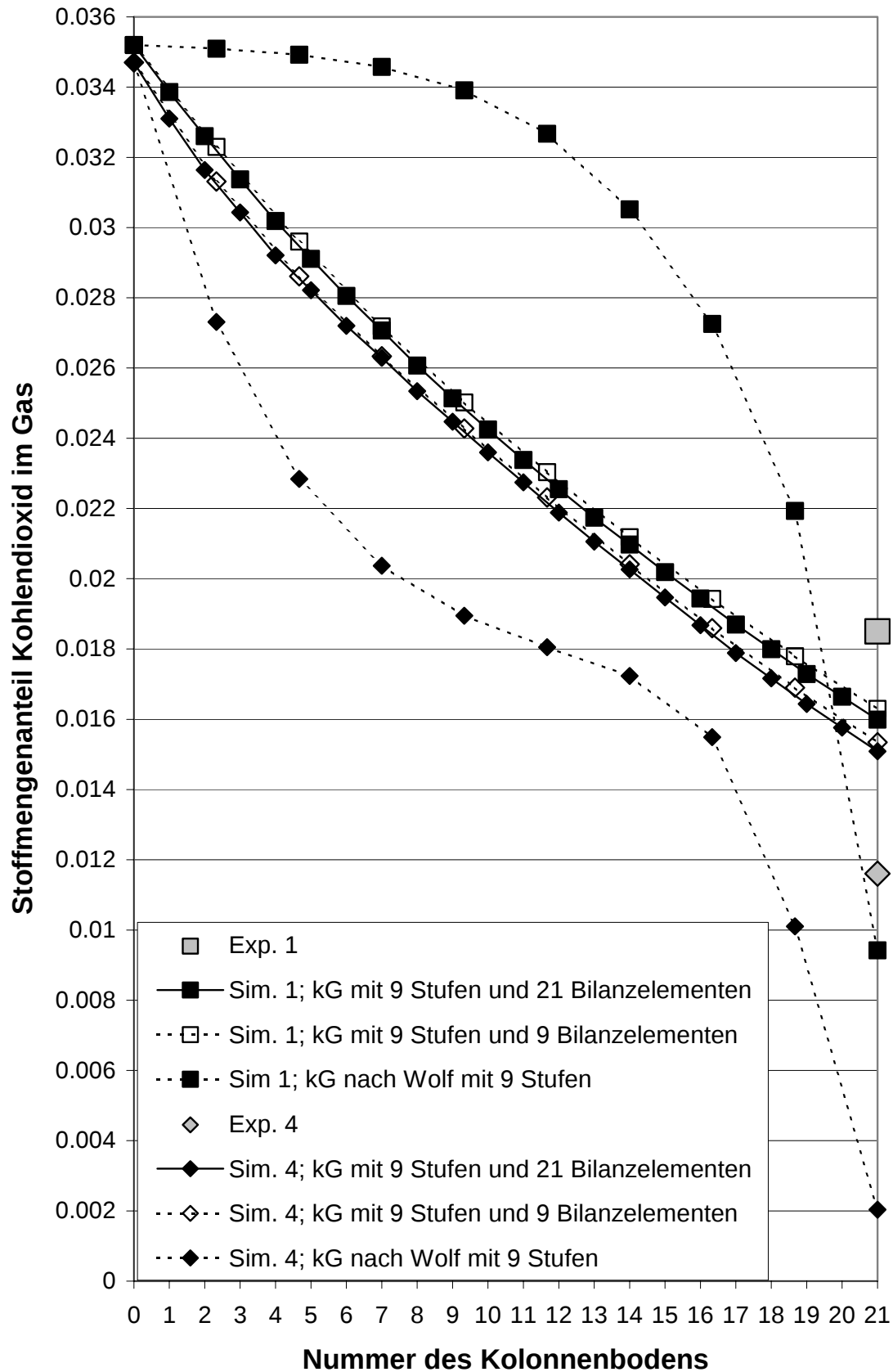


Bild 5.13: Vergleich zwischen Simulationsergebnissen unterschiedlicher Versionen des korrigierten Gleichgewichtsmodells für die Lastfälle 1 und 4: CO₂-Gaskonzentration

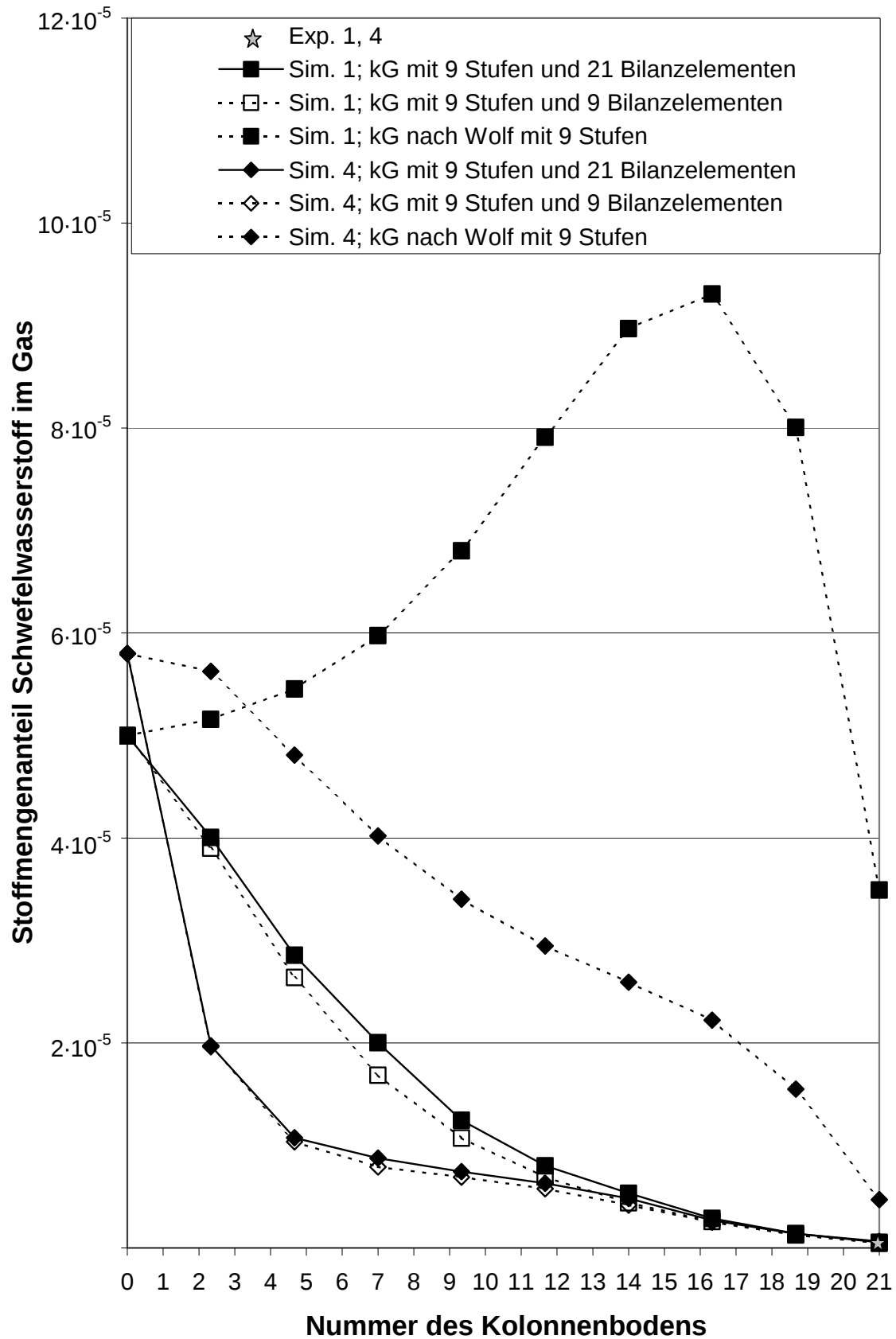


Bild 5.14: Vergleich zwischen Simulationsergebnissen unterschiedlicher Versionen des korrigierten Gleichgewichtsmodells für die Lastfälle 1 und 4: H₂S-Gaskonzentration

Gegenüber dem Effekt der Diskretisierung ist der Einfluss der gleichzeitigen Berücksichtigung von Stofftransport- und chemischer Reaktionshemmung auf die Absorption des Kohlendioxids bei der MDEA-Wäsche sehr groß. Dies wurde überprüft, indem als Vergleich zum erweiterten korrigierten Gleichgewichtsmodell dieser Arbeit das ursprüngliche korrigierte Gleichgewichtsmodell ohne Einbeziehung des Transportwiderstandes für Kohlendioxid herangezogen wurde. In dieser Version wurden ebenfalls die Anzahl der Gleichgewichtsstufen und die der Bilanzelemente auf 9 gesetzt. Die Auswirkung auf den Verlauf des Kohlendioxidgehalts des Gases über der Kolonnenhöhe ist in Bild 5.13 aufgetragen. Die für den Stofftransport des Kohlendioxids offensichtlich signifikante Stofftransporthemmung entfällt und führt zu einer wesentlich niedrigeren Austrittskonzentration des CO_2 als bei dem in dieser Arbeit weiterentwickelten Modell. Die Kurvenverläufe, die dem Wolf'schen Modell ohne Stofftransporthemmung folgend berechnet wurden, unterscheiden sich für beide Lastfälle auch qualitativ sehr deutlich. Während für den Lastfall 4 eine aufgrund der im Wolf'schen Modell begünstigten Absorption von CO_2 eine stets unterhalb der mit dem erweiterten korrigierten Gleichgewichtsmodell verlaufende Kurve berechnet wird, liegt der Kurvenverlauf nach dem Wolf'schen Modell für den Lastfall 1 bis auf die obersten Kolonnenböden stets oberhalb der Kurve des erweiterten Modells. Der Grund für die vorhergesagte mäßige Absorption von CO_2 im unteren Teil der Kolonne bei Lastfall 1 liegt, wie in Bild 5.14 erkennbar ist, an der Anreicherung von H_2S innerhalb der Kolonne. Die geringere Absorption von H_2S , die für das ursprüngliche korrigierte Gleichgewichtsmodell ohne Stofftransportwiderstand in Bild 5.14 für beide Lastfälle erkennbar ist, folgt aus der Konkurrenz der beiden Sauergaskomponenten in ihrer Rolle als Protonenakzeptoren. Eine Begünstigung der CO_2 -Absorption durch eine Verminderung der Hemmungseffekte hat eine Erschwerung der Absorption von H_2S zur Folge.

Insgesamt führt die hier durchgeführte Weiterentwicklung des Wolf'schen korrigierten Gleichgewichtsmodells zu einer wesentlichen Verbesserung der Prozesssimulation der MDEA-Wäsche. Das Wolf'sche Modell mag bei Prozessen, bei denen die Hemmung der chemischen Reaktion die Stofftransporthemmung deutlich überwiegt, angewendet werden. Die in dieser Arbeit vorgeschlagene Erweiterung des korrigierten Gleichgewichtsmodells stellt jedoch eine wesentliche Verbesserung dar, die einen universelleren Einsatz des korrigierten Gleichgewichtsmodells erlaubt.

5.2.6 Betrachtungen zum hochaufgelösten Filmmodell

Der Einfluss der drei Transportterme in der Differentialgleichung zum Stofftransport in der Widerstandszone zwischen der Phasengrenze und der Kernflüssigkeit (5.112) wurde anhand einer isolierten Filmberechnung untersucht. Hierzu wurde ein Bilanzelement mit typischen Zustandsgrößen aus einer Sauergasabsorption mit MDEA benutzt. Die Werte stammen aus einer Kolonnenberechnung mit dem Stoffübergangsmodell. Die Stoffmengenanteile der Spezies an der Phasengrenze und die Atomgruppenströme wurden übernommen und als Randbedingung für die

Berechnung der Differentialgleichungen im Film benutzt. Sie sind in Tabelle G.5 im Anhang G zusammengefasst. Der zum diffusiven Stoffmengenstrom proportionale Konzentrationsabfall Δx der einzelnen Sauerstoffspezies über den Film ist für die einzelnen Spezies der absorbierten Gaskomponenten in Tabelle 5.8 aufgetragen. Hierbei wurde dem rein diffusiven Stofftransport eine Kombination aus diffusiven und konvektiven Stofftransport und eine Kombination aus Diffusion und Migration gegenübergestellt.

Tabelle 5.8: Änderung der Konzentrationsunterschiede der Sauerstoffspezies zwischen der Phasengrenze und der Kernflüssigkeit Δx in Abhängigkeit von der Einbeziehung der Transportmechanismen Diffusion (D), Migration (M) und Konvektion (K):

	CO ₂	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	H ₂ S	HS ⁻	S ²⁻
$\Delta x_{i,D}$	$4,10 \cdot 10^{-4}$	$2,57 \cdot 10^{-4}$	$3,92 \cdot 10^{-6}$	$2,74 \cdot 10^{-8}$	$2,11 \cdot 10^{-6}$	$1,40 \cdot 10^{-4}$
$\Delta x_{i,DK}$	$4,09 \cdot 10^{-4}$	$2,42 \cdot 10^{-4}$	$2,42 \cdot 10^{-6}$	$2,72 \cdot 10^{-8}$	$2,09 \cdot 10^{-6}$	$1,38 \cdot 10^{-4}$
$\Delta x_{i,DM}$	$4,10 \cdot 10^{-4}$	$2,57 \cdot 10^{-4}$	$3,91 \cdot 10^{-6}$	$2,74 \cdot 10^{-8}$	$2,11 \cdot 10^{-6}$	$1,40 \cdot 10^{-4}$
Abweichung von $\Delta x_{i,DK}$ zu $\Delta x_{i,D}$ in %	-0,01	-5,83	-38,12	-0,57	-0,74	-1,20
Abweichung von $\Delta x_{i,DM}$ zu $\Delta x_{i,D}$ in %	0	-0,0032	-0,0341	0	-0,0006	-0,0015

Es ist zu erkennen, dass die Berücksichtigung der Migration nur einen geringen Einfluss auf das Konzentrationsgefälle der einzelnen Sauerstoffspezies im Film besitzt. Somit ist der Anteil der Migration am Gesamtstofftransport gering. Bei der MDEA-Wäsche spielt die Migration nur eine sehr untergeordnete Rolle für den Stofftransport und ist daher vernachlässigbar. Die Einbeziehung der Konvektion macht sich hingegen gerade beim CO₂-Transport bemerkbar, da sie zu einer Veränderung des Konzentrationsabfalls der Spezies Hydrogencarbonat um -5,83% und von Carbonat sogar um -38,12% führt. Jedoch ist Carbonat nur in geringem Maße in der Lösung vorhanden. Sein Konzentrationsabfall ist um zwei Größenordnungen geringer als der von Hydrogencarbonat und Kohlendioxid. Auf Kohlendioxid, dessen Konzentrationsabfall fast doppelt so groß wie der des Hydrogencarbonats ist, nimmt die Konvektion hingegen kaum Einfluss. Insgesamt übernimmt die Konvektion für den gesamten CO₂-Transport über alle beteiligten Spezies einen Anteil im unteren einstelligen Prozentbereich. Eine Vernachlässigung ist daher vertretbar. Der Einfluss der Konvektion auf den Schwefelwasserstofftransport ist im untersuchten Fall deutlich geringer.

5.2.7 Einfluss der Diskretisierung

Im Abschnitt 5.2.5 zeigte sich eine Veränderung bei der Austrittskonzentration von H₂S, wenn die Anzahl der Bilanzelemente, in welche die Kolonne aufgeteilt wurde von 21 auf 9 abgesenkt wurde. Daher stellt sich die Frage, wie stark die Rechenergebnisse von der Kolonnendiskretisierung

abhängen. Am Beispiel der Lastfälle 1 und 4 des Dome North Caroline Plant mit dem in Abschnitt 5.2.2 dargestellten Basisfall werden hier die Unterschiede einer Diskretisierung in 20 und 21 Bilanzelemente für das korrigierte Gleichgewichtsstufen- und das Stoffübergangsmodell untersucht. Wie schon zuvor gezeigt wurde, sind die Ergebnisse des Stoffübergangsmodells und des hochaufgelösten Filmmodells sehr ähnlich, so dass der Effekt der Diskretisierung auf das hochaufgelöste Filmmodell vergleichbar zum Stoffübergangsmodell ist. Das hochaufgelöste Filmmodell wurde daher hier nicht in diese Untersuchung einbezogen. Das korrigierte Gleichgewichtsstufenmodell umfasst bei beiden Diskretisierungen der Bilanzelemente jeweils 9 davon unabhängige Gleichgewichtsstufen. Die Auswirkungen der unterschiedlichen Diskretisierungen auf die CO_2 -Absorption ist bei beiden Modellen und beiden Lastfällen kaum unterscheidbar. Die CO_2 -Kolonnenprofile sind im Anhang G (Bild G.8) dargestellt. Auf die H_2S -Absorption wirkt sich die Diskretisierung ebenfalls in geringem Maße aus, jedoch sind hier die Unterschiede deutlicher, wie in Bild 5.15 zu erkennen ist. Für beide Lastfälle erkennt man bei der Nutzung des korrigierten Gleichgewichtes eine sehr genaue Übereinstimmung der Rechnung unter Nutzung von 20 Bilanzelementen mit der Rechnung basierend auf 21 Bilanzelementen. Jedoch gibt es etwa in Höhe des Kolonnenbodens 7 und beim Kolonnenboden 12 bei beiden Lastfällen einen etwas deutlicheren Einfluss der Diskretisierung, der auf einen Sprung bei der Zuordnung von Variablen des Nichtgleichgewichtsteilgleichungssystems zu den Bilanzen des Gleichgewichtsstufenteilsystems des korrigierten Gleichgewichtsstufenmodells (vgl. Abschnitt 4.3.1). Die Kurven des Stoffübergangsmodells für den Lastfall 1 mit unterschiedlichen Diskretisierungen laufen nahezu deckungsgleich, während für den Lastfall 4 die Berechnung mit 21 Bilanzelementen einen merklich stärkeren Desorptionseffekt in der Kolonnenmitte vorhersagt als die mit 20 Bilanzelementen. Tritt also ein Desorptionseffekt ein, so ist das Rechenergebnis bezüglich der Diskretisierung besonders sensitiv. Dies gilt jedoch nicht für die Austrittskonzentration, die von beiden Rechnungen übereinstimmend getroffen wird und bei der Rechnung mit 20 Bilanzelementen lediglich um 1,6% geringer ist als bei der Rechnung mit 21 Bilanzelementen. Bei Lastfall 1 beträgt der Unterschied 1,8% mit umgekehrtem Vorzeichen, da in diesem Fall keine Desorption von H_2S vorhergesagt wird.

Wegen der guten Vermischung auf einem Boden ist bei Bodenkolonnen die Diskretisierung in so viele Bilanzelemente, wie Böden vorliegen, sinnvoll. Die Frage, in wie viele Elemente eine Kolonne zu diskretisieren ist, ist jedoch für Packungskolonnen eine Größe, die zwar einen kleinen aber durchaus merklichen Einfluss auf einige Kolonnenparameter besitzt. Wie die Anzahl der Gleichgewichtsstufen, die eine Kolonne nach dem korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell charakterisiert, ist die zu benutzende Zahl an Bilanzelementen, die nach dem Zellenmodell die Rückvermischung charakterisiert, schwer abschätzbar. Hierbei besitzt die Zahl der Bilanzelemente jedoch verglichen mit der Stufenzahl eine deutlich geringere Auswirkung auf die Trennwirkung. In der Praxis gewinnt der Anlagenplaner, der mehrere ähnliche Sauergaswäschen plant, das Wissen, wie viele Diskrete die Rückvermischung in der Kolonne ab besten wiedergeben.

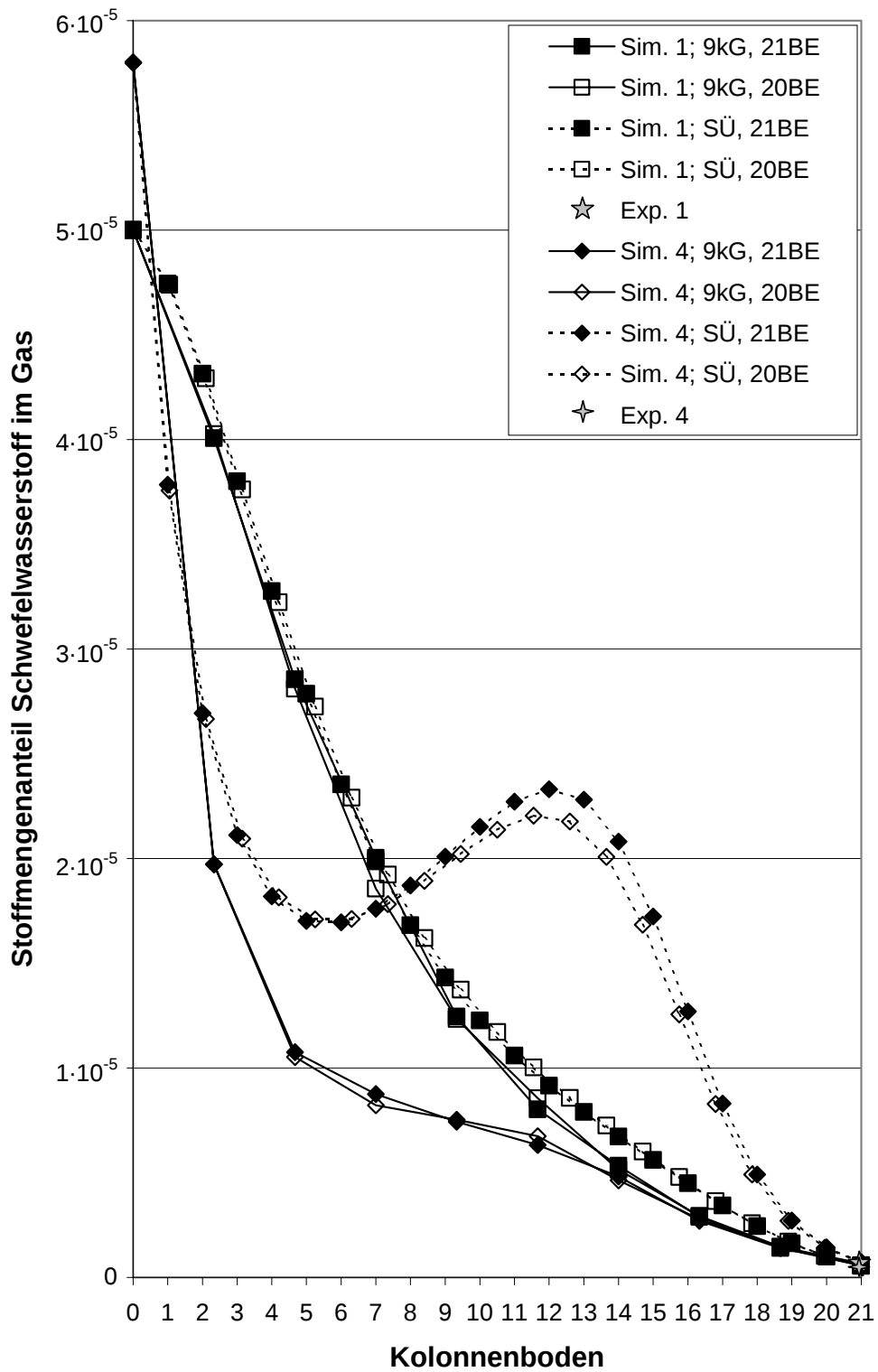


Bild 5.15: Ergebnisse von Simulationsrechnungen mit dem korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell unter Nutzung von 9 Stufen (9kG) und dem Stoffübergangsmodell (SÜ) bei Diskretisierung in unterschiedliche Anzahlen von Höhenelementen (BE) und Anlagen-
daten des im Gasstrom vorhandenen Schwefelwasserstoffs über der Kolonnenhöhe.

5.2.8 Variationsrechnungen

Nachdem zuvor die grundsätzliche Eignung des korrigierten Gleichgewichtsstufenmodells, des Stoffübergangsmodells und des hochaufgelösten Filmmodells, die verschiedenen zum Vergleich herangezogenen Absorptionskolonnendaten zu beschreiben, gezeigt worden ist, soll anhand einer Parametervariation geprüft werden, welchen Einfluss ein Wechsel verschiedener Korrelationen auf das Rechenergebnis besitzt. Teilweise wurden Ergebnisse auch für das Stoffdurchgangsmodell berechnet.

5.2.8.1 Variation der CO₂-Reaktionskinetik

In den Bildern 5.16 und 5.17 sind Kolonnenprofile des Dome North Caroline Plant für H₂S und CO₂ in der Gasphase dargestellt. Diese wurden mit einer Kolonnendiskretisierung in 21 Elemente und beim korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell unter gleichzeitiger Benutzung von 9 Gleichgewichtsstufen durchgeführt. Diese 9 Gleichgewichtsstufen des korrigierten Gleichgewichtsmodells wurden gewählt, weil sich wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben für den Basisfall die Annahme von 9 Gleichgewichtsstufen eine relativ gute Übereinstimmung zwischen dem korrigierten Gleichgewicht einerseits und dem Stoffübergangs- und dem hochaufgelösten Filmmodell andererseits für die meisten Lastfälle ergab. Gegenüber der in Abschnitt 5.2.2 benutzten Parametrisierung einer relativ langsamen Reaktionskinetik des Kohlendioxids zu Hydrogencarbonat wurde bei der hier beschriebenen Variationsrechnung die Parametrisierung des Arrhenius-Ansatzes nach Tomcej und Otto (vgl. Anhang D und Bild 4.5) gewählt, aus dem eine schnellere Reaktion resultiert. Alle anderen Korrelationen entsprechen denen, die auch in Abschnitt 5.2.2 verwendet wurden (AIChE-Korrelation für den Stofftransport, Gleichgewichtsmodell mit Parametrisierung nach Chakravarty). Das Stoffdurchgangsmodell wurde in diese Untersuchung nicht einbezogen. Erwartungsgemäß führt die Beschleunigung der CO₂-Reaktionskinetik zu einer niedrigeren Konzentration von CO₂ im Reingas (vgl. Bild 5.17). So liegen die Vorhersagen nach dem Stoffübergangs- und dem hochaufgelösten Filmmodell systematisch unterhalb der gemessenen Konzentrationen. Allein die Ergebnisse des korrigierten Gleichgewichtsstufenmodells werden gegenüber den Berechnungen mit der Cordi-Bullin-Korrelation nur geringfügig verändert und liegen etwa im Bereich der Messwerte. Die Form der CO₂-Profile, die mit Hilfe des Stoffübergangsmodells und des hochaufgelösten Filmmodells berechnet wurden, hat sich jedoch stark verändert: Die Lastfälle 3, 4 und 5 bilden ein sesselförmiges Profil aus, das beim Lastfall 2 nur leicht angedeutet ist. Lastfall 1 hingegen bildet einen konkaven Kurvenverlauf aus. Dieser ähnelt dem Verlauf, der unter Verwendung der Wolf'schen Version des korrigierten Gleichgewichtsmodells für den selben Lastfall auftrat (vgl. Bild 5.13). Bei Verwendung der Wolf'schen Version des korrigierten Gleichgewichtsstufenmodells wurde gegenüber der Berechnung mit dem weiter entwickelten korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell

selektiv die Stofftransporthemmung für die CO_2 -Absorption aufgehoben. Jener Effekt hat ähnliche Auswirkungen wie der hier untersuchte Effekt, der eine Verminderung der reaktionskinetischen Hemmung der CO_2 -Reaktion beinhaltet.

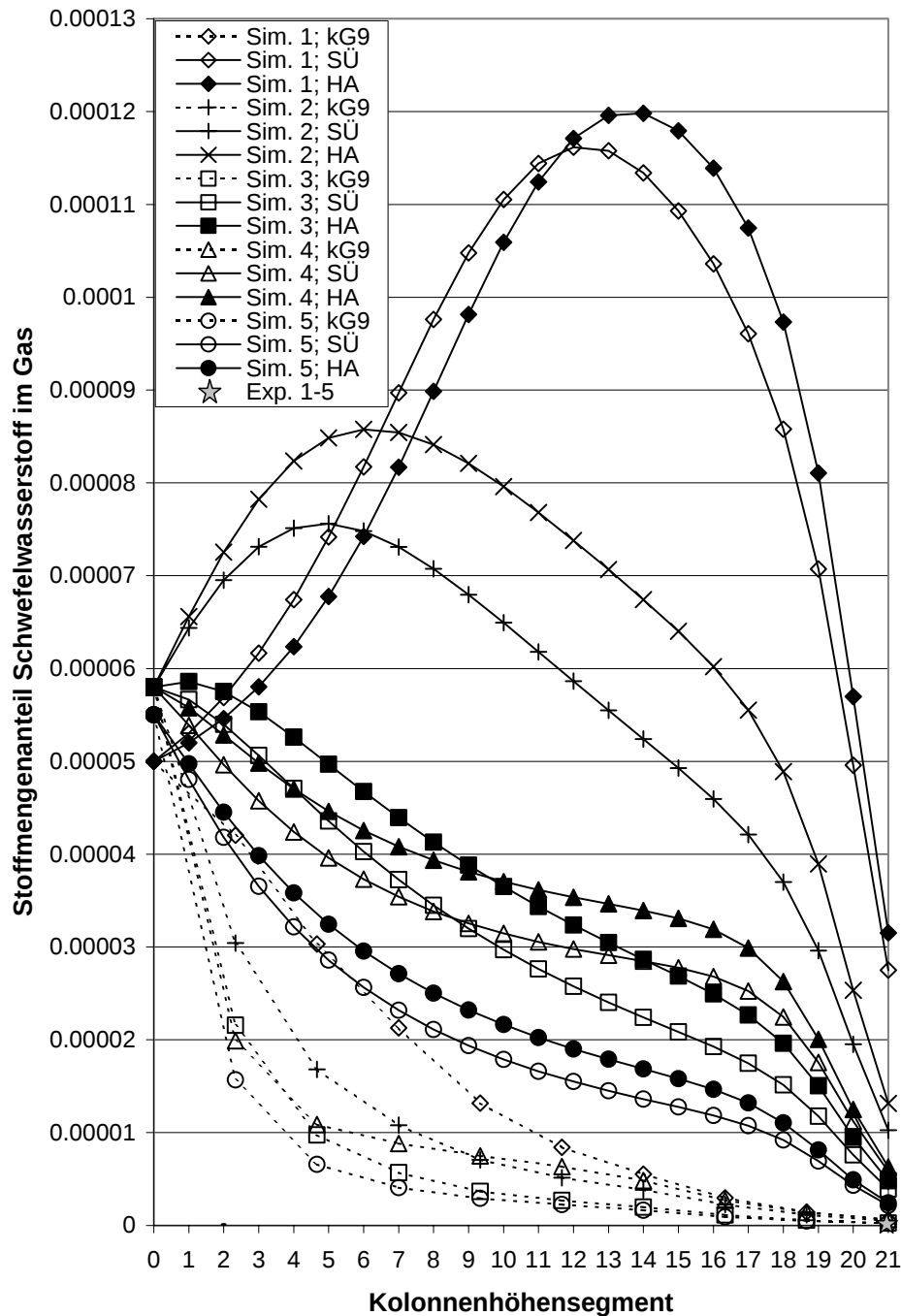


Bild 5.16: Vergleich zwischen Simulationsergebnissen und Anlagendaten des im Gasstrom vorhandenen Schwefelwasserstoffs über der Kolonnenhöhe: Berechnungen auf der Grundlage der AIChE-Korrelation für den Stoffübergang (Abschnitt 4.2.1.3), der Gleichgewichtsmodellierung nach Chakravarty und der Korrelation von Tomcej und Otto (s. Anhang D) für die Reaktionskinetik (Bezeichnungen wie in Bild 5.4).

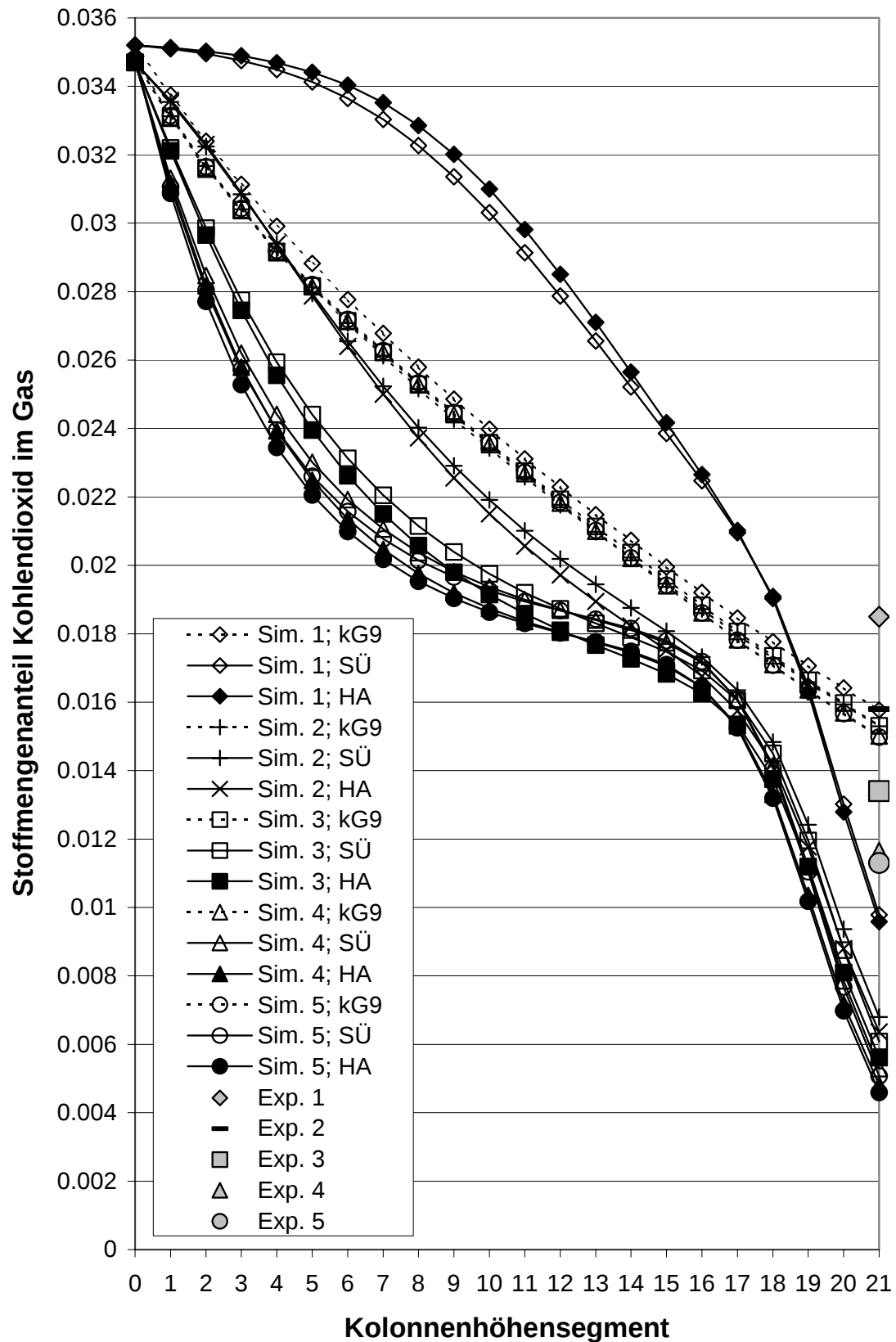


Bild 5.17: Vergleich zwischen Simulationsergebnissen und Anlagendaten des im Gasstrom vorhandenen Kohlendioxids über der Kolonnenhöhe (verwendete Korrelationen wie in Bild 5.16 und Bezeichnungen wie in Bild 5.4).

Eine signifikante Änderung im Verhalten der H₂S-Absorption erkennt man in Bild 5.16. Allein das korrigierte Gleichgewichtsstufenmodell gibt die gemessene Austrittskonzentration von H₂S für alle Lastfälle gut wieder. Hingegen liefern das Stoffübergangsmodell und das hochaufgelöste Filmmodell stark von den Austrittsmesswerten abweichende Ergebnisse. Der Lastfall 2 wird mit moderater und der Lastfall 1 mit ausgeprägter H₂S-Anreicherung in der Kolonne berechnet. Hiermit sind auch die von den anderen Lastfällen abweichenden Formen der CO₂-Profile des Stoffübergangs- und des hochaufgelösten Filmmodells in Bild 5.17 zu erklären: Die bei den Lastfällen 1 und 2 stark erhöhte H₂S-Konzentration im Kolonneninneren, die sogar über der Eintrittskonzentration liegt, sorgt für eine signifikante Verminderung der Triebkraft für die CO₂-Absorption. Diese führt insbesondere bei Lastfall 1 zu einer sehr geringen CO₂-Absorption in den obersten Kolonnenstufen.

5.2.8.2 Variation der Stofftransportkinetik

Die für den Basisfall der Simulationen des Dome North Caroline Plant (Abschnitt 5.2.2) benutzte AIChE-Korrelation für den Stofftransport wurde durch die Korrelation von Zuiderweg ausgetauscht. Der Stoffübergang wird durch das Produkt aus Stoffübergangskoeffizient und der bodenspezifischen Phasengrenzfläche bestimmt ($\beta^l a$ bzw. $\beta^g a$). Nach der Zuiderweg-Korrelation werden deutlich geringere $\beta^l a$ - bzw. $\beta^g a$ -Werte berechnet als mit der AIChE-Korrelation. Demzufolge wird nach der Zuiderweg-Korrelation auf beiden Seiten ein wesentlich stärkerer Transportwiderstand errechnet als nach der AIChE-Korrelation. Die Korrelationen anderer Größen entsprechen denen des anfangs behandelten Basisfalls (Abschnitt 5.2.2).

Die Auswirkungen der Vergrößerung des Transportwiderstandes auf die Trennwirkung der Kolonne ist in den Bildern 5.18 und 5.19 visualisiert. Bis auf das Stoffdurchgangsmodell geben alle anderen untersuchten Modelle die ohnehin als qualitativ anzusehenden Anlagendaten für die Schwefelwasserstoffkonzentration am Reingasaustritt gut wieder (vgl. Bild 5.18). Die Schwefelwasserstoffabsorption nach dem Stoffdurchgangsmodell wird noch deutlich schlechter vorhergesagt als bei Verwendung der AIChE-Korrelation. Im Gegensatz zur Berechnung mit der AIChE-Korrelation wird unter Zuhilfenahme der Zuiderweg-Korrelation bei keinem der Modelle und keinem der Lastfälle eine Desorption von Schwefelwasserstoff innerhalb des Absorbers vorausgesagt, denn alle Kurven in Bild 5.18 sind monoton fallend.

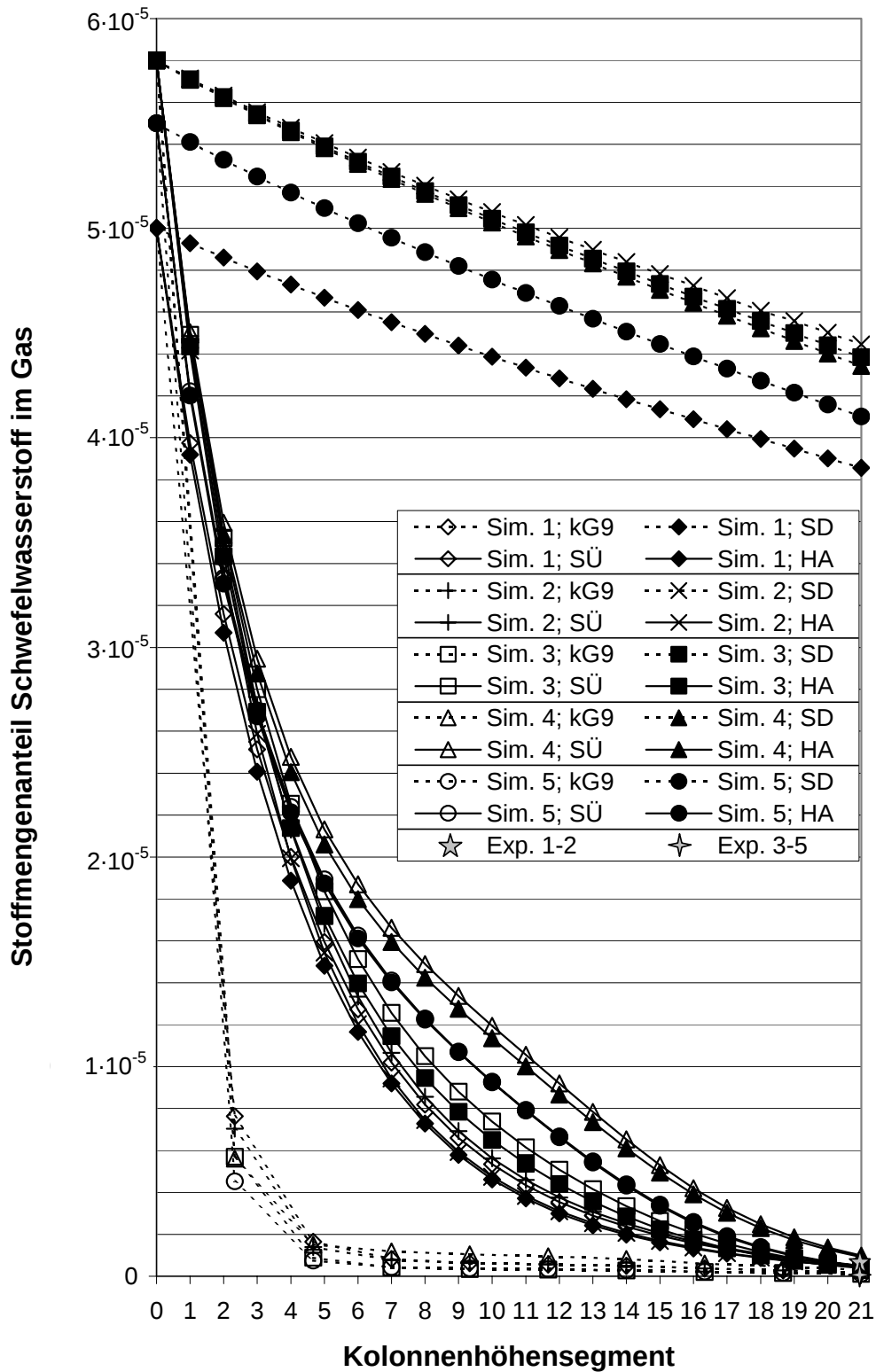


Bild 5.18: Vergleich zwischen Simulationsergebnissen und Anlagendaten des im Gasstrom vorhandenen Schwefelwasserstoffs über der Kolonnenhöhe: Berechnungen auf der Grundlage der Zuiderweg-Korrelation für den Stoffübergang (Abschnitt 4.2.1.3), der Gleichgewichtsmodellierung nach Chakravarty und der Korrelation von Cordi und Bullin (s. Anhang D) für die Reaktionskinetik (Bezeichnungen wie in Bild 5.4).

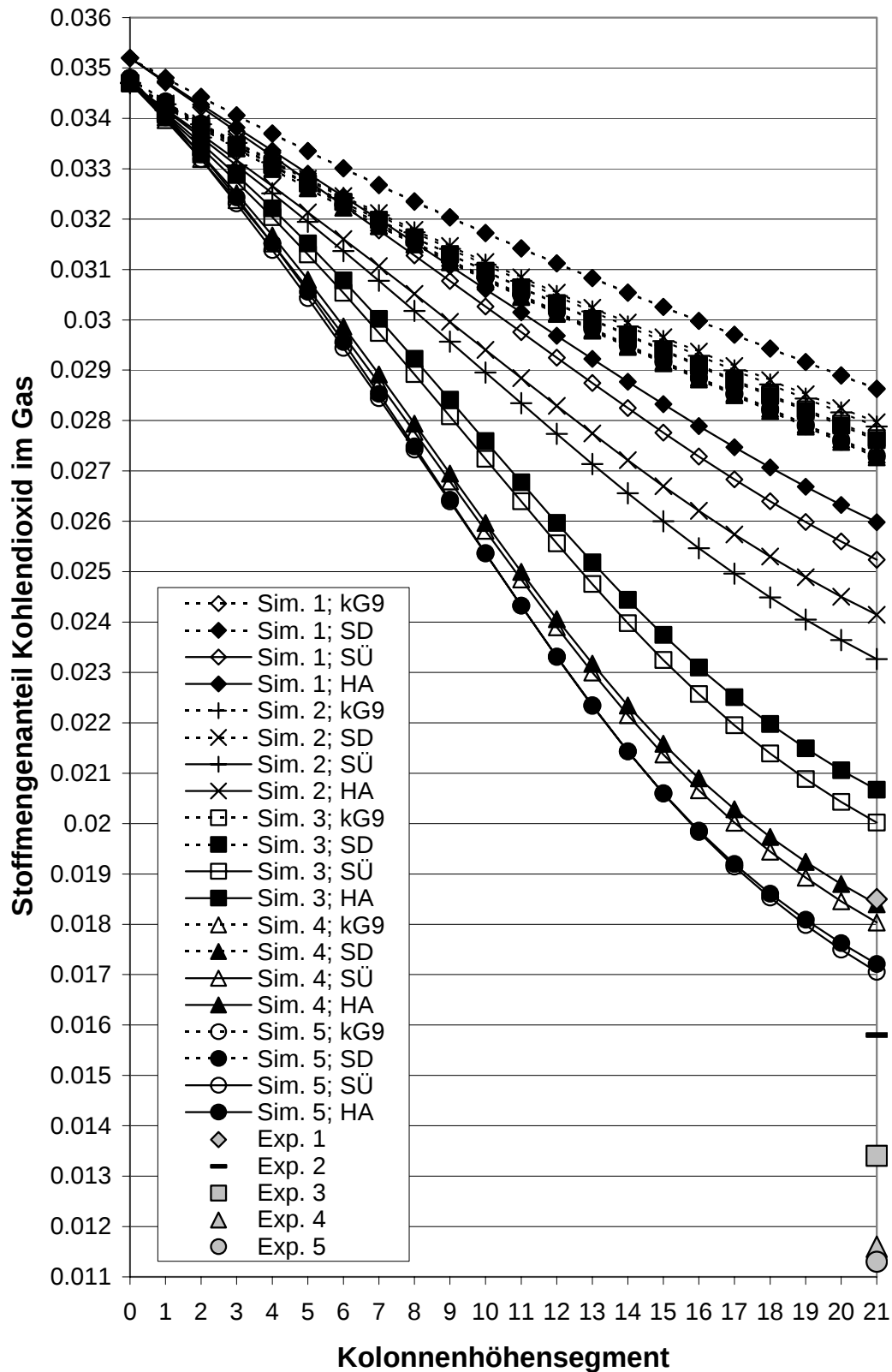


Bild 5.19: Vergleich zwischen Simulationsergebnissen und Anlagendaten des im Gasstrom vorhandenen Kohlendioxids über der Kolonnenhöhe (verwendete Korrelationen wie in Bild 5.18 und Bezeichnungen wie in Bild 5.4).

Während sich die Kurvenverläufe der korrigierten Gleichgewichtsstufenrechnung mit 9 Stufen bei Verwendung der AIChE-Korrelation (vgl. Bild 5.4) wenig vom Verlauf des Stoffübergangs- bzw. des hochaufgelösten Filmmodells unterscheiden, liegen bei Verwendung der Zuiderweg-Korrelation (Bild 5.18) die Kurven nach dem korrigierten Gleichgewichtsmodell deutlich niedriger als bei den anderen Modellen. Zu diesem derart unterschiedlichen Verlauf führt folgender Haupteffekt: Der ungehemmte Stofftransport innerhalb des Gleichgewichtsstufenteils des korrigierten Gleichgewichtsmodells weicht mehr vom nunmehr durch den Einsatz der Zuiderweg-Korrelation stärker gehemmten Stofftransport des Stoffübergangs- und hochaufgelösten Filmmodells ab als bei Verwendung der einen schnellen Transport beschreibenden AIChE-Korrelation. Zudem sorgt die durch den gehemmten Stofftransport verminderte Absorption des konkurrierenden Kohlendioxids für eine niedrigere Gleichgewichtskonzentration an Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit. Diese wiederum zieht aufgrund der Phasengleichgewichtsbeziehung eine geringe Gaskonzentration von Schwefelwasserstoff nach sich. Die Anzahl an Gleichgewichtsstufen, in welche die Kolonne bei Verwendung des korrigierten Gleichgewichts aufzuteilen ist, um den Kurvenverläufen unter Verwendung des Stoffübergangs- und hochaufgelösten Filmmodells besonders nahe zu kommen, beträgt lediglich 3 (vgl. Bilder G.6 und G.7 im Anhang G). Wie bereits bei der Verwendung der AIChE-Korrelation im Abschnitt 5.2.2 wird auch hier mit dem Stoffdurchgangsmodell eine viel zu geringe Abreicherung von Schwefelwasserstoff vorgesagt.

In Bild 5.19 ist der Stoffmengenanteil von Kohlendioxid über der Kolonnenhöhe aufgetragen. Hier ist zu erkennen, dass die Absorption von Kohlendioxid als deutlich geringer vorausgesagt wird als die Messwerte belegen. Die Kurven, die mit dem korrigierten Gleichgewichtsmodell berechnet wurden, liegen nahezu deckungsgleich auf den Kurven, die mit dem Stoffdurchgangsmodell ermittelt wurden. Die mit dem Stoffübergangsmodell berechneten Verläufe ähneln wie beim Basisfall sehr stark den mit dem hochaufgelösten Filmmodell berechneten Kurven und sie liegen tiefer als die des Stoffdurchgangs- und korrigierten Gleichgewichtsmodells. Auch im Falle der Nutzung der Zuiderweg-Korrelation liegen die Verläufe des Stoffübergangsmodells systematisch tiefer als die des hochaufgelösten Filmmodells. Obgleich die mit dem hochaufgelösten Filmmodell und dem Stoffübergangsmodell berechneten Austrittskonzentrationen systematisch zu hoch berechnet werden, stimmen jedoch die Abstände der für die einzelnen Lastfälle bestimmten Austrittskonzentrationen dieser Modelle recht gut überein: Sie sind allesamt lediglich um etwa 0,006 nach oben verschoben. Daher liegt die Vermutung nahe, dass innerhalb der tatsächlichen Kolonne keine Desorption stattfand, da eine Desorption zu einer Veränderung der Reihenfolge bei den Austrittskonzentrationen der einzelnen Lastfälle führt. Möglicherweise wäre eine Korrelation, die eine geringere Stofftransporthemmung als die Zuiderweg-Korrelation jedoch eine größere als die AIChE-Korrelation vorhersagt, für eine gute Wiedergabe der experimentellen Austrittskonzentrationen geeignet.

Neben der Variation der Korrelationen zur Berechnung des Stofftransports wurde der Stofftransportwiderstand in einer weiteren Untersuchung entweder auf der flüssigen oder auf der

gasförmigen Seite ausgeschaltet, während für die jeweils andere Transportzone die AIChE-Korrelation verwendet wurde. Diese einseitige Unterbindung des Transportwiderstandes wurde erreicht, indem der Stoffübergangskoeffizient auf einen genügend hohen Wert gesetzt wurde.

Die Untersuchung wurde für das Stoffübergangsmodell unter Einbeziehung aller fünf Lastfälle des Dome North Caroline Plant durchgeführt. Die Lastfälle 4 und 5 konnten wegen Problemen bei der Konvergenz der Rechnung bei Ausschaltung des gasseitigen Stofftransportwiderstandes nicht wie alle anderen Rechnungen mit 21 Kolonnenhöhenelementen berechnet werden. Stattdessen wurde im Falle des Lastfalls 4 mit 16 und im Falle des Lastfalls 5 mit 15 Bilanzelementen gerechnet. Zu dem Effekt des verschwindenden gasseitigen Stoffübergangswiderstand kommt bei diesen beiden Lastfällen zusätzlich ein – wenn auch geringer (vgl. Abschnitt 5.2.7) – Diskretisierungseffekt hinzu. Dieser Effekt hat jedoch vernachlässigbare Auswirkungen auf die qualitativen Veränderungen, die hier untersucht werden sollen.

Die Simulationsergebnisse der Kolonnenprofile des Stoffmengenanteils von Schwefelwasserstoff und des Kohlendioxids jeweils in der Gasphase sind in den Bildern 5.20 und 5.21 dargestellt. In den Kolonnenprofilen für den Schwefelwasserstoffanteil im Gas erkennt man bei der Aufhebung des gasseitigen Transportwiderstandes eine Begünstigung der H_2S -Absorption, was sich in einem tieferen Verlauf der Kurven als beim beidseitig gehemmten Stoffübergang äußert. Dadurch rückt das System in der Kolonne näher an den Zustand des kombinierten Phasen- und Reaktionsgleichgewichts, woraus eine Tendenz zur Desorption von Schwefelwasserstoff in einigen Bilanzelementen folgt. Besonders ausgeprägt ist diese Tendenz für den Lastfall 4. Bei diesem Lastfall verläuft die Kurve für die Rechnung ohne gasseitigen Transportwiderstand bei einigen Bilanzelementen in und etwas oberhalb der Kolonnenmitte höher als die Kurve für das beidseitig gehemmte Stoffübergangsmodell. In Bild 5.21 sind die Berechnungen der CO_2 -Konzentrationen im Gas mit ausgeschaltetem gasseitigen Stofftransport kaum von den Berechnungen unter Berücksichtigung der gasseitigen Transporthemmung zu unterscheiden.

Die Auswirkungen einer Ausschaltung des flüssigkeitsseitigen Stofftransportwiderstands hingegen besitzt einen sehr großen Einfluss auf die Kolonnenprofile. Der verbesserte flüssigkeitsseitige Stofftransport begünstigt in hohem Maße die Absorption von Kohlendioxid, deren Austrittskonzentration stark abnimmt. Die Kurven des CO_2 -Stoffmengenanteils im Gas weisen die gleichen Charakteristika auf, die bei der Beschleunigung der CO_2 -Reaktionskinetik in Abschnitt 5.2.8.1: Es bilden sich in der Regel sesselförmige Profile aus. Bei starker Anreicherung von Schwefelwasserstoff in der Kolonne bildet sich eine Zone am Kolonnenboden aus, in der nur wenig Kohlendioxid absorbiert wird. Auch die H_2S -Profile in Bild 5.20 ähneln sehr denen in Bild 5.16, die mit einer schnellen CO_2 -Reaktionskinetik gewonnen wurden. So ist die Trennleistung der Kolonne für Schwefelwasserstoff bei ausgeschaltetem flüssigkeitsseitigen Stofftransportwiderstand sehr gering und große Anteile des Schwefelwasserstoffs sind noch im Reingas vorhanden. Außerdem wird bei den Lastfällen 1 und 2 eine starke Anreicherung des Schwefelwasserstoffs im Inneren der Kolonne berechnet.

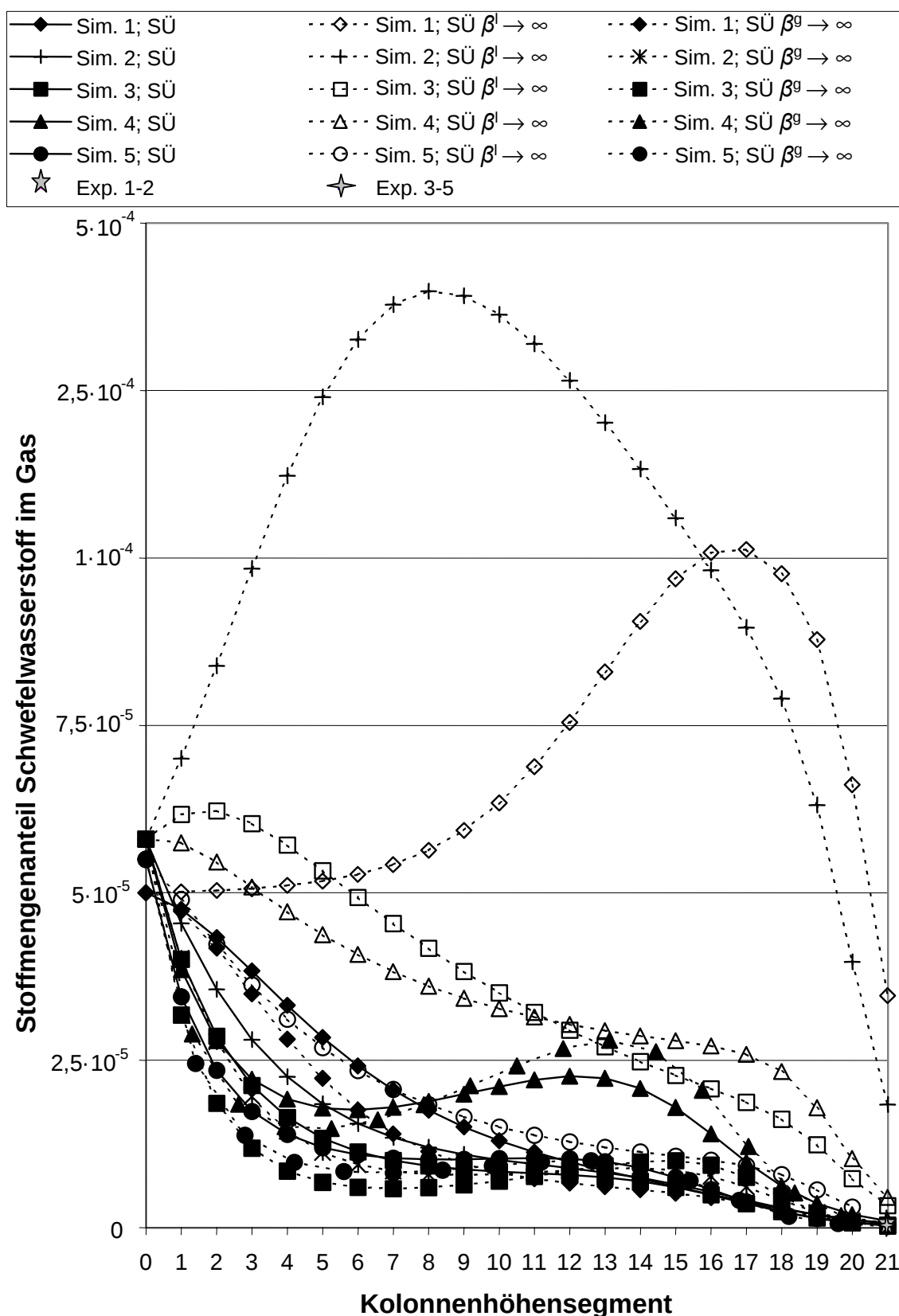


Bild 5.20: Vergleich zwischen Simulationsergebnissen und Anlagendaten des im Gasstrom vorhandenen Schwefelwasserstoffs über der Kolonnenhöhe: Berechnungen mit dem Stoffübergangsmodell mit allein gaseitigem, allein flüssigkeitsseitigem und beidseitigem Transportwiderstand.

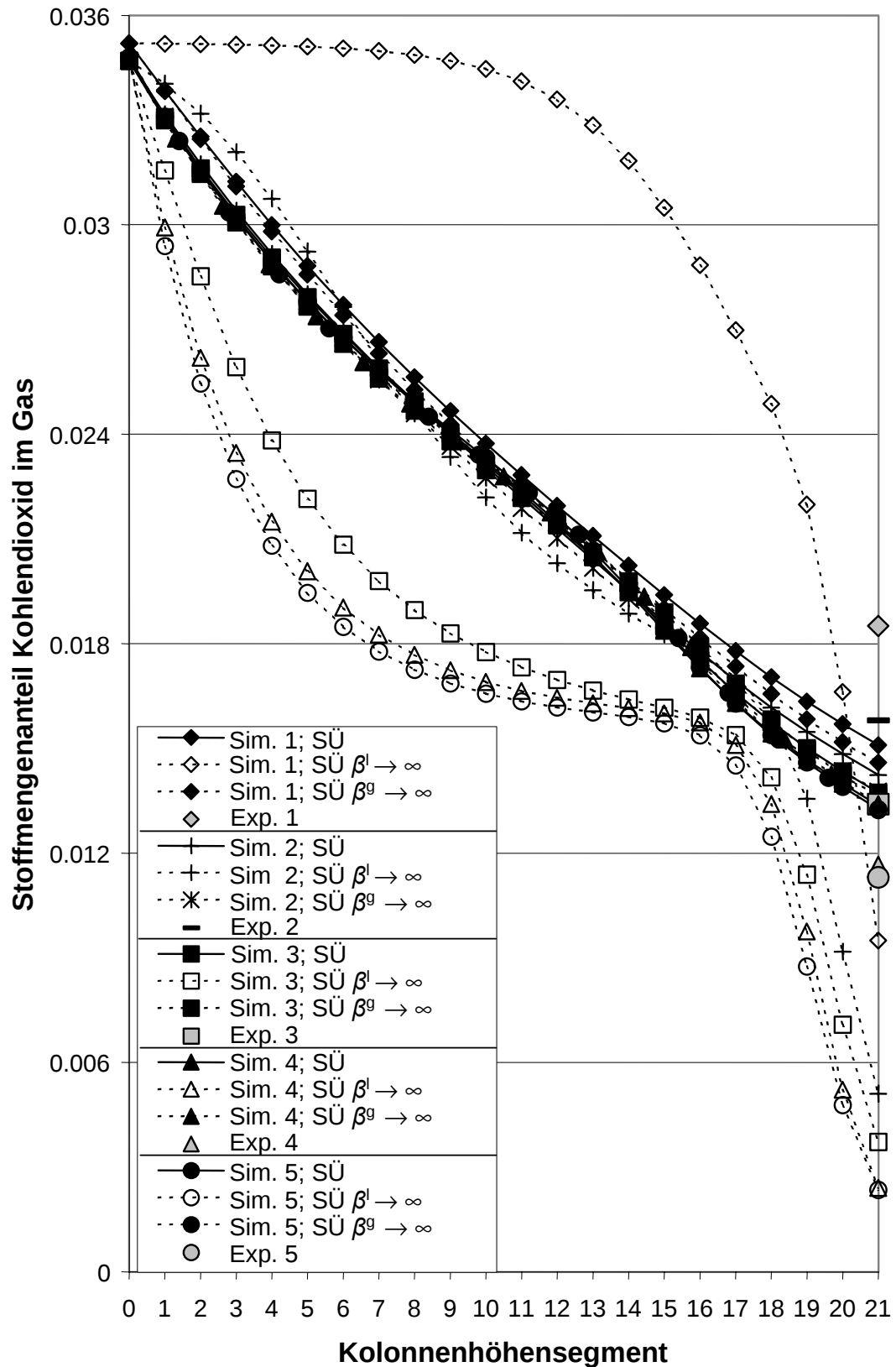


Bild 5.21: Vergleich zwischen Simulationsergebnissen und Anlagendaten des im Gasstrom vorhandenen Kohlendioxids über der Kolonnenhöhe: Berechnungen mit dem Stoffübergangsmodell mit allein gasseitigem, allein flüssigkeitsseitigem und beidseitigem Transportwiderstand.

Die hier bei abwechselnder Unterbindung des gas- und flüssigkeitsseitigen Transportwiderstandes für das Stoffübergangsmodell beobachteten Effekte sind auch für das hochaufgelöste Filmmodell zu erwarten. Grund hierfür ist einerseits, dass bei einem verschwindenden flüssigkeitsseitigen Transportwiderstand das hochaufgelöste Filmmodell für das hier betrachtete Stoffsystem der Alkanolamin-Wäsche in das Stoffübergangsmodell überführt wird. Andererseits sind die Unterschiede zwischen dem hochaufgelösten Filmmodell und dem Stoffübergangsmodell, wie sich aus den bisherigen Untersuchungen ergab, sehr gering. Eine Untersuchung des einseitigen Ausschaltens des Transportwiderstandes macht für das Stoffdurchgangsmodell keinen Sinn, da bei diesem Modell nicht zwischen den zwei Transportwiderstandszonen unterschieden wird, sondern diese zu einer einzigen Zone zusammengefasst sind. Beim korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell wird Schwefelwasserstoff innerhalb des Gleichgewichtsstufenteilsystems berücksichtigt, sodass auf H_2S unmittelbar kein Einfluss durch die Aufhebung einer Stofftransporthemmung ausgeübt wird. Da die Transporthemmung allein auf Kohlendioxid wirkt, dass innerhalb des Nichtgleichgewichtsstufenteilsystems bilanziert wird, ist der Effekt der Unterbindung beider einseitigen Stofftransporthemmungen gleichartig, denn in beiden Fällen wird die CO_2 -Absorption verbessert. Die Einbeziehung des korrigierten Gleichgewichtsmodells in die hier gemachten Untersuchungen ist daher nicht sinnvoll.

Vergleicht man den Effekt einer schnellen Reaktionskinetik von Kohlendioxid, die im vorhergehenden Abschnitt beschrieben wurde, mit dem Effekt einer schnellen Transportkinetik, so sind die Auswirkungen auf das Verhalten der Kolonne ähnlich. Daher wurde versucht, anstelle der schnellen Transportkinetik, die aus der AIChE-Korrelation folgt, kombiniert mit der langsamen Korrelation für die Reaktion von Cordi und Bullin, nun die langsame Zuiderweg-Stofftransportkorrelation mit schnelleren Reaktionskinetiken zu kombinieren, um eine ähnlich gute Beschreibung der experimentellen Ergebnisse des Dome-Absorbers zu erhalten wie im Basisfall (Abschnitt 5.2.2). Es wurde jedoch keine geeignete Kombination gefunden. Die Ergebnisse unter Verwendung der Stofftransportbeschreibung nach Zuiderweg zusammen mit der mittelschnellen Reaktionskinetik nach Tomcej und Otto sind als Beispiel in den Bildern G.9 und G.10 im Anhang G dargestellt.

5.3 Beurteilung der verschiedenen Modellebenen

Wie sich bei den Simulationsrechnungen zeigte, resultieren aus den vier verschiedenen Modellierungsebenen teils unterschiedliche, teils ähnliche Ergebnisse. Unglücklicherweise liefern einige der in den Modellen benutzten Korrelationen zur Abschätzung von Stoff-, Transportgrößen oder Apparategrößen sehr unterschiedliche Werte, die zu ebenfalls sehr unterschiedlichen Ergebnissen der Simulationsrechnungen führen. Oftmals hat die Auswahl einer bestimmten Korrelation einen größeren Effekt auf die Trennwirkung der Kolonne als die Auswahl der

Modellebene. Darüber hinaus sind einige der herangezogenen experimentellen Anlagendaten offensichtlich fehlerhaft, zu ungenau oder nicht umfassend genug. Daher ist eine Identifikation von Korrelationen, die in der Lage sind, die physikalisch-chemischen Zusammenhänge bei der Alkanolamin-Wäsche genau genug zu beschreiben, kaum möglich. Deswegen ist die Bewertung der unterschiedlichen Modellebenen sehr schwierig. Man kann jedoch davon ausgehen, dass das hochaufgelöste Filmmodell unter den behandelten Modellebenen die physikochemischen Gegebenheiten am besten beschreibt, da in ihm das Gleichungssystem für die Absorption am umfassendsten und realistischsten formuliert ist. Die verfügbaren Anlagendaten werden mit dem hochaufgelösten Filmmodell sehr gut wiedergegeben. Somit ist es sinnvoll, das hochaufgelöste Filmmodell als Referenz für die anderen Modellebenen heranzuziehen.

Das Stoffübergangsmodell weist für alle untersuchten Lastfälle nur relativ geringe Abweichungen zu den Ergebnissen des hochaufgelösten Filmmodells auf. Die Kurvenverläufe für den Schwefelwasserstoff- und den Kohlendioxidanteil in der Gasphase sind teilweise kaum unterscheidbar. Schaut man sich Tabelle 5.2 an, so erkennt man zwischen diesen Modellebenen eine Abweichung um etwa 10 % bei dem Schwefelwasserstoffgehalt im Reingas, das aus dem Dome-Absorber austritt. Wenn die eingesetzten Stoffdaten- und Transportkorrelationen hinreichend genau sind, ist die Verwendung des hochaufgelösten Filmmodells damit durchaus sinnvoll, um ein möglichst genaues Ergebnis präzisieren zu können. Jedoch ist der Rechenaufwand für das hochaufgelöste Filmmodell um ein Vielfaches größer als für das Stoffübergangsmodell und die CPU-Zeiten beider Rechnungen unterscheiden sich um 1-2 Größenordnungen.

Bei der Alkanolamin-Wäsche ist der Einsatz des Stoffdurchgangsmodells nicht sinnvoll, da es nicht in der Lage ist, die Beschleunigung des flüssigkeitsseitigen Stofftransport durch chemische Reaktionen zu beschreiben. Grund hierfür ist, dass in diesem Modell sich der gas- und flüssigkeitsseitige Transportwiderstand in einer einzigen Widerstandszone zusammengefasst ist. Die Trennwirkung einer Kolonne lässt sich auf der Basis des Stoffdurchgangsmodells nicht einmal qualitativ beschreiben. Dieses Modell ist somit für die Alkanolamin-Wäsche wie auch für andere chemische Absorptionsprozesse ungeeignet.

Gegenüber der ursprünglichen Version wurde das korrigierte Gleichgewichtsstufenmodell in dieser Arbeit erweitert. In Abschnitt 5.2.5 wurde gezeigt, dass die Modifikationen gegenüber der ursprünglichen Version des korrigierten Gleichgewichtsstufenmodells zu einer deutlich verbesserten Beschreibung des Verhaltens der MDEA-Wäsche führen. Das korrigierte Gleichgewichtsmodell ist ein relativ einfaches Modell mit einer verglichen mit anderen Modellen geringen Anzahl an Variablen. Darüber hinaus sind die etablierten Prozesssimulatoren, die meist auf dem Gleichgewichtsstufenkonzept basieren, prinzipiell recht einfach auf das korrigierte Gleichgewichtsstufenmodell erweiterbar. Damit besitzt gerade, wenn die Simulation in eine Optimierung eingebunden werden soll, das korrigierte Gleichgewichtsmodell ein großes Potenzial, da es eine schnelle und konvergenz sichere Simulationsmethode darstellt. Bei der MDEA-Wäsche tritt das Problem auf, dass mit dem korrigierten Gleichgewichtsmodell eine zu geringe

Schwefelwasserstoff-Austrittskonzentration vorhergesagt wird, während die Kohlendioxid-Absorption recht gut wiedergegeben wird. Die Anzahl der Gleichgewichtsstufen, die notwendig ist, um eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen dem korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell und dem Stoffübergangs- bzw. hochaufgelösten Filmmodell zu erzielen, erscheint ungewöhnlich gering. Hierbei sorgt offenbar trotz der extrem schnellen chemischen Reaktion die hohe Aufnahmekapazität des Waschmittels für Schwefelwasserstoff dafür, dass die Schwefelwasserstoffabsorption auf einem Boden weit von der Absorption einer theoretischen Stufe entfernt bleibt. So ist die Anzahl der Gleichgewichtsstufen, in welche die Kolonne bei Verwendung des korrigierten Gleichgewichtsstufenmodells aufzuteilen ist, deutlich geringer als die Bodenzahl. Die Abschätzung der geeigneten Stufenzahl a priori ist bei der Benutzung einer chemischen Absorption daher besonders schwierig. Wenn keine Besonderheiten in der Kolonne auftreten wie eine lokale Desorptionszone, kann die Anzahl der Gleichgewichtsstufen an einen bekannten Lastfall angepasst werden. Damit kann das korrigierte Gleichgewichtsmodell für die Optimierung bestehender Anlagen oder zur Ermittlung der Anlagenfahrweise bei Veränderung der eintretenden Ströme in eine bestehende Kolonne sinnvoll eingesetzt werden. Zu einer genauen Voraussage des Schwefelwasserstoffgehalts im Reingas hingegen eignet sich das korrigierte Gleichgewichtsmodell nur bedingt.

Auch das hochaufgelöste Filmmodell weist modellhafte Vereinfachungen auf, die in Kapitel 4 diskutiert wurden. In Abschnitt 5.2.6 sind die Einflüsse einiger dieser Vereinfachungen für ein einzelnes Kolonnensegment untersucht und diskutiert worden. Diese und weitere Effekte könnten sicherlich in ein noch detaillierteres Modell aufgenommen werden. Für den Prozess der Alkanolamin-Wäsche sind die über die Form des hier zur Kolonnensimulation verwendeten hochaufgelösten Filmmodell hinausgehenden untersuchten Effekte jedoch nur von untergeordneter Bedeutung. Angesichts der großen Abweichungen der unterschiedlichen Stoff- und Transportkorrelationen untereinander und der damit verbundenen Unsicherheit des Simulationsergebnisses stellt sich vielmehr die Frage, ob es überhaupt sinnvoll ist, ein über den Detaillierungsgrad des hier benutzten hochaufgelösten Filmmodells gehendes Modell zu erstellen. Für die meisten Anwendungen sollte das Stoffübergangsmodell die adäquate Modellebene darstellen, da keine Anpassungen notwendig sind, die Berechnungen wenig zeitintensiv sind, die Konvergenzsicherheit sehr gut und das Berechnungsergebnis zuverlässig ist.

5.4 Optimierungsmöglichkeiten bei Alkanolamin-Wäschen

Die zuvor beschriebenen Simulationsrechnungen, insbesondere die Variationsrechnungen, zeigen Möglichkeiten auf, wie Alkanolamin-Wäschen selektiver und effektiver betrieben werden können.

Die Variation des Stoffübergangs zeigte insbesondere bei Verwendung des Stoffübergangs- und des hochaufgelösten Filmmodells, dass die Verringerung des gasseitigen Stofftransportwiderstands die H_2S -Absorption stark begünstigt, während die CO_2 -Absorption nahezu unverändert bleibt. Umgekehrt begünstigt eine geringe Hemmung des flüssigkeitsseitigen Stofftransports die Absorption von CO_2 und vermindert die Absorption von H_2S . Um eine möglichst H_2S -selektive Wäsche zu erreichen, ist der Prozess daher so zu gestalten, dass der gasseitige Stoffübergangskoeffizient groß wird, während der flüssigkeitsseitige klein wird. Günstige Gestaltungsmöglichkeiten folgen aus den Korrelationen für den Stoffübergang. Betrachtet man beispielsweise die Korrelationen von Rocha, Bravo und Fair für strukturierte Packungen (Gleichungen (4.154) und (4.155)), so besitzt der packungsspezifische Parameter S , der in Tabelle 4.3 für einige strukturierte Packungen angegeben ist, in der Korrelation für β_i^l den Exponenten -0,5 und in der Korrelation für β_i^g den Exponenten -0,2. Ein kleiner Wert für S begünstigt daher mehr den flüssigkeitsseitigen Stofftransport als den gasseitigen. Für eine hohe $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ -Selektivität sollte daher eine Packungssorte mit einem größeren Wert für S bevorzugt werden. Aus der Onda-Korrelation für zufällig geschüttete Füllkörper (Gleichungen (4.134) und (4.135)) kann ebenfalls ein Zusammenhang gefolgert werden: Geht man von einer Proportionalität von Füllkörperoberfläche a_{ges} und dem Quadrat der Füllkörpernenngröße d_N aus, so folgt für den gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten eine Proportionalität zu $d_N^{-5,4}$. Für den flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten hingegen gilt: $\beta_i^l \sim d_N^{-0,133}$. Somit begünstigt die Wahl kleiner Füllkörper insbesondere den gasseitigen Stofftransport und damit die $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ -Selektivität.

Die in einigen der Simulationen festgestellte Desorption von H_2S wird von hohen Temperaturen begünstigt. Zum einen geschieht dies unmittelbar, da sich Gase in Lösungsmitteln bei höheren Temperaturen schlechter lösen als bei niedrigeren. Zum anderen beschleunigt eine hohe Temperatur auch die Kinetik der chemischen Reaktion des Kohlendioxids, wodurch die $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ -Selektivität verschlechtert wird. Die Absorption ist daher bei möglichst tiefen Temperaturen zu fahren. Es könnte, falls es wie bei der Dome-Anlage zu einer sehr starken Aufheizung in der Kolonne kommt, sinnvoll sein, eine Zwischenkühlung einzubauen.

Eine hohe $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ -Selektivität wird darüber hinaus begünstigt, wenn der Flüssigkeitsinhalt (Holdup) möglichst gering ist. Ein geringer Flüssigkeitsinhalt in der Kolonne ist verbunden mit einer geringen Verweilzeit, während der die gehemmte chemische Reaktion des Kohlendioxids ablaufen kann. Auch bezüglich dieses Kriteriums existieren strukturierte und zufällige Packungen, die besonders geeignet sind. Bei Bodenkolonnen wäre es sinnvoll, ein niedriges Wehr zu benutzen oder eventuell ganz auf das Wehr zu verzichten.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden vier verschiedene Modellebenen zur Beschreibung von Reaktivabsorptionsprozessen entwickelt, algorithmisch umgesetzt und miteinander verglichen. Diese Modelle berücksichtigen verschiedene Hemmungseffekte, die den Weg des Systems in Richtung zum thermodynamischen Gleichgewicht behindern und im etablierten Gleichgewichtsstufenmodell nicht erfasst werden. Derartige Modelle sind insbesondere für Prozesse, deren Zustandsgrößen aufgrund der begrenzten Verweilzeit weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt bleiben, von großer Bedeutung, da für solche Prozesse die Benutzung des Gleichgewichtsstufenprozesses als Referenz nicht sinnvoll ist. Zu denjenigen Prozessen, auf die starke Hemmungseffekte wirken, gehört die Absorption der sauren Gase Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff in wässrigen MDEA-Lösungen. Die MDEA-Wäsche wurde daher in dieser Arbeit als Beispielprozess ausgewählt.

Die erste Modellebene stellt eine Erweiterung des Gleichgewichtsstufenkonzeptes dar und wird daher als korrigiertes Gleichgewichtsstufenmodell bezeichnet. Sie hält weitgehend am Konzept der Gleichgewichtsstufe fest, das von der Annahme ausgeht, dass die Ströme, die aus einer Stufe austreten, zueinander im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Darüber hinaus berücksichtigt das korrigierte Gleichgewichtsstufenmodell jedoch Komponenten, auf die besonders starke Hemmungen wirken, innerhalb eines Nichtgleichgewichtsgleichungssystems. In dieser Arbeit wurde das Nichtgleichgewichtsgleichungssystem, das ursprünglich allein reaktionskinetische Hemmungen enthielt, durch die Berücksichtigung von Stofftransporthemmungen und deren Beeinflussung durch chemische Reaktionen unter Einbeziehung von Beschleunigungsfaktoren erweitert. Diese Hemmungseffekte werden innerhalb von Transportbilanzen mathematisch formuliert, die an Stelle einzelner Gleichgewichtsbeziehungen im Gleichgewichtsstufenmodell treten. In den Kernphasen kann beim korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell berücksichtigt werden, dass chemische Reaktionen in der ihnen zur Verfügung stehenden Verweilzeit, das chemische Gleichgewicht nicht erreichen.

Die zweite untersuchte Modellebene ist das Stoffdurchgangsmodell. Es ist ein reines Nichtgleichgewichtsmodell, d. h. alle aus einem Bilanzelement austretenden Ströme stehen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht zueinander, da eine Schicht, die den Stofftransport hemmt, zwischen den beiden Kernphasen liegt. Da im Allgemeinen die Wechselwirkungen zwischen Stofftransport und chemischer Reaktion in jeder Phase unterschiedlich sind oder die Reaktion nur in einer der beiden Phasen stattfindet, kann die Wechselwirkung zwischen Reaktion und Stofftransport in diesem Modell nicht erfasst werden. Die Reaktionshemmung wird allein in den Kernphasen berücksichtigt.

Die dritte Modellebene, die untersucht wurde, ist das Stoffübergangsmodell, dass zwischen den Transporthemmungen beider Phasen unterscheidet. Mit diesem Modell lassen sich im Unterschied

zum Stoffdurchgangsmodell auch die gegenseitige Beeinflussung von Stofftransport und chemischer Reaktion mit Hilfe von Beschleunigungsfaktoren berücksichtigen.

Das aufwändigste und die meisten physikalisch-chemischen Effekte berücksichtigende Modell, das in dieser Arbeit entwickelt wurde, ist das hochaufgelöste Filmmodell. Dieses Modell benutzt keine Korrelationen, um die Beschleunigung des Stofftransports durch chemische Reaktionen zu beschreiben, sondern beinhaltet die Lösung der Stofftransportdifferentialgleichungen, die aus Bilanzen an differentiellen Volumenelementen in den Stoffwiderstandszonen entwickelt wurden.

Die Modelle enthalten kombinierte Phasen- und Reaktionsgleichgewichtsbeschreibungen unter Berücksichtigung der thermodynamischen Nichtidealitäten. Dazu wurden ein g^E -Modell für Elektrolytsysteme, eine kubische Zustandsgleichung mit Mischungsregel unter Einbeziehung von Wechselwirkungsparametern und die Druckkorrekturen in die Modellierung einbezogen. Die Nichtgleichgewichtseffekte wurden in Form von Transportbilanzen berücksichtigt. Die dabei eingesetzten Stofftransportkoeffizienten, die Größe der Phasengrenze und das in der Kolonne vorhandene Flüssigkeitsvolumen wurden durch Einbeziehung hydrodynamischer Korrelationen berechnet. Die Wärmeübergangskoeffizienten wurden unter Verwendung der Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport mit der Lewis-Zahl berechnet.

Verschiedene der oben genannten Korrelationen liefern sehr unterschiedliche Ergebnisse, die wiederum einen großen Einfluss auf das Simulationsergebnis haben. Die Auswirkung eines Austauschs einiger Korrelationen kann sogar die Unterschiede der Ergebnisse unterschiedlicher Modellebenen der Simulation deutlich übersteigen. A priori ist jedoch nicht genau bekannt, welche Korrelation für die Kolonnenberechnung am geeignetsten ist. Dies erschwert die Beurteilung der Simulationsmodelle in Hinblick auf ihre Vorhersagegenauigkeit.

Unter Benutzung bestimmter Korrelationen konnten mit Hilfe des Stoffübergangsmodells und des hochaufgelösten Filmmodells die experimentellen Anlagendaten mit guter Genauigkeit berechnet werden. Das korrigierte Gleichgewichtsmodell eignet sich zur Simulation der MDEA-Wäsche bedingt, während das Stoffdurchgangsmodell überhaupt nicht in der Lage ist, das Kolonnenverhalten korrekt zu beschreiben. Die Simulationsrechnungen geben darüber hinaus einige Hinweise darauf, wie Alkanolamin-Wäschen möglichst effektiv zu betreiben sind.

Anhang A: Das *NTU-HTU*-Konzept

Das *NTU-HTU*-Konzept wird für Absorptionskolonnen mit kontinuierlichem Kontakt beider Phasen, wie dies bei gepackten Kolonnen der Fall ist, angewendet. In Bild A.1 ist ein differentielles scheibenförmiges Höhenelement einer solchen Kolonne dargestellt. In einem solchen Höhenelement dH geht ein Gasstrom ($\dot{G}_y$) der absorbierbaren Komponente von der Gasphase in die Flüssigkeit über. Die differentielle Stoffmengenbilanz der absorbierten Komponente lautet:

$$d(\dot{G}_y) = j a_w A_L dH . \quad (\text{A.1})$$

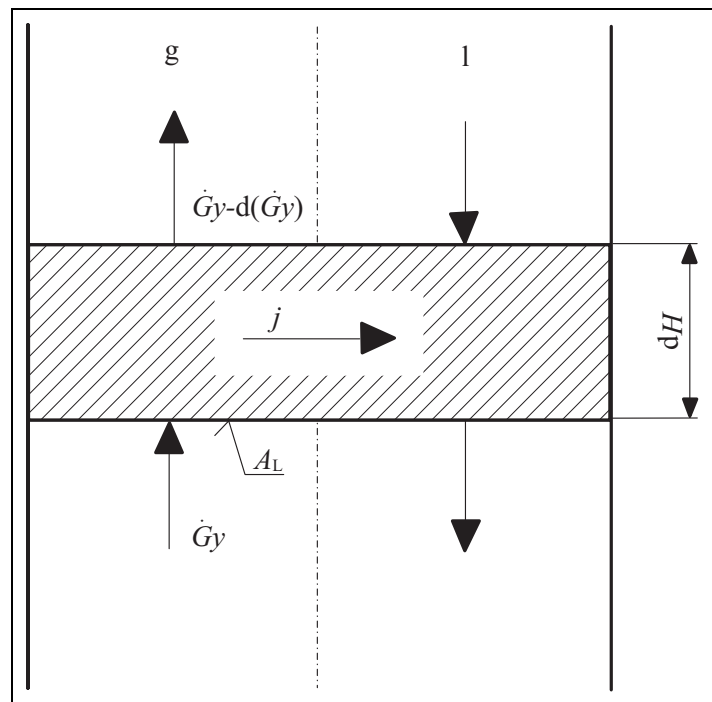


Bild A.1: Kolonnenausschnitt

A_L ist die Querschnittsfläche der leeren Kolonne und a_w ist die volumenbezogene benetzte Oberfläche der Kolonnenpackung. j ist der Stoffmengenfluss (bzw. die Stoffstromdichte) der absorbierten Gaskomponente zwischen beiden Phasen. Wählt man zur Berechnung des Stoffflusses den gaseitigen stoffmengenanteilsbezogenen Stoffdurchgangskoeffizienten in Verbindung mit der zugehörigen Triebkraft, so gilt:

$$j = \beta^{\text{og}} (y - y^{\text{r}}), \quad (\text{A.2})$$

wobei y^{r} der Stoffmengenanteil ist, welcher im Phasengleichgewicht zur flüssigen Phase steht. Geht man von der Annahme einer äquimolaren Verdunstung des Waschmittels zur Absorption der

Gaskomponente aus, so verändert sich der Gesamtgasstrom $\dot{G}$ nicht, und in (A.1) kann $\dot{G}$ aus dem Differential herausgezogen werden. Eine weitere Annahme, dass β^g und a_w sich über die Kolonnenhöhe nicht ändern, fließt weiterhin ein. Setzt man unter diesen Voraussetzungen (A.2) in (A.1) ein, so ergibt sich nach der Integration über die gesamte Kolonne:

$$H = \underbrace{\frac{\beta^{og} a_w A_L}{\dot{G}}}_{HTU^{og}} \cdot \underbrace{\int_{y^{ein}}^{y^{aus}} \frac{dy}{y - y^l}}_{NTU^{og}} \quad (A.3)$$

Der erste Term wird als Höhe einer Übertragungseinheit (engl.: Height of a transfer unit, kurz: *HTU*) und der zweite als Anzahl an Übertragungseinheiten (engl.: Number of transfer units, kurz: *NTU*) bezeichnet. Die Bezeichnung „og“ steht für „overall gas“ und weist darauf hin, dass als Basis für diese Gleichung eine Triebkraft, deren Stofftransportwiderstand vollständig in die Gasphase gelegt wurde, zusammen mit dem gaseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten benutzt wurde. Analog kann man auch einen flüssigkeitsseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten benutzen und man erhält HTU^{ol} und NTU^{ol} (mit „ol“ für „overall liquid“). Auch ist es möglich, einseitige, auf eine Phase beschränkte *NTU*- und *HTU*-Werte zu berechnen, die mit den entsprechenden Stoffübergangskoeffizienten gebildet werden. Es existieren auch noch weitere Berechnungsgrundlagen für *NTU*- und *HTU*-Werte, die von einem einseitigen Stoffübergang (ohne Verdunstung des Waschmittels und damit von einem konstanten Inertgasstrom) und weiteren vereinfachenden Annahmen ausgehen.

Anhang B: Stoffdaten

B.1 Thermodynamische Reinstoffgrößen

Im Folgenden sind einige wichtige thermodynamische Reinstoffgrößen für die im Beispielsystem auftretenden Komponenten zusammengestellt.

Der von der Temperatur abhängende Dampfdruck der reinen kondensierbaren Komponenten ist in Form verschiedener Gleichungen (hier: Wagner- und Antoine-Gleichung) aufgeführt:

$$\lg p_{0\text{MDEA}}^s / [\text{bar}] = 7,33371 - \frac{3815,32}{T}$$

(aus Stephenson, Malanowski [204] umgerechnet auf [bar]).

$$\ln \frac{p_{0\text{H}_2\text{O}}^s}{p_c} = \frac{-7,76451\tau + 1,45838\tau^{1,5} - 2,77580\tau^3 - 2,99448\tau^6}{1-\tau}$$

$$\text{mit } \tau = 1 - \frac{T}{T_c} \text{ (aus Reid, Prausnitz, Poling [205]).}$$

Daneben sind in der folgenden Tabelle weitere wichtige Größen (Molmasse, kritische Daten, azentrischer Faktor, Siedetemperatur und Siedemolvolumen bei Standarddruck) aufgeführt:

Tabelle B.1: Thermodynamische Reinstoffdaten

Stoff	$M/(\text{g/mol})$	T_c/K	p_c/bar	$v_c/(\text{cm}^3/\text{mol})$	ω	T_b/K	$v_b/(\text{cm}^3/\text{mol})$
CH ₄	16,043	190,4	46,0	99,2	0,011	111,6	
N ₂	28,013	126,2	33,9	89,8	0,039	77,4	31,2 ⁴
H ₂ O	18,015	647,3	221,2	57,1	0,344	373,2	18,7
CO ₂	44,010	304,1	73,8	93,9	0,239		(34,0) ⁴
H ₂ S	34,080	373,2	89,4	98,6	0,081	213,5	32,9 ²
MDEA	119,2	677,8 ³	38,761 ³	393,2 ³	1,242 ^{3,5}	520,15 ¹	

Daten ohne Bezeichnung aus Reid, Prausnitz, Poling [205]

¹ Stephenson, Malanowski [204]

² Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [206]

³ Austgen [111]

⁴ Danckwerts [26]

⁵ mit der Definitionsgleichung von ω , den kritischen Daten der obigen Tabelle und der Dampfdruckkurve von Yaws [207] ergibt sich in guter Übereinstimmung $\omega = 1,273$

Die Dichte des Wassers im Siedezustand lässt sich mit der Korrelation von Saul und Wagner [123] für die gesamte Siedelinie berechnen:

$$\frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}(T)}{\rho_{c,\text{H}_2\text{O}}} = 1 + 1,99206 \cdot \tau^{1/3} + 1,10123 \cdot \tau^{2/3} - 0,512506 \cdot \tau^{5/3} - 1,75263 \cdot \tau^{16/3} - 45,4485 \cdot \tau^{43/3} - 675615 \cdot \tau^{110/3} \quad (\text{B.1})$$

$$\text{mit } \tau = 1 - \frac{T}{T_{c,\text{H}_2\text{O}}}.$$

In der folgenden Tabelle sind einige kalorische Reinstoffdaten der im betrachteten Stoffsystem auftretenden Spezies zusammengefasst.

Tabelle B.2: Standarddaten und weitere kalorische Daten bei 25°C:

Spezies	$\Delta g_i^{f,ref} / \text{kJ/mol}$	$\Delta h_i^{f,ref} / \text{kJ/mol}$	$c_{p,i}^{ref} / \text{J/mol/K}$	$s_i^{ref} \text{ }^8 / \text{J/mol/K}$
CH ₄ (g)	-50,72	-74,81		
N ₂ (g)	0	0	28,49 ¹	
H ₂ O(g)	-228,572	-241,818	33,58	
H ₂ O(l)	-237,130	-285,830	75,291	
H ⁺ (aq)	0	0	117,23 ⁴	0 ⁴
OH ⁻ (aq)	-157,244	-229,994	-238,65 ⁴	-10,75
CO ₂ (g)	-394,359	-393,509	37,11	
CO ₂ (aq)	-385,98	-413,80		117,6
HCO ₃ ⁻ (aq)	-586,77	-691,99	-201 ⁴	91,2
CO ₃ ²⁻ (aq)	-527,81	-677,14	-632 ⁴	-56,9
H ₂ S(g)	-33,56	-20,63	34,23	
H ₂ S(aq)	-27,83	-39,7		121
HS ⁻ (aq)	12,08	-17,6	-251 ⁴	62,8
S ²⁻ (aq)	85,8	33,1	-231,5 ³	-14,6
MDEA(g)	-169 ⁵	-380 ^{5,7}		
MDEA(l)	-206,56 ⁵	-478,9 ⁵		
MDEA(aq)			269,5 ²	
MDEAH ⁺ (aq)	-273,85 ⁶	-517,3 ⁶	519 ⁶	

Daten ohne Quellenangabe aus Wagman et al. [208]

¹ Knacke et al. [209]

² [210], weiterer Wert aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [206]: 205,02 J/mol/K

³ berechnet aus der Entropie mit dem Criss-Cobble-Verfahren (vgl. [211])

⁴ Daten von Criss/Cobble und Duby aus [211]

⁵ aus Wolf [15]: mit der DIPPR-Datenbank in der Software ASPEN Plus erzeugt

⁶ durch obige Tabellenwerte und dem mit Daten von Schwabe et al. [226] korrelierten *K*-Wert von Pérez-Salado Kamps [212]

⁷ Überprüfung mit der Inkrementenmethode von Yoneda (in [213]): -378,67 kJ/mol

⁸ konventioneller Bezugszustand nach Latimer (vgl. [214])

Die Temperaturabhängigkeit der isobaren Reinstoffwärmekapazitäten idealer Gase (c_p^{ig}) wird üblicherweise als Polynom dargestellt:

$$c_p^{\text{ig}} / \left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) = a + b \cdot T/\text{K} + c \cdot (T/\text{K})^2 + d \cdot (T/\text{K})^3 \quad (\text{B.2})$$

In [205] sind die Parameter zu dieser Gleichung für die bei der Gaswäsche auftretenden Komponenten tabelliert. Einzig die Temperaturfunktion der MDEA-Wärmekapazität liegt nicht vor.

Sie wurde mit Hilfe der Prädiktionsmethoden von Joback, Yoneda (jeweils in [205]) sowie Rihani und Doraiswamy (in [215]) berechnet. Außerdem wurden die Polynomkoeffizienten, die in der DIPPR-Datenbank in Aspen Plus abgelegt sind benutzt. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der Benson-Methode (in [205]), die nur die Berechnung von Einzelpunkten erlaubt, dargestellt. Die Ergebnisse sind im Folgenden Bild dargestellt.

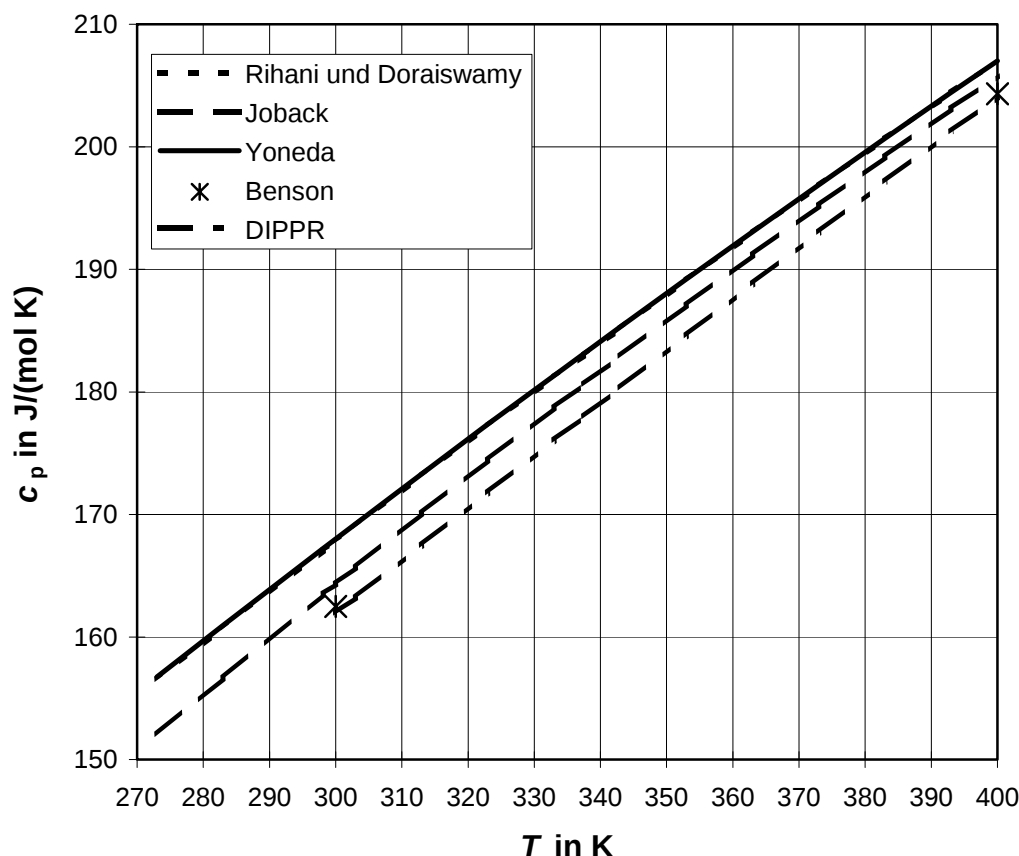


Bild B.1: Wärmekapazität von MDEA im Idealgaszustand mit verschiedenen Abschätzmethoden

Die Abweichungen zwischen den verschiedenen Methoden untereinander sind gering. Im übrigen besitzt MDEA in der Gasphase nur einen geringen Anteil, da sein Dampfdruck niedrig ist. Die Methode nach Yoneda ist von den benutzten Abschätzmethoden als am genauesten anzusehen, da bei ihr aufgrund der komplexeren Strukturgruppen umfangreichere Informationen zur Struktur des Moleküls verwendet werden als bei den anderen Methoden. Außerdem wird das Ergebnis der Yoneda-Methode durch die Kurve, die sich aus der Rihani-Doraiswamy-Methode ergibt, bestätigt. Die Polynomkoeffizienten der Yoneda-Methode für MDEA und tabellierte Daten aus [205] sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle B.3: Polynomkoeffizienten zur Berechnung der Wärmekapazitäten reiner Idealgaskomponenten für die Benutzung in Gleichung (B.2) aus Reid et al. [205]. Davon abweichend wurden die Polynomkoeffizienten von MDEA wurden mit der Methode von Yoneda abgeschätzt:

Stoff	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^5$	$d \cdot 10^9$
CH ₄	19,25	52,13	1,197	-11,32
N ₂	31,15	-13,57	2,680	-11,68
H ₂ O	32,24	1,924	1,055	-3,596
CO ₂	19,80	73,44	-5,602	17,15
H ₂ S	31,94	1,436	2,432	-11,76
MDEA	25,5	538,52	-211,83	0

Eine Formel für die Reinstoffwärmekapazität von MDEA wurde von Cheng et al. [216] angegeben:

$$c_{p0\text{MDEA}}^I / \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 2,1734 + 5,01 \cdot 10^{-3} \cdot \vartheta / ^\circ\text{C} + 1,84 \cdot 10^{-6} \cdot (\vartheta / ^\circ\text{C})^2 \quad (\text{B.3})$$

Die Wärmekapazität des Wassers lässt sich nach [209] mit

$$c_{p0\text{H}_2\text{O}}^I / \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 20,355 + 0,109198 \cdot T/\text{K} + 2,033 \cdot 10^{-6} \cdot (T/\text{K})^{-2} \quad (\text{B.4})$$

berechnen.

Die relative statische Dielektrizitätszahl des Wassers lässt sich mit der Korrelation von Uematsu und Frank [124] berechnen:

$$\begin{aligned} \varepsilon_r = & 1 + 7,62571 / T^* \cdot \rho^* + (244,003 / T^* - 140,569 + 27,7841 \cdot T^*) \cdot \rho^{*2} \\ & + (-96,2805 / T^* + 41,7909 \cdot T^* - 10,2099 \cdot T^{*2}) \cdot \rho^{*3} \\ & + (-45,2059 / T^{*2} + 84,6395 / T^* - 35,8644) \cdot \rho^{*4} \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

mit $T^* = T/298,15\text{K}$ und $\rho^* = \rho/1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

Diese Formel gilt für den Zustandsbereich von 273,15 K bis 823,15 K, bis 1150 kg/m³ und bis 500 MPa.

B.2 Thermodynamische Gemischgrößen

In der folgenden Tabelle sind die Wechselwirkungsparameter δ_{ij} für die Gleichung (4.66) der Peng-Robinson-Zustandsgleichung für die Komponenten des Stoffsystems der MDEA-Wäsche zusammengestellt.

Tabelle B.4: Wechselwirkungsparameter für die Peng-Robinson-Gleichung

	CH ₄	N ₂	H ₂ O	CO ₂	H ₂ S	MDEA
CH ₄	0	0,0311	-0,27 ²	0,0919	0,082 ¹	
N ₂	0,0311	0	-0,61 ²	-0,017	0,1767	
H ₂ O	-0,27 ²	-0,61 ²	0	0,12 ³	0,04	
CO ₂	0,0919	-0,017	0,12 ³	0	0,0974	
H ₂ S	0,082 ¹	0,1767	0,04	0,0974	0	
MDEA						0

Daten ohne Markierung: Knapp et al. (DECHEMA Chemistry Data Series) [102]

¹ Carroll, Mather [217]

² Peng, Robinson [218]

³ nach Peng, Robinson [218]: -0,10

Der Grenzaktivitätskoeffizient von MDEA in Wasser [98] beträgt:

$$\gamma_{\text{MDEA,H}_2\text{O}}^{\infty} = \exp \left\{ 9,0272 - \frac{3270,9}{T} \right\}.$$

Eine Korrelation zur Berechnung der Wärmekapazität wässriger MDEA-Lösungen wurde von Cheng et al. [216] angegeben. Sie lautet:

$$c_p^I / \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} = (1 - w_{\text{MDEA}}) \cdot c_{p0\text{H}_2\text{O}}^{\text{il}} + w_{\text{MDEA}} \cdot c_{p0\text{MDEA}}^{\text{il}} + w_{\text{MDEA}} \cdot (1 - w_{\text{MDEA}}) \cdot (0,3730 + 0,0107 \cdot \vartheta/^{\circ}\text{C} + 0,1265 \cdot (\vartheta/^{\circ}\text{C})^{0,4}) \quad (\text{B.6})$$

Die mittleren isobaren Wärmekapazitäten ionaler Komponenten bezogen auf die ideal verdünnte Lösung in Wasser können mit der Methode von Criss und Cobble (vgl. 211) für verschiedene Temperaturintervalle ermittelt werden. Hierzu wird auf Werte der Standardentropie zurückgegriffen. Dazu wird die Formel

$$c_{p,i}^{\infty} \Big|_{298\text{K}}^T / \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) = \alpha(T) + \beta(T) \cdot \left(s_{298\text{K}} / \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) - 5 \cdot z \right) \quad (z = \text{Ladungszahl}) \quad (\text{B.7})$$

verwendet, wobei folgende Tabelle eine Übersicht über die Parameter α und β gibt. Die Interpolation erfolgt im Berechnungsprogramm mit kubischen Splines.

Tabelle B.5: Parameter für die Criss-Cobble-Methode (B.7)

Ionenklasse	Parameter	bei 60°C	bei 100°C	bei 150°C
Kationen	$\alpha(T)$	35	46	46
	$\beta(T)$	-0,41	-0,55	-0,59
Anionen (inkl. OH ⁻)	$\alpha(T)$	-46	-58	-61
	$\beta(T)$	-0,28	-0,00	-0,03
Oxidische Anionen	$\alpha(T)$	-127	-138	-133
	$\beta(T)$	1,96	2,24	2,27
saure oxidische Anionen	$\alpha(T)$	-122	-135	-143
	$\beta(T)$	3,44	3,97	3,95

Daten des Modells von Chakravarty [115, 116] für das kombinierte Phasen- und Reaktionsgleichgewicht:

Die folgenden Werte werden für sein Aktivitätskoeffizientenmodell von Chakravarty angepasst.

Tabelle B.6: Ionengröße

Ion	HS ⁻	S ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	MDEAH ⁺	OH ⁻	H ⁺
$a/[\text{\AA}]$	3	5	4	5	4,5	3	9

Tabelle B.7: Signifikante Wechselwirkungsparameter des CO₂+H₂S+MDEA+H₂O-Systems

$i - j$	β_{ij}	$i - j$	β_{ij}	$i - j$	β_{ij}
H ₂ S-MDEAH ⁺	-0,0934	CO ₂ -MDEAH ⁺	-0,08868	HCO ₃ ⁻ -MDEAH ⁺	-0,01406
HS-MDEAH ⁺	-0,01156	HCO ₃ ⁻ -MDEA	0,01379		

Alle weiteren Wechselwirkungsparameter wurden auf null gesetzt.

Die Henry-Koeffizienten sind nach den folgenden Gleichungen zu berechnen:

$$\ln \frac{H_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\square}(T, p_{0, \text{H}_2\text{O}}^s(T))}{\text{Pa}} = -4379,847741\text{K} / T + 36,4457 - 0,023873488\text{K}^{-1} \cdot T \quad \text{und} \quad (\text{B.8})$$

$$\ln \frac{H_{\text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{O}}^{\square}(T, p_{0, \text{H}_2\text{O}}^s(T))}{\text{Pa}} = -4778,603386\text{K} / T + 38,44569 - 0,02897820512\text{K}^{-1} \cdot T \quad (\text{B.9})$$

Folgende Gleichgewichtskonstanten wurden von Chakravarty verwendet:

Tabelle B.8: Gleichgewichtskonstanten nach [115]

Reaktion	Korrelation	Quellen
$\text{MDEAH}^+ \rightleftharpoons \text{MDEA} + \text{H}^+$	$\lg K_{\text{Am}} = -14,01 + 0,018T$	[65] ¹
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$\ln K_{\text{W}} = 20514,8427 - 328379,9/T - 4229,195 \cdot \ln T$ $+ 22,4235 \cdot T - 0,029850252 \cdot T^2$ $+ 2,6495386 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 1,0598568 \cdot 10^{-8} \cdot T^4$	[219] ²
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$\ln K_{\text{CO}_2} = 413,73 + 0,044318 \cdot T - 67,341 \cdot \ln T - 17262,0/T$	[220, 221]
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$\ln K_{\text{HCO}_3} = 23,869 - 0,044584 \cdot T - 2,2458 \cdot \ln T - 6433,6/T$	[221, 222]
$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	$\ln K_{\text{H}_2\text{S}} = -13919,6/T + 245,617 - 34,744 \cdot \ln T$	[223, 224]
$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	$\ln K_{\text{HS}} = -10,242 - 6661,171/T + 0,0057887 \cdot T$	[225]

¹ Diese Korrelation wurde von Barth et al. [65] an Originaldaten von Schwabe et al. [226] angepasst. Ihr liegt die in dieser Tabelle gezeigte Reaktionsgleichung und nicht die in der Arbeit von Chakravarty genannte zu Grunde.

² In der Arbeit von Chakravarty wurden die Koeffizienten der Gleichung unglücklich gerundet, so dass das Ergebnis um Größenordnungen von der Realität abweicht. Hier ist die korrekte Korrelation aufgeführt.

B.3 Transporteigenschaften

B.3.1 Viskosität der Flüssigkeit

Die dynamische Viskosität wässriger MDEA-Lösungen wurde von Al-Ghawas et al. [227] als Funktion des Gewichtsanteils von MDEA in einer wässrigen Lösung und deren Temperatur mit der Einheit $\text{cP} = 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ im Temperaturbereich von 15°C bis 60°C korreliert:

$$\ln \eta_{\text{MDEA}}^1 = K_1 + K_2/T + K_3T \quad \text{mit} \quad (\text{B.10})$$

$$K_i = k_{i,1} + k_{i,2} \cdot w_{\text{MDEA}} + k_{i,3} \cdot w_{\text{MDEA}}^2 + k_{i,4} \cdot w_{\text{MDEA}}^3$$

Die Koeffizienten $k_{i,j}$ der obigen Gleichung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle B.9: Parameter der Gleichung (B.10):

i,j	1	2	3	4
1	-19,5214	-23,3979	-31,2363	36,1735
2	3912,73	4858,8	8477,05	-8357,76
3	0,021122	0,033389	0,027798	-0,040367

Es besteht ein Einfluss absorbierter Gase in wässrigen MDEA-Lösungen auf deren Viskosität. Der Einfluss von CO_2 wurde in [59] mitgeteilt. Die Abhängigkeit der Viskosität von der absorbierten Menge an CO_2 lautet:

$$\frac{\eta_{\text{MDEA mit CO}_2}^1}{\eta_{\text{MDEA ohne CO}_2}^1} = 1 + 2 \cdot (r - 1) \cdot w_{\text{MDEA}} \quad \text{mit} \quad (\text{B.11})$$

$$r = 1000 + 0,8031 \cdot X_{\text{CO}_2} + 0,35786 \cdot X_{\text{CO}_2}^2 \quad (\text{B.12})$$

X_{CO_2} ist die Gesamtbeladung von MDEA mit CO_2 incl. aller Spezies, die daraus aufgrund chemischer Reaktionen entstehen. Diese hängt wie folgt von den Stoffmengenanteilen ab:

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{x_{\text{CO}_2} + x_{\text{HCO}_3^-} + x_{\text{CO}_3^{2-}}}{x_{\text{MDEA}} + x_{\text{MDEAH}^+}} \quad \text{für } 0 \leq X_{\text{CO}_2} \leq 0,76. \quad (\text{B.13})$$

Es ist zu erwarten, dass der Effekt von H_2S auf die Viskosität ähnlich dem von CO_2 ist, so dass aus Mangel an entsprechenden Korrelationen eine Gesamtbeladung an H_2S und CO_2 insgesamt berechnet wird und auf diese Weise die Viskosität der unbeladenen MDEA-Lösung korrigiert wird:

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{x_{\text{CO}_2} + x_{\text{HCO}_3^-} + x_{\text{CO}_3^{2-}} + x_{\text{H}_2\text{S}} + x_{\text{HS}^-} + x_{\text{S}^{2-}}}{x_{\text{MDEA}} + x_{\text{MDEAH}^+}}. \quad (\text{B.13}')$$

B.3.2 Viskosität des Gases

Es existieren eine Vielzahl tabellierter Parameter, welche die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität reiner Stoffe bei Standarddruck angeben. Bretsznajder [136] stellt eine von Andrussov erstellte Gleichung vor, mit der mittels für die wichtigsten gasförmigen Komponenten

tabellierter Parameter (ξ , A , B , C , v) (Tabelle B.10) die Viskosität bei 1 bar bestimmt werden kann. Sie lautet:

$$\eta_i^{g0} = \frac{191,8 \cdot (1 + \sqrt{2 \cdot M_i})}{v_i^{2/3}} \cdot \xi_i \cdot \left(\frac{T}{273,16\text{K}} \right)^{n_{\eta_i}} \quad \text{mit} \quad (\text{B.14})$$

$$n_{\eta_i} = A_i - B_i \cdot 10^{-4} \frac{\vartheta}{^\circ\text{C}} + C_i \cdot 10^{-7} \left(\frac{\vartheta}{^\circ\text{C}} \right)^2$$

Dabei hat die dynamische Viskosität die Einheit $\mu\text{P} = 10^{-7} \text{Pa}\cdot\text{s}$ und die Molmasse M ist in g/mol anzugeben.

Tabelle B.10: Parameter für die Andrussov-Gleichung (B.14) (Auszug aus [136])

i	$v_i^{2/3}$	ξ_i	A_i	B_i	C_i
N ₂	8,41	0,859	0,753	1,3	0,4
H ₂ O	6,05	0,390	1,082	0,25	
H ₂ S	10,29	0,678	1,02	2,4	
CO ₂	9,55	0,662	0,942	2,1	0,56

Mit einer modifizierten Andrussov-Formel lässt sich unter der Bedingung, dass für alle in einem Gasgemisch vorliegenden Stoffe die Andrussov-Parameter vorliegen, die Gemischviskosität bei Standarddruck errechnen:

$$\eta^{g0} = \frac{191,8 \cdot (1 + \sqrt{2 \cdot M})}{v^{2/3}} \cdot \xi \cdot \left(\frac{T}{273,16\text{K}} \right)^{n_{\eta}} \quad \text{mit} \quad (\text{B.14'})$$

$$v^{2/3} = \sum_i y_i v_i^{2/3}, \quad \xi = \sum_i y_i \xi_i, \quad n_{\eta} = \sum_i y_i n_{\eta_i}, \quad M = \sum_i y_i M_i$$

Liegen nicht für alle Stoffe Andrussov-Parameter vor, so können mit (B.14) aus die Reinstoffviskositäten für diejenigen Stoffe berechnet werden, für die Andrussov-Parameter vorliegen, die anderen Reinstoffviskositäten sind dann mit einer Korrelation abzuschätzen. Aus sämtlichen Reinstoffviskositäten ergibt sich dann mit Hilfe einer Mischungsregel die Viskosität des Gasgemisches. In [136] wird zur Berechnung der Reinstoffviskosität die Formel von Rother et. al. [228] empfohlen, deren Fehler bei großen Molekülen mit ca. 4% angegeben wird. Sie lautet:

$$\ln \eta_i^{g0} = \frac{1}{2} \ln(M_i T_{ci}) - \frac{2}{3} \ln(\Phi_i v_{ci}) - 0,59087 \cdot \ln \frac{\Theta_i}{T_{ri}} - 0,611211 \frac{\Theta_i}{T_{ri}} + 0,13085 \left(\frac{\Theta_i}{T_{ri}} \right)^2 - 0,78254 \quad (\text{B.15})$$

$$\text{mit } \Phi_i = 1 - 3,39 \cdot 10^{-2} \cdot (v_{ci} - 0,0752) \text{ und } \Theta_i = 1 - 1,24161 \cdot (v_{ci} - 0,0752) \cdot \left(1 - \frac{1}{T_{ri}}\right)^2$$

Hierbei besitzt die Viskosität die Einheit $\mu\text{P} = 10^{-7} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, und v_{ci} ist in l/mol und M_i in g/mol einzusetzen. Wilke [229] schlägt folgende Formel zur Bestimmung der Gemischviskosität, die auch in [134] und [136] empfohlen wird, vor:

$$\eta^g = \sum_i \frac{\eta_i^g}{1 + \frac{1}{y_i} \cdot \sum_{j \neq i} y_j \phi_{ij}} \text{ mit } \phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\eta_i^g}{\eta_j^g}\right)^{0,5} \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{0,25}\right]^2}{2\sqrt{2} \cdot \sqrt{1 + \frac{M_i}{M_j}}} \quad (\text{B.16})$$

Um mit Hilfe der Gemischviskosität bei Standardbedingungen die Viskosität bei erhöhtem Druck zu berechnen, kann die in [134] empfohlene Methode nach Dean und Stiel [230] benutzt werden:

$$(\eta^g - \eta^{g0}) \cdot T_c^{1/6} M^{-1/2} p_c^{-2/3} = 0,496 \cdot 10^{-6} \cdot \left[\exp(1,439 \rho_r) - \exp(-1,111 \rho_r^{1,858}) \right] \text{ mit} \quad (\text{B.17})$$

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c} = \frac{v_c}{v}$$

Zur Berechnung der pseudokritischen Größen wird die Beziehung von Kay [231] für die kritische Temperatur, jedoch entsprechend der Empfehlung von Prausnitz und Gunn [232] nicht Kays Formel zur Berechnung des kritischen Druckes, sondern stattdessen die Beziehungen von Prausnitz und Gunn für das pseudokritische Volumen und den pseudokritischen Realgasfaktor verwendet.

$$T_c = \sum_i y_i T_{ci}, v_c = \sum_i y_i v_{ci}, z_c = \sum_i y_i z_{ci} \quad (\text{B.18})$$

Der pseudokritische Druck ist mit der allgemeingültigen Beziehung:

$$p_c = \frac{z_c R T_c}{v_c} \quad (\text{B.19})$$

berechenbar. Folgender Weg zur Ermittlung der Gasviskosität wurde im Simulationsprogramm zur Alkanolamin-Wäsche erstellt:

1. Berechnung der Reinstoffviskosität bei Standarddruck nach Andrussov (B.14) für diejenigen Stoffe, für die entsprechende Daten vorliegen. Ansonsten (für MDEA) wird die Formel von Rother (B.15) verwandt.

2. Unter Verwendung der Wilke-Gleichung (B.16) wird die Gemischviskosität bei Standarddruck berechnet.
3. Die Korrelation von Dean und Stiel (B.17) liefert unter Verwendung der Mischungsregeln (B.18) und der Beziehung (B.19) die im System existierende Gasviskosität.

Als Alternative wurde außerdem die Berechnungsmethode zur direkten Bestimmung der Viskosität einer komprimierten Gasmischung nach Lucas (beschrieben in [100], [135]) in das Simulationsprogramm aufgenommen. Zur Berechnung werden die kritischen Größen T_c , p_c , z_c , v_c , das Dipolmoment μ und die Molmasse M benötigt (vgl. Tabellen B.1 und B.11 sowie Gleichung (B.19)).

Tabelle B.11: Dipolmomente einiger bei der Alkanolamin-Wäsche vorkommender Stoffe:

i	μ_i/Debye
CH ₄	0,0
N ₂	0,0
H ₂ O	1,8
CO ₂	0,0
H ₂ S	0,9
MDEA	2,86 ¹

Werte aus Reid, Prausnitz, Poling [100]

¹ aus McClellan [233]

Die reduzierten Dipolmomente μ_{ri} sind für alle Reinstoffe i nach der folgenden Formel zu berechnen:

$$\mu_{ri} = 52,46 \frac{\mu_i^2 p_{ci}}{T_{ci}^2}. \quad (\text{B.20})$$

μ_i ist in Debye, p_{ci} in bar und T_{ci} in K einzusetzen. Diese Einheiten sind auch in den folgenden Gleichungen zu benutzen. In Abhängigkeit von μ_{ri} treten drei Verzweigungen bei der Ermittlung des Polarisationsfaktors F_{pi}^0 auf:

$$F_{pi}^0 = 1, \text{ für } 0 \leq \mu_r < 0,022, \quad (\text{B.21})$$

$$F_{pi}^0 = 1 + 30,55 \cdot (0,292 - z_c)^{1,72} \text{ für } 0,022 \leq \mu_r < 0,075 \text{ und} \quad (\text{B.22})$$

$$F_{pi}^0 = 1 + 30,55 \cdot (0,292 - z_c)^{1,72} \cdot |0,96 + 0,1(T_r - 0,7)|, \text{ für } 0,075 \leq \mu_r. \quad (\text{B.23})$$

Bei den Quantenstoffen H_2 , D_2 und He ist in der Originalbeschreibung der Methode außerdem noch ein Quantenfaktor zu berücksichtigen, auf dessen Berechnung hier jedoch verzichtet wird. Für Gemische lässt sich der Polarisationsfaktor der Mischung über folgende Mischungsregel ermitteln:

$$F_p^0 = \sum_i y_i F_{pi}^0. \quad (B.24)$$

Die pseudokritischen Größen werden gemäß (B.18) berechnet und können in die folgenden Gleichungen an Stelle der kritischen Größen eingesetzt werden. Die Größe ξ in μP^{-1} wird berechnet nach:

$$\xi = 0,176 \cdot \left(\frac{T_c}{\bar{M}^3 \cdot p_c^4} \right)^{\frac{1}{6}}. \quad (B.25)$$

Zunächst wird die Viskosität bzw. die zusammengesetzte Größe Z_1 bei atmosphärischem Druck berechnet:

$$Z_1 = \eta^{g0} \xi = [0,807 \cdot T_r^{0,618} - 0,357 \cdot e^{0,449 \cdot T_r} + 0,340 \cdot e^{-4,058 \cdot T_r} + 0,018] \cdot F_p^0 \quad (B.26)$$

Zur Berücksichtigung des erhöhten Druckes sind außerdem die folgenden Berechnungen notwendig. Für den Parameter Z_2 gibt es eine Fallunterscheidung:

- i. Wenn $T_r \leq 1,0$ und $p_r < p_s(T_r)/p_c$ ist, gilt

$$Z_2 = 0,600 + 0,760 \cdot p_r^\alpha + (6,990 \cdot p_r^\beta - 0,6) \cdot (1 - T_r) \quad (B.27)$$

mit $\alpha = 3,262 + 14,98 \cdot p_r^{5,508}$, $\beta = 1,390 + 5,746 \cdot p_r$.

- ii. Wenn $1 < T_r < 40$ und $0 < p_r \leq 100$ ist, gilt

$$Z_2 = \eta^{g0} \xi \cdot \left(1 + \frac{a \cdot p_r^e}{b \cdot p_r^f + (1 + c \cdot p_r^d)^{-1}} \right) \quad (B.28)$$

mit $\eta^{g0} \xi$ aus (B.26) und den folgenden Konstanten:

$$a = \frac{a_1}{T_r} \cdot \exp(a_2 T_r^\gamma)$$

$$b = a \cdot (b_1 T_r - b_2)$$

$$c = \frac{c_1}{T_r} \cdot \exp(c_2 T_r^\delta)$$

$$d = \frac{d_1}{T_r} \cdot \exp(d_2 T_r^\varepsilon)$$

$$e = 1,3088$$

$$f = f_1 \cdot \exp(f_2 T_r^\varsigma)$$

mit den Konstanten:

$$a_1 = 1,245 \cdot 10^{-3}$$

$$a_2 = 5,1726$$

$$\gamma = -0,3286$$

$$b_1 = 1,6553$$

$$b_2 = 1,2723$$

$$c_1 = 0,4489$$

$$c_2 = 3,0578$$

$$\delta = -37,7332$$

$$d_1 = 1,7368$$

$$d_2 = 2,2310$$

$$\varepsilon = -7,6351$$

$$f_1 = 0,9425$$

$$f_2 = -0,1853$$

$$\varsigma = 0,4489$$

Damit lässt sich F_p über

$$F_p = \frac{1 + (F_p^0 - 1) \cdot Y^{-3}}{F_p^0} \quad \text{mit } Y = \frac{Z_2}{Z_1}. \quad (\text{B.29})$$

ermitteln. Schließlich erhält man schließlich die Viskosität des Gasgemisches bei erhöhtem Druck über die Beziehung:

$$\eta^g = \frac{Z_2 F_p}{\xi} \quad (\text{B.30})$$

mit der Einheit $\mu\text{P} = 10^{-7} \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

B.3.3 Diffusion

Die Diffusionsvolumina für die Korrelation von Fuller et al. [145] (vgl. (4.120)) für einige einfache Moleküle liegen bereits vor (s. Tabelle B.12). Die übrigen können aus Volumeninkrementen in Tabelle B.12 ermittelt werden gemäß:

$$v_D = \sum_i a_i v_i \quad \text{mit } a_i = \text{Anzahl der Atome } i \text{ im betrachteten Molekül} \quad (\text{B.31})$$

Tabelle B.12: Diffusionsvolumina einiger Moleküle und atomarer Inkremente:

i	v_i	i	v_i
C	16,5	H ₂ O	13,1 ¹
H	1,98	N ₂	17,9
O	5,48		
N	5,69		
S	17,0		

Daten ohne Anmerkung aus Weiß [134]

¹ Reid, Prausnitz, Poling [100]

Tabelle B.13: Mit obigen Inkrementen berechnete Diffusionsvolumina:

i	v_i
MDEA	124,89
H ₂ S	20,96
CH ₄	25,14
CO ₂	27,46

Folgende Äquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung können zur Berechnung des Ionendiffusionskoeffizienten nach (4.123) benutzt werden:

Tabelle B.14: Grenzäquivalentleitfähigkeiten ionaler Komponenten bei 25°C:

i	$\Lambda_i^\infty / (\text{cm}^2/\Omega/\text{mol})$	i	$\Lambda_i^\infty / (\text{cm}^2/\Omega/\text{mol})$
H ⁺	349,7	HS ⁻	65
HCO ₃ ⁻	44,5	S ²⁻	53,5 ¹
CO ₃ ²⁻	72	OH ⁻	200

Daten ohne Anmerkung aus D'Ans, Lax [234]

¹ aus Landolt-Börnstein [235] bei 18°C

Mittels der Daten aus Landolt-Börnstein [235] bei verschiedenen Temperaturen (Bild B.2) wurde für die H⁺- und OH⁻-Ionen die Grenzäquivalentleitfähigkeit (mit der Einheit cm²/Ω/mol) als Polynom 3. Grades in Abhängigkeit der Temperatur ϑ in °C korreliert:

$$\Lambda_{\text{H}^+}^\infty = 351,4993 + 4,645801 \cdot \vartheta - 9,707878 \cdot 10^{-3} \cdot \vartheta^2 - 7,331971 \cdot 10^{-6} \cdot \vartheta^3, \quad (\text{B.32})$$

$$\Lambda_{\text{OH}^-}^\infty = 197,4813 + 3,558307 \cdot \vartheta - 3,131038 \cdot 10^{-3} \cdot \vartheta^2 - 7,362664 \cdot 10^{-6} \cdot \vartheta^3, \quad (\text{B.33})$$

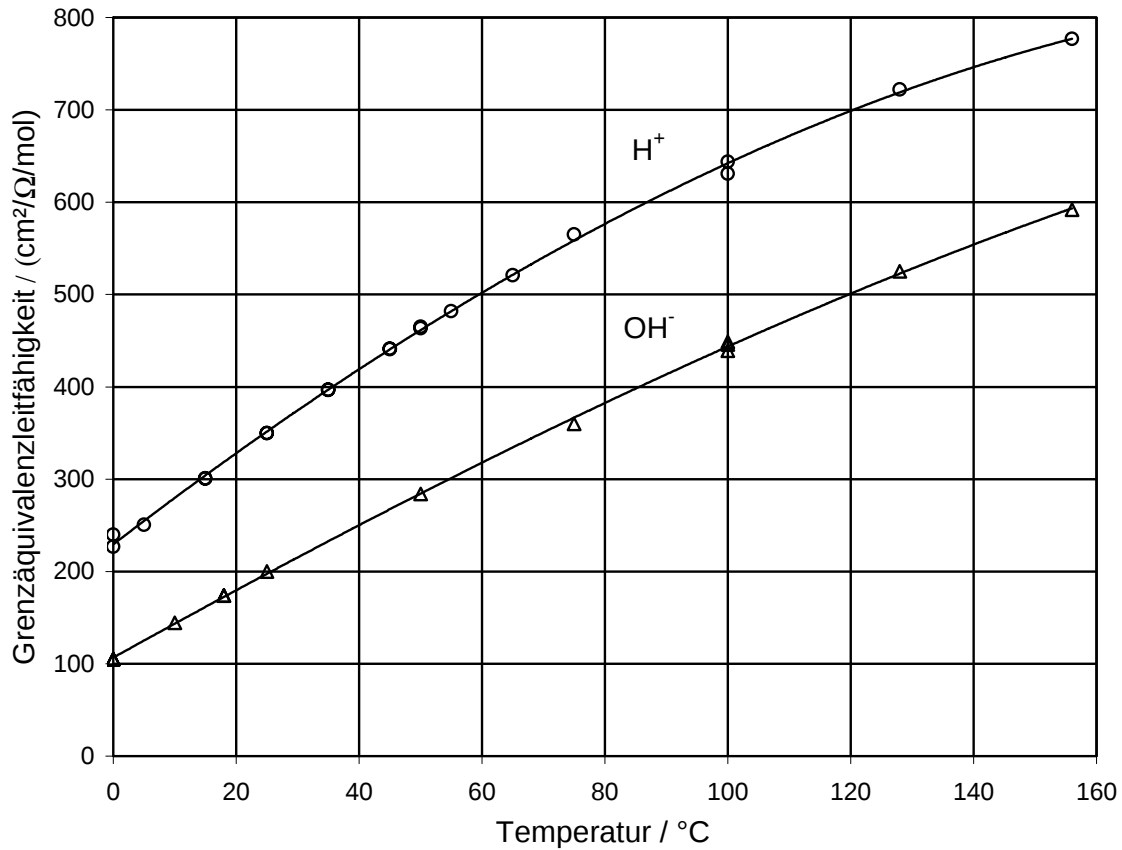


Bild B.2: Grenzäquivalenzleitfähigkeiten von H^+ und OH^- ; Daten aus Landolt-Börnstein [235] und eigene Korrelationen

Da für das MDEAH^+ -Ion keine Daten über die Äquivalenzleitfähigkeit verfügbar sind, wird analog zu Danckwerts [26], Astarita [33], Critchfield [182] für dieses Ion der Diffusionskoeffizient der nicht ionalen Spezies (MDEA) verwendet. Van der Wielen et al. [236] zeigen anhand zahlreicher Moleküle, dass diese Vorgehensweise nur zu geringen Fehlern führt.

Im folgenden sind einige Korrelationen zur Berechnung der effektiven Diffusionskoeffizienten, die im untersuchten Stoffsystem relevant sind, zusammengefasst:

$$\mathfrak{D}_{\text{H}_2\text{S}}^1 / \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right) = 3,517 \cdot 10^{-14} \cdot T \cdot \eta^{1-0,74} \text{ nach Haimour et al. [237, 238]} \quad (\text{B.34})$$

$$\mathfrak{D}_{\text{H}_2\text{S}}^1 / \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right) = 1,77 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{T}{289 \text{ K}} \cdot \left(\frac{\eta_{\text{H}_2\text{O}}^1}{\eta^1} \right)^{0,6} \text{ nach Carey et al. [239]} \quad (\text{B.35})$$

$$\mathfrak{D}_{\text{H}_2\text{S}}^1 / \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right) = 4,22 \cdot 10^{-14} \cdot T \cdot \eta^{1-0,725} \text{ nach Rinker et al. [240]} \quad (\text{B.36})$$

In diesen Beziehungen ist T in K und η^1 in Pa·s einzusetzen. Die Formel von Carey et al. [239] basiert lediglich auf einem Messwert für den Diffusionskoeffizienten in reinem Wasser, mit dem

mittels einer modifizierten Stokes-Einstein-Beziehung auf andere Werte extrapoliert wird. Haimour et al. [237] benutzen eigene Messungen des Diffusionskoeffizienten von H_2S in Wasser im Temperaturbereich von 288 bis 308 K und Haimour und Sandall [238] setzen diese in eine modifizierte Stokes-Einstein-Beziehung ein. Rinker et al. [240] gehen analog vor, benutzen aber einen weiteren Temperaturbereich von 293 bis 368 K. Der effektive Diffusionskoeffizient von MDEA in wässriger MDEA-Lösung lautet [241]:

$$\mathfrak{D}_{\text{MDEA}}^1 / \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right) = \exp \left\{ -13,088 - \frac{2360,7}{T/\text{K}} - 24,727 \cdot 10^{-5} \cdot c_{\text{MDEA}} / \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right) \right\}. \quad (\text{B.37})$$

Eine Korrelation, welche die Berechnung des Diffusionskoeffizienten von CO_2 in wässriger MDEA-Lösung direkt ermöglicht wurde von Al-Ghawas et al. [227] aufgestellt:

$$\begin{aligned} \mathfrak{D}_{\text{CO}_2}^1 / \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right) = & 2,46851 \cdot 10^{-8} - 1,00629 \cdot 10^{-7} \cdot w_{\text{MDEA}} + 2,87762 \cdot 10^{-7} \cdot w_{\text{MDEA}}^2 \\ & + T \cdot \left(-1,99813 \cdot 10^{-10} + 5,98956 \cdot 10^{-10} \cdot w_{\text{MDEA}} - 1,73422 \cdot 10^{-9} \cdot w_{\text{MDEA}}^2 \right) \\ & + T^2 \cdot \left(4,13889 \cdot 10^{-13} - 8,99012 \cdot 10^{-13} \cdot w_{\text{MDEA}} - 2,56824 \cdot 10^{-12} \cdot w_{\text{MDEA}}^2 \right) \end{aligned} \quad (\text{B.38})$$

Andere Korrelationen benutzen eine modifizierte Stokes-Einstein-Beziehung, bei der die Viskosität mit einem Exponenten versehen wird:

$$\mathfrak{D}_{\text{CO}_2}^1 = D_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}^1 \cdot \left(\frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\mu_1} \right)^\psi \quad (\text{B.39})$$

Vorschläge für den Exponenten ψ liegen bei 0,54 (Haimour et al. [237]), 0,6 (Carey et al. [239]), 0,7 (Toman und Rochelle [171]) und 0,8 (Versteeg [195]).

Der binäre Diffusionskoeffizient von CO_2 in Wasser kann nach einer der folgenden Formeln berechnet werden:

$$D_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}^1 / \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 2,35 \cdot 10^{-6} \cdot \exp \left(\frac{-2119}{T} \right) \text{ nach Versteeg [195]} \quad (\text{B.40})$$

$$D_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}^1 / \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 10^{-8,1764 + \frac{712,5}{T} - \frac{259100}{T^2}} \text{ nach Pohorecki und Moniuk [242]} \quad (\text{B.41})$$

Aufgrund der widersprüchlichen Daten zum Exponenten der Gleichung (B.39) wird der Al-Ghawas'schen Korrelation (B.38) zur direkten Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten in einer MDEA-haltigen Waschlösung der Vorzug gegeben.

B.3.4 Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung von reinem MDEA wurde basierend auf Daten der Firma Dow [210] und von Schwabe [226] (vgl. Bild B.3) mit der in Reid et al. [100] publizierte Beziehung über die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung

$$\sigma_{\text{MDEA}} = A(1 - T_r)^{4n}. \quad (\text{B.42})$$

korreliert. Dies ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Es ergeben sich die Koeffizienten $A = 0,089817 \text{ N/m}$ und $n = 0,34557$.

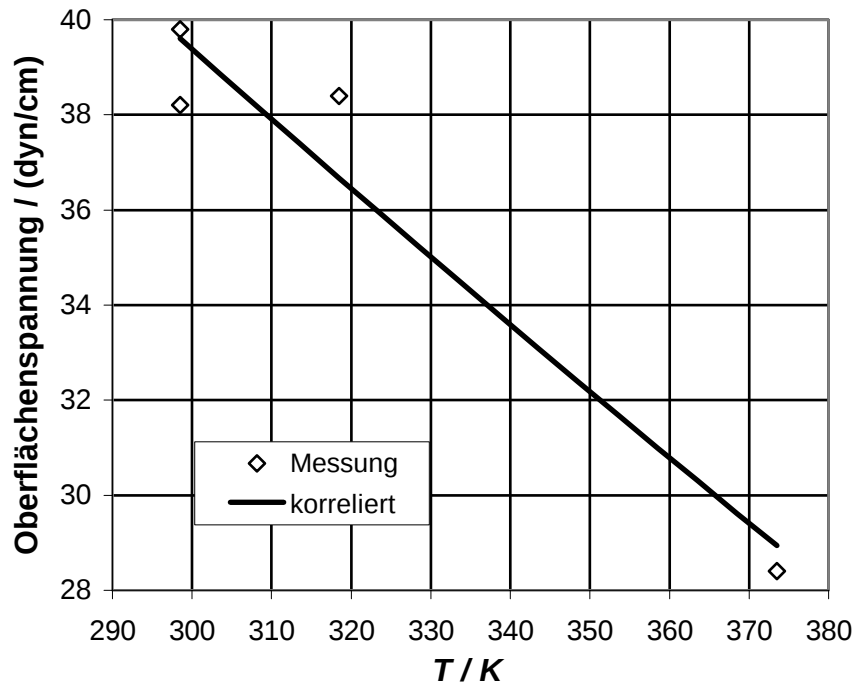


Bild B.3: Oberflächenspannung von MDEA; Messdaten aus [210, 226] und eigene Korrelation

Zur Beschreibung der Oberflächenspannung von reinem Wasser wird die Formel von Kestin et al. [243] verwendet:

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = \left(\frac{0,999686 - \frac{T}{647,27\text{K}}}{0,999686} \right)^{1,256} \left[1 - 0,625 \cdot \left(\frac{0,999686 - \frac{T}{647,27\text{K}}}{0,999686} \right) \right] \cdot 0,2358 \frac{\text{N}}{\text{m}}. \quad (\text{B.43})$$

Schließlich wird die Oberflächenspannung des Gemisches mittels der Mischungsregel von Stachorsky (vgl. [100]) berechnet, wobei der Einfluss der weiteren in geringer Konzentration

vorliegenden Substanzen vernachlässigt wird. Stattdessen wird eine auf MDEA und Wasser bezogene Konzentration verwendet, bei der die Speziierung dieser Komponenten unberücksichtigt bleibt:

$$\sigma = \left(\sum_i \frac{x_i}{\sigma_i} \right)^{-1}. \quad (\text{B.44})$$

B.3.5 Wärmeleitfähigkeit des Gases

Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemisches erfolgt in drei Schritten:

1. Für die meisten Reinstoffe liegen an experimentelle Daten bei niedrigem Druck angepasste Gleichungen vor. Für diejenigen Gaskomponenten, für die diese nicht vorliegen, werden die temperaturabhängigen Wärmeleitungskoeffizienten mittels der Gleichung von Chung et al. [205, 244] ermittelt.
2. Der Wärmeleitungskoeffizient eines gasförmigen Gemischs bei geringem Druck wird mittels der Modifikation der Wassiljewa-Gleichung [245] nach Mason und Saxena [246] unter Zuhilfenahme der Reinstoffwerte berechnet, wie dies in [100] und [134] empfohlen wird.
3. Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit bei hohem Druck wird die Gleichung von Stiel und Thodos (vgl. [134, 205]) verwendet mit den von Yorzane et al. [247] vorgeschlagenen Mischungsregeln zur Ermittlung der pseudokritischen Größen und weiterer benötigter Mischungsparameter.

Folgende Wärmeleitfähigkeitsdaten der im Stoffsystem der Alkanolamin-Wäsche enthaltenen Reinstoffe liegen vor:

Tabelle B.15: Parameter zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit einiger Gase [205]:

Stoff	$a \cdot 10^4$	$b \cdot 10^5$	$c \cdot 10^8$	$d \cdot 10^{12}$
CH ₄	-18,69	8,727	11,79	-36,14
N ₂	3,919	9,816	-5,067	15,04
H ₂ O	73,41	-1,013	18,01	-91,00
CO ₂	5,067	9,125	-3,524	8,199

Mit diesen Werten wird die Wärmeleitfähigkeit bei Standarddruck λ^{g0} nach folgendem Polynom errechnet:

$$\lambda^{g0} / \left(\frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}} \right) = a + b \cdot T/\text{K} + c \cdot (T/\text{K})^2 + d \cdot (T/\text{K})^3 \quad (\text{B.45})$$

Für H_2S liegen Werte für eine andere $\lambda^{g0}(T)$ -Korrelation vor ([134] mit Daten von Svehla [248]):

$$\lambda^{g0} = \lambda_{293K}^{g0} \cdot \left(\frac{T}{293K}\right)^{a+b} \quad (\text{B.46})$$

Dabei sind: $\lambda_{293K}^{g0} = 0,01801 \text{ W/m/K}$, $a = -11,09$ und $b = 1,109$.

Wärmeleitfähigkeiten nicht aufgeführter Werte können mit der Formel von Chung et al. [244] berechnet werden:

$$\frac{\lambda^{g0} M}{\eta^{g0} c_v^{ig}} = \frac{3,75 \cdot \psi}{c_v^{ig} / R} \quad \text{mit} \quad (\text{B.47})$$

$$\psi = 1 + \alpha[(0,215 + 0,28288\alpha - 1,061\beta + 0,26665Z)/(0,6366 + \beta Z + 1,061\alpha\beta)],$$

$$\alpha = \frac{c_v}{R} - \frac{3}{2}, \beta = 0,7862 - 0,7109\omega + 1,3168\omega^2 \quad \text{und} \quad Z = 2,0 + 10,5T_r^2$$

Hierin sind sämtliche Größen in SI-Einheiten einzusetzen bzw. zu entnehmen.

Die empirische Korrelation für die thermische Leitfähigkeit des Gasgemisches nach Wassiljewa lautet

$$\lambda^{g0} = \sum_i \frac{y_i \lambda_i^{g0}}{\sum_j y_j A_{ij}}. \quad (\text{B.48})$$

Mason und Saxena [246] schlagen für den Ausdruck A_{ij} folgende Berechnungsmöglichkeit vor:

$$A_{ij} = \frac{\left(1 + \sqrt{\frac{\lambda_{tr_i}}{\lambda_{tr_j}}} \cdot \sqrt[4]{\frac{M_i}{M_j}}\right)^2}{\sqrt{8 \cdot \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)}}. \quad (\text{B.49})$$

Darin bedeuten M_i die Molmasse und λ_{tr} der einatomige Wert der spezifischen Wärmeleitfähigkeit. Nach [205] wird ein ursprünglich angegebener konstanter Vorfaktor für die Gleichung (B.49) weggelassen. Der Quotient $\lambda_{tr_i}/\lambda_{tr_j}$ lässt sich nach

$$\frac{\lambda_{tr_i}}{\lambda_{tr_j}} = \frac{\Gamma_j \cdot (e^{0,0464 \cdot T_{ri}} - e^{-0,2412 \cdot T_{ri}})}{\Gamma_i \cdot (e^{0,0464 \cdot T_{rj}} - e^{-0,2412 \cdot T_{rj}})} \quad (\text{B.50})$$

berechnen, wobei

$$\Gamma_i = 210 \cdot \left(\frac{T_{c_i} M_i^3}{p_{c_i}^4} \right)^{1/6} \quad (\text{B.51})$$

ist. M_i ist hier in g/mol, T_c in K und p_c in bar anzugeben.

Die folgende Methode von Stiel und Thodos (vgl. [134, 205]), die ursprünglich zur Beschreibung von Reinstoffen entwickelt wurde, kann zur Berechnung der Druckabhängigkeit des Wärmeleitungskoeffizienten eingesetzt werden:

$$(\lambda^g - \lambda^{0g}) \cdot \Gamma \cdot z_c^5 = 1,22 \cdot 10^{-2} \cdot \left[\exp\left(\frac{0,535}{v_r}\right) - 1 \right] \text{ für } v_r > 2, \quad (\text{B.52})$$

$$(\lambda^g - \lambda^{0g}) \cdot \Gamma \cdot z_c^5 = 1,14 \cdot 10^{-2} \cdot \left[\exp\left(\frac{0,67}{v_r}\right) - 1,069 \right] \text{ für } 2 > v_r > 0,5 \text{ und} \quad (\text{B.53})$$

$$(\lambda^g - \lambda^{0g}) \cdot \Gamma \cdot z_c^5 = 2,60 \cdot 10^{-3} \cdot \left[\exp\left(\frac{1,155}{v_r}\right) + 2,016 \right] \text{ für } 0,5 > v_r > 5/14. \quad (\text{B.54})$$

v_r ist das reduzierte Volumen v/v_c . Zur Anwendung der Korrelation von Stiel und Thodos auf Gemische sind die nach Yoricane et al. [247] berechneten pseudokritischen Größen einzusetzen. Γ ist mit Hilfe der Gleichung (B.51) ebenfalls unter Benutzung dieser pseudokritischen Größen zu berechnen. Es gelten folgende Zusammenhänge:

$$v_{c_{ii}} = v_{c_i}; v_{c_{ij}} = \frac{1}{8} \cdot \left(\sqrt[3]{v_{c_i}} + \sqrt[3]{v_{c_j}} \right)^3. \quad (\text{B.55})$$

$$T_{c_{ii}} = T_{c_i}; T_{c_{ij}} = \sqrt{T_{c_i} T_{c_j}}, \quad (\text{B.56})$$

$$v_c = \sum_i \sum_j y_i y_j v_{c_{ij}}, \quad (\text{B.57})$$

$$T_c = \frac{\sum_i \sum_j y_i y_j v_{c_{ij}} T_{c_{ij}}}{v_c}, \quad (\text{B.58})$$

$$\omega = \sum_i y_i \omega_i, \quad (\text{B.59})$$

$$z_c = 0,291 - 0,08\omega, \quad (\text{B.60})$$

$$p_c = \frac{z_c R T_c}{v_c}, \quad (\text{B.61})$$

$$M = \sum_i y_i M_i. \quad (\text{B.62})$$

B.3.6 Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeit

Ein Datenblatt der Firma Dow [210] gibt die Wärmeleitfähigkeit von reinem flüssigem MDEA bei 293K mit 0,17 W/(m·K) an. Der Wärmeleitungskoeffizient für andere Temperaturen kann mit Hilfe der Riedel'schen Formel [134, 205] extrapoliert werden:

$$\lambda^l = A \cdot \left[1 + \frac{20}{3} (1 - T_r)^{\frac{2}{3}} \right]. \quad (\text{B.63})$$

Mit einem bekannten Wertepaar $\lambda^l(T)$ ergibt sich der stoffspezifische Parameter A_{MDEA} . Er besitzt den Wert 0,03052245 W/m/K. Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von flüssigem Wasser ist zu Daten von Miller et al. in Reid et al. [205] eine polynomische Korrelation aufgeführt:

$$\lambda_{\text{Wasser}} / (\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}) = -0,3838 + 5,254 \cdot 10^{-3} - 6,369 \cdot 10^{-6} \cdot (T/\text{K})^2 \quad (\text{B.64})$$

Die Wärmeleitfähigkeit einer Mischung lässt sich mittels der folgenden Gleichung abschätzen [135]:

$$\lambda^{lr} = \sum_{i=1}^n x_i \lambda_i^{lr} \quad (\text{B.65})$$

Der Exponent r ist an Messwerte von Mischungen anpassbar. Liegen solche Angaben nicht vor, so wird die Wahl $r = -2$ empfohlen. Aus [210] ist der Mischungswert $\lambda_{50\text{Gew-\% MDEA}}^l(293\text{K}) = 0,35 \text{ W/m/K}$ bekannt. Damit folgt für den Exponenten der Mischungsregel $r = -2,464$. Der Einfluss der gelösten Komponenten auf die Wärmeleitfähigkeit des Gemischs wird vernachlässigt.

Anhang C: Apparatedaten von Kolonnen

C.1 Füllkörperdaten und Korrelationsparameter

Hier sind Geometriedaten und Daten zur Berechnung der hydrodynamischen, den Stofftransport betreffenden Parameter für verschiedene Kolonnenarten und -geometrien zusammengestellt. In Tabelle C.1 sind die volumenspezifische Oberfläche und der Lückengrad häufig verwendeter Füllkörper und strukturierter Packungen zusammengestellt. Tabelle C.2 enthält Parameter einiger Packungen für die Billet'schen Korrelationen.

Tabelle C.1: Geometriegrößen einiger Füllkörper- und Packungssorten (Auszug aus [5]):

<i>Packung</i>	d_N/mm	Keramik		Metall		Kunststoff	
		$a_{\text{ges}}/(\text{m}^2/\text{m}^3)$	ε	$a_{\text{ges}}/(\text{m}^2/\text{m}^3)$	ε	$a_{\text{ges}}/(\text{m}^2/\text{m}^3)$	ε
Raschigring	15	330	0,70	350	0,92	350	0,86
	25	195	0,72	220	0,92	220	0,87
	35	137	0,73	150	0,93	150	0,90
	50	90	0,78	110	0,95	110	0,91
	80	60	0,78	65	0,95	65	0,91
Pallring	25	325	0,69	224	0,93	225	0,91
	35	150	0,75	152	0,95	150	0,91
	50	102	0,79	106	0,96	111	0,92
	80	75	0,80	78	0,96		
Hiflow-Ring	20	280	0,72				
	25			185	0,97	214	0,92
	35	128	0,76				
	50	102	0,78	99	0,98	83	0,94
	75	70	0,76				
Mellapak 250.Y				250	0,97		
Mellapak 250. X				250	0,98		
Mellapak 500.Y				500	0,975		
Montz-Pak B1-100				100	0,987		
Montz-Pak B1-200				200	0,979		
Montz-Pak B1-300				300	0,972		
Gempak 2A				222	0,979		

Tabelle C.2: Parameter der Billet-Korrelationen (4.134), (4.135), (4.137), (4.138) und (4.142) (Auszug aus [5]):

<i>Packung</i>	d_N/mm	<i>Material</i>	C_h	C_f	C_F	C_D
Pallring	50	Metall	0,784	1,580	1,192	0,410
	35	Metall	0,644	1,679	1,012	
	25	Metall	0,719	2,083	1,440	0,336
	50	Kunststoff	0,593	1,757	1,239	0,368
	35	Kunststoff	0,718	1,742	0,856	0,380
	25	Kunststoff	0,528	2,064	0,905	0,446
	50	Keramik	1,335	1,913	1,227	0,415
Hiflow-Ring	50	Metall	0,876	1,626	1,168	0,408
	25	Metall	0,799	2,177		0,402
	50	Kunststoff	1,038	1,871	1,487	0,345
	25	Kunststoff		1,989	1,577	0,390
	75	Keramik		1,565		
	50	Keramik		1,694	1,377	0,379
	35	Keramik		1,667		
	20	Keramik	1,167	2,410	1,744	0,547
Raschigring	25	Keramik	0,577	1,899	1,361	0,412
	15	Keramik	0,648		1,276	0,401
Gempak 2A	222	Metall	0,678	2,099		
Montz-Pak B1	200	Metall	0,547	2,339	1,165	0,390
	300	Metall	0,482	2,464	1,006	0,422
Mellapak Y	250	Kunststoff	0,554	2,464		

C.2 Geometrische Größen in Bodenkolonnen

Für verschiedene Korrelationen zur Berechnung des Stoffübergangs in Bodenkolonnen werden verschiedene geometrische Größen benötigt, die wiederum von anderen geometrischen Größen abhängen und mit Hilfe dieser bestimmt werden können. So ist es möglich, mit Hilfe der Parameter Kolonnendurchmesser und Länge des Überlaufwehrs, die aktive Bodenquerschnittsfläche und die Länge des Fließweges der Flüssigkeit über einen Kolonnenboden zu berechnen. Während erstgenannte Parameter für Absorptionskolonnen meist angegeben werden, sind letztere i. d. R. zunächst unbekannt. Analog verhält es sich auch mit den Größen Sieblochdurchmesser und Sieblochteilung, welche meistens bekannt sind, und dem meist nicht angegebenen davon abhängigen Flächenanteil der Löcher an der aktiven Kolonnenquerschnittsfläche.

Berechnung des Fließweges der Flüssigkeit über einen Boden (z_L)

Eine Skizze eines Kolonnenbodens ist in Abschnitt 4.2.1.3 in Bild 4.3 dargestellt. Mit dem Satz des Pythagoras erhält man:

$$z_L = \sqrt{d_k^2 - l_w^2} \quad (C.1)$$

Berechnung der aktiven Kolonnenquerschnittsfläche

Die aktive Kolonnenquerschnittsfläche ist in Abschnitt 4.2.1.3 in Bild 4.3 gestrichelt dargestellt. Sie besteht aus der gesamten Kolonnenquerschnittsfläche, jedoch ohne die Fläche des von oben kommenden und des nach unten abgehenden „Downcomers“. Die analytische Lösung kann durch Integration der Parameterdarstellung des Kreises berechnet werden und lautet:

$$A_{\text{akt}} = \frac{1}{2} \cdot \left[l_w \cdot \sqrt{d_k^2 - l_w^2} + d_k^2 \cdot \arcsin \left(\frac{\sqrt{d_k^2 - l_w^2}}{d_k} \right) \right] \quad (C.2)$$

Berechnung des Flächenanteils der Sieblöcher an der aktiven Kolonnenquerschnittsfläche

Betrachtet man einen unendlich ausgedehnten Boden mit konstanter Teilung – d. h. alle Löcher haben den gleichen Abstand zueinander – so enthält jedes gleichseitige Dreieck der aktiven Kolonnenquerschnittsfläche der Seitenlänge z_1 drei Sechstelkreise des Durchmessers d_1 an Löchern (vgl. Bild C.1). Damit ergibt sich folgender Flächenanteil F dieser Löcher an der Gesamtfläche:

$$F = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \cdot \frac{d_1^2}{z_1^2} \quad (C.3)$$

Da in realen Kolonnen direkt am Rand des Siebbodens keine Löcher vorliegen, ist Flächenanteil der Löcher bei realen Kolonnen etwas niedriger als in der für unendlich große Siebbodenflächen geltenden obigen Gleichung.

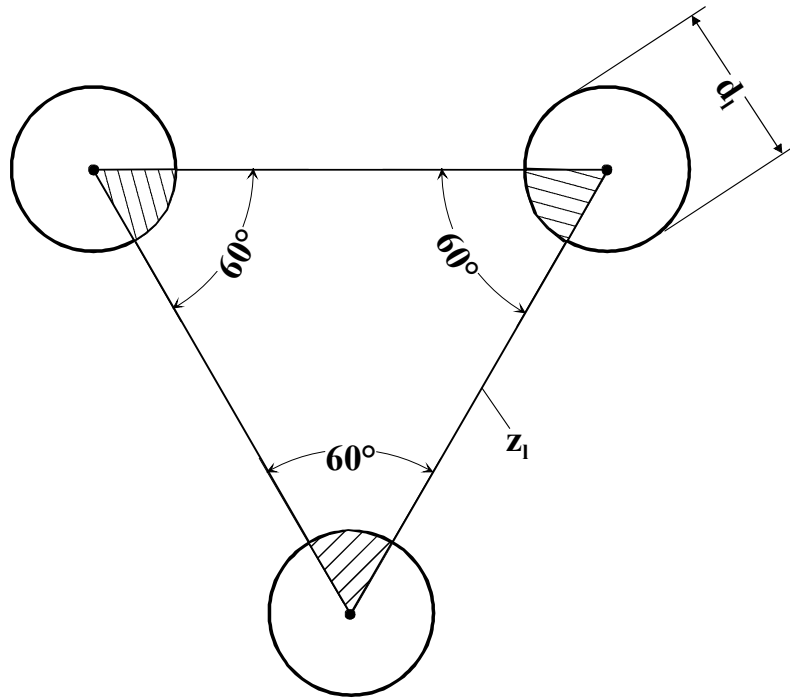


Bild C.1: Kolonnenbodengeometrie eines Siebbodens

Anhang D: Reaktionsgeschwindigkeit

Im Folgenden sind verschiedene Korrelationen zur Geschwindigkeitskonstanten der gehemmten Reaktion zwischen CO_2 und MDEA zusammengestellt. Diese Reaktion (4.197) wird als Reaktion zweiter Ordnung angegeben, jeweils erster Ordnung bezüglich CO_2 und MDEA. Da Wasser als Lösungsmittel in sehr großer Konzentration vorhanden ist, wird es nicht in die Reaktionsordnung aufgenommen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird nach der Beziehung (3.17) berechnet. Die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung $\bar{k}_{\text{HCO}_3^-}$ besitzt die Einheit $\text{m}^3/(\text{kmol}\cdot\text{s})$. Folgende Korrelationen stehen zur Verfügung:

Versteeg [195]:
$$\bar{k}_{\text{CO}_2} = 1,19 \cdot 10^8 \cdot \exp\left\{-\frac{5103}{T}\right\} \text{ für } 293 \text{ K} < T < 333 \text{ K},$$

Critchfield [182]:
$$\bar{k}_{\text{CO}_2} = 2,8 \cdot 10^7 \cdot \exp\left\{-\frac{6895}{T}\right\} \text{ für } 282,5 \text{ K} < T < 335 \text{ K},$$

Wang et al. [249], Xu et al. [250]:
$$\bar{k}_{\text{CO}_2} = 5,86 \cdot 10^6 \cdot \exp\left\{-\frac{3984}{T}\right\} \text{ für } 313 \text{ K} < T < 343 \text{ K},$$

Haimour et al. [251]:
$$\bar{k}_{\text{CO}_2} = 8,741 \cdot 10^9 \cdot \exp\left\{-\frac{8625}{T}\right\} \text{ für } 285 \text{ K} < T < 308 \text{ K},$$

Rinker et al. [252]:	$\vec{k}_{\text{CO}_2} = 2,91 \cdot 10^7 \cdot \exp\left\{-\frac{4579}{T}\right\}$ für $293 \text{ K} < T < 343 \text{ K}$,
Tomcej und Otto [253]:	$\vec{k}_{\text{CO}_2} = 1,615 \cdot 10^8 \cdot \exp\left\{-\frac{5134}{T}\right\}$ für $298 \text{ K} < T < 348 \text{ K}$,
Rangwala et al. [254]:	$\vec{k}_{\text{CO}_2} = 1,15 \cdot 10^9 \cdot \exp\left\{-\frac{5770}{T}\right\}$ für $298 \text{ K} < T < 333 \text{ K}$,
Yu (in [255]):	$\vec{k}_{\text{CO}_2} = 2,18 \cdot 10^7 \cdot \exp\left\{-\frac{4632}{T}\right\}$ für $313 \text{ K} < T < 333 \text{ K}$,
Mshewa und Rochelle [256]:	$\vec{k}_{\text{CO}_2} = 4,467 \cdot 10^7 \cdot \exp\left\{-\frac{4931}{T}\right\}$ für $298 \text{ K} < T < 378 \text{ K}$,
Cordi und Bullin [257]:	$\vec{k}_{\text{CO}_2} = 6,170 \cdot 10^8 \cdot \exp\left\{-\frac{7884,54}{T}\right\}$ für $298 \text{ K} < T < 318 \text{ K}$,
Littel et al. [258]	$\vec{k}_{\text{CO}_2} = 1,34 \cdot 10^9 \cdot \exp\left\{-\frac{5771}{T}\right\}$ für $293 \text{ K} < T < 333 \text{ K}$.

Anhang E: Befeuchter/ Kühlturm

Hier sind die gewöhnlich auf spezifischen Größen basierenden etablierten Formeln für Gas-Dampf-Gemische auf molare Größen umformuliert. Anstelle der Massenbeladung wird die Stoffmengenbeladung Y des Gases verwendet:

$$Y = Y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\dot{L}_{\text{H}_2\text{O}}}{\dot{G}_{\text{Inertgas}}} = \frac{\dot{L}^{\text{ig}}}{\dot{G}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{G}}} . \quad (\text{E.1})$$

Mit dem Dalton'schen Gesetz folgt

$$Y = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p - p_{\text{H}_2\text{O}}} . \quad (\text{E.2})$$

Die relative Feuchte φ wird nach

$$\varphi = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{0,\text{H}_2\text{O}}} = \frac{Y}{1+Y} \cdot \frac{p}{p_{0,\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{E.3})$$

berechnet. Die molare Enthalpie des trockenen Gases berechnet sich gemäß

$$h_G(\vartheta) = h_G(\vartheta = 0^\circ\text{C}) + \int_{0^\circ\text{C}}^{\vartheta} c_p^g d\vartheta \approx h_G(\vartheta = 0^\circ\text{C}) + c_p^g \vartheta. \quad (\text{E.4})$$

Analog zum massenbezogenen Formelapparat wird $h_G(\vartheta = 0^\circ\text{C}) \equiv 0$ und $h_{\text{H}_2\text{O}}^l(\vartheta = 0^\circ\text{C}) \equiv 0$ gesetzt, wodurch sich h_G vereinfacht zu:

$$h_G(\vartheta) = c_p^g \vartheta. \quad (\text{E.5})$$

Die molare Enthalpie des dampfförmigen Wassers setzt sich aus der Verdampfungsenthalpie und der Enthalpiezunahme durch Temperaturerhöhung zusammen:

$$h_{\text{H}_2\text{O}}^g(\vartheta) = \Delta h_{\text{VH}_2\text{O}}(\vartheta = 0^\circ\text{C}) + c_{\text{pH}_2\text{O}}^g \vartheta. \quad (\text{E.6})$$

Die auf die Menge an trockenem Gas bezogene molare Enthalpie berechnet sich dann nach

$$h_{1+Y} = c_{\text{pG}}^g \vartheta + Y \cdot (\Delta h_{\text{VH}_2\text{O}} + c_{\text{pH}_2\text{O}}^g \vartheta). \quad (\text{E.7})$$

Für die molaren Stoffgrößen von Wasser wurden folgende Werte benutzt: $\Delta h_{\text{VH}_2\text{O}} = 45061 \text{ J/mol}$; $c_{\text{pH}_2\text{O}}^g = 33,58 \text{ J/mol/}^\circ\text{C}$; $c_{\text{pH}_2\text{O}}^l = 75,29 \text{ J/mol/}^\circ\text{C}$. c_{pG}^g hängt von der Zusammensetzung des Inertgases ab. Beim Einsatz von reinem Methan nimmt c_{pG}^g beispielsweise einen Wert von $35,10 \text{ J/mol/}^\circ\text{C}$ an. Aus der Wasserbilanz über die Kolonne (vgl. Bild 5.1) folgt

$$Y_A = Y_E + \frac{\Delta \dot{L}}{\dot{G}} \quad (\text{E.8})$$

Die Energiebilanz auf die gesamte Stufe angewendet liefert unter Verwendung dieser Gleichung:

$$(h_{1+Y})_A = (h_{1+Y})_E + (Y_A - Y_E) h_{\text{H}_2\text{OA}} + \frac{\dot{L}_E}{\dot{G}} \cdot (h_{\text{H}_2\text{OE}} - h_{\text{H}_2\text{OA}}). \quad (\text{E.9})$$

Explizit ausgedrückt erhält man als Ergebnis folgende Beziehung:

$$\begin{aligned} 0 = & c_{\text{pG}}^g \vartheta_A + Y_S(\vartheta_{\text{GA}}) \cdot (\Delta h_{\text{VH}_2\text{O}} + c_{\text{pH}_2\text{O}}^g \vartheta_{\text{GA}}) - c_{\text{pG}}^g \vartheta_{\text{GE}} - Y_E \cdot (\Delta h_{\text{VH}_2\text{O}} + c_{\text{pH}_2\text{O}}^g \vartheta_{\text{GE}}) \\ & - (Y_S(\vartheta_{\text{GA}}) - Y_E) c_{\text{pH}_2\text{O}}^l \vartheta_{\text{LA}} - \frac{\dot{L}_E}{\dot{G}} c_{\text{pH}_2\text{O}}^l (\vartheta_{\text{LE}} - \vartheta_{\text{LA}}). \end{aligned} \quad (\text{E.10})$$

Betrachtet man das System als Gleichgewichtsstufe, so besitzen alle austretenden Ströme die gleiche Temperatur: $\vartheta_{WA} = \vartheta_{GA} = \vartheta_A$. Aus (E.10) wird dann:

$$0 = c_{pG}^g \vartheta_A + Y_S(\vartheta_A) \cdot (\Delta h_{VH_2O} + c_{pH_2O}^g \vartheta_A) - c_{pG}^g \vartheta_{GE} - Y_E \cdot (\Delta h_{VH_2O} + c_{pH_2O}^g \vartheta_{GE}) - (Y_S(\vartheta_A) - Y_E) c_{pH_2O}^l \vartheta_A - \frac{\dot{L}_E}{G} c_{pH_2O}^l (\vartheta_{LE} - \vartheta_A). \quad (5.1)$$

Anhang F: Prozessdatensätze

F.1 Dome North Caroline Plant [82]

Die in den folgenden Tabellen spezifizierten Ein- und Austrittsbedingungen liegen für fünf verschiedene Lastfälle dieser industriellen Anlage vor. Zusätzliche Daten zu dieser Anlage wurden [259] entnommen.

Tabelle F.1: Daten des in den Absorber eintretenden Gaststroms:

Nr.	p/bar	T/K	$\dot{G}/(\text{mol/s})$	$\dot{G}_{H_2S}/(\text{mol/s})$	$\dot{G}_{CO_2}/(\text{mol/s})$	$\dot{G}_{H_2O}/(\text{mol/s})$	$\dot{G}_{CH_4}/(\text{mol/s})$
1	55,158	302,04	452,78	0,0226391	15,9379192	0,32712833	436,49411
2	55,158	302,59	456,29	0,0264649	15,8333231	0,34041106	440,09153
3	55,158	305,37	456,29	0,0255523	15,8333231	0,39883925	440,03402
4	55,158	306,48	431,72	0,0250399	14,9807596	0,40167971	416,31470
5	55,158	306,48	442,25	0,0243239	15,3903692	0,41147678	426,42582

Tabelle F.2: Daten des in den Absorber eintretenden Waschmittelstroms (unspeziiert):

Nr.	T/K	$\dot{L}/(\text{mol/s})$	$\dot{L}_{H_2S}/(\text{mol/s})$	$\dot{L}_{CO_2}/(\text{mol/s})$	$\dot{L}_{MDEA}/(\text{mol/s})$	$\dot{L}_{H_2O}/(\text{mol/s})$
1	309,26	179,32826	0,00220582	0,0855769	12,432775	166,80770
2	310,93	214,96521	0,00264650	0,1106657	14,904282	199,94761
3	317,04	256,11970	0,00158130	0,1038385	17,754768	238,25951
4	319,26	297,33777	0,00547745	0,1281012	20,613073	276,59112
5	322,04	314,82089	0,00195162	0,1747033	21,920762	292,72347

Tabelle F.3: Messwerte der austretenden Stoffströme:

Nr.	H ₂ S-Anteil im Reingas	CO ₂ -Anteil im Reingas	Aminbeladung im Waschmittelaustritt ¹
1	ca. 0,6 ppm	1,85 %	0,58
2	ca. 0,6 ppm	1,58 %	0,55
3	< 0,1 ppm	1,34 %	0,52
4	< 0,1 ppm	1,16 %	0,46
5	< 0,1 ppm	1,13 %	0,45

¹ Quotient aus den Stoffmengenanteilen aller gelösten Sauerstoffkomponenten und dem Stoffmengenanteil von MDEA

Folgende Kolonnenspezifikationen liegen vor: Die Kolonne umfasst 21 Ventilböden mit einer Wehrhöhe von 46,5 mm. Die Wehrlänge wurde mit 0,9 m, der Anteil der Öffnungen an der Gesamtfläche mit 12%, die Lochdurchmesser mit 12 mm und die Teilung mit 36 mm abgeschätzt. Der Kolonnendurchmesser beträgt 1,28 m.

F.2 Laborkolonne nach Schubert [201]

Für den Laborabsorber liegen für ca. 30 Lastfälle vollständige Datensätze vor, die in den folgenden Tabellen abgelegt sind. Teilweise betreffen die Datensätze die alleinige Absorption von Schwefelwasserstoff. Die letzten 3 Versuche wurden zu Testzwecken mit einer Packung mit einer Schichthöhe der Höhe eines einzigen Füllkörpers durchgeführt. In der ersten Tabelle sind Auszüge aus dem Schubert'schen Rohdaten zusammengefasst. Dahinter sind die Tabellen mit den aufbereiteten Daten zusammengestellt.

Tabelle F.4: Rohdaten des Laborabsorbers von Schubert (Auszug):

Nr.	$\dot{G}_e / (\text{mol/h})$	$y_{\text{N}_2,\text{e}}$	$y_{\text{CO}_2,\text{e}}$	$y_{\text{H}_2\text{S},\text{e}}$	$y_{\text{H}_2\text{O},\text{e}}$	$y_{\text{N}_2,\text{a}}$	$y_{\text{CO}_2,\text{a}}$	$y_{\text{H}_2\text{S},\text{a}}$
3.1	51,2	0,84	0,1	0,011	0,027	0,86	0,1	0,0013
3.2	51,2	0,84	0,1	0,011	0,027	0,87	0,1	0,0011
3.3	51,2	0,84	0,1	0,011	0,027	0,86	0,1	0,0008
3.4	49,6	0,79	0,2	0,012	k. A.	0,81	0,2	0,0019
3.5	49,6	0,79	0,2	0,012	k. A.	0,79	0,19	0,0014
3.6	49,6	0,79	0,2	0,012	k. A.	0,78	0,19	0,0012
3.9	48,6	0,98	0	0,012	0,013	k. A.	0	0,0009
3.10	48,6	0,98	0	0,012	0,013	k. A.	0	0,00055
3.11	48,6	0,98	0	0,012	0,013	k. A.	0	0,0004
3.12	49	0,97	0	0,011	0,025	k. A.	0	0,0011
3.13	49	0,97	0	0,011	0,025	k. A.	0	0,00075
3.14	49	0,97	0	0,011	0,025	k. A.	0	0,0006
3.15	49,3	0,98	0	0,022	0	k. A.	0	0,0012
3.16	56,5	0,62	0,31	0,055	0,03	0,66	0,31	0,02
3.17	54,3	0,64	0,32	0,056	0,02	0,68	0,32	0,02
3.18	54,3	0,64	0,32	0,055	0,02	0,69	0,32	0,018
3.19	54,3	0,64	0,32	0,056	0,02	0,7	0,32	0,016
3.20	55,6	0,67	0,33	0,05	0,02	0,69	0,32	0,012
3.21	55,6	0,67	0,33	0,05	0,02	0,71	0,3	0,011
3.22	55,6	0,67	0,33	0,05	0,02	0,73	0,3	0,01
3.23	50,7	0,92	0	0,051	0,016	k. A.	0	0,016
3.24	50,7	0,92	0	0,051	0,016	k. A.	0	0,013
3.25	50,7	0,92	0	0,051	0,016	k. A.	0	0,0094
3.26	50,5	0,92	0	0,05	0,018	k. A.	0	0,017
3.27	50,5	0,92	0	0,05	0,018	k. A.	0	0,012
3.28	50,5	0,92	0	0,05	0,018	k. A.	0	0,0095
3.29	51,3	0,52	0,45	0,05	0,021	0,55	0,46	0,019
3.30	51,3	0,52	0,45	0,05	0,021	0,56	0,45	0,018
3.31	51,3	0,52	0,45	0,05	0,021	0,57	0,46	0,015
3.32	52,1	0,66	0,3	0,048	0,017	0,66	0,31	0,039
3.33	52,1	0,66	0,3	0,048	0,017	0,66	0,31	0,039
3.34	52,1	0,66	0,3	0,048	0,017	0,66	0,31	0,039

Tabelle F.5: Daten des in den Absorber eintretenden Gasstroms:

Nr.	p/bar	T/K	$\dot{G}/(\text{mol/s})$	$\dot{G}_{\text{H}_2\text{S}}/(\text{mol/s})$	$\dot{G}_{\text{CO}_2}/(\text{mol/s})$	$\dot{G}_{\text{H}_2\text{O}}/(\text{mol/s})$	$\dot{G}_{\text{N}_2}/(\text{mol/s})$
3.1	3,1567	303,15	0,01422	0,00015996	0,00145421	0,00039264	0,01221541
3.2	5,1561	302,15	0,01422	0,00015996	0,00145421	0,00039264	0,01221541
3.3	7,2935	301,15	0,01422	0,00015996	0,00145421	0,00039264	0,01221541
3.4	3,2155	302,15	0,01394	0,00016500	0,00275006	0,00016217 ²	0,01086272
3.5	5,1460	302,15	0,01388	0,00016500	0,00275006	0,00010133 ²	0,01086272
3.6	7,2833	301,15	0,01385	0,00016500	0,00275006	0,000067527 ²	0,01086272
3.9	3,2844	303,15	0,01350	0,00016119	0	0,00017463	0,01316418
3.10	5,1460	302,15	0,01350	0,00016119	0	0,00017463	0,01316418
3.11	7,2144	301,15	0,01350	0,00016119	0	0,00017463	0,01316418
3.12	3,0843	303,15	0,01361	0,00014883	0	0,00033825	0,01312403
3.13	5,1528	301,15	0,01361	0,00014883	0	0,00033825	0,01312403
3.14	7,2901	300,15	0,01361	0,00014883	0	0,00033825	0,01312403
3.15	6,7419	301,15	0,01369	0,00030068	0	0	0,01339377
3.16	3,6495	303,15 ¹	0,01569	0,00085044	0,00479338	0,00046388	0,00958675
3.17	3,3737	304,15	0,01508	0,00081532	0,00465894	0,00029118	0,00931789
3.18	5,0974	304,15	0,01508	0,00080153	0,00466345	0,00029147	0,00932689
3.19	7,2347	304,15	0,01508	0,00081532	0,00465894	0,00029118	0,00931789
3.20	3,3047	306,15	0,01544	0,00072170	0,00476324	0,00028868	0,00967082
3.21	5,0974	305,15	0,01544	0,00072170	0,00476324	0,00028868	0,00967082
3.22	7,2347	304,15	0,01544	0,00072170	0,00476324	0,00028868	0,00967082
3.23	3,2980	302,15	0,01408	0,00072771	0	0,00022830	0,01312732
3.24	5,0906	298,15	0,01408	0,00072771	0	0,00022830	0,01312732
3.25	7,3658	299,15	0,01408	0,00072771	0	0,00022830	0,01312732
3.26	3,2222	298,15	0,01403	0,00070991	0	0,00025557	0,01306230
3.27	5,0838	297,15	0,01403	0,00070991	0	0,00025557	0,01306230
3.28	7,2212	296,15	0,01403	0,00070991	0	0,00025557	0,01306230
3.29	3,4392	303,15	0,01425	0,00068444	0,00615994	0,00028746	0,00711816
3.30	5,1629	306,15	0,01425	0,00068444	0,00615994	0,00028746	0,00711816
3.31	7,2313	305,15	0,01425	0,00068444	0,00615994	0,00028746	0,00711816
3.32	3,3669	303,15	0,01447	0,00067772	0,00423577	0,00024003	0,00931870
3.33	5,0216	303,15	0,01447	0,00067772	0,00423577	0,00024003	0,00931870
3.34	7,2969	302,15	0,01447	0,00067772	0,00423577	0,00024003	0,00931870

¹ fehlende Angabe geschätzt² fehlende Angabe mit der Annahme der Sättigung berechnet

Tabelle F.6: Daten des in den Absorber eintretenden Waschmittelstroms (unspeziiert):

Nr.	T / K	$\dot{L} / (\text{mol/s})$	$\dot{L}_{\text{MDEA}} / (\text{mol/s})$	$\dot{L}_{\text{H}_2\text{O}} / (\text{mol/s})$
3.1	313,15	0,12436324	0,005701338	0,1186619
3.2	313,15	0,12436324	0,005701338	0,1186619
3.3	313,15	0,12436324	0,005701338	0,1186619
3.4	313,15	0,12436324	0,005701338	0,1186619
3.5	313,15	0,12436324	0,005701338	0,1186619
3.6	313,15	0,12436324	0,005701338	0,1186619
3.9	313,15	0,12436324	0,005701338	0,1186619
3.10	313,15	0,12436324	0,005701338	0,1186619
3.11	313,15	0,12436324	0,005701338	0,1186619
3.12	313,15	0,12436324	0,005701338	0,1186619
3.13	312,15	0,12437748	0,005698803	0,1186787
3.14	313,15	0,12436324	0,005701338	0,1186619
3.15	306,15	0,11371395	0,005193627	0,1085203
3.16	313,15	0,12436324	0,005701338	0,1186619
3.17	314,15	0,12434879	0,005703911	0,1186449
3.18	313,15	0,12436324	0,005701338	0,1186619
3.19	313,15	0,12436324	0,005701338	0,1186619
3.20	319,15	0,29861376	0,013738054	0,2848757
3.21	318,15	0,29865101	0,013731423	0,2849196
3.22	318,15	0,29865101	0,013731423	0,2849196
3.23	313,15	0,12436324	0,005701338	0,1186619
3.24	313,15	0,12436324	0,005701338	0,1186619
3.25	313,15	0,12436324	0,005701338	0,1186619
3.26	313,15	0,12436324	0,005701338	0,1186619
3.27	313,15	0,12436324	0,005701338	0,1186619
3.28	315,15	0,12433413	0,005706520	0,1186276
3.29	319,15	0,13231987	0,006087521	0,1262324
3.30	318,15	0,13233637	0,006084583	0,1262518
3.31	318,15	0,13233637	0,006084583	0,1262518
3.32	314,15	0,12434879	0,005703911	0,1186449
3.33	313,15	0,12436324	0,005701338	0,1186619
3.34	313,15	0,12436324	0,005701338	0,1186619

Tabelle F.7: Messwerte der austretenden Stoffströme:

Nr.	$\dot{G} / (\text{mol/s})$	$\dot{G}_{\text{H}_2\text{S}} / (\text{mol/s})$	$\dot{G}_{\text{CO}_2} / (\text{mol/s})$	$\dot{G}_{\text{H}_2\text{O}} / (\text{mol/s})$	$\dot{G}_{\text{N}_2} / (\text{mol/s})$
3.1	0,01396398	0,00001847	0,0014204	0,00030971	0,01221541
3.2	0,01382261	0,00001544	0,00140407	0,00018769	0,01221541
3.3	0,01377944	0,00001136	0,0014204	0,00013227	0,01221541
3.4	0,01387241	0,00002548	0,00268215	0,00030206	0,01086272
3.5	0,01368065	0,00001925	0,00261255	0,00018613	0,01086272
3.6	0,01365676	0,00001671	0,00264605	0,00013128	0,01086272
3.9	0,01346329	0,00001212	0	0,00028699	0,01316418
3.10	0,0133532	0,00000734	0	0,00018168	0,01316418
3.11	0,01329856	0,00000532	0	0,00012906	0,01316418
3.12	0,013444	0,00001479	0	0,00030517	0,01312403
3.13	0,01330532	0,00000998	0	0,0001713	0,01312403
3.14	0,01325933	0,00000796	0	0,00012734	0,01312403
3.15	0,01350535	0,00001621	0	0,00009537	0,01339377
3.16	0,0146614	0,00029051	0,00450287	0,00028127	0,00958675
3.17	0,01428968	0,00027406	0,00438489	0,00031284	0,00931789
3.18	0,01408924	0,00024331	0,00432552	0,00019352	0,00932689
3.19	0,01392524	0,00021298	0,00425961	0,00013476	0,00931789
3.20	0,01475236	0,00016819	0,00448502	0,00042833	0,00967082
3.21	0,01416006	0,00014983	0,00408626	0,00025315	0,00967082
3.22	0,01395336	0,00013248	0,00397431	0,00017576	0,00967082
3.23	0,01363494	0,00021816	0	0,00028946	0,01312732
3.24	0,01348818	0,00017535	0	0,00018551	0,01312732
3.25	0,01338028	0,00012577	0	0,00012718	0,01312732
3.26	0,01358856	0,00023101	0	0,00029525	0,0130623
3.27	0,01340785	0,00016089	0	0,00018465	0,0130623
3.28	0,01333277	0,00012666	0	0,00014381	0,0130623
3.29	0,01369963	0,0002459	0,00595337	0,00038221	0,00711816
3.30	0,01330168	0,0002288	0,00571995	0,00023478	0,00711816
3.31	0,0132165	0,00018732	0,00574448	0,00016655	0,00711816
3.32	0,01456585	0,00055065	0,00437696	0,00031953	0,0093187
3.33	0,01444775	0,00055065	0,00437696	0,00020143	0,0093187
3.34	0,01438433	0,00055065	0,00437696	0,00013802	0,0093187

F.3 Technikumsanlage des IUTA [202]

Vier Lastfälle der Gaswäscheanlage des Instituts für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA) in Duisburg wurden zur Berechnung genutzt. Diese sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst.

Tabelle F.8: Daten des in den Absorber eintretenden Gasstroms:

Nr.	p/bar	T/K	$\dot{G}/(\text{mol/s})$	$\dot{G}_{\text{H}_2\text{S}}/(\text{mol/s})$	$\dot{G}_{\text{CO}_2}/(\text{mol/s})$	$\dot{G}_{\text{N}_2}/(\text{mol/s})$
I	14,50	287,57	2,8339	0,045342	0,22954	2,5590
II	13,66	286,18	2,7789	0,031680	0,33097	2,4163
III	15,51	286,52	2,8063	0,008419	0,29185	2,5060
IV	10,23	286,91	2,7694	0,072004	0,33233	2,3651
V	14,93	294,02	2,7751	0	0,34966	2,4254

Tabelle F.9: Daten des in den Absorber eintretenden Waschmittelstroms (unspeziiert):

Nr.	T/K	$\dot{L}/(\text{mol/s})$	$\dot{L}_{\text{H}_2\text{S}}/(\text{mol/s})$	$\dot{L}_{\text{CO}_2}/(\text{mol/s})$	$\dot{L}_{\text{MDEA}}/(\text{mol/s})$	$\dot{L}_{\text{H}_2\text{O}}/(\text{mol/s})$
I	293,61	13,2392	0,0085173	0	1,2110	12,0197
II	293,85	13,2076	0,0090403	0,045099	1,2040	11,9494
III	291,46	10,1800	0,0030162	0	0,9315	9,2454
IV	294,63	13,2359	0,0085854	0	1,2107	12,0166
V	293,33	13,2339	0,0033865	0,047237	1,2040	11,9494

Tabelle F.10: Messwerte der austretenden Stoffströme:

Nr.	Stoffmengenanteil im Reingas		Molarität im beladenen Waschmittel	
	H_2S	CO_2	$\tilde{c}_{\text{H}_2\text{S}}/(\text{mol}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{m}^3_{\text{WM}})$	$\tilde{c}_{\text{CO}_2}/(\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{m}^3_{\text{WM}})$
I	$0,43 \cdot 10^{-3}$	0,04853	112,20	675,63
II	$0,24 \cdot 10^{-3}$	0,08271	136,76	1162,85
III	$0,27 \cdot 10^{-3}$	0,08860	35,14	872,34
IV	$0,19 \cdot 10^{-3}$	0,09674	169,51	545,82
V	0	0,02983	9,33	524,32

Folgende Kolonnenspezifikationen liegen vor: Die Kolonne besitzt eine strukturierte Packung mit Mellapak Plus 252.Y aus Metall der Höhe 2,834 m. Der Kolonnendurchmesser beträgt 0,312 m.

Anhang G: Simulationsergebnisse

G.1 Ergebnisse für das Dome North Carolina Plant

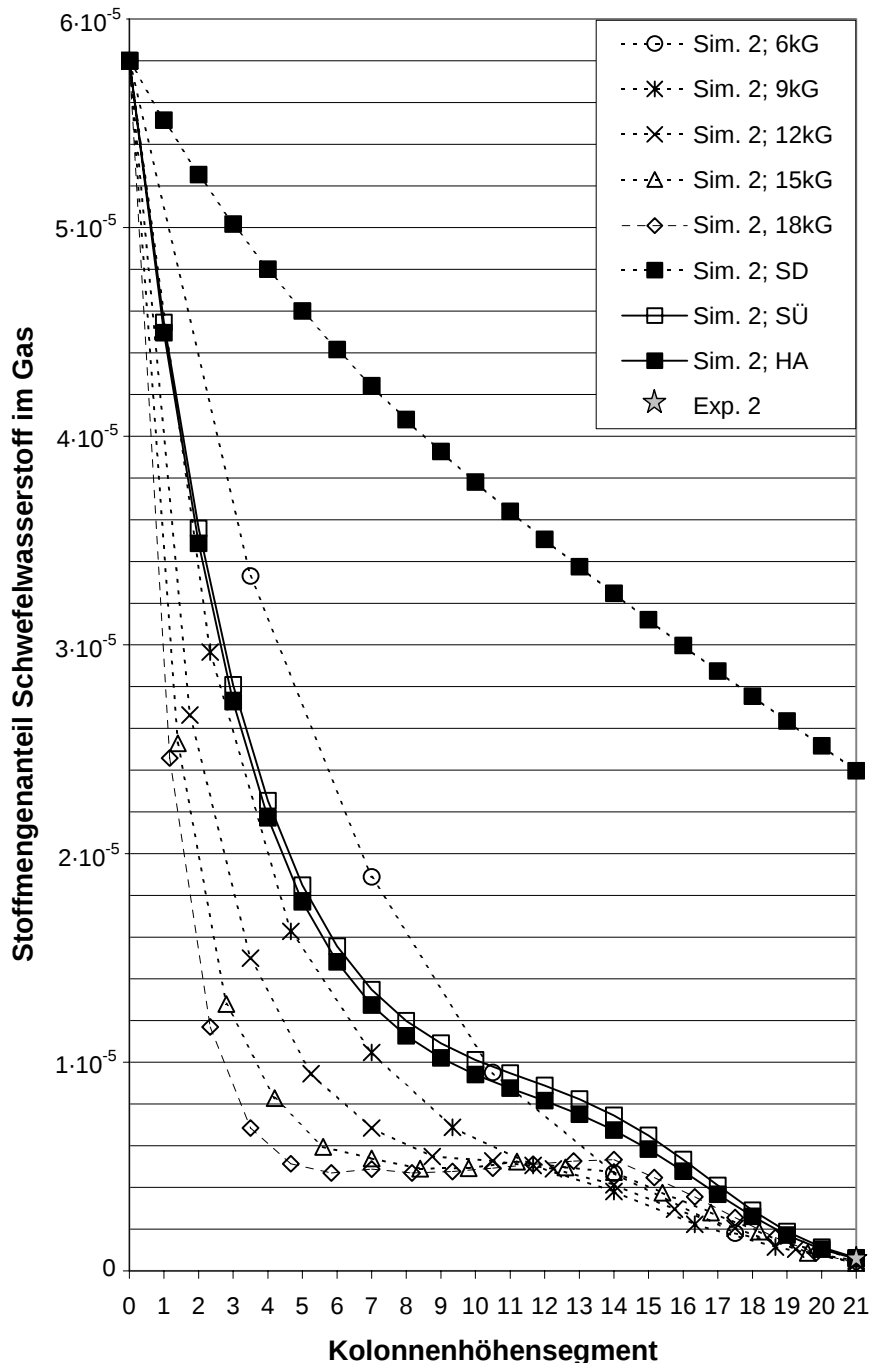


Bild G.1: Vergleich zwischen Simulationsergebnissen und den Anlagendaten des Lastfalls 2 des Stoffmengenanteils des Schwefelwasserstoffs im Gas über der Kolonnenhöhe (verwendete Korrelationen und Bezeichnungen wie in Bild 5.4). Die Zahlen an den kG-Kurven geben die Anzahl der Gleichgewichtsstufen der jeweiligen Modellierung an.

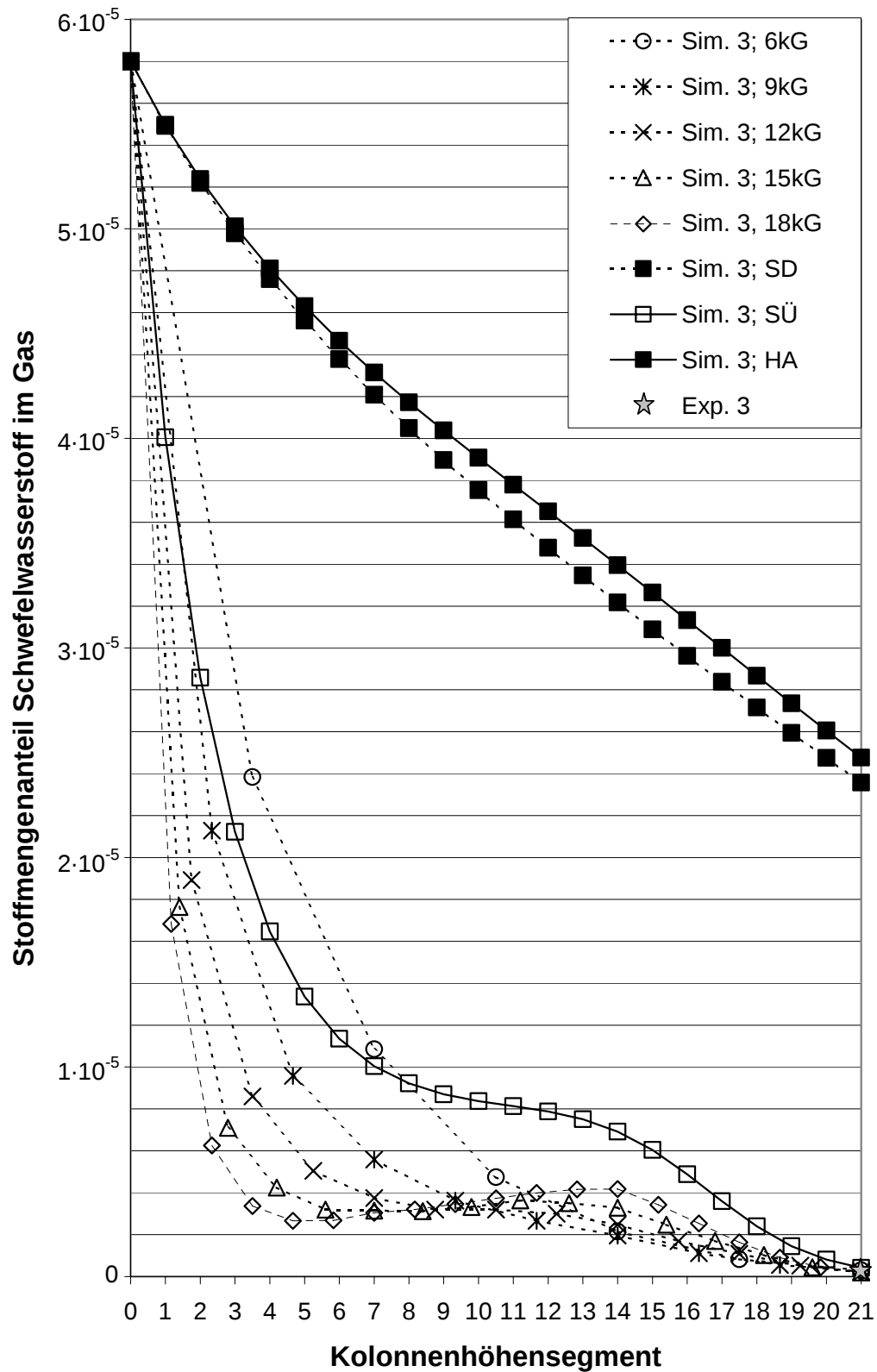


Bild G.2: Vergleich zwischen Simulationsergebnissen und den Anlagendaten des Lastfalls 3 des Stoffmengenanteils des Schwefelwasserstoffs im Gas über der Kolonnenhöhe (verwendete Korrelationen und Bezeichnungen wie in Bild 5.4). Die Zahlen an den kG-Kurven geben die Anzahl der Gleichgewichtsstufen der jeweiligen Modellierung an.

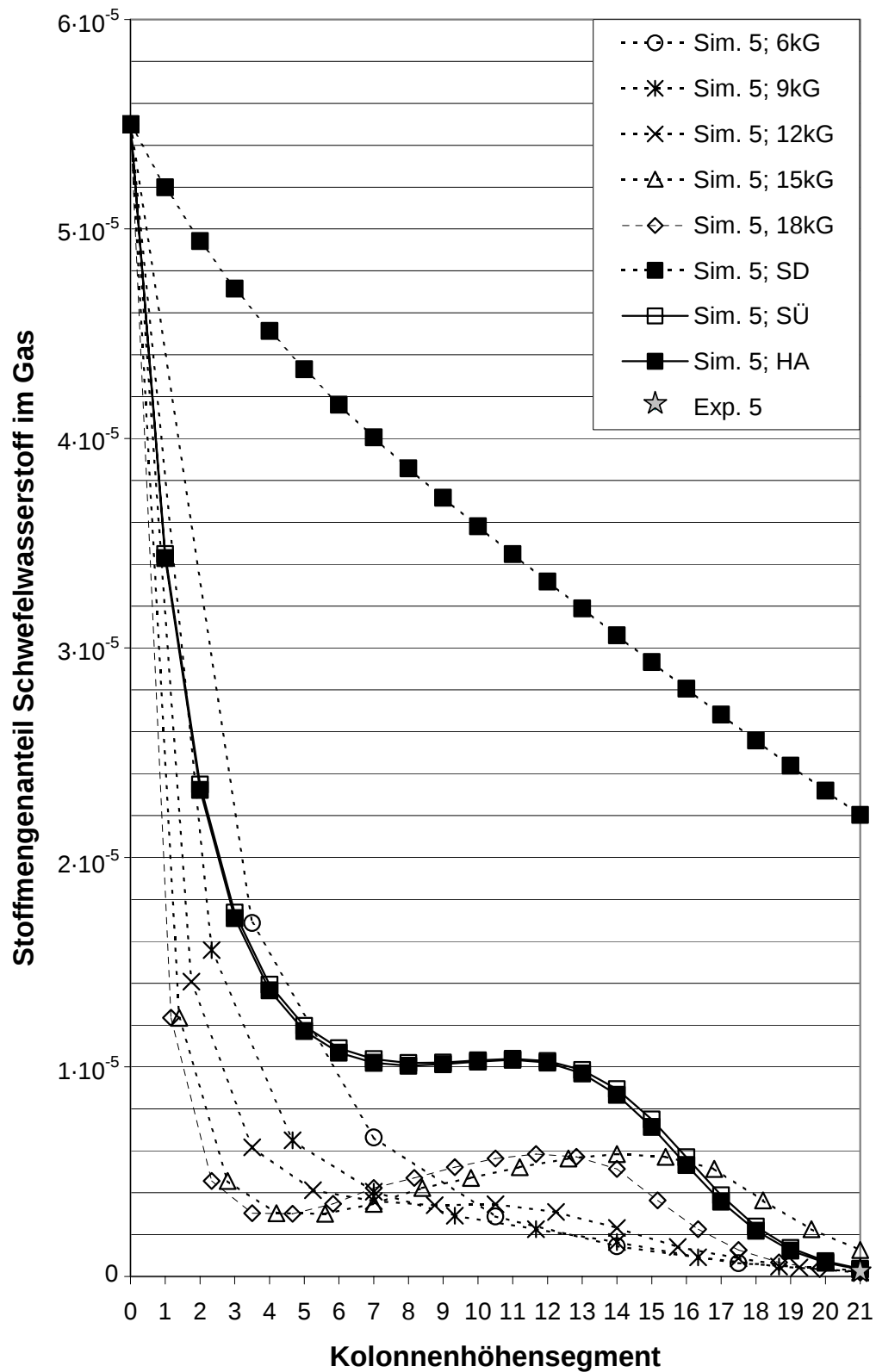


Bild G.3: Vergleich zwischen Simulationsergebnissen und den Anlagendaten des Lastfalls 5 des Stoffmengenanteils des Schwefelwasserstoffs im Gas über der Kolonnenhöhe (verwendete Korrelationen und Bezeichnungen wie in Bild 5.4). Die Zahlen an den kG-Kurven geben die Anzahl der Gleichgewichtsstufen der jeweiligen Modellierung an.

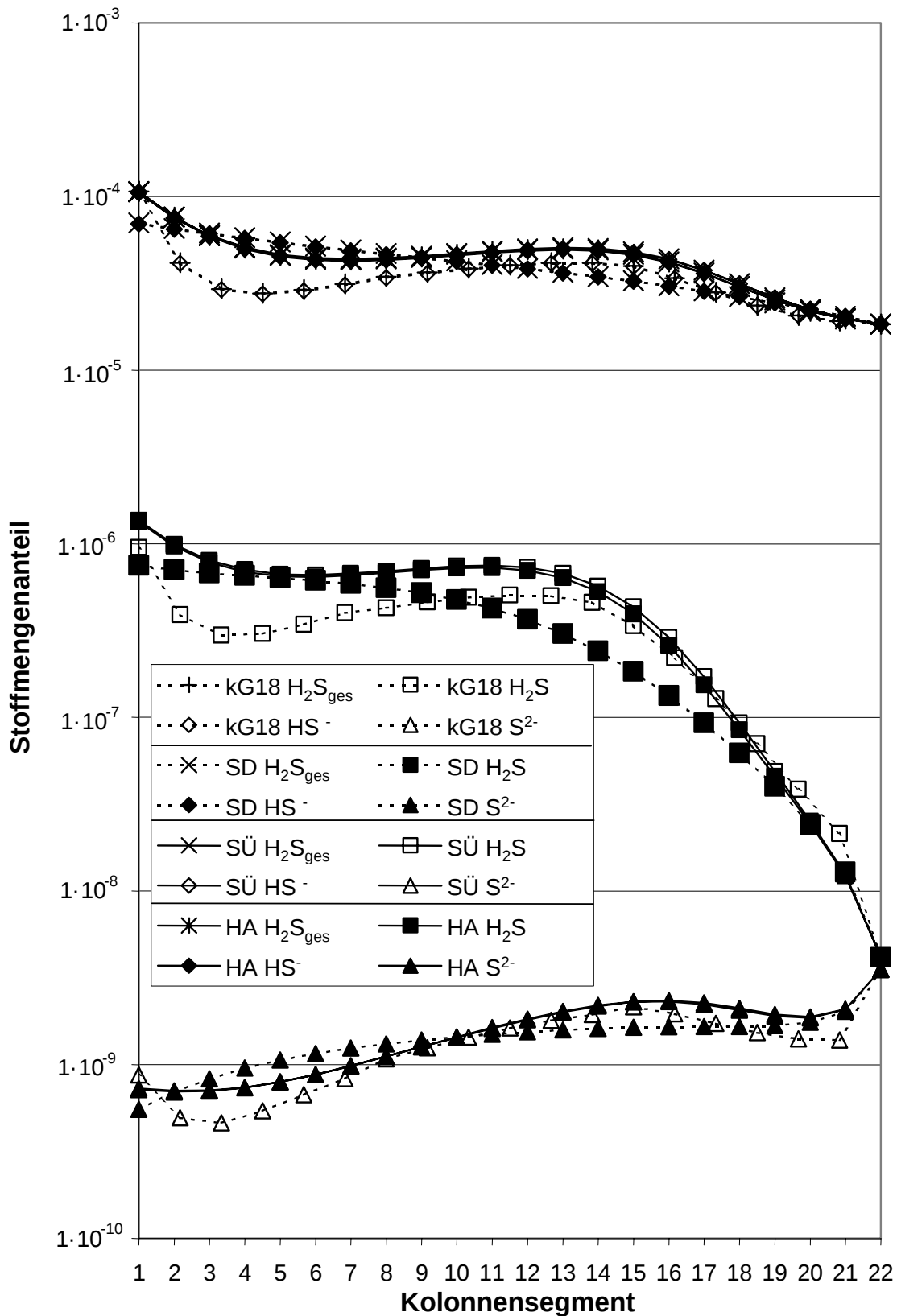


Bild G.4: Logarithmische Auftragung der Spezierung der Komponente H_2S in der Kernflüssigkeit über der Kolonnenhöhe bei Lastfall 4 (verwendete Korrelationen und Bezeichnungen wie in Bild 5.4). Die Zahlen an den kG-Kurven geben die Anzahl der Gleichgewichtsstufen der jeweiligen Modellierung an.

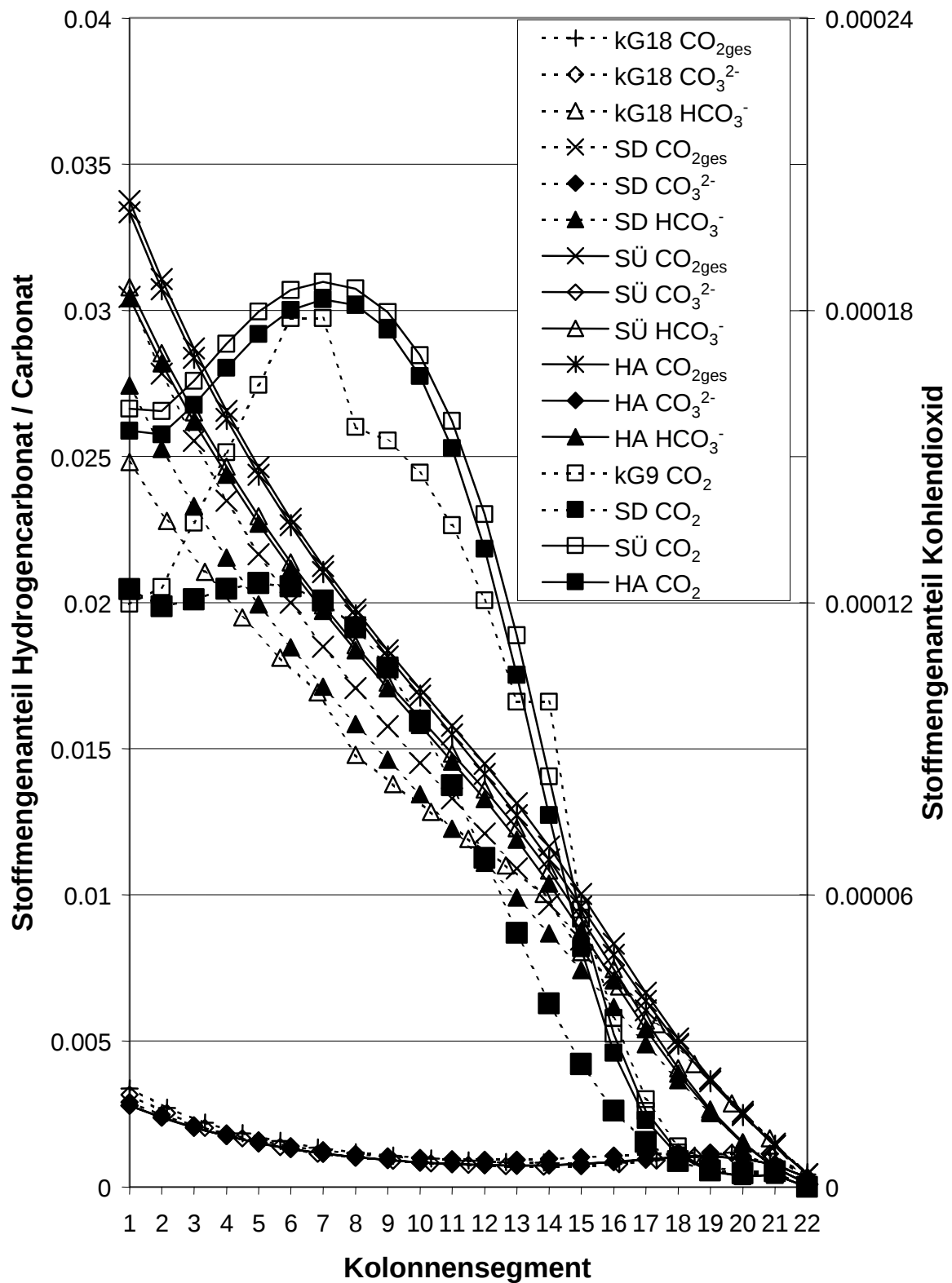


Bild G.5: Auftragung der Spezierung der Komponente CO_2 in der Kernflüssigkeit über der Kolonnenhöhe bei Lastfall 4 (verwendete Korrelationen und Bezeichnungen wie in Bild 5.4). Auf der linken Achse sind die Stoffmengenanteile von HCO_3^- und CO_3^{2-} und auf der rechten von CO_2 aufgetragen. Die Zahlen an den kG-Kurven geben die Anzahl der Gleichgewichtsstufen der jeweiligen Modellierung an.

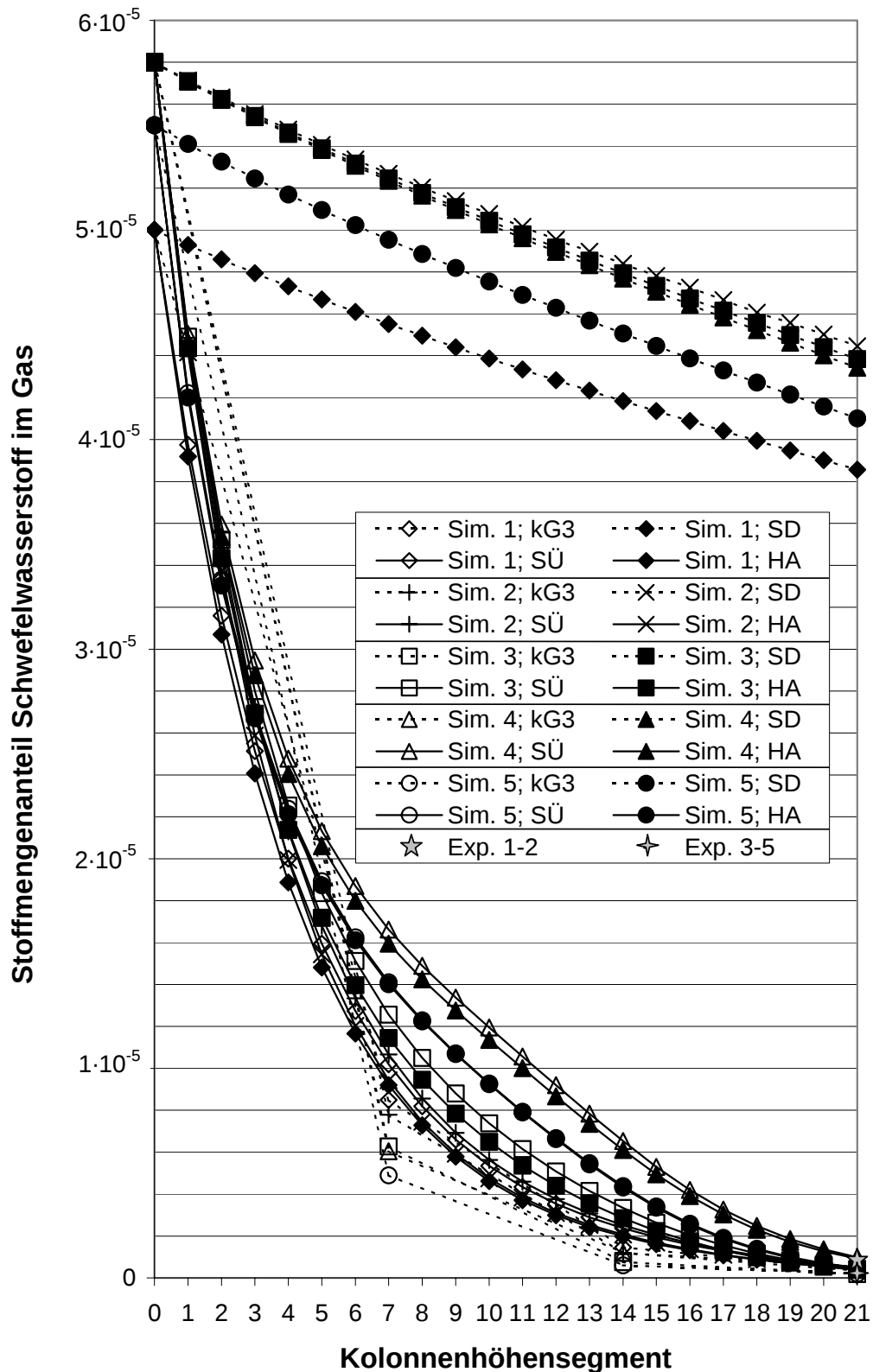


Bild G.6: Vergleich zwischen Simulationsergebnissen und Anlagendaten des im Gasstrom vorhandenen Schwefelwasserstoffs über der Kolonnenhöhe (verwendete Korrelationen wie in Bild 5.18 und Bezeichnungen wie in Bild 5.4).

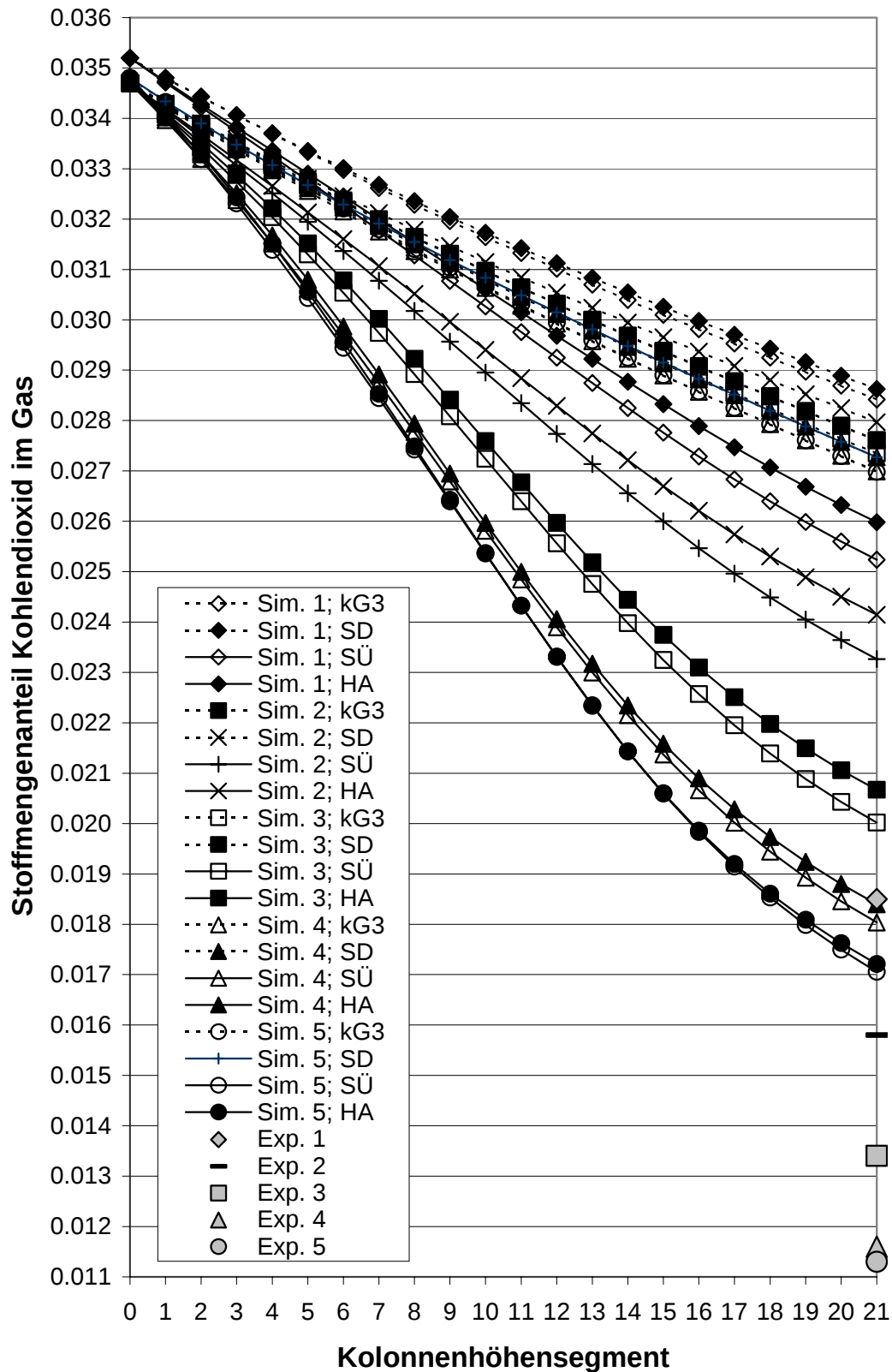


Bild G.7: Vergleich zwischen Simulationsergebnissen und Anlagendaten des im Gasstrom vorhandenen Kohlendioxids über der Kolonnenhöhe (verwendete Korrelationen wie in Bild 5.18 und Bezeichnungen wie in Bild 5.4).

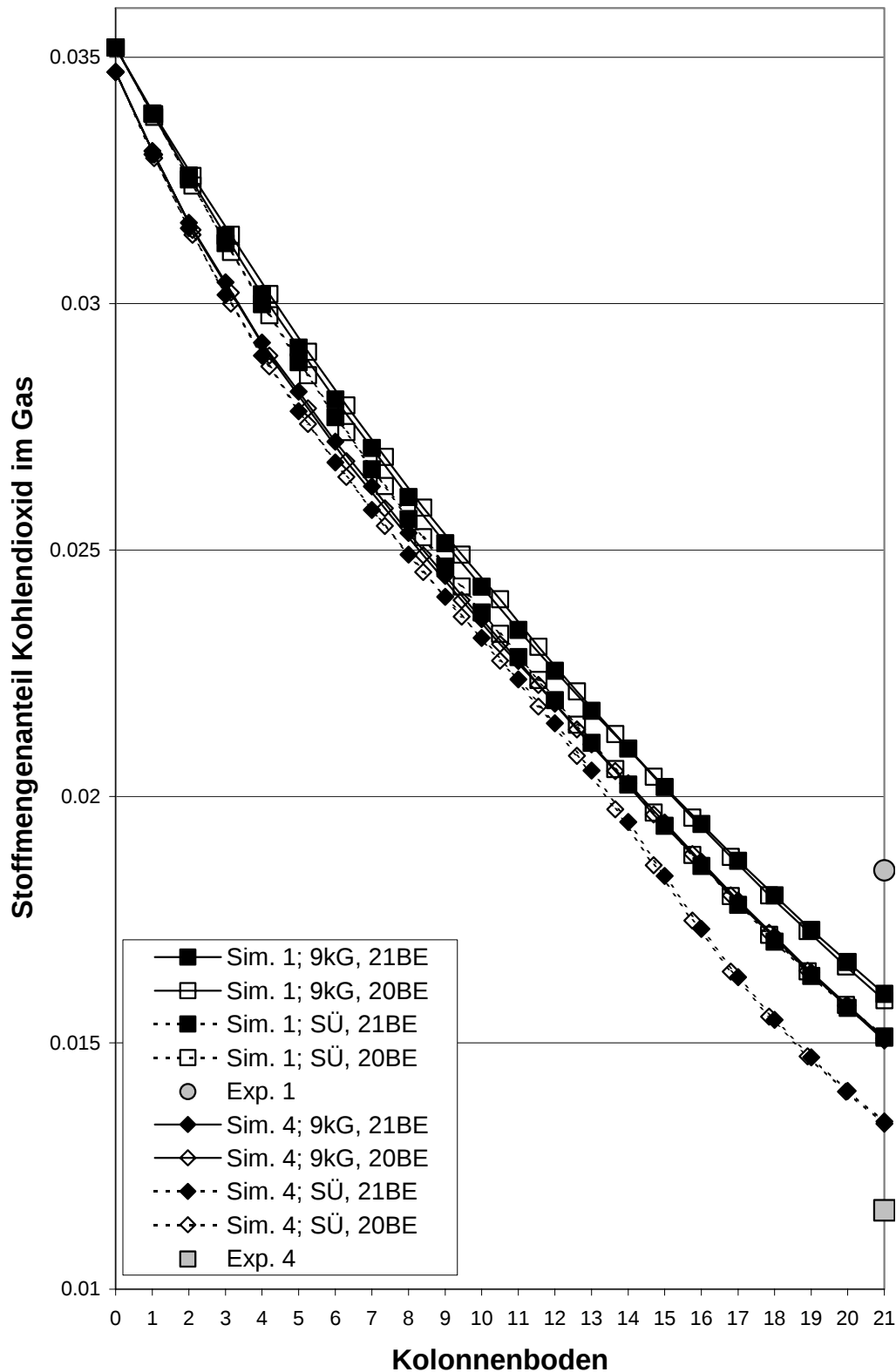


Bild G.8: Ergebnisse von Simulationsrechnungen mit dem korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell unter Nutzung von 9 Stufen (9kG) und dem Stoffübergangsmodell (SÜ) bei Diskretisierung in unterschiedliche Anzahlen von Höhenelementen (BE) und Anlagen-
daten des im Gasstrom vorhandenen Kohlendioxids über der Kolonnenhöhe.

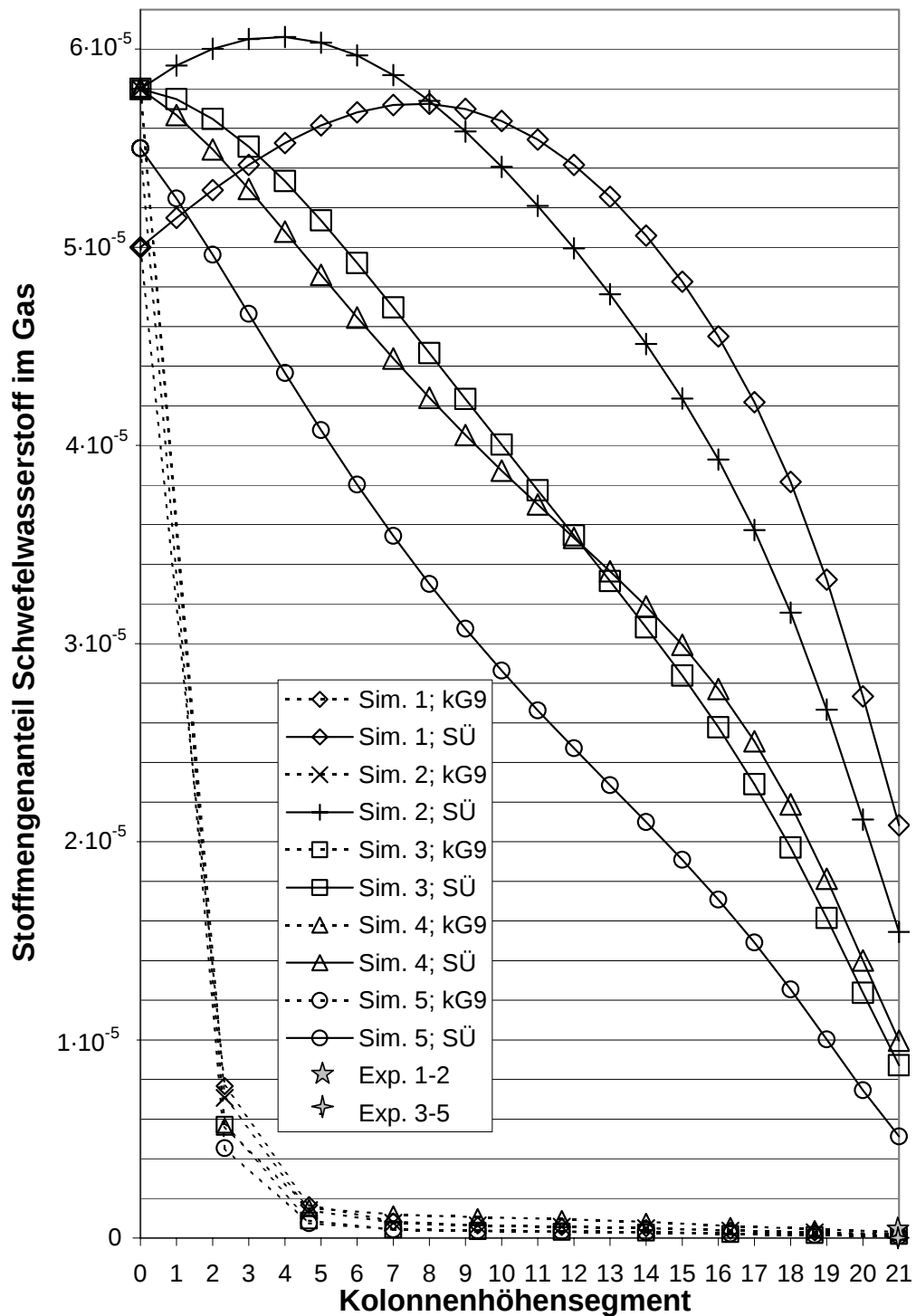


Bild G.9: Ergebnisse des im Gasstrom vorhandenen Schwefelwasserstoffs über der Kolonnenhöhe. Simulationsrechnungen mit dem korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell unter Nutzung von 9 Stufen (kG9) und dem Stoffübergangsmodell (SÜ) unter Verwendung der Zuiderweg'schen Stofftransportkorrelationen und der Reaktionskinetik nach Tomcej und Otto und gemessene Anlagendaten.

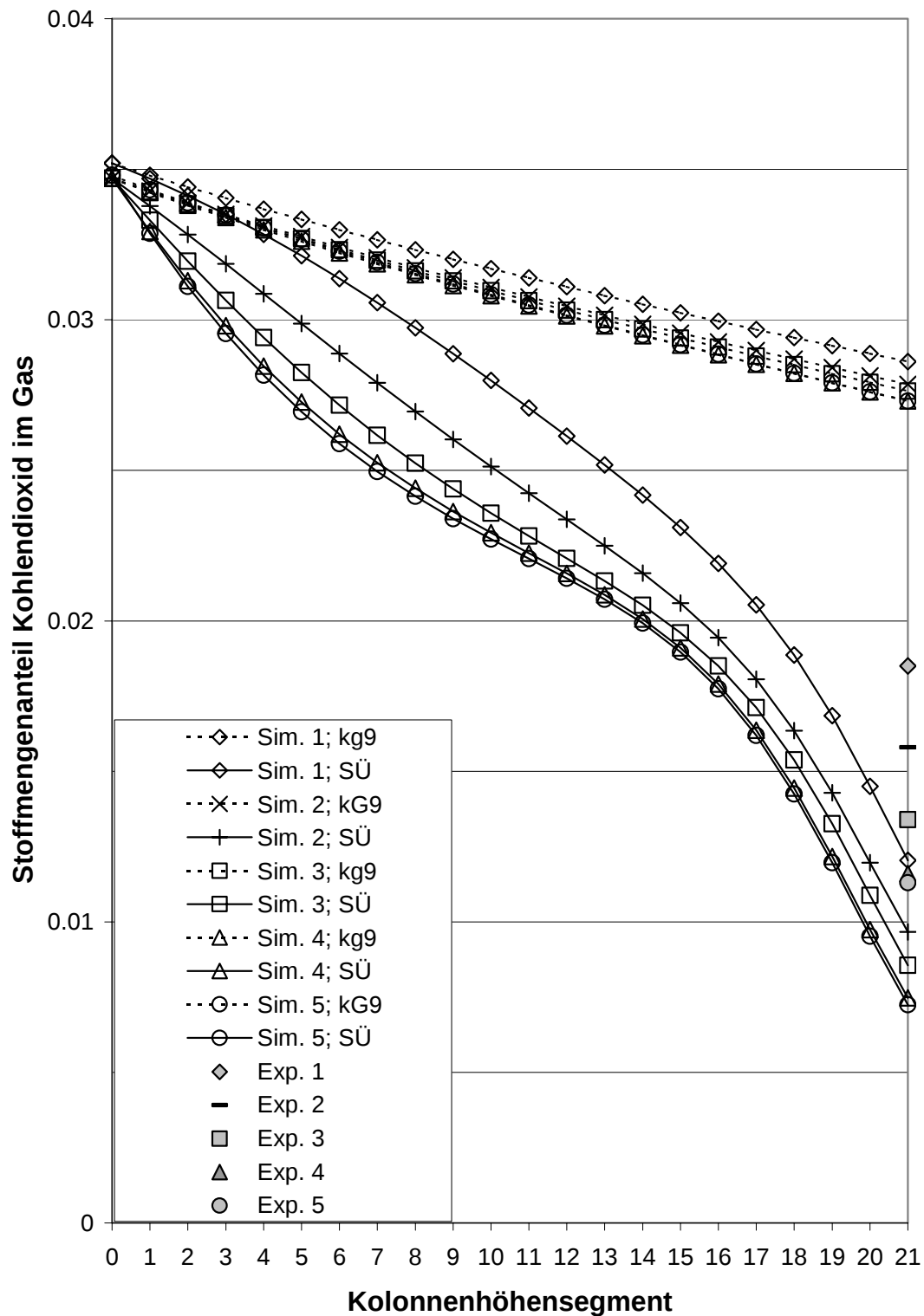


Bild G.10: Ergebnisse des im Gasstrom vorhandenen Kohlendioxids über der Kolonnenhöhe. Simulationsrechnungen mit dem korrigierten Gleichgewichtsstufenmodell unter Nutzung von 9 Stufen (kg9) und dem Stoffübergangsmodell (SÜ) unter Verwendung der Zuiderweg'schen Stofftransportkorrelationen und der Reaktionskinetik nach Tomcej und Otto und gemessene Anlagendaten.

G.2 Ergebnisse für die Laborkolonie von Schubert

Die in den folgenden Tabellen dargestellten Ergebnisse wurden für die Laborkolonie von Schubert [201] mit dem korrigierten Gleichgewichtsmodell, dem Stoffdurchgangsmodell, dem Stoffübergangsmodell und dem hochaufgelösten Filmmmodell berechnet und werden mit dessen Messdaten verglichen. Der Stofftransport wurde mit der Korrelation nach Onda (vgl. Abschnitt 4.2.1.3) und die Reaktionskinetik nach Cordi und Bullin (vgl. Anhang D) berechnet.

Tabelle G.1: Berechnungsergebnisse des korrigierten Gleichgewichtsstufenmodells mit 4 Bilanzelementen und 2 Gleichgewichtsstufen und Messergebnisse nach Schubert [201]

Nr.	Austrittskonzentration				relative Abweichung	
	gemessen		gerechnet (kG2)		der absorbierten Stoff-	
	H ₂ S	CO ₂	H ₂ S	CO ₂	mengenströme (in %)	
3.1	0,00132234	0,10171856	$4,0836 \cdot 10^{-7}$	0,1029975	13,04	-56,39
3.2	0,00111736	0,10157774	$2,0932 \cdot 10^{-7}$	0,1033147	10,68	-52,20
3.3	0,00082465	0,10308083	$1,3797 \cdot 10^{-7}$	0,1031196	7,64	-1,09
3.4	0,00183677	0,19334442	$2,2976 \cdot 10^{-7}$	0,1981288	16,87	-64,66
3.5	0,00140712	0,19096696	$1,3454 \cdot 10^{-7}$	0,1982124	12,37	-72,40
3.6	0,00122371	0,19375368	$8,6186 \cdot 10^{-8}$	0,1978955	10,72	-50,11
3.16	0,01981445	0,30712404	$1,1737 \cdot 10^{-5}$	0,3271714	51,85	-83,31
3.17	0,01917857	0,30685710	$3,1131 \cdot 10^{-5}$	0,3231613	50,55	-80,99
3.18	0,01726923	0,30700850	$1,3133 \cdot 10^{-5}$	0,3247543	43,55	-77,08
3.19	0,01529456	0,30589116	$3,6138 \cdot 10^{-6}$	0,3266504	35,35	-76,23
3.20	0,01140077	0,30402042	$1,6425 \cdot 10^{-6}$	0,3154341	30,38	-63,29
3.21	0,01058114	0,28857664	$8,9201 \cdot 10^{-7}$	0,3166681	26,20	-77,17
3.22	0,00949427	0,28482810	$6,0712 \cdot 10^{-7}$	0,3155072	22,48	-72,65
3.29	0,01794938	0,43456400	$6,1212 \cdot 10^{-6}$	0,4555507	56,05	-68,43
3.30	0,01720067	0,43001681	$4,5651 \cdot 10^{-6}$	0,4551752	50,20	-76,74
3.31	0,01417318	0,43464418	$2,7588 \cdot 10^{-6}$	0,4550908	37,67	-66,46

Tabelle G.2: Berechnungsergebnisse des Stoffdurchgangsmodells mit 4 Bilanzelementen und Messergebnisse nach Schubert [201]

Nr.	Austrittskonzentration				relative Abweichung der absorbierten Stoff- mengenströme (in %)	
	gemessen		gerechnet (SD)			
	H ₂ S	CO ₂	H ₂ S	CO ₂	H ₂ S	CO ₂
3.1	0,00132234	0,10171856	0,01112416	0,1017133	-98,24	-57,33
3.2	0,00111736	0,10157774	0,01109480	0,1017994	-97,22	-53,45
3.3	0,00082465	0,10308083	0,01102520	0,1015225	-96,25	-3,79
3.4	0,00183677	0,19334442	0,01168017	0,1958460	-98,29	-65,36
3.5	0,00140712	0,19096696	0,01164661	0,1959530	-97,42	-72,92
3.6	0,00122371	0,19375368	0,01158698	0,1956647	-96,52	-50,96
3.16	0,01981445	0,30712404	0,05430000	0,3080000	-97,73	-85,21
3.17	0,01917857	0,30685710	0,05328542	0,3062532	-97,61	-82,77
3.18	0,01726923	0,30700850	0,05238667	0,3074379	-96,63	-79,25
3.19	0,01529456	0,30589116	0,05331071	0,3083167	-95,94	-78,65
3.20	0,01140077	0,30402042	0,04522379	0,3017359	-95,98	-65,29
3.21	0,01058114	0,28857664	0,04508758	0,3025156	-94,14	-78,48
3.22	0,00949427	0,28482810	0,04464314	0,3014435	-92,12	-74,20
3.29	0,01794938	0,43456400	0,04776797	0,4327265	-97,49	-71,19
3.30	0,01720067	0,43001681	0,04757456	0,4323196	-96,30	-78,73
3.31	0,01417318	0,43464418	0,04737868	0,4321051	-95,37	-69,30

Tabelle G.3: Berechnungsergebnisse des Stoffübergangsmodells mit 4 Bilanzelementen und Messergebnisse nach Schubert [201]

Nr.	Austrittskonzentration				relative Abweichung der absorbierten Stoff- mengenströme (in %)	
	gemessen		gerechnet (SÜ)		H ₂ S	CO ₂
	H ₂ S	CO ₂	H ₂ S	CO ₂		
3.1	0,00132234	0,10171856	0,00475520	0,09883839	-34,04	104,91
3.2	0,00111736	0,10157774	0,00466172	0,09706591	-34,10	112,63
3.3	0,00082465	0,10308083	0,00461614	0,09509509	-35,24	317,99
3.4	0,00183677	0,19334442	0,00514663	0,1901802	-32,57	90,28
3.5	0,00140712	0,19096696	0,00505839	0,1875372	-34,11	40,47
3.6	0,00122371	0,19375368	0,00524422	0,1904223	-36,72	59,42
3.9	0,00090	0	0,00469829	0	-34,39	
3.10	0,00055	0	0,00461440	0	-35,45	
3.11	0,00040	0	0,00457129	0	-35,81	
3.12	0,00110	0	0,00432383	0	-32,55	
3.13	0,00075	0	0,00426264	0	-33,97	
3.14	0,00060	0	0,00420397	0	-34,26	
3.15	0,00120	0	0,00919320	0	-38,23	
3.16	0,01981445	0,30712404	0,02884421	0,3070067	-25,30	-33,34
3.17	0,01917857	0,3068571	0,02984075	0,3124208	-29,40	-54,81
3.18	0,01726923	0,3070085	0,02842038	0,3116272	-29,77	-48,76
3.19	0,01529456	0,30589116	0,02850691	0,3098297	-32,40	-44,07
3.20	0,01140077	0,30402042	0,01600150	0,2995756	-12,28	23,05
3.21	0,01058114	0,28857664	0,01579029	0,2961497	-13,76	-29,56
3.22	0,00949427	0,2848281	0,01567549	0,2902951	-15,43	-20,69
3.23	0,0160	0	0,02359309	0	-20,80	
3.24	0,0130	0	0,02533554	0	-30,64	
3.25	0,0094	0	0,02181407	0	-28,35	
3.26	0,0170	0	0,02308804	0	-17,70	
3.27	0,0120	0	0,02198387	0	-25,06	
3.28	0,0095	0	0,02110161	0	-27,25	
3.29	0,01794938	0,434564	0,02567460	0,4379998	-23,91	-14,89
3.30	0,01720067	0,43001681	0,02475456	0,4352080	-23,25	-37,41
3.31	0,01417318	0,43464418	0,02465746	0,4338245	-28,90	-19,07

Tabelle G.4: Berechnungsergebnisse des hochaufgelösten Filmmodells mit 4 Bilanzelementen und Messergebnisse nach Schubert [201]

Nr.	Austrittskonzentration				relative Abweichung der absorbierten Stoff- mengenströme (in %)	
	gemessen		gerechnet (HA)		H ₂ S	CO ₂
	H ₂ S	CO ₂	H ₂ S	CO ₂		
3.1	0,00132234	0,10171856	0,00475416	0,09885854	-34,03	103,99
3.2	0,00111736	0,10157774	0,00466111	0,09708416	-34,09	112,07
3.3	0,00082465	0,10308083	0,00461576	0,09510948	-35,24	317,34
3.4	0,00183677	0,19334442	0,00514456	0,19021780	-32,55	89,35
3.5	0,00140712	0,19096696	0,00505718	0,18756740	-34,10	40,11
3.6	0,00122371	0,19375368	0,00524212	0,19046520	-36,71	58,74
3.16	0,01981445	0,30712404	0,02892643	0,30678690	-25,50	-31,89
3.17	0,01917857	0,30685710	0,02994007	0,31221460	-29,65	-53,46
3.18	0,01726923	0,30700850	0,02857683	0,31128010	-30,16	-46,90
3.19	0,01529456	0,30589116	0,02875485	0,30927770	-32,95	-41,59
3.20	0,01140077	0,30402042	0,01599724	0,29962110	-12,27	22,72
3.21	0,01058114	0,28857664	0,01578975	0,29616160	-13,76	-29,59
3.22	0,00949427	0,28482810	0,01567978	0,29024270	-15,44	-20,56
3.23	0,01600000	0	0,02359309	0	-20,80	
3.27	0,01200000	0	0,02198387	0	-25,06	
3.28	0,00950000	0	0,02110161	0	-27,25	
3.29	0,01794938	0,43456400	0,02576758	0,43779780	-24,19	-12,97
3.30	0,01720067	0,43001681	0,02489580	0,43485520	-23,64	-35,81
3.31	0,01417318	0,43464418	0,02488121	0,43327740	-29,47	-16,47

G.3 Weitere Untersuchung zum hochaufgelösten Filmmodell

Tabelle G.5: Randbedingungen zur Untersuchung der verschiedenen Transportmechanismen innerhalb des hochaufgelösten Filmmodells

Spezies	x_i^I	Atomgruppe	Atomgruppenstrom mol/s
H ₂ O	0,9061006	H	-0,517760
CO ₂	$4,584606 \cdot 10^{-4}$	MDEA	$-3,31400 \cdot 10^{-5}$
H ₂ S	$3,704002 \cdot 10^{-7}$	O	-0,259812
MDEA	$4,224787 \cdot 10^{-2}$	S	$9,33795 \cdot 10^{-4}$
H ⁺	$1,062769 \cdot 10^{-10}$	CO ₂	0,531190
OH ⁻	$1,022263 \cdot 10^{-6}$		
HCO ₃ ⁻	$2,300348 \cdot 10^{-2}$		
CO ₃ ²⁻	$1,703209 \cdot 10^{-3}$		
HS ⁻	$3,399965 \cdot 10^{-5}$		
S ²⁻	$2,644293 \cdot 10^{-8}$		
MDEAH ⁺	$2,644498 \cdot 10^{-2}$		
Phasengrenzfläche:			22,936 m ²
Flüssigkeitstemperatur			342,849 K
Stoffübergangskoeffizient von CO ₂			48,291 mol/m ² /s

Literatur

- [1] Thiele, E.W., Geddes, R.L.: Computation of Distillation Apparatus for Hydrocarbon Mixtures. Ind. Eng. Chem. Bd. 25 (1933) Nr. 3, S. 289-295.
- [2] Holland, C.D.: Fundamentals of Multicomponent Distillation. New York: McGraw-Hill 1981.
- [3] Lucas, K.: Thermodynamik – Die Grundgesetze der Energie- und Stoffumwandlungen. 4. Aufl. Berlin: Springer-Verlag, 2003.
- [4] Ung, S., Doherty, M.F.: Vapor-Liquid Phase Equilibrium in Systems with Multiple Chemical Reactions. Chem. Eng. Sci. Bd. 50 (1995) Nr. 1, S. 23-48.
- [5] Weiß, S. (Herausgeber): Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden, Bd. 2, Thermisches Trennen: Ausrüstungen und ihre Berechnung. 2. Aufl. Stuttgart: Dt. Verl. für Grundstoff-industrie, 1996.
- [6] King, C.J.: Separation Processes, 2. Auflage, McGraw-Hill, New York, 1980.
- [7] Seader, J.D.: The Rate-based Approach for Modeling Staged Separations. Chem. Eng. Prog. Bd. 41 (1989), S. 41-49.
- [8] Krishna, R., Martinez, H.F., Sreedhar, R., Standart, G.L.: Murphee Point Efficiencies in Multicomponent Systems. Trans. I. Chem. E. Bd. 55 (1977), S. 178-183.
- [9] Lao, M., Taylor, R.: Modeling Mass Transfer in Three-Phase Distillation. Ind. Eng. Chem. Res. Bd. 33 (1994), S. 2637-2650.
- [10] Hausen, H.: Zur Definition des Austauschgrades von Rektifizierböden bei Zwei- und Dreistoff-Gemischen. Chem. Ing. Techn. Bd. 25 (1953) Nr. 10, S. 595-597.
- [11] Standart, G.L.: Studies on Distillation – V. Generalized Definition of a Theoretical Plate or Stage of Contacting Equipment. Chem. Eng. Sci. Bd. 20 (1965), S. 611-622.
- [12] Sattler, K.: Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate. Weinheim: VCH, 1988.

- [13] Ramm, V.M.: Absorption of Gases. Israel Programm for Scientific Translation Ltd., 1968.
- [14] Holland, C.D.: Fundamentals and Modeling of Aseparation Processes. Absorption, Distillation, Evaporation, and Extration. Englewood Cliffs (N.J.): Prentice-Hall, 1975.
- [15] Wolf, M.: Beschreibung der Gegenstromabsorption auf der Basis einer direkten Minimierung der freien Enthalpie. Diss. Gerhardt-Mercator-Universität – GH Duisburg, 1996.
- [16] Westerterp, K.R., van Swaaij, W.P.M., Beenackers, A.A.C.M.: Chemical Reactor Design and Operation. 2. Aufl. Chichester: J. Wiley & Sons, 1984.
- [17] Fitzer, E., Fritz, W.: Technische Chemie. Eine Einführung in die Reaktionstechnik, 1. Aufl. Berlin: Springer, 1975.
- [18] Budde, K.: Reaktionstechnik I. 2. Aufl. Leipzig: Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, 1988.
- [19] Baerns M., Hofmann, H., Renken, A.: Chemische Reaktionstechnik. 2. Aufl. Stuttgart: G. Thieme Verlag, 1992.
- [20] Young, T.C., Steward, W.E.: Collocation Analysis of a Boundary-Layer Model for Crossflow Fractionation Trays. AIChE J. Bd. 36 (1990) Nr. 5, S. 655-664.
- [21] Young, T.C., Steward, W.E.: Correlation of Fractionation Trays Performance via a Cross-Flow Boundary-Layer Model. AIChE J. Bd. 38 (1992) Nr. 4, S. 592-602, Errata: 38 (1992) Nr. 8, S. 1302.
- [22] Lewis, W.K., Whitman, W.G.: Principles of Gas Absorption. Ind. Eng. Chem. Bd. 16 (1924) Nr. 12, S. 1215-1220.
- [23] Whitman, W.G.: Chem. Metall Eng. Bd. 29 (1923), S. 147.
- [24] Nernst, W.: Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen, Zeitschrift f. Phys. Chem. Bd. 47 (1905), S. 52-55.
- [25] Higbie, R.: The Rate of Absorption of a Pure Gas into a Still Liquid during Short Periods of Exposure. Trans. Am. Inst. Chem. Eng. Bd. 31 (1935), S. 365-389.

- [26] Danckwerts, P.V.: Gas-Liquid-Reactions. New York: McGraw-Hill Publ. Co., 1970.
- [27] Toor, H.L., Marchello, J.M.: Film-penetration model for mass and heat transfer. AIChE J. Bd. 4 (1958), S. 97-101.
- [28] King, C.J.: Turbulent Liquid-Phase Mass Transfer at a Free-Gas-Liquid Interface. Ind. Eng. Chem. Fundam. 5 (1966) Nr. 1, S. 1-8.
- [29] Prasher, B.D., Fricke, A.L.: Mass Transfer at a Free Gas-Liquid Interface in Turbulent Thin Films. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 13 (1974) Nr. 4, S. 336-340.
- [30] Sattler, K. (Herausg.): Umweltschutz Entsorgungstechnik. Würzburg: Vogel, 1982.
- [31] Mersmann, A., Hofer, H., Stichlmair, J.: Absorption und Absorber. Chem. Ing. Techn. Bd. 51 (1979) Nr. 3, S. 157-166.
- [32] Mersmann, A.: Grundlagen der physikalischen und chemischen Absorption. Staub-Reinhalt. Luft Bd. 36 (1976), S. 331-337.
- [33] Astarita, G., Savage, D., Bisio, A.: Gas Treating With Chemical Solvents, New York: J. Wiley & Sons, 1983.
- [34] Mackowiak, J.: Fluidodynamik von Kolonnen mit modernen Füllkörpern und Packungen für Gas-/Flüssigkeitssysteme. 1. Aufl. Frankfurt am Main, Aarau: Salle/ Sauerländer 1991.
- [35] Bucklin, R.W., Won, K.W.: Hige Contactors for Selective H₂S Removal and Superdehydration. 37th Laurance Reid Gas Conditioning Conference 1987, Norman (Oklahoma), USA.
- [36] Bucklin, R.W., Buckingham, P.A., Smelser, S.C.: The Hige Demonstration Test of Selective H₂S Removal with MDEA. 38th Laurence Reid Gas Conditioning Conference 1988, Norman (Oklahoma), USA.
- [37] Falk-Pedersen, O. Dannstrom, H.: A Gas-Liquid Membrane Contractor for Natural Gas Treatment. GasTIPS Bd. 6, Nr. 1 (2000), S. 4-9.

- [38] Herzog, H., Falk-Pedersen, O.: The Kvaerner Membrane Contactor: Lessons from a Case Study in How to Reduce Capture Costs. 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies 2000, Cairns, Australia.
- [39] Meyer, H.S., Palla, R., King, S.I.: Field Tests Support Reliability of Membrane Gas/Liquid Contactor Gas Dehydration System. GasTIPS Bd. 8, Nr. 3 (2002), S. 37-40.
- [40] Kohl, A.L., Nielsen, R.B.: Gas Purification. 5. Aufl. Houston (TX): Gulf Publ. Co., 1997.
- [41] Union Engineering, Fredericia, Dänemark: Produkt-Katalog; Firmenbroschüre mit Referenzliste.
- [42] H. Gerhard, EVT-Mahler, Stuttgart: Persönliche Mitteilung.
- [43] Fischer, H.: Das Claus-Verfahren zur Gewinnung elementaren Schwefels. Chem. Ind. Bd. 27 (1975), S. 379-383.
- [44] Peter, S.: Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff nach dem Claus-Verfahren. Chem.-Ing.-Tech. Bd. 41 (1969), S. 1-7.
- [45] Nagl, G.J.: Removing H₂S from Gas Streams. Chem. Eng., Bd. 108 (2001) Nr. 7, S. 97-100.
- [46] Sattler, K.: Umweltschutz und Entsorgungstechnik. Würzburg: Vogel, 1982.
- [47] Jansen, G., van der Drift, Y.B.: Aufbereitung von Deponiegas zur Erdgasqualität. GWF Gas Erdgas Bd. 135 (1994) Nr. 11, S. 645-650.
- [48] Lauer, K.-H., Lehrer, P.: Die Erzeugung von Erdgas H aus Klär- und Deponiegas. Das Gas- und Wasserfach Bd. 126 (1985) Nr. 1, S.1-10.
- [49] Lauer, K.-H.: Klär- und Deponiegase als Ausgangsprodukte zur Herstellung von Erdgas-Austauschgasen. Das Gas- und Wasserfach Bd. 128 (1987) Nr. 8, S.335-339.
- [50] Schumacher, M.M. (Hrsg.): Landfill Methane Recovery. Park Ridge (NJ): Noyes Data Corp., 1983.

- [51] Hedden, K., Driesen, H.E., Rao, B.R.: Gewinnung und Erzeugung von Brenngasen. Das Gas- und Wasserfach Bd. 126 (1985) Nr. 10/11, S. 564-570.
- [52] Scheepers, M.J.J: Economics of Landfill Gas Utilization in the Netherlands. In Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R. (Hrsg.): Landfilling of Waste: Biogas; London: E & FN Spon, 1996.
- [53] Groß, M., Meisl, U., Menzel, J.: Gas- und Abwasserbehandlung für GuD-Kraftwerke mit Kohlevergasung. VGB-Konferenz „Kohlevergasung“ 1991.
- [54] Kohl, A.L.: Selective H₂S Absorption; a Review of Available Processes. Petrol. Process. Bd. 6 (1951), S. 26-31.
- [55] Cross, C., Edwards, D., Santos, J., Steward, E.: Gas Treating Through the Accurate Process Modeling of Speciality Amine Plants. Laurence Reid Gas Conditioning Conference 5.-7. März 1990, Norman (OK).
- [56] DuPart, M.S., Bacon, T.R., Edwards, D.J.: Understanding Corrosion in Alkanolamine Gas Treating Plants. Hydrocarbon Processing Bd. 72 (1993) Nr. 5, S. 89-94.
- [57] Danckwerts, P.V.: The Reaction of CO₂ with Ethanolamines. Chem. Eng. Sci. Bd. 34 (1979), S. 443-446.
- [58] Blauwhoff, P.M.M., Versteeg, G.F., Swaaij, W.P.M. van: A Study on the Reaction between CO₂ and Alkanolamines in Aqueous Solutions. Chem. Eng. Sci. Bd. 39 (1984) Nr. 2, S. 207-225.
- [59] Glasscock, D.A., Critchfield, J.E., Rochelle G.T.: CO₂ Absorption/Desorption in Mixtures of Methyldiethanolamine and Monoethanolamine or Diethanolamine. Chem. Eng. Sci. Bd. 46 (1991) Nr. 11, S. 2829-2845.
- [60] Caplow, M.: Kinetics of Carbamate Formation and Breakdown. J. Am. Chem. Soc. Bd. 90 (1968), S. 6795-6803.
- [61] Krevelen, D.W. van, Hoftijzer, P.L.: Kinetics of Simultaneous Absorption and Chemical Reaction. Chem. Eng. Prog. Bd. 44 (1948) Nr. 7, S. 529-536.

- [62] Levenspiel, O.: Chemical reaction engineering, 1.Aufl. New York: J. Wiley & Sons, 1962.
- [63] Laddha, S.S., Danckwerts, P.V.: Reaction of CO₂ with Ethanolamines: Kinetics from Gas-Absorption, Chem. Eng. Sci. Bd. 36 (1981) Nr. 3, S. 479-482.
- [64] Blanc, C., Damarais, G.: The Reaction Rate of CO₂ with Diethanolamine. Intl. Chem. Eng. Bd. 24 (1984) Nr. 1, S. 43-52.
- [65] Barth, D., Tondre, C., Lappai, G., Delpuech, J.-J.: Kinetic Study of Carbon Dioxide Reaction with Tertiary Amines in Aqueous Solutions. J. Phys. Chem. Bd. 85 (1981), S. 3660-3667.
- [66] Barth, D., Tondre, C., Lappai, G., Delpuech, J.-J.: Kinetics and Mechanisms of the Reactions of Carbon Dioxide with Alkanolamines: A Discussion Concerning the Class of MDEA and DEA. Chem. Eng. Sci. Bd. 39 (1984) Nr. 12, S. 1753-1757.
- [67] Donaldson, T.L., Nguyen, Y.N.: Carbon Dioxide Reaction Kinetics and Transport in Aqueous Amine Membranes. Ind. Eng. Chem. Fundam. Bd. 19 (1980), S. 260-266.
- [68] Versteeg, G.F., van Swaaij, W.P.M.: On the Kinetics between CO₂ and Alkanolamines both in Aqueous and Non-Aqueous Solutions. II. Tertiary Amines. Chem. Eng. Sci. Bd. 43 (1988), S. 587-591.
- [69] Hikita, H., Asai, A., Ishikawa, H., Honda, M.: The Kinetics of Reactions of Carbon Dioxide with Monoethanolamine, Diethanolamine and Triethanolamine by a Rapid Mixing Method. Chem. Eng. J. Bd. 13 (1977), S. 7-12.
- [70] Jørgensen, E., Faurholt, C.: Reactions between Carbon Dioxide and Amino Alcohols. II. Triethanolamine, Acta Chem. Scand., Bd. 8 (1954), S. 1141-1144.
- [71] Gazzi, L., Sguera, O., Rescalli, C. Selefining: High Selectivity H₂S Removal Process. Erdöl und Kohle – Erdgas – Petrochemie Bd. 39 (1986) Nr. 9, S. 415.
- [72] Riesenfeld, F. C., Brocoff, J. C.: Tertiary Ethanolamines more Economical for Removal of H₂S and Carbon Dioxide. Oil & Gas J. (29.9.1986), S. 61-65.
- [73] Mak, H.Y.: Gas Plant Converts Amine Unit to MDEA-Based Solvent. Hydrocarbon Processing (Oct. 1992), S. 91-96.

- [74] Law, D.: New MDEA Design in Gas Plant Improves Sweetening, Reduces CO₂. Oil & Gas J. (29.8.1994), S. 83-86.
- [75] Bradley, V.V., Oostwouder, S.P.: Solvent Changes Improve Amine Treating Operations, 37th Laurance Reid Gas Conditioning Conference 1987, Norman (OK), USA.
- [76] Gazzi, L., Rescalli, C.: An MEA-DEG Plant Successfully Retrofitted to Selexfining. Energy Progress Bd. 8 (1988) Nr. 2, S. 113-117.
- [77] Wammes, W., Meissner, H., Hefner, W.: Activated MDEA Process: A Flexible Process for Acid Gas Removal from Natural Gas. Proceedings of the 73rd Annual Convention – Gas Processors Association (1994), S. 247-250.
- [78] Vickery, D.J., Campbell, S.W., Weiland, R.H.: Gas Treating with Promoted Amines. 38th Laurence Reid Gas Conditioning Conference March 7-9, 1988, Norman (OK), USA.
- [79] Vickery, D.J., Adams, J.T., Wright, R.D.: Benefits from the Rigorous Mass Transfer Rate Approach to Modelling Acid Gas Absorption Using Mixed Amines. I. Chem. E. Symposium Series Bd. 128 (1992), S. B241-252.
- [80] Chakma, A.: Formulated Solvents: New Opportunities for Energy Efficient Separation of Acid Gases, Energy Sources Bd. 21 (1999), S. 51-62.
- [81] Harbison, J.L., Handwerk, G.E.: Selective Removal of H₂S Utilizing Generic MDEA. 37th Laurance Reid Gas Conditioning Conference, 1987, Norman (OK), USA.
- [82] Daviet, G.R., Sundermann, R., Donnelly, S.T., Bullin, J.A.: Simulation Values Prove Out in DEA to MDEA Switch. Oil & Gas J., (6.8.1984), S.47.
- [83] MacKenzie, D.H., Prambil, F.C., Daniels, C.A., Bullin, J.A.: Design & Operation of a Selective Sweetening Plant Using MDEA. Energy Progress Bd. 7 (1987) Nr. 1, S. 31-36.
- [84] Hefner, W., Meissner, H., Davis, G.D.: Revamping of CO₂ Removal Systems by Activated MDEA Process. Ammonia Plant Safety & Related Facilities, AIChE (Hrsg.): Technical Manual Bd. 33 (1993), S. 101-107.
- [85] Masson, W.B.: Westcoast McMahon Plant Gas Treating Experiences. Laurance Reid Gas Conditioning Conference, 1994, Norman (OK), S. 37-59.

- [86] Landau, J.: Reversal of direction of transfer in desorption with a chemical reaction. Chem. Eng. Sci. Bd. 48 (1993) Nr. 10. S. 1909-1911.
- [87] Marquardt, W.: Modellbildung als Grundlage der Prozeßsimulation. In Schuler, H. (Hrsg.): Prozeßsimulation, 1. Aufl. Weinheim: VCH, 1995.
- [88] Prigogine, I., Defay, R.: Chemical Thermodynamics, 5. Aufl. London: Longman, 1973.
- [89] Lucas, K.: Phasen- und Reaktionsgleichgewichte, Skriptum zur Vorlesung, Gerhardt-Mercator-Universität – GH Duisburg, Fachbereich Maschinenbau, Fachgebiet Thermodynamik, 1996.
- [90] Gautam, R., Seider, W.D.: Computation of Phase and Chemical Equilibrium: Part I. Local and Constrained Minima in Gibbs Free Energy. AIChE J. Bd. 25 (1979) Nr. 6, S. 991-999.
- [91] White, W.B., Johnson, S.M., Dantzig, G.B.: Chemical Equilibrium in Complex Mixtures. J. Chem. Phys. Bd. 28 (1958), S. 751-755.
- [92] Smith, W.R., Missen, R.W.: Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms, New York: J. Wiley & Sons, 1982.
- [93] Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., de Azevedo, E.G.: Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. 3. Aufl. New Jersey: Prentice Hall, 1999.
- [94] Oellrich, L., Plöcker, U., Prausnitz, J.M., Knapp, H.: Methoden zur Berechnung von Phasengleichgewichten und Enthalpien mit Hilfe von Zustandsgleichungen. Chem.-Ing.-Tech. Bd. 49 (1977), S. 955-965.
- [95] Dohrn, R.: Berechnung von Phasengleichgewichten. Braunschweig: Vieweg, 1994.
- [96] Brelvi, S.W., O'Connel, J.P.: Corresponding States Correlation for Liquid Compressibility and Partial Molar Volumes at Infinite Dilution in Liquids. AIChE J. Bd. 18 (1972), S. 1239-1243.
- [97] Krichevsky, I.R., Karsarnovsky, J.S.: Thermodynamic Calculation of Solubilities of Nitrogen and Hydrogen in Water at High Pressures, J. Am. Chem. Soc. Bd. 57 (1935), S. 2168-.

-
- [98] Chang, H.-T., Posey, M., Rochelle, G.T.: Thermodynamics of Alkanolamine-Water Solutions from Freezing Point Measurements. *Ind. Eng. Chem. Res. Bd.* 32 (1993), S. 2324-2335.
- [99] Peng, D.-Y., Robinson, D.B.: A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam. Bd.* 15 (1976) Nr. 1, S. 59-64.
- [100] Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O'Connell, J.P.: *The Properties of Liquids and Gases*. 5. Aufl. New York: McGraw-Hill, 2000.
- [101] Valderrama, J.O.: The State of the Cubic Equations of State, *Ind. Eng. Chem. Res. Bd.* 42 (2003), S. 1603-1618.
- [102] Knapp, H., Döring, R., Oellrich, L., Plöcker, U., Prausnitz, J.M.: Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substances. In: *DECHEMA Chemistry Data Series Bd. VI* (1982), Frankfurt.
- [103] Luckas, M., Krissmann, J.: *Thermodynamik der Elektrolytlösungen – Eine einheitliche Darstellung der Berechnung komplexer Gleichgewichte*. Berlin: Springer, 2001.
- [104] Pitzer, K.S.: Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations. *J. Phys. Chem. Bd.* 77 (1973) Nr. 2, S. 268-277.
- [105] Kuranov, G., Rumpf, B., Smirnova, N.A., Maurer, G.: Solubility of Single Gases Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Aqueous Solutions of N-Methyldiethanolamine in the Temperature Range 313-413 K at Pressures up to 5 MPa. *Ind. Eng. Chem. Res. Bd.* 35 (1996), S. 1959-1966.
- [106] Pérez-Salado Kamps, Á., Balaban, A., Jödecke, M., Kuranov, G., Smirnova, N.A., Maurer, G.: Solubility of Single Gases Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Aqueous Solutions of N-Methyldiethanolamine at Temperatures from 313 to 393 K and Pressures up to 7.6 MPa: New Experimental Data and Model Extensions. *Ind. Eng. Chem. Res. Bd.* 40 (2001), S. 696-706.
- [107] Chen, C.-C., Britt, H.I., Boston, J.F., Evans, L.B.: Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems. Part I: Single Completely Dissociated Electrolyte, Single-Solvent Systems. *AIChE J. Bd.* 28 (1982) Nr. 4, S. 588-596.

- [108] Chen, C.-C., Evans, L.B.: A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems. *AIChE J.* Bd. 32 (1986) Nr. 3, S. 444-454.
- [109] Mock, B., Evans, L.B., Chen, C.-C.: Thermodynamic Representation of Phase Equilibria of Mixed-Solvent Electrolyte Systems. *AIChE J.* Bd. 32 (1986) Nr. 10, S. 1655-1664.
- [110] Austgen, D.M.; Rochelle, G.T.; Peng, X.; Chen, C.-C.: Model of Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems Using the Electrolyte-NRTL Equation. *Ind. Eng. Chem. Res.* Bd. 28 (1989), S. 1060-1073.
- [111] Austgen, D.M.: A Model of Vapor-Liquid Equilibria for Acid Gas-Alkanolamine-Water Systems, Dissertation, University of Texas at Austin, 1989.
- [112] Austgen, D.M., Rochelle, G.T., Chen, C.-C.: Model of Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems. Representation of H₂S and CO₂ Solubility in Aqueous MDEA and CO₂ Solubility in Aqueous Mixtures of MDEA with MEA or DEA. *Ind. Eng. Chem. Res.* Bd. 30 (1991), S. 543-555.
- [113] Posey, M.L.; Rochelle, G.T.: A Thermodynamic Model of Methyldiethanolamine-CO₂-H₂S-Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* Bd. 36 (1997), S. 3944-3953.
- [114] Bishnoi, S.; Rochelle, G.T.: Physical and Chemical Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Methyldiethanolamine. *Fluid Phase Equilib.* Bd. 168 (2000), S. 241-258.
- [115] Chakravarthy, T.: Solubility Calculations for Acid Gases in Amine Blends. Diss. Potsdam (NY), USA: Clarkson University, 1985.
- [116] Weiland, R.H., Chakravarty, T., Mather, A.E.: Solubility of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Aqueous Alkanolamines, *Ind. Eng. Chem. Res.* Bd. 32 (1993), S. 1419-1430. Additions and Corrections: Bd. 34 (1995), S. 3173.
- [117] Guggenheim, E.A., Stokes, R.H.: The Specific Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Strong Electrolytes, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 7. Ser. Bd. 19 (1935), S. 588-643.
- [118] Guggenheim, E.A.: *Thermodynamics*, 5 Aufl. Amsterdam: North-Holland Personal Library, 1967.

- [119] Guggenheim, E.A., Stokes, R.H.: Activity Coefficients of 2:1 and 1:2 Electrolytes in Aqueous Solution from Isopiestic Data. *Trans. Faraday Soc.* Bd. 54 (1958), S. 1646-1649.
- [120] Edwards, T.J., Newman, J., Prausnitz, J.M.: Thermodynamic of Aqueous Solutions Containig Volatile Weak Electrolytes. *AIChE J.* Bd. 21 (1975) Nr. 2, S. 248-259.
- [121] Deshmukh, R.D., Mather, A.E.: A Mathematical Model for Equilibrium Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide into Aqueous Alkanolamine Solutions. *Chem. Eng. Sci.* Bd. 36 (1981), S. 355-362.
- [122] McGlashan, M.L.: *Chemical Thermodynamics*. London: Academic Press, 1979.
- [123] Saul, A., Wagner, W.: International Equations for the Saturation Properties of Ordinary Water Substance, *J. Phys. Chem. Ref. Data* Bd.16 (1987) Nr. 4, S. 893-901.
- [124] Uematsu, M., Franck, E.U.: Static Dielectric Constant of Water and Steam, *J. Phys. Chem. Ref. Data* Bd. 9 (1980) Nr. 4, S. 1291-1306.
- [125] Bird, R.B., Steward, W.E., Lightfoot, E.N.: *Transport Phenomena*. New York: J. Wiley & Sons, 1960.
- [126] Krishna, R., Standart, G.L.: Mass and Energy Transfer in Multicomponent Systems. *Chem. Eng. Commun.* Bd. 3 (1979), S. 201-275.
- [127] Taylor, R., Krishna, R.: *Multicomponent Mass Transfer*, New York: J. Wiley & sons, 1993.
- [128] Krishna, R.: Diffusion in Multicomponent Electrolyte Systems, *Chem. Eng. J.* Bd. 35 (1987), S. 19-24.
- [129] Vinograd, J.R., McBain, J.W.: Diffusion of Electrolytes and of the Ions in their Mixtures, *J. Am. Chem. Soc.* Bd. 63 (1941), S. 2008-2015.
- [130] Laity, R.W.: Diffusion of Ions in an Electric Field, *J. Phys. Chem.* Bd. 67 (1963), S. 671-676.
- [131] Göke, V., Koß, H.-J., Lucas, K.: High-Resolution Concentration Measuring Using Raman Spectroscopy in Liquid Mixtures and Hydrogels, 20th European Symposium on Applied Thermodynamics (ESAT), 8.-12.10.2003, Lahnstein.

- [132] Crank, J.: The Mathematics of Diffusion. 1. Aufl. Oxford: University Press, 1971.
- [133] Newman, J.S.: Electrochemical Systems. 2. Aufl. Englewood Cliffs (NJ), USA: Prentice Hall, 1991.
- [134] Weiß, S. (Hrsg.): Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden, Bd. 7: Stoffwerte. 1. Aufl. Weinheim: VCH, 1986.
- [135] Lucas, K., Luckas, M.: Berechnungsmethoden für Stoffeigenschaften. In: VDI-Wärmeatlas – Berechnungsblätter für den Wärmeübergang. 7. Aufl. Düsseldorf: VDI-Verlag 1994.
- [136] Bretsznajder, S.: Prediction of Transport and Other Physical Properties of Fluids. Oxford: Pergamon Press, 1971.
- [137] Danner, R.P., Daubert, T.E.: Manual for Predicting Chemical Process Design Data. Report des DIPPR/ AIChE.
- [138] Siddiqi, M.A., Lucas, K.: Correlations for Prediction of Diffusion in Liquids, Can. J. Chem. Eng. Bd. 64 (1986), S. 839-843.
- [139] Vignes, A.: Diffusion in Binary Solutions. Variation of Diffusion Coefficient with Composition, Ind. Eng. Chem. Fundam. Bd. 5 (1966) Nr. 2, S. 189-199.
- [140] Rutten, P.W.M.: Diffusion in Liquids, Diss. Universität Delft, Niederlande, 1992.
- [141] Sanchez, V., Clifton, M.: An Empirical Relationship for Predicting the Variation with Concentration of Diffusion Coefficients in Binary Liquid Mixtures. Ind. Eng. Chem. Fundam. Bd. 16 (1977) Nr. 3, S. 318-320.
- [142] Cullinan, H.T., Cusick, M.R.: Predictive Theory for Multicomponent Diffusion Coefficients. Ind. Eng. Chem. Fundam. Bd. 6 (1967) Nr. 1, S. 72-77.
- [143] Wesselingh, J.A., Krishna, R.: Mass Transfer. London: Ellis Horwood, 1991.
- [144] Kooijman, H.A., Taylor, R.: Estimation of Diffusion Coefficients in Multicomponent Liquid Systems. Ind. Eng. Chem. Res. Bd. 30 (1991) Nr. 6, S. 1217-1222.

- [145] Fuller, E.N., Schettler, P.D., Giddings, J.C.: A New Method for Prediction of Binary Gas-Phase Diffusion Coefficient. *Ind. Eng. Chem. Bd.* 58 (1966), Nr. 5, S. 19-27.
- [146] Dawson, R.F., Khoury, F., Kobayashi, R.: Self-Diffusion Measurements in Methane by Pulsed Nuclear Magnetic Resonance. *AIChE J.* 16 (5) (1970) 725-729
- [147] AIChE, Distillation subcommittee of the research committee (Hrsg.): Bubble-Tray Design Manual. Prediction of fractionation efficiency. New York :AIChE, 1958.
- [148] Onda, K., Takeuchi, H., Okumoto, Y.: Mass Transfer Coefficients between Gas and Liquid Phases in Packed Columns. *J. Chem. Eng. Japan Bd.* 1 (1968) Nr. 1, S. 56-62.
- [149] Menig, H.: *Luftreinigung durch Adsorption, Absorption und Oxidation*. Wiesbaden: Deutscher Fachschriften-Verlag, 1977.
- [150] Bravo, J.L., Fair, J.R.: Generalized Correlation for Mass Transfer in Packed Distillation Columns. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. Bd.* 21 (1982), S. 162-170.
- [151] Billet, R.: *Packed Towers in Processing and Environmental Technology*. Weinheim: VCH, 1995.
- [152] Billet, R., Schultes, M.: Advantages in Correlating Packed Column Performance. I. *Chem. E. Symposium Series Bd.* 128 (1992), S. B129-136.
- [153] Billet, R., Schultes, M.: Predicting Mass Transfer in Packed Columns. *Chem. Eng. Technol. Bd.* 16 (1993), S. 1-9.
- [154] Perry, R. H., Chilton, C.H. (Hrsg.): *Chemical Engineers' Handbook*. 5. Aufl. New York: McGraw-Hill, 1973.
- [155] Shulman, H.L., Ullrich C.F., Wells, N., Proulx, A.Z.: Performance of Packed Columns; III. Holdup for Aqueous and Nonaqueous Systems. *AIChE J. Bd.* 1 (1955), Nr. 2, S. 259-264.
- [156] Buchanan J.E.: Holdup in Irrigated Ring-Packed Towers Below The Loading Point. *Ind. Eng. Chem. Bd.* 6 (1967), S. 400-407.

- [159] Rocha, J.A., Bravo, J.L., Fair, J.R.: Distillation Columns Containing Structured Packings: A Comprehensive Model for Their Performance. 1. Hydraulic Models, Ind. Eng. Chem. Res. Bd. 32 (1993), S. 641-651.
- [160] Rocha, J.A., Bravo, J.L., Fair, J.R.: Distillation Columns Containing Structured Packings: A Comprehensive Model for Their Performance. 2. Mass-Transfer Model, Ind. Eng. Chem. Res. Bd. 35 (1996), S. 1660-1667.
- [161] Scheffe, R.D., Weiland, R.H.: Mass-Transfer Characteristics of Valve Trays. Ind. Eng. Chem. Res. Bd. 26 (1987), S. 228-236.
- [162] Stichlmair, J.G., Fair, J.R.: Distillation – Principles and Practices. New York: Wiley-VCH, 1998.
- [163] Bennett, D.L., Agrawal, R., Cook, P.J.: New Pressure Drop Correlation for Sieve Tray Distillation Columns. AIChE J. Bd. 29 (1983) Nr. 3, S. 434-442.
- [164] Zuiderweg, F.J.: Sieve Trays – A View on the State of the Art. Chem. Eng. Sci. Bd. 37 (1982) Nr. 10, S. 1441-1464.
- [165] Toor, H. L.: Solution of the Linearized Equations of Multicomponent Mass Transfer: I. AIChE J. Bd. 10 (1964) Nr. 4, S. 448-455.
- [166] Toor, H. L.: Solution of the Linearized Equations of Multicomponent Mass Transfer: II. Matrix Methods. AIChE J. Bd. 10 (1964) Nr. 4, S. 460-465.
- [167] Stewart, W.E., Prober, R.: Matrix Calculation of Multicomponent Mass Transfer in Isothermal Systems. Ind. Eng. Chem. Fundam. Bd. 3 (1964), S. 224-235.
- [168] Stefan, J.: Über das Gleichgewicht und die Bewegung, insbesondere die Diffusion von Gasmengen, Sitzungsab. Akad. Wiss. Wien 63 (1871) 63-124.
- [169] Taylor, R., Smith, L.W.: On some Explicit Approximate Solutions of the Maxwell-Stefan Equations for the Multicomponent Film Model. Chem. Eng. Commun. Bd. 14 (1982), S. 361-370.
- [170] Baehr, H.D., Stephan, K.: Wärme- und Stoffübertragung. 3. Aufl. Berlin: Springer, 1998.

- [171] Toman, J.J., Rochelle, G.T.: Carbon Dioxide Absorption Rates and Physical Solubility in 50% Aqueous Methyldiethanolamine Partially Neutralized with Sulfuric Acid. AIChE Spring National Meeting, Houston (TX), 2.-6.4.1989 Gas Processing Fundamentals-1, Paper 56c.
- [172] Crooks, J.E., Donnellan, J.P.: Kinetics of the Reaction between Carbon Dioxide and Tertiary Amines. J. Org. Chem. Bd. 55 (1990), S. 1372-1374.
- [173] Benitez-Garcia, J., Ruiz-Ibanez, G., Al-Ghawas, H.A., Sandall, O.C.: On the Effect of Basicity on the Kinetics of CO₂ Absorption in Tertiary Amines. Chem. Eng. Sci. Bd. 46 (1991) Nr. 11, S. 2927-2931.
- [174] Evans, M.G., Polany, M.: Some Applications of the Transition State Method to the Calculation of Reaction Velocities, Especially in Solution, Trans. Faraday Soc. Bd. 31 (1935), S. 875-894.
- [175] Glasstone, S., Laidler, K.J., Eyring, H.: The Theory of Rate Processes, New York: McGraw-Hill, 1941.
- [176] Eckert, C.D.: Molecular Thermodynamics of Chemical Reactions. Ind. Eng. Chem. Bd. 59 (1967) Nr. 9, 20-32.
- [177] Cox, B.G.: Modern Liquid Phase Kinetics. Oxford: University Press, 1994.
- [178] Mann, R., Moyes, H.: Exothermic Gas Absorption with Chemical Reaction. AIChE J. Bd. 23 (1977) Nr. 1, 17-23.
- [179] Al-Ubaidi, B.H., Selim, M.S., Shaikh, A.A.: Nonisothermal Gas Absorption Accompanied by a Second-Order Irreversible Reaction. AIChE J. Bd. 36 (1990) Nr. 1, S. 141-146.
- [180] Charpentier, J.C.: What's New in Absorption with Chemical Reaction? Trans. I. Chem. E. Bd. 60 (1982), S. 131-156.
- [181] DeCoursey, W.J.: Enhancement Factors for Gas Absorption with Reversible Reaction. Chem. Eng. Sci. Bd. 37 (1982) Nr. 10, S. 1483-1489.

- [182] Critchfield, J.E.: CO₂ Absorption/Desorption in Methyldiethanolamine Solutions Promoted with Monoethanolamine and Diethanolamine: Mass Transfer and Reaction Kinetics. PhD Diss. The University of Texas at Austin (USA), 1988.
- [184] Wellek, R.M., Brunson, R.J., Law, F.H.: Enhancement Factors for Gas-Absorption with Second-Order Irreversible Chemical Reaction. Can. J. Chem. Eng. Bd. 56 (1978), S.181-.
- [185] Onda, K., Sada, E., Kobayashi, T., Fujine, M.: Gas Absorption Accompanied by Complex Chemical Reactions - I. Reversible Chemical Reactions. Chem. Eng. Sci. Bd. 25 (1970), S. 753-760.
- [186] Secor, R.M., Beutler, J.A.: Penetration Theory for Diffusion Accompanied by a Reversible Chemical Reaction with Generalized Kinetics. AIChE J. Bd. 13 (1967) Nr. 2, S. 365-373.
- [187] Olander, D.R.: Simultaneous Mass Transfer and Equilibrium Chemical Reaction. AIChE J. 6 (1960) Nr. 2, S. 233-239.
- [188] Chang, C.-S., Rochelle, G.T.: Mass Transfer Enhanced by Equilibrium Reactions. Ind. Eng. Chem. Fundam. Bd. 21 (1982), S. 379-385.
- [189] Trambouze, P.: Mass Transfer with a Chemical Reaction. In: Rodrigues, A.E., Calo, J.M., Sweed, N.H. (Hrsg.): Multiphase Chemical Reactors Volume II – Design Methods, Alphen aan den Rijn, Niederlande: Sijthoff & Noordhoff, 1981.
- [190] Eden, D.: Simulation von Rauchgassprühwäschern, Fortschr.-Ber. VDI Reihe 3 Nr. 536, Düsseldorf: VDI Verlag, 1998.
- [191] Visual Numerics Inc.: IMSL. Fortran Subroutines for Mathematical Applications. Math/Library, Houston (TX), 1997.
- [192] Faires, J.D., Burden, R.L.: Numerische Methoden. Heidelberg: Spektrum Akad. Verlag, 1994.
- [193] Moré, J.J., Cosnard, M.Y.: Numerical Solution of Nonlinear Equations. ACM Transactions on Mathematical Software Bd. 5 (1979) Nr. 1, S. 64-85.
- [194] Broyden, C.G.: A Class of Methods for Solving Nonlinear Simultaneous Equations. Mathematics of Computation Bd. 19 (1965), S. 577-593.

- [195] Versteeg, G.F.: Mass Transfer and Chemical Reaction Kinetics in Acid Gas Treating Processes. Diss. Twente Universität, Enschede, Niederlande, 1987.
- [196] Ascher, M., Spiteri, R.: Collocation Software for Boundary Value Differential-Algebraic Equations, SIAM J. Sci. Stat. Comput. Bd. 15 (1994) NR. 4, S. 938-952.
- [197] <http://www.netlib.org>
- [198] Ascher, U., Christiansen, J., Russell, R.D.: A Collocation Solver for Mixed Order Systems of Boundary Value Problems. Math. Comput. Bd. 33 (1979) Nr. 146, S. 659-679.
- [199] Ascher, U., Christiansen, J., Russell, R.D.: Collocation Software for Boundary-Value ODEs. ACM Trans. Math. Software Bd. 7 (1981), S. 209-222.
- [200] Bader, G., Ascher, U.: A New Basis Implementation for a Mixed Order Boundary Value ODE solver. SIAM J. Sci. Stat. Comput. Bd. 8 (1987) Nr. 4, S. 483-500.
- [201] Schubert, C.N.: Experimental Studies of Selective Acid Gas Removal: Absorption of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide into Aqueous Methyldiethanolamine Using Packed Columns, Diss. John Hopkins University, USA, 1988.
- [202] Koepsell, M., Goldschmidt, R., Schlothmann, V., Steinrötter, T.: Technikumsversuche und Prozesssimulation zur Optimierung einer absorptiven Gaswäsche am Beispiel der Alkanolamin-Wäsche. Abschlussbericht zum AiF-Forschungsvorhaben 12154 N, 2002.
- [203] Koepsell, M., Goldschmidt, R., IUTA, Duisburg: Persönliche Mitteilungen.
- [204] Stephenson, R.M., Malanowski, S., Ambrose, D.: Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds. Amsterdam: Elsevier, 1987.
- [205] Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E.: The Properties of Gases and Liquids, 4. Aufl. New York: McGraw-Hill, 1987.
- [206] Hammer, H., Körnig, W., Weber, T., Kieczka, H.: Ethanolamines and Propanolamines. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. A10. Weinheim: VCH, 1987.

- [207] Yaws, C.L.: Library of Physico-Chemical Property Data Handbook of Vapor Pressure. Houston (TX): Gulf Publ. Co., 1994.
- [208] Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Schumm, R.H., Halow, I., Bailey, S.M., Churney, K.L., Nuttal, R.L.: The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. J. Phys. Chem. Ref. Data Bd. 11 (1982), Suppl. Nr. 2.
- [209] Knacke, O., Kubaschewski, O., Hesselmann, K.: Thermodynamical Properties of Inorganic Substances, Bd. I u. II. Berlin: Springer, Düsseldorf: Verlag Stahleisen, 1991.
- [210] The Dow Chemical Co., Houston (TX): Gas Spec. Products, Technology and Service from Dow: MDEA, Firmenbroschüre 170-00131-992AMS.
- [211] Horvath, A.L.: Handbook of Aqueous Electrolyte Solutions. London: Ellis Horwood, 1985.
- [212] Pérez-Salado Kamps, Á., Maurer, G.: Dissociation Constant of N-Methyldiethanolamine in Aqueous Solutions at Temperatures from 278 to 368 K. J. Chem. Eng. Data Bd. 41 (1996), S. 1505-1513.
- [214] Latimer, W.M.: The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solution. 2. Aufl. Englewood Cliffs (NJ): Prentice-Hall, 1959.
- [215] Gupta, A.: Physical and Chemical Properties. In: Chohey, N.P. (Hrsg.): Handbook of Chemical Engineering Calculations. 2. Aufl. New York: McGraw-Hill, 1994.
- [216] Cheng, S., Meisen, A., Chakma, A.: Predict Amine Solution Properties Accurately. Hydrocarbon Processing Bd. 75 (1996) Nr. 2, S. 81-84.
- [217] Carroll, J.J., Mather, A.E.: The Correlation of the Vapor-Liquid Equilibrium in Hydrogen Sulfide-Paraffin Hydrocarbons Using the Peng-Robinson Equation. Fluid Phase Equil. Bd. 112 (1995), S. 167-168.
- [218] Peng, D.Y., Robinson, D.B.: Two- and Three-Phase Equilibrium Calculations for Coal Gasification and Related Processes. Washington D.C.: ACS Symposium Series Nr. 133, 1980, S. 395-414.
- [219] Olofsson, G., Hepler, L.G.: Thermodynamics of Ionization of Water over Wide Ranges of Temperature and Pressure. J. Soln. Chem. Vol. Bd. 4 (1975) Nr. 2, S. 127-143.

-
- [220] Read, A.J.: The First Ionization Constant of Carbonic Acid from 25 to 250°C and to 2000 bar. *J. Soln. Chem.* Vol. 4 (1975) Nr. 1, S. 53-70.
- [221] Ryzhenko, B.N: *Geochemistry* Bd. 3 (1963), S. 151.
- [222] Cuta, F., Strafelda, F.: *Chem. Listy* Bd. 48 (1954), S. 1308-1313.
- [223] Rao, S.R., Hepler, L.G.: Equilibrium Constants and Thermodynamics of Ionisation of Aqueous Hydrogen Sulfide. *Hydrometallurgy* Bd. 2 (1976), S. 293-299.
- [224] Barbero, J.A., McCurdy, K.G., Tremaine, P.R.: Apparent Molal Heat Capacities and Volumes of Aqueous Hydrogen Sulfide and Sodium Hydrogen Sulfide Near 25°C: the Temperature Dependence of H₂S Ionization. *Can. J. Chem.* Bd. 60 (1982), S. 1872-1880.
- [225] Kryukov, P.A., Starostina, L.I., Tarasenko, S.Ya., Primanchuk, M.P.: Second Ionisation Constant of Hydrogen Sulfide at Temperatures up to 150°C. *Geochemistry International* Bd. 11 (1974), S. 688-698. Engl. Übersetzung des russ. Textes aus *Geokhimiya* Bd. 7 (1974), S. 1003-1013.
- [226] Schwabe, K., Graichen, W., Spiethoff, D.: Physikalisch-chemische Untersuchungen an Alkanolaminen. *Zeitschr. f. Physikal. Chem. Neue Folge* Bd. 20 (1959), S. 68-82.
- [227] Al-Ghawas, Hagewiesche, D.P., Ruiz-Ibanez, G., Sandall, O.C.: Physicochemical Properties Important for Carbon Dioxide Absorption in Aqueous Methyldiethanolamine. *J. Chem. Eng. Data* Bd. 34 (1989), S. 385-391.
- [228] Rother, M, Freydank, H., Hoßbach, K.: Anwendung der Gestaltsparameter zur Berechnung von Gasviskositäten: *Chem. Techn.* Bd. 31 (1979), S. 525.
- [229] Wilke, C.R.: A Viscosity Equation for Gas Mixtures. *J. Phys. Chem.* Bd. 18 (1950), S. 517-519.
- [230] Dean, D.E., Stiel, L.I.: The Viscosity of Nonpolar Gas Mixtures at Moderate and High Pressures. *AIChE J.* Bd. 11 (1965), S. 526.
- [231] Kay, W.B.: Density of Hydrocarbon Gases and Vapors at High Temperature and Pressure. *Ind. Eng. Chem.* Bd. 28 (1936) Nr. 9, S. 1014-1019.

-
- [232] Prausnitz, J.M., Gunn, R.D.: Volumetric Properties of Nonpolar Gaseous Mixtures. *AIChE J.* Bd. 4 (1958) Nr. 4, S. 430-435; communications to the editor, *AIChE J.* Bd. 4 (1958) Bd. 12, S. 494.
- [233] McClellan, A.L.: *Tables of Experimental Dipole Moments*. San Francisco (CA): Freeman, 1963.
- [234] Lax, E. (Hrsg.): *Taschenbuch für Chemiker und Physiker (D'Ans - Lax)*, Bd. I. Berlin: Springer, 1967.
- [235] Schäfer, K. (Hrsg.): *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik (Landolt - Börnstein)*, Bd. IV/1b. Berlin: Springer, 1977.
- [236] van der Wielen, L.A.M., Zomerdijk, M., Houwers, J., Luyben, K.C.A.M.: Diffusivities of Organic Electrolytes in Water. *Chem. Eng. J.* Bd. 66 (1997), S. 111-121.
- [237] Haimour, N., Bidarian, A., Sandall, O.C.: Simultaneous Absorption of H₂S and CO₂ into Aqueous Methyldiethanolamine. *Sep. Sci. Techn.* Bd. 22 (1987) Nr. 2/3, S. 921-947.
- [239] Carey, T.R., Hermes, J.E., Rochelle, G.T.: A Model of Acid Gas Absorption/ Stripping Using Methyldiethanolamine with Added Acid. *Gas Sep. Purif.* Bd. 5 (1991), S. 95-109.
- [240] Rinker, E.B., Hanna, O.T., Sandall, O.C.: Asymptotic Models for H₂S Absorption into Single and Blended Aqueous Amines. *AIChE J.* Bd. 43 (1997) Nr. 1, S. 558-563.
- [242] Pohorecki, R., Moniuk, W.: Kinetics of Reaction between Carbon Dioxide and Hydroxyl Ions in Aqueous Electrolyte Solutions. *Chem. Eng. Sci.* Bd. 43 (1988) Nr. 7, S. 1677-1684.
- [243] Kestin, J., Sengers, J.V., Kamgar-Parsi, B., Levelt Sengers, J.H.M.: Thermophysical Properties of Fluid H₂O. *J. Chem. Ref. Data* Bd. 13 (1984), S. 175-183.
- [244] Chung, T.H., Lee, L.L., Starling, K.E.: Applications of Kinetic Gas Theories and Multiparameter Correlation for Prediction of Dilute Gas Viscosity and Thermal Conductivity. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* Bd. 23 (1984) Nr. 1, S. 8-13.
- [245] Wassiljewa, A.: *Physik. Z.* Bd. 5 (1904), S. 737.

-
- [246] Mason, E.A., Saxena, S.C.: Approximate Formula for the Thermal Conductivity of Gas Mixtures. *Phys. Fluids* Bd. 1 (1958) Nr. 5, S. 361-369.
- [247] Yorizane, M., Yoshimura, S., Masuoka, H., Yoshida, H.: Thermal Conductivities of Binary Gas Mixtures at High Pressures: Nitrogen-Oxygen, Nitrogen-Argon, Carbon Dioxide-Argon, and Carbon Dioxide-Methane, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* Bd. 22 (1983) Nr. 4, S. 458-463.
- [248] Svela, R.A.: Estimated Viscosities and Thermal Conductivities at High Temperatures. NASA-TRR-132, 1962.
- [249] Wang, Y.W., Zhang, C., Qin, S.: Kinetics Study on Absorption of Carbon Dioxide in Aqueous MDEA. *J. Chem. Ind. Eng. (China)* Bd. 42 (1991) Nr. 4, S. 466-474.
- [250] Xu, G.-W., Zhang, C.-F., Qin, S.-J., Zhu, B.-C.: Desorption of CO₂ from MDEA and Activated MDEA Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* Bd. 34 (1995), S. 874-880.
- [251] Haimour, N., Bidarian, A., Sandall, O.C.: Kinetics of the Reaction between Carbon Dioxide and Methyldiethanolamine. *Chem. Eng. Sci.* Bd. 42 (1987) Nr. 6, S. 1393-1398.
- [252] Rinker, E.B., Ashour, S.S., Sandall, O.C.: Kinetics and Modelling of Carbon Dioxide Absorption into Aqueous Solutions of N-Methyldiethanolamine. *Chem. Eng. Sci.* Bd. 50 (1995), S. 755-768.
- [253] Tomcej, R.A., Otto, F.D.: Absorption of CO₂ and N₂O into Aqueous Solutions of Methyldiethanolamine. *AIChE J.* Bd. 35 (1989) Nr. 5, S. 861-864.
- [254] Rangwala, H.A., Morrell, B.R., Mather, A.E., Otto, F.D.: Absorption of CO₂ into Aqueous Tertiary Amine/MEA Solutions. *Can. J. Chem. Eng.* Bd. 70 (1992), S. 482-490.
- [255] Versteeg, G.F., van Dijck, L.A.J., van Swaaij, W.P.M.: On the Kinetics between CO₂ and Alkanolamines Both in Aqueous and Non-Aqueous Solutions. An Overview. *Chemical Engineering Comm.* Bd. 144 (1996), S. 113-158.
- [256] Mshewa, M.M., Rochelle, G.T.: Carbon Dioxide Absorption/ Desorption Kinetics in Blended Amines. Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman (OK), USA, 1994, S. 251-278.

- [257] Cordi, E.M., Bullin, J.A.: Kinetics of Carbon Dioxide and Methyldiethanolamine with Phosphoric Acid. *AIChE J. Bd. 38* (1992) Nr. 3, S. 455-460.
- [258] Littel, R.J., Versteeg, G.F., van Swaaij, W.P.M.: Kinetics of Carbon Dioxide with Tertiary Amines in Aqueous Solutions. *AIChE J. Bd. 36* (1990) Nr. 11, S. 1633-1640.
- [259] Sivasubramanian, M.S.: The Heat and Mass Transfer Rate Approach for the Simulation and Design of Acid Gas Treating Units. PhD Diss. Clarkson University, Potsdam (NY), USA, 1985.

Lebenslauf

Persönliche Angaben	Name:	Ralf Giesen
	Geburtsdatum/ -ort:	20.5.1969 in Wuppertal
Schulische Ausbildung	1975 – 1979	Grundschule Hackenberg, Remscheid
	1979 – 1988	Röntgen-Gymnasium, Remscheid
Wehrdienst	1988 – 1989	Weitverkehrsspezialist, Cuxhaven
Studium	1989 – 1994	Universität Dortmund, Chemietechnik
Wissenschaftlicher Werdegang	1995 – 1999	Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, Fachgebiet Thermodynamik bei Prof. Dr.-Ing. K. Lucas
	1999	Institut für Energie- und Umwelttechnik (IUTA), Duisburg bei Prof. Dr.-Ing. K. Lucas
	seit 2000	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik bei Prof. Dr.-Ing. K. Lucas