

Kohlendioxid-Abtrennung in der Gasaufbereitung des Prozesses der oxidativen Kupplung von Methan

vorgelegt von
Dipl.-Ing.
Steffen Stünkel
aus Berlin

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

-Dr.-Ing-

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. Matthias Kraume
Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. habil. Günter Wozny
Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. habil. Andrzej Górak

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 22.03.2013

Berlin 2013
D 83

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die das Zustandekommen dieser Arbeit unterstützt haben.

Insbesondere möchte ich meinem Doktorvater Herrn Professor Günter Wozny danken, der mich stets in allen Situationen mit Ratschlägen und Hinweisen unterstützte, mir sein Vertrauen schenkte und meinen beruflichen Werdegang entscheidend prägte.

Für die Übernahme des Koreferates möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Andrzej Górak bedanken. Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Kraume für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanken.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Studien- und Diplomarbeiter: Oliver Litzmann, Joachim Kerber, Lukas Zobel, Manuel Brehmer, Konstantin Bittig, Andreas Drescher und Matthias Torquet, ohne die der Arbeitsumfang in dem gegebenen Zeitrahmen nicht zu realisieren gewesen wäre.

Mein spezieller Dank ist an die Werkstatt gerichtet, an Herrn Max Zeidler und Herrn Dietmar Plotka, welche mir bei dem Aufbau der Miniplant tatkräftig zur Seite standen. Ebenso möchte ich mich bei Herrn Trinkaus für die vielen Hinweise und Gespräche zur Realisierung der MSR- und Elektroinstallationen bedanken. Ferner möchte ich mich bei den Laboringenieuren Frau Skupin und Herrn Hoffmann bedanken für die Unterstützung bei sicherheitstechnischen Aspekten und bei den Analysen. Weiterhin möchte ich mich bei Frau Habisreitering und Herrn Weißmann für die Unterstützung bei den organisatorischen und administrativen Aufgaben und für die EDV-technische Unterstützung herzlich bedanken.

Weiterhin möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit mit dem Helmholtz-Zentrum Geesthacht bedanken, insbesondere bei Herrn Torsten Brinkmann für seine Unterstützung. Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Jens Repke möchte ich mich für die fachliche Unterstützung und Begleitung dieser Arbeit während seiner Zeit am Fachgebiet bedanken. Meinen Kollegen am Fachgebiet danke ich, die mir mit Hinweisen, Ratschlägen und Diskussion weitergeholfen haben.

Meiner Familie und meiner Frau möchte ich für die mentale Unterstützung auf meinem Weg zur Fertigstellung dieser Arbeit danken.

**Meinen Eltern Karl-Heinz und Angelika
sowie meinem Bruder Thomas**

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Symbolverzeichnis.....	VIII
Lateinische Symbole	VIII
Griechische Symbole.....	XII
Indizes, hochgestellt	XIII
Indizes, tiefgestellt.....	XIV
Dimensionslose Kennzahlen	XVI
1 Einleitung	1
1.1 Stand der Technik Ethylenproduktion.....	4
1.2 Alternative Ethylenherstellung: Oxidative Kopplung von Methan.....	7
1.2.1 Prozesssynthese – Problemformulierung	8
2 Kohlendioxid-Abtrennung.....	10
2.1 Basisprozess der Kohlendioxid-Abtrennung.....	10
2.1.1 Grundlagen Absorption	11
2.1.1.1 Physikalische Absorption	13
2.1.1.2 Chemische Absorption.....	14
2.1.1.3 Thermodynamische Grundlagen.....	16
2.1.1.4 Packungskolonne im Miniplant-Maßstab	17
2.1.1.4.1 Auslegung von Kolonnen für die Absorption.....	18
2.1.1.4.2 Stoffübergang	20
2.1.1.4.3 Einfluss der chemischen Reaktion.....	23
2.1.1.4.4 Fluidodynamik.....	23
2.2 Prozessalternativen.....	25
2.2.1 Tieftemperaturdestillation	27
2.2.2 Physikalische Absorption	28
2.2.3 Chemische Absorption	29
2.2.4 Molekularsieb und Gleichgewichtsadsorption	29
2.2.5 Membranverfahren	30

2.2.6	Weitere Prozessalternativen: Kondensation und katalytische Umwandlung.....	30
2.2.7	Alternative Prozessauswahl	31
2.3	Grundlagen Membranverfahren.....	31
2.3.1	Kenngrößen zur Beschreibung von Membranen	33
2.3.2	Beschreibung weiterer physikalischer Phänomene.....	34
2.3.2.1	Konzentrationspolarisation	34
2.3.2.2	Temperatureffekte: Joule-Thomson-Effekt.....	35
2.3.2.3	Druckverlust.....	36
3	Experimentelle Untersuchungen	37
3.1	Aufbau der experimentellen Versuchsanlage	39
3.1.1	Erweiterung um den Versuchsaufbau der Membran	42
3.1.2	Aufbau des Hybridprozesses.....	44
3.2	Messtechnik	45
3.2.1	Druckmessung.....	46
3.2.2	Temperaturmessung.....	46
3.2.3	Durchflussmessung/Massendurchflussmessung	48
3.2.4	Füllstandsmessung	49
3.2.5	Konzentrationsmessungen und Analysetechnik	49
3.2.5.1	Gaskonzentrationsmessung mittels Infrarotstrahlung	50
3.2.5.2	Analysemethode zur CO ₂ -Bestimmung der Flüssigkeit	51
3.3	Versuchsdurchführung.....	52
3.3.1	Fluidodynamische Untersuchungen.....	52
3.3.2	Absorptionsuntersuchungen.....	54
3.3.3	Membranuntersuchungen.....	55
3.3.4	Untersuchungen des Hybridprozesses	55
3.4	Auswertung und Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen	57
3.4.1	Fluidodynamik	57
3.4.2	Absorptionsprozess	62
3.4.3	Membranprozess	67
3.5	Fehlerbetrachtung – Messfehler und Data Reconciliation.....	68
3.5.1	Abschätzung der zufälligen Fehler	69
3.5.2	Data Reconciliation.....	73

4	Prozesssimulation	76
4.1	Modellierung des Absorptions-/Desorptionsprozesses in Aspen Plus® ..	76
4.1.1	Stoffübergangsmodell (rate-based)	78
4.1.2	Chemische Reaktionen – Monoethanolamin.....	80
4.2	Modellierung der Gaspermeation in Aspen Custom Modeler®	81
4.2.1	Aufbau und Struktur	82
4.3	Membranmaterialstudie.....	87
4.4	Modellvalidierung	87
4.4.1	Membranmodellvalidierung	96
5	Energetische Prozessverbesserung	99
5.1	Alternatives Absorbens: 37 Gew% MDEA und 3 Gew% Piperazin	99
5.2	Membran – Absorptionsprozess.....	101
5.3	Vergleich und Bewertung.....	103
6	Zusammenfassung und Ausblick	106
A	Anhang	111
7	Literatur	144

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

a	Packungsspezifische Oberfläche	[m ² /m ³]
a, b, c	Variable	[-]
A	Fläche	[m ²]
ACM	Aspen Custom Modeler [®]	[-]
B	Flüssigkeitsbelastung	[m ³ /m ² h]
c	Stoffmengenkonzentration	[mol/m ³]
c	Fehlerschranke, Kapitel 3.5	[Messwerteinheit]
C, Ce	Packungsspezifischer Parameter, Konstanten	[-]
CA	Celluloseacetat	[-]
d	Durchmesser	[m]
D	Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
DR	Data Reconciliation	[-]
E	Enhancement-Faktor	[-]
E	Fehler	[Messwerteinheit]
E _{sp}	Massenspezifische Energie	[kJ/kg]
E _{akt}	Aktivierungsenergie	[kJ/kmol]
E _{$\bar{x}P\%$}	Erwartungswert	[Messwerteinheit]
f	Fugazität	[bar]
$\bar{f}$	Mittlere Fugazität zwischen Permeat und Retentat	[bar]

$F(x), f(x)$	Funktionen, Funktionswerte	[-]
F	F-Faktor	[Pa ^{0.5}]
F_{SE}	Oberflächenerweiterungsfaktor	[-]
$g(x)$	Funktionen, Funktionswerte	[-]
g	Fallbeschleunigung	[m/s ²]
$\dot{G}$	Gas-/Dampfstrom	[mol/s]
h	Höhe	[m]
h_L	Flüssigkeits-Holdup	[m ³ /m ³]
h	Verteilungsdichtefunktion	[-]
H	Enthalpie	[J]
$H_{i,LM}$	Henry-Koeffizient der Komponente i im Lösungsmittel LM	[bar]
HETP	Höhe, äquivalent zu der eines theoretischen Bodens	[-]
HZG	Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Zentrum für Material- und Küstenforschung GmbH, Institut für Polymerforschung, Max-Planck-Straße 1, 21502 Geesthacht, Germany	[-]
HTU	Höhe einer Stoffübergangseinheit	[-]
$k^{m,n}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	[mol ⁿ⁻¹ (m ³) ⁿ⁻¹ s ⁻¹]
k	Anzahl der Segmente, Bilanzzellen	[-]
k^F	Stoffdurchgangskoeffizient	[mol / (m ² s)]
K	Packungsspezifische Konstante	[-]

Symbolverzeichnis

l	Länge, charakteristische Länge	[m]
$\dot{L}$	Flüssigkeitsstrom	[mol/s]
L	Permeanz	[kmol/(m ² h bar)] bzw. [kmol/(m ² s bar)]
m	Reaktionsordnung	[-]
m_0	Steigungsparameter	[1/bar]
m_T	Steigungsparameter	[1/K]
$\dot{M}$	Massenstrom	[kg/h]
MDEA	Methyldiethanolamin	[-]
MEA	Monoethanolamin	[-]
Mtoe	Million Tonnen Öläquivalent	[mtoe]
n	Reaktionsordnung, Kapitel 2.1.1.4.3	[-]
n	Zahl	[-]
n_c	Anzahl der Komponenten	[-]
n_{theor}	Zahl, Anzahl, Menge	[-]
N	Anzahl der Versuche, Messungen	[-]
$\dot{N}$	Stoffstrom	[mol/s]
$\dot{n}$	Spezifischer Stoffstrom	[mol/(s m ²)]
NTU	Anzahl der Stoffübergangseinheiten	[-]
OCM	Oxidative Kopplung von Methan	[-]
p	Druck	[bar] bzw. [Pa]

P	Permeabilität,	[kmol/(m h bar)] bzw. [kmol/(m ² s bar)]
P	Wahrscheinlichkeit, Kapitel 3.5	[%]
PAAG	Prognose, Auffinden der Ursache, Abschätzen der Auswirkung, Gegenmaßnahme	[-]
PEO	Polyethylenoxid	[-]
PFG	Phasengrenzfläche	[-]
PI	Polyimid	[-]
Pip	Piperazin	[-]
PLS	Prozessleitsystem	[-]
POMS	Polyoctylmethylsiloxan	[-]
Poy	Poynting-Korrektur	[-]
$\dot{Q}$	Wärmestrom	[W]
R	Widerstand	[Ω]
S	Kanallänge	[m]
S	Streuung, Kapitel 3.5	[Messwerteinheit]
SL	Löslichkeit	[kg/m ³] bzw. [mol/m ³]
T	Temperatur	[K] bzw. [°C]
TEA	Triethanolamin	[-]
U	Umfang	[m]
$\dot{V}$	Volumenstrom	[m ³]
w	Geschwindigkeit	[m/s]

Symbolverzeichnis

$\bar{w}$	Mittlere Geschwindigkeit	[m/s]
x	Molanteil flüssige Phase	[mol/mol]
x	Messwert, Kapitel 3.5	[Einheit der physikalischen Messgröße]
$\bar{x}$	Gemittelter Wert / Messwert	[Einheit der physikalischen Messgröße]
X	Molare Beladung der reinen Flüssigkeit	[mol/mol]
y	Molanteil Gas-, Dampfphase	[mol/mol]
Y	Molare Beladung des reinen Trägergases	[mol/mol]
z	Raumkoordinate, Laufrichtung, Länge	[m]

Griechische Symbole

α	Relative Flüchtigkeit / Selektivität, Kapitel 2.2.1	[-]
α	Wärmeübergangskoeffizient, Kapitel 4.2	[W/m ² K]
α	Temperaturausdehnungskoeffizient	[1/K]
β	Stoffübergangskoeffizient	[m/s]
γ	Aktivitätskoeffizient	[-]
δ	Relative Abweichung	[%]
$\bar{\delta}$	Mittlere relative Abweichung	[%]
δ_M	Membrandicke	[m]
δ_{GS}	Grenzschichtdicke	[m]
ε	Lückengrad	[-]

η	Dynamische Viskosität	[kg/m s]
θ	Winkel des Strömungskanal	[°]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W/mK]
λ	Lagrange-Operator, Kapitel 3.5	[-]
μ	Chemisches Potential	[-]
ν	Kinematische Viskosität	[m ² /s]
ξ	Widerstandsbeiwert	[-]
π	Mathematische Konstante, Kreiszahl	[-]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
σ	Oberflächenspannung	[N/m]
σ	Standardabweichung, Kapitel 3.5	[Messwerteinheit]
σ_{LN}	Lenard-Jones-Parameter	[Å]
φ	Fugazitätskoeffizient	[-]
χ	Joule-Thomson-Koeffizient	[K/Pa]
ω	Kontaktwinkel des Rinnsals	[°]

Indizes, hochgestellt

0	Bezugszustand, Permeanz für $p \rightarrow 0$
∞	In der Kernphase
F	Flüssigkeit
G	Gas

Symbolverzeichnis

L	Flüssig-Phase
m, n	Reaktionsordnung
M	Membran
P	Permeat
PGF	Phasengrenzfläche
R	Retentat
RM	Retentatseite der Membran
S	Sättigungszustand
V	Dampfphase

Indizes, tiefgestellt

0	Unberieselt (Messwert für unberieselte Packung), Kapitel 3.4.1
0	Bei Bezugstemperatur von 0 °C
∞	Permeanz für $T \rightarrow \infty$
1, 2	Numerische Zahlen für Konstanten
A,B	Chemische Komponenten
a	Anzeige
Akt	Aktivierungsenergie
B	Konstante (im Fluidodynamik-Modell Mačkowiak)
ber	Berechnet
E	Oberflächenerneuerung

Eff, eff	Effektiv
equ	Gleichgewicht
Exp	Experimentell
F	Flüssigkeit
Fl	Flutpunkt
geo	Geometrisch
ges	Gesamt
h	Hydraulisch
i, j	Bezeichnung der Komponenten im System
K	Kolonne
k	Element-/Zellennummer
LM	Lösungsmittel
o	Oben
OPC	Kommunikationsprotokoll
PFG	Phasengrenzfläche
p	Partikel (Partikeldurchmesser im Kanalmodell)
P	Unberieselt
PM	Konstante (im Fluidodynamik-Modell Mačkowiak)
quer	Querschnitt
S	Staupunkt
T	Trägerstrom

T	Tropfen (in Fluidodynamik-Gleichungen)
theor	Theoretisch
u	Unten
ü	Übergehend

Dimensionslose Kennzahlen

Fr	Froude-Zahl	$\frac{w^2}{g \cdot d}$
Ha	Hatta-Zahl	
Nu	Nusselt-Zahl	$\frac{\alpha \cdot L}{\lambda}$
Re	Reynolds-Zahl	$\frac{w \cdot L \cdot \rho}{\eta}$
Sh	Sherwood-Zahl	$\frac{\beta \cdot L}{D_{AB}}$
Sc	Schmidt-Zahl	$\frac{\eta}{\rho \cdot D_{AB}}$
We	Weber-Zahl	$\frac{w^2 \cdot d \cdot \rho}{\sigma}$

1 Einleitung

Im Jahr 2011 umfasste die Weltbevölkerung ca. 7 Milliarden Menschen mit einem steigenden Wachstum von 1,1% über 5 Jahre (United Nation Population Fund 2011). Mit 4 Milliarden Menschen leben mehr als die Hälfte davon in der Region Asien und Pazifik (United Nation Population Fund 2011). Diese Region verzeichnete in den letzten Jahren ein rasantes Wirtschaftswachstum von über 7%, gemessen am Bruttoinlandsprodukt (International Monetary Fund 2011). Mit der zunehmenden Wirtschaftsentwicklung in der bevölkerungsreichsten Region wächst auch der Wohlstand gemessen am Bruttoinlandsprodukt pro Kopf und der Lebensstandard der Menschen steigt (United Nations Development Programme 2011). Einhergehend mit dieser Entwicklung nimmt der Verbrauch an Primärenergie stetig zu, siehe Abbildung 1-1, ebenso wie der weltweite Verbrauch an Erdöl, das den größten Anteil an verbrauchten Primärenergieträgern ausmacht.

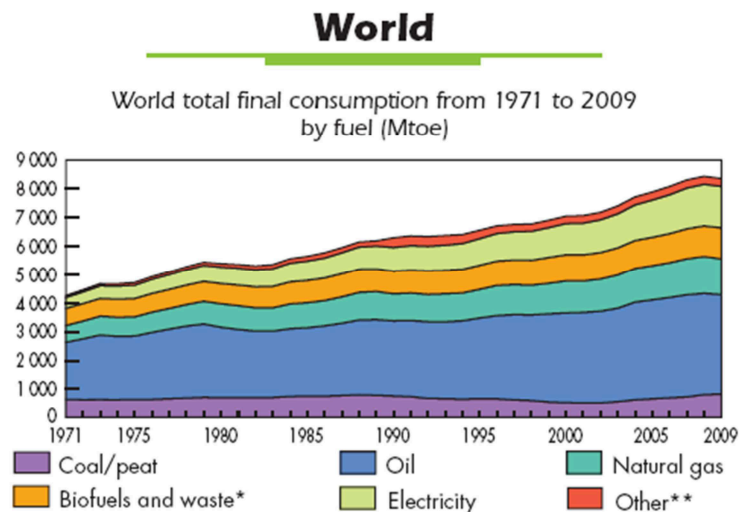


Abbildung 1-1: Entwicklung des weltweiten Primärenergieverbrauchs (International Energy Agency 2011)

Wie aus Abbildung 1-2 hervorgeht, konkurriert die Verwendung des Öls für nicht-elektrische Anwendungen, worunter auch die Verwendung als Grundstoff in der chemischen Industrie fällt, mit der Anwendung im Transportbereich für die Fortbewegung. Mit anhaltendem Wachstum, stetiger Entwicklung und zunehmendem Wohlstand der Weltbevölkerung gehen auch eine Verknappung von Ressourcen sowie eine Konkurrenz für deren Nutzung einher. Daher findet auch der nachhal-

tige Umgang mit den Ressourcen sowie die Suche nach alternativen Rohstoffen immer mehr Beachtung in der chemischen Industrie, um die steigende Nachfrage nach chemischen Erzeugnissen abdecken zu können. Dies treibt auch hier den Rohstoffwandel voran (Lunsford 2000; Behr et al. 2010; Mäurer et al. 2011).

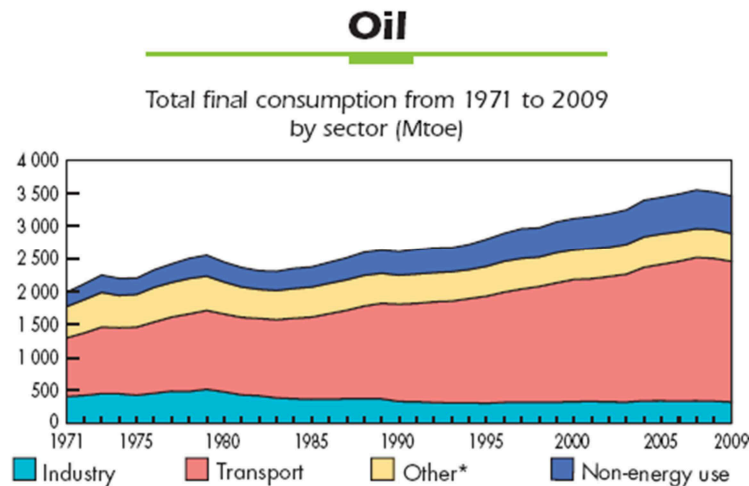


Abbildung 1-2: Entwicklung des weltweiten Ölverbrauchs, aufgeteilt nach Bereichen (International Energy Agency 2011)

In Deutschland lag 2008 der Anteil von Rohöl, der als Rohstoff in der chemischen Industrie genutzt wurde, bei 72% mit einem Gesamtrohstoffverbrauch von 21,2 Mio. t (Mäurer et al. 2011). Als weitere Rohstoffe kamen in Deutschland 2008 zu 14% Erdgas, 13% nachwachsende Rohstoffe und mit 1% Kohle zum Einsatz (Mäurer et al. 2011), wobei das Olefin-Ethylen als petrochemisches Primärprodukt mit einem Verbrauch von 5,31 Mio. t in 2008 einen Anteil von 33% am Erdölverbrauch in der chemischen Industrie aufwies, mit steigender Tendenz auf 5,47 Mio. t in 2010 (Mäurer et al. 2011; Verband der Chemischen Industrie VCI e.V. 2011). Der Verbrauch an Ethylen wurde in 2008 in Deutschland fast ausschließlich durch inländische Produktionskapazitäten abgedeckt (Verband der Chemischen Industrie VCI e.V. 2010). Innerhalb der Europäischen Union, die ca. 1/3 des weltweit produzierten Ethylens in 2008 herstellte, war Deutschland mit einem Produktionsanteil von 22% der größte Einzelproduzent, siehe Abbildung 1-3 (Seddon 2010). Mit über 70% wurde in Westeuropa das Erdölderivat Naphta zur Ethylenherstellung durch das Steam-Cracking-Verfahren verwendet. Neben dem Steam-Cracking von Naphta zur Ethylen-Gewinnung, welches überwiegend in Westeuropa und Japan angewendet wird, kommt das Ethan-Cracking-Verfahren überwiegend in den USA in der Grundstoffherstellung der chemischen Industrie

zur Anwendung (Behr et al. 2010). Dieses Ethan wird aus Erdgas gewonnen. Das in Deutschland im Jahr 2008 weiterverarbeitete Ethylen wurde zu ca. 55% zur Polyethylen-Herstellung verwendet, zu ca. 15% zur Dichlorethan- und Vinylchlorid-Herstellung, zu weiteren 15% zur Ethylenoxid-Herstellung sowie zu ca. 15% zur Herstellung von Acetaldehyd, Ethylalkohol, Ethylbenzol und anderen Produkten (Verband der Chemischen Industrie VCI e.V. 2010). Die Verteilung der Folgeprodukte des Ethylens in Westeuropa ist ähnlich der Verteilung in Deutschland (Behr et al. 2010; Verband der Chemischen Industrie VCI e.V. 2010); hierbei ist der europäische Preis für eine Tonne Ethylen eng an den Ölpreis gekoppelt, der in 2008 bei 737 €/Tonne Ethylen lag. Somit wird Ethylen als wichtiger Grundstoff der chemischen Industrie angesehen, dessen Herstellung überwiegend auf Crackverfahren von Naphta oder auf von Erdgas abgetrenntem Ethan basiert.

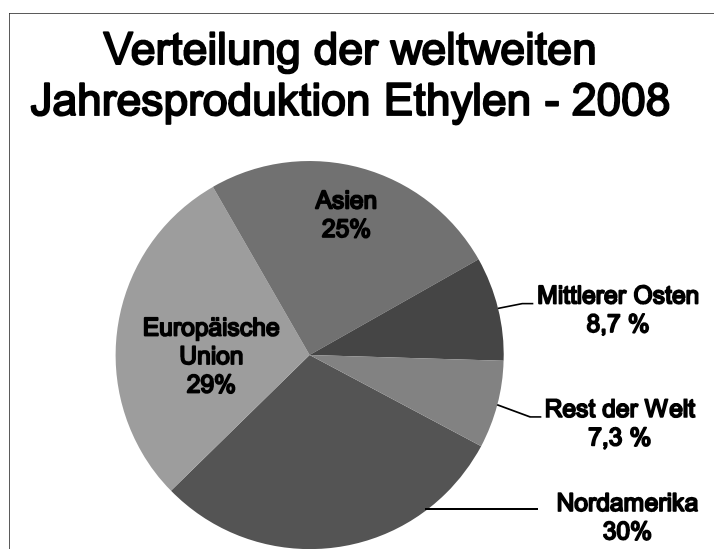


Abbildung 1-3: Regionale Verteilung der Ethylenproduktion von 120 Mio. t in 2008 (Seddon 2010)

Die Abbildung 1-3 stellt die weltweite Verteilung der Ethylenproduktion des Jahres 2008 dar, wobei die Kapazitäten in 2008 in der Region Asien um 6,5% zugenommen haben. Die Kapazitäten in dieser Region sind innerhalb der letzten 10 Jahre um mehr als 50% gestiegen und es wird zu über 75% Naphta verwendet (Seddon 2010). Aufgrund steigender Ethylennachfrage und dem ständigen Ausbau der Produktionskapazitäten sowie der gleichzeitigen Verknappung des Rohstoffs Öl werden weltweit alternative Synthesewege zum Ethylen erforscht (Mleczo 1996; Lunsford 2000; Li 2001; Malekzadeh et al. 2002; Behr et al. 2010).

1.1 Stand der Technik Ethylenproduktion

Das verbreitetste Verfahren zur Ethylenherstellung ist mit einem weltweiten Anteil von über 50% die thermische Pyrolyse von Naphta, die auch als Steam-Cracking-Verfahren bekannt ist (Zimmermann et al. 2009). Das Steam-Cracking-Verfahren findet in einem Temperaturbereich von 800 – 900 °C statt, da erst bei Temperaturen oberhalb von 750 °C die freie Bildungsenthalpie pro Mol Kohlenstoff des Ethans größer wird als die des Ethylens und somit die Ethylen-Bildung thermodynamisch begünstigt wird (Bearns et al. 2006). In Abbildung 1-4 ist ein vereinfachtes Blockfließbild mit den wichtigsten Prozessschritten des Steam-Cracking-Verfahrens dargestellt, welche nachfolgend kurz erläutert werden.

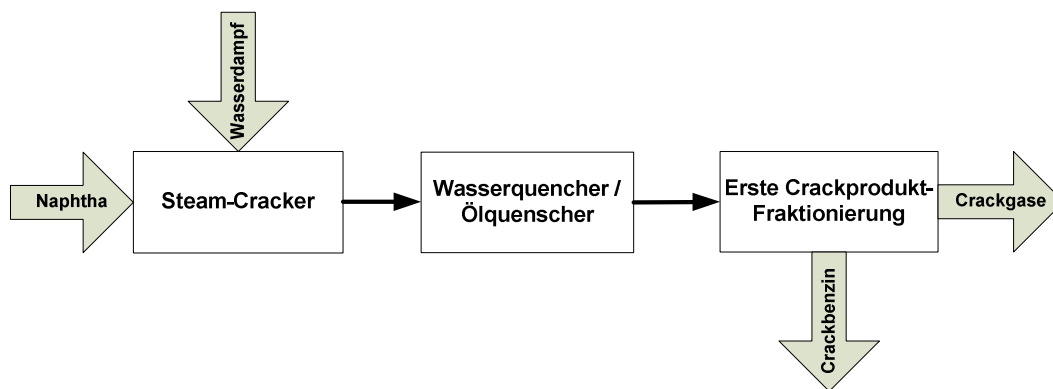


Abbildung 1-4: Vereinfachtes Blockfließbild des Steam-Cracking-Verfahrens (Bearns et al. 2006)

Das Naphta wird im Steam-Cracker vorgewärmt und mit überhitztem Wasserdampf in Kontakt gebracht. Die Verweilzeit im Steam-Cracker liegt zwischen 0,2 und 0,5 s und ist abhängig von der jeweiligen Temperatur im Steam-Cracker, wobei der Ethylenanteil mit steigender Temperatur zunimmt und die Verweilzeit dementsprechend reduziert werden muss (Bearns et al. 2006). Im Anschluss werden die Spaltgase sofort auf unter 400 °C gekühlt, um Folgereaktionen der ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen zu verhindern. Dies geschieht durch Wasserkühlung, auch Wasserquenchen genannt, wobei große Mengen an Hochdruckdampf erzeugt werden. Nachfolgend wird durch direktes Einspritzen von Quenchöl das Spaltgas weiter auf 200 °C abgekühlt. In dieser Stufe werden Teer und andere Ölkomponenten aus den Spaltgasen abgetrennt und es folgt eine erste Fraktionierung in der nächsten Stufe, in der die Crackgase oder Spaltgase vom Crackbenzin getrennt werden. Die Spaltgase werden nachfolgend im Aufbereitungsteil, dem sogenannten kalten Teil des Steam-Cracking-Verfahrens, weiter

aufgetrennt. Die Abbildung 1-5 zeigt ein vereinfachtes Blockfließbild der Spaltgasaufbereitung. Demnach werden die Gase zuerst auf einen Druck von 32–38 bar komprimiert (Bearns et al. 2006; Zimmermann et al. 2009), um so eine Siedepunkterhöhung der Kohlenwasserstoffe zu erreichen und somit die Betriebstemperaturen der nachfolgenden Produkttrennung, der Tieftemperaturdestillation, zu erhöhen. Zwischen der Kompression und der Tieftemperaturkühlung der Crackgase auf unter -100°C werden die Sauergase Schwefelwasserstoff (H_2S) und Kohlendioxid (CO_2) entfernt. Dies ist zum einen aufgrund der Korrosivität des Schwefelwasserstoffs erforderlich, zum anderen um das Ausfrieren des Kohlendioxids in der nachgeschalteten Tieftemperaturtrennung zu verhindern. Der Anteil der Sauergase darf für die weitere Aufbereitung 0,2 ppm nicht überschreiten.

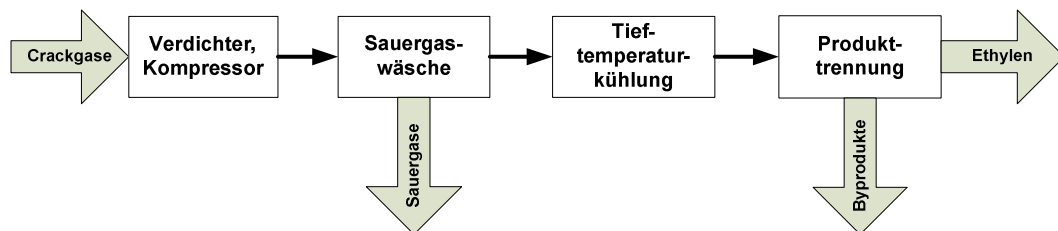


Abbildung 1-5: Vereinfachtes Blockfließbild der Spaltgasaufbereitung (Bearns et al. 2006)

Im Ethylenherstellungsverfahren nach dem Stand der Technik wird die Sauergaswäsche vor der weiteren Prozessgasauftrennung angesiedelt und basiert auf einer regenerativen Alkanolaminwäsche, beispielsweise mit dem Standardabsorbens Monoethanolamin sowie einer nachgeschalteten Feinwäsche, beispielsweise mittels Natronlauge, um die Anforderungen an die Reinheit zu erzielen (Zimmermann et al. 2009). In der regenerativen Alkanolaminwäsche wird der Kohlendioxidanteil auf unter 3 ppm und in der anschließenden Feinwäsche auf einen Anteil von unter 0,2 ppm reduziert (Bearns et al. 2006; Zimmermann et al. 2009). Im weiteren Verlauf der Spaltgasaufbereitung wird das Gas vorgekühlt und getrocknet, um im Anschluss die leichten Kohlenwasserstoffverbindungen C_2 -sowie den Wasserstoff abtrennen zu können, wie in Abbildung 1-6 dargestellt (Bearns et al. 2006). Im Anschluss wird das Spaltgas gekühlt und getrocknet. Das vorhandene Ethin, auch unter dem alten Namen Acetylen bekannt, wird mit Wasserstoff hydriert, um dadurch nochmals den Anteil an Ethan und Ethylen zu erhöhen. Anschließend wird das Gasgemisch weiter abgekühlt und verflüssigt, um in einer ersten Stufe Methan (als C_1 -Komponente) und Wasserstoff abzutrennen. In der nachfolgenden Trennstufe werden das Ethan und das Ethylen ebenfalls mittels Tieftemperaturdestillation voneinander getrennt.

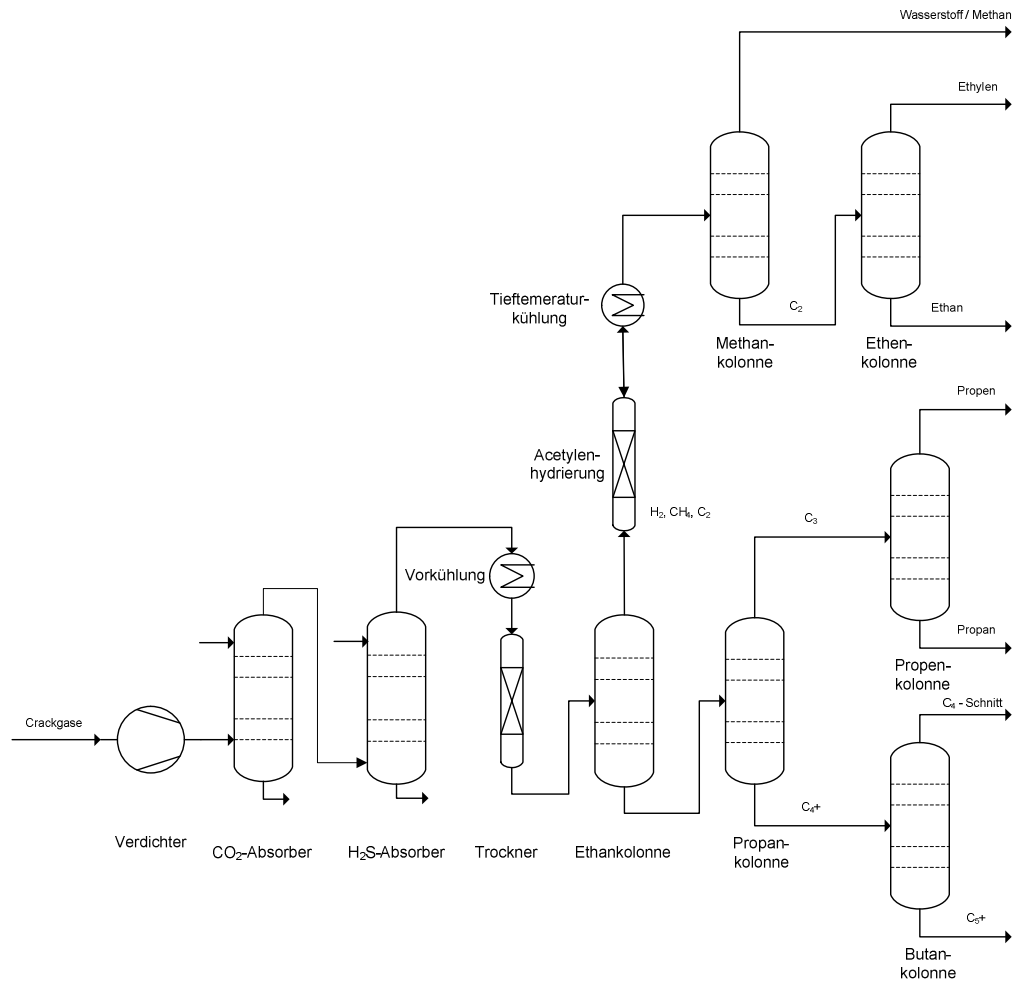


Abbildung 1-6: Prozessfließbild des Gasaufbereitungsteils bzw. des kalten Teils des Steam-Cracking-Verfahrens (Bearns et al. 2006)

Wie in Abschnitt 1 ausgeführt ist, wird auch in der chemischen Industrie aktiv am Einsatz alternativer Rohstoffe geforscht, um die zukünftige Versorgung und die steigende Nachfrage an chemischen Erzeugnissen abzudecken, die zurzeit noch auf Erdölbasis hergestellt werden. So wurden in den letzten Jahren verschiedene alternative Ethylenherstellungsverfahren auf unterschiedlichen Ebenen untersucht (Zimmermann et al. 2009). Verschiedene alternative Prozesskonzepte wurden vorgeschlagen, die auch unterschiedliche Rohstoffe einsetzen. Vorgeschlagen wurden die Dehydratisierung von Ethanol oder Bioethanol, die Herstellung aus Synthesegas im Rahmen der Fischer-Tropsch-Synthese oder aber die direkte Kopplung von Methan zu Ethylen (Zimmermann et al. 2009). Die direkte Umsetzung von Methan zu Ethylen lässt kaum Wandlungsverluste erwarten, was nachfolgend erläutert wird.

1.2 Alternative Ethylenherstellung: Oxidative Kopplung von Methan

Die Oxidative Kopplung von Methan (OCM) stellt eine heterogen katalysierte Gasphasenreaktion von Methan zu Ethylen dar. Zum einen hat dieses Verfahren den Vorteil der direkten Umwandlung des Methans, als Hauptbestandteil des Erdgases, in das Wertprodukt Ethylen. Zum anderen können mit diesem Verfahren sogenannte Remotegase nutzbar gemacht werden, wobei es sich um bei der Erdölförderung anfallendes Erdgas handelt, welches mangels wirtschaftlicher Nutzung abgefackelt und somit nicht weiter verwertet wird. Die katalytische Umsetzung von Methan zu Ethylen ist seit Mitte der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts bekannt (Keller et al. 1982; Lunsford 1988) und erfuhr bis Mitte der 90er Jahre enormes Interesse, das sich in der stetig zunehmenden Anzahl an Publikationen ausdrückte (Mäurer et al. 2011). Die Euphorie legte sich jedoch bis zur Jahrtausendwende aufgrund der geringen Ethylenausbeute von unter 30%. Die Anzahl an Publikationen sank wieder und es stellte sich eine annähernd konstante Anzahl an Veröffentlichungen ein. Es kristallisierte sich heraus, dass die Gestaltung eines wirtschaftlichen OCM-Prozesses hierbei eine der größten Herausforderungen für die industrielle Umsetzung des OCM-Prozesses ist (Matherne et al. 1992). Hierfür wird im Rahmen des 2007 gegründeten Clusters of Excellence, Unifying Concepts in Catalysis (UniCat), ein neuartiger Ansatz der gleichzeitigen Prozessentwicklung auf verschiedenen Ebenen angewandt sowohl auf Mikro- wie auch auf Makroebene (Stünkel et al. 2012a). So wurde zu Projektbeginn ein Gesamtprozesskonzept für die OCM entwickelt, welches in Abbildung 1-7 dargestellt ist. Der hier dargestellte OCM-Prozess ist in Anlehnung an den Stand der Technik der Ethylenherstellung entwickelt worden und stellt die Grundlage der Prozessentwicklung in UniCat dar. In einem ersten Schritt werden die einzelnen Blöcke mit Basis-Prozessen ausgelegt, um eine Referenz zu schaffen. Anschließend werden diese verbessert und abschließend wird der Gesamtprozess optimiert. Die einzelnen Stufen werden wie folgt untersucht: Für den OCM-Reaktor wurde zu Beginn ein Wirbelschichtreaktor untersucht, gefolgt von einem Membranreaktor,

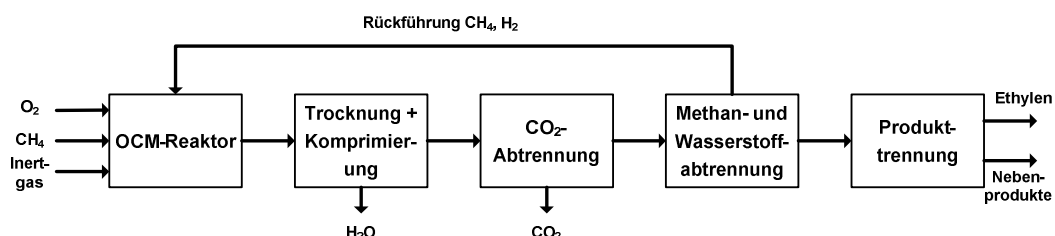


Abbildung 1-7: Blockflussbild des OCM-Prozesses mit klassischer Gasaufbereitung

die schließlich zu einem hybriden Reaktor, einem Membran-Wirbelschichtreaktor, zusammengeführt wurden (Godini et al. 2009; Jašo et al. 2011a). Für die Abtrennung des bei der Reaktion entstehenden Kohlendioxids in der Sauergaswäsche wurde eine Absorption mit überlagerter chemischer Reaktion als Basisprozess eingesetzt (Stünkel et al. 2011a) und durch Verwendung einer vorgeschalteten Membrantrennstufe bezüglich Energieeinsatz sowie Investitionskosten deutlich verbessert (Stünkel et al. 2012b). Die nachgeschalteten Kohlenwasserstofftrennstufen sind nach dem Stand der Technik als Tieftemperaturdestillation ausgelegt und verbessert worden (Salerno et al. 2011). Eine Gesamtprozesssynthese des oben dargestellten Prozesses wurde durchgeführt und zeigt verschiedene Ansatzpunkte zur konzeptionellen Verbesserung auf (Salerno et al. 2011). Im nachfolgenden Kapitel werden die Prozesssynthese des OCM-Prozesses nach Abbildung 1-7 und somit die Rahmenbedingungen dieser Arbeit beschrieben.

1.2.1 Prozesssynthese – Problemformulierung

Die Prozessentwicklung steht in diesem Projekt vor der Herausforderung, einen flexiblen Prozess im Miniplant-Maßstab auszuarbeiten, der flexibel auf sich ändernde Prozessanforderungen reagieren kann. So wird im Rahmen des UniCat-Projektes parallel auf unterschiedlichen Ebenen die OCM untersucht. Neben den reaktions- und prozesstechnischen Untersuchungen wird auch an neuen Katalysatoren sowie deren Herstellungsverfahren gearbeitet, um die vielversprechendsten Katalysatoren in der OCM-Miniplant zu verwenden (Stünkel et al. 2012a). So wurde beispielsweise im Rahmen einer statistischen Untersuchung von mehr als 1000 Volltextreferenzen der vergangenen drei Jahrzehnte der Zusammenhang der Katalysatorzusammensetzung und der Leistungen bezüglich des Methanumsatzes, der C₂-Selektivität sowie der Ethylenausbeute dargestellt (Zavyalova et al. 2011). Es zeigte sich anhand von binären und ternären Wechselwirkungen zwischen den Elementen, dass Mg- und La-Oxid-Katalysatoren die höchste Leistung in Bezug auf C₂-Ausbeute und Selektivität aufweisen (Zavyalova et al. 2011). In weiteren Arbeiten wurde festgestellt, dass der Herstellungsprozess einen starken Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Katalysators in der OCM hat und dieser insbesondere für dessen großtechnische Massenproduktion entscheidend ist (Simon et al. 2011). So wurde ein homogenes Beschichtungsverfahren von amorphem Siliziumdioxid mit Mn₂O₃ und Na₂WO₄ in einem Wirbelschichtreaktor entwickelt (Simon et al. 2011). Mit diesem Verfahren wurde ein Na-W-Mn/SiO₂-Katalysator hergestellt, indem ein Granulat aus amorphem SiO₂ homogen durch eine eingespritzte Lösung mit Mn₂O₃ und Na₂WO₄ beschichtet wurde und als ein Katalysa-

tor mit 2 Gew% Mn-Ionen und 5 Gew% Na₂WO₄ hergestellt (Simon et al. 2011). Dieser Katalysator wies, im Rahmen der Stabilitätstests, in einem Festbett-Rohrreaktor im Labormaßstab über einen Zeitraum von 24 Stunden eine konstante Leistung mit akzeptablem Methanumsatz und hoher C₂-Selektivität auf. Die Katalysatorleistung wurde im Anschluss in einem Wirbelschichtreaktor im Miniplant-Maßstab untersucht, ebenso die Übertragbarkeit der Ergebnisse vom Labormaßstab in den Miniplant-Maßstab (Jašo et al. 2011b). Wirbelschichtreaktoren werden gerade wegen ihres stabilen Betriebes und der konstanten Leistung im Zusammenhang mit der OCM als Stand-der-Technik-Reaktoren untersucht und weisen den Vorteil der stabilen und sicheren Betreibbarkeit bei Temperaturen um 800 °C auf. Aufgrund der starken exothermen OCM-Reaktion ermöglicht ein Wirbelschichtreaktor einen nahezu isothermen Reaktorbetrieb und war daher der zuerst untersuchte Reaktortyp (Jašo et al. 2010). Es konnte in der experimentellen Studie ein Methanumsatz von bis zu 45% erreicht werden, mit einer C₂-Selektivität von bis zu 84%. Bei einem Methan-zu-Sauerstoff-Verhältnis von 10:1 konnte eine Ethylenausbeute von 19,6% erreicht werden (Jašo et al. 2010). Aufgrund der hohen Temperaturen der OCM von bis zu 800 °C und der Anwesenheit des Oxidationsmittels Sauerstoff kommt es neben der bevorzugten Reaktion nach Gleichung (1.1) zu unerwünschten Nebenreaktionen wie der vollständigen Verbrennung von Methan zu Kohlendioxid nach Gleichung (1.2). Nach experimentellen Voruntersuchungen wurde für die Prozesssynthese von einem resultierenden CO₂-Gehalt von 25 Vol% im OCM-Reaktionsproduktgas ausgegangen, wobei die Studien im Wirbelschichtreaktor diese Annahme untermauerten. Es wurden CO₂-Konzentrationen von 15-25 Vol% ermittelt (Jašo et al. 2010). Daraufhin wurden die Prozessbedingungen und Trennleistung der nachfolgenden CO₂-Abtrennung aus Abbildung 1-7 in Tabelle 1-1 festgelegt.

Tabelle 1-1: Prozessbedingungen für die CO₂-Abtrennung des OCM-Prozesses

Rohgastemperatur	Rohgasdruck	CO ₂	C ₂ H ₄	CO ₂ -Abtrennung
40 °C	32 bar	25 Vol%	18 Vol%	90%



2 Kohlendioxid-Abtrennung

Die Kohlendioxid-Abtrennung als Teil des OCM-Prozesses wird in der vorliegenden Arbeit untersucht und die Entwicklung, Implementierung sowie die experimentelle Untersuchung eines alternativen Abtrennkzeptes mit dem Basisverfahren verglichen und bezüglich des Energieeinsatzes bewertet. Für die Abtrennung von Kohlendioxid sind verschiedene Verfahren bekannt, die sich als Stand-der-Technik-Verfahren in Abhängigkeit der Prozessbedingungen und der technischen Möglichkeiten durchgesetzt haben. Das CO_2 -Abtrennungsverfahren hinsichtlich des Standes der Technik im Bereich der Ethylenherstellung ist die Absorption mit einem chemischen Absorbens, um hohe Produktreinheiten sowie geringe Produktverluste zu erzielen (Zimmermann et al. 2009). Das Absorptionsverfahren mit dem Absorbens Monoethanolamin wurde daher als Referenzverfahren für die Prozessverbesserung gewählt und wird nachfolgend beschrieben. Weiterhin wurden sowohl alternative Trennverfahren als auch alternative Absorbenzen untersucht und mit dem Referenzsystem des Basisprozesses bezüglich des Energieeintrages für die Kohlendioxidabtrennung verglichen und beurteilt.

2.1 Basisprozess der Kohlendioxid-Abtrennung

Eine chemische Absorption mittels Monoethanolamin wurde als Basisprozess für die Abtrennung von CO_2 aus dem Reaktionsproduktstrom des OCM-Reaktors in Anlehnung an die Gasaufbereitung der industriellen Ethylenherstellung realisiert (Bearns et al. 2006; Zimmermann et al. 2009). Die Verwendung der chemischen Absorption mittels Alkanolaminen bietet zum einen den Vorteil der hohen Selektivität gegenüber dem Wertprodukt, zum anderen können hohe Reinheiten in dem Produkt erreicht werden. Der große Nachteil bei der Verwendung eines chemischen Absorbens besteht in dem hohen Energiebedarf, der für die Regeneration des Absorbens aufgewendet werden muss. Neben diesem Standardverfahren werden im Rahmen dieser Arbeit alternative Prozesse sowie alternative chemische Absorbenzen vorgestellt. So ist die Abtrennung von einzelnen Komponenten aus Gasströmen mittels alternativer Trennverfahren wie dem Adsorptionsverfahren, der chemischen Umwandlung, der Kondensation oder dem Gaspermeationsverfahren möglich (Barnicki et al. 1992; Kohl et al. 1997). Die Verwendung dieser Verfahren ist von den unterschiedlichen Prozessanforderungen und -bedingungen abhängig und wird in dieser Arbeit im Abschnitt 2.2 diskutiert.

2.1.1 Grundlagen Absorption

Die Absorption bezeichnet das physikalische Phänomen der Aufnahme und des Lösens von Gasen oder Dämpfen in einer Flüssigkeit (Sattler 2001; Mersmann et al. 2005). Sie kann als kontinuierlicher Prozess zur Zerlegung von Gas- und Dampfströmen eingesetzt werden. Bei einem solchen Absorptionsprozess nennt man die unbeladene, aufnehmende Flüssigkeit Absorbens, die abzutrennende Gaskomponente wird im ungebundenen Zustand als Absorptiv bezeichnet (Sattler 2001). Nachdem beide Phasen in Kontakt miteinander waren und die auszutauschende Komponente von der Gas- in die Flüssigphase übergegangen ist, wird die gebundene Gaskomponente als Absorbt und die mit dem Absorbt beladene Flüssigkeit als Absorbat bezeichnet (Sattler 2001). Es wird zwischen physikalischer Absorption und chemischer Absorption unterschieden. Als physikalische Absorption wird die rein physikalische Bindung des Absorptivs im Absorbens bezeichnet und kann beispielsweise auf Van-der-Waals-Kräfte zurückgeführt werden (Wozny 2001). Findet zusätzlich zur physikalischen Bindung eine chemische Reaktion zwischen dem Absorptiv und dem Absorbens statt, spricht man von einer chemischen Absorption. Diese chemische Reaktion kann reversibler oder irreversibler Natur sein. Der Umkehrprozess zur Absorption, welcher die Freisetzung des gelösten Gases umfasst, wird als Desorption bezeichnet. Hierfür gibt es in der Technik verschiedene Möglichkeiten der Realisierung, die auch abhängig von der vorliegenden Art der Absorption sind. Zum einen kann durch Druckverringern, sogenanntes Flashen, das gelöste Gas freigesetzt werden. Dieses ist auf unterschiedliche Gaslöslichkeiten bei verschiedenen Drücken zurückzuführen. Zum anderen kann das Absorbt durch Temperaturänderung wieder aus dem Absorbat gelöst werden. Als weitere technische Maßnahme, um das Absorbt wieder herauszulösen, ist das sogenannte Strippen des Absorbats mittels Dampf oder mittels eines Inertgases wie Stickstoff oder Luft zu nennen. Um diese physikalischen Phänomene technisch umzusetzen, gibt es unterschiedliche apparative Konzepte. Hierfür hat sich die sogenannte Absorptionskolonne als Stand-der-Technik-Apparat für das Inkontaktbringen von großen Gasströmen mit dem Absorbens in der prozesstechnischen Gasreinigung etabliert. Diese verfügen über unterschiedliche Einbauten zur Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen Gas- und Flüssigphase (Kohl et al. 1997). Daneben bestehen auch andere apparative Bauformen zur Umsetzung der Absorption, wie beispielsweise die Blasensäule oder ein Sprühlturm. Jedoch ist bei allen verschiedenen Verfahren das Grundprinzip gleich und wird hier anhand eines Standardabsorptionsprozesses mit Absorbensregeneration nach Abbildung 2-1 beschrieben.

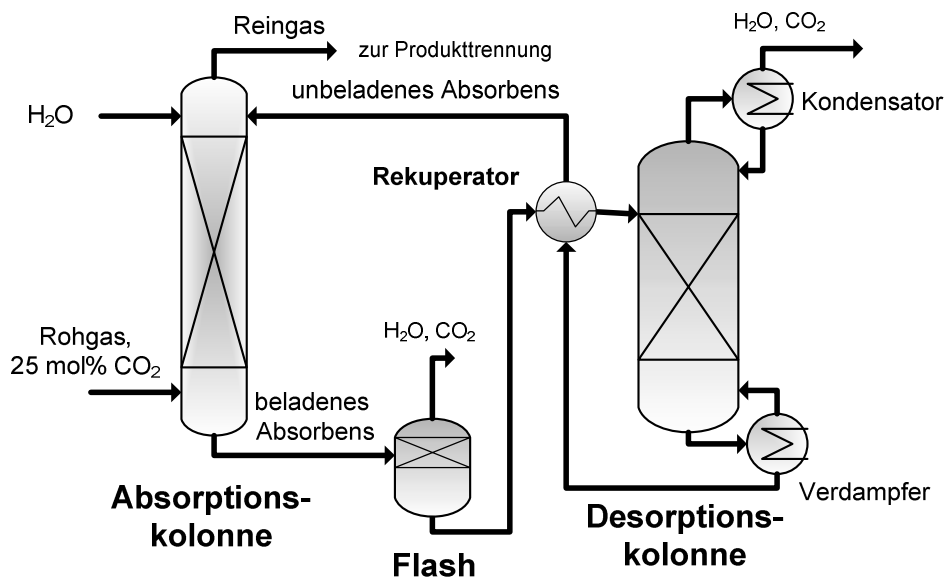


Abbildung 2-1: Prozessfließbild eines Absorptions-/Desorptionsprozesses

Die Abbildung 2-1 zeigt das Prozessfließbild eines Standardabsorptionsprozesses mit integrierter Absorbensregeneration durch Drosseln und Rektifizieren mit Absorbenskreislaufführung (Kohl et al. 1997; Sattler 2001; Mersmann et al. 2005). Die eigentliche Abtrennung des Kohlendioxids aus dem Reaktionsgemisch findet in der Absorptionskolonne statt. Hierbei wird das mit Kohlendioxid beladene Rohgas am Sumpf der Kolonne zugegeben, das aufgrund des Druckverlustes über der Kolonne zum Kopf derselben strömt. Am Kopf der Absorptionskolonne wird das unbeladene Absorbens aufgegeben, welches aufgrund der Schwerkraft zum unteren Teil der Kolonne herabrieselt und am Kolonnensumpf abgeführt wird. Die beiden Phasen, Gas und Flüssigkeit, fließen im Gegenstrom aneinander vorbei, wobei es zum Stoffaustausch an der Kontaktfläche der beiden Phasen, der sogenannten Phasengrenze, kommt. Das Kohlendioxid wird absorbiert und die Flüssigkeit belädt sich mit dem Kohlendioxid. Für den Basisfall des OCM-Prozesses wurde das Absorbens Monoethanolamin als Waschmittel gewählt. Bei diesem Absorbens wird der physikalischen Absorption eine chemische Reaktion des Kohlendioxids mit dem Amin überlagert, welche den Stoffübergang von der Gas- in die Flüssigphase verbessert. Das gereinigte Gas tritt am oberen Ende der Kolonne, dem Kopf, aus und wird der nächsten Trennstufe zugeführt. Die Absorption wird bei hohem Druck und niedrigen Temperaturen begünstigt (Mersmann et al. 2005). Das beladene Absorbat wird im Flash gedrosselt und durch die Druckentspannung wird physikalisch gebundenes CO₂ aufgrund der Druckabhängigkeit der Gaslöslichkeit freigesetzt. Anschließend wird das Absorbat mittels Abwärme im

Wärmetauscher, dem Rekuperator, vorgewärmt und in eine Desorptionskolonne gefördert, die als Rektifikationskolonne bei hohen Temperaturen und bei niedrigem Druck betrieben wird. Hier findet die Regeneration des Absorbats durch die Desorption statt, zum einen durch das Auskochen des Absorbats (Sattler 2001), zum anderen durch die Rektifikation des auf die strukturierten Packungen herablaufenden Absorbats durch das aufsteigende Dampfgemisch. Liegt eine chemische Absorption mit einer reversiblen chemischen Reaktion vor, so wird in der Desorption die notwendige Reaktionsenthalpie in Form von Wärme zugeführt. Im Falle der physikalischen Absorption wird die Gaslöslichkeit durch niedrigen Druck und hohe Temperatur abgesenkt und das Absorptiv ausgetrieben. Am unteren Ende dieser Kolonne, dem Sumpf, wird das regenerierte Absorbens abgezogen, durch den Rekuperator gekühlt und schließlich wieder dem Absorptionsprozess zugeführt. Der Absorbenskreislauf ist damit geschlossen. Das in der Desorptionskolonne aufsteigende Dampfgemisch wird am oberen Ende, dem Kolonnenkopf, durch den Kondensator auf Umgebungstemperatur abgekühlt, wobei das schwer kondensierbare Absorptiv in hoher Reinheit von bis zu 99 Vol% vorliegt und die auskondensierte Flüssigkeit, das Absorbens-Wasser-Gemisch, wird wieder zurückgeführt. Weitere Prozessvarianten zur Absorption und Desorption mit Monoethanolamin werden von (Schach 2012) beschrieben und detailliert mittels Prozesssimulation analysiert. Weiterhin wurde von (Schach 2012) die Literatur zur CO₂-Abtrennung aus Rauchgasen gut zusammengestellt, weshalb hier auf eine Wiederholung verzichtet wurde.

2.1.1.1 Physikalische Absorption

Physikalisch wirkende Absorbenzien werden besonders bevorzugt bei hohen Partialdrücken verwendet. Die Gaslöslichkeit der einzelnen Komponenten hängt von den auftretenden physikalischen Kräften zwischen dem Gas und der Flüssigkeit ab und ist einzig durch den Druck und die Temperatur beeinflussbar. Aufgrund der unterschiedlichen Intensität dieser physikalischen Kräfte für unterschiedliche Gase kommt es zur Auftrennung des Gasgemisches. Für die CO₂-Abtrennung werden physikalisch wirkende Absorbenzien eingesetzt, wie beispielsweise kaltes Methanol im RECTISOL[®]-Prozess, eine Mischung aus Dimethylether und Polyethylenglycol im SELEXOL[®]-Prozess oder Wasser als Lösungsmittel für die Druckwasserwäsche (Kohl et al. 1997). Das Potential physikalischer Absorbenzien zur Verwendung in der CO₂-Abtrennung des OCM-Prozesses kann über den Henry-Koeffizienten abgeschätzt werden (Wozny 2001) und wird im Abschnitt 2.1.1.3 näher erläutert. Der Henry-Koeffizient gilt für unendliche Verdünnung und ist für

ein Stoffsystem von der Temperatur abhängig. In Abbildung 2-2 sind die Henry-Koeffizienten für verschiedene Gase in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Mit Hilfe des Henry-Koeffizienten kann die Löslichkeit einer Gas-komponente in einer Flüssigkeit bei unendlicher Verdünnung bestimmt werden, wobei große Werte der Henry-Koeffizienten eine geringe Löslichkeit und kleine Werte eine gute Gaslöslichkeit in der Flüssigkeit bedeuten (Brauer 1971).

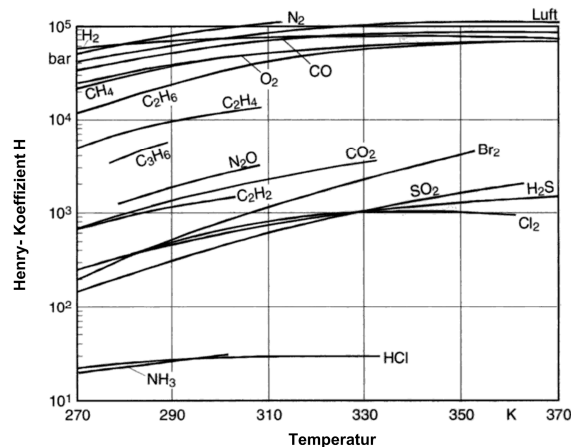
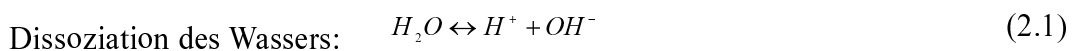


Abbildung 2-2: Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten einiger Gase in Wasser (Kraume 2003)

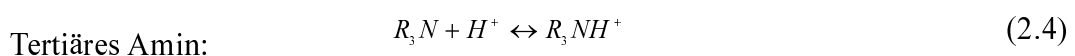
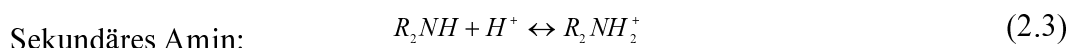
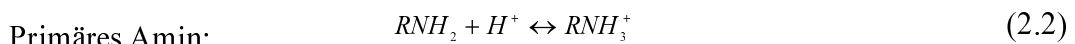
2.1.1.2 Chemische Absorption

Eine zur physikalischen Absorption zusätzlich stattfindende chemische Reaktion in der Flüssigkeit erhöht den Stofftransport in die Kernphase und verbessert so den Stoffübergang. Die Verbesserung des Stofftransportes durch die chemische Reaktion wird ausführlich in Abschnitt 2.1.1.4.3 beschrieben. Verschiedene neue Absorbentien sind Gegenstand jüngster Untersuchungen für die CO₂-Abtrennung (Notz et al. 2007; Svendsen et al. 2011; Zhang et al. 2012), wobei sich industriell die Gruppe der Alkanolamine als Absorbentien hinsichtlich des Stands der Technik im Bereich der chemischen CO₂-Absorption aus Erd- und Synthesegas durchgesetzt hat (Kohl et al. 1997). Die erste Nutzung von Aminen in Absorptionsprozessen von Sauergasen wurde 1930 von Bottoms mit Triethanolamin patentiert (Bottoms 1930). Seitdem haben sich verschiedenste Amine in dieser Familie entwickelt und etabliert. Heute sind Monoethanolamin, Diethanolamin und Methyldiethanolamin am weitesten verbreitet. Die Ethanolamine bestehen generell aus einer Hydroxylgruppe (-OH) sowie einer Aminogruppe (R_xN), einem Derivat des Ammoniaks (NH₃). Es werden primäre (RNH₂), sekundäre (R₂NH) und tertiäre

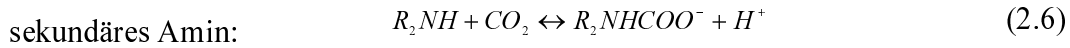
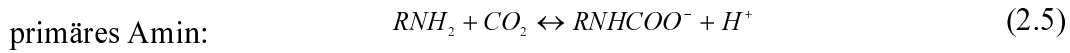
Amine (R_3N) unterschieden. Dies geschieht anhand der Anzahl der durch Alkylgruppen oder andere organische Restgruppen substituierten Wasserstoffatome. Mit der Anzahl der Substituenten nimmt die molare Masse des gesamten Moleküls zu, wobei die Hydroxylgruppe für die Wasserlöslichkeit verantwortlich ist, während die Aminogruppe für die chemische Bindung von CO_2 zu sorgen hat. Tertiäre Amine reagieren im Gegensatz zu primären und sekundären Aminen nicht direkt mit CO_2 (Gleichung (2.5) und (2.6)) und werden bevorzugt zur selektiven Abtrennung von Sauerstoffkomponenten wie CO_2 eingesetzt. Die theoretische Beladungsgrenze von MEA mit CO_2 liegt bei $0,5 \text{ mol}_{CO_2}/\text{mol}_{Amin}$. Hierbei geht das Carbamat-Ion nach Gleichung (2.5) mit dem Alkanolamin-Ion nach Gleichung (2.2) eine Bindung ein. Die Beladungskapazitäten von MDEA und DEA sind in der Literatur in einem Bereich zwischen $0,7$ und $1 \text{ mol}_{CO_2}/\text{mol}_{Amin}$ angegeben (Kohl et al. 1997). Bei der Verwendung von Absorbern, die große Beladungskapazitäten aufweisen, kann im Vergleich zu Absorbern mit niedriger Beladungskapazität mit einer geringeren Menge Absorbens dieselbe Menge an CO_2 abgetrennt werden. Da primäre Amine direkt mit dem CO_2 reagieren, weisen sie meist hohe Bindungsenergien auf, welche im Regenerationsschritt wieder zugeführt werden müssen (Kohl et al. 1997). Bei sekundären und tertiären Aminen liegen hingegen niedrigere Bindungsenergien mit dem CO_2 vor und daher ist weniger Regenerationsenergie notwendig. Ein Nachteil dieser Amine ist die langsamere Geschwindigkeit der Reaktion mit dem CO_2 im Vergleich zu primären Aminen und dies führt zu längeren Gas-Flüssigkeitskontaktzeiten. Aufgrund der geringen molaren Masse weist MEA als primäres Amin jedoch den Vorteil einer hohen Beladungskapazität bei moderaten Massenkonzentrationen auf. MEA hält damit den nötigen Umlaufmassenstrom im Vergleich zu DEA oder MDEA als Vertreter von sekundären und tertiären Aminen gering. Für die vorliegende Untersuchung wurde die Referenzkonzentration von MEA auf 30 Gew% festgelegt.



Protonierungsreaktion:



Carbamatbildung:



2.1.1.3 Thermodynamische Grundlagen

Für die Beschreibung und Modellierung der Stoffaustauschvorgänge ist die Kenntnis des Gleichgewichtszustandes eines Systems als Endzustand der Ausgleichvorgänge von großer Bedeutung. Für ein abgeschlossenes System bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ist dann der Gleichgewichtszustand durch ein Minimum der freien Enthalpie charakterisiert (Schlauer 2007) und es gelten die Gibbsschen Phasengleichgewichtsbedingungen zwischen flüssiger und gasförmiger Phase für ein Mehrkomponentensystem gemäß (2.7) bis (2.9) (Gmehling et al. 1992).

$$T^F = T^V \quad (2.7)$$

$$p^F = p^V \quad (2.8)$$

$$\mu_i^F = \mu_i^V \quad (2.9)$$

Hierin beschreibt die Gleichung (2.7) das thermische Gleichgewicht, Gleichung (2.8) das mechanische und Gleichung (2.9) das stoffliche Gleichgewicht. Aus Letzterer lässt sich das Isofugazitätskriterium herleiten, das nach (Wozny 2001) mit dem ϕ - ϕ - und dem γ - ϕ -Konzept gelöst werden kann:

$$f_i^F = f_i^V \quad (2.10)$$

Hierbei kann die Dampffugazität unter Berücksichtigung des Realgaseffektes mit Hilfe des Fugazitätskoeffizienten wie folgt dargestellt werden (Gmehling et al. 1992):

$$f_i^V = y_i \cdot \phi_i \cdot p \quad (2.11)$$

Zur Beschreibung der Flüssigphasenfugazität wird der Aktivitätskoeffizient genutzt:

$$f_i^F = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^0 = x_i \cdot \gamma_i \cdot p_i^S \cdot \phi_i^S \cdot Poy_i \quad (2.12)$$

Hierin berücksichtigt der Poynting-Faktor Poy die Druckabhängigkeit der Bezugsfugazität, der für moderate Drücke den Wert 1 annimmt (Gmehling et al. 1992). Für die Festlegung des Bezugszustandes der Reinstoffkomponente nimmt der Aktivitätskoeffizient für $x_i \rightarrow 1$ einen Wert von 1 an. Unter der weiteren Annahme, dass die Fugazitätskoeffizienten der Komponente i sowohl im Sättigungszustand als auch im Dampfzustand annähernd gleich groß sind, ergibt sich aus (2.10) mit den Gleichungen (2.11) und (2.12) unter obigen Annahmen folgender Zusammenhang:

$$y_i \cdot p = x_i \cdot p_i^S \quad (2.13)$$

Da überkritische Gase bei einer Systemtemperatur oberhalb des kritischen Punktes keinen Dampfdruck p_i^S aufweisen, muss zur Berechnung der Aktivität in der Flüssigphase ein neuer Bezugszustand gewählt werden. Hierfür wurde die Henry-Konstante als neue Bezugsfugazität eingeführt.

$$H_{i,LM}(T) = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{f_i^+}{x_i} \quad (2.14)$$

Somit ergibt sich aus Gleichung (2.14) das ideale Henry-Gesetz zu:

$$y_i \cdot p = x_i \cdot H_{i,LM} \quad (2.15)$$

Mit diesem kann die Gaslöslichkeit, wie in Kapitel 2.1.1.1 beschrieben, für Komponenten oberhalb der kritischen Temperatur, wie Kohlendioxid und Ethylen im untersuchten OCM-Prozess, bestimmt werden.

2.1.1.4 Packungskolonnen im Miniplant-Maßstab

Zur apparativen Gestaltung von Stoffaustauschapparaten für die Absorption haben sich in der Sauergaswäsche von Prozessströmen Boden- und Packungskolonnen

industriell durchgesetzt, wobei Packungskolonnen gegenüber den Bodenkolonnen den Vorteil eines geringen Druckverlustes über die Kolonnenhöhe aufweisen (Mersmann et al. 2005). Weiterhin können Packungskolonnen in einem großen Gasbelastungsbereich betrieben werden (Mersmann et al. 2005) und eignen sich daher für Anwendungen mit flexiblen Prozessanforderungen, wie sie bei Machbarkeitsstudien und Scale-up-Untersuchungen in einer Miniplant zu finden sind (Deibele et al. 2006). Im Zuge der gemeinsamen Durchführung von Machbarkeitsstudien und Scale-up-Untersuchungen werden im Miniplant-Maßstab Kolonnen mit einem Durchmesser von 30-100 mm sowie möglichst kleine Durchsätze eingesetzt (Deibele et al. 2006). Die Herausforderungen, die daraus entstehen, liegen in den Randeffekten wie dem Wärmeverlust über der Kolonne, der Flüssigkeitsfehlverteilung durch Randgängigkeit und der Regelbarkeit (Deibele et al. 2006). Zum einen müssen die entsprechenden Anlagenteile gut isoliert und, wenn nötig, sogar über eine zusätzliche Heizung beheizt werden, um für nahezu adiabate Betriebsbedingungen zu sorgen. Zum anderen muss eine detaillierte Wärmebilanzierung durchgeführt werden, um Aufschluss über die Wärmeverluste zu erhalten (Deibele et al. 2006). Gleichzeitig sollten die verwendeten Kolonneneinbauten eine hohe Trennleistung aufweisen, um einerseits Höhe zu sparen und andererseits Wärmeverluste zu verringern. Um eine geringe Variation der verschiedenen Kolonneneinbauten für Boden-, Packungs- oder Füllkörperkolonne zu realisieren, werden in der Miniplant-Technik standardmäßig, in Abstimmung mit den verfahrenstechnischen Abteilungen der großen deutschen Chemiefirmen BASF, Bayer, Degussa und Roche auf mehrerer GVC Fachausschüsse zur „Thermischen Zerlegung von Gas- und Flüssigkeitsgemischen“, die strukturierte Packung des Typs Rombopak 9M der Firma Sulzer oder aber Glasglockenböden der Firma QVF verwendet (Deibele et al. 2006). Zum einen sind diese Typen von Kolonneneinbauten sehr gut Scale-up-fähig, zum anderen weist beispielsweise die Rombopak 9M mit einer spezifischen Packungsoberfläche von $350 \text{ m}^2/\text{m}^3$ eine geringe Flüssigkeitsfehlverteilung auf (Deibele et al. 2006). Eine Nachfolgeentwicklung, die Rombopak 12M, bietet eine spezifische Oberfläche von $450 \text{ m}^2/\text{m}^3$ sowie fast 50% mehr Trennstufen pro Packungsmeter als der Vorgänger (Sulzer 2010).

2.1.1.4.1 Auslegung von Kolonnen für die Absorption

Die Berechnung einer Absorptionskolonne, welche über Füllkörper oder strukturierte Packungen als Kolonneneinbauten verfügt, kann nach (Wozny 2007) auf drei Arten geschehen: über die HETP, über das HTU-NTU-Konzept oder mittels eines rigorosen Modells für den Wärme- und Stoffaustausch. Um mittels der

HETP für eine bestimmte Kolonnenhöhe die Anzahl der Trennstufen zu bestimmen, kann Gleichung (2.16) verwendet werden. Dies setzt allerdings die Kenntnis der Höhe der Packung voraus, die äquivalent zu der Trennleistung eines theoretischen Bodens ist, wobei die HETP vom Stoffsystem abhängt und für jede Komponente sowie jeden Packungstypen und über der Höhe variieren kann (Perry et al. 2007).

$$n_{\text{theor}} = \frac{H}{\text{HETP}} \quad (2.16)$$

Eine weitere Methode für eine erste Kolonnendimensionierung stellt das HTU-NTU-Konzept dar, welches ähnlich dem McCabe-Thiele-Verfahren zur Rektifikation verwendet wird. Hierbei kann eine grafische Lösung gefunden werden, indem die Gleichgewichtsgerade nach Henry mit Gleichung (2.15) für die Beladungen nach Gleichung (2.17) und (2.18) in ein X-Y-Diagramm eingetragen wird. Weiterhin muss die Arbeitsgerade aus einer Stoffbilanz um den oberen oder unteren Teil der Absorptionskolonne nach Gleichung (2.19) in dieses Diagramm eingetragen werden. Anschließend kann man über die aus dem McCabe-Thiele-Verfahren bekannte Stufenkonstruktion die Anzahl der notwendigen theoretischen Trennstufen erhalten, wobei Gleichung (2.19) nur unter der Annahme gilt, dass die Änderung des Gasstroms und des Flüssigkeitsstroms durch die übergehende Komponente so gering ist, dass beide Ströme als konstant angesehen werden können. Für detailliertere Rechnungen muss die Änderung des $\dot{L}/\dot{G}$ -Verhältnisses durch die übergehende Komponente berücksichtigt und der Verlauf der Arbeitslinie dann punktweise berechnet werden (Mersmann et al. 2005).

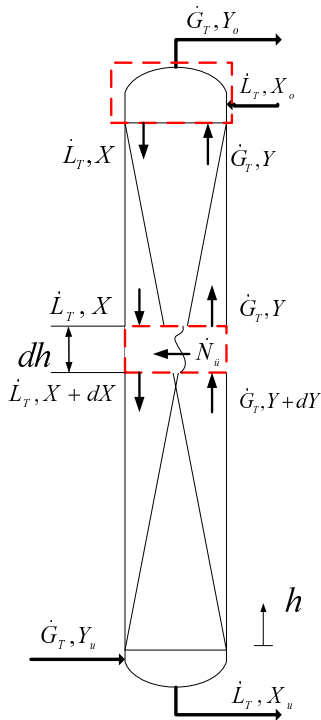


Abbildung 2-3 Bilanzierung einer Absorptionskolonne

$$y = \frac{Y}{1 - Y} \quad (2.17)$$

$$x = \frac{X}{1 - X} \quad (2.18)$$

$$Y = Y_U + \frac{\dot{L}_T}{\dot{G}_T} \cdot (X - X_U) \quad (2.19)$$

Eine genauere Auslegung der Absorptionskolonne wird durch eine differentielle Bilanz entlang der Kolonne in axialer Richtung nach Abbildung 2-3 erreicht. Aus einer differentiellen Bilanz nach Abbildung 2.3 ergibt sich die folgende Differentialgleichung, die hier exemplarisch für die Flüssigphase aufgestellt ist:

$$\dot{N}^F dX = k^F \cdot a^{PGF} \cdot A_K \cdot (X - X_{equ}) dh \quad (2.20)$$

Aus dieser ergibt sich die Kolonnenhöhe durch Trennung der Variablen und Integration unter der Annahme eines konstanten Stoffdurchgangskoeffizienten, eines konstanten Flüssigkeitsmolenstroms sowie einer konstanten Querschnitts- und Phasengrenzfläche:

$$H = \frac{\dot{N}^F}{k^F \cdot a^{PGF} \cdot A_K} \int_{X_U}^{X_v} \frac{dX}{(X - X_{equ})} \quad (2.21)$$

Hierbei wird das Integral als die benötigte Anzahl der Trennstufen (NTU) bezeichnet und kann bei Kenntnis des Phasengleichgewichtes numerisch und bei zusätzlicher Kenntnis der Arbeitsgeraden grafisch gelöst werden. Der Term vor dem Integral wird als die Höhe einer flüssigkeitsseitigen Stoffübergangseinheit (HTU^F) bezeichnet. Die gasseitige Stoffübergangseinheit kann analog auf einer Bilanz für die Gasphase in einem differentiellen Bilanzelement der Höhe dh nach Abbildung 2-3 gebildet werden.

2.1.1.4.2 Stoffübergang

Eine detailliertere Kolonnenauslegung, wie sie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben worden ist, wird durch die Verwendung eines sogenannten rigorosen Stoffübergangsmodells, wie dem Rate-based-Modell, durchgeführt (Górak 1994; Taylor et al. 1994; Asprion 2006). Dieser Modellansatz geht davon aus, dass die einzelnen Stoffströme beim Verlassen eines differentiellen Bilanzraumes der Höhe dh aus Abbildung 2-3 nicht im Gleichgewicht miteinander stehen. So wird die An- und Abreicherung der einzelnen Phasen mit einer bestimmten Komponente durch das physikalische Phänomen des Stoffübergangs beschrieben. Hierbei wird das axiale Bilanzelement der Höhe dh aus Abbildung 2-3 einer Absorptionskolonne in

radialer Richtung diskretisiert. Um die auftretenden physikalischen Phänomene zu beschreiben, stellt die Literatur verschiedene Modelle zur Verfügung, wie die Filmtheorie, die Grenzschichttheorie und die Oberflächenerneuerungstheorie. Die Filmtheorie stellt hierbei das einfachste Modell dar, welches davon ausgeht, dass der Stofftransport von einem strömenden Fluid an eine feste Wand in einer dünnen, oberflächennahen Schicht stattfindet (Kraume 2003). Es wird weiter davon ausgegangen, dass sich das Konzentrationsprofil und das Geschwindigkeitsprofil in der wandnahen Schicht in axialer Richtung nicht verändern. Im Gegensatz dazu wird die Änderung entlang der Kolonnenachse durch die Grenzschichttheorie berücksichtigt. Eine detailliertere Betrachtung, auch unter der Berücksichtigung der zeitlichen Änderung des Stoffstroms und der Geschwindigkeit, stellt die Penetrationstheorie dar (Kraume 2003). Die aufwendige Lösung der differentiellen Bilanzen entlang einer Kolonne unter der Berücksichtigung chemischer Reaktionen geschieht heutzutage numerisch (Kenig and Górak 2005, Mackowiak 2009).

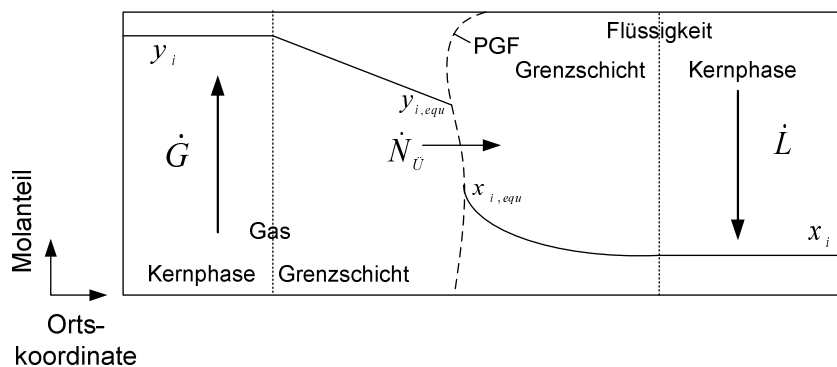


Abbildung 2-4: Bilanzelement in radialer Richtung eines Kolonnenelementes

Die Abbildung 2-4 verdeutlicht den Konzentrationsverlauf einer Komponente i entlang der Ortskoordinate in einem differentiellen Bilanzelement der Absorptionskolonne. Hierin wird von vollständiger Durchmischung in der Kernphase ausgegangen. In der Nähe der Phasengrenzfläche kommt es zur Überlagerung von konvektivem und diffusivem Stofftransport. An der Phasengrenzfläche herrscht Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen und es liegt die Gleichgewichtskonzentration in der Flüssigkeit vor. Diese kann mit dem Henry-Gesetz für $x_i \rightarrow 0$ aus Abschnitt 2.1.1.3 bei bekannter Gaskonzentration bestimmt werden. Für die Beschreibung des überlagerten Stofftransportes kann nach (Kraume 2003) der molekulare Stofftransport gegenüber dem konvektiven häufig vernachlässigt werden. Zur Beschreibung des konvektiven Stofftransportes in den stoffübergangsbasierten Ansätzen wird auf die Zweifilmtheorie nach (Lewis et al. 1924) bzw. auf die Er-

weiterung selbiger, die sogenannte Grenzschichttheorie, zurückgegriffen. Hierbei wird der konvektive Stofftransport durch Gleichung (2.22) beschrieben.

$$\dot{N}_i^G = \beta_i \cdot a^{PGF} \cdot c_{ges} \cdot (y_i - y_i^{PGF}) \cdot A_K \cdot \Delta h \quad (2.22)$$

$$Sh = \frac{\beta \cdot l}{D_{AB}} = c \cdot (Re)^a \cdot (Sc)^b \quad (2.23)$$

Der hierin enthaltene Stoffübergangskoeffizient β kann beispielsweise aus einer dimensionslosen Sherwood-Beziehung ermittelt werden, die als Funktion der Reynolds-Zahl und der Schmidt-Zahl, nach Gleichung (2.23) beschrieben werden kann. Die Koeffizienten a, b und c aus Gleichung (2.23) werden über Anpassungen an experimentelle Untersuchungen gewonnen und die charakteristische Länge l muss entsprechend der verwendeten Geometrie berücksichtigt werden. Die spezifische Phasengrenzfläche kann ebenfalls über empirische Korrelationen bestimmt werden (Brauer 1971; Mersmann et al. 2005; Perry et al. 2007). Eine Methode zur Standardisierung von Stoffübergangsmessungen wird von (Hoffmann et al. 2007) vorgeschlagen. Für strukturierte Packungen haben sich verschiedene Korrelationen durchgesetzt, die für unterschiedliche Stoffsysteme vermessen worden sind. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Modell nach (Rocha et al. 1996) wird hier in Gleichung (2.24) bis Gleichung (2.26) dargestellt. Die Korrelationen sind für die Destillation entwickelt worden, finden aber auch in der Absorption Anwendung.

$$\beta^F = 2 \cdot \left(\frac{D^F \cdot Ce \cdot w_{eff}^F}{\pi \cdot S} \right)^{0,5} \quad (2.24)$$

$$\beta^G = \frac{D^G \cdot 0,054}{S} \cdot \left(\frac{(w_{eff}^F + w_{eff}^G) \cdot \rho^G \cdot S}{\eta^G} \right)^{0,8} \cdot \left(\frac{\eta^G}{D^G \cdot \rho^G} \right)^{0,33} \quad (2.25)$$

$$\frac{a_{eff}}{a_{geo}} = F_{SE} \frac{29,12 \cdot (We^F \cdot Fr^F)^{0,15} \cdot S^{0,359}}{(Re^F)^{0,2} \cdot \varepsilon^{0,6} \cdot (1 - 0,93 \cdot \cos \omega) \cdot (\sin \theta)^{0,3}} \quad (2.26)$$

Eine weitere Möglichkeit der Stoffübergangsberechnung wird von (Billet et al. 1995; Billet et al. 1999) vorgestellt und basiert auf mehr als 3.500 Messdaten für über 50 Testsysteme und 70 verschiedene Packungstypen. Die verwendeten Gleichungen (2.27) und (2.28) setzen jedoch die Kenntnis der packungsspezifischen

Parameter C^F und C^G voraus, die auch durch geeignete Messungen, beispielsweise nach (Last et al. 2000; Hoffmann et al. 2007), ermittelt werden können.

$$\beta^F a^{PGF} = C^F \cdot \left(\frac{g \cdot \rho^F}{\eta^F} \right)^{1/6} \cdot \left(\frac{D^F}{d_h} \right)^{1/2} \cdot a^{2/3} \cdot (w^F)^{1/3} \cdot \frac{a^{PGF}}{a} \quad (2.27)$$

$$\beta^G a^{PFG} = C^G \cdot \frac{1}{(\varepsilon - 1)^{1/2}} \cdot \left(\frac{a^3}{d_h} \right)^{1/2} \cdot D^G \cdot \left(\frac{w^G \cdot \rho^G}{a \cdot \eta^G} \right)^{3/4} \cdot \left(\frac{\eta^G}{D^G \cdot \rho^G} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{a^{PGF}}{a} \right) \quad (2.28)$$

2.1.1.4.3 Einfluss der chemischen Reaktion

Eine chemische Reaktion in der Flüssigphase, wie in Abschnitt 2.1.1.2 beschrieben, verbessert den Stoffübergang. Aufgrund der Reaktion der übergehenden Komponente verringert sich dessen Konzentration in der Flüssigphase und der Konzentrationsgradient in der Flüssigphase, die Triebkraft für den diffusiven Transport, steigt. Wird nun auch die Reaktionsgeschwindigkeit mitberücksichtigt, so verringert eine schnelle, spontan ablaufende Reaktion die Phasengrenzschicht der Flüssigkeit in Abbildung 2-4. Die Phasengrenzschicht wird zur Phasengrenze hin dünner und der Konzentrationsgradient in die Koordinatenrichtung nimmt zu. Im Gegensatz dazu vergrößert eine langsam stattfindende chemische Reaktion die Phasengrenzschicht der Flüssigkeit und verringert den treibenden Konzentrationsgradienten. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr langsam, findet die Reaktion fast ausschließlich in der Kernphase statt. Der Einfluss der chemischen Reaktion auf den Stoffübergang wird durch den Enhancement-Faktor E nach Gleichung (2.29) ausgedrückt, der das Verhältnis vom chemischen zum physikalischen Stofftransport bei gleichen Stoffwerten darstellt. Der Einfluss der Reaktion kann durch die Hatta-Zahl beschrieben werden, welche das Verhältnis der maximalen Reaktionsrate zum maximal übergehenden Stoffstrom bezeichnet (Thiele 2007). In Gleichung (2.30) ist die Hatta-Zahl für eine chemische Reaktion zwischen A und B mit der Reaktionsordnung n und m nach (Danckwerts 1970) angegeben.

$$E = \frac{\beta^{Chem}}{\beta^{Phys}} \quad (2.29)$$

$$Ha = \frac{\sqrt{\frac{2}{m+1} \cdot D_A^F \cdot k^{m,n} \cdot (c_A^{PFG})^{m-1} \cdot (c_B^\infty)^n}}{\beta_A^L} \quad (2.30)$$

2.1.1.4.4 Fluidodynamik

Die Fluidodynamik innerhalb eines Trennapparates ist von großer Bedeutung und deren genaue Kenntnis ist zum bestimmungsgemäßen Betrieb essentiell. Die entscheidenden Größen sind zum einen der Druckverlust und zum anderen der Flüssigkeitsinhalt innerhalb eines Trennapparates. Die thermodynamische Auslegung von Trennapparaten erfolgt meist unter der Annahme annähernd isobarer Verhältnisse über der gesamten Kolonnenhöhe. Um dies zu erreichen, sollte der Druckverlust so gering wie möglich sein. Weiterhin hat ein großer Druckverlust einen erhöhten Leistungsbedarf für Kompressoren und Gebläse zur Folge. Aus diesem Grund ist die genaue Kenntnis der Flüssigkeitsmenge in der Kolonne, die für den Stoffaustausch zur Verfügung steht, von großer Bedeutung für die genaue Voraussage der Trenneigenschaften. Die Fluidodynamik meint in diesem Zusammenhang den makroskopischen Einfluss des Impulstransportes zwischen der herabrieselnden Flüssigkeit und dem entlang der Kolonne aufwärtsströmenden Gas auf die fluidodynamischen Größen Flüssigkeitsinhalt und Druckverlust. Der Impulstransport kommt über Reibungskräfte an der Phasengrenzfläche beider Medien zustande. Bei dem Flüssigkeitsinhalt in Kolonnen unterscheidet man zwischen statischem und dynamischem Flüssigkeitsanteil. Unter dem statischen Anteil versteht man den Teil der Flüssigkeit, welcher in Strömungstoträumen zurückgehalten und nur langsam durch die herabrieselnde Flüssigkeit erneuert wird. Der dynamische Flüssigkeitsanteil ist der Teil, der als Film auf den Einbauten der Kolonne entlang herabrieselt. Die charakteristischen Größen, die zur fluidodynamischen Beschreibung von Kolonnen verwendet werden, sind zum einen die Wurzel der Impulsstromdichte, der sogenannte *F-Faktor*, nach Gleichung (2.31) und zum anderen die Flüssigkeitsbelastung *B* nach Gleichung (2.32) des herabrieselnden Fluides, bezogen auf den freien Kolonnenquerschnitt. Der Einfluss beider Größen lässt sich für den Fall gut veranschaulichen, für welchen bei einem konstanten *F-Faktor* die Flüssigkeitsbelastung erhöht wird. Hierbei kommt es zur Erhöhung des Flüssigkeitsfilmes und zur Verringerung des freien Strömungsquerschnitts, was eine Geschwindigkeitserhöhung und somit einen größeren Impulstransport zur Folge hat. Andererseits hat die direkte Erhöhung der Gasbelastung, bei sonst konstanter Flüssigkeitsbelastung, ebenfalls eine Erhöhung des Impulstransportes und somit eine Erhöhung des Druckverlustes in dem aufwärtsströmenden Gas zur Folge. Steigt die Geschwindigkeit des Gases weiter an, werden Tröpfchen aus dem Flüssigkeitsfilm herausgerissen und es kommt bei weiterem Geschwindigkeitsanstieg zum Abriss der Filmströmung und zum Aufstauen der Flüssigkeit in der Kolonne. Dieser Punkt wird als Staupunkt bezeichnet. Steigt die Gasgeschwindigkeit über den Staupunkt hinaus weiter an, kann die Flüssigkeit durch die Strömung mitgerissen und schließlich am Kopf der Kolonne ausgetragen werden. Dieser Punkt

wird Flutpunkt genannt und stellt die fluiddynamische Betriebsgrenze dar. Der betriebstechnisch interessante Teil liegt zwischen Stau- und Flutpunkt, da hier aufgrund der großen Verweilzeit der Stoff- und Wärmeaustausch groß ist.

$$F = \rho^G \sqrt{w^G} \quad (2.31)$$

$$B = \frac{\dot{V}^F}{A_{\text{quer}}} \quad (2.32)$$

Um die Kenngrößen wie Druckverlust und Flüssigkeitsinhalt vorhersagen zu können, gibt es unterschiedliche beschreibende Ansätze. In dieser Arbeit wurden zwei Modellansätze untersucht, welche hier kurz vorgestellt werden. Beide Modelle nehmen eine Unterscheidung zwischen den Bereichen vor und zwischen dem Stauen sowie dem Fluten vor. Dem Modell nach (Billet et al. 1995) liegt ein Kanalmodell zu Grunde, in dem die Flüssigkeit als herabrieselnder Film angesehen wird. Das Modell nach (Mackowiak 2003) basiert ebenso wie das Modell nach (Billet et al. 1995) auf einem Kanalmodell, jedoch geht es zur Flutpunktbestimmung von einem Tropfenschwebbett durch die Gasphase aus. Die Modellgleichungen sind im Anhang dargestellt. Die Gleichungen (A.1) bis (A.16) gelten für das Modell nach (Billet et al. 1995) für den gesamten Arbeitsbereich bis zum Flutpunkt. Es wird zwischen dem Bereich unterhalb des Staupunktes sowie zwischen dem Stau- und Flutpunkt unterschieden. Das Modell nach (Mackowiak 2003) ist in den Gleichungen (A.17) bis (A.26) zusammengestellt und gilt ebenfalls über den gesamten Arbeitsbereich. Für die Anwendung der Modelle sind packungsspezifische Parameter notwendig, die für die untersuchte Absorptionskolonne durch (Zobel 2010) bestimmt wurden.

2.2 Prozessalternativen

Die Designaufgabe dieser Trenneinheit ist es, 90% des Kohlendioxids aus dem Produktstrom der OCM-Reaktion mit einer maximalen CO_2 -Konzentration von 25 Vol% abzutrennen. In der Literatur sind mehrere alternative Trennverfahren zu dem eingangs besprochenen Basisprozess zu finden (IPCC 2005). Eine detaillierte Prozesssynthese unter den gegebenen Voraussetzungen aus Tabelle 1-1 soll über die Potentiale Aufschluss geben. In der Literatur sind unterschiedliche Methoden bekannt, wie beispielsweise die auf Erfahrung basierenden heuristischen Methoden (Douglas 1995). Ein weiterer Ansatz beruht auf einer wissensbasierten Me-

thode für die Prozesssynthese, auf welche im Rahmen dieser Arbeit zurückgegriffen wurde (Barnicki et al. 1992; Seider et al. 1999). Nach dieser Methode kann die allgemeine Trennaufgabe eingeteilt werden in:

- I. Anreicherung
- II. Scharfe Trennung
- III. Reinigung

Unter I. wird die Anreicherung einer Komponente in einem Produktstrom verstanden, unter II. die Auftrennung in zwei hochreine Produktströme zweier Komponenten. Diese Art der Trennaufgabe gestaltet sich für Gasgemische schwierig und hierfür wird häufig auf Tieftemperaturdestillation, Adsorption oder Absorption zurückgegriffen (Seider et al. 1999). Die III. Art der Trennaufgabe umfasst die Abtrennung von geringen Konzentrationen aus Gasströmen. Nach (Barnicki et al. 1992) liegt eine scharfe Trennaufgabe vor, wenn das Verhältnis der Hauptkomponenten in den resultierenden Produktströmen kleiner als 0,1 bzw. größer als 9 ist. In dem hier untersuchten Fall sind die Schlüsselkomponenten Kohlendioxid und Ethylen. Die vorliegende Trennaufgabe kann als einstufige scharfe Trennung nach der Definition II verstanden werden, wie es durch das Basisverfahren realisiert wird. Alternativ kann die Trennaufgabe jedoch auch als zweistufiger Prozess, in Form einer Hintereinanderschaltung von I. der Anreicherung und III. der Reinigung, durchgeführt werden. Für die detaillierte Prozesssynthese sind spezifische Stoffdaten notwendig, welche im Anhang in Tabelle A-1 festgehalten sind. Die hier verwendete Methode bietet den systematischen Ansatz einer ersten Abschätzung für den Einsatz verschiedener Grundoperationen zur Auftrennung von Mehrkomponentengemischen. Die dafür untersuchten thermischen Grundoperationen sind (1.) physikalische Absorption, (2.) chemische Absorption, (3.) Tieftemperaturdestillation, (4.) Gaspermeation, (5.) Adsorption. Als Entscheidungskriterium für den effizienten Einsatz der aufgeführten Grundoperationen kommen die in Tabelle 2-1 aufgeführten Indikatoren zur Anwendung und werden nachfolgend für die hier durchzuführende Trennaufgabe diskutiert. Die verwendeten Indikatoren und deren Größenordnung, die für die Entscheidungsfindung angegeben werden, beruhen auf Erfahrungen und Heuristik (Barnicki et al. 1992).

Tabelle 2-1: Auswahlkriterien für die verschiedenen Grundoperationen

Grundoperation	Indikator
Tiefemperaturdestillation	Relative Flüchtigkeit der Hauptkomponenten
Physikalische Absorption	Trennfaktor, gebildet mit Gaslöslichkeit über das Henry-Gesetz
Chemische Absorption	Chemische Familie der Komponenten
Molekularsiebadsorption	Unterschiedliche Form und kinetischer Durchmesser der Komponenten
Gleichgewichtsadsorption	Verhältnis der Gleichgewichtsbeladung des Adsorbens durch die Hauptkomponenten
Permeationsverfahren	Trennfaktor, Verhältnis der Permeabilitäten
Kondensation	Unterschied in den Siedepunkten, unter Normalbedingungen

2.2.1 Tiefemperaturdestillation

Die Tiefemperaturdestillation für eine gegebene Trennaufgabe sollte angewendet werden, wenn die relative Flüchtigkeit der Hauptkomponenten größer als zwei ist. Die relative Flüchtigkeit der Komponenten kann mit Gleichung (2.33) bestimmt werden.

$$\alpha = \frac{y_1 / x_1}{y_2 / x_2} \quad (2.33)$$

Bei einem Systemdruck von 32 bar ergibt sich die relative Flüchtigkeit der Hauptkomponenten zu $\alpha_{\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4} \approx 1$, siehe auch Abbildung 2-5, linke Seite. Sie ist somit nicht effizient für diese Trennaufgabe. Die relative Flüchtigkeit bei einem Systemdruck von 1 bar ergibt sich jedoch zu $\alpha_{\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4} \approx 3$, siehe auch Abbildung 2-5, rechte Seite. Demnach sollte die Tiefemperaturdestillation für diese Trennaufgabe bei dem Systemdruck von 1 bar angewendet werden. Wie ebenfalls aus Abbildung 2-5, rechte Seite, hervorgeht, liegt die Siedelinse bei einem Systemdruck von

1 bar im Bereich zwischen -88 bis -104 °C, wodurch diese Anwendung erst in großtechnischem Maßstab interessant wird.

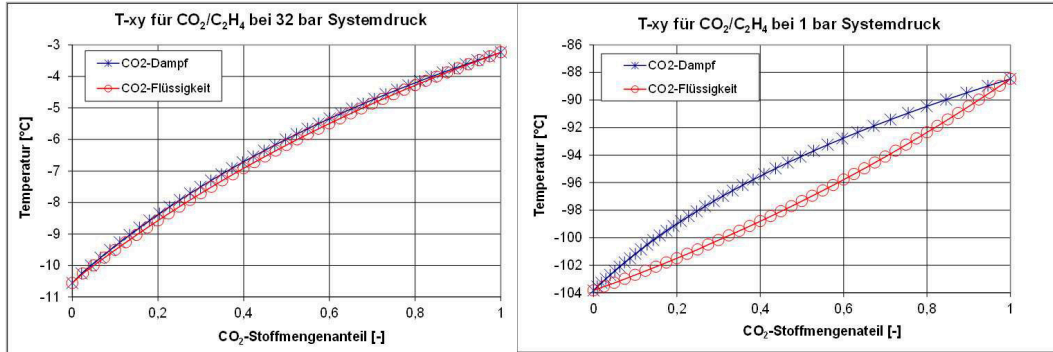


Abbildung 2-5: Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht zur Bestimmung der relativen Flüchtigkeit, mit Aspen Properties® der Zustandsgleichung nach Redlich-Kwong-Soave und dem Elektrolyt Non-Random Two Liquid-Model.

2.2.2 Physikalische Absorption

Die physikalische Absorption sollte bei einer Selektivität der wichtigsten Komponenten von $S_{\text{abs CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4} > 4$ zum Einsatz kommen (Barnicki et al. 1992). Die Selektivität der Hauptkomponenten kann unter Verwendung von Gleichung (2.34) bestimmt werden. An dieser Stelle wurde der Henry-Ansatz nach Gleichung (2.15) zur Bestimmung der Flüssigkeitsgleichgewichtskonzentrationen für die physikalischen Absorptionsmittel Ethanol und Methanol verwendet, um die Selektivität zu ermitteln. Hierfür ergibt sich die Selektivität der Hauptkomponenten für die Prozessbedingungen aus Tabelle 1-1 mit den Henry-Koeffizienten aus Tabelle A-1 für Ethanol zu $S_{\text{abs CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4} = 1,45$ und für Methanol zu $S_{\text{abs CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4} = 2,22$. Neben der guten Löslichkeit des Kohlendioxids in den physikalischen Absorbentien weist die Wertstoffkomponente Ethylen ebenfalls eine gute Löslichkeit in den physikalischen Lösungsmitteln auf und es kommt zu Produktverlusten. Aus diesem Grunde wird die physikalische Absorption nicht als Prozessalternative im OCM-Prozess eingesetzt. (Martini et al. 2011) untersuchte innerhalb des Exzellenzcluster UniCat den Einsatz hypervernetzter Polymere theoretisch und experimentell. Deshalb soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden.

$$S_{\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4}^{\text{Abs}} = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{C}_2\text{H}_4}} \quad (2.34)$$

2.2.3 Chemische Absorption

Eine chemische Absorption wird bevorzugt für Komponenten eingesetzt, die eine saure funktionelle Gruppe, wie Kohlendioxid oder Schwefelwasserstoff, enthalten und die mit einer hohen Selektivität vom Stoffstrom abgetrennt werden müssen. Verschiedene chemische Absorbenzien werden in der Literatur vorgeschlagen, wie Natron- oder Kalilauge oder Alkanolamine (Kohl et al. 1997). In Verfahren, die dem Stand der Technik der Sauergaswäsche entsprechen, werden Alkanolamine eingesetzt (Thiele 2007), wobei in jüngerer Vergangenheit alternative Absorbenzien entwickelt wurden und bis heute weiterentwickelt werden, vornehmlich mit niedriger Molekularmasse, niedrigem Partialdruck, geringer korrosiver Wirkung sowie keiner toxischen Wirkung (Svendsen et al. 2011). In der Gruppe der Alkanolamine haben sich Monoethanolamin als primäres und Methyldiethanolamin als tertiäres Amin etabliert. Die standardmäßig verwendete Konzentration des MEA liegt im Bereich um die 30 Gew% und die für MDEA zwischen 30 und 50 Gew% (Kohl et al. 1997). Der Benchmark-Prozess, welcher dieser Arbeit zu Grunde gelegt wurde, wird mit 30 Gew% MEA betrieben. MDEA weist als tertiäres Amin aufgrund der indirekten Reaktion mit CO_2 eine sehr langsame Reaktionsgeschwindigkeit auf, wie schon in Abschnitt 2.1.1.2 beschrieben wurde. Die Reaktionskinetik kann jedoch durch Zugabe eines Aktivators in Form eines primärenamins gesteigert werden und es wird von einer Vergrößerung des Enhancement-Faktors um über 650% berichtet, bei Austausch von 3 Gew% MDEA einer insgesamt 40 Gew% MDEA-Lösung durch Piperazin (Samanta et al. 2011). Daher wird in dieser Arbeit MDEA mit einer Konzentration von 37 Gew% und 3 Gew% Piperazin als alternatives Absorbens untersucht.

2.2.4 Molekularsieb und Gleichgewichtsadsorption

Das Entscheidungskriterium zur Verwendung einer Molekularsieb-basierten Adsorption oder Gleichgewichtsadsorption für die vorliegende Trennaufgabe ist der Unterschied der zu trennenden Spezies in der Form und in dem kinetischen Durchmesser. Die verwendeten Komponenten können ihren kinetischen Durchmessern nach Tabelle A-1 wie folgt geordnet werden: $\text{C}_2\text{H}_6 > \text{C}_2\text{H}_4 > \text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2$. Die abzutrennende Komponente liegt vom kinetischen Durchmesser her mittig zwischen den übrigen, was eine selektive Molekularsieb-basierte Adsorption des CO_2 mit kommerziell verfügbaren Adsorbenten aus Tabelle A-10 als nicht günstig erscheinen lässt. Als weitere Möglichkeit wird die gleichgewichtsbasierte Adsorption in Betracht gezogen, die für Konzentrationen kleiner als 10 Vol% an-

gewendet werden kann, wenn eine Selektivität der wichtigsten Komponenten größer als 2 zu erwarten ist (Barnicki et al. 1992). Für einen 5A-Adsorber wurde eine Selektivität für die Gleichgewichtsbeladung der Schlüsselkomponenten mit $S_{CO_2/C_2H_4} = 1,74$ der Literatur entnommen (Pakseresht et al. 2002). Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die Molekularsieb-basierte und die gleichgewichtsbasierte Adsorption in dieser Arbeit nicht weiter als Prozessalternativen untersucht.

2.2.5 Membranverfahren

Membranen wurden erfolgreich als energieeffiziente CO_2 -Abtrennverfahren bereits in der Erdgasaufbereitung eingesetzt (Baker 2002). Sie stellen eine wirtschaftliche Prozessalternative dar, wenn die Selektivität der Hauptkomponenten größer als 15 ist (Barnicki et al. 1992). Die Selektivität der wichtigsten Komponenten kann durch das Verhältnis der Permeabilität mit Gleichung (2.35) abgeschätzt werden.

$$S_{CO_2/C_2H_4}^{Membran} = \frac{P_{CO_2}}{P_{C_2H_4}} = \frac{D_{CO_2}SL_{CO_2}}{D_{C_2H_4}SL_{C_2H_4}} \quad (2.35)$$

Die Anwendungen von Membranen für die Gasaufbereitung in industriellen Prozessen entwickelten sich erst in jüngerer Zeit. Daher ist es nicht überraschend, dass keine Selektivität für die wichtigsten Komponenten in der Literatur gefunden werden konnten. Erste Ergebnisse einer Literaturrecherche für die CO_2/CH_4 -Selektivität von über 15 (Brinkmann 2006) motivierten die Forschenden, weiter mit Membranen zu arbeiten. Daher wurde das Membrantrennverfahren als alternativer Trennprozess berücksichtigt und Permeabilitätsmessungen wurden durch unseren Projektpartner, das Helmholtz-Zentrum Geestacht, durchgeführt.

2.2.6 Weitere Prozessalternativen: Kondensation und katalytische Umwandlung

Die Trennung durch Kondensation sollte berücksichtigt werden, wenn der Unterschied in den normalen Siedepunkten der Komponenten mehr als 40 K beträgt. Die Trennung durch katalytische Umsetzung eignet sich für geringe Konzentrationen und Spuren von Verunreinigungen. Da die abzutrennende Komponente und die Wertstoffkomponente nicht die Anforderung zur Verwendung dieser Alternativen erfüllen, werden diese Alternativen nicht weiter untersucht.

2.2.7 Alternative Prozessauswahl

Aus den vorangegangenen Ausführungen ist bereits hervorgegangen, dass sich nach dem derzeitigen Stand die Membranverfahren und die chemische Absorption mit neuen Absorbenzien als alternatives Trennverfahren für die CO₂-Abtrennung eignen. Die übrigen Trennverfahren eignen sich zum jetzigen Zeitpunkt nicht für die selektive und energieeffiziente CO₂-Abtrennung unter den gegebenen Bedingungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Materialien für den Einsatz in einem Membrantaschenmodul des Helmholtz-Zentrums Geestacht (HZG) untersucht. Hierfür wurde ein Simulationsmodell entwickelt, mit dem das Potential verschiedener Membranmaterialien untersucht wurde. Für eine feste Membranfläche von 0,5 m² wurden in einer Simulationsstudie die selektiven Materialien Polyethylenoxid (PEO), Polydimethylsiloxan (POMS), Celluloseacetat (CA) und Matrimid[®], ein Polyimid (PI), für die CO₂-Abtrennung der Designaufgabe aus Tabelle 1-1 mit Hilfe des Simulationsmodells aus Abschnitt 4.2 untersucht (Brehmer 2009; Stünkel et al. 2011a). Die notwendigen Parameter und Stoffdaten zur Membranbeschreibung, wie die Permeanz, sind durch den Kooperationspartner, das Helmholtz-Zentrum Geestacht, zur Verfügung gestellt worden und können in (Brinkmann 2006; Brehmer 2009) nachgelesen werden.

2.3 Grundlagen Membranverfahren

Unter einer Membran versteht man allgemein eine Barriere, welche mindestens zwei Komponenten voneinander trennt, indem die Barriere als Hindernis für eine Komponente leichter passierbar ist (Takht Ravanchi et al. 2009). Als Membranverfahren werden im Allgemeinen diejenigen Trennprozesse bezeichnet, bei denen die Stoffströme selektiv mittels Membranen aufgetrennt werden. Diese Verfahren gehören zu den druckgetriebenen Trennverfahren (Melin et al. 2007). Membranverfahren werden zum Beispiel in der Flüssig-Flüssig-, Flüssig-Dampf-, Gas-Dampf- oder Gas-Gas-Trennung eingesetzt, wobei die Trennwirkung auf unterschiedlichen physikalischen Prinzipien basiert (Melin et al. 2007). Membranverfahren, die für die Trennung von Gasströmen eingesetzt werden, basieren auf dem Prinzip der Lösungs-Diffusion oder aber der Knudson-Diffusion (Ohlrogge et al. 2006). Hierbei kommen entweder dichte Membranen oder aber Membranen mit einem Porendurchmesser kleiner als 1 µm zum Einsatz. Als Materialien in der Gastrennung werden Polymere verwendet, welche eine glasartige oder elastische Polymerstruktur aufweisen (Takht Ravanchi et al. 2009) und diese Membranen können symmetrisch oder asymmetrisch aufgebaut sein. Die selektive, trennende

Wirkung der Membran basiert auf unterschiedlicher Löslichkeit oder aber aufgrund der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der einzelnen Komponenten im Polymer. Die Vorteile des Einsatzes von Membranen sind kurze An- und Abfahrzeiten von weniger als 15 Minuten bis zum Erreichen des stationären Arbeitspunktes sowie die einfache Betriebsweise. Membranverfahren werden durch einen einfachen Anlagenaufbau und einfache Regelungsstrukturen realisiert. Weiterhin ist der Platzbedarf für Membrananlagen im Vergleich zu herkömmlich eingesetzten Verfahren sehr gering. Dies wird zum einen durch die kompakte Bauweise realisiert, und zum anderen durch die große, volumenbezogene Packungsdichte der trennaktiven Fläche. Membrananlagen sind durch ihren modularen Aufbau leicht zu installieren und daher gerade für die Erweiterung existierender Anlagen interessant (Hady et al. 2012). Kommerziell eingesetzte Membranen werden in Form von Hohlfaser- oder Flachmembranen hergestellt, welche in Hohlfaserbündelmodulen, Spiralwickelmodulen oder aber in Taschenmodulen eingesetzt werden. Die Herausforderung in der Membrananwendung besteht einerseits in der Selektivität, mit der die Membran das Gasgemisch trennt und andererseits in der Geschwindigkeit mit welcher die Komponenten durch die Membran permeieren. Wie in Abbildung 2-6 dargestellt ist, wird die Membran auf der Hochdruckseite mit dem Feed-Gemisch überströmt. Der Austrittsstrom wird hierbei als Retentatstrom bezeichnet. Die abzutrennende Komponente permeiert durch die Membran auf die Niederdruckseite, die als Permeatseite bezeichnet wird.

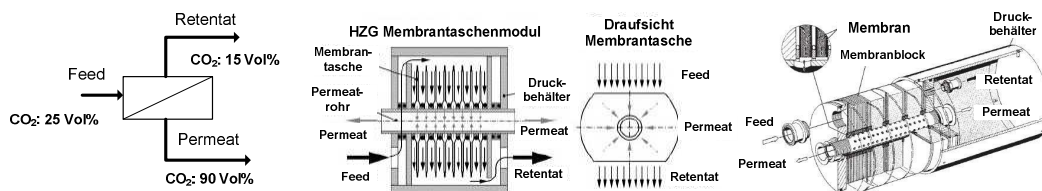


Abbildung 2-6: Membranmodell mit Steigerung des Detaillierungsgrades von links nach rechts am Beispiel des HZG-Membrantaschenmoduls (Ohlrogge et al. 2006; Stookey 2007)

2.3.1 Kenngrößen zur Beschreibung von Membranen

Dieser Abschnitt widmet sich den wichtigsten Kenngrößen, die zur Beschreibung einer Membran und zur Charakterisierung von Membrantrennprozessen verwendet werden.

$$\dot{N}_i = A \frac{D_i \cdot SL_i}{\delta_M \cdot f_i^0} (x_i^{RM} \varphi_i^{RM} p^R - x_i^P \varphi_i^P p^P) \quad (2.36)$$

$$P_i = D_i \cdot SL_i \quad (2.37)$$

$$L_i = \frac{D_i \cdot SL_i}{\delta_M \cdot f_i^0} \quad (2.38)$$

$$L_i = L_{\infty,i}^0 \cdot \exp \left[-\frac{E_{Akt,i}}{R \cdot T} + \sum_{j=1}^{nc} \left(\frac{\sigma_{LN,i}}{\sigma_{LN,j}} \right)^2 \cdot m_{0,j} \cdot \bar{f}_j \cdot \exp(m_{T,j} T) \right] \quad (2.39)$$

$$S_{1/2} = \frac{P_1}{P_2} \quad (2.40)$$

Die Gleichung (2.36) beschreibt hierin den transmembranen Fluss durch die Membran unter Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit und Vernachlässigung der Druckabhängigkeit, wie es bei gummiartigen Membranen zulässig ist. Die Gleichung (2.37) drückt die Permeabilität aus, die das Produkt aus Gaslöslichkeit und Diffusionskoeffizient im Polymer und eine Materialeigenschaft ist. Demgegenüber charakterisiert die Permeanz L aus Gleichung (2.38) technische Membranen. In dieser Größe findet die Membrandicke Berücksichtigung und ist eine Membraneigenschaft. Die Permeanz kann mit Gleichung (2.39) nach der Free-Volume-Theorie berechnet werden. Die Free-Volume-Theorie eignet sich zur Beschreibung des Permeationsverhaltens von Gasen in gummiartigen Polymeren, da hier eine Konzentrationsabhängigkeit der Permeanz festzustellen ist. Für das Permeationsverhalten in glasartigen Membranen kann eine vereinfachte Form von Gleichung (2.39) verwendet werden, in welcher der konzentrationsabhängige zweite Summand des exponentiellen Teils aus Gleichung (2.39) wegfällt. Somit kann das Permeanzverhalten nach dem Arrheniusansatz beschrieben werden, der keine Druck- und Konzentrationsabhängigkeit aufweist, jedoch die Temperaturabhängigkeit berücksichtigt (Ohlrogge et al. 2006). Die Selektivität, welche die

Schärfe der Trennung der Komponenten kennzeichnet, wird nach Gleichung (2.40) gebildet und kann sowohl mit der Permeabilität als auch mit der Permeanz ermittelt werden.

2.3.2 Beschreibung weiterer physikalischer Phänomene

Weitere physikalische Phänomene, die den Stofftransport durch die Membran beeinflussen und bei der Abschätzung bzw. der Modellierung des Membranprozesses berücksichtigt werden müssen, sind nach (Brinkmann 2006): die Ausbildung einer Konzentrationsgrenzschicht, die Ausbildung einer Temperaturgrenzschicht sowie der Druckverlust.

2.3.2.1 Konzentrationspolarisation

Unter Konzentrationspolarisation wird die Anreicherung der schlechter permeierenden Komponente j an der Membranoberfläche auf der Retentatseite verstanden, wie der schematische Konzentrationsverlauf in Abbildung 2-7 zeigt.

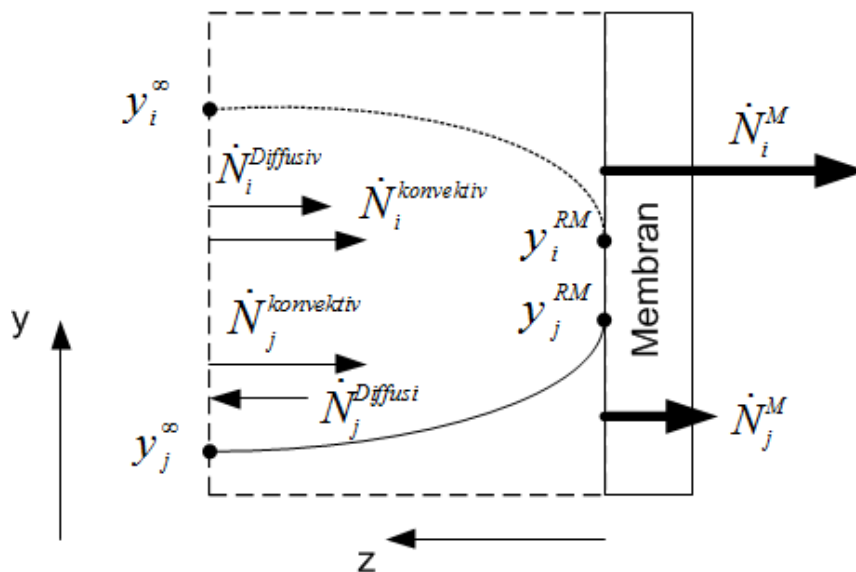


Abbildung 2-7: Bilanz retentatseitig zur Berücksichtigung der Konzentrationspolarisation

Der dadurch entstehende Konzentrationsgradient der schlechter permeierenden Komponente j nimmt zur Kernströmung hin ab und hat daher einen diffusiven Strom der schlechter permeierenden Komponente j von der Membranoberfläche weg zur Folge. Da aber auch die schlechter permeierende Komponente j durch die Membran hindurch permeiert, muss auch diese Komponente zur Membran hin

transportiert werden. Dies wird durch einen konvektiven Strom berücksichtigt, welcher größer sein muss als der diffusive Strom von der Membran weg (Brinkmann 2006). Dieser konvektive Strom reißt ebenfalls die besser permeierende Komponente i mit, so dass auch neben dem diffusiven Transport aufgrund des fallenden Konzentrationsgradienten der besser permeierenden Komponente i hier ein konvektiver Stofftransport zur Membran hin überlagert ist. Somit lässt sich der transmembrane Stoffstrom durch Gleichung (2.41) beschreiben, die sich durch Linearisierung zu Gleichung (2.42) weiter vereinfachen lässt. Diese Gleichung kann sich mit Hilfe der Definition des Stoffübergangskoeffizienten nach der Grenzschichttheorie aus Gleichung (2.43) weiter vereinfacht werden.

$$\dot{N}_i^M = (\dot{N}^{konvektiv}) y_i - c^R D_{i,j} \frac{dy_i}{dz} \quad (2.41)$$

$$\dot{N}_i^M = (\dot{N}^{konvektiv}) y_i + c^R \frac{D_{i,j}}{\delta_{GS}} (y_i^\infty - y_i^{RM}) \quad (2.42)$$

$$\beta_i = \frac{D_{i,j}}{\delta_{GS}} \quad (2.43)$$

Der Stoffübergangskoeffizient aus Gleichung (2.43) lässt sich mit Hilfe einer geeigneten Sherwood-Beziehung ermitteln, beispielsweise durch Gleichung (2.44), für spacergefüllte Kanäle nach (Melin et al. 2007).

$$Sh_i = 0,065 \cdot Re^{0,875} \cdot Sc_i^{0,5} \quad (2.44)$$

2.3.2.2 Temperatureffekte: Joule-Thomson-Effekt

Das Permeanzverhalten einer Membran ist nach Gleichung (2.39) temperaturabhängig und muss bei der Pervaporation sowie bei der Hochdruckgaspermeation berücksichtigt werden (Brinkmann 2006). Das physikalisch auftretende Phänomen der Temperaturänderung bei der isenthalpen Entspannung eines realen Gases tritt bei der Hochdruckgaspermeation auf: bei der Permeation des Gases von der Hochdruckretentatseite zur Nieder- oder Normaldruckpermeatseite (Brinkmann 2006). Die Membran fungiert hierbei wie eine Drossel. Der Effekt wird als Joule-Thomson-Effekt bezeichnet und führt zu einer Abkühlung des Gases. Eine physikalische Erklärung des Phänomens kann durch die sinkende, mittlere kinetische

Energie der Moleküle gegeben werden, da bei der Entspannung eine Vergrößerung des zwischenmolekularen Abstandes auftritt und Arbeit gegen die intermolekularen Kräfte verrichtet wird (Brehmer 2009). Der Joule-Thomson-Effekt lässt sich mit der Beziehung nach Gleichung (2.45) beschreiben, deren Größenordnung sich unter Verwendung einer geeigneten Zustandsgleichung abschätzen lässt und es gilt für die isenthalpe Entspannung Gleichung (2.46). Aus dieser lässt sich bei Kenntnis des Permeatdrucks, der Permeattemperatur und des Retentatdrucks sowie unter Verwendung einer geeigneten Zustandsgleichung die Temperatur im Permeat bestimmen (Brinkmann 2006).

$$\chi_i = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h \quad (2.45)$$

$$\tilde{H}^{G,M}(T^R, p^R, y_{i=1..n}^M) = \tilde{H}^{G,M}(T^P, p^P, y_{i=1..n}^M) \quad (2.46)$$

2.3.2.3 Druckverlust

Der Druckverlust bei Gaspermeationsmodulen tritt zwischen Feedeintritt und Retentataustritt auf und wird durch Umlenkungen der Stromführung sowie Wandreibung an der Membran- und Wandseite verursacht (Brinkmann 2006). Dieser Druckverlust verursacht eine Abnahme der Triebkraft entlang der Strömungsrichtung und kann beispielsweise mit dem Modell nach Darcy, Gleichung (2.47), und mit der experimentell bestimmten Beziehung für den Widerstandskoeffizienten nach Gleichung (2.48) berechnet werden (Brehmer 2009).

$$\Delta p = \xi \frac{\rho}{2} \bar{w}^2 \frac{l}{d_h} \text{ mit } d_h = 4 \frac{A}{U} \quad (2.47)$$

$$\xi = \begin{cases} \frac{158}{Re}, & \text{für } Re < 10 \\ 44 \cdot Re^{-0.55}, & \text{für } Re \geq 10 \end{cases} \quad (2.48)$$

3 Experimentelle Untersuchungen

Um die verschiedenen Prozessalternativen aus Kapitel 1 sowie die in Kapitel 4 beschriebenen theoretisch untersuchten Prozesse für die Kohlendioxidabtrennung mit den Prozessbedingungen nach Tabelle 1-1 auf ihre technische Umsetzbarkeit sowie die Genauigkeit der Prozessmodelle zu untersuchen, wurden experimentelle Untersuchungen im Miniplant-Maßstab vorgenommen, siehe Abbildung 3-1. Hierzu wurde eine Versuchsanlage im Miniplant-Maßstab aufgebaut, um zum einen Untersuchungen zur konzeptionellen Umsetzung des Prozesses durchzuführen und zum anderen, um wichtige Informationen für die Maßstabsvergrößerung, das Scale-up, zu erhalten. Im ersten Schritt wurde das Verfahren gemäß Basisauslegung aus Abschnitt 2.1 in einem Miniplant-Maßstab entwickelt und aufgebaut. Das Prozessfließbild ist in Abbildung 2-1 dargestellt. Das entsprechend detaillierte Rohrleitungs- und Instrumenten-Fließbild nach DIN EN ISO 10628 und nach DIN 19227 für Kennzeichnungen der Prozessleittechnik ist in Abbildung 3-2 angegeben. Die Auslegung der einzelnen Teilanlagen sowie des gesamten Absorptions-



Abbildung 3-1: Aufbau der Absorptions-/Desorptionsanlage im Miniplant-Maßstab

prozesses mit dem Membranprozess ist in mehreren Studien- und Diplomarbeiten detailliert dokumentiert. Für den Betrieb wurden Standard-Arbeitsanweisungen erstellt, die auch Aspekte des An- und Abfahrens sowie der Probenentnahme und -analyse beinhalteten. Ergänzend wurden einzelne Teilaspekte wie Schaumneigung in die verschiedenen Labortätigkeiten am Fachgebiet eingebunden und im Rahmen experimenteller Übungen untersucht. Eine detaillierte Dokumentation ist in den entsprechenden Studien- und Diplomarbeiten zu finden, die im Rahmen dieser Dissertation entstanden sind und betreut wurden (Brehmer 2009; Kerber 2009; Drescher 2010; Torquet 2010; Bittig 2012).

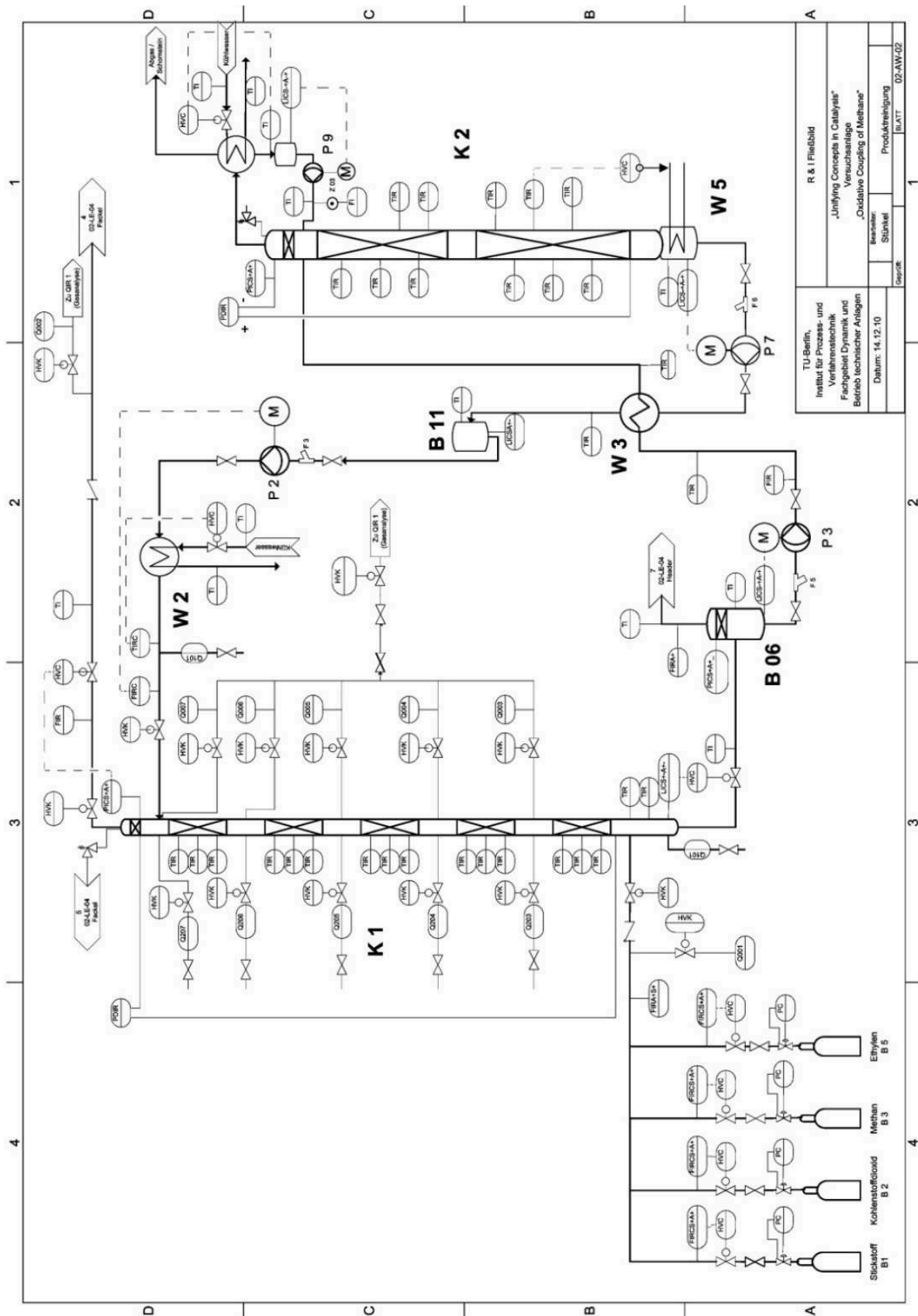


Abbildung 3-2: Vereinfachtes R&I-Fließbild des Basisprozesses (Stünkel et al. 2011b)

3.1 Aufbau der experimentellen Versuchsanlage

Der Aufbau sowie die Durchführung der experimentellen Untersuchungen wurden im Rahmen eigener Veröffentlichungen publiziert und werden der Vollständigkeit halber hier noch einmal kurz zusammengefasst. Detaillierte Ausführungen sind den einzelnen Veröffentlichungen zu entnehmen (Stünkel et al. 2010; Stünkel et al. 2011a; Stünkel et al. 2011b; Stünkel et al. 2012b). Die Versuchsanlage für die Untersuchung des Basisprozesses wurde nach dem R&I-Fließbild in Abbildung 3-2 aufgebaut. Die gesamte Anlage wurde modular konstruiert (Hady et al. 2012) und daher entsprechend ihren Funktionen in die Bereiche Gasversorgung, Absorption, Desorption und Gasentsorgung unterteilt (Hady et al. 2009). Im weiteren Projektverlauf kam der Bereich der Membranaufbereitung und der Prozessverbesserung hinzu, auf welchen später eingegangen wird. Die detaillierten R&I-Fließbilder der einzelnen Anlagenteile sind in Abbildung A-1 bis Abbildung A-5 im Anhang gegeben. In dem vereinfachten R&I-Fließbild sind die wichtigsten Apparate, Messstellen sowie Regelkreise dargestellt. Die gesamte Anlage verfügt über mehr als 150 Aktoren und Sensoren, welche durch das Prozessleitsystem Siemens PCS-7 bedient und beobachtet werden. Hauptbestandteil der Anlage ist zum einen die 5 m hohe, gepackte Absorptionskolonne (K1) mit einem Innendurchmesser von 40 mm, die in Abbildung 3-3 dargestellt ist. Als Kolonneneinbauten wurden hier die Rombopak 12 M mit einer spezifischen Oberfläche von $450 \text{ m}^2/\text{m}^3$ sowie ein selbst konstruierter Sammler-Verteiler mit 4 symmetrisch angeordneten Tropfstellen verwendet. Die Packung sowie der Sammler-Verteiler sind in Abbildung 3-4 dargestellt. Die Kolonne ist aus 5 einzelnen, 1 m hohen Schüssen aufgebaut, zwischen denen jeweils ein Sammler-Verteiler-Schuss installiert ist. Diese Absorptionskolonne ist ausgelegt



Abbildung 3-3: Versuchsstand der Absorptionskolonne

für Betriebsdrücke bis zu 40 bar und verfügt über insgesamt 7 Gas- und Flüssigkeitsprobenentnahmestellen. Jeweils eine Probenentnahmestelle wurde in den beiden ein- sowie den beiden austretenden Strömen realisiert und über der gesamten Kolonnenhöhe wurden 5 Gas- und Flüssigkeitsprobenentnahmestellen installiert, wie im R&I-Fließbild in Abbildung 3-2 dargestellt ist. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden die Konzentrationsmessungen für die ein- und austretenden Ströme der Absorptionskolonne in allen Fällen durchgeführt, wohingegen die Konzentrationsmessungen für Ethylen und Kohlendioxid zwischen den einzelnen Kolonnenschüssen nur in ausgewählten Fällen durchgeführt wurden. Die Gaskonzentration wird kontinuierlich durch Online-Infrarotmesstechnik mit einem S721 und einem S720 der Firma SICK MAIHAK gemessen, wobei zwischen den einzelnen Messstellen umgeschaltet wird. Die Massenströme der ein- und austretenden Stoffströme der Absorptionskolonne werden mittels Coriolis Durchflussmesser der Firma Endress und Hauser gemessen. Zum anderen gehört die Desorptionskolonne (K2) mit dem Verdampfer (W5 in Abbildung 3-2) und dem Partialkondensator (W6) für die Absorbensregeneration zu den Kernelementen der Miniplant. Es wurde ein kontinuierlicher Betrieb der Absorptions- und Desorptionskolonne realisiert, um die Waschflüssigkeit im Kreislaufverfahren mit CO₂ im Absorber zu beladen und in der Desorptionskolonne das Absorbens zu regenerieren. Die Desorptionskolonne ist ebenfalls als Packungskolonne mit einem Innendurchmesser von 100 mm und einer gepackten Höhe von 4 m durch jeweils zwei einzelne 2-m-Schüsse realisiert worden, zwischen welchen ebenfalls ein Sammler-Verteiler-Schuss installiert worden ist. Als Kolonneneinbau wurde hier die Rombopak 9M mit einer spezifischen Oberfläche von 350 m²/m³ eingesetzt. Die Verdampferleistung ist auf 30 kW_{ele} begrenzt und der Partialkondensator mit einer Wärmeübertragerfläche von 1 m² für eine Kühlleistung von bis zu 25 kW ausgelegt, in Abhängigkeit des Kühlwasserstroms sowie dessen Eintrittstemperatur. Der Zusammenhang der zugeführten elektrischen Leistung des Verdampfers und der Wärmemenge wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit ermittelt (Zobel 2010). Der ermittelte Zusammenhang zwischen prozentualer Vorgabe des Leistungsstellers und der zugeführten thermischen Energie ist in Gleichung (3.1) unter Vernachlässigung von Wärmeverlusten angegeben (Zobel 2010).

$$\dot{Q}_{\text{Thermisch}} = 0,2696 \cdot x_{\text{Leistungssteller}} \quad (3.1)$$

Der gesamte Desorptionsprozess kann bis zu einem maximal zulässigen Druck von 5 bar betrieben werden. Der maximale Umlaufmassenstrom, der durch die

verwendeten Membranpumpen bauartbedingt realisiert werden kann, ist auf 80 L/h begrenzt und entspricht einer maximalen Flüssigkeitsbelastung in der Absorptionskolonne von $63 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$. Der gesamte Prozess wird mittels Prozessleittechnik bedient und beobachtet, weshalb die gesamten Mess-, Steuer- und Regelsignale durch Siemens PCS7 visualisiert worden sind. Die wichtigsten Messdaten werden auf dem Archiv-Server für eine Dauer von max. 14 Tagen gespeichert. Die experimentellen Daten für jede einzelne Versuchsreihe werden über eine OPC-Schnittstelle durch ein Visual-Basic-Programm (VBA) erfasst und im Excel-Format gespeichert. Für die Kommunikation wird eine sogenannte OPC-Schnittstelle verwendet, über welche die aktuellen Messwerte im 5s-Intervall ausgelesen und gespeichert werden. Nach dem Beenden des jeweiligen Versuches wird der zeitliche Mittelwert für den jeweiligen stationären Bereich durch arithmetische Mittelwertbildung berechnet. Die Messdauer sowie die Messwerterfassung für einen stationären Punkt betragen mindestens 30 min. Hierbei wird zwischen der Gasein- und -austrittskonzentrationsmessung nach 15min umgeschaltet. Während der Messung eines stationären Punktes werden gleichzeitig Flüssigproben am Eintritt bzw. am Austritt des Absorbers in den entsprechenden Zu- und Ableitungen entnommen. Hierzu wird die nasschemische Analyse-methode nach (Shen et al. 1992; Jou et al. 1994) verwendet, welche im Abschnitt 3.2.5.2 ausführlich erläutert wird. Es werden pro Messreihe mindestens zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten Proben genommen, welche dann doppelt bestimmt werden. Hierbei ist auf ein vorheriges Ablassen von etwaigem Totvolumen, welches in der Probeentnahmeleitung stand, geachtet worden. Weitere Details sind der Standard-Arbeitsanweisung Nr. 73 zu entnehmen. Der Einfluss der Probeentnahmemenge auf den gesamten Holdup ist gering und wurde vernachlässigt.

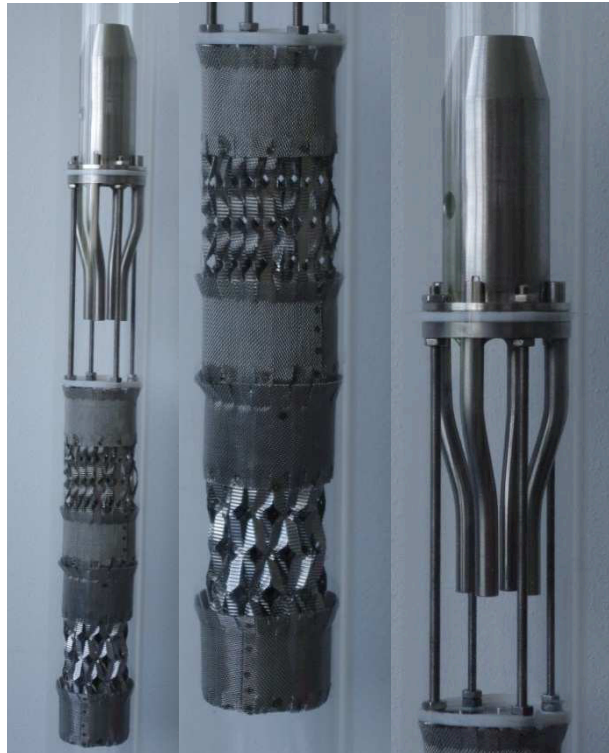


Abbildung 3-4: Sammler-Verteiler und Packungselemente der Absorptionskolonne

sigt. Der Einfluss der Probenentnahme auf die Prozessdynamik lässt sich in Abbildung 3-12 am Überspringen des unbeladenen Absorbens Durchflussgut erkennen. Daher wurde dies mit großer Sorgfalt durchgeführt. Durch die Mehrfachbestimmung konnte eine genauere statistische Mittelwertbildung erfolgen. In Abhängigkeit des einzustellenden Umlaufmassenstroms beträgt die Anfahrdauer eines Messpunktes zwischen 2 und 4 h, da der gesamte Flüssigkeits-Holdup der Anlage 60 L beträgt. Um den Effekt der Rückführungen zu berücksichtigen, wurde eine 1,5- bis 2-fache Rückführung des Absorbens gewählt, so dass die Flüssigkeit mindestens 2 Umlaufzyklen absolvierte (Stünkel et al. 2011b). Eine detaillierte Zusammenfassung des Aufbaus der Absorptions- und Desorptionskolonne sowie ein Überblick über die verwendeten Kolonneneinbauten sind in Tabelle 3-1 und Tabelle 3-2 zu finden.

3.1.1 Erweiterung um den Versuchsaufbau der Membran

Das Blockfließbild eines einstufigen Membranprozesses ist in Abbildung 2-6 dargestellt. Der Aufbau und die Struktur des Membrantaschenmoduls finden sich ebenfalls in Abbildung 2-6. Das detaillierte R&I-Fließbild des Membranprozesses ist im Anhang in Abbildung A-2 dargestellt. Das installierte Membrantaschenmodul mit einer Membranfläche von 0,5 m² einer Matrimid[®]-Membran wird in Abbildung 3-5 gezeigt.



Abbildung 3-5: Foto des installierten Membrantaschenmoduls

Der schematische Aufbau ist in den mittigen und linken Darstellungen auf Abbildung 2-6 zu finden. Die Angaben zum Aufbau des Moduls wie auch zu den Membrantaschen sind in Tabelle 3-3 zusammengefasst. Das Membranmodul kann wahlweise alleine oder aber mit der nachgeschalteten Absorptionskolonne als Hybridprozess betrieben werden.

Tabelle 3-1: Abmessungen und technische Details der Absorptions- und Desorptionskolonne

	Kolonnen- höhe	Packungs- höhe	Anzahl und Höhe der Kolonnenschüsse	Anzahl Sammler/ Verteiler	Kolonnen- durchmesser	Material	Max. zulässiger Betriebsdruck
Absorber	7 m	5 m	5 x 1 m	5	0,041 m	1.4571	40 bar
Desorber	5 m	4 m	2 x 2 m	2	0,1 m	1.4571	5 bar

Tabelle 3-2: Details der Kolonneneinbauten für den Absorber und Desorber

	Packungsart	Segmenthöhe	Anzahl der Segmente pro Kolonnenschuss	Spezifische Oberfläche a_{geo}	Material	Lückengrad
Absorber	Sulzer Rombopak 12M	0,1 m	10	$450 \text{ m}^2/\text{m}^3$	1.4404	0,9865
Desorber	Sulzer Rombopak 9M	0,1 m	20	$350 \text{ m}^2/\text{m}^3$	1.4404	0,93

Tabelle 3-3: Details zum Membranmodul- und -taschen-Aufbau (Stünkel et al. 2011a)

Anzahl der installierten Membrantaschen	44
Anzahl der Kompartiments	7
Verteilung der Membrantaschen auf die Kompartiments	7-7-6-6-6-6-6
Länge einer Membrantasche	0,08 m
Breite einer Membrantasche	0,07 m
Fläche einer Membrantasche	0,0112 m ²

3.1.2 Aufbau des Hybridprozesses

Das Prozessfließbild des Hybridprozesses ist in Abbildung 5-1 dargestellt und der aufgebaute Prozess in Abbildung 3-6 zu sehen. Das gesamte R&I-Fließbild des Hybridprozesses ist im Anhang in Abbildung A-1 bis Abbildung A-5 dargestellt. Der Hybridprozess wird ebenfalls vollautomatisch über das Prozessleitsystem PCS7 betrieben, wobei dieses um das zusätzliche Membranmodul, die dazugehörigen Messstellen sowie Stellgeräte erweitert wurde. Es wurden zusätzliche Drucksensoren auf der Permeat- und Retentatseite installiert. Zusätzlich wurden ein Durchflusssensor sowie eine Gasprobenentnahme auf der Permeatseite des Membranmoduls installiert. Um die Umschaltung zum Hybridbetrieb zu realisieren, wurden zwei 3-Wege-Ventile in die Rohgasleitung der Absorptionsko-



Abbildung 3-6: Installierter Hybridprozess bestehend aus einem Absorptions-/Desorptionsprozess mit vorgeschaltetem Membranmodul

lonne installiert. Mit diesen wurde die Umschaltung vom alleinigen Absorptionsbetrieb auf Hybridbetrieb realisiert. Das Membranmodul ist als Druckbehälter für einen maximal zulässigen Druck von 40 bar ausgelegt. Durch den modularen Aufbau konnte das Membranmodul einfach in die Anlage integriert werden. Die sicherheitstechnischen Aspekte wurden für das zusätzliche Membranmodul sowie für dessen Einfluss im Hybridprozess im Rahmen einer PAAG-Analyse untersucht (Drescher 2010). Die Datenerfassung wurde ebenfalls über die OPC-Schnittstelle realisiert, wobei der entwickelte Messdatenaufnehmer um die zusätzlichen Messstellen erweitert werden musste.

3.2 Messtechnik

Im Rahmen der experimentellen Untersuchung des Prozesses muss zum einen dessen Güte des Prozesses beurteilt und zum anderen müssen aus sicherheitstechnischen Aspekten bestimmte physikalische Größen ständig überwacht werden. Aber auch um die Zusammenhänge der verschiedenen physikalischen Größen im Prozess besser verstehen zu können, ist deren Kenntnis notwendig (Hoffmann 2007). Um einen Prozess beurteilen zu können und einen Vergleich mit den Vorhersagen durch die Prozesssimulation durchzuführen, müssen bestimmte physikalische Größen wie Druck, Temperatur, Zusammensetzung und Durchfluss aufgenommen werden. Das Wissensgebiet der Messtechnik beschäftigt sich mit dem Erfassen und Darstellen von physikalischen Größen (Profos et al. 1994) und wird in diesem Abschnitt für die wichtigsten physikalischen Größen der untersuchten Prozesse beschrieben. In der Messtechnik werden nach (Hoffmann 2007) zur Erfassung physikalischer Größen verschiedene Methoden wie die Ausschlagmethode, Differenzmethode oder die Kompensationsmethode verwendet, wobei die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden die Ausschlagmethode sowie die Differenzmethode sind. Bei der Ausschlagmethode wird nach (Hoffmann 2007) die Messgröße direkt in eine Ausgangsgröße umgewandelt, wobei die hierfür notwendige Energie dem Messmedium selbst entnommen wird. Bei der Differenzmethode wird nach (Hoffmann 2007) die Messgröße einer außerhalb des Messmediums befindlichen Vergleichsgröße gegenübergestellt. In dieser Methode wird die Differenz der Messgröße zur Vergleichsgröße gebildet (Hoffmann 2007). Weiterhin wird nach (Hoffmann 2007) in direkte Messungen, indirekt Messungen sowie inkrementelle Messungen unterschieden. Unter einer direkten Messung wird die zu messende Größe mit einem dieselbe Einheit tragenden Maßstab verglichen, wohingegen bei der indirekten Messung die eigentliche Größe aus der Messung einer oder mehrerer Größen unter der genauen Kenntnis des definierten

Zusammenhang bestimmt wird (Hoffmann 2007). Die zur Messung notwendigen Geräte und Hilfsmittel, wie Sensor, Wandler oder Anzeigeeinheit, werden unter dem Begriff Messeinrichtung zusammengefasst. In der Versuchsanlage sind dies die Messgeräte mit Vorortanzeige oder aber die Messgeräte nebst dem Prozessleitsystem, mit dessen Hilfe die Messsignale umgewandelt und visualisiert werden. In Tabelle 3-4 sind die verschiedenen Messprinzipien und Messgeräte der Versuchsanlage mit der Messgenauigkeit zusammengestellt. In den folgenden Abschnitten wird auf die eingesetzten Messprinzipien der Größen Druck, Temperatur, Durchfluss und Füllstand sowie auf die Analysemesstechnik der Stoffzusammensetzung näher eingegangen.

3.2.1 Druckmessung

Die verwendeten Druckaufnehmer aus Tabelle 3-4 basieren auf dem piezoelektrischen Prinzip und werden mittels Dünnschichttechnik, Dickschichttechnik oder Halbleitertechnik hergestellt (Hoffmann 2007). Unter dem piezoelektrischen Effekt versteht man die Ladungsverschiebung und Dipolausbildung bei elastischer Verformung aufgrund von äußerer, direkter Krafteinwirkung auf ein piezoelektrisches Material (Hoffmann 2007). Es wurde der Kopfdruck der Kolonnen gemessen und der Druckverlust über den Kolonnen. Von der Überwachung des Letzteren konnte man auch auf fluiddynamische Phänomene schließen, wie beispielsweise das Schäumen, das Stauen oder das Fluten der Kolonnen. Die in Abbildung 3-2 dargestellten Druckmessgeräte dienen der Überwachung und sind teilweise mit Sicherheitsfunktionen belegt, wie zum Beispiel dem Abschalten der Anlage ab einem kritischen Druckwert. Diese sicherheitsrelevanten Messstellen und deren Überwachung sowie die daraus resultierenden Abschaltungen wurden über das Prozessleitsystem Siemens PCS 7 realisiert und waren das Ergebnis einer Sicherheitsanalyse (Toast 2009).

3.2.2 Temperaturmessung

Für die Temperaturmessung aus Tabelle 3-4 wurde das Prinzip des Widerstandsthermometers eingesetzt. Hierbei wird das Phänomen der Widerstandsänderung bei Temperaturänderung angewendet. Somit kann der Zusammenhang zwischen Temperatur und Widerstand beispielsweise unter der Annahme eines linearen Zusammenhanges durch Gleichung (3.2) wiedergegeben werden. Hierin ist R_0 der Widerstand bei 0 °C in Ω , T die Temperatur in K und α der Temperaturkoeffizient in 1/K.

Tabelle 3-4: Messprinzipien und Messgeräte sowie Messgenauigkeiten nach Herstellerangaben

Messprinzip	Messung	Messort	Gerätetyp	Hersteller	Messgenauigkeit lt. Hersteller
Coriolis	Durchfluss	Gas- und Flüssigkeitsfeed der Absorptions- und Desorptionskolonne, Abgas der Absorptionskolonne	Promass 80 A	Endress und Hauser	$\pm 0,15\%$
Wirkdruckverfahren	Durchfluss	Rücklauf der Desorptionskolonne und Abgas der Desorptionskolonne	Deltabar S	Dosch Messapparate Endress+Hauser	$\pm 0,075\%$
Schwebekörper	Durchfluss	Abgas Flash B11	DK37/M8E	Krohne	$\pm 2,5\%$
Piezoresistiv	Druck	Absorber, Desorber, Flash und in den Prozessleitungen	Cerabar T PMP 131, Cerabar M PMC 41	Endress und Hauser	$\pm 0,5\%$ bzw. $\pm 0,2\%$
Widerstandsthermometer	Temperatur	Temperaturprofil im Absorber und Desorber sowie alle übrigen Temperaturen im Prozess	TR 24	Endress und Hauser	max. $\pm 0,5$ (0 °C bis 150 °C)
Kapazitiv	Füllstand	Sumpf der Absorptions- und Desorptionskolonne, Vorlagebehälter	Liquicap	Endress und Hauser	$\pm 0,1\%$
Infrarot	Gaszusammensetzung	Ein- und Austrittskonzentration im Absorber	Unor/Multor im S720 EX	Sick-Maihak	$\pm 1\%$
Infrarot	Gaszusammensetzung	Austrittskonzentration im Desorber	PIR 3502	ABB Maihak	$\pm 1\%$

$$R(T) = R_0(1 + \alpha T) \quad (3.2)$$

Die Temperaturmessungen wurden mittels eines Widerstandsthermometers aus Tabelle 3-4 realisiert, welches aus einem Platindraht besteht, der so abgeglichen ist, dass er bei einer Temperatur von 0 °C genau einem Widerstand von 100 Ω entspricht (Hoffmann 2007). Die Temperaturmessstellen, die in Abbildung 3-2 dargestellt sind, wurden zur Bildung von Energiebilanzen, für die Ermittlung der Reaktionsenthalpien oder aber für die Verlustwärmebestimmung verwendet. Weiterhin wird das Simulationsmodell auch anhand des Temperaturprofils bewertet.

3.2.3 Durchflussmessung/Massendurchflussmessung

Für die Messung des Durchflusses wurden drei verschiedene Messprinzipien eingesetzt: die Schwebekörpermessung, das Wirkdruckverfahren und das Coriolis-Prinzip. Bei dem ersten Messprinzip wird ein Widerstandskörper in eine geschlossene Rohrleitung eingebracht und umströmt. Aus der resultierenden Kraft einer Kräftebilanz der Gewichts- und der Auftriebskraft des Körpers kann auf die Geschwindigkeit des umströmenden Fluides geschlossen werden (Hoffmann 2007). Dieses Messprinzip wurde für die Messung der kleinen Durchflüsse des Abgases im Flash-Behälter angewendet. Das zweite Prinzip, das Wirkdruckverfahren, beruht auf dem Zusammenhang zwischen dem Druckverlust und der kinetischen Energie der Strömung (Hoffmann 2007), siehe Gleichung (3.3).

$$\Delta p = \xi \frac{\rho}{2} w^2 \frac{L}{d} \quad (3.3)$$

Hierbei wird der Druckverlust innerhalb der Rohrleitung durch eine Strömungsverengung hervorgerufen. Das Wirkdruckverfahren wird verwendet, um den Abgasstrom des Desorbers und den Rücklauf des Kondensats in den Desorber zu messen. Diesen beiden zuletzt beschriebenen Verfahren ist die Abhängigkeit von Systemeigenschaften wie Druck, Temperatur oder aber Zusammensetzung gemein. Bei genauer Kenntnis dieser Größen müssen die Messergebnisse um deren Einfluss korrigiert werden. Demgegenüber steht das Messverfahren nach dem Coriolis-Prinzip, das auf die störenden Einbauten verzichtet und geringe Druckverluste aufweist. Bei diesem Messverfahren hat die Änderung von Druck, Temperatur oder Zusammensetzung keinen Einfluss auf das Messergebnis (Hoffmann 2007). Das Verfahren basiert auf der Wirkung der Corioliskraft, welche aufgrund

einer nichtlinearen Beschleunigung senkrecht zur Bewegungsrichtung eines Körpers oder Fluides entsteht (Hoffmann 2007), Gleichung (3.4). Die durch die Coriolis-Kraft hervorgerufene Verformung des Messrohres wird aufgenommen und steht in einem direkten Zusammenhang mit der Durchströmungsgeschwindigkeit. Aufgrund der hohen Genauigkeit dieses Messprinzips wurde es für die Messung der Ein- und Austrittsströme der Absorptionskolonne verwendet. Auch hier wurden entsprechende sicherheitsrelevante Messpunkte gewählt, um den sicheren Betrieb der Anlage zu überwachen.

$$\vec{F} = \vec{\omega} \times \vec{w} \quad (3.4)$$

3.2.4 Füllstandsmessung

Die Kontrolle, das Überwachen und somit das Messen des Füllstandes ist entscheidend für den sicheren Betrieb der Anlage und der einzelnen Komponenten, wie zum Beispiel der Pumpen. So muss das Leerlaufen von Behältern und somit das Trockenlaufen von Pumpen verhindert werden, ebenso wie das Überlaufen von Vorlagebehältern, wodurch das Auslaufen von Absorbensflüssigkeit verhindert werden soll. Der Füllstand wird daher in allen Behältern der Versuchsanlage aus Abbildung 3-2 gemessen. Die Messung des Füllstandes wird nach dem kapazitiven Messprinzip durchgeführt. Hierbei bildet eine in den Behälter eingebrachte Sonde einen Pol des Kondensators. Da das Absorbens ebenfalls elektrisch leitend ist, wird die verwendete Stabsonde von einer elektrischen Isolierschicht ummantelt (Hoffmann 2007). Den Gegenpol bildet das Absorbens, dessen Potential über die Behälterwand abgenommen wird. Durch die Änderung des Füllstandes ändert sich das Potential und damit die Kapazität des Kondensators, über die bei bekannter Behältergeometrie Rückschlüsse auf die Füllhöhe gezogen werden können. Der Messgerätehersteller und der verwendete Messgerätetyp mit der entsprechenden Genauigkeit für die Füllstandsmessung sind in Tabelle 3-4 angegeben.

3.2.5 Konzentrationsmessungen und Analysetechnik

Der Konzentrationsmessung kommt insofern eine gesonderte Bedeutung zu, als mit deren Hilfe Informationen über das Abtrennergebnis gewonnen werden können. Hierzu ist die qualitative Analysetechnik für die bekannten Komponenten nötig. Hierbei wurden die Konzentrationen des Kohlendioxids sowie der Kohlenwasserstoffe Methan und Ethylen im Rohgas und im Reingas der Absorptionskolonne und die Kohlendioxidkonzentration im Abgas der Desorptionskolonne mit-

tels Online-Infrarotmesstechnik bestimmt. Die CO₂- und Amin-Konzentrationsbestimmung in der Flüssigphase wurde mit Hilfe von nasschemischer, titrimetrischer Analyse einer zuvor entnommenen Flüssigprobe aus dem Absorberkopf und -sumpf durchgeführt. Diese Analysemethode ist in Abschnitt 3.2.5.2 näher beschrieben.

3.2.5.1 Gaskonzentrationsmessung mittels Infrarotstrahlung

Die verwendeten Infrarotmessgeräte unterscheiden sich in ihrer Funktionsweise voneinander. Während das ABB-Messgerät PIR 3502 aus Tabelle 3-4 nach dem Prinzip der dispersen Gitterspektrometrie arbeitet, sind die SICK-Messgeräte vom Typ Unor oder Multor aus Tabelle 3-4 nicht-dispersive Infrarot-Absorptionsmessgeräte. Das Messverfahren des ABB PIR 3502 wird nachfolgend erläutert. Der Aufbau setzt sich aus einer Strahlenquelle und mehreren Linsen zusammen. Das Licht der Lichtquelle wird durch Prismen zerlegt. Anschließend wird es über einen Filter durch die mit Messgas gefüllte Messkammer geleitet. Der Filter ist auf einer rotierenden Scheibe angebracht, auf welcher sich zwei verschiedene Filter befinden. Die Filter sind so gewählt, dass der eine Filter das Licht der Absorptionsbande der Messkomponente hindurchlässt und der andere Filter weder das Licht der Absorptionsbande der Messkomponente noch der Störkomponente hindurchlässt. Die Scheibe rotiert, so dass abwechselnd Licht gesendet wird, welches die Absorptionsbande der zu analysierenden Messkomponente enthält, und solches Licht, das die Absorptionsbande der Mess- und Störkomponente nicht enthält (Profos et al. 1994). Aus dem Logarithmus des Quotienten aus Mess- und Vergleichssignal kann auf die Konzentration zurückgeschlossen werden (Profos et al. 1994). Das Messverfahren des Sick MAIAK Unor und Multor ist im Gegensatz dazu anders aufgebaut. Es wird eine Strahlungsquelle zur Infrarotstrahlungserzeugung genutzt. Diese Strahlung wird über ein Blendrad gepulst. Anschließend wird die Strahlung auf zwei unterschiedlichen Wegen durch eine Referenzküvette gelenkt und ferner durch eine Messgasküvette, welche mit dem Messgas gefüllt ist. Die Referenzküvette ist mit einem Gas gefüllt, das keine Infrarotstrahlung absorbiert, beispielsweise Stickstoff. Die mit dem zu analysierenden Messgas gefüllten Empfängerammern der beiden Strahlungen aus der Referenzküvette und der Messgasküvette sind durch einen Membrankondensator oder eine Lochplatte voneinander getrennt (Hoffmann 2007). Die Absorption im Empfängerraum des für dieses Gas typischen Bereichs der Infrarotstrahlung sorgt für Druckschwankungen, welche der Frequenz der Pulsung entsprechen. Wird nun bereits ein Teil des infraroten Lichtes in der Messküvette absorbiert, so wird die Strahlung auf der

Messküvetten-seite geschwächt und die Druckschwankungen auf der Empfänger-seite sind nicht mehr identisch zwischen der Messküvetten-seite und der Referenzküvetten-seite. Diese Schwankungen können dann beispielsweise in Kapazitätsschwankungen umgewandelt und in ein Messsignal umgesetzt werden (Hoffmann 2007), welches zur Anzeige gebracht werden kann. Der Vorteil dieses Messprinzips ist es, dass über den gesamten Konzentrationsbereich gemessen und dieses Signal auch mit einer hohen Genauigkeit erfasst werden kann (Profos et al. 1994). Der Nachteil der Infrarotmesstechnik liegt darin, dass elementare Gase wie Sauerstoff, Stickstoff oder Wasserstoff nicht erfasst werden können, da sie kein infrarotes Licht absorbieren. Weiterhin müssen die zu messenden Komponenten vorher bekannt sein. Es ist nur eine quantitative, nicht aber eine qualitative Messung möglich.

3.2.5.2 Analysemethode zur CO₂-Bestimmung der Flüssigkeit

Allen nasschemischen Flüssiganalysen dieser Arbeit liegt dieselbe Methode zu Grunde; basierend auf der Methode nach (Shen et al. 1992; Jou et al. 1994) wird die angewendete Methode hier kurz dargestellt. Bei dieser wird direkt aus der Absorptionskolonne eine Probenmenge von ca. 2 g in eine vorbereitete Lösung gegeben. Diese Lösung besteht aus ca. 50 ml und setzt sich wie folgt zusammen: 5 ml einer 1-molaren Natriumhydroxidlösung, welche mit 5 ml einer 1,2-molaren Bariumchloridlösung versetzt worden ist und zu der zusätzlich 40 ml vollentsalztes Wasser hinzugegeben worden ist. Kommt nun das gasförmige Kohlendioxid mit den Barium-Ionen der Lösung in Kontakt, reagiert es zu Bariumcarbonat. Das schwerlösliche Bariumcarbonat fällt aus und wird anschließend ohne weitere Abtrennung mit 1-molarer Salzsäure titriert. An dieser Stelle wird exemplarisch diese Methode für Monoethanolamin vorgestellt:

1. Umschlagpunkt (EP1): $\text{NaOH} + \text{HCl} \leftrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
2. Umschlagpunkt (EP2): $\text{MEA} + \text{HCl} \leftrightarrow \text{MEA}^+ + \text{Cl}^-$
3. Umschlagpunkt (EP3): $\text{BaCO}_3 + \text{HCl} \leftrightarrow \text{BaHCO}_3^+ + \text{Cl}^-$
4. Umschlagpunkt (EP4): $\text{BaHCO}_3 + \text{Cl}^- + \text{HCl} \leftrightarrow \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Mit Hilfe der verbrauchten Menge an 1-molarer Salzsäure kann dann direkt die in der entnommenen Probe enthaltene CO₂-Menge ebenso wie die Amin-Menge berechnet werden.

$$n_{MEA} = \frac{n_{EP2} - n_{EP1}}{1000} \quad (3.5)$$

$$n_{CO_2} = \frac{n_{EP4} - n_{EP2}}{2000} \quad (3.6)$$

Über die vorher abgewogene Probemenge m_{Probe} , welche der Absorptionskolonne entnommen worden ist, kann nun die Gewichtskonzentration des Amins in der Lösung über Gleichung (3.7) und die Beladung der Lösung mit Kohlendioxid durch Gleichung (3.8) berechnet werden.

$$MEA_{Massenprozent} = 100 * \frac{m_{MEA}}{m_{Probe}} = \frac{n_{MEA} \tilde{M}_{MEA}}{m_{Probe}} \cdot 100\% \text{ in } [Gew\%] \quad (3.7)$$

$$\alpha = \frac{n_{CO_2}}{n_{MEA}} \text{ in } \left[\frac{mol}{mol} \right] \quad (3.8)$$

Für jedes Stoffsystem wurde die Methode durch die Verwendung von Natriumhydrogencarbonat ($NaHCO_3$) mit einer molaren Masse von 84 g/mol qualifiziert. Durch die Einwaage an Natriumhydrogencarbonat kann auf die äquivalente Menge an Kohlendioxid über Gleichung (3.9) zurückgerechnet und mit der Menge an Kohlendioxid verglichen werden, die mit der nasschemischen Methode bestimmt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle A-2 bis Tabelle A-4 dargestellt.

$$n_{CO_2}^{soll} = n_{NaHCO_3} = \frac{m_{NaHCO_3}}{\tilde{M}_{NaHCO_3}} \quad (3.9)$$

3.3 Versuchsdurchführung

3.3.1 Fluidodynamische Untersuchungen

Die experimentellen Untersuchungen zur Fluidodynamik wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von (Zobel 2010) durchgeführt. Hierbei wurde das System Wasser/Stickstoff verwendet und der Druckverlust sowie der Flüssigkeitsinhalt bei 3 verschiedenen Betriebsdrücken für verschiedene Flüssigkeitsbelastungen aufgenommen. In Tabelle 3-5 sind die experimentellen Untersuchungen zum Flüssigkeitsinhalt und Druckverlust zusammengestellt. Der Druckverlust wurde zwischen zwei Sammler-Verteiler-Elementen über dem dritten Kolonnenschuss der Absorp-

tionskolonne gemessen, welcher in der Mitte der Absorptionskolonne angeordnet ist und 1 m hoch ist. Hierbei kam ein piezoresistives Differenzdruckmessgerät der Firma *Endress und Hauser* vom Typ *Deltabar S PDM 70* mit einem Messbereich von 0 – 500 mbar und einer Genauigkeit von 0,075% zum Einsatz. Es wurde bei einem festen Druck eine Flüssigkeitsbelastung und ein niedriger F-Faktor eingestellt. Nachdem der stationäre Punkt erreicht war, wurde die Datenerfassung für die Druckverlustmessung gestartet und über einen Zeitraum von 5 min wurden die Messwerte zur Mittelwertbildung aufgenommen. Anschließend wurde der F-Faktor erhöht und die Messung für den nächsten stationären Punkt durchgeführt. Dies wurde bei einer Flüssigkeitsbelastung so lange wiederholt, bis der Staupunkt bzw. der Flutpunkt erreicht wurde, um anschließend die nächsthöhere Flüssigkeitsbelastung einzustellen oder aber auf einen anderen Betriebsdruck zu gehen. Die Messwerte des Druckverlustes wiesen eine maximale Abweichung von $\pm 5\%$ vom arithmetischen Mittelwert über den Messzeitraum auf. Neben dem Druckverlust wurde für jede experimentelle Einstellung der Flüssigkeitsinhalt gemessen. Hierzu wurden im Anschluss an die Druckverlustmessung die Schnellschlussventile an den Zu- und Abläufen der Absorptionskolonne geschlossen und die Zunahme an Flüssigkeit im Sumpf der Kolonne über einen Zeitraum von 25 min durch Auslitern und anschließendes Abwiegen gemessen. Die abgetropfte Flüssigkeit wurde mit einer Präzisionswaage aufgenommen.

Tabelle 3-5: Experimentelle Untersuchungen zur Fluidodynamik (Zobel 2010)

Betriebsdruck in bar	Flüssigkeitsbelastung [m ³ /m ² h]	Druckverlustmessungen	Flüssigkeitsinhaltsmessungen
5	0	11	-
	18,94	8	8
	26,51	6	5
	34,08	10	5
10	0	7	-
	18,94	5	5
	26,51	7	7
	34,08	5	5
32	0	7	-
	34,08	5	6
Gesamtanzahl Experimente		71	41

3.3.2 Absorptionsuntersuchungen

Zielstellung war es, den Regenerationsbedarf pro abgetrenntes Kilogramm Kohlendioxid zu minimieren. Hierfür wurde jeweils ein stationärer Betriebspunkt angefahren und die folgenden Parameter wurden konstant gehalten: die Gasbelastung, der Rohgasdruck und die CO₂-Konzentration im Rohgas. Anschließend wurden die Parameter Umlaufmassenstrom und Verdampferleistung der Desorption als die wichtigsten Einflussgrößen verändert. Der Effekt des Umlaufmassenstroms auf den Energiebedarf der Regeneration bei konstanter CO₂-Abtrennung wurde für die Bedingungen der Trennaufgabe untersucht. Hierbei wurde die Verdampferleistung konstant gehalten und der Umlaufmassenstrom variiert, um das Trennziel von 90% CO₂-Abtrennung zu erreichen. Anschließend wurde die Verdampferleistung verändert und somit die Regeneration des Waschmittels. Nachfolgend wurde wieder der Umlaufmassenstrom so weit verändert, dass die Trennaufgabe von 90% CO₂-Abtrennung erreicht wurde. Der thermische Energiebedarf wurde auf die Masse des abgetrennten Kohlendioxids aus dem Rohgas bezogen. Das Ziel dieser Methode ist es, das energetische Optimum zwischen Regeneration, thermischem Energieeintrag und Waschmittel-Umlaufstrom zu finden. Ein weiterer untersuchter Aspekt war der Einfluss des Desorberdrucks auf die Regeneration des Absorbens. Hierfür wurde für einen stationären Punkt der Desorberkopfdruck für Werte von 1 bar, 2 bar und 2,5 bar variiert. Neben den umfangreichen Untersuchungen zum Referenzabsorbens MEA, die in Tabelle 3-6 aufgelistet sind, fanden weitere Untersuchungen mit dem Absorbens Methyldiethanolamin statt (Torquet 2010). Hierbei zeigte sich, dass die Reaktionskinetik so gering war, dass die installierte effektive Kolonnenhöhe von 5 m nicht ausreichte, um die geforderten 90% CO₂-Abtrennung erreichen zu können. Wie (Torquet 2010) zeigt, konnte durch die Erhöhung der Absorbenseintrittstemperatur von 40 °C auf 60 °C die Reaktionskinetik verdoppelt werden und die 90% CO₂-Abtrennung ließen sich mit 50 Gew% MDEA-Lösung realisieren. Eine weitere Möglichkeit der Erhöhung der Reaktionskinetik wurde von (Samanta et al. 2010; Samanta et al. 2011) vorgeschlagen und ebenfalls untersucht. Hierbei konnte durch die Substitution von 3 Gew% einer Methyldiethanolamine-Lösung von 40 Gew% durch Piperazin die Reaktionskinetik deutlich erhöht und die 90% CO₂-Abtrennung erreicht bzw. übertroffen werden. Die Versuche mit dem alternativen Absorbens, bestehend aus einer wässrigen Lösung aus 3 Gew% Piperazin und 37 Gew% Methyldiethanolamin, wurden für die Prozessbedingungen aus Tabelle 1-1 durchgeführt. Hierbei wurde in gleicher Weise vorgegangen wie bei den Untersuchungen zum Referenzmedium Monoethanolamin und die Verdampferleistung

wurde schrittweise bei konstantem Massenstrom reduziert. Auch wurden die CO₂-Partialdruckverhältnisse ebenso wie die Absorptionsdruckverhältnisse variiert. Der Desorberdruck wurde entsprechend den gewonnenen Ergebnissen des Referenzabsorbens konstant bei 2 bar gehalten.

3.3.3 Membranuntersuchungen

Im Vorfeld der experimentellen Membranuntersuchungen musste der Membrantyp festgelegt werden. Hierzu wurden Simulationsstudien mit Reingaspermeanzen durchgeführt (Brehmer 2009), welche ausführlich in Abschnitt 4.2 beschrieben sind. Die Untersuchung des Trennverhaltens der Membran ebenso wie diejenige zur Beurteilung der Güte der Membranmodellierung wurden im Rahmen der Diplomarbeit von (Drescher 2010) durchgeführt. Hierbei wurden die Druckstufen 5 bar, 10 bar und 32 bar sowie die Kohlendioxidkonzentrationen im Rohgas von 15 Vol% und 25 Vol% untersucht. Dafür wurden die in Abschnitt 3.1.1 beschriebene Anlage und Messtechnik verwendet. Bei den Untersuchungen wurde zuerst der Rohgasstrom eingestellt und gemessen. Nach einer Messdauer von etwa 5 Minuten wurde der Bypass des Gasstroms umgeschaltet, so dass der Rohgasstrom zur Membran geführt wurde. Nach dem Umschalten wurde der Retentatstrom mit demselben Messgerät gemessen. Hierbei ließ sich beobachten, dass sich ein konstanter Retentatstrom nach 5 Minuten eingestellt hat. Die kurzen Anfahrzeiten der Membrananlage ließen die Reduktion der Versuchsdauer auf 30 Minuten inklusive der Anfahrzeit zu. Es wurden die Feed- und Retentatkonzentrationen kontinuierlich mittels Infrarotmesstechnik gemessen. Weitere Details und nähere Ausführungen sind der Diplomarbeit von (Drescher 2010) zu entnehmen. Die ermittelten Ergebnisse sind im Anhang in Tabelle A-11 bis Tabelle A-30 zusammengestellt.

3.3.4 Untersuchungen des Hybridprozesses

Die Untersuchungen zu dem in Abbildung 5-1 dargestellten Hybridprozess wurden in der Versuchsanlage (Abbildung 3-6) durchgeführt. Der Hybridprozess wurde für die Betriebsdrücke von 10 und 32 bar sowie für eine Rohgaskonzentration von 15 Vol% und 25 Vol% untersucht. Hierbei wurde wie nachfolgend beschrieben vorgegangen: Zu Beginn ist der Absorptionsprozess alleine betrieben worden, wobei hier kein stationärer Punkt angefahren wurde. Lediglich der Rohgasmassenstrom wurde für die spätere Auswertung der Membranabtrennung und die gesamte CO₂-Abtrennung aufgezeichnet. Nach mindestens 5 Minuten eines konstanten Rohgasmassenstroms wurde die Membran hinzu geschaltet.

Tabelle 3-6: Untersuchte experimentelle Fälle für 30 Gew% MEA

Nr.	Absorber		Feed-Zusammensetzung				Gasmassen- strom CO ₂		Absor- bens- massen- strom	Desorber		spezifischer Energie- eintrag
	Druck	F-Faktor	CH ₄	CO ₂	N ₂	C ₂ H ₄	Eintritt Absor- ber	Austritt Absor- ber		Druck	Ver- dampfer- leistung	
	[bar]	[Pa ^{0,5}]	[Vol%]				[kg/h]	[kg/h]	[kg/h]	[bar]	[kW]	[MJ/kg _{CO2}]
1	5	0,35	80	15	5	0	1,23	0,12	12,58	2,69	3,90	12,65
2	5	0,42	75	14	11	0	1,35	0,09	13,57	2,65	3,49	9,97
3	10	0,36	79	15	6	0	1,62	0,13	14,87	2,62	3,49	8,43
4	10	0,42	82	15	3	0	1,9	0,15	17,99	2,09	3,49	7,18
5	10	0,42	81	14,7	4,2	0	1,94	0,16	19,28	2,61	3,49	7,06
6	10	0,42	81	15	4	0	1,9	0,14	16,02	1,54	3,49	7,14
7	32	0,26	24	16	42	18	1,9	0,16	45,81	2,57	3,49	7,2
8	32	0,33	25	19	40	16	3,71	0,84	46,13	2,59	3,49	4,38
9	32	0,26	20	14	48	18	1,7	0,07	45,77	2,07	3,49	7,71
10	32	0,33	18	24	42	16	3,57	1,03	55,94	2,57	4,70	6,66
11	32	0,33	17	24	42	17	3,52	1,18	55,88	2,58	4,03	6,20
12	32	0,32	17	26	40	17	3,75	0,38	55,82	2,07	4,70	5,02
13	32	0,33	17	25	40	18	3,7	1,22	46,33	2,11	3,49	5,07
14	32	0,26	18	15	48	19	1,76	0,41	55,76	2,07	2,69	7,16
15	32	0,33	16	25	41	18	3,66	0,63	45,87	2,58	4,70	5,58

Nachdem die Membranabtrennung einen stationären Betriebszustand angenommen hatte, wurde die Gaszusammensetzung des Retentatstroms für mindestens 25 min aufgenommen. Anschließend wurde die Konzentrationsmessung zum Kopf des Absorbers, dem Reingasstrom umgeschaltet. Anschließend wurde der stationäre Punkt der Absorption für die eingestellte Verdampferleistung angefahren und nach dem Erreichen desselben die Verdampferleistung reduziert, um die geforderte CO₂-Abtrennrate von 90% zu erreichen. Hierbei zeigte sich, dass bei zunehmender Reduzierung der Verdampferleistung das Temperaturprofil der Desorptionskolonne einbrach und die Siedetemperatur des Wasser-Amingemisches unterschritten wurde, wobei die 90% CO₂-Abtrennung aber immer noch weit übertroffen wurden.

3.4 Auswertung und Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

3.4.1 Fluiddynamik

Im Rahmen der Inbetriebnahme und einer Bachelorarbeit (Zobel 2010) wurden die in Tabelle 3-5 aufgeführten experimentellen Untersuchungen zur Fluiddynamik durchgeführt. Es wurden der Flüssigkeitsinhalt und der Druckverlust in der Absorptionskolonne gemessen, um mit Hilfe der experimentellen Daten die Packungsparameter für die verwendeten Einbauten zu ermitteln. Hierbei sollten zum einen die Betriebsgrenzen bestimmt und ein geeignetes Modell, zu deren prädiktiver Bestimmung selbiger ausgewählt werden. Zum anderen sollte eine geeignete Korrelation mit dem Parameter bestimmt werden, um den für den Stoffaustausch wichtigen Flüssigkeitsinhalt in der Absorptionskolonne gut beschreiben zu können. Die experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle A-5 bis Tabelle A-7 zusammengefasst. Aufgrund der großen Flüssigkeitsbelastung im Vergleich zur Gasbelastung kann angenommen werden, dass der dynamische Anteil des Flüssigkeitsinhaltes gegenüber dem statischen überwiegt; nachfolgend wurde daher keine Trennung zwischen beiden vorgenommen. Ferner kann auch, aufgrund der Dauer der Abtropfzeit, angenommen werden, dass hier lediglich der dynamische Anteil vermessen worden ist. Dieser Anteil ist auch der am Stofftransport maßgeblich beteiligte Anteil und daher für die Modellierung von großer Bedeutung. Die Konstanten der Modellgleichungen nach (Billet et al. 1995; Mackowiak 2003) wurden mittels der Summe der kleinsten Fehlerquadrate angepasst, wobei die Abweichungen der Vorhersagen des eingesetzten Modells und den experimentellen Werten minimiert wurde. Die Ergebnisse für die Modellparameter sind in Tabelle 3-7 und Tabelle 3-8 für die jeweiligen Modelle angegeben.

Tabelle 3-7: Angepasste Packungsparameter für das fluiddynamische Modell nach (Billet et al. 1995)

	Druck [bar]	$C_{P,0}$	C_H	C_S	C_{FI}
Rombopak 12 M	5	0,08461	1,61135	0,24745	0,25326
	10	0,16723			
	32	0,41455			

Tabelle 3-8: Angepasste Modellparameter für das fluiddynamische Modell nach (Mackowiak 2003)

	C_{PM}	C_B	K_{FI}
Rombopak 12 M	0,364	0,075	0,217

Anschließend wurde die relative Abweichung der experimentellen Daten zu den vorausgerechneten Daten nach Gleichung (3.10) und (3.11) für die verschiedenen Modelle ermittelt.

$$\delta(x) = \frac{|x_{ber} - x_{exp}|}{x_{Exp}} \cdot 100 \quad (3.10)$$

$$\bar{\delta} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n |\delta_i| \quad (3.11)$$

Es ergibt sich über den gesamten Druckbereich eine relative Abweichung zwischen den Vorhersagen nach dem Modell von (Billet et al. 1995) für den Flüssigkeitsinhalt von 15,2% und 18,54% für den Druckverlust. Die relative Abweichung zwischen den vorausgerechneten Werten nach dem Modell von (Mackowiak 2003) und den experimentell ermittelten Werten für alle untersuchten Drücke ergibt sich zu 13,33% für den Flüssigkeitsinhalt und zu 22,1% für den Druckverlust. Es zeigt sich, dass das Modell nach (Mackowiak 2003) eine genauere Voraussage des Flüssigkeitsinhaltes im Vergleich zu dem Modell nach (Billet et al. 1995) liefert. Der Druckverlust hingegen wird durch das Modell nach (Billet et al.

1995) mit einer größeren Genauigkeit vorausberechnet als mit dem Modell nach (Mackowiak 2003). Dennoch können mit beiden Modellen die Größen Flüssigkeitsinhalt und Druckverlust mit guter Genauigkeit für die untersuchte Packung in der verwendeten Absorptionskolonne vorausberechnet werden. Die experimentellen Daten sollen hier am Beispiel für den Flüssigkeitsinhalt und den Druckverlust exemplarisch für den Druck von 10 bar diskutiert werden. Die Ergebnisse des Flüssigkeitsinhaltes sowie des Druckverlustes sind jeweils über dem F-Faktor in einem doppellogarithmischen Diagramm dargestellt. Der Flüssigkeitsinhalt und der Druckverlust sind in Abbildung 3-7 für 10 bar angegeben. Die übrigen Messwerte sind in Abbildung A-6 bis Abbildung A-11 in doppellogarithmischen Diagrammen dargestellt.

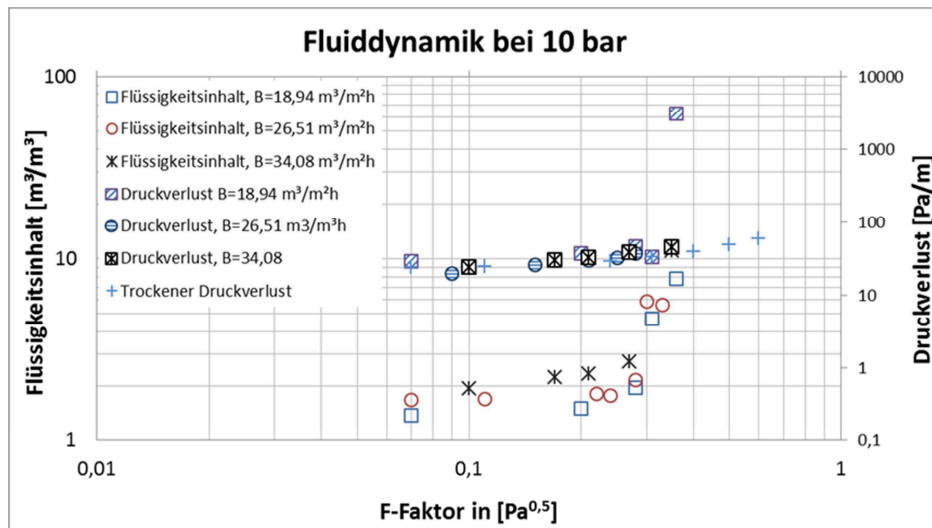


Abbildung 3-7: Darstellung des Flüssigkeitsinhaltes und des Druckverlustes für 10 bar

Wie in Abbildung 3-7 zu erkennen ist, liegen der Stau- und Flutpunkt in einem sehr engen Bereich zusammen und deren genaue Bestimmung des Stau- und Flutpunktes kann nur über den Flüssigkeitsinhalt erfolgen. Hier ist der charakteristische Verlauf des Flüssigkeitsinhaltes gut zu erkennen, welcher im Bereich unterhalb des Staupunktes nahezu konstant verläuft und ab dem Staupunkt stark ansteigt. Der Druckverlust wurde im mittleren Segment der Kolonne gemessen, was eine Erklärung für das Verhalten des Druckverlustes sein könnte, da bei diesem ein ebenfalls drastischer Anstieg ab dem Staupunkt zu erwarten ist. Weiterhin kann nicht genau lokalisiert werden, in welchem Bereich der Kolonne das Aufstauen der Flüssigkeit erfolgt. Die experimentell ermittelten Stau- und Flutpunkte sind in Tabelle 3-9 dargestellt.

Tabelle 3-9: Experimentell bestimmte Stau- und Flutpunkte

Betriebsdruck	Flüssigkeits- belastung [$\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$]	Gasbelastung [$\text{Pa}^{0,5}$]	
		Staupunkt	Flutpunkt
5 bar	18.94	0.33	0.45
	26.51	0.29	0.40
	34.08	0.27	0.36
10 bar	18.94	0.25	0.34
	26.51	0.23	0.32
	34.08	0.22	0.30
32 bar	34.08	0.21	0.27

Der trockene Druckverlust der Absorptionskolonne ist in Abbildung 3-8 dargestellt und kann über das Widerstandsgesetz der Einphasenströmung berechnet werden. Hierbei wird auf die Gleichungen nach (Mackowiak 2003) zurückgegriffen, für welche die Parameter des Widerstandsgesetzes in Gleichung (3.13) mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt wurden. Diese Parameter werden verwendet, um den Druckverlust nach Gleichung (3.12) vorherzusagen. Die Modellparameter der Gleichung (3.13) ergeben sich für einen Druck von 5 bar zu $K_1 = 15917,353$ und $K_2 = -1,29775$, für einen Druck von 10 bar zu $K_1 = 110861,6$ und $K_2 = -1,49384$ sowie für einen Druck von 32 bar zu $K_1 = 65000$ und $K_2 = -1,24402$. Die einzelnen Kurven des Druckverlustes in Abbildung 3-8 laufen mit steigendem F-Faktor zunehmend zusammen, entgegen dem typischen, zu erwartenden Verlauf.

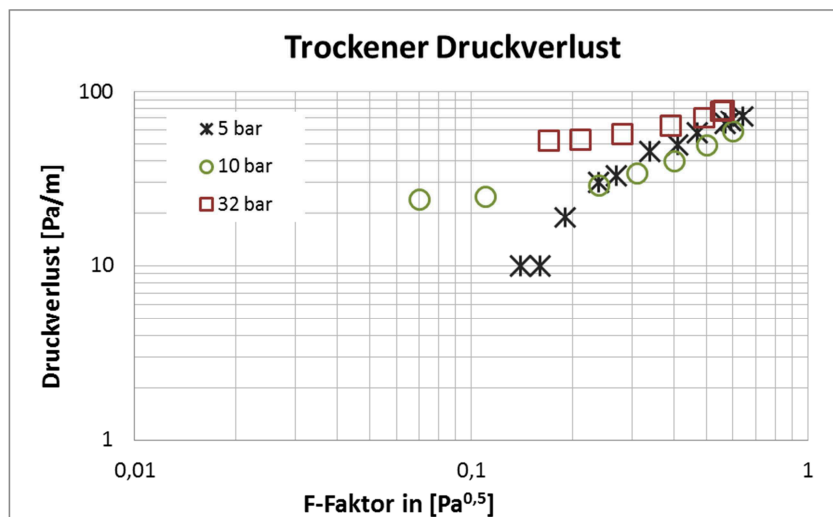


Abbildung 3-8: Darstellung des trockenen Druckverlustes in Abhängigkeit des Gasbelastungsfaktors bei Variation des Systemdrucks

$$\xi = \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} \cdot \frac{d_p}{\rho w^2} \left(\frac{\Delta p_0}{H} \right) \quad (3.12)$$

$$\xi = K_1 (\text{Re}^G)^{K_2} \quad (3.13)$$

Zur Bestimmung der oberen Belastungsgrenzen wurde mit Hilfe der Gasgeschwindigkeit am Flutpunkt die Flutgrenze ermittelt. Hierzu wurde auf Gleichung (A.17) bis (A.26) nach (Mackowiak 2003) sowie auf den in Tabelle 3-8 angepassten Modellparameter für K_{FL} zurückgegriffen. Als untere Belastungsgrenze wurde die Entnetzungsgrenze gewählt, die sich nach (Mackowiak 2003) durch Gleichung (3.14) bestimmen lässt. Die benötigte Flüssigkeitskennzahl K_L lässt sich nach Gleichung (3.15) und die Schubspannungskennzahl T_L nach Gleichung (3.16) bestimmen. Die sich ergebenden Belastungsgrenzen der einzelnen Drücke sind in Abbildung 3-9 dargestellt. Wie sich erkennen lässt, weisen die experimentellen Daten eine starke Abweichung von den Vorhersagen von über 100% auf. Da die Abweichung der Gasbelastung am Flutpunkt mit dem durch Anpassung an die experimentellen Daten ermittelten Modellparameter K_{FL} um 13,65% lag, ist die Ursache für die große Abweichung der Belastungsgrenzen eher in dem Gültigkeitsbereich des fluiddynamischen Modells für Kolonnendurchmesser kleiner als 50 mm zu suchen. Es ist bekannt, dass mit zunehmender Verringerung des Kolonnendurchmessers die Randeffekte immer größeren Einfluss auf die Fluidodynamik haben und hierbei nicht mehr vernachlässigt werden können. Dies kann auch die große Abweichung der Flutgrenze nach oben erklären.

$$u_{L,\min} = 7,7 \cdot 10^{-6} \frac{K_L^{2/9}}{(1-T_L)^{0,5}} \cdot \left(\frac{g}{a} \right)^{0,5} \quad (3.14)$$

$$K_L = \frac{\rho_L \sigma_L^3}{\eta_L^4 g} \quad (3.15)$$

$$T_L = 0,9 \left(\frac{u_G}{u_{G,FL}} \right)^{2,8} \quad (3.16)$$

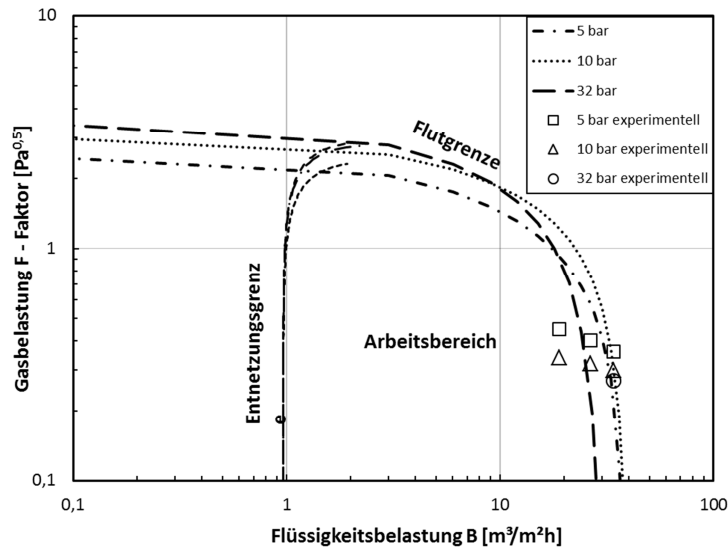


Abbildung 3-9: Arbeitsbereich der Absorptionskolonne (Zobel 2010)

3.4.2 Absorptionsprozess

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen wurden verschiedene Anlagenkonfigurationen untersucht; zum einen der Basisprozess nach Abbildung 2-1, zum anderen der verbesserte Basisprozess, eine Kombination der Absorption mit einer vorgeschalteten Membran, wie in Abbildung 5-1 dargestellt. Hierbei wurde für das Referenzabsorbens sowie für das alternative Absorbens der spezifische Energieeintrag als Vergleichsmerkmal und Bewertungskriterium verwendet. Der spezifische Energieeintrag wurde hierfür nach Gleichung (3.17) aus dem Quotienten der Verdampferleistung und dem abgetrennten CO_2 -Massenstrom nach Gleichung (3.18) gebildet. Wie in (Svendsen et al. 2011) dargestellt ist, treten im Absorptions-Desorptionsprozess der Sauergaswäsche verschiedene Energiesenken auf. Ein Teil kann durch einfache prozess- oder verfahrenstechnische Änderungen minimiert werden. Hierbei ist zum Beispiel die Anhebung der Desorber-Eintrittstemperatur zu nennen. Als signifikante Energiesenke ist weiterhin die Verdampferleistung zu benennen (Svendsen et al. 2011). Die im Verdampfer zugeführte Energie wird im Prozess für verschiedene Zwecke benötigt, die zum einen anlagenspezifisch und zum anderen absorbensspezifisch sind. Der absorbensspezifische Anteil der Verdampferleistung umfasst die Reaktionsenthalpie der Rückreaktion des chemisch gebundenen Kohlendioxids nach Gleichung (2.1) bis (2.6) und die Erwärmung des eintretenden Absorbensstroms auf Siedetemperatur. Als anlagenspezifischer Teil der Verdampferleistung ist die Verlustwärme zu nennen. Die Ver-

lustwärme tritt als zusätzlicher Summand in der Energiebilanz auf und ist unabhängig vom Absorbens. Aus diesem Grund wurde die Verlustwärme zum Vergleich der Prozessalternativen und der Absorbenzen nicht herausgerechnet. Die aufzuwendende Reaktionsenthalpie ist ebenso wie die spezifische Wärmekapazität abhängig vom Absorbens. Um die verschiedenen experimentellen Fälle miteinander vergleichen zu können, wurde die Referenzbedingung von 90% Abtrennung des CO₂ aus dem Rohgas nach Gleichung (3.18) gewählt.

$$E_{sp} = \frac{\dot{Q}_{Verdampfer}}{\dot{M}_{abgetrennt}^{CO_2}} \quad (3.17)$$

$$\dot{M}_{abgetrennt}^{CO_2} = y_{Rohgas}^{CO_2} \dot{M}_{Rohgas} - y_{Reingas}^{CO_2} \dot{M}_{Reingas} \quad (3.18)$$

$$CO_2\text{Abtrennung} = \left(\frac{y_{Rohgas}^{CO_2} \dot{M}_{Rohgas} - y_{Reingas}^{CO_2} \dot{M}_{Reingas}}{y_{Rohgas}^{CO_2} \dot{M}_{Rohgas}} \right) \cdot 100 = \left(1 - \frac{y_{Reingas}^{CO_2} \dot{M}_{Reingas}}{y_{Rohgas}^{CO_2} \dot{M}_{Rohgas}} \right) \cdot 100 \quad (3.19)$$

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen aus Tabelle 3-6 sind in Tabelle 3-10 zusammengefasst und um die CO₂-Abtrennung sowie die Ethylenverluste erweitert. Es wurden die verschiedenen Parameter, wie Absorptionsdruck, Gasbelastung, Absorbensmassenstrom, Desorberdruck, Verdampferleistung und Rohgasbelastung, variiert und der Einfluss auf die CO₂-Abtrennung sowie auf den spezifischen Energieeintrag untersucht. Es zeigt sich, dass die Anlage in ihrem Arbeits- und Auslegungsbereich von 32 bar am energieeffizientesten betrieben werden kann. Der Referenzfall für 90% CO₂-Abtrennung für die Prozessbedingungen aus Tabelle 1-1 liegt bei 5,02 MJ/kg_{CO2} bei einem Ethylenverlust von 6,22%. Der Ethylenverlust wird nach Gleichung (3.26) berechnet und ist neben dem spezifischen Energieeintrag ein wichtiges Kriterium zur Prozessbewertung.

$$C_2H_4\text{-Verlust} = \frac{y_{Rohgas}^{C_2H_4} \dot{M}_{Rohgas} - y_{Reingas}^{C_2H_4} \dot{M}_{Reingas}}{y_{Rohgas}^{C_2H_4} \dot{M}_{Rohgas}} \cdot 100\% \quad (3.20)$$

Es zeigt sich, dass der Ethylenverlust der untersuchten Fälle im Bereich von 5 bis 10% des eingesetzten Ethylens aus dem Rohgas liegt. Da das Absorbens eine wässrige Lösung ist und die Ethylenlöslichkeit in Wasser nach Abbildung 2-2 gut ist, liegt die Vermutung nahe, dass die Verluste aufgrund physikalischer Lösung des Ethylens im Wasser verursacht werden. Diese Vermutung lässt sich bei genauerer Betrachtung der Messergebnisse nicht bestätigen, da die Produktverluste mit

der Vergrößerung des Absorbensmassenstroms steigen müssten. Dies geht nicht aus den Ergebnissen in Tabelle 3-10 hervor. Ferner zeigt sich eine scheinbare Abhängigkeit des Ethylenverlustes mit der CO₂-Abtrennung. Wie in Tabelle 3-10 zu sehen ist, nimmt der Ethylenverlust mit zunehmender CO₂-Abtrennung ab. Eine mögliche Erklärung könnte in der Konkurrenz der physikalischen Löslichkeit des Kohlendioxids mit dem Ethylen in der wässrigen Lösung liegen. Dies meint, dass die Aufnahme von Kohlendioxid die Aufnahme von Ethylen behindert, da die physikalische Bindungsenergie für die CO₂-Löslichkeit beansprucht wurde. Einen genauen Aufschluss, ob ein linearer Zusammenhang vorliegt, kann die Kovarianz, besser die Korrelationsmatrix der Messreihe, liefern (Lazic 2004; Kessler 2007).

$$\text{cov}_{x,y} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y}) \quad (3.21)$$

Die Kovarianz für eine Stichprobe wird nach Gleichung (3.21) für n Messungen der Größen x und y gebildet. Die Kovarianz wird in der Hauptkomponentenanalyse angewendet und gibt Aufschluss über die lineare Abhängigkeit der Messgrößen untereinander. Hierbei ist die Größe der Kovarianz nicht entscheidend, sondern das Vorzeichen. Eine negative Kovarianz bedeutet demnach einen entgegengesetzten linearen Zusammenhang, also einen sinkenden Effekt für die eine Messgröße bei Steigung der anderen Messgröße. Ist die Kovarianz positiv, so besteht ein direkter linearer Zusammenhang zwischen den beiden Messgrößen. Ist die Kovarianz null oder annähernd null, so liegt kein linearer Zusammenhang zwischen den Messgrößen vor. Da die Messgrößen aus Tabelle 3-10 mit Einheiten behaftet sind, bietet sich eine Gewichtung der Kovarianz mit den Standardabweichungen nach Gleichung (3.22) an. Dieser Term wird als Korrelationskoeffizient bezeichnet und nimmt Werte von -1 bis 1 an, was einer relativen Darstellung der Zusammenhänge entspricht.

$$\text{reg}_{x,y} = \frac{\text{cov}_{x,y}}{\sigma_x \sigma_y} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sigma_x \sigma_y} \quad (3.22)$$

Die Hauptkomponentenanalyse geht über die Diskussion der Korrelationsmatrix und der Kovarianzmatrix hinaus, indem die Eigenwerte und die Eigenvektoren der Kovarianzmatrix oder der Korrelationsmatrix gebildet werden.

Tabelle 3-10: Experimentelle Messergebnisse zum Regenerationsbedarf und Ethylenverlust für die CO₂-Abtrennung mittels Absorption aus dem OCM-Produktgasstrom für 30 Gew% Monoethanolamin

Absorbens	Prozess- druck [bar]	F- Faktor [Pa ^{0,5}]	Rohgas-Zusammensetzung				CO ₂ - Abtrennung [%]	Absorbens- durchfluss [kg/h]	Spezifischer Energieeintrag [MJ/kgCO ₂]	Desorber- druck [bar]	Relativer Ethylen- verlust [%]
			y _{CO2} [-]	y _{CH4} [-]	y _{C2H4} [-]	y _{N2} [-]					
30 Gew% MEA	5	0,35	0,15	0,80	0	0,05	90,24	12,58	12,65	2,69	-
		0,42	0,14	0,75	0	0,11	93,33	13,57	9,97	2,65	-
	10	0,36	0,15	0,79	0	0,06	91,98	14,87	8,43	2,62	-
		0,42	15	82	0	0,03	92,11	17,99	7,18	2,09	-
		0,42	0,147	0,81	0	0,042	91,75	19,28	7,06	2,61	-
		0,42	0,15	0,81	0	0,04	92,63	16,02	7,14	1,54	-
	32	0,26	0,16	0,24	0,18	0,42	91,58	45,81	7,2	2,57	6,93
		0,33	0,19	0,25	0,16	0,4	77,36	46,13	4,38	2,59	4,38
		0,26	0,14	0,20	0,18	0,48	96,05	45,77	7,71	2,07	5,25
		0,33	0,24	0,18	0,16	0,42	71,15	55,94	6,66	2,57	2,7
		0,33	0,24	0,17	0,17	0,42	66,48	55,88	6,2	2,58	4,35
		0,32	0,26	0,17	0,17	0,40	89,87	55,82	5,02	2,07	6,22
		0,33	0,25	0,17	0,18	0,40	67,03	46,33	5,07	2,11	10,84
		0,26	0,15	0,18	0,19	0,48	76,70	55,76	7,16	2,07	10,79
		0,33	0,25	0,16	0,18	0,41	82,79	45,87	5,58	2,58	10,06

Die Eigenwerte geben an, welche Gewichtung der zugehörige Eigenvektor bei der Darstellung der gesamten Messpunkte einnimmt. Die Korrelationsmatrix wurde für die in Tabelle 3-10 aufgeführten Werte mit Hilfe der Matlab[®]-Funktion *corrcoef* für die Messergebnisse bei 32 bar gebildet. Diese Messwerte enthalten das Produkt Ethylen und erfüllen die Designanforderungen. Die Korrelationsmatrix ist im Anhang in Tabelle A-8 dargestellt. Es war das Ziel, einen Zusammenhang zum Ethylenverlust aufzuzeigen. Hierbei bestätigten sich die verschiedenen physikalisch begründbaren Zusammenhänge zwischen den einzelnen Einflussfaktoren. So sind die Korrelationskoeffizienten zwischen der CO₂-Abtrennung und dem F-Faktor sowie zwischen der CO₂-Abtrennung und der CO₂-Konzentration im Rohgas negativ. Dies bestätigt auch die Beobachtung: Mit steigendem F-Faktor sinkt die CO₂-Abtrennung ebenso wie mit steigender CO₂-Konzentration. Bei ansonsten gleichen Bedingungen führt ein größerer F-Faktor zu einem höheren CO₂-Massenstrom im Rohgas. Der Hub des Absorbens ist die Differenz zwischen der Absorbensbeladung am Austritt und am Eintritt der Absorptionskolonne und wird durch die Regeneration mit dem dazu gehörigen Energieeintrag festgelegt. Aus diesem Grund kann nicht mehr Kohlendioxid durch das Absorbens aufgenommen werden und die CO₂-Abtrennung muss mit steigendem F-Faktor sinken. In gleicher Weise lässt sich auch die Argumentation für den Zusammenhang zwischen der CO₂-Abtrennung und dem CO₂-Anteil im Rohgas führen. Das Ergebnis der Korrelationsmatrix weist auf einen entgegengesetzten linearen Zusammenhang hin. Der Korrelationskoeffizient zwischen der CO₂-Abtrennung und dem Absorbensmassenstrom ist negativ und weist ebenfalls auf einen entgegengesetzten linearen Zusammenhang hin. Die Erklärung liegt in der Zunahme des Wasseranteils, welcher im Desorptionsprozess zusätzlich mit erwärmt und verdampft werden muss und somit nicht zur Absorbensregeneration verwendet werden kann. Daraus resultiert eine höhere CO₂-Beladung des Absorbens am Absorbereintritt und somit eine geringere Aufnahmekapazität, was sich in der Reduktion der CO₂-Abtrennung bemerkbar macht. Um den Einfluss zu verdeutlichen und besser zu verstehen, wurde die Massenbeladung des Amins mit Kohlendioxid gebildet und der Absorbensmassenstrom damit gewichtet. Es zeigt sich, dass der Korrelationskoeffizient zwischen dem gewichteten Massenstrom nach Gleichung (3.23) und der CO₂-Abtrennung negativ ist und damit eine entgegengesetzte Linearität aufweist. Mit steigendem gewichteten Massenstrom sinkt die CO₂-Abtrennung, da der zur Verfügung stehende Beladungshub sinkt.

$$\dot{M}_{Absorbens} \cdot \zeta_{CO_2 / MEA}^{ein} = \dot{M}_{Absorbens} \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_{MEA}} \quad (3.23)$$

Die Korrelationskoeffizienten wurden ebenfalls genutzt, um die Zusammenhänge der einzelnen Prozessgrößen auf den Ethylenverlust zu untersuchen. Der Ethylenverlust ist nahezu unabhängig von der CO₂-Konzentration, der CO₂-Abtrennung und dem spezifischen Energieeintrag, da der Korrelationskoeffizient annähernd null ist. Er ist sehr stark von der Ethylenkonzentration im Feed abhängig und zeigt hier einen direkten linearen Zusammenhang. Mit steigender Ethylenkonzentration steigen auch die Verluste. Es zeigt sich, dass zwischen dem Ethylenverlust und dem Desorberdruck ein entgegengesetzter linearer Zusammenhang besteht. Daher sind mit steigendem Desorberdruck geringere Produktverluste zu erwarten. Demgegenüber lässt der Korrelationskoeffizient der CO₂-Abtrennung und des Desorberdrucks einen direkten linearen Zusammenhang erwarten und die CO₂-Abtrennung steigt mit zunehmendem Desorberdruck. Aus diesem Grunde wurde für die nachfolgenden Versuche im Hybridmodus und für alle nachfolgenden Absorptionsuntersuchungen der Desorberdruck auf 2 bar festgelegt. Der Zusammenhang zwischen dem Ethylenverlust und dem Absorbensdurchfluss, der sich aus der Betrachtung des Korrelationskoeffizienten ergibt, erscheint nicht plausibel. Das Ergebnis deutet auf einen sinkenden Produktverlust mit steigendem Absorbensdurchfluss hin. Da der Ethylenverlust durch die Löslichkeit in Wasser verursacht wird, müsste erwartungsgemäß der Verlust mit steigender Wassermenge zunehmen. Die Ergebnisse des Korrelationskoeffizienten lassen sich damit nicht begründen und es muss die Annahme getroffen werden, dass kein linearer Zusammenhang besteht. Vielmehr ist zu prüfen, ob ein Zusammenhang höherer Ordnung besteht, der mit dieser Methode nicht aufgezeigt werden kann.

3.4.3 Membranprozess

Die Ergebnisse der experimentellen Membranuntersuchungen sind im Anhang in Tabelle A-11 bis Tabelle A-30 dargestellt. Die wichtigen Kriterien zur Bewertung des Prozesses sind einerseits der Ethylenverlust, der über Gleichung (3.24) gebildet wird und andererseits die CO₂-Abtrennung, welche für die Membran nach Gleichung (3.25) gebildet wird.

$$C_2H_4 \text{ Verlust Membran} = \frac{y_{Feed}^{C_2H_4} \dot{M}_{Feed} - y_{Retentat}^{C_2H_4} \dot{M}_{Retentat}}{y_{Retentat}^{C_2H_4} \dot{M}_{Retentat}} \cdot 100\% \quad (3.24)$$

$$CO_2 \text{ Abtrennung} = \left(\frac{y_{Feed}^{CO_2} \dot{M}_{Feed} - y_{Retentat}^{CO_2} \dot{M}_{Retentat}}{y_{Feed}^{CO_2} \dot{M}_{Feed}} \right) \cdot 100 = \left(1 - \frac{y_{Retentat}^{CO_2} \dot{M}_{Retentat}}{y_{Feed}^{CO_2} \dot{M}_{Feed}} \right) \cdot 100 \quad (3.25)$$

Aus den Messergebnissen lässt sich erkennen, dass mit zunehmendem Betriebsdruck die CO_2 -Abtrennung bei konstanter Rohgaskonzentration steigt. Neben dem Partialdruck des Kohlendioxids steigt der Partialdruck des Ethylens ebenfalls mit dem Systemdruck bei gleicher molarer Konzentration an. Dieser bildet die Triebkraft des Stoffdurchgangs durch die Membran. Daher ist es nicht überraschend, dass auch der Produktverlust mit zunehmendem Druck steigt. Es wurde ein überaus schneller Anfahrvorgang von 10 bis 15 min beobachtet, nach welchem der stationäre Punkt erreicht wurde und sich die Gaskonzentration am Hochdruckaustritt der Membran nicht mehr veränderte. Ferner wurden einige Experimente nach einer Membranstandzeit von ca. 1 Jahr mit denselben Prozessbedingungen wiederholt. Hierbei konnten keine Veränderungen im Abtrennergebnis sowohl für das Kohlendioxid als auch für das Ethylen beobachtet werden. Die wiederholten Messreihen sind im Anhang aufgeführt und die Vergleiche der einzelnen Messergebnisse miteinander zeigen, dass die Abweichungen der Retentatkonzentrationen im Bereich zwischen -8 bis $+3\%$ liegen, vergleiche Tabelle A-17 mit Tabelle A-28, Tabelle A-18 mit Tabelle A-26, Tabelle A-19 mit Tabelle A-27, Tabelle A-21 mit Tabelle A-29 sowie Tabelle A-20 mit Tabelle A-30. Die Abweichungen der Permeatkonzentrationen liegen in einem höheren Prozentbereich, da hier die Gaskonzentrationen zu den beiden Zeitpunkten durch verschiedene Messprinzipien bestimmt wurden. Dies bestätigt jedoch die Entscheidung, die CO_2 -Abtrennung und die Ethylenverluste über die Messwerte der Online-Gasanalyse und über die Coriolis-Durchflussmesser zu bestimmen, welche über eine hohe Messgenauigkeit verfügen. Es zeigte sich jedoch, dass die Verluste an Ethylen für die 90% CO_2 -Abtrennung mittels Membran in der Größenordnung liegen, in welcher der Prozess nicht mehr wirtschaftlich betreibbar ist (Brehmer 2009).

3.5 Fehlerbetrachtung – Messfehler und Data Reconciliation

In diesem Abschnitt werden die Messergebnisse bezüglich ihrer Genauigkeit beurteilt. Messwerte sind im Allgemeinen fehlerbehaftet (Profos et al. 1994). Die Ursachen dafür sind verschieden und vielfältig. Die genaue Analyse der Messwerte mit Hilfe statistischer Methoden lässt eine Aussage zur Güte der Messwerte und der daraus resultierenden Ergebnisse zu. Unter der Annahme der Fehlerbehaftung der vorliegenden Messwerte gilt Gleichung (3.26), wobei E den Messfehler als

Differenz des angezeigten Messwertes x_a und des tatsächlichen Messwertes x charakterisiert. Der tatsächliche Wert kann meist nicht genau vorhergesagt werden und es müssen statistische Methoden, wie beispielsweise die Mittelwertbildung, verwendet werden. Der tatsächliche Wert entspricht dem Messwert einer repräsentativen Messung bei fehlerfreier Messung. Durch eine hohe Anzahl an Wiederholungsmessungen n nähert sich der Mittelwert nach Gleichung (3.27) dem tatsächlichen Messwert x an.

$$E = x_a - x \quad (3.26)$$

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} \quad (3.27)$$

Die hierbei auftretenden Fehler können zufälliger oder systematischer Natur sein (Profos et al. 1994). Die Ursachen *systematischer Fehler* können zum Beispiel falsche Einbaulage, fehlerhafte Kalibrierung, Korrosion oder Fouling am Sensor sein (Narasimhan et al. 2000). Sie treten auch bei Wiederholungsmessungen auf und lassen sich durch selbige nicht eliminieren (Profos et al. 1994). Der Betrag und das Vorzeichen dieses Fehlers bleiben unter den gleichen Einsatzbedingungen identisch (Profos et al. 1994). Systematische Fehler sind konsistente, wiederkehrende Fehler, wohingegen unter die Klasse der *Groben Fehler* (engl. Gross Error) sowohl systematische Messfehler fallen als auch solche, die durch den Prozess verursacht werden (Narasimhan et al. 2000). Diese können beispielsweise gut mit der Methode der *Data Reconciliation and Gross Error Detection* (DR) ermittelt und eliminiert werden (Narasimhan et al. 2000). Demgegenüber versteht man unter zufälligen Fehlern das zufällige Schwanken eines Messwertes aufgrund eines oder mehrerer Störeinflüsse, welches das Ergebnis einzelner, mehrerer oder der Kombination von verschiedenen Prozessen ist (Profos et al. 1994). Beispiele für zufällige Fehler sind das Ablesen eines analogen Messwertes, schwankende Stromversorgung oder aber das Schwanken der Umgebungstemperatur. Allgemein ausgedrückt werden alle nicht kontrollierbaren äußeren und inneren Einflüsse des Messsystems auf das Messergebnis unter dem Begriff *zufällige Fehler* zusammengefasst.

3.5.1 Abschätzung der zufälligen Fehler

Während der Wiederholung der Messung nehmen die zufälligen Fehler unterschiedliche Werte an und unterscheiden sich in ihren Vorzeichen, weshalb sie

nicht voraussagbar sind (Profos et al. 1994). Der Fehler einer zeitlich konstanten Messgröße wird als statistischer Fehler bezeichnet, wobei es auch hier zufällige und systematische Fehler gibt. Da die systematischen Fehler in Bezug auf Betrag und Vorzeichen bei einer repräsentativen Anzahl von Messungen immer gleich sind, können diese beispielsweise über eine DR abgeschätzt werden. Die zufälligen, statistischen Fehler können nach (Profos et al. 1994), unter der Annahme einer Verteilungsdichtefunktion für diese Fehler, durch statistische Methoden abgeschätzt werden. Die Wahrscheinlichkeit P , dass ein Messwert im zu untersuchenden Intervall zwischen x_1 und x_2 liegt, lässt sich aus dem Integral der Verteilungsdichtefunktion über das untersuchte Intervall bestimmen, siehe Gleichung (3.29). Die am häufigsten in der Messtechnik verwendete Verteilungsfunktion ist die *Gauß- oder Normalverteilung* nach Gleichung (3.28), für die der Verlauf und das Integral nach Gleichung (3.29), die Wahrscheinlichkeit, in Abbildung 3-10 auf der linken Seite abgetragen ist. Aus der rechten Seite der Abbildung 3-10 kann die Fehlerschranke bestimmt werden. Hierbei muss die Standardabweichung bekannt sein ebenso wie eine Wahrscheinlichkeit angenommen werden muss, mit welcher der zufällige Fehler des Erwartungswertes geringer ist als diese Fehlerschranke. Auf der rechten Seite der Abbildung 3-10 ist die statistische Sicherheit aus Gleichung (3.30) abgetragen.

$$h(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad -\infty < x < +\infty \quad (3.28)$$

$$P(x_1 < x < x_2) = \int_{x_1}^{x_2} h(x) dx \quad (3.29)$$

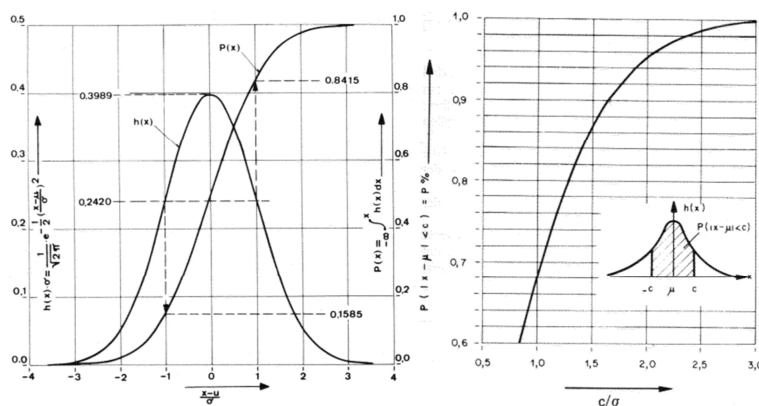


Abbildung 3-10: Verlauf der Verteilungsdichte der Normalverteilung $h(x)$, der statistischen Wahrscheinlichkeit $P(x)$ (links) und der statistischen Sicherheit (rechts) (Profos et al. 1994)

Hierin wird aus Mangel an der genauen Kenntnis für den Erwartungswert μ der Mittelwert nach Gleichung (3.27) verwendet. Als Schätzwert für die Standardabweichung wird häufig die Streuung nach Gleichung (3.31) gebraucht. Mit den Informationen aus Gleichung (3.30) und (3.31) sowie einer Vorgabe für die Wahrscheinlichkeit, für welche der Messwert innerhalb einer Fehlerschranke liegen soll, kann mit Hilfe des Diagramms auf der rechten Seite in Abbildung 3-10 diese Fehlerschranke bestimmt werden. Anschließend lässt sich der für die Messung relevante, einheitenbehaftete Vertrauensbereich nach Gleichung (3.32) ermitteln.

$$P(|x - \mu| \leq c) = 2 \int_{\mu_1}^c h(x) dx \quad (3.30)$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2 \quad \text{bzw.} \quad S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (3.31)$$

$$E_{\bar{x}P_{90}} = \pm \frac{c}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{1}{1-n} \left[\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right]} \quad (3.32)$$

Die zufälligen Fehler der Einzelmessungen konnten somit abgeschätzt werden. Mit Hilfe der *Students-t*-Verteilung aus Abbildung 3-11 kann bei geringem Stichproben- oder Messumfang der zufällige Fehler vom Mittelwert der Einzelmessungen bestimmt werden. Bei genügend großer Anzahl an Messungen nähert sich diese Verteilung der Gaußschen Normalverteilung an. Für die Messreihen aus Tabelle 3-10 lag der Schätzwert für die Standardabweichung der gemessenen CO₂-Gaskonzentrationen im Bereich von 0,03 bis 0,44. Der daraus resultierende Vertrauensbereich liegt zwischen $\pm 0,05$ und $\pm 0,75$ Vol% unter der Annahme einer Normalverteilung mit einer 90%igen Wahrscheinlichkeit, dass sich der Messfehler innerhalb dieser Fehlerschranken befindet. Für die gemessenen Massenströme sowohl der Gas- als auch der Flüssigkeitsdurchflüsse des Absorbers lag der Schätzwert der Standardabweichung im Bereich von 0,34 bis 0,63 und der daraus resultierende, einheitenbehaftete Vertrauensbereich liegt zwischen $\pm 0,34$ kg/h und $\pm 1,04$ kg/h, unter der Annahme einer Normalverteilung der Messwerte mit 90% Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Messfehler innerhalb dieser Fehlerschranke liegt. Ein weiterer, zu untersuchender Aspekt, der in der Fehlerbetrachtung zu berücksichtigen ist, ist die Fehlerfortpflanzung. Hierunter ist der Einfluss der Messfehler der Einzelmessungen auf das Gesamtergebnis zu verstehen. Hierbei wird speziell der Einfluss auf die zufälligen Fehler der CO₂-Abtrennung mit Gleichung (3.19), den abgetrennten CO₂-Massenstrom nach Gleichung (3.18) sowie der Ein-

fluss auf den spezifischen Energieverbrauch pro abgetrenntes Kilogramm Kohlendioxid nach Gleichung (3.17) untersucht.

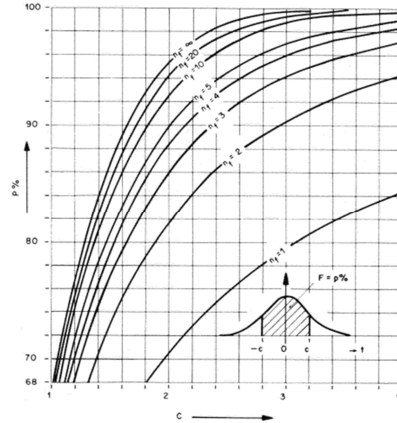


Abbildung 3-11: Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Fehlers innerhalb der Fehler-schranke in Abhängigkeit des Stichprobenumfangs (Profos et al. 1994).

Über die Abschätzung der Standardabweichung der Einzelmessung durch die Streuung nach Gleichung (3.31) und der partiellen Ableitung des funktionalen Zusammenhangs nach der zu untersuchenden Variable der zusammengesetzten Messergebnisse kann der Schätzwert der Standardabweichung, die Streuung dieser Messungen, mittels Gleichung (3.33) bestimmt werden. Ausgehend von den Streuungen der Einzelmessungen lässt sich mittels Gleichung (3.34) die Streuung des Mittelwertes berechnen.

$$S_y = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} S_{x_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} S_{x_2}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_m} S_{x_m}\right)^2} \quad (3.33)$$

$$\sigma_{\bar{y}} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sigma_y \text{ bzw. } S_{\bar{y}} = \frac{1}{\sqrt{n}} S_y \quad (3.34)$$

$$E_{\bar{y}p_n} = \pm \frac{c}{\sqrt{n}} \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} S_{x_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} S_{x_2}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_m} S_{x_m}\right)^2} \quad (3.35)$$

Anschließend kann mit der *Students-t-Verteilung* aus Abbildung 3-11 die Fehler-schranke c ermittelt werden, um daraufhin über Gleichung (3.35) den Vertrauensbereich dieses Ergebnisses zu bestimmen. Die zu Grunde gelegten funktionellen Zusammenhänge, für welche die Fehlerfortpflanzung untersucht wurde, sind in

Gleichung (3.17) bis (3.19) angegeben. Hierfür wurden die partiellen Ableitungen gebildet und der Vertrauensbereich wurde bestimmt.

3.5.2 Data Reconciliation

Die Messdatenvalidierung der Data Reconciliation geht von der Annahme aus, dass lediglich zufällige Fehler auftreten, welche normalverteilt sind. Die ebenfalls auftretenden systematischen, groben Fehler, die sogenannten *Gross Errors*, können mit Hilfe von statistischen Tests ermittelt und eliminiert werden (Narasimhan et al. 2000). In diesem Verfahren werden die gewonnenen Messdaten auf Konsistenz bezüglich der Erhaltungssätze überprüft und entsprechend angepasst. Daraus resultiert ein Minimierungsproblem nach Gleichung (3.36), das unter der Berücksichtigung der Nebenbedingung nach Gleichung (3.37) gelöst werden kann. Die Nebenbedingung umfasst die physikalischen Zusammenhänge wie Massen-, Energie- oder Impulserhaltung. In Gleichung (3.36) werden die Fehler durch die Verwendung der Summe der kleinsten Fehlerquadrate gleich gewichtet. Als Schätzwert für die Standardabweichung in Gleichung (3.36) wurde die Streuung

$$\text{Min} \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i - \hat{x}_i}{\sigma_i} \right)^2 \quad (3.36)$$

$$g(\hat{x}_1, \hat{x}_2, \dots, \hat{x}_i) = 0 \quad (3.37)$$

nach Gleichung (3.32) verwendet. Die Data Reconciliation wurde für die Gesamtmassenbilanz um den Absorber durchgeführt und diese wurde als Nebenbedingung des Minimierungsproblems gewählt. Die Massenbilanz um den Absorber aus Abbildung 2-1 ist in Gleichung (3.38) aufgestellt. Damit kann die zu minimierende Funktion $f(x)$ gebildet werden, welche in Gleichung (3.39) angegeben ist.

$$g(x_i) = \dot{M}_{\text{Rohgas}} - \dot{M}_{\text{Reingas}} + \dot{M}_{\text{Absorbens}}^{\text{unbeladen}} - \dot{M}_{\text{Absorbens}}^{\text{beladen}} = 0 \quad \text{mit } x_i = \dot{M}_{\text{Rohgas}}, \dots, \dot{M}_{\text{Absorbens}}^{\text{beladen}} \quad (3.38)$$

$$f(x_i) = \left(\frac{\dot{M}_{\text{Rohgas}} - \hat{\dot{M}}_{\text{Rohgas}}}{\sigma_{\text{Rohgas}}} \right)^2 + \left(\frac{\dot{M}_{\text{Reingas}} - \hat{\dot{M}}_{\text{Reingas}}}{\sigma_{\text{Reingas}}} \right)^2 + \left(\frac{\dot{M}_{\text{Absorbens}}^{\text{unbeladen}} - \hat{\dot{M}}_{\text{Absorbens}}^{\text{unbeladen}}}{\sigma_{\text{Absorbens}}^{\text{unbeladen}}} \right)^2 + \left(\frac{\dot{M}_{\text{Absorbens}}^{\text{beladen}} - \hat{\dot{M}}_{\text{Absorbens}}^{\text{beladen}}}{\sigma_{\text{Absorbens}}^{\text{beladen}}} \right)^2 \quad (3.39)$$

$$F(x_i) = f(x_i) + \lambda g(x_i) \quad (3.40)$$

Mit der Einführung des Lagrange-Multiplikators kann das Minimierungsproblem mit Nebenbedingungen gelöst werden, indem ein Gleichungssystem aus den partiellen Ableitungen der Gleichung (3.40) gebildet wird. Das Minimum der Funktion in Gleichung (3.40) kann durch die partielle Ableitung nach den gesuchten Größen $\hat{M}_{\text{Rohgas}}$, $\hat{M}_{\text{Reingas}}$, $\hat{M}_{\text{Absorbers}}^{\text{unbeladen}}$, $\hat{M}_{\text{Absorbers}}^{\text{beladen}}$ und λ bestimmt werden. Es gelten die Bedingungen für die Extrema x_E einer Funktion nach Gleichung (3.41):

$$\left. \frac{\partial F(x_i)}{\partial x_i} \right|_{x_i = x_E} = 0, \quad i = 1, \dots, n \quad (3.41)$$

Das sich ergebende lineare Gleichungssystem, welches aus 5 Gleichungen mit 5 Unbekannten besteht, kann analytisch gelöst werden. Exemplarisch sind die Verläufe der einzelnen Massenströme für eine Messreihe in Abbildung 3-12 denen durch die Data Reconciliation bereinigten Messwerten gegenübergestellt. Auf der linken Seite in Abbildung 3-12 sind die zeitlichen Verläufe der einzelnen Messwerte dargestellt. Es zeigt sich eine maximale Schwankung der Mittelwerte in einem Bereich von $\pm 10\%$. Die daraus resultierende Abweichung in der Massenbilanz lag bei 0,73 kg/h. Die Abweichung in der CO₂-Komponentenmassenbilanz um den Absorber und um die gesamte Anlage lag dennoch nur bei 7,68% bzw. 4,67%. Die Messergebnisse konnten geglättet und die Abweichung der Gesamtmassenbilanz der zeitlichen Mittelwerte auf 0,006 kg/h reduziert werden.

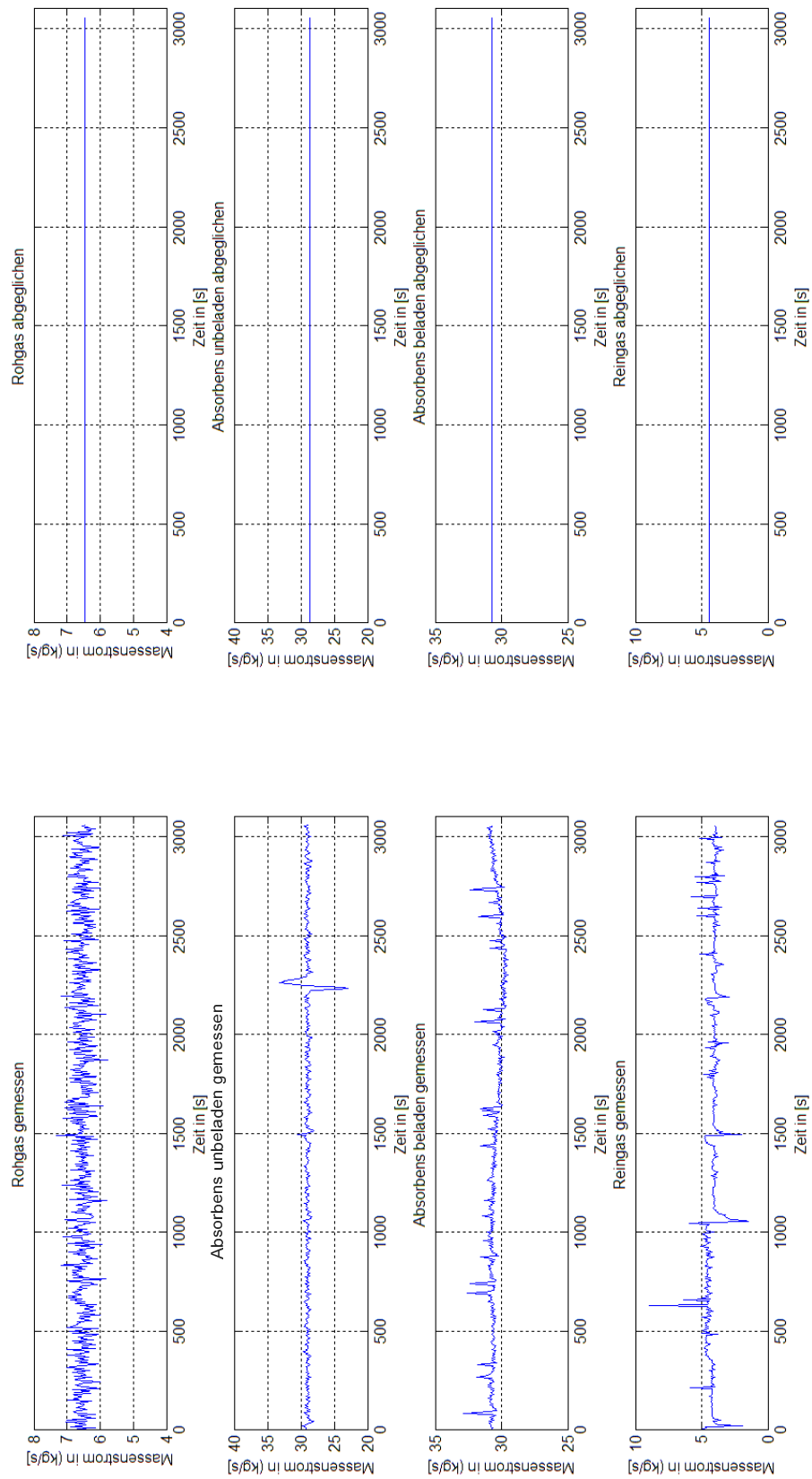


Abbildung 3-12: Vergleich der Messwerte vor der Data Reconciliation (linke Seite) und die Ergebnisse der Data Reconciliation (rechte Seite)

Technology Inc. 2008b; Aspen Technology Inc. 2008a) auf den Reaktionskinetiken von (Hikita et al. 1977) und auf dem thermodynamischen Modell von (Austgen et al. 1989). Letzteres beschreibt das Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht unter Zuhilfenahme des electrolyt-Non-Random-Two-Liquid(e-NRTL)-Modells für die Flüssigphase und der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung zur Beschreibung der Gasphase. Das in Aspen Plus[®] implementierte und verwendete Modell wurde für die Gaskomponenten Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasser bei einem Systemdruck von 1 bar mit experimentellen Daten der Universität Austin, Texas, validiert (Dugas 2006). Hierin wurde die Sauergaswäsche des Rauchgases untersucht und das Modell entsprechend für diese validiert. Das validierte Modell verwendet sogenannte *True Components*, wodurch die Ionenspezies abgebildet werden. Weiterhin werden für die Reaktionen von Kohlendioxid mit den Aminen konzentrationsabhängige Reaktionskinetiken verwendet und das stoffübergangsbasierte Modell RateSep wurde zur Beschreibung des Stoffaustausches von strukturierten Packungen eingesetzt. Für die Gaslöslichkeiten der Komponenten in Wasser und Monoethanolamin wurde das Henry-Gesetz verwendet. In den Berechnungen der chemischen Reaktionsgleichgewichte wird die Henry-Konstante als Bezugsfugazität gewählt und der Aktivitätskoeffizient γ_i^* nach Gleichung (4.1) für die Korrektur der Abweichung der unendlichen Verdünnung verwendet. Hierin stellt $H_{i,LM}$ den Henry-Koeffizienten der Komponente i in dem Lösungsmittel Wasser dar, f_i^L bezeichnet die Fugazität der Komponente i und x_i die Konzentration der Komponente in der Flüssigkeit.

$$\gamma_i^* = \frac{f_i^L}{x_i H_{i,LM}(P, T)} \quad (4.1)$$

Die Henry-Konstante von Kohlendioxid in MEA wurde nach (Wang et al. 1992) ermittelt (Aspen Technology Inc. 2008b). Für die Löslichkeit von Kohlendioxid in Wasser wurde ebenfalls auf Literaturdaten zurückgegriffen (Aspen Technology Inc. 2008b). Eine Reaktion der Amine mit den Kohlenwasserstoffen ist nicht bekannt und daher wurde lediglich deren physikalische Löslichkeit in der Modellierung berücksichtigt. Es wurde die Annahme der unendlichen Verdünnung der Kohlenwasserstoffe in dem Absorbens getroffen, um so die Henry-Koeffizienten von Methan und Ethylen in Wasser zu verwenden. Der detaillierte Aufbau eines rigorosen Modells für die chemische Absorption ist ausführlich in (Kucka et al. 2003; Asprien 2006; Aspen Technology Inc. 2008b) beschrieben. Die Besonderheiten des untersuchten Prozesses, welche die Validierung des Modells erforder-

ten, waren zum einen die im Prozess vorkommenden Komponenten, wie Ethylen und Methan, und zum anderen der Systemdruck des untersuchten Prozesses, der mit bis zu 32 bar deutlich über dem durch Aspen Tech[®] validierten Prozessdruck von 1 bar liegt. Daher war eine Modellvalidierung notwendig, um die Anwendbarkeit des Simulationsmodells zur Abschätzung und Bewertung der eigenen Miniplant und für die Verwendung zur Anlagenoptimierung zu prüfen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das in Aspen Plus[®] vorgegebene Modell eingesetzt und der aufzubauende Prozess vorab untersucht. Die Ergebnisse wurden anschließend mit den experimentellen Daten validiert. Es konnte festgestellt werden, dass die Modelle lediglich um die Wärmeverluste angepasst werden mussten und ansonsten eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erkennen ist. Die Diskretisierungshöhe in axialer Richtung der Absorptions- und Desorptionskolonne wurde durch eine Sensitivitätsstudie mit 0,1 m gefunden. Eine weitere Verfeinerung der Diskretisierung zeigt keinen Einfluss auf die Ergebnisse des CO₂-Konzentrationsprofils. Ein besonderer Schwerpunkt bei der Modellierung und anschließenden Validierung wurde auf die Berücksichtigung der chemischen Reaktionen, speziell auf die Reaktionskinetik, gelegt und auf die Berücksichtigung des Stoffübergangs, worauf nachfolgend näher eingegangen wird.

4.1.1 Stoffübergangsmodell (rate-based)

In Abschnitt 2.1.1.4.2 wurde bereits erläutert, dass dem Stoffübergang bei der Beschreibung der Absorption eine große Bedeutung zukommt. So erläutern (Kucka et al. 2003; Asprien 2006), dass die Stoffsysteme mit Komponenten weit auseinanderliegender Siedepunkte nur unzureichend genau durch Murphree- oder Bodewirkungsgrade beschrieben werden können und dies somit zur Unterdimensionierung von entsprechenden Absorptionskolonnen führt (Bittig 2012). Wie ebenfalls in Abschnitt 2.1.1.4.2 bereits dargelegt, führt eine chemische Reaktion zu einem besseren Stoffübergang durch Verringerung der Grenzschichtdicke und durch Vergrößerung des Konzentrationsgradienten in der Konzentrationsgrenzschicht. Tritt eine schnelle chemische Reaktion auf, wie dies bei der Reaktion von MEA mit CO₂ der Fall ist, kann der Stofftransportwiderstand in der Kernphase vernachlässigt werden. Der Widerstand liegt einzig in der Grenzschicht. In dieser kann der Einfluss der chemischen Reaktion beispielsweise durch den Enhancement-Faktor, durch Gleichung (2.29) in jedem Bilanzelement entlang der Kolonnenhöhe berücksichtigt werden. Eine andere Möglichkeit besteht in der Diskretisierung der Grenzschicht, die in Aspen Plus[®] eingesetzt und angewendet wird. So werden in dem Aspen-Plus[®]-Modell die Stofftransportwiderstände und das Gas-

Flüssigkeitsgleichgewicht an der Phasengrenze berücksichtigt: der Widerstand in der Grenzschicht der Gasphase, das Gleichgewicht an der Phasengrenzfläche und der Widerstand in der Flüssigphasengrenzschicht selber. In der vorliegenden Arbeit wurde der Film in der Gasgrenzschicht durch das Aspen-Plus[®]-Modell *Film-rxn* diskretisiert und das Modell *Discrxn* für die Diskretisierung der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht ausgewählt. Das Modell auf der Flüssigkeitsseite unterscheidet sich von dem Modell der Gasseite durch die Berücksichtigung der chemischen Reaktionen im Film. Die Diskretisierung des Filmes liefert nach (Zhang et al. 2009) genauere Konzentrations- und Temperaturprofile in radialer und letztendlich auch in axialer Richtung, entlang der Kolonnenhöhe. Die Diskretisierung des Filmes durch die Anzahl der Diskretisierungspunkte und die Aufteilung sowie die Dicke der einzelnen Filmelemente haben hierbei einen erheblichen Einfluss auf das Ergebnis. Daher wurde das Film-Diskretisierungsverhältnis auf 5 gesetzt, was dem Verhältnis der Dicke eines Elementes zum nächsten entspricht und zur Phasengrenzfläche hin zunimmt. Dies berücksichtigt die Feststellungen von (Asprion 2006) und (Kucka et al. 2003), welche bei der CO₂-Absorption mit wässrigen Aminen beobachteten, dass die Filmelemente am Rand der Grenzschicht dünner, also höher aufgelöst werden müssen als die Elemente in der Filmmitte. Die Gesamtdicke der Phasengrenzschicht wird nach der Filmtheorie aus dem Verhältnis des mittleren Diffusions- zum mittleren Stoffübergangskoeffizienten gebildet. Die Reaktionsrate wird bei kinetischen Reaktionen in jedem Punkt der diskretisierten Phasengrenzschicht berechnet. In der vorliegenden Arbeit wurde der *Reaction conditioning factor* auf den Wert 0,9 gesetzt. Dieser gibt an, an welchen Stellen des Filmes die Reaktion einen großen Einfluss oder aber einen kleinen Einfluss hat. Er ist abhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit und muss nur bei schnellen Reaktionen berücksichtigt werden. Hat der *Reaction conditioning factor* den Wert 0, so überwiegt der Einfluss der Reaktion an der Phasengrenzfläche, wohingegen bei einem Wert von 1 die Reaktion in Richtung der Kernphase gewichtet wird. In der Arbeit von (Bittig 2012) wurde gezeigt, dass eine Diskretisierung von 5 zusätzlichen Diskretisierungspunkten, also insgesamt 6 Bilanzelementen in der Nähe der Phasengrenzschicht, die genauesten Ergebnisse liefert. Die in Abschnitt 2.1.1.4.2 beschriebenen Modelle können in Aspen Plus[®] für die Berechnung des Produktes aus effektiver Stoffaustauschfläche und dem Stoffübergangskoeffizienten verwendet werden. Die benötigten Parameter der Stoffübergangskorrelationen sind für eine Vielzahl von strukturierten Packungen der unterschiedlichen Hersteller in Aspen Plus[®] hinterlegt, welche auf Angaben der Hersteller selber oder aber auf Angaben aus der Literatur basieren. Für die verwendete Packung lagen zu Beginn der Arbeit keine Stoffübergangsparameter für

die in Aspen Plus[®] implementierten Modelle vor. Daher wurde für eine erste Auslegung auf Packungen ähnlicher geometrischer Struktur und spezifischer Oberfläche zurückgegriffen. Im Rahmen der Prozesssimulationen dieser Arbeit wurde die Sulzer Mellapak verwendet, welche eine ähnliche Struktur und einen ähnlichen Aufbau wie die Rombopak aufweist. Die entsprechenden Packungsparameter der im Technikum verwendeten Einbauten sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst. Die für die Simulation verwendeten Packungen und deren Eigenschaften sind in Tabelle 4-1 dargestellt.

Tabelle 4-1: In Aspen Plus[®] verwendete strukturierte Packungen und Packungsparameter

	Hersteller und Packungstyp	Spezifische Oberfläche	Lücken-grad	Stoffübergangs- und Holdup-Korrelation
Absorber	Sulzer Mellapak 500Y	508 m ² /m ³	0,975	(Bravo et al. 1992)
Desorber	Sulzer Mellapak 350Y	353 m ² /m ³	0,982	(Bravo et al. 1992)

4.1.2 Chemische Reaktionen – Monoethanolamin

Chemische Reaktionen werden in Aspen Plus[®] auf zwei verschiedene Arten berücksichtigt, wobei zwischen der *Chemistry ID* und der *Reaction ID* unterschieden wird und die *Chemistry ID* die globalen chemischen Reaktionen festlegt, welche für die gesamte Simulation gelten. Demgegenüber können abweichende Reaktionen in der *Reaction ID* festgelegt und auf einzelne Prozesseinheiten angewendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die *Chemistry ID*:MEA verwendet, welche die auftretenden Reaktionen als Gleichgewichtsreaktionen betrachtet. Für die Modellierung des Absorbers und Desorbers wurde zusätzlich die *Reaction ID*:MEA-REA verwendet, welche die Reaktionen von CO₂ mit OH⁻ und MEA als kinetische Reaktionen betrachtet. Die im Modell berücksichtigten Reaktionen und die Art der Reaktionen sind in Tabelle 4-2 in Gleichung (4.2) bis (4.8) dargestellt.

Tabelle 4-2: Modellierung der chemischen Reaktion

Reaktionart	Gleichung	Gleichungsnummer
Gleichgewicht	$\text{H}_2\text{O} + \text{MEA}^{\text{H}^+} \leftrightarrow \text{MEA} + \text{H}_3\text{O}^+$	(4.2)
Gleichgewicht	$2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	(4.3)
Gleichgewicht	$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	(4.4)
kinetisch	$\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$	(4.5)
kinetisch	$\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}^-$	(4.6)
kinetisch	$\text{MEA} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MEACOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	(4.7)
kinetisch	$\text{MEACOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{MEA} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	(4.8)

4.2 Modellierung der Gaspermeation in Aspen Custom Modeler®

Die Anwendung von Gaspermeationsmembranen in der Prozesstechnik ist nicht Stand der Technik. In kommerziell verfügbaren Simulationsprogrammen ist dieses Trennverfahren als fertiges Berechnungsmodul nicht vorhanden. Aufgrund des Fehlens von Membranverfahren in den umfangreichen Funktionsbibliotheken der Prozesssimulationsumgebung Aspen Plus® und des Bedarfs an einer Abschätzung des Trennverhaltens mittels Membran zur Beurteilung des Verfahrens wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Aspen-Custom-Modeler®-Programm zur Gaspermeation entwickelt (Litzmann 2008; Brehmer 2009; Drescher 2010). Die Modellierung ist in den entsprechenden Schriften (Litzmann 2008; Brehmer 2009; Drescher 2010) ausführlich beschrieben und der Vollständigkeit wegen hier mit aufgeführt. Das in Abbildung 4-2 dargestellte Membrantaschenmodul wurde als eine zusammenhängende Membranfläche modelliert, wobei eine eindimensionale Diskretisierung durchgeführt wurde, wie sie in Abbildung 4-4 schematisch dargestellt ist. Die der Modellierung der Gaspermeation zugrunde gelegten Phänomene wurden bereits in Abschnitt 2.3 beschrieben. Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Membrantaschenmodul ist schematisch in Abbildung 4-2 dargestellt. Die einzelnen Membrantaschen sind auf ein Permeatrohr montiert, wobei eine Membrantasche beidseitig umströmt wird. Um eine optimale Überströmungsgeschwindigkeit zu realisieren, wird eine bestimmte Anzahl von Membrantaschen zu sogenannten Kompartiments zusammengefasst, die durch entsprechende Umlenkleche voneinander getrennt sind und in denen die Überströmungsgeschwindigkeit als Konstante angenommen werden kann.

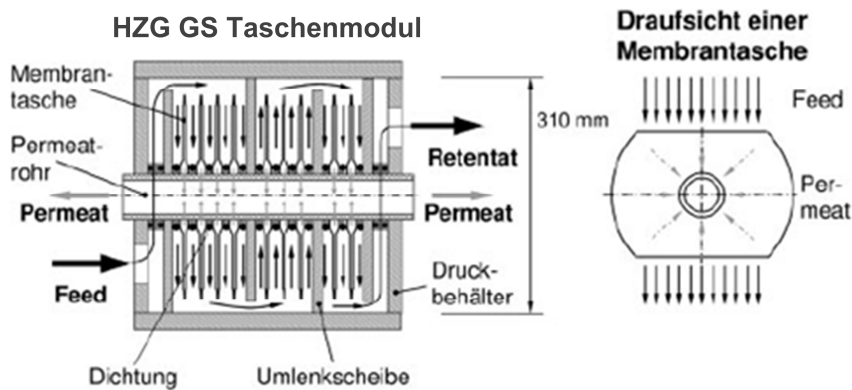


Abbildung 4-2: Schematischer Aufbau des HZG Membrantaschenmoduls (Ohlrogge et al. 2006)

4.2.1 Aufbau und Struktur

Es hat sich gezeigt, dass eine Modellierung mit Hilfe eines Hauptprogrammes, aus welchem die verschiedenen Unterprogramme aufgerufen werden, am stabilsten ist. Daher wurden die unterschiedlichen Phänomene in verschiedenen Modellebenen berücksichtigt, die in Abbildung 4-3 dargestellt sind. Die Kommunikation des Hauptprogrammes mit den einzelnen Unterprogrammen erfolgt über Stoffströme, in denen Druck, Temperatur, Zusammensetzung und Mengenstrom übergeben werden. Die Stoffströme und die Modellierungstiefe werden im entsprechenden Hauptprogramm organisiert. Hierzu werden die dementsprechenden Aufrufe der einzelnen Unterprogramme auskommentiert, so dass die Modellgenauigkeit schrittweise aufgebaut werden kann. Die Ergebnisse der jeweilig vorhergehenden, einfacheren Simulation werden hierbei als Startwerte der nachfolgenden, komplexeren Simulation verwendet. Dieses Vorgehen hat sich als günstig und zielführend erwiesen, um eine Konvergenz auch bei zunehmender Komplexität durch die steigende Modellgenauigkeit zu realisieren. Im Rahmen der vollständigen Modellierung über die Erhaltungssätze muss ein System aus gekoppelten partiellen Differentialgleichungen gelöst werden. Aufgrund der Komplexität und Schwierigkeit des Lösen des Gleichungssystems wird häufig auf ein zweidimensionales oder eindimensionales Modell zurückgegriffen (Ohlrogge et al. 2006). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird auf ein eindimensionales Ersatzmodell mit Stoff- und Energieströmen durch die Membranen zurückgegriffen.

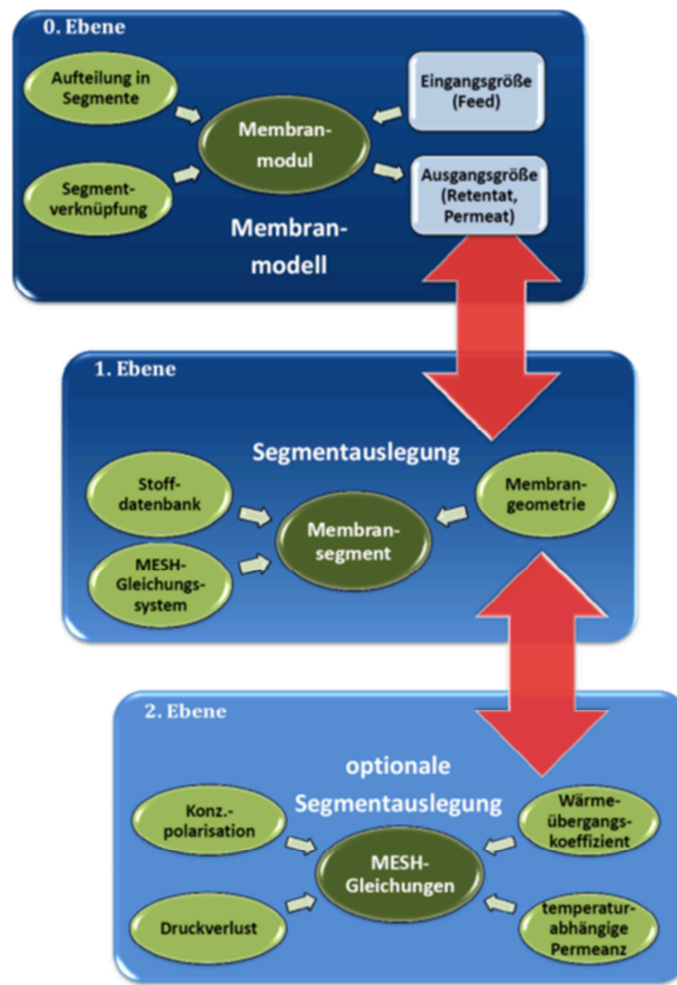


Abbildung 4-3: Ebenen-Modell des in ACM® beschriebenen Programmes (Brehmer 2009)

Das Programm Aspen Custum Modeler® löst das aufgestellte und eingegebene Gleichungssystem simultan, so dass die Gleichungen nicht explizit aufgelöst werden müssen. Als Lösungsalgorithmus des nichtlinearen Gleichungssystems wurde das Newton-Raphson-Verfahren verwendet. Zur Beschreibung des Membrantaschenmoduls werden die einzelnen Membrantaschen als eine Platte der Länge z beschrieben, welche die Breite einer realen Membrantasche von 0,07 m hat. Diese Platte wird im Rahmen der Diskretisierung in k Segmente, die sogenannten Zellen, mit der Länge Δz zerlegt. Dieses Vorgehen ist in Abbildung 4-4 grafisch dargestellt. Für die einzelne Bilanzzelle der in Abbildung 4-4 eindimensional diskretisierten Membran werden nun die Erhaltungsgrößen bilanziert, beginnend mit der Stoffmenge. Hierbei bildet der Retentatstrom der Zelle $k-1$ den Feedstrom der Zelle k , für den Fall $k = 1$ gelten die gegebenen Feed-Bedingungen.

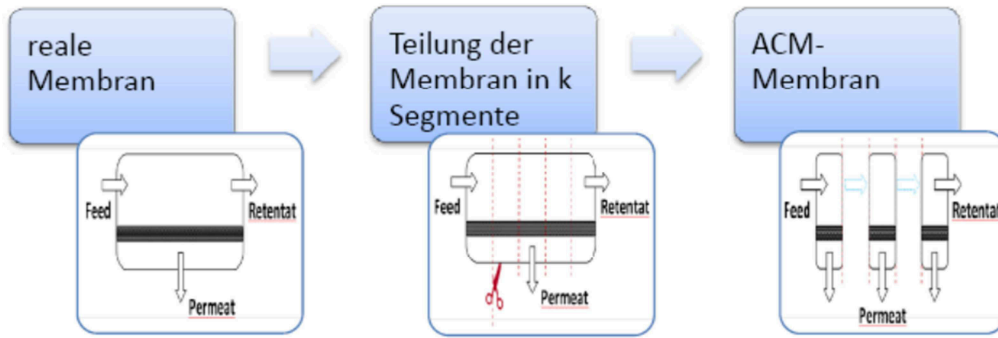


Abbildung 4-4: Aufteilung des Membranmoduls in einzelne Bilanzzellen (Brehmer 2009)

Es gilt:

$$\dot{N}_{k-1}^R \cdot y_{k-1,i}^R = \dot{N}_k^R \cdot y_{k,i}^R + \dot{N}_k^M \cdot y_{k,i}^M \quad (4.9)$$

Der Permeatstrom, der über die Membran abgezogen wird, kann wie folgt unter Berücksichtigung sekundärer Stofftransportphänomene berechnet werden:

$$\dot{N}_i^M = L_i \cdot A_k^M \left(y_i^{RM} \phi_i^{RM} p^R - y_i^P \phi_i^P p^P \right) \quad (4.10)$$

$$y_{k,j}^R - y_{k,j}^P = \left(y_{k,j}^{RM} - y_{k,j}^P \right) \cdot \exp \left(- \frac{\dot{N}_k^M}{A_{M,k} \cdot c_k^R \beta_{k,i}} \right) \quad (4.11)$$

In Gleichung (4.11) wird die Konzentrationspolarisation auf der Retentatseite berücksichtigt. Die in Gleichung (4.10) enthaltene Permeanz L wird über die Free-Volume-Theorie berechnet. Die Free-Volume-Theorie nach (Fujita 1961) beschreibt das Diffusionsverhalten der im Membranmaterial sorbierten Moleküle. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Polymermatrix über sogenannte Hohlräume verfügt, durch welche die gelösten Moleküle transportiert werden. Wie (Fujita 1961) angibt, ist die Mobilität des Moleküls im Polymer proportional der Wahrscheinlichkeit, dass durch einen benachbarten Hohlraum ein Ortswechsel möglich ist. Mit weiteren Vereinfachungen und Annahmen kann die Beziehung für die Beschreibung der Permeanz für glasartige oder gummiartige Polymere hergeleitet werden. Dies ist ausführlich in (Alpers 1997) beschrieben und kann dort nachgeschlagen werden. An dieser Stelle seien lediglich die Gleichung (4.12) für die Permeanz einer glasartigen Membran und die Gleichung (2.39) für die Beschreibung einer gummiartigen Membran unter der Vernachlässigung der Druck-

abhängigkeit angegeben. Die entsprechenden Free-Volume-Parameter wurden vom Kooperationspartner, dem Helmholtz-Zentrum Geesthacht, vermessen und zur Verfügung gestellt.

$$L_i = L_{\infty,i}^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{act}}{R \cdot T}\right) \quad (4.12)$$

Wie aus den Gleichungen (4.12) und (2.39) hervorgeht, ist das Permeationsverhalten durch die Permeanz stark temperaturabhängig. Aus diesem Grund kommt dem Temperaturverlauf entlang der Membran eine besondere Bedeutung zu. Seine Berechnung findet mittels der Energiebilanz statt, unter der Annahme eines konstanten Drucks in der Bilanzzelle k .

$$\dot{N}_{k-1}^R \cdot h_{k-1}^R = \dot{N}_k^R h_k^R + \dot{N}_k^M h_k^M \quad (4.13)$$

Neben dieser integralen Bilanz um die zu bilanzierende Zelle k wird durch Gleichung (4.14) eine weitere Energiebilanz aufgestellt, die den Wärmeübergang berücksichtigt. Aus diesem Grund wird die Bilanzgrenze auch nur bis zur Permeatseite der Membran gezogen. Der Transmembranestoffstrom $\dot{N}^M$ in Gleichung (4.13) und (4.14) ist jedoch gleich.

$$\dot{N}_{k-1}^R \cdot h_{k-1}^R = \dot{N}_k^R h_k^R + \dot{N}_k^M h_k^{RM} + \alpha \cdot A_M \cdot (T^R - T^P) \quad (4.14)$$

Des Weiteren wird der Wärmeübergangskoeffizient für einen Spalt zwischen zwei ebenen Platten berechnet und hierfür der hydraulische Durchmesser nach (VDI-Wärmeatlas 2006) verwendet. Der hydraulische Durchmesser wurde mit $d_h = 0,00138 \text{ m}$ bestimmt (Brehmer 2009); mit diesem als charakteristische Länge können die dimensionslose Reynolds-Zahl und die Nusselt-Zahl sowie darüber der Wärmeübergangskoeffizient α bestimmt werden. Im laminaren Strömungsbereich $Re < 2300$ nimmt die Nusselt-Zahl den Wert $Nu = 7,541$ an, wohingegen für den turbulenten Bereich bei $Re > 2300$ die Gleichungen (4.15) und (4.16) verwendet werden.

$$Nu = \frac{\frac{\xi}{8} \cdot Re_{dh} \cdot Pr}{1 + 12,7 \cdot \sqrt{\frac{\xi}{8}} (Pr^{\frac{2}{3}} - 1)} \left[1 + \left(\frac{d_h}{L} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (4.15)$$

$$\xi = (1,8 \log_{10} Re_{dh} - 1,5)^{-2} \quad (4.16)$$

Die in Gleichung (4.15) verwendete Länge L entspricht der Lauflänge einer Bilanzzeile Δz . Zur Berücksichtigung des Stoffübergangs nach Gleichung (4.11) wurde der Stoffübergangskoeffizient aus der dimensionslosen Sherwood-Zahl nach Gleichung (4.17) berechnet, die unter Verwendung der Definitionsgleichung der dimensionslosen Kennzahl zu Gleichung (4.18) umgeformt werden kann. Die Sherwood-Beziehung aus Gleichung (4.17) wurde (Ohlrogge et al. 2006) entnommen. Die fehlenden Stoffwerte werden durch das Aufrufen der entsprechenden Stoffwert Routinen aus Aspen Properties[®] ermittelt.

$$Sh_i = 1,85 \cdot Re^{0,0875} \cdot Sc_i^{0,5} \quad (4.17)$$

$$\beta_i \cdot \rho^{0,4125} \cdot d_h^{0,9125} = 1,85 \cdot w^{0,0875} \cdot D_i^{0,5} \cdot \eta^{0,4125} \quad (4.18)$$

Das in Abschnitt 2.3.2.1 beschriebene sekundäre Stofftransportphänomen der Konzentrationspolarisation wird mittels Stoffübergang gemäß Gleichung (4.11) und (4.18) berücksichtigt.

$$\Delta p = \xi \cdot \frac{\rho}{2} \cdot \bar{w}^2 \cdot \frac{\Delta z}{d_h} \quad (4.19)$$

$$\xi = \begin{cases} \frac{158}{Re}, & Re < 10 \\ 44 \cdot Re^{-0,55}, & Re \geq 10 \end{cases} \quad (4.20)$$

Der Druckverlust im Membranmodul wurde durch Druckverlustbeziehung für durchströmte Rohre nach Gleichung (4.19) bestimmt. Der Widerstandsbeiwert wurde für das Membrantaschenmodul experimentell ermittelt (Meißner 1995; Ohlrogge et al. 2006); die gefundenen Zusammenhänge sind in Gleichung (4.20) wiedergegeben. Eine weitere Modellierungsvereinfachung ist die Annahme des freien Permeatabzugs. Die in Abbildung 4-2 dargestellte Stromführung innerhalb

eines Membranplattenmoduls kann nach (Ohlrogge et al. 2006) sehr gut durch die Annahme des freien Permeatabzugs modelliert werden. Hierunter versteht man, dass auf der Permeatseite keine weiteren Stofftransportwiderstände auftreten und der abgezogene Gasstrom auf der Permeatseite durch Berücksichtigung der globalen Bilanzen der Erhaltungsgrößen bestimmt werden kann.

4.3 Membranmaterialstudie

Mit dem entwickelten und implementierten Membranmodell wurde eine erste Simulationsstudie durchgeführt, um verschiedene selektive Membranmaterialien für ihren Einsatz im OCM-Prozess zu untersuchen. Hierzu wurde für eine feste Membranfläche von 0,5 m² eine Simulationsstudie für die verschiedenen Membranmaterialien unter Berücksichtigung der Prozessanforderungen aus Tabelle 1-1 durchgeführt. Um die verschiedenen Membranmaterialien beurteilen zu können, wurde speziell die Selektivität nach Gleichung (2.40) angewandt, unter Zuhilfenahme der Gleichung (2.36) mit Verwendung der Partialdrücke anstelle der Fugazitäten. Die Ergebnisse der Simulationsstudien sind den entsprechenden Diplomarbeiten (Brehmer 2009; Drescher 2010) entnommen und in Tabelle 4-3 zusammengefasst.

Tabelle 4-3: Ergebnis der Simulationsstudie zum Membranmaterial (Brehmer 2009; Drescher 2010)

Selektivität S	CA	PEO	POMS	PI
CO ₂ /C ₂ H ₄	10,13	1,93	1,26	13,7
CO ₂ /CH ₄	14,23	7,45	3,28	27,58

Es zeigt sich, dass die Polyimid-Membran am selektivsten das Kohlendioxid aus dem Rohgasstrom abtrennt. Aus diesem Grunde wurde ein HZG-Membrantaschenmodul mit einer Matrimid®-Membran und einer Membranfläche von 0,5 m² in der Miniplant installiert und untersucht.

4.4 Modellvalidierung

In einer ersten Studie wurde die Güte der verwendeten Prozesssimulationen untersucht, um die Gültigkeit der verwendeten Modelle in Bezug auf Kohlendioxid für den Druckbereich bis 32 bar zu überprüfen. Hierzu wurden die experimentellen Ergebnisse des Absorbers denen der Simulation gegenübergestellt. Für die in Tabelle 4-4 angegebenen Prozessbedingungen sind das CO₂-Konzentrationsprofil

und das Temperaturprofil im Absorber in Abbildung 4-5 und Abbildung 4-6 dargestellt. Das Konzentrationsprofil zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen den Experimenten und der Prozesssimulation. Ebenfalls dargestellt in Abbildung 4-5 ist der maximale Messgerätefehler des Herstellers mit 1 Vol%. Der Messgerätefehler der Temperaturmessungen liegt im Bereich von $\pm 0,35$ bis $\pm 0,55$ K für ein PT-100 der Genauigkeitsklasse A nach DIN IEC 751. Aus Darstellungsgründen wurde auf die Abtragung der Abweichungen in den entsprechenden Diagrammen der Temperaturverläufe verzichtet. Es zeigt sich bei der Betrachtung der Konzentrationsprofile, dass die Simulationen die Experimente sehr gut wiedergeben. Sechs der sieben Konzentrationsmesspunkte liegen mit ihrem Fehlerbereich innerhalb der Konzentrationen der Prozesssimulationen (Abbildung 4-5). Das Temperaturprofil aus Abbildung 4-6 zeigt dagegen eine starke Abweichung zwischen dem Experiment und der Simulation. Die Ursache hierfür ist in den Wärmeverlusten über der Absorptionskolonne zu suchen. Wie in Abbildung 4-7 dargestellt ist, können die Temperaturprofile durch die Berücksichtigung der Wärmeverluste genauer beschrieben werden. Die Wärmeverluste resultieren aus der Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche der Absorptionskolonne und der Umgebung. Es zeigt sich, dass die Wärmeverluste den entscheidenden Einfluss auf das Temperaturprofil der Simulation ausüben. Die in Abbildung 4-7 dargestellten Temperaturen sind die gemessenen Temperaturen der Absorptions- und der Desorptionskolonne sowie die Temperaturen der Prozesssimulation. Bei den für die Simulation dargestellten Temperaturen handelt es sich um die Gasphasentemperatur. Wie ebenfalls in der Abbildung 4-7 gezeigt, wurden neben der Berücksichtigung der Wärmeverluste verschiedene Modelleinstellungen vorgenommen und untersucht (Bittig 2012).

Tabelle 4-4: Prozessbedingungen der Aspen-Plus®-Simulation für das Konzentrationsprofil

Absorber Kopf- druck	F- Faktor	Flüssig- keitsbelas- tung	CO ₂ - Rohgas- Konzent- ration	Ver- dampfer- leistung	De- sorption Kopfdruck	Umlauf- massen- strom
[bar]	[Pa ^{0.5}]	[m ³ /m ² h]	[Vol%]	[kW]	[bar]	[kg/h]
10 bar	0.45	15	15	3,41	2	15-20

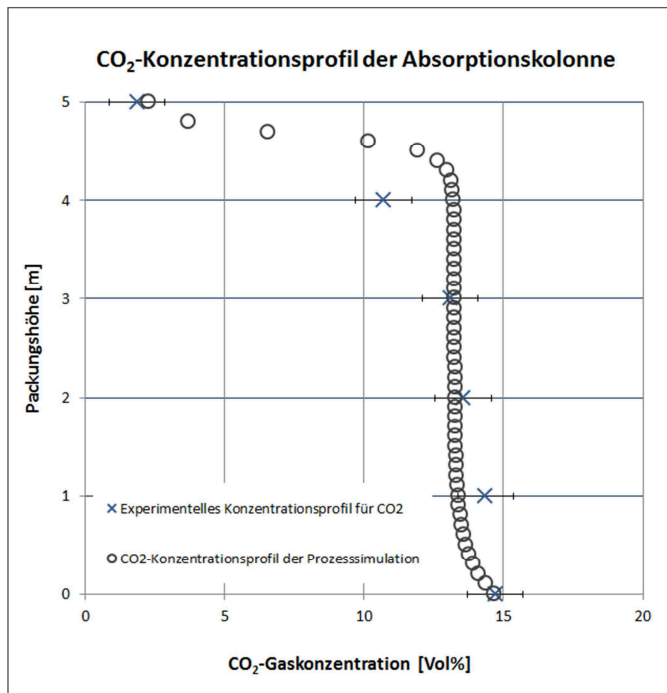


Abbildung 4-5: Gegenüberstellung des experimentell ermittelten Konzentrationsprofils mit dem aus der Aspen-Plus[®]-Simulation erhaltenen Konzentrationsprofil

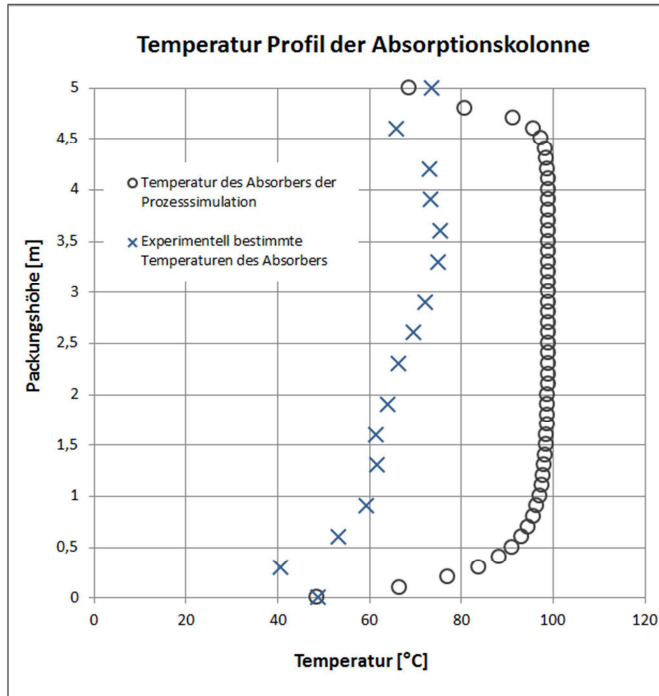


Abbildung 4-6: Vergleich des experimentellen Temperaturprofils mit dem Temperaturprofil der Aspen-Plus[®]-Simulation

Für die gemessenen Temperaturen kann angenommen werden, dass es sich um die Temperaturen der Gasphase handelt. Hierbei ist jedoch aufgrund der Flüssigkeitsverteilung an einigen Messstellen nicht auszuschließen, dass Temperaturen der Flüssigkeit gemessen wurden. Durch die Installation der Messfühler wurde aber sichergestellt, dass der Messfühler nicht mit der Messspitze auf der Packung auf sitzt und so die Temperatur des Packungsblechs oder der Flüssigkeit, die auf der Packung entlangströmt, gemessen wird. Der Wärmeverluststrom, der bei der Absorption auftritt, führt zur Abkühlung des Absorbens sowie der Gasphase. Aufgrund der schlechteren physikalischen Löslichkeit des Kohlendioxids bei hohen Temperaturen sind als bevorzugte Prozessbedingungen der Absorption niedrige Temperaturen zu wählen, wie in Abschnitt 2.1.1 erläutert wurde. Aus diesem Grund wurde die Absorptionskolonne nicht isoliert, da der Wärmeverlust günstig für den Prozessbetrieb ist. Im Gegensatz hierzu ist bei der Regeneration des Absorbens in der Desorptionskolonne bei hohen Temperaturen begünstigt. Wärmeverluste sind hier unerwünscht und die Desorptionskolonne wurde daher gedämmt.

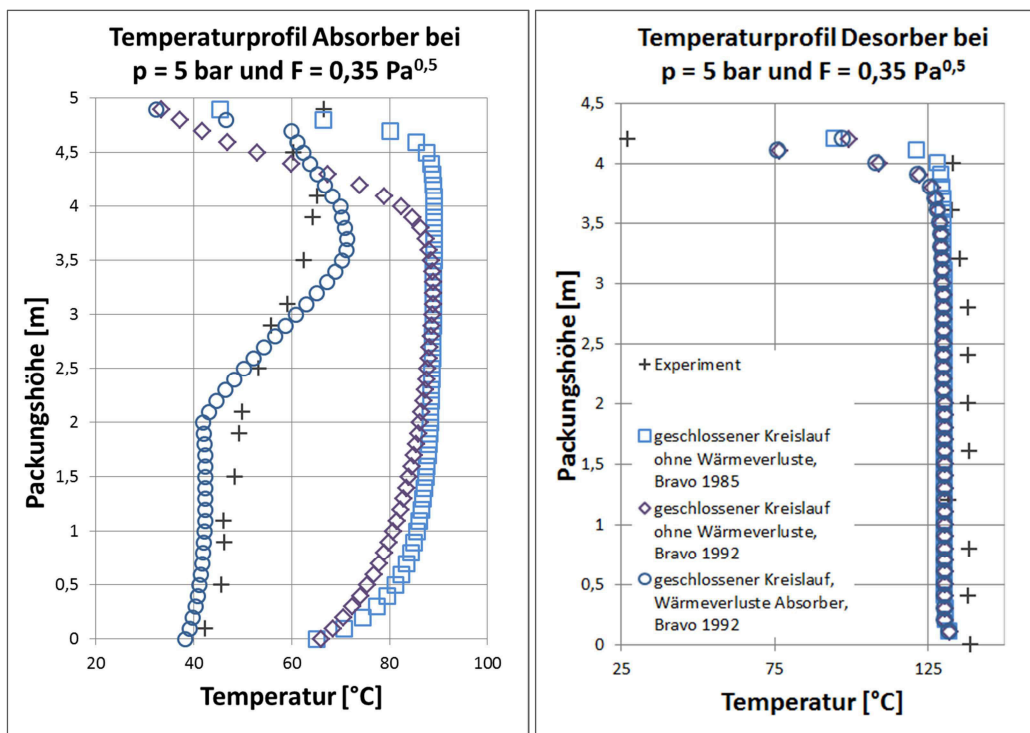


Abbildung 4-7: Vergleich der experimentellen Temperaturprofile des Absorbers und des Desorbers mit den Simulationsergebnissen bei verschiedenen Einstellungen (Bittig 2012)

Wie aus dem Vergleich der Temperaturprofile des Desorbers aus Abbildung 4-7 auf der rechten Seite zu erkennen ist, liegt die Abweichung bei ca. 4 K für die untersuchten Stoffübergangsmodelle sowohl mit Berücksichtigung als auch ohne Berücksichtigung von Wärmeverlusten. Die höhere Genauigkeit ist auf die Wärmedämmung der Desorptionskolonne zurückzuführen und es kann von einem nahezu adiabaten Betrieb der Desorptionskolonne ausgegangen werden. Genauere Ausführungen und eine Bestimmung der Wärmeverluste sind in (Bittig 2012) zu finden.

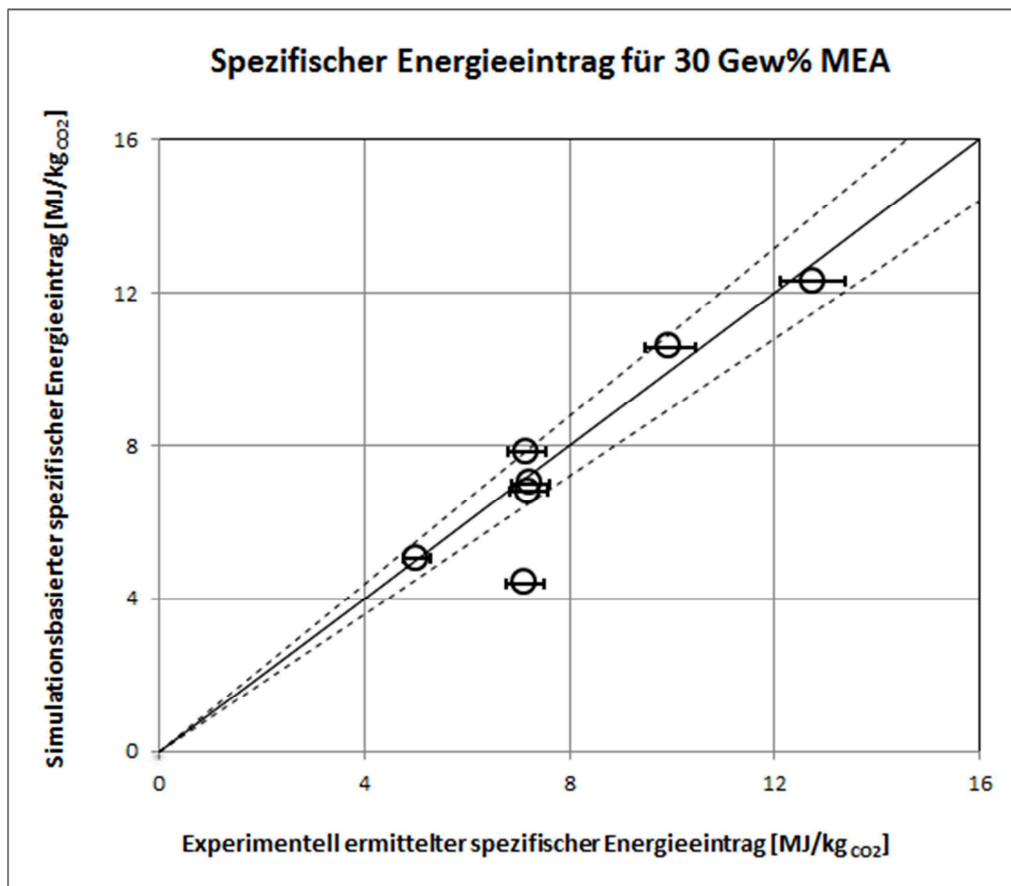


Abbildung 4-8: Vergleich der experimentellen Ergebnisse des spezifischen Energieeintrages mit den Prozesssimulationen für die Absorbensregeneration für 30 Gew% MEA

Um die Simulation des gesamten Absorptionsprozesses aus Abbildung 4-1 mit den experimentellen Ergebnissen des Prozesses nach Abbildung 2-1 vergleichen zu können, wurden bestimmte Kenngrößen eingeführt. Hierbei wurden der spezifische Energieeintrag nach Gleichung (3.17) und der abgetrennte CO₂-Massenstrom nach Gleichung (3.18) verwendet. Von den in Tabelle 3-10 aufgeführten experi-

mentellen Untersuchungen wurden die sieben verschiedenen Fälle aus Tabelle 4-5 ausgewählt, um sie zu simulieren. Die Ergebnisse der Simulationen und die experimentellen Ergebnisse wurden in den Paritäts-Plots in Abbildung 4-8 und Abbildung 4-9 gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass in mehr als 85% der Fälle die Abweichungen zwischen Simulation und Experiment unter 10% liegen. Dieser Bereich ist in Abbildung 4-8 und Abbildung 4-9 durch die gestrichelten Linien dargestellt. Die Messfehler wurden wie in Abschnitt 3.5.1 beschrieben ermittelt. Die entsprechenden Fehlerbalken als Vertrauensbereich von $\pm 5\%$ Abweichung des Messwertes sind in den Messpunkten mit abgetragen.

Tabelle 4-5: Ausgewählte Experimente zum Vergleich mit den Simulationsergebnissen

Fall	Kopfdruck Absorber [bar]	F-Faktor Absorber [Pa^{0,5}]	Kopfdruck Desorber [bar]	Spezifischer Energieeintrag [MJ/kgCO₂]
1	5	0,35	2,69	12,65
2	5	0,42	2,65	9,97
3	10	0,42	2,09	7,18
4	10	0,42	1,54	7,14
5	32	0,26	2,57	7,2
6	32	0,32	2,07	5,02
7	32	0,26	2,07	7,16

Wie in Abbildung 4-8 zu sehen ist, liegen die Ergebnisse in dem Vertrauensbereich von 10%, mit Ausnahme von Fall 5. Hier führt die Abweichung des abgetrennten Massenstroms, des betrachteten experimentellen Falls Nr. 5 aus Tabelle 4-5, zu dem großen Unterschied zwischen Experiment und Simulation. Dieser abgetrennte CO₂-Massenstrom weist eine Abweichung von über 38% zur Prozesssimulation auf. Der Paritäts-Plot des abgetrennten CO₂-Massenstroms ist in Abbildung 4-9 mit der gestrichelt abgebildeten, relativen Abweichung von $\pm 10\%$ dargestellt. Die Simulationsergebnisse der einzelnen Fälle sind in (Bittig 2012) beschrieben. In dieser Arbeit werden, neben den eingangs beschriebenen Kenngrößen, die Konzentrations- und Temperaturprofile einander gegenübergestellt. Die einzelnen experimentell ermittelten Temperatur- und Konzentrationsprofile der untersuchten Fälle sowie die dazugehörigen Simulationsergebnisse sind im

Anhang in Abbildung A-12 bis Abbildung A-18 dargestellt. Die Temperaturprofile des Desorbers konnten mit guter Genauigkeit wiedergegeben werden, ebenso wie die Konzentrationsprofile des Absorbers für Kohlendioxid und Ethylen. Das Temperaturprofil des Absorbers wurde nach der Berücksichtigung der Wärmeverluste in der Simulation ebenfalls gut wiedergegeben. Die Ethylenverluste der Experimente wurden mit denen der Prozesssimulation verglichen und sind in Tabelle 4-6 zusammengestellt. Der Ethylenverlust wird in der Simulation durch die physikalische Löslichkeit des Ethylens in Wasser verursacht. Es zeigt sich, dass die absoluten Abweichungen zwischen den Simulationen und den Experimenten sehr gering sind. Die relativen Abweichungen sind jedoch aufgrund der niedrigen absoluten Werte der Produktverluste sehr groß. Eine grafische Gegenüberstellung der Ergebnisse ist in Abbildung 4-10 zu finden. Hier ist der Bereich der 30%-Abweichung als gestrichelte Linie dargestellt. Man sieht, dass die Ethylenverluste mit den berücksichtigten Messfehlern innerhalb des Bereiches der 30%-Abweichung liegen. Das Konzentrationsprofil für Ethylen des Absorbers wird recht gut wiedergegeben, wie die rechte Seite der Abbildung 4-11 zeigt. Der maximale Messfehler ist hierbei mit 1 Vol% angegeben. Es ist ersichtlich, dass an sechs der sieben Konzentrationsmessstellen die gemessene Ethylenkonzentration mit einem behafteten Messfehler von 1 Vol% innerhalb des Konzentrationsprofils der Simulation liegt. Aus der guten Wiedergabe der experimentellen Ethylenkonzentrationen im Absorber durch die Prozesssimulationen lässt sich schließen, dass das dafür verantwortliche physikalische Phänomen die physikalische Löslichkeit in Wasser ist. Im Modell wurde die Löslichkeit des Ethylens in Wasser über den Henry-Koeffizienten berücksichtigt, wie in Abschnitt 2.1.1 bereits beschrieben wurde.

Tabelle 4-6: Vergleich der Ethylenverluste, bestimmt durch die Experimente aus Tabelle 4-5, mit denen der Prozesssimulationen

	Relativer Ethylenverlust der Experimente [%]	Relativer Ethylenverlust der Prozesssimulationen [%]	Relative Abweichung [%]	Absolute Abweichung [%]
Fall 5	6,93	8,69	25,5	1,76
Fall 6	6,22	8,7	39,8	2,48
Fall 7	10,79	9,68	10,3	1,11

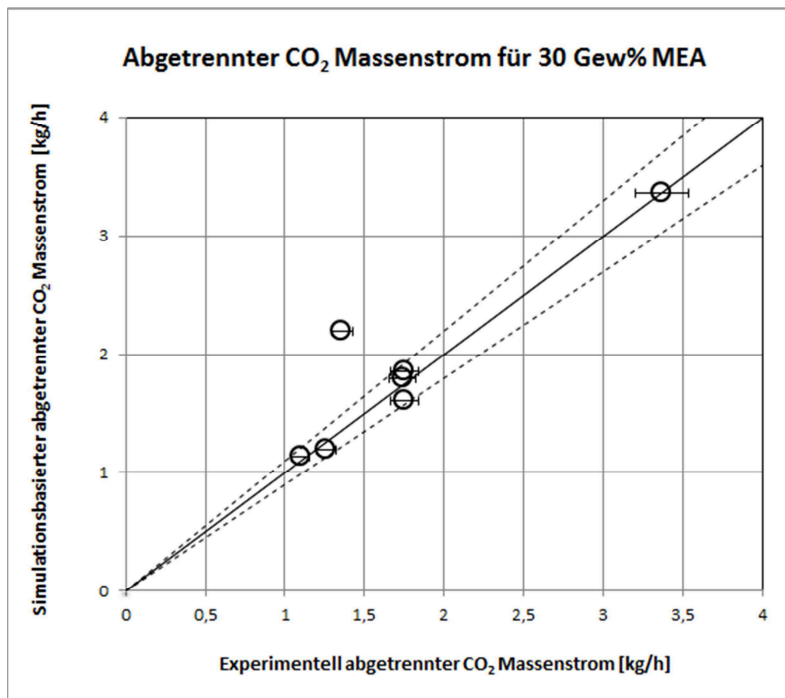


Abbildung 4-9: Vergleich der experimentellen Ergebnisse des abgetrennten CO₂-Massenstroms mit den Prozesssimulationen für 30 Gew% MEA

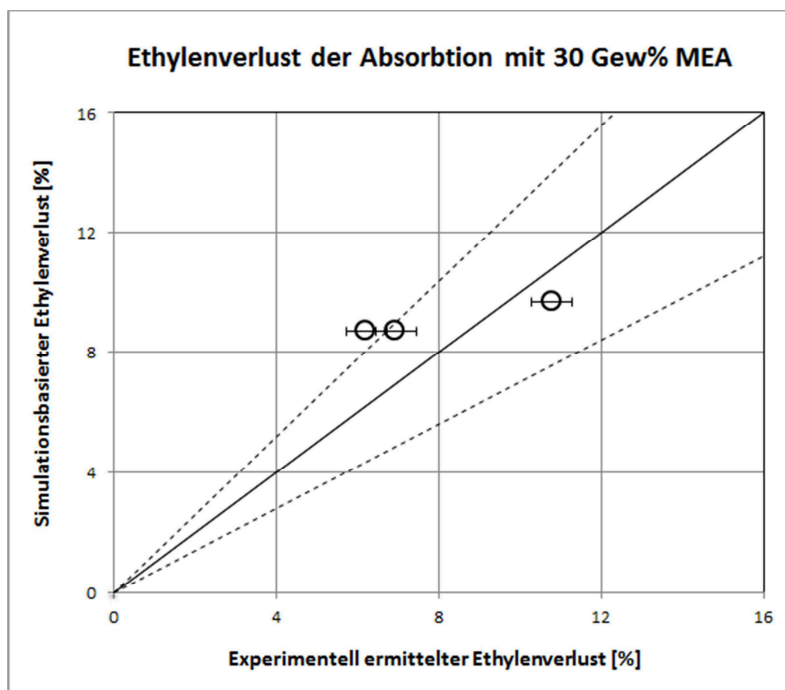


Abbildung 4-10: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten Ethylenverluste und der Verluste der Prozesssimulation bei 32 bar für 30 Gew% MEA

Für den Referenzfall, die aminbasierte CO_2 -Abtrennung, wurde mittels 30 Gew% Monoethanolamin ein spezifischer Energieverbrauch von 5,02 MJ/kg CO_2 bestimmt. Dieser konnte ebenfalls durch die Prozesssimulation in Aspen Plus[®] mit guter Genauigkeit wiedergegeben werden. Die Konzentrationsverläufe des Kohlendioxids und des Ethylens sind in Abbildung 4-11 dargestellt. Die gefundenen Abweichungen des Temperaturprofils des Absorbers üben nur einen geringen Einfluss auf das Konzentrationsprofil des Absorbers aus. Weiterhin zeigt sich, dass der Desorbtemperaturverlauf mit guter Genauigkeit durch die Prozesssimulation abgebildet werden kann. Die Desorbtemperaturen üben einen großen Einfluss auf die Regeneration des Absorbens aus und beeinflussen daher maßgeblich das Abtrennverhalten sowie das Konzentrationsprofil des Absorbers.

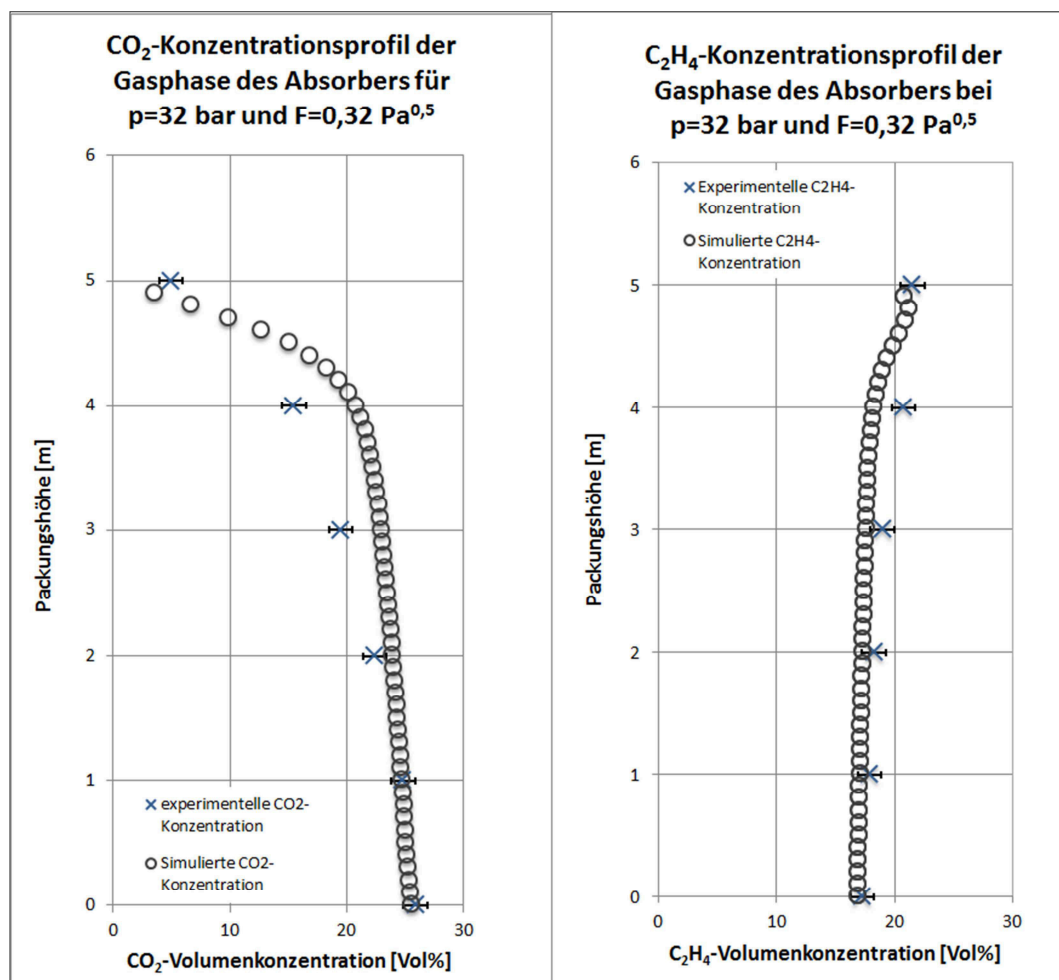


Abbildung 4-11: Vergleich der CO_2 - und C_2H_4 -Gasphasen-Konzentrationsprofile des Absorbers für 30 Gew% MEA des Referenzfalls

4.4.1 Membranmodellvalidierung

Zur Validierung des Membranmodells wurden die experimentellen Untersuchungen der Fälle gemäß Tabelle A-26 bis Tabelle A-30 verwendet. Es wurden einzelne Kenngrößen des Membranprozesses verwendet, um die experimentellen Ergebnisse mit den Prozesssimulationen vergleichen zu können. In Abbildung 4-12 sind die Retentatströme und die Permeatströme zu sehen. In diesem Diagramm sind ebenfalls die relativen Abweichungen von $\pm 5\%$ vom Messwert mit angegeben und durch die gestrichelten Linien dargestellt. Wie zu erkennen ist, liegen die Messwerte innerhalb dieses Vertrauensbereichs. Die Messwerte wurden mit Fehlerbalken von $\pm 3\%$ gekennzeichnet. Es zeigt sich, dass die Messwerte gut mit den Simulationen übereinstimmen. Die Abbildung 4-13 enthält die Gegenüberstellung der CO_2 -Abtrennung und der Ethylenkonzentration aus den Prozesssimulationen mit denen der Experimente. Ebenfalls dargestellt ist ein Vertrauensbereich von $\pm 30\%$ mit $\pm 3\%$ Messfehlern für die CO_2 -Abtrennung und $\pm 5\%$ für die Ethylenverluste. Daraus folgt, dass mehr als 50% der Messwerte für beide Kenngrößen innerhalb des Vertrauensbereichs von -30% liegen. Allgemein ist festzustellen, dass die Simulation alle experimentellen Messwerte unterschätzt.

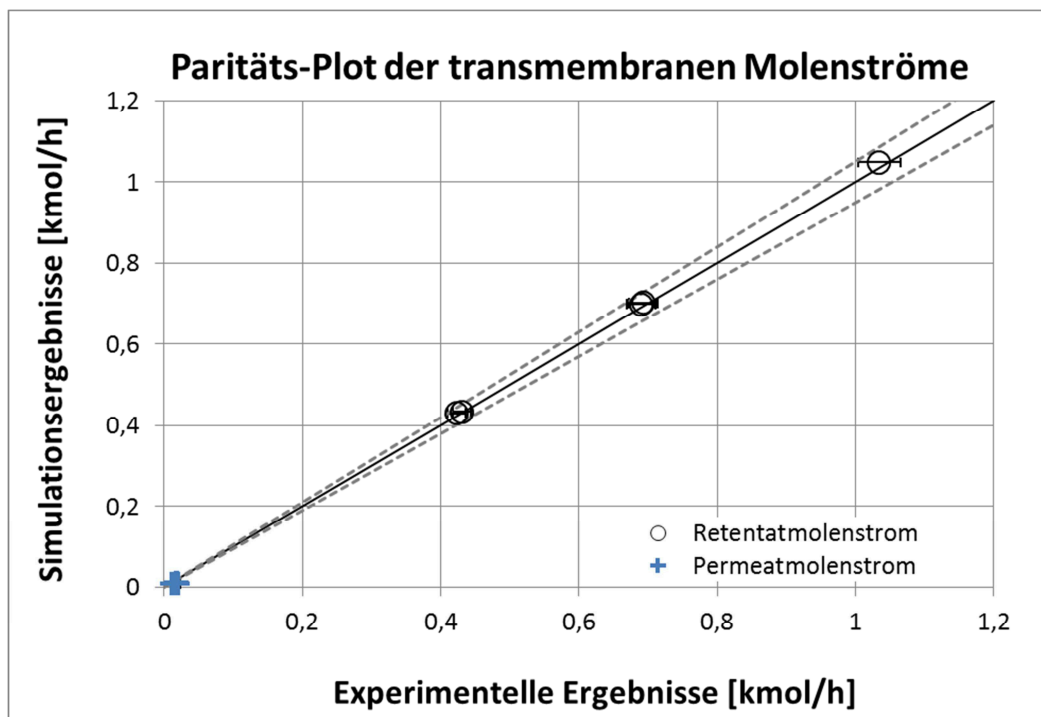


Abbildung 4-12: Paritäts-Plot der Molenströme, die das Membranmodul verlassen

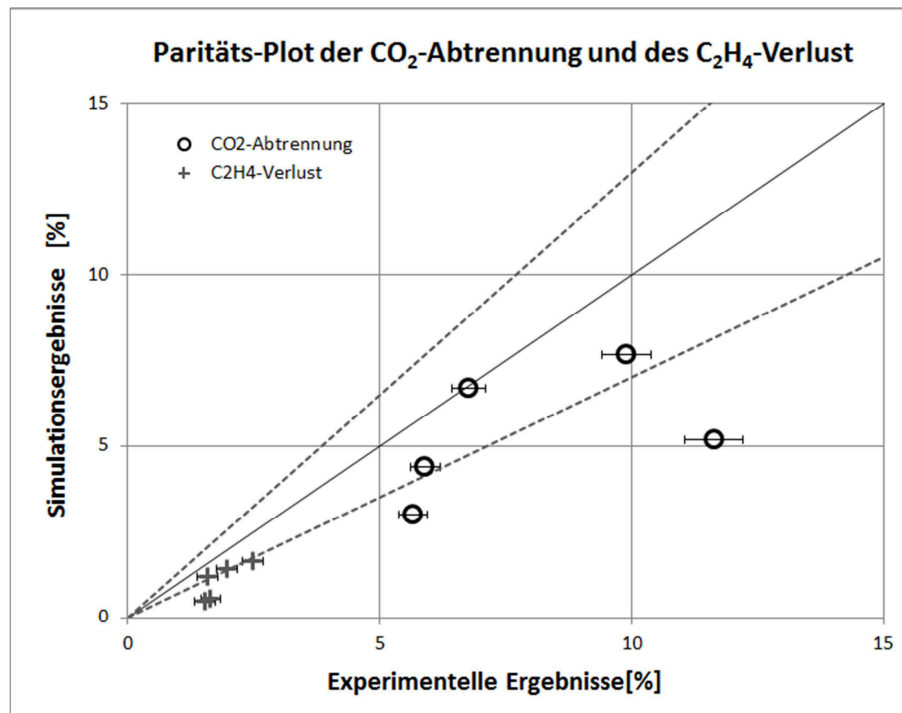


Abbildung 4-13: Paritäts-Plot der CO₂-Abtrennung und des Ethylenverlustes

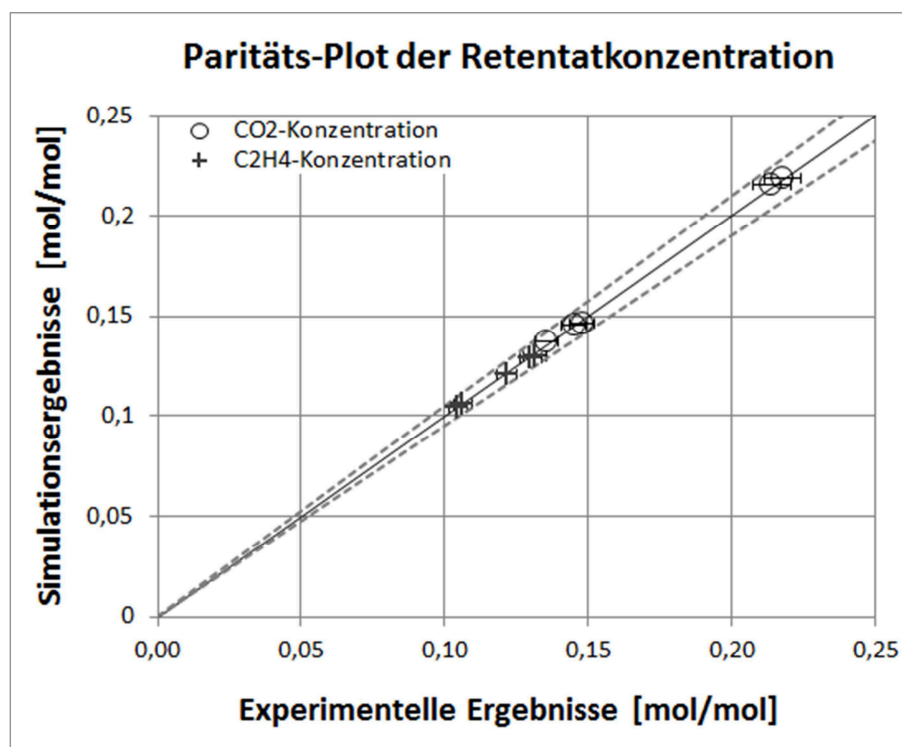


Abbildung 4-14: Paritäts-Plot der CO₂- und C₂H₄-Konzentration im Retentatstrom

Ferner zeigt sich in Abbildung 4-13, dass die CO₂-Abtrennung und der Ethylenverlust als zusammengesetzte Messgrößen nur hinreichend genau durch die Simulation bestimmt werden können. Da die Simulationsergebnisse die Experimente jedoch unterschätzen, wird eine Membrananlagenauslegung unter Verwendung des Modells konservativ vorgenommen und einen hohen Sicherheitszuschlag zur Folge haben. Die Abbildung 4-14 stellt die Ergebnisse der Ethylen- und Kohlendioxidkonzentrationsmessungen des Retentatstroms denen der Simulationen gegenüber. Die Messwerte wurden mit dem maximal angegebenen Messgerätefehler von $\pm 1\%$ dargestellt. Ebenfalls mit eingetragen ist der Vertrauensbereich von $\pm 3\%$ als gestrichelte Linie. Wie zu erkennen ist, liegen alle Ergebnisse innerhalb des Vertrauensbereichs und die Vorhersage der Ethylen- und Kohlendioxidkonzentrationen des Retentatstroms kann mit guter Genauigkeit durch die Prozesssimulation erfolgen. Eine weitere Ursache, welche die Abweichungen zwischen Simulation und Experiment der Membrantrennung erklärt, ist die unterschiedliche Beschreibung des Stofftransportes für spacergefüllte Kanäle durch Gleichung (2.44) nach (Melin et. al. 2007) und Gleichung (4.17) nach (Ohlrogge et al. 2006). An dem Vergleich beider Korrelationen lässt sich erkennen, dass der Einfluss der Reynolds-Zahl und damit der Gasgeschwindigkeit bei ansonsten konstanten Stoffwerten auf den Stoffübergang unterschiedlich beurteilt wird, durch unterschiedliche Dimensionen des Exponenten der Reynolds-Zahl. Die im Modell verwendete Gleichung wurde mit dem Kooperationspartner HZG abgestimmt und für die kleinen Durchmesser als geeignet angenommen.

5 Energetische Prozessverbesserung

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben wurde, stehen verschiedene Prozessalternativen zur Verfügung, welche schon theoretisch untersucht wurden. Hierbei wurde im Rahmen dieser Arbeit der Schwerpunkt zum einen auf ein alternatives Absorbens gelegt. Wie in Abschnitt 2.2.3 dargelegt wurde, handelt es sich hierbei um ein Gemisch, welches zu 37 Gew% aus dem tertiären Amin Methyldiethanolamin, zu 3 Gew% aus dem primären Amin Piperazin und aus Wasser besteht. Zum anderen wurde das alternative Trennverfahren der Membranabtrennung untersucht und in Kombination mit dem Absorptionsprozess ein energieeffizienter Hybridprozess entwickelt.

5.1 Alternatives Absorbens: 37 Gew% MDEA und 3 Gew% Piperazin

Wie Abschnitt 2.2.3 zu entnehmen ist, wurde ein alternatives Absorbens, bestehend aus 37 Gew% MDEA und 3 Gew% Piperazin untersucht. Die Durchführung ist in Abschnitt 3.3.2 beschrieben. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst. Ein Vergleich der Ergebnisse mit denen für 30 Gew% MEA aus Tabelle 3-10 für die Designaufgabe aus Tabelle 1-1 zeigt, dass der spezifische Energieeintrag durch Verwendung des alternativen Absorbens um mehr als 30%, von 5,02 MJ/kg_{CO2} auf 3,47 MJ/kg_{CO2}, reduziert werden konnte, bei gleichzeitiger Erhöhung der CO₂-Reinheit am Austritt des Absorbers. Die Ethylenverluste liegen für beide Absorbenzien in derselben Größenordnung und werden somit nicht durch die Amine verursacht.

Tabelle 5-1: Experimentelle Ergebnisse der Absorption mit dem alternativen Absorbens 37 Gew% MDEA und 3 Gew% Piperazin

Absorberdruck [bar]	F-Faktor [Pa ^{0,5}]	Rohgaszusammensetzung				CO ₂ - Abtrennung [%]	Absorbens- durchfluss [kg/h]	Spezifische Energie [MJ/kg _{CO2}]	Absorbens CO ₂ - Beladung		Relativer Ethylen- verlust [%]
		y _{CO2} [-]	y _{CH4} [-]	y _{C2H4} [-]	y _{N2} [-]				Absorber- ausgang [mol _{CO2} / mol _{Amin}]	Absorber- eintritt [mol _{CO2} / mol _{Amin}]	
10	0,39	0,22	0,17	0,17	0,44	91,86	29	5,69	0,58	0,15	16,74
	0,36	0,18	0,17	0,18	0,46	89,5	29	6,03	0,59	0,26	8,11
	0,39	0,17	0,17	0,15	0,51	84,97	20	6,96	0,53	0,21	19,3
32	0,33	0,15	0,18	0,17	0,5	86,34	45	4,53	0,46	0,717	7,24
	0,33	0,26	0,26	0,15	0,33	97,52	55	3,47	0,36	0,75	6,8

5.2 Membran – Absorptionsprozess

Aus den in Abschnitt 3.4.2 und 3.4.3 gefundenen Ergebnissen ergab sich, dass eine Kombination des Membranprozesses mit einem Absorptionsprozess energetisch günstiger ist als der Standard-Absorptionsprozess. Das Prozessfließbild eines solchen kombinierten Prozesses ist in Abbildung 5-1 dargestellt. Zum einen kann man mit solch einem Prozess flexibel durch Hinzuschalten der Membran bei vorherigem alleinigen Betrieb der Absorptionskolonne auf etwaige Schwankungen in der Rohgaszusammensetzung reagieren. Zum anderen kann Energie für die Absorbensregeneration bei Verwendung einer vorgeschalteten Membran eingespart werden. Mit der bestehenden Konfiguration aus einem Membranmodul mit einer Fläche von 0,5 m² bestehend aus dem Material Matrimid® in dem installierten HZG-Membrantaschenmodul, kann die CO₂-Konzentration aus dem Rohgasstrom unter den Prozessbedingungen aus Tabelle 1-1 von 25 Vol% auf 15 Vol% reduziert werden. Es ist ersichtlich, dass eine Vortrennung mittels der Membran Energieeinsparungen im Regenerationsprozess von 20% bis 40% liefert. Die entsprechenden Ergebnisse der Messungen für den Hybridprozess sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass durch den Hybridprozess der spezifische Energieeintrag von 5,02 MJ/kg_{CO2} auf 2,78 MJ/kg_{CO2} für 30 Gew% MEA gesenkt werden konnte. Für das alternative Absorbens wurde der Energieeintrag von 3,47 MJ/kg_{CO2} auf 2,47 MJ/kg_{CO2} reduziert, bei gleichzeitiger Reduzierung des Absorbensmassenstroms sowie höherer Gasreinheit im Reingas.

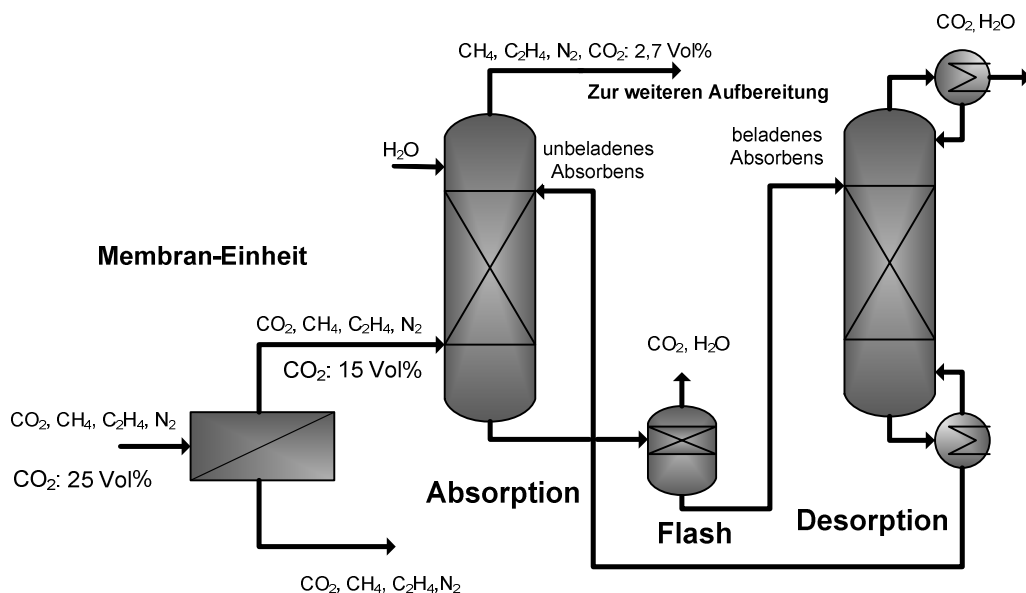


Abbildung 5-1: Hybridprozess, bestehend aus einem Membran- und Absorptionsprozess

Tabelle 5-2: Ergebnisse des Hybridbetriebes aus der zusammengeschalteten Membran mit dem Absorptionsprozess

Prozess	Absorberdruck [bar]	Rohgasstrom [kg/h]	Rohgaszusammensetzung				CO ₂ -Abtrennung [%]	Absorbensdurchfluss [kg/h]	spezifische Energie [MJ/kg _{CO2}]	CO ₂ -Beladung		Relativer Ethylenverlust [%]
			y _{CO2} [-]	y _{CH4} [-]	y _{C2H4} [-]	y _{N2} [-]				Absorbensausgang [mol _{CO2} /mol _{Amin}]	Absorbenseintritt [mol _{CO2} /mol _{Amin}]	
Membran + MDEA/Pip	10	6,49	0,22	0,17	0,17	0,44	91,59	29	4,68	0,59	0,26	10,97
Membran + MDEA/Pip	32	9,93	0,15	0,18	0,17	0,5	97,5	45	2,91	0,66	0,48	15,03
Membran + MDEA/Pip		10,02	0,26	0,26	0,16	0,32	98,93	45	2,74	0,58	0,34	13,31
Membran + MEA		10,58	0,27	0,12	0,16	0,45	89,05	35	4,28	0,47	0,29	10,85
Membran + MEA		10,1	0,25	0,16	0,15	0,44	95,96	45	3,37	0,46	0,38	14,38
Membran + MEA		10,7	0,25	0,26	0,15	0,34	98,27	45	3,29	0,47	0,35	13,23
Membran + MEA		10,8	0,25	0,26	0,15	0,34	89,55	55	2,78	0,45	0,41	13,29

5.3 Vergleich und Bewertung

Ein Vergleich der einzelnen Prozessalternativen für die Trennaufgabe ist in Tabelle 5-3 dargestellt. Es zeigt sich, dass durch die Verwendung des vorgeschalteten Membranmoduls in allen untersuchten Fällen Energie eingespart werden kann. Durch die Vortrennung des Kohlendioxids mittels einer Membran muss durch die Absorption weniger Kohlendioxid abgetrennt und in der Regeneration ebenfalls weniger Kohlendioxid aus dem Absorbens ausgetrieben werden. Für einen Druck von 10 bar konnten ca. 18% der Regenerationsenergie eingespart werden. Da bei diesem Druck und der gegebenen Zusammensetzung die Triebkraft deutlich geringer ist als bei einem Systemdruck von 32 bar, konnte mit der festen Membranfläche nicht die gleiche Menge an Kohlendioxid abgetrennt werden wie bei einem höheren Systemdruck. Bei dem Systemdruck von 32 bar konnten mehr als 40% des Kohlendioxids durch die Membran abgetrennt werden. Durch die Verwendung der Membran war es möglich, den Energiebedarf der Regeneration des Absorbens MEA auf 2,78 MJ/kg_{CO2} und für MDEA/Piperazin auf 2,74 MJ/kg_{CO2} zu senken. Demnach lassen sich durch die Vorschaltung der Membran für MEA als Absorbens mehr als 40% an Regenerationsenergie und für MDEA/Piperazin immerhin noch mehr als 20% Regenerationsenergie einsparen. Bei dieser Betrachtung blieb jedoch die aufzuwendende Energie für die Gaskompression unberücksichtigt, da in der Designaufgabe der aufzutrennende Strom bei einem Druck von 32 bar gegeben war.

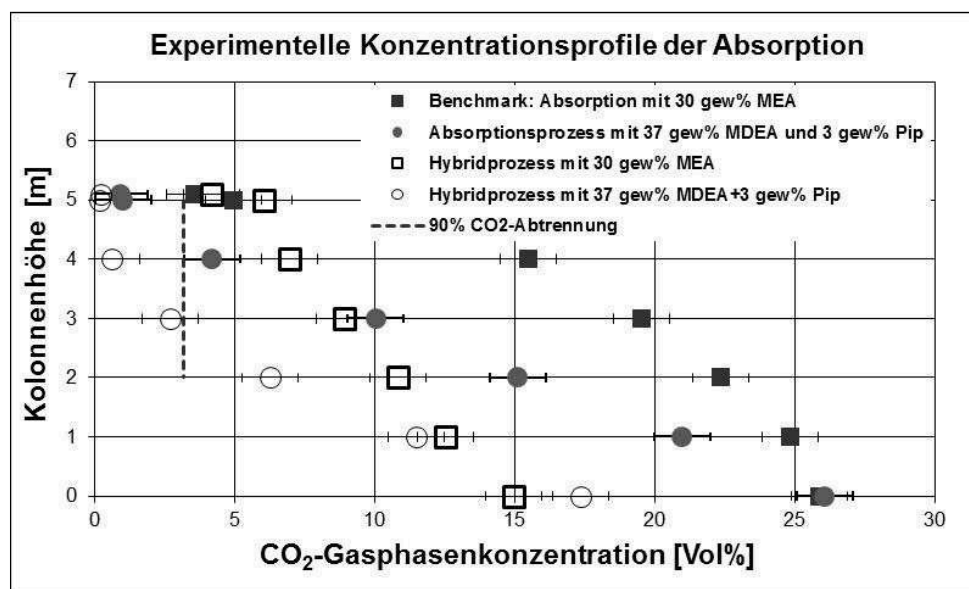


Abbildung 5-2: Absorptionskolonnenprofile für die verglichenen experimentellen Fälle

Wie ebenfalls der Tabelle 5-3 zu entnehmen ist, steigt der relative Produktverlust an Ethylen durch Verwendung des Membranmoduls von 6,22% auf 13,29% für MEA als Absorbens sowie von 6,8% auf 13,31% für MDEA/Piperazin als Absorbens. Der Produktverlust ist auf die einzelnen Grundoperationen Membran und Absorption nahezu gleichverteilt. Trotz der höheren Produktverluste bietet die Verwendung der Membran im Vergleich zum alleinigen Absorptionsverfahren weitere Vorteile. So lässt sich aus den Konzentrationsprofilen in Abbildung 5-2 ablesen, dass eine höhere Reinheit mit dem alternativen Absorbens und bei Verwendung des Membranmoduls erreicht wird. Hierfür ist in der Abbildung 5-2 die CO_2 -Konzentration eingetragen, bei der 90% des im Rohgas enthaltenen Kohlendioxids abgetrennt ist. Dies kann auch so gedeutet werden, dass unter Verwendung von MDEA/Piperazin als Absorbens im alleinigen Absorptionsprozess die 90% CO_2 -Abtrennung nach bereits 4 m Kolonnenhöhe erreicht wird und dass für die Absorptionskolonne mit den Messstellen und Einbauten 1 m Länge eingespart werden kann. Betrachtet man das CO_2 -Konzentrationsprofil des Absorbers im Hybridprozess für MDEA/Piperazin als Absorbens, so kann festgestellt werden, dass die 90% CO_2 -Abtrennung bereits nach 3 m Kolonnenhöhe erreicht wird. Die Reduzierung der Kolonnenhöhe im Vergleich zum alleinigen Absorptionsprozess beträgt somit ca. 25%, inklusive der entsprechenden Kolonneneinbauten und Messstellen. Die zu den Gaskonzentrationsprofilen gehörende CO_2 -Absorbensbeladung ist in Abbildung 5-3 dargestellt. Weiterhin konnte durch die Verwendung des Membranmoduls der Absorbensmassenstrom von 55 kg/h auf 45 kg/h verringert werden, was ebenfalls die Pumpenleistung verringert.

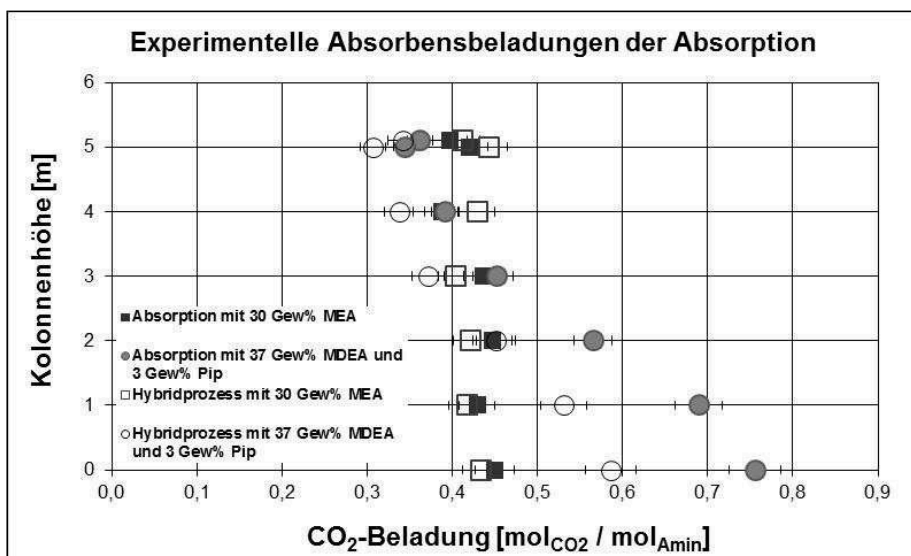


Abbildung 5-3: Flüssigkeitsbeladungen des Absorbens mit CO_2

Tabelle 5-3: Gegenüberstellung der Messergebnisse des Hybridbetriebes und derjenigen der Absorption

Fall	Prozess	Absor-bens	Pro-zess-druck [bar]	F-Faktor [Pa ^{0,5}]	Rohgas-zusammensetzung				CO ₂ -Abtren-nung [%]	Absor-bens-durchfluss [kg/h]	Spez. Ener-gie [MJ/kg _{CO2}]	CO ₂ -Beladung		Relativer Ethylen-verlust [%]
					y _{CO2} [-]	y _{CH4} [-]	y _{C2H4} [-]	y _{N2} [-]				Absor-ber-austritt [mol _{CO2} /mol _{Amin}]	Absor-ber-eingang [mol _{CO2} /mol _{Amin}]	
1	Absorption	37 Gew% MDEA + 3 Gew% Pip	10	0,39	0,22	0,17	0,17	0,44	91,86	29	5,69	0,58	0,15	16,74
2	Membran + Absorption			0,39	0,22	0,17	0,17	0,44	91,59	29	4,68	0,59	0,26	10,97
3	Absorption	30 Gew% MEA	32	0,33	0,26	0,26	0,15	0,33	97,52	55	3,47	0,36	0,75	6,8
4	Membran + Absorption			0,33	0,26	0,26	0,16	0,32	98,93	45	2,74	0,34	0,58	13,31
5	Absorption	0,32		0,26	0,17	0,17	0,4	89,87	55,82	5,02	0,35	0,45	6,22	
6	Membran + Absorption	0,33		0,25	0,26	0,15	0,34	89,55	55	2,78	0,41	0,45	13,29	

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die definierte Designaufgabe von 90% CO₂-Abtrennung aus einem Reaktionsproduktstrom der Zusammensetzung aus Tabelle 1-1 sowie unter den dort aufgeführten Prozessbedingungen eine Prozesssynthese durchgeführt. Verschiedene mögliche Prozessalternativen wurden miteinander verglichen und gegenübergestellt. Die Herausforderungen der Prozessentwicklungen lagen zum einen in dem hohen Betriebsdruck von 32 bar sowie in dem Wertprodukt Ethylen, welches möglichst verlustfrei und energieeffizient durch den Prozessschritt der Sauergaswäsche behandelt werden soll. Es zeigte sich, dass eine chemische Absorption mit einer wässrigen Aminlösung in der industriellen und kommerziellen Kohlendioxid-Abtrennung mittels Absorption im Einsatz ist. Aus diesem Grunde wurde ein solches Verfahren mit einem Absorbens der Konzentration von 30 Gew% Monoethanolamine als Basisprozess herangezogen, um vielversprechende Prozessalternativen bewerten zu können. Die Verfahrensalternativen wurden sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht und bewertet. In einem ersten Schritt wurde hierfür ein Prozessmodell für das Basisverfahren in dem kommerziellen Prozesssimulator Aspen Plus[®] implementiert und ein Gesamtprozessschema entwickelt. Anhand dieser Prozesssimulation wurde der Verfahrensablauf entworfen und die Prozesseinheiten des Verfahrensfließbildes wurden spezifiziert. Hierbei wurde der Modellierung des Absorbers besondere Aufmerksamkeit zuteil und dieser wurde mittels des stoffübergangsbasierten *RateSep*-Modells mit Filmdiskretisierung beschrieben. Weiterhin wurden chemische Reaktionen zwischen dem Absorbens und dem Kohlendioxid im Prozessmodell berücksichtigt und Modelle sowohl für Gleichgewichts- als auch für kinetische Reaktionen verwendet. Des Weiteren wurde die physikalische Löslichkeit des Ethylens im wässrigen Absorbens durch Verwendung der Henry-Konstante für Wasser im Modell berücksichtigt. Im Anschluss an die detaillierte Auslegung der einzelnen verfahrenstechnischen Einheiten wurde dieser Prozess für die experimentellen Untersuchungen im Miniplant-Maßstab aufgebaut. Hierbei fand eine Weiterentwicklung des Prozessfließbildes statt und die verschiedenen Regelkreise, Mess- und Stellgeräte wurden festgelegt sowie in dem Verfahrensfließbild platziert. Somit wurde aus dem Verfahrensfließbild ein R&I-Fließbild entwickelt. Im Anschluss wurde der entwickelte Prozess im Rahmen einer PAAG-Analyse auf seine sicherheitstechnischen Anforderungen hin untersucht und entsprechend verbessert. Im Anschluss wurde die Anlage im Miniplant-Maßstab realisiert und experimentell untersucht. In einer Voruntersuchung wurde die Fluidodynamik des

installierten Absorbers bei verschiedenen Betriebsdrücken untersucht; anschließend erfolgte die Anpassung der Parameter für verschiedene fluiddynamische Modelle. Es zeigte sich jedoch, dass die Vorhersagegenauigkeit der Modelle aufgrund des geringen Kolonnendurchmessers hier an ihre Grenzen gestoßen ist. Im weiteren Verlauf wurde die CO₂-Abtrennung untersucht und es kam in einer ersten Studie das Referenzabsorbens, bestehend aus 30 Gew% Monoethanolamin und Wasser, zum Einsatz. Sieben der insgesamt 15 untersuchten experimentellen Fälle, bei verschiedenen Prozessdrücken und verschiedenen Rohgaszusammensetzungen, wurden zur Beurteilung der Prozesssimulationen herangezogen. Hierbei wurden neben den für den Prozess entscheidenden Kenngrößen auch der Verlauf der Konzentrationsprofile für Kohlendioxid und Ethylen im Absorber sowie die Temperaturprofile des Absorbers und Desorbers verwendet. Beim Vergleich der Temperaturprofile fällt auf, dass die in der Simulation nicht berücksichtigten Wärmeverluste des Absorbers zu einer starken Verschiebung des Temperaturprofils führen. Der charakteristische Verlauf des Temperaturprofils wurde jedoch gut wiedergegeben. Nach Berücksichtigung der Wärmeverluste stimmten die simulierten Temperaturprofile besser mit den experimentell ermittelten Temperaturprofilen überein. Es wurde deutlich, dass das Temperaturprofil des Absorbers einen marginalen Einfluss auf den Konzentrationsverlauf im Absorber und somit auf das Abtrennergebnis hat. Aus dem Vergleich der experimentellen Temperaturprofile des Desorbers mit denen der Simulation erwies sich, dass der Prozess aufgrund der guten Kolonnenisolation nahezu adiabat betrieben wurde. Dies wurde auch durch die geringen Abweichungen zwischen Experiment und Simulation bestätigt. Weiterhin zeigte sich, dass der Verlauf der Ethylenkonzentration im Absorber gut durch die Simulation der physikalischen Gaslöslichkeit im Wasser wiedergegeben werden konnte, da die simulierten Konzentrationsprofile nur in geringem Maß von den experimentellen Konzentrationsprofilen abwichen. Nach der Berücksichtigung der Wärmeverluste im Absorber ergab sich im Vergleich zwischen dem Experiment und der Simulation, dass in 85% der untersuchten simulierten Fälle die Kenngröße spezifischer Energieeintrag pro abgetrenntem Kilogramm Kohlendioxid und abgetrenntem CO₂-Massenstrom um weniger als 10% von den experimentellen Werten abwich. Das implementierte Modell kann somit als Basis zur Bewertung von Prozessalternativen des OCM-Prozesses verwendet werden. In einem weiteren Schritt wurde ein alternatives Absorbens, bestehend aus 3 Gew% Piperazin und 37 Gew% Methyldiethanolamin, experimentell in der Versuchsanlage untersucht. Hierbei wurden ebenfalls verschiedene Prozessbedingungen und Prozessgaszusammensetzungen analysiert. Es zeigte sich, dass für die gegebene Designaufgabe aus Tabelle 1-1 durch die Verwendung des alternativen Absorbers

bis zu 30% an spezifischer Regenerationsenergie im Vergleich zum Referenzabsorbens eingespart werden konnte. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung des alternativen Absorbens anstelle des Referenzabsorbens die Höhe der Absorptionskolonne mit den dazugehörigen Kolonneneinbauten und Messstellen um ca. 15% reduziert werden kann, was eine Reduzierung der Investitionskosten in großtechnischen Anlagen zur Folge hat. Die spezifische Regenerationsenergie des Referenzabsorbens, 30 Gew% Monoethanolamin, wurde experimentell mit 5,02 MJ/kg_{CO2} bestimmt und konnte durch Verwendung des alternativen Absorbens, bestehend aus 3 Gew% Piperazin und 37 Gew% Methyldiethanolamin, auf 3,47 MJ/kg_{CO2} reduziert werden. Aus der Analyse der Ethylenverluste können die Anforderungen an ein besseres Lösungsmittel anstelle des Wassers definiert werden, um die Produktverluste an Ethylen zu verringern. Hierbei sind zum einen die Anforderungen der schlechten Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe, speziell der Olefine, im Wasser zu nennen, aber zum anderen auch die möglichst geringe spezifische Wärmekapazität, geringe Verdampfungsenthalpie, niedrige Viskosität und geringe Dichte. Im Anschluss an die Untersuchungen des Benchmarkprozesses der Absorption wurde ein Membranprozess für die Designaufgabe sowohl theoretisch durch Prozesssimulationen als auch experimentell untersucht. Hierfür wurde ebenfalls ein Prozessmodell entwickelt und in Aspen Custom Modeler[®] für weitere Untersuchungen implementiert. Dieses Modell basiert auf dem Lösungs-Diffusionsprinzip und beinhaltet verschiedene zusätzliche Modellvorstellungen. Einerseits wird das Diffusionsverhalten des gelösten Stoffes in der Membran nach der Free-Volume-Theorie beschrieben, andererseits werden Effekte wie der Joule-Thomson-Effekt, die Konzentrationspolarisation oder aber der Druckverlust berücksichtigt. Für das Modell eines Membrantaschenmoduls des Helmholtz-Zentrums Geesthacht wurde eine Simulationsstudie für vier verschiedene Membranmaterialien durchgeführt. Hierfür wurden experimentell ermittelte Reingaspermeanzen des Helmholtz-Zentrums Geesthacht verwendet. Das Membranmodell wurde mit einer Matrimid[®]-Membran anhand der CO₂-Abtrennung, des Ethylenverlustes sowie der Molenströme validiert. Es zeigte sich jedoch, dass ein alleiniger Betrieb eines Membranprozesses für die Trennaufgabe zu große Verluste an Ethylen mit sich bringt, so dass ein wirtschaftlicher Betrieb nicht mehr realisiert werden kann. Aus diesem Grund wurde ein Hybridprozess entwickelt und aufgebaut, siehe Abbildung 6-1, bei dem ca. 40% des Kohlendioxids der Designaufgabe mittels eines Membranmoduls der Fläche 0,5 m² mit einer Matrimid[®]-Membran abgetrennt wurde. Matrimid[®] wurde anhand der Simulationsstudie aufgrund der vielversprechenden Kohlendioxid-zu-Ethylen-Selektivität ausgewählt. Wie sich bei dem Vergleich der Simulationsergebnisse mit den expe-

rimentellen Ergebnissen für die Matrimid[®]-Membran zeigte, sind die Abweichungen gering und die Simulationen können die Experimente gut wiedergeben. Es konnte gezeigt werden, dass sich diese Vortrennung von 40% des Kohlendioxids im Rohgas energetisch günstig auf den Bedarf der Regeneration auswirkt. Die experimentellen Untersuchungen haben ergeben, dass sich der Kohlendioxid-spezifische Regenerationsbedarf für MEA als Absorbens auf 2,78 MJ/kg_{CO2} und für das MDEA/Piperazin-Gemisch auf 2,74 MJ/kg_{CO2} durch die Vorschaltung eines Membranmoduls mit einer Fläche von 0,5 m² einer Matrimid[®]-Membran verringert. Dies bedeutet, dass sich der spezifische Energiebedarf der Regeneration für MEA als Absorbens um mehr als 40% durch die Membran im Hybridbetrieb reduzieren lässt und um mehr als 20% mit MDEA/Piperazin als Absorbens. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass im Hybridbetrieb mit MDEA/Piperazin als Absorbens die Höhe der Absorptionskolonne deutlich reduziert werden kann; um 1 m bzw. um ca. 25%. Dies bedeutet eine Verringerung der Investitionskosten für diesen Anlagenteil. Weiterhin erwies sich, dass neben den vorhergenannten Verbesserungen der Absorbensmassenstrom im Hybridbetrieb um ca. 20% verringert werden kann, was ebenfalls geringere Betriebs- und Investitionskosten zur Folge hat. Die demgegenüber entstehenden Mehrkosten für das Membranmodul können in einer weiterführenden Studie den Einsparungen gegenübergestellt werden und beispielsweise die Grundlage einer Optimierung des Membran-Absorptionsprozesses bilden. Weiterhin müssen in dieser Optimierung die höheren Produktverluste berücksichtigt und den Einsparungen durch den Hybridbetrieb für verschiedene Anlagengrößen gegenübergestellt werden. Auch sollte eine generelle Prozessoptimierung im Hinblick auf die optimalen Betriebsbedingungen durchgeführt werden. Beispielsweise sollte auch die Kompressionsarbeit des Reaktorstroms mit berücksichtigt werden und der Betriebsdruck unter der Nebenbedingung der geringen Ethylen-Verluste eine zu optimierende Variable darstellen. Des Weiteren sollte der Ansatz der Suche nach alternativen Absorbensen mit höherer Kohlendioxid-zu-Ethylen-Selektivität unter der Berücksichtigung der technischen Anforderungen des Prozesses weiterverfolgt werden. Ein anderer vielversprechender Ansatz, um diese Verluste zu verringern, könnte die Substitution des Wassers als Lösungsmittel für die aminhaltigen Absorbensen darstellen. Hierbei sind jedoch zusätzliche Anforderungen zu erfüllen, um die chemische Reaktion mit dem Kohlendioxid zu gewährleisten. Auch bietet die Suche nach alternativen, selektiveren Membranmaterialien eine mögliche Weiterführung und Verbesserung der Ergebnisse dieser Arbeit. Hierbei sollten methodische Ansätze der Komponentenauswahl verwendet werden, wie sie auch



Abbildung 6-1: Hybridprozess – Absorptions-/Desorptionsprozess mit vorgeschalteter Membran

schon bei der Lösungsmittelauswahl, der Absorbensauswahl oder aber bei der Extraktionsmittelauswahl verwendet werden. Weiterhin muss noch festgestellt werden, dass neben den theoretischen Untersuchungen die experimentellen Untersuchungen auch mit realem Feedgas, anstelle von synthetischem Feedgas durchgeführt werden sollten. Der Einfluss der Rückführung auf den Katalysator und dessen Standzeit kann somit untersucht werden. Ferner sollte das bestehende Simulationsmodell für den chemischen Absorptions-/Desorptionsprozess um das MDEA/Piperazin-Gemisch als Absorbens erweitert werden. Hierfür sollten die aus der Literatur bekannten Gleichge-

wichtsreaktionen, aber auch die kinetischen Reaktionen mit Kohlendioxid, in das Modell implementiert werden und das Prozessmodell sollte mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit validiert werden. Eine weitere wichtige Fragestellung umfasst die Verwertung des abgetrennten Kohlendioxids, in Kombination mit dem nicht genutzten Methan in einem Reforming-Prozess, der als Ergänzung zum OCM-Prozess großes Potential besitzt.

A Anhang

Tabelle A-1: Stoffdaten der zu trennenden Gaskomponenten (Bird et al. 2004; Perry et al. 2007)

Komponenten	Summenformel	Aggregatzustand, Standardbedingungen	Molare Masse [g/mol]	Siedepunkt bei Standardbedingungen [°C]	Schmelzpunkt bei Standardbedingungen [°C]	Lennard Jones Durchmesser [Å]	Kritische Stoffdaten	
							T _c [°C]	P _c [bar]
Methan	CH ₄	gasförmig	16	-162,4	-182,6	3,78	-82,05	45,8
Ethen, Ethylen	C ₂ H ₄	gasförmig	28	-103,9	-169	4,228	9,25	50
Stickstoff	N ₂	gasförmig	28	-195,8	-209,86	3,667	-95,15	33,5
Kohlendioxid	CO ₂	gasförmig	44	Überkritisches Gas		3,996	31,05	72,8

Im fluiddynamischen Modell nach(Billet et al. 1995) berechnet sich der Druckverlust wie folgt(Billet et al. 1995):

$$\frac{\Delta p}{H} = \xi_L \cdot \frac{a}{(\varepsilon - h_L)^3} \cdot \frac{(w^G)^2 \cdot \rho^G}{2} \cdot \frac{1}{K} \quad (\text{A.1})$$

$$\xi_L = C_{p,0} \left(\frac{64}{\text{Re}^G} + \frac{1,8}{(\text{Re}^G)^{0,08}} \right) \left(\frac{\varepsilon - h_L}{\varepsilon} \right)^{1,5} \cdot \left(\frac{h_L}{h_{L,S}} \right)^{0,3} \cdot \exp \left(\frac{13300 \sqrt{Fr}}{a^{1,5}} \right) \quad (\text{A.2})$$

Unterhalb des Staupunktes:

$$h^L = \left(\frac{12 \eta^L}{g \rho^L} w^L a^2 \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{a_L}{a} \right)^{2/3} \quad (\text{A.3})$$

$$\left(\frac{a_h}{a} \right)_{\text{Re}^L < 5} = C_H (\text{Re}^L)^{0,15} \cdot (Fr^L)^{0,1} \quad (\text{A.4})$$

$$\left(\frac{a_h}{a} \right)_{\text{Re}^L > 5} = 0,85 \cdot C_H (\text{Re}^L)^{0,25} \cdot (Fr^L)^{0,1} \quad (\text{A.5})$$

Am Flutpunkt:

$$h_{Fl}^L = 2,2 \cdot \left(\frac{\eta^L \rho^{H_2O}}{\eta^{H_2O} \rho^L} \right)^{0,05} \quad (\text{A.6})$$

Am Staupunkt:

$$u_s^G = \sqrt{\frac{g}{\xi_s}} \left[\frac{\varepsilon}{a^{1/6}} - a^{0,5} \cdot \left(\frac{12}{g} \cdot \frac{\eta^L}{\rho^L} w_s^L \right)^{1/3} \right] \cdot \left(\frac{12}{g} \cdot \frac{\eta^L}{\rho^L} w_s^L \right)^{1/6} \cdot \sqrt{\frac{\rho^L}{\rho^G}} \quad (\text{A.7})$$

$$\xi_s = \frac{g}{\widetilde{C}_s^2} \cdot \left[\frac{\dot{L}}{\dot{G}} \cdot \sqrt{\frac{\rho^G}{\rho^L}} \cdot \left(\frac{\eta^L}{\eta^G} \right)^{0,4} \right]^{-2n_s} \quad (\text{A.8})$$

$$u_{L,S} = \frac{\dot{L}}{\dot{G}} \cdot \frac{\rho^G}{\rho^L} u_{G,S} \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{\dot{L}}{\dot{G}} \cdot \sqrt{\frac{\rho^G}{\rho^L}} \leq 0,4 \rightarrow n_s = -0,326 \text{ und } \tilde{C}_s = C_s \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{\dot{L}}{\dot{G}} \cdot \sqrt{\frac{\rho^G}{\rho^L}} > 0,4 \rightarrow n_s = -0,723 \text{ und } \tilde{C}_s = 0,695 C_s \left(\frac{\eta^L}{\eta^G} \right)^{0,1588} \quad (\text{A.11})$$

$$u_{Fl}^G = \sqrt{\frac{2g}{\xi_{Fl}}} \cdot \frac{(\varepsilon - h_{L,Fl})^{1,5}}{\varepsilon^{0,5}} \cdot \sqrt{\frac{h_{L,Fl}}{a}} \cdot \sqrt{\frac{\rho^L}{\rho^G}} \quad (\text{A.12})$$

$$\xi_{Fl} = \frac{g}{\tilde{C}_{Fl}^2} \cdot \left[\frac{\dot{L}}{\dot{G}} \cdot \sqrt{\frac{\rho^G}{\rho^L}} \cdot \left(\frac{\eta^L}{\eta^G} \right)^{0,2} \right]^{-2n_s} \quad (\text{A.13})$$

$$u_{Fl}^L = \frac{\dot{L}}{\dot{G}} \cdot \frac{\rho^G}{\rho^L} u_{Fl}^G \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{\dot{L}}{\dot{G}} \cdot \sqrt{\frac{\rho^G}{\rho^L}} \leq 0,4 \rightarrow n_{Fl} = -0,194 \text{ und } \tilde{C}_{Fl} = C_{Fl} \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{\dot{L}}{\dot{G}} \cdot \sqrt{\frac{\rho^G}{\rho^L}} > 0,4 \rightarrow n_{Fl} = -0,708 \text{ und } \tilde{C}_{Fl} = 0,6244 C_{Fl} \left(\frac{\eta^L}{\eta^G} \right)^{0,1028} \quad (\text{A.16})$$

Das fluiddynamische Modell nach (Mackowiak 2003):

$$\frac{\Delta p}{H} = \xi \cdot \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{F^2}{d_p K} \cdot \left[1 - C_B \cdot \frac{a^{1/3}}{\varepsilon} \cdot (u^L)^{2/3} \right]^{-5} \quad \text{für } \text{Re}_L < 2 \quad (\text{A.17})$$

$$C_B = \left[\frac{1 - \left(\frac{H}{\Delta p} \frac{\Delta p_0}{H} \right)^{1/5}}{(u^L)^{2/3}} \right] \cdot \frac{\varepsilon}{a^{1/3}} \quad (\text{A.18})$$

$$h_L = C_{PM} (Fr^L)^{1/3} \quad (\text{A.19})$$

$$C_B = C_{B,FL} - (C_{B,FL} - C_B) \cdot \left[1 - \left(\frac{\left(\frac{F}{F_{Fl}} - 0,65 \right)}{0,35} \right)^{6/5} \right]^{5/6} \quad (\text{A.20})$$

$$C_{B,Fl} = 0,407 \cdot \left(\frac{\dot{L}}{\dot{G}} \right)_{Fl}^{-0,16} \quad (\text{A.21})$$

$$\frac{\Delta p}{H} = \xi_{Fl} \cdot \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{F^2}{K \cdot d_p} \cdot \left[1 - 0,407 \left(\frac{\dot{L}}{\dot{G}} \right)_{Fl}^{0,16} \cdot \frac{a^{1/3}}{\varepsilon} \cdot (u^L)^{2/3} \right]^{-5} \quad (\text{A.22})$$

$$\xi_{Fl} = K_1 (\text{Re}_{Fl}^G)^{K_2} \quad (\text{A.23})$$

$$h_{L,Fl} = \frac{\sqrt{1,44 \cdot \left(\frac{\dot{L}}{\dot{G}} \right)_{Fl}^2 + 0,8 \left(\frac{\dot{L}}{\dot{G}} \right)_{Fl} \cdot \left(1 - \left(\frac{\dot{L}}{\dot{G}} \right)_{Fl} \right) - 1,2 \left(\frac{\dot{L}}{\dot{G}} \right)_{Fl}}}{0,4 \cdot \left(1 - \left(\frac{\dot{L}}{\dot{G}} \right)_{Fl} \right)} \quad (\text{A.24})$$

$$u_{Fl}^G = K_{Fl} \cdot 0,8 \cdot \cos \theta \cdot \varepsilon^{5/6} \xi_{Fl}^{-1/6} \cdot \left(\frac{d_T \cdot \Delta \rho \cdot g}{\rho^G} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{d_h}{d_T} \right)^{0,25} \cdot (1 - h_{L,Fl})^{3,5} \quad (\text{A.25})$$

$$d_T = 2,44 \sqrt{\frac{\sigma^L}{\Delta \rho \cdot g}} \quad (\text{A.26})$$

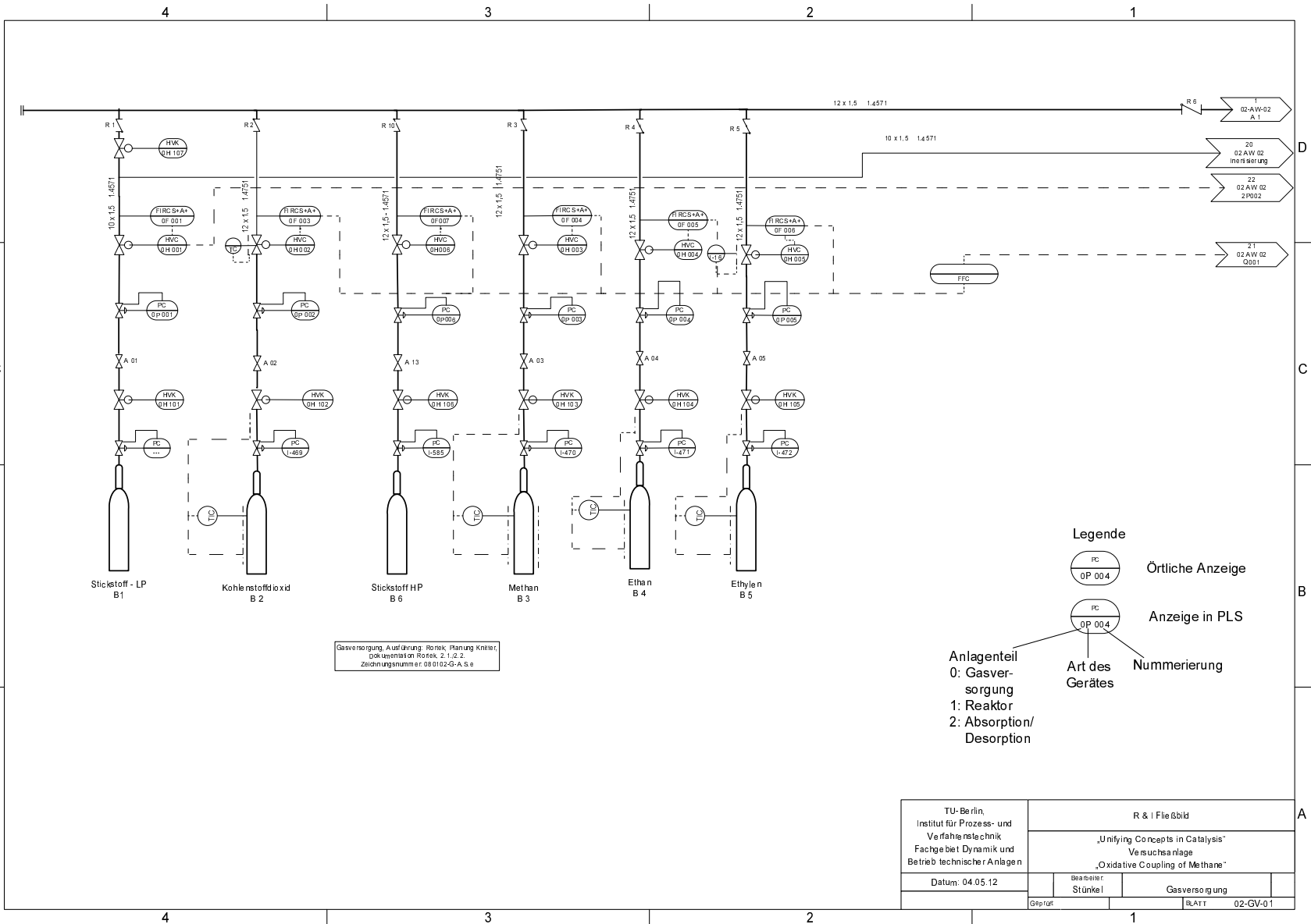
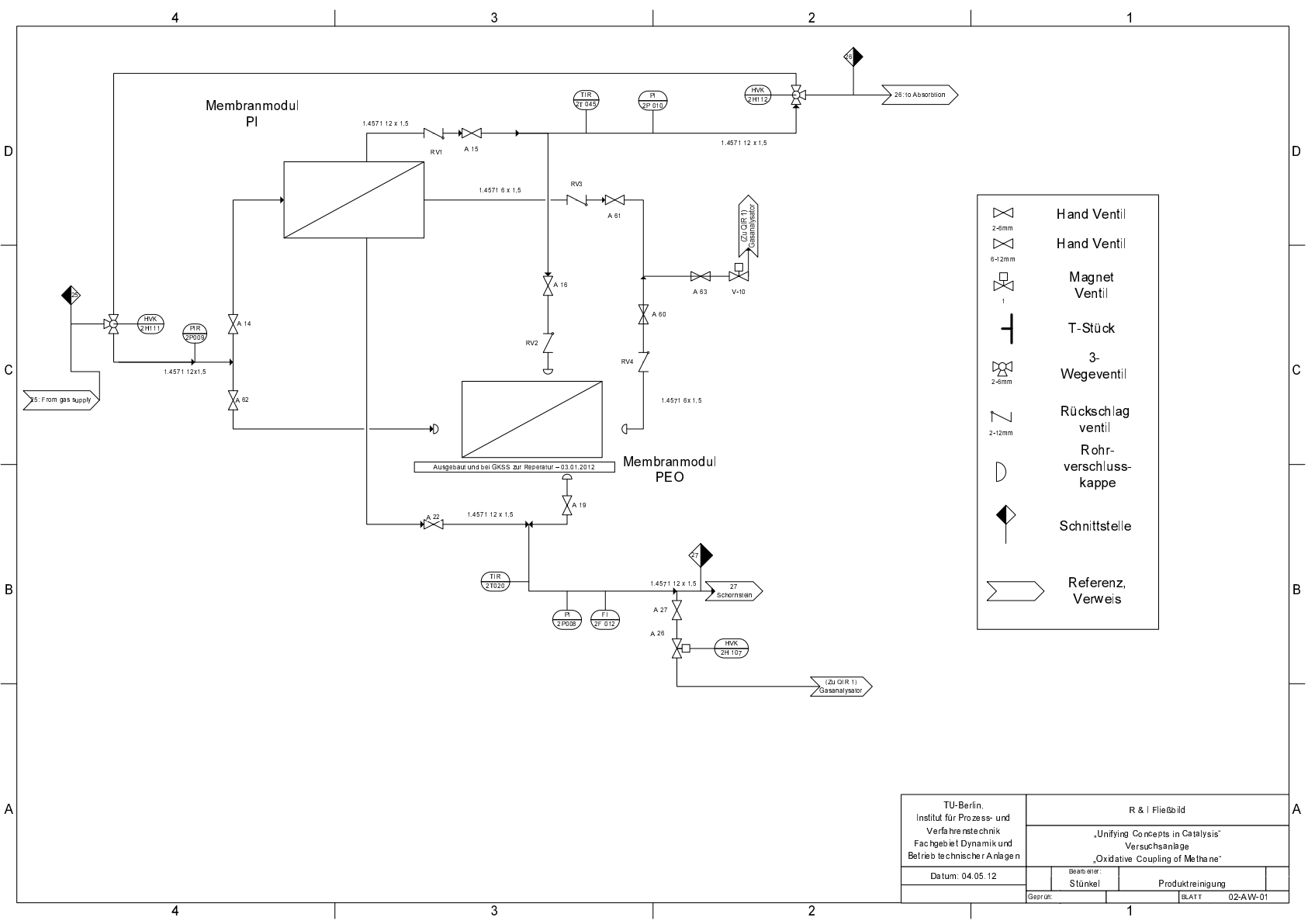


Abbildung A-1: R&I Fließbild der Gasversorgung der Versuchsanlage

Abbildung A-2: R&I Fließbild der Membranversuchsanlage



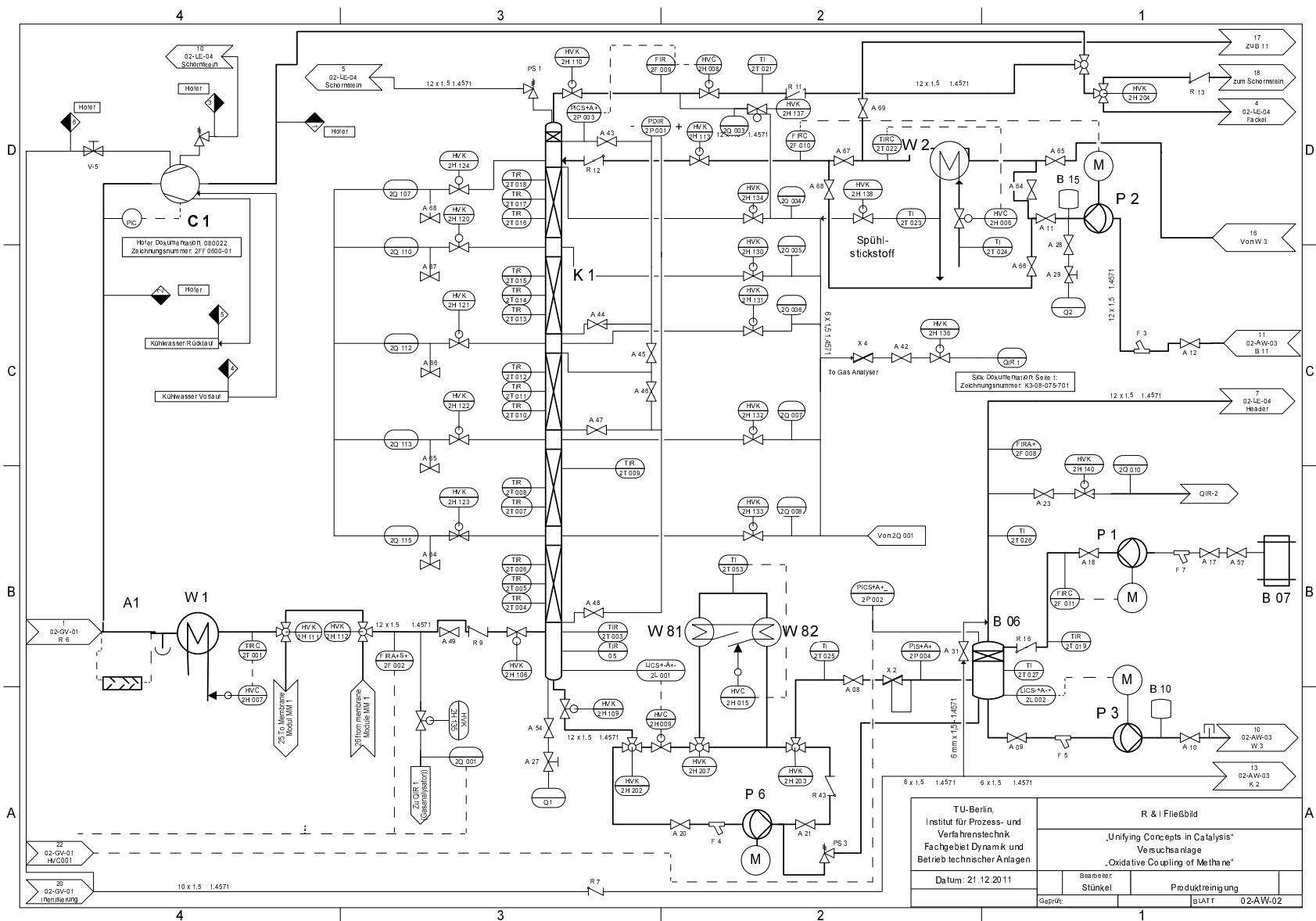
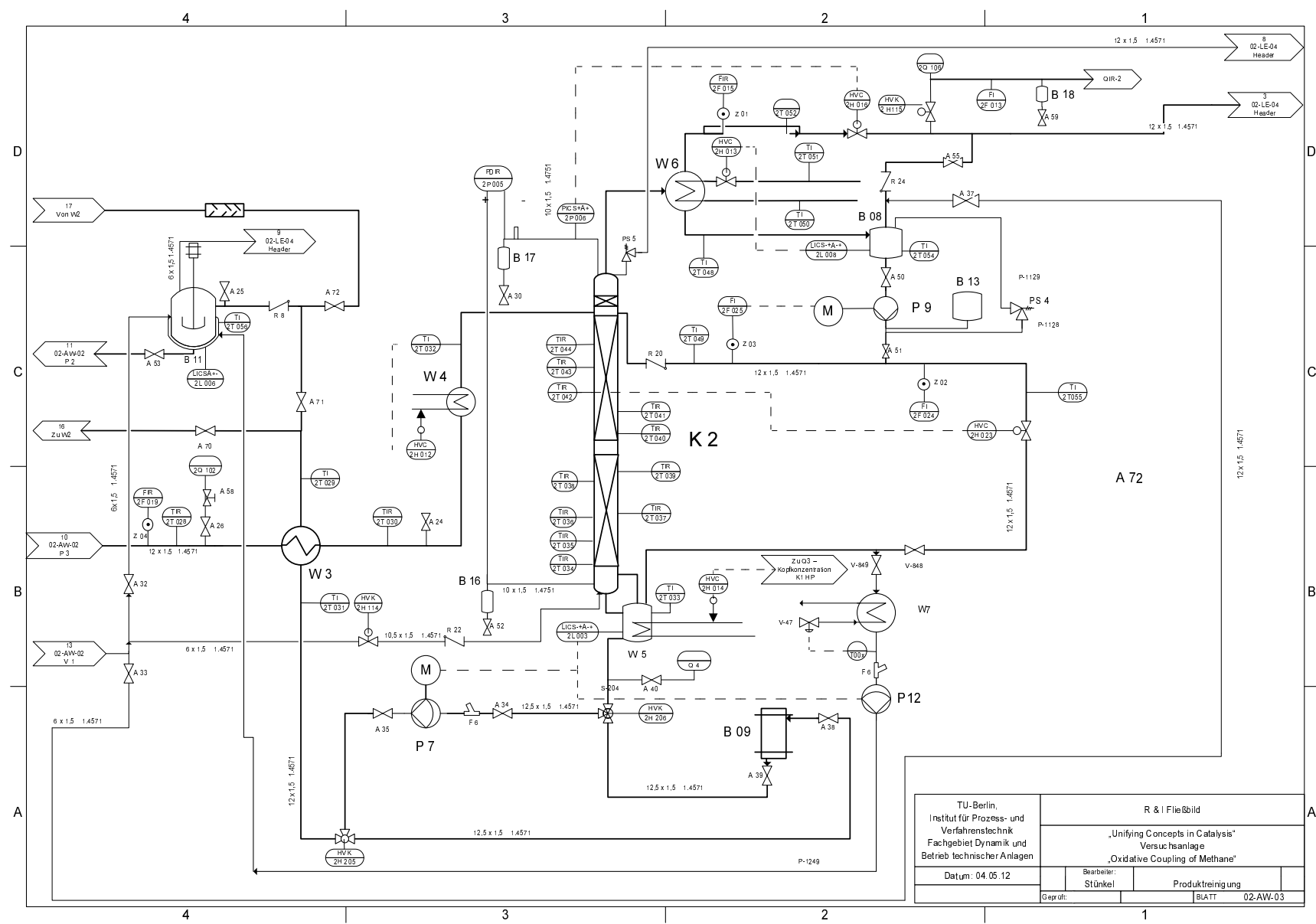


Abbildung A-3: R&I Fließbild des Absorptionsteils

Abbildung A-4: R&I Fließbild des Desorptionsteils



TU-Berlin, Institut für Prozess- und Verfahrenstechnik Fachgebiet Dynamik und Betrieb technischer Anlagen		R & I Fließbild	
Datum: 04.05.12		„Unifying Concepts in Catalysis“ Versuchsanlage „Oxidative Coupling of Methane“	
Gepr. von:		Bearbeiter: Stünkel	Produktreinigung
		Gepr. von:	BLATT 02-AW-03

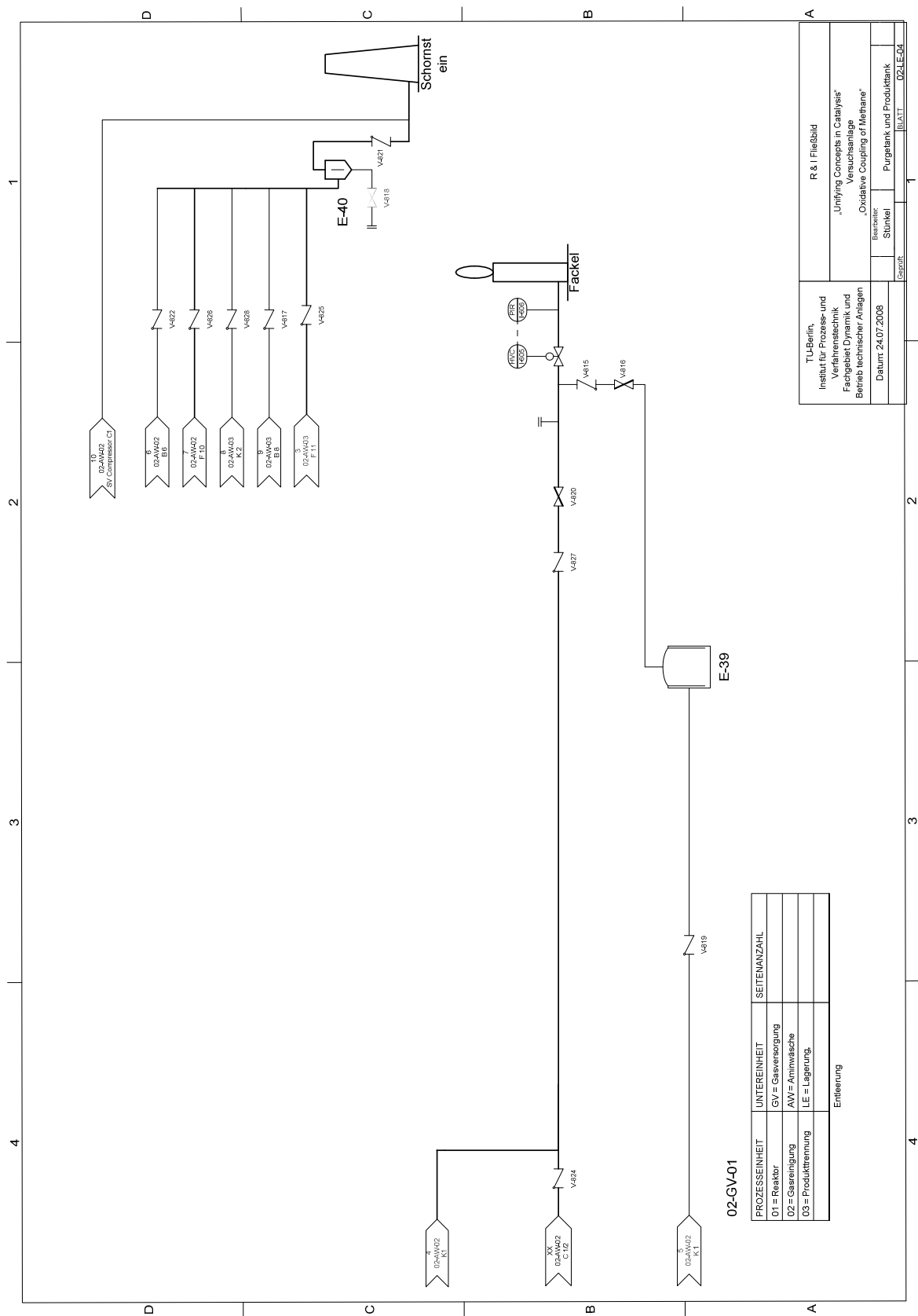


Abbildung A-5: R&I Fließbild der Gasversorgung

Tabelle A-2: Methodenvalidierung zur CO₂ Titration

Nr.	Probe- be- menge [g]	Errechnet		EP1	EP2	EP3	EP4	titriert		Wiederfindungs- rate [%]
		Stoffmenge CO ₂ [mol]	Masse CO ₂ [g]					Stoffmenge CO ₂ [mol]	Masse CO ₂ [g]	
1	2,02	0,00024	0,0106	3,973	14,07	14,73	14,73	0,0003308	0,0145552	137,11
2	2,06	0,00024	0,0108	3,987	14,07	14,71	14,71	0,000321	0,0141306	130,52
3	2,06	0,00050	0,0221	3,822	14,24	15,35	15,35	0,000556	0,024464	110,29
4	2,09	0,00051	0,0225	3,768	14,15	15,33	15,33	0,000588	0,0258742	114,97
5	2,06	0,00087	0,03850	3,264	13,67	15,27	15,27	0,0008	0,035233	91,51
6	2,09	0,00088	0,03906	3,465	13,89	15,79	15,79	0,000946	0,0416482	106,62
7	2,09	0,00088	0,03906	3,825	12,98	14,51	14,51	0,000769	0,0338492	86,65

Tabelle A-3: Methodenvalidierung für die Monoethanolamin Titration

Nr.	Probe- menge [g]	Errechnet		EP1	EP2	EP3	EP4	Titriert		Wiederfindungs- rate %
		Stoffmenge MEA [mol]	Masse MEA [g]					Stoffmenge MEA [mol]	Masse MEA [g]	
1	2,02	0,00974014 7	0,59483 0775	3,973	14,07 69	14,73 85	14,73 85	0,0101039	0,61704517	103,734574
2	2,06	0,00993	0,60660	3,987	14,07	14,71	14,71	0,0100834	0,61579324	101,51
3	2,07	0,00998	0,6095	3,801	14,05	15,22	15,22	0,0102568	0,62638278	102,76
4	2,09	0,01044	0,63774	3,768	14,15	15,33	15,33	0,010385	0,6343158	99,46
5	2,08	0,01039	0,63469	3,386	13,62	15,43	15,43	0,0102389	0,62539201	98,533
6	2,06	0,01033	0,63143	3,264	13,67	15,27	15,27	0,010407	0,63565	100,66
7	2,09	0,01048	0,64063	3,465	13,89	15,79	15,79	0,0104336	0,63728	99,47
8	2,09	0,01048	0,64063	3,825	12,98	13,74	14,51	0,0091549	0,55918	87,28

Tabelle A-4: Methodenvalidierung zur Titration von CO₂ und Aminen für 37 Gew% MDEA+3Gew% Pip

ζ NaHCO ₃ /1000g	CO ₂ Menge [g]	Proben- menge [g]	EP1	EP2	EP3	CO ₂ Stoff- menge [mol]	Amine Stoff- menge [mol]	Amine Wieder- findungsrate	CO ₂ Wieder- findungsrate
0	0	1,99	4,90	11,76	12,54 2	0,00038	0,0068577	100,06 %	100,00%
0	0	2,16	4,85	12,28	13,18	0,00044	0,0074	100,22%	100,00%
2	0,000050	2,08	4,37	11,42	13,23	0,0009	0,0070	101,73%	94,51%
2	0,000051	2,14	4,26	11,54	13,47	0,00096	0,0072	101,41%	94,73%
2	0,000050	2,09	4,32	11,37	13,28	0,00095	0,007	102,26%	94,79%
5	0,0001279	2,15	3,56	10,72	13,96	0,00169	0,0071	103,50%	92,09%
5	0,0001285	2,16	3,49	10,68	14,03	0,0016727	0,0071	103,49%	92,31%
5	0,0001285	2,16	3,49	10,70	13,79	0,0015436	0,0072	103,33%	91,67%

Ergebnisse der fluiddynamischen Untersuchungen:

Tabelle A-5: Ergebnisse der fluiddynamischen Untersuchungen bei 5 bar (Zobel 2010)

Flüssigkeits- belastung in m³/m²h	F-Faktor in Pa^{0,5}	Flüssigkeits- inhalt in ml	Flüssigkeits- inhalt in m³/m³	Druckverlust in Pa /m
18,94	0,11	320	1,54	13
	0,23	318	1,53	25
	0,31	345	1,66	20
	0,39	342	1,65	36
	0,41	487	2,34	45
	0,45	1319	6,35	38
	0,48	1284	6,17	47
	0,57	1277	6,14	56
26,51	0,09	334	1,60	33
	0,15	-	0,20	0
	0,22	387	1,86	28
	0,33	468	2,25	32
	0,38	1060	5,10	44
	0,43	1581	7,60	295
	0,12	-	-	16
34,08	0,16	370	1,78	21
	0,17	386	1,86	-
	0,22	414	1,99	23
	0,25	-	-	25
	0,26	-	-	22
	0,3	422	2,03	33
	0,32	-	-	9000
	0,34	-	-	7900
	0,4	2620	2,60	45

Tabelle A-6: Ergebnisse der fluiddynamischen Untersuchungen bei 10 bar (Zobel 2010)

Flüssigkeitsbelastung in $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$	F-Faktor in $\text{Pa}^{0,5}$	Flüssigkeitsinhalt in ml	Flüssigkeitsinhalt in m^3/m^3	Druckverlust in Pa/m
18,94	0,07	287	1,38	29
	0,2	315	1,51	37
	0,28	405	1,95	47
	0,31	983	4,72	34
	0,36	1627	7,82	3105
26,51	0,07	348	1,67	-
	0,09	-	-	20
	0,11	351	1,69	0
	0,15	-	-	26
	0,21	-	-	30
	0,22	379	1,82	-
	0,24	371	1,78	-
	0,25	-	-	33
	0,28	451	2,17	37
	0,3	1223	5,88	-
	0,33	1168	5,62	54
34,08	0,1	401	1,93	24
	0,17	466	2,24	30
	0,21	485	2,33	33
	0,27	563	2,71	39
	0,35	2303	11,07	46

Tabelle A-7: Ergebnisse der fluiddynamischen Untersuchungen bei 32 bar (Zobel 2010)

Flüssigkeitsbelastung in $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$	F-Faktor in $\text{Pa}^{0,5}$	Flüssigkeitsinhalt in ml	Flüssigkeitsinhalt in m^3/m^3	Druckverlust in Pa/m
34,08	0,11	379	1,82	50
	0,15	400	1,92	51
	0,17	408	1,96	51
	0,21	421	2,03	57
	0,24	496	2,38	-
	0,28	1352	6,50	62

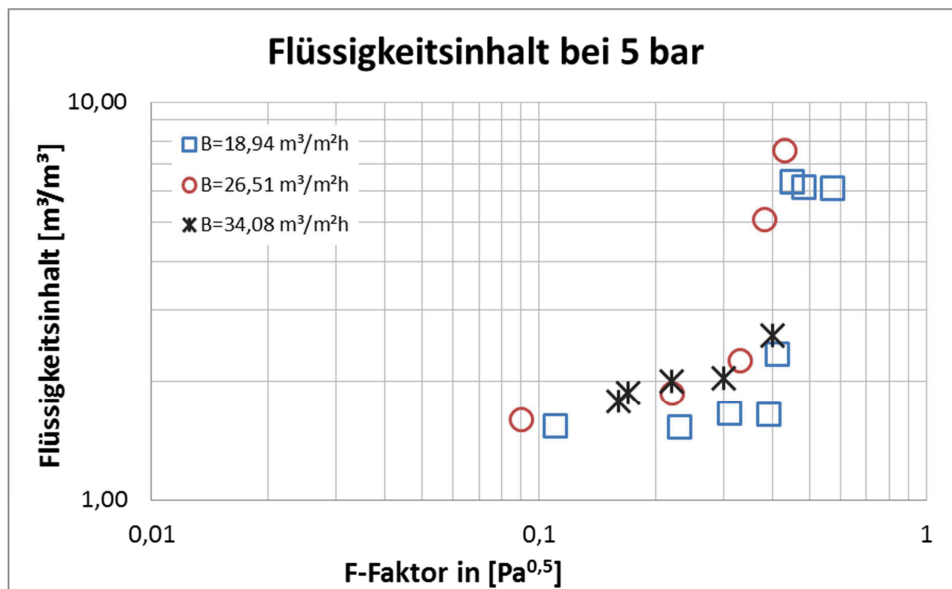


Abbildung A-6: Flüssigkeitsinhalt bei Variation des F-Faktors für 5bar

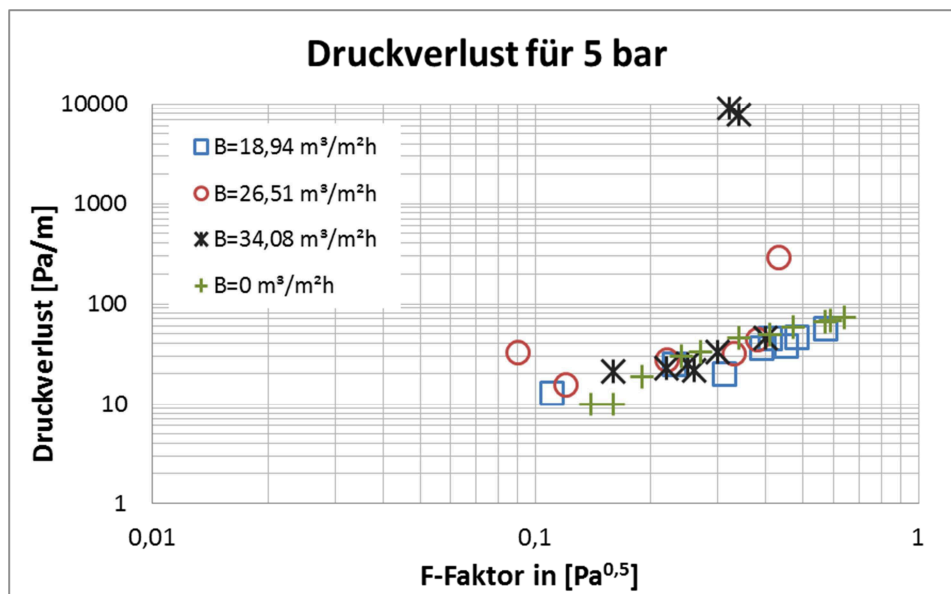


Abbildung A-7: Druckverlust bei Variation des F-Faktors für 10 bar

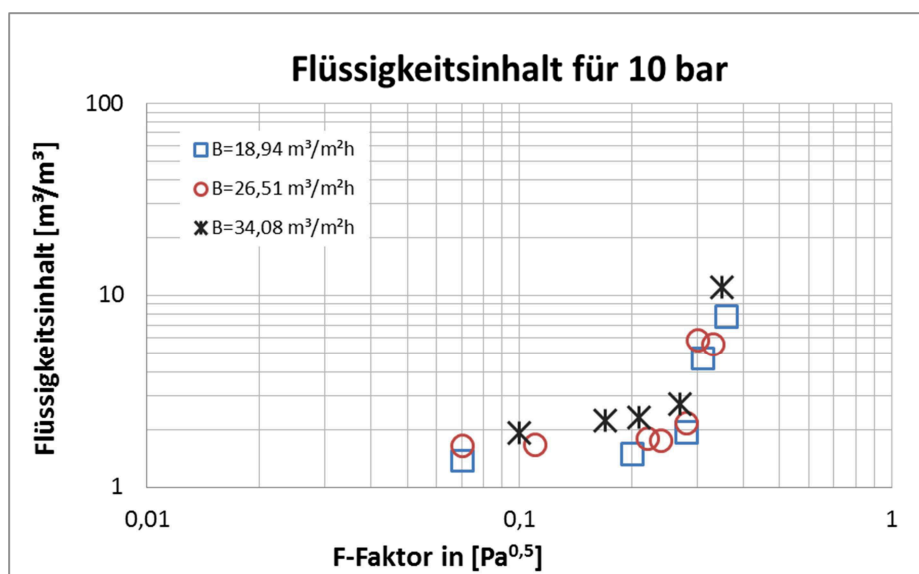


Abbildung A-8: Darstellung des Flüssigkeitsinhaltes in Abhängigkeit des Gasbelastungsfaktors bei Variation der Flüssigkeitsbelastung bei einem Systemdruck von 10 bar

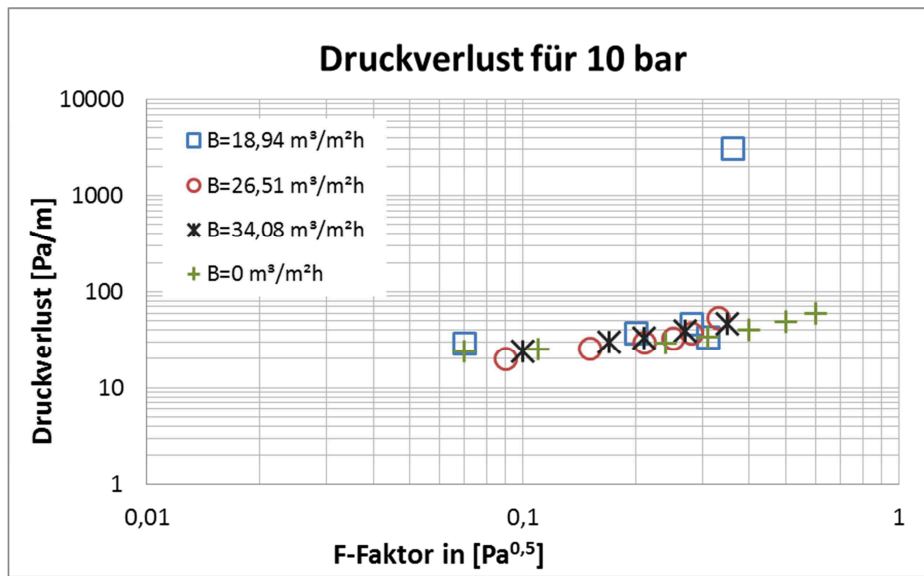


Abbildung A-9: Darstellung des Druckverlustes in Abhängigkeit des Gasbelastungsfaktors unter Variation der Flüssigkeitsbelastung bei einem Systemdruck von 10 bar

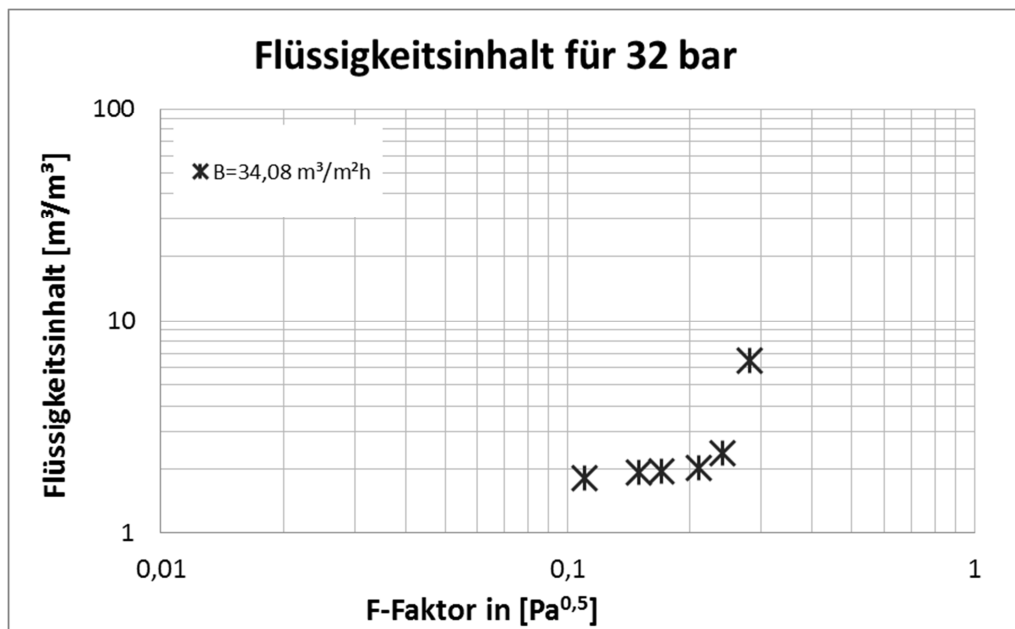


Abbildung A-10: Flüssigkeitsinhalt bei Variation des F-Faktors für 32 bar

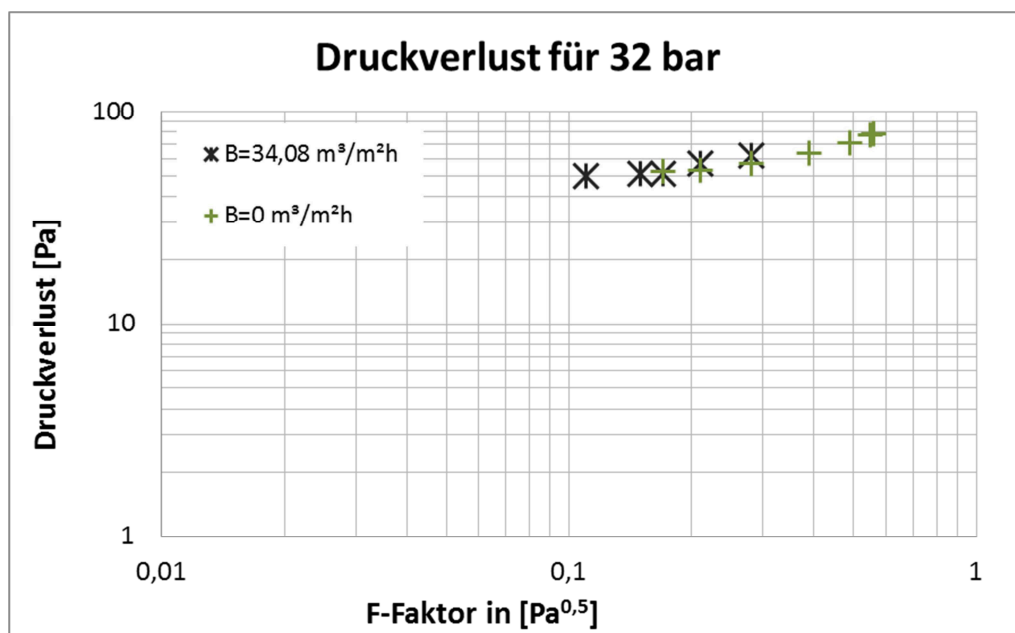


Abbildung A-11: Druckverlust bei Variation des F-Faktors für 32 bar

Tabelle A-8: Korrelationsmatrix für die Absorptionsmessergebnisse mit 30 Gew% MEA

	F-Faktor [Pa ^{0,5}]	Rohgas Zusammensetzung				CO ₂ -Abtrennung [%]	Absorbens-durchfluss [kg/h]	spez. Energie-eintrag [MJ/kg _{CO2}]	Desorber-druck [bar]	Ethylen-verlust [%]	Massen-beladung $\zeta_{\text{CO}_2}^{\text{ein}}$ [g _{CO2} /g _{MEA}]	gewichteter Durchfluss $M \cdot \zeta_{\text{CO}_2}^{\text{ein}}$
		y _{CO2} [-]	y _{CH4} [-]	y _{C2H4} [-]	y _{N2} [-]							
F-Faktor	1,000	0,889	-0,342	-0,655	-0,793	-0,612	0,146	-0,791	0,389	-0,199	-0,232	-0,008
y_{CO2}	0,889	1,000	-0,607	-0,420	-0,766	-0,483	0,284	-0,652	0,193	-0,019	-0,128	0,164
y_{CH4}	-0,342	-0,607	1,000	-0,244	-0,019	0,336	-0,473	0,025	0,322	-0,342	-0,038	-0,426
y_{C2H4}	-0,655	-0,420	-0,244	1,000	0,568	0,259	-0,195	0,469	-0,524	0,819	0,559	0,126
y_{N2}	-0,793	-0,766	-0,019	0,568	1,000	0,308	0,112	0,814	-0,454	0,117	0,056	0,145
CO₂ Abtrennung	-0,612	-0,483	0,336	0,259	0,308	1,000	-0,361	0,344	-0,250	-0,037	-0,044	-0,308
Absorbens-durchfluss	0,146	0,284	-0,473	-0,195	0,112	-0,361	1,000	0,101	-0,123	-0,254	0,008	0,864
spez. Energieeintrag	-0,791	-0,652	0,025	0,469	0,814	0,344	0,101	1,000	-0,141	-0,062	-0,241	-0,021
Desorber-druck	0,389	0,193	0,322	-0,524	-0,454	-0,250	-0,123	-0,141	1,000	-0,431	-0,592	-0,407
Ethylen-verluste	-0,199	-0,019	-0,342	0,819	0,117	-0,037	-0,254	-0,062	-0,431	1,000	0,678	0,125
$\zeta_{\text{CO}_2}^{\text{ein}}$	-0,232	-0,128	-0,038	0,559	0,056	-0,044	0,008	-0,241	-0,592	0,678	1,000	0,509
$M \cdot \zeta_{\text{CO}_2}^{\text{ein}}$	-0,008	0,164	-0,426	0,126	0,145	-0,308	0,864	-0,021	-0,407	0,125	0,509	1,000

Tabelle A-9: Stoffdaten und Selektivitäten der physikalischen Lösungsmittel

Absorbens	T [K]	H^{CO_2} [bar]	$H^{C_2H_4}$ [bar]	S_{CO_2/C_2H_4}	Referenz
Methanol	298,15	150	239,27	2,22	(Zeck et al. 1985)
Ethanol	298,15	159,2	166	1,45	(Anthony et al. 2005)

Tabelle A-10: Kommerziell verfügbare Adsorbenzien (Barnicki et al. 1992)

Kategorie	Nominaler Porendurchmesser [Å]	Zeolit Typ
5	3	3A Linde, 3A Davison
4	4	4A Linde, 4A Davison
3	5	5A Linde, 5A Davison
2	8	10X Linde
1	10	13 X Linde, 13X Davison

Tabelle A-11: Membranversuch 29.06.2010 – 17 Uhr (Drescher 2010)

TAG	29/6/10	v[m/s]: 0,213		
ZEIT	17:00			
		Feed	Retentat	Permeat
Stoffstrom	[kmol/h]	0,179	0,173	0,006
Druck	[bar]	5,26	5,12	1,10
Temperatur	[°C]	21,79	21,10	21,14
Konzentration				
CO ₂	[mol/mol]	0,160	0,151	0,409
CH ₄	[mol/mol]	0,170	0,174	0,036
C ₂ H ₄	[mol/mol]	0,154	0,149	0,305
N ₂	[mol/mol]	0,516	0,526	0,251

Tabelle A-12: Membranversuch 30.6.2010 – 18 Uhr (Drescher 2010)

TAG	30/6/10	v[m/s]: 0,393		
ZEIT	17:48			
		Feed	Retentat	Permeat
Stoffstrom	[kmol/h]	0,365	0,355	0,010
Druck	[bar]	5,33	5,16	1,09
Temperatur	[°C]	19,31	19,56	20,22
Konzentration				
CO ₂	[mol/mol]	0,151	0,149	0,209
CH ₄	[mol/mol]	0,168	0,170	0,099
C ₂ H ₄	[mol/mol]	0,125	0,119	0,342
N ₂	[mol/mol]	0,556	0,562	0,351

Tabelle A-13: Membranversuch 29.6.2010-14 Uhr (Drescher 2010)

TAG	29/6/10	v[m/s]: 0,790		
ZEIT	14:01			
		Feed	Retentat	Permeat
Stoffstrom	[kmol/h]	0,706	0,693	0,013
Druck	[bar]	6,10	5,79	1,10
Temperatur	[°C]	17,71	19,48	20,46
Konzentration				
CO ₂	[mol/mol]	0,168	0,164	0,414
CH ₄	[mol/mol]	0,140	0,142	0,032
C ₂ H ₄	[mol/mol]	0,147	0,151	0,048
N ₂	[mol/mol]	0,545	0,544	0,506

Tabelle A-14: Membranversuch 29.6.2010 – 15 Uhr (Drescher 2010)

TAG	29/6/10	v[m/s]: 0,216		
ZEIT	15:19			
		Feed	Retentat	Permeat
Stoffstrom	[kmol/h]	0,180	0,174	0,006
Druck	[bar]	5,24	5,11	1,10
Temperatur	[°C]	20,76	19,42	21,07
Konzentration				
CO ₂	[mol/mol]	0,233	0,222	0,573
CH ₄	[mol/mol]	0,174	0,179	0,022
C ₂ H ₄	[mol/mol]	0,149	0,143	0,332
N ₂	[mol/mol]	0,443	0,456	0,072

Tabelle A-15: Membranversuch 29.6.2010-16.30 Uhr (Drescher 2010)

TAG	29/6/10	v[m/s]: 0,432		
ZEIT	16:25			
		Feed	Retentat	Permeat
Stoffstrom	[kmol/h]	0,359	0,348	0,011
Druck	[bar]	5,38	5,18	1,10
Temperatur	[°C]	21,84	20,68	20,83
Konzentration				
CO ₂	[mol/mol]	0,246	0,234	0,618
CH ₄	[mol/mol]	0,142	0,142	0,137
C ₂ H ₄	[mol/mol]	0,147	0,149	0,077
N ₂	[mol/mol]	0,466	0,475	0,168

Tabelle A-16: Membranversuch 29.6.2010 – 15 Uhr (Drescher 2010)

TAG	29/6/10	v[m/s]: 0,770		
ZEIT	14:41			
		Feed	Retentat	Permeat
Stoffstrom	[kmol/h]	0,704	0,688	0,016
Druck	[bar]	6,17	5,86	1,11
Temperatur	[°C]	16,92	18,73	20,99
Konzentration				
CO ₂	[mol/mol]	0,244	0,241	0,377
CH ₄	[mol/mol]	0,143	0,142	0,148
C ₂ H ₄	[mol/mol]	0,149	0,149	0,150
N ₂	[mol/mol]	0,464	0,467	0,325

Tabelle A-17: Membranversuch 30.6.2010 – 15 Uhr (Drescher 2010)

TAG	30/6/10	v[m/s]: 0,264		
ZEIT	14:53			
		Feed	Retentat	Permeat
Stoffstrom	[kmol/h]	0,442	0,423	0,020
Druck	[bar]	10,32	10,15	1,12
Temperatur	[°C]	20,23	20,32	19,60
Konzentration				
CO ₂	[mol/mol]	0,156	0,144	0,414
CH ₄	[mol/mol]	0,144	0,146	0,107
C ₂ H ₄	[mol/mol]	0,127	0,129	0,097
N ₂	[mol/mol]	0,572	0,581	0,381

Tabelle A-18: Membranversuch 1.7.2010 – 10.50 Uhr (Drescher 2010)

TAG	1/7/10	v[m/s]: 0,455		
ZEIT	10:53			
		Feed	Retentat	Permeat
Stoffstrom	[kmol/h]	0,710	0,687	0,023
Druck	[bar]	10,46	10,23	1,12
Temperatur	[°C]	18,59	20,94	21,74
Konzentration				
CO ₂	[mol/mol]	0,146	0,133	0,535
CH ₄	[mol/mol]	0,150	0,146	0,255
C ₂ H ₄	[mol/mol]	0,108	0,105	0,197
N ₂	[mol/mol]	0,596	0,615	0,014

Tabelle A-19: Membranversuch 1.7.2010 – 14.30 Uhr (Drescher 2010)

TAG	1/7/10	v[m/s]: 0,650		
ZEIT	14:35			
		Feed	Retentat	Permeat
Stoffstrom	[kmol/h]	1,063	1,026	0,038
Druck	[bar]	10,68	10,35	1,12
Temperatur	[°C]	19,02	20,23	21,20
Konzentration				
CO ₂	[mol/mol]	0,140	0,131	0,388
CH ₄	[mol/mol]	0,149	0,151	0,085
C ₂ H ₄	[mol/mol]	0,104	0,091	0,471
N ₂	[mol/mol]	0,606	0,627	0,056

Tabelle A-20: Membranversuch 1.7.2010 – 15 Uhr (Drescher 2010)

TAG	1/7/10	v[m/s]: 0,273		
ZEIT	15:19			
		Feed	Retentat	Permeat
Stoffstrom	[kmol/h]	0,442	0,422	0,020
Druck	[bar]	10,34	10,17	1,12
Temperatur	[°C]	19,91	20,74	20,73
Konzentration				
CO ₂	[mol/mol]	0,227	0,199	0,808
CH ₄	[mol/mol]	0,145	0,149	0,050
C ₂ H ₄	[mol/mol]	0,128	0,127	0,138
N ₂	[mol/mol]	0,501	0,525	0,004

Tabelle A-21: Membranversuch 30.06.2010 – 16.30 Uhr (Drescher 2010)

TAG	30/6/10	v[m/s]: 0,432		
ZEIT	16:25			
		Feed	Retentat	Permeat
Stoffstrom	[kmol/h]	0,706	0,681	0,024
Druck	[bar]	10,30	10,11	1,12
Temperatur	[°C]	16,94	19,46	19,93
Konzentration				
CO ₂	[mol/mol]	0,228	0,212	0,664
CH ₄	[mol/mol]	0,149	0,152	0,066
C ₂ H ₄	[mol/mol]	0,119	0,117	0,149
N ₂	[mol/mol]	0,504	0,518	0,121

Tabelle A-22: Membranversuch 1.7.2010 – 12 Uhr (Drescher 2010)

TAG	1/7/10	v[m/s]: 0,060		
ZEIT	11:41			
		Feed	Retentat	Permeat
Stoffstrom	[kmol/h]	0,286	0,255	0,031
Druck	[bar]	31,64	31,67	1,14
Temperatur	[°C]	21,69	20,34	21,22
Konzentration				
CO ₂	[mol/mol]	0,150	0,112	0,462
CH ₄	[mol/mol]	0,167	0,169	0,159
C ₂ H ₄	[mol/mol]	0,115	0,115	0,114
N ₂	[mol/mol]	0,567	0,604	0,266

Tabelle A-23: Membranversuch 2.7.2010 – 10 Uhr (Drescher 2010)

TAG	2/7/10	v[m/s]: 0,118		
ZEIT	10:47			
		Feed	Retentat	Permeat
Stoffstrom	[kmol/h]	0,575	0,504	0,071
Druck	[bar]	32,26	32,10	1,14
Temperatur	[°C]	19,57	20,97	22,01
Konzentration				
CO ₂	[mol/mol]	0,131	0,097	0,372
CH ₄	[mol/mol]	0,144	0,148	0,118
C ₂ H ₄	[mol/mol]	0,088	0,091	0,066
N ₂	[mol/mol]	0,637	0,663	0,445

Tabelle A-24: Membranversuch 2.7.2010-13 Uhr (Drescher 2010)

TAG	2/7/10	v[m/s]: 0,173		
ZEIT	12:50			
		Feed	Retentat	Permeat
Stoffstrom	[kmol/h]	0,856	0,806	0,051
Druck	[bar]	32,27	32,19	1,14
Temperatur	[°C]	18,80	19,43	20,20
Konzentration				
CO ₂	[mol/mol]	0,145	0,108	0,725
CH ₄	[mol/mol]	0,145	0,147	0,108
C ₂ H ₄	[mol/mol]	0,088	0,086	0,115
N ₂	[mol/mol]	0,623	0,659	0,052

Tabelle A-25: Membranversuch 1.7.2010, 13.15 Uhr(Drescher 2010)

TAG	1/7/10	v[m/s]: 0,062		
ZEIT	13:15			
		Feed	Retentat	Permeat
Stoffstrom	[kmol/h]	0,296	0,232	0,064
Druck	[bar]	32,22	32,09	1,15
Temperatur	[°C]	23,00	20,13	20,34
Konzentration				
CO ₂	[mol/mol]	0,191	0,129	0,415
CH ₄	[mol/mol]	0,150	0,174	0,063
C ₂ H ₄	[mol/mol]	0,103	0,109	0,082
N ₂	[mol/mol]	0,556	0,588	0,441

Tabelle A-26: Membranversuch am 27.05.2011 um 10 Uhr 20

TAG: 27.05.2011				
ZEIT: 10:19				
		Feed	Retentat	Permeat
Stoffstrom	[kmol/h]	0,709	0,693	0,016
Druck	[bar]	10,43	10,26	1,02
Temperatur	[°C]	21,51	21,75	22
Konzentration				
CO ₂	[mol/mol]	0,151	0,145	0,393
CH ₄	[mol/mol]	0,149	0,15	0,103
C ₂ H ₄	[mol/mol]	0,106	0,106	0,077
N ₂	[mol/mol]	0,595	0,599	0,428

Tabelle A-27: Membranversuch am 27.5.2011 um 10.50 Uhr

TAG: 27.05.2011				
ZEIT: 10:47				
		Feed	Retentat	Permeat
Stoffstrom	[kmol/h]	1,056	1,034	0,021
Druck	[bar]	10,67	10,41	1,02
Temperatur	[°C]	20,96	21,29	21,86
Konzentration				
CO ₂	[mol/mol]	0,141	0,136	0,393
CH ₄	[mol/mol]	0,147	0,148	0,113
C ₂ H ₄	[mol/mol]	0,104	0,105	0,078
N ₂	[mol/mol]	0,608	0,611	0,432

Tabelle A-28: Membranversuch am 27.5.2011 um 9.45 Uhr

TAG: 27.05.2011				
ZEIT: 09:43				
		Feed	Retentat	Permeat
Stoffstrom	[kmol/h]	0,442	0,431	0,012
Druck	[bar]	10,28	10,17	1,02
Temperatur	[°C]	21,54	22,08	22,14
Konzentration				
CO ₂	[mol/mol]	0,155	0,148	0,399
CH ₄	[mol/mol]	0,141	0,142	0,095
C ₂ H ₄	[mol/mol]	0,129	0,13	0,097
N ₂	[mol/mol]	0,575	0,579	0,415

Tabelle A-29: Membranversuch vom 27.05.11 14.30 Uhr

Tag:	27.05.2011			
ZEIT:	14:34			
		Feed	Retentat	Permeat
Stoffstrom	[kmol/h]	0,71	0,691	0,019
Druck	[bar]	10,5	10,39	1
Temperatur	[°C]	19,23	19,3	19,3
Konzentration				
CO ₂	[mol/mol]	0,227	0,218	0,556
CH ₄	[mol/mol]	0,149	0,151	0,077
C ₂ H ₄	[mol/mol]	0,12	0,122	0,07
N ₂	[mol/mol]	0,504	0,509	0,297

Tabelle A-30: Membranversuch am 27.05.11 um 12.46 Uhr

TAG:	27.05.2011	v[m/s]	0,381	
ZEIT:	12:46			
		Feed	Retentat	Permeat
Stoffstrom	[kmol/h]	0,441	0,423	0,018
Druck	[bar]	10	10	1
Temperatur	[°C]	21,07	21,07	21,07
Konzentration				
CO ₂	[mol/mol]	0,228	0,214	0,538
CH ₄	[mol/mol]	0,141	0,144	0,08
C ₂ H ₄	[mol/mol]	0,129	0,132	0,077
N ₂	[mol/mol]	0,502	0,51	0,32

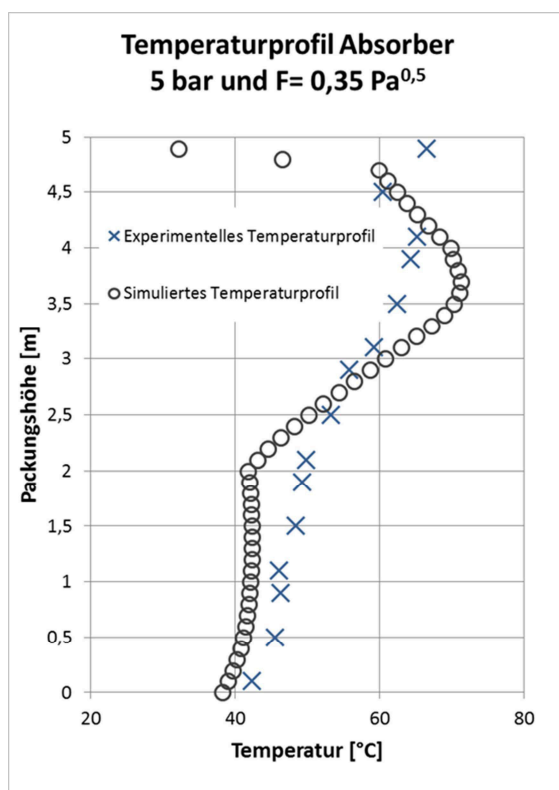


Abbildung A-12: Vergleich des experimentellen Temperaturprofils mit dem der Prozesssimulation bei $p=5 \text{ bar}$ und $F=0,35 \text{ Pa}^{0,5}$

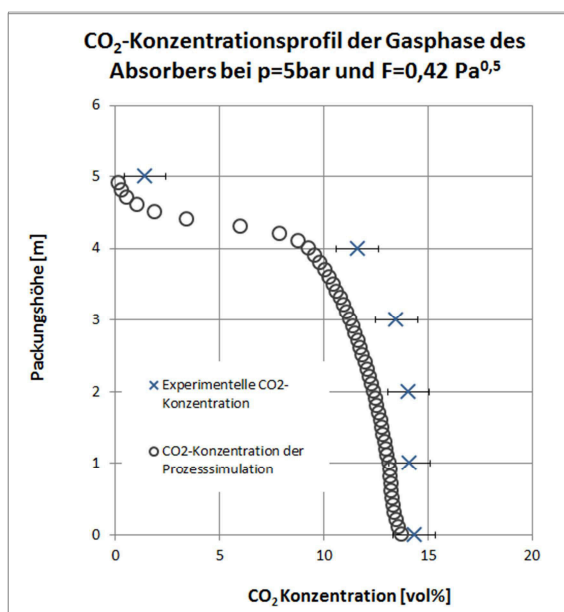


Abbildung A-13: Vergleich des CO₂-Konzentrationsprofils des Experimentes mit dem der Prozesssimulation für 5 bar, $F=0,42 \text{ Pa}^{0,5}$ bei einem maximalen Messgerätefehler von 1 Vol%

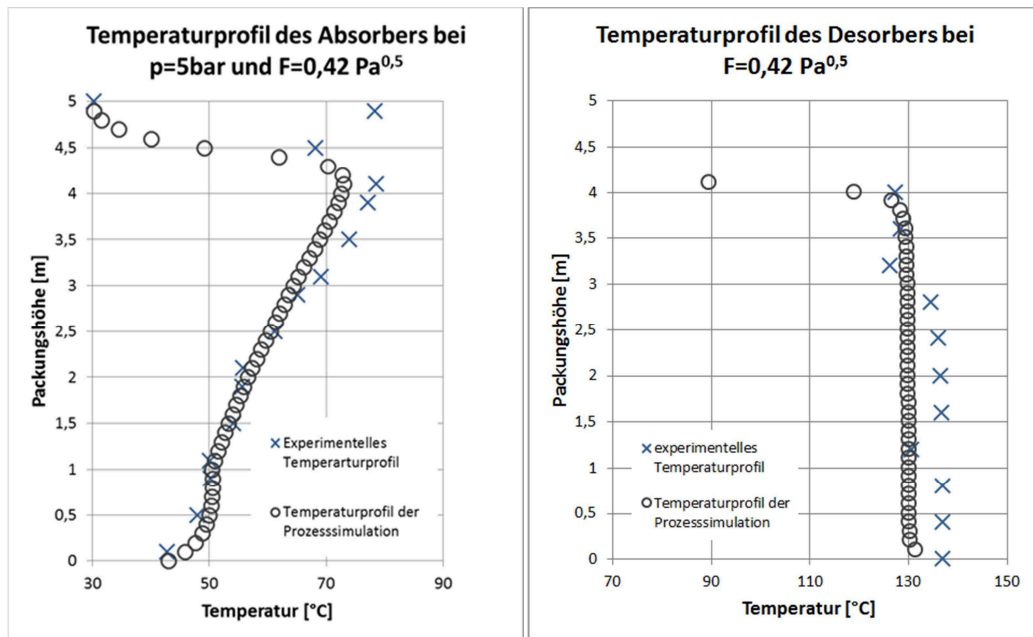


Abbildung A-14: Vergleich des experimentellen Temperaturprofils des Absorbers und des Desorbers mit den Temperaturprofilen der Simulation bei 5 bar und $F=0,42 \text{ Pa}^{0,5}$

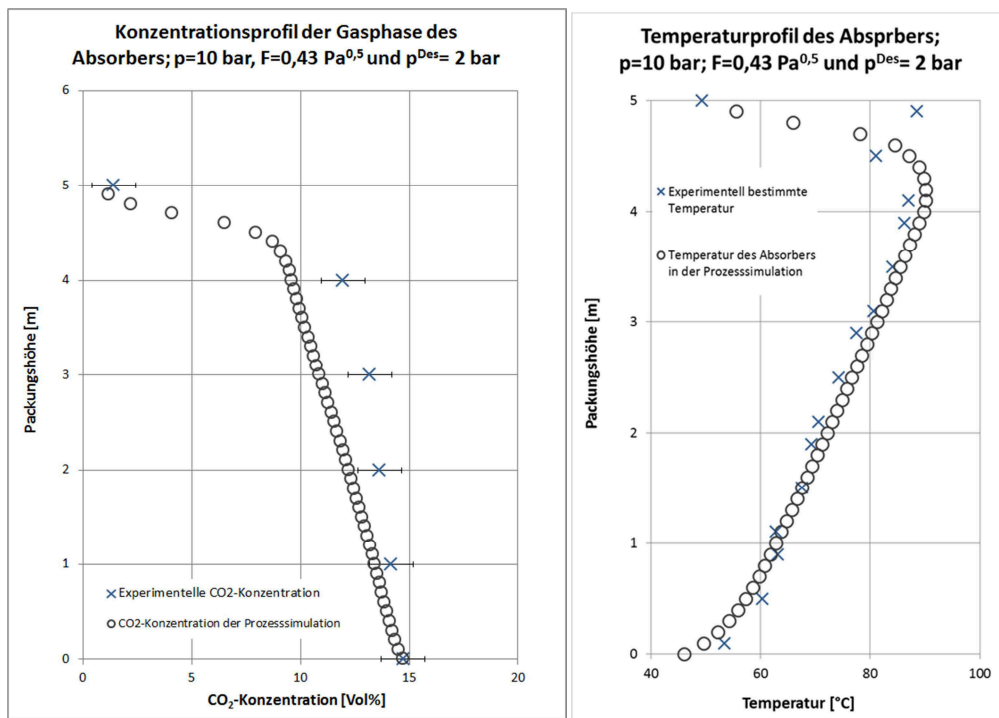


Abbildung A-15: Vergleich der experimentellen CO_2 -Konzentrationen (linke Seite, mit max. Messgerätefehler von 1 Vol%) und der Absorber Temperaturen (rechte Seite) mit den Ergebnissen der Prozesssimulation, bei 10 bar, $F= 0,43 \text{ Pa}^{0,5}$ und 2 bar Desorberdruck

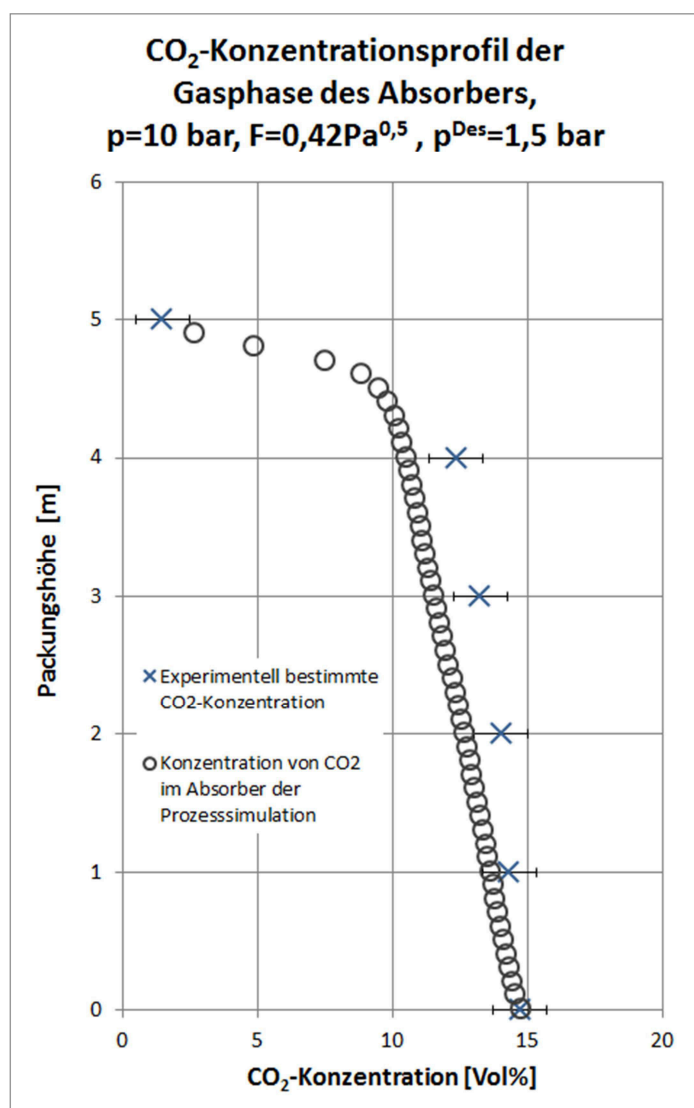


Abbildung A-16: Vergleich des CO₂Konzentrationsprofils des Experimentes, mit einem maximalen Messgerätefehler von 1 Vol% mit denen der Simulationen für 10 bar, F=0,42 Pa^{0,5}, bei einem Desorberdruck von 1,5 bar

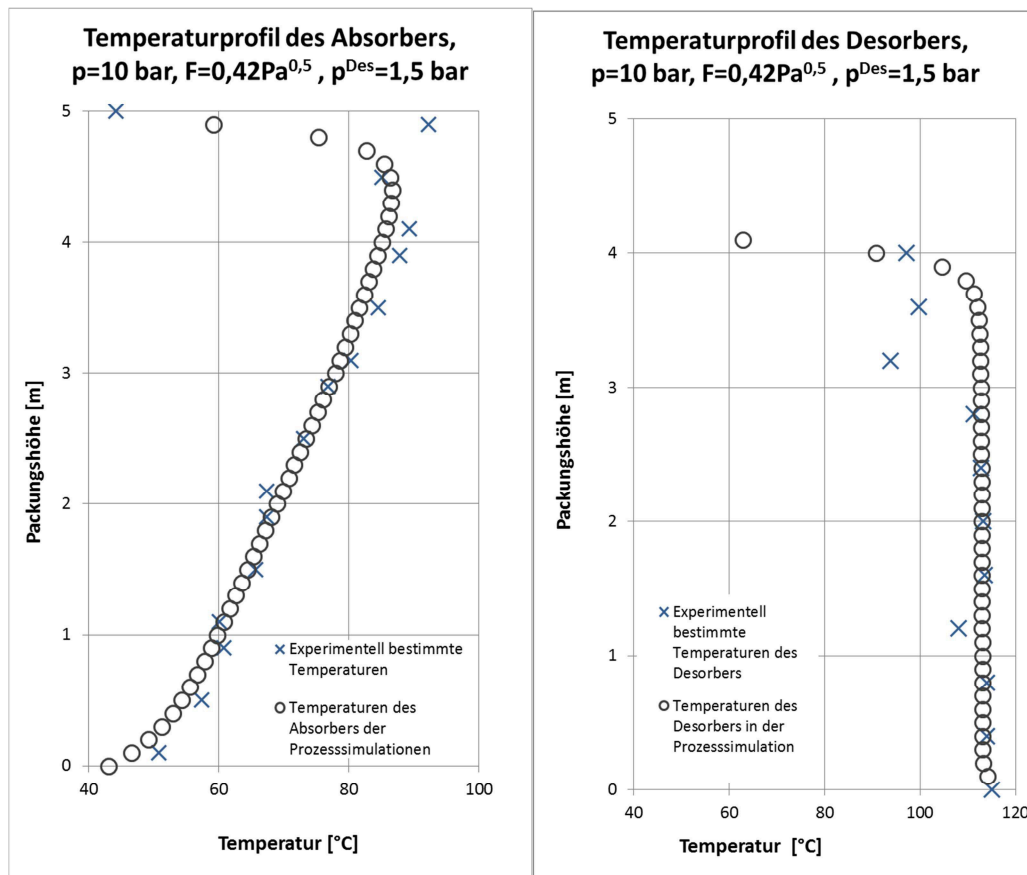


Abbildung A-17: Vergleich und Gegenüberstellung der Temperaturprofile des Absorbers (linke Seite) und des Desorbers (rechte Seite) für 10 bar , $F=0,42 \text{ Pa}^{0,5}$, bei einem Desorberdruck von $1,5 \text{ bar}$

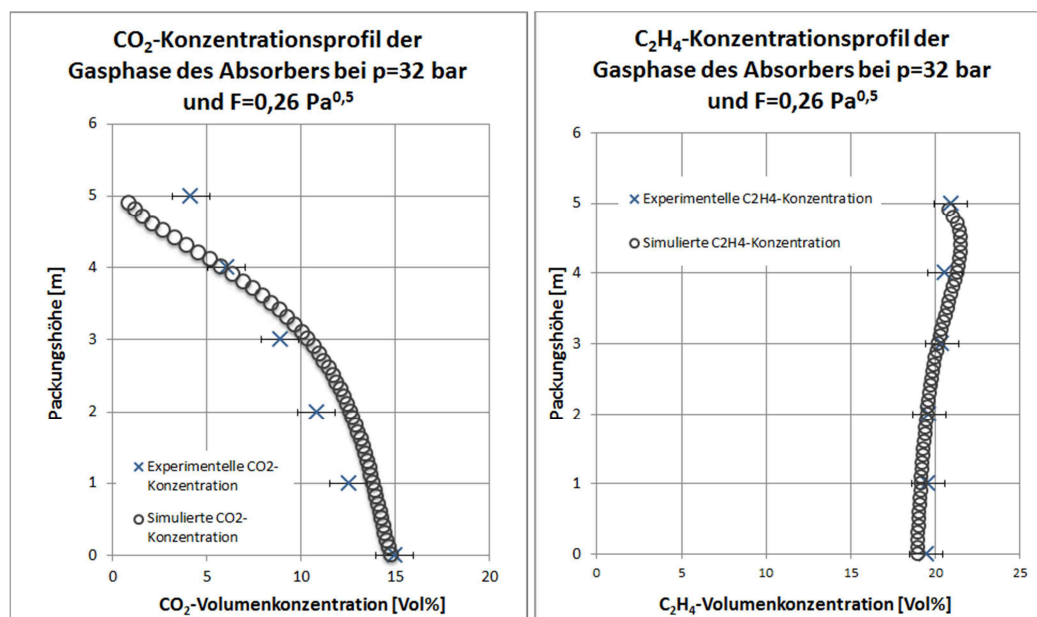


Abbildung A-18: Vergleich und Gegenüberstellung der Konzentrationsprofile des Absorbers mit einem maximalen Messgerätefehler von 1 Vol% für CO₂ (linke Seite) und C₂H₄ (rechte Seite) mit denen der Prozesssimulation für 32 bar, F= 0,26 Pa^{0,5} und 2,5 bar Desorberdruck

7 Literatur

- Alpers A. (1997). Hochdruckpermeation mit selektiven Polymermembranen für die Separation gasförmiger Gemische. **Dissertation**, Universität Hannover.
- Anthony J. L., Anderson J. L., Maginn E. J. and Brennecke J. F. (2005). "*Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids*." The Journal of Physical Chemistry B, **109**(13), S. 6366–6374, DOI: 10.1021/jp046404l.
- Aspen Technology Inc. (2008a). Rate-Based Model of the CO₂ Capture Process by MDEA using Aspen Plus. Aspen Tech's Software Guide.
- Aspen Technology Inc. (2008b). Rate-Based Model of the CO₂ Capture Process by MEA using Aspen Plus. Aspen Tech's Software Guide.
- Asprion N. (2006). "*Nonequilibrium Rate-Based Simulation of Reactive Systems: Simulation Model, Heat Transfer, and Influence of Film Discretization*." Industrial & Engineering Chemistry Research, **45**(6), S. 2054-2069, DOI: 10.1021/ie050608m.
- Austgen D. M., Rochelle G. T., Peng X. and Chen C. C. (1989). "*Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems using the Electrolyte-NRTL equation*." Industrial & Engineering Chemistry Research, **28**, S. 1060-1073.
- Baker R. W. (2002). "*Future Directions of Membrane Gas Separation Technology*." Industrial & Engineering Chemistry Research, **41**(6), S. 1393-1411, DOI: 10.1021/ie0108088.
- Barnicki S. D. and Fair J. R. (1992). "*Separation System Synthesis: A Knowledge-Based Approach: 2. Gas/Vapor Mixtures*." Industrial & Engineering Chemistry Research, **31**, S. 1679 - 1694, DOI: 10.1021/ie00007a014.
- Bearns M., Behr A., Brehm A., Gmehling J., Hofmann H., Onken U. and Renken A. (2006). Technische Chemie. Weinheim, Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-31000-5.
- Behr A., Kleyensteiber A. and Hartge U. (2010). "*Alternative Synthesewege zum Ethylen*." Chemieingenieur Technik, **82**, S. 201 - 213.

- Billet R. and Schultes M. (1995). "*Fluid Dynamics and Mass Transfer in the Total Capacity Range of Packed Columns up to the Flood Point.*" Chemical Engineering and Technology, **18**, S. 371-379.
- Billet R. and Schultes M. (1999). "*Prediction of mass transfer columns with dumped and arranged packings - Updated Summary of the Calculation Method of Billet and Schultes.*" Trans IChemE, **77**, **Part A**, S. 498-504.
- Bird B. R., Stewart W. E. and Lightfoot E. N. (2004). Transport Phenomena. New York, John Wiley & Sons, Inc., ISBN: 978-047011539-8.
- Bittig K. (2012). Parameteranpassung experimenteller Daten und Modellvalidierung mit Aspen Plus. **Studienarbeit**, Technische Universität Berlin.
- Bottoms R. R. (1930). "*U.S. Patent No. 1,783.901.*"
- Brauer H. (1971). Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktion. Arau (Schweiz), Sauerländer AG,
- Bravo J. L., Fair J. R. and Rocha J. A. (1992). "*A Comprehensive Model of the Performance of Columns Containing Structured Packings.*" IChemE Symposium Series **128**, S. A439-453.
- Brehmer M. (2009). Modellerweiterung, Simulation und ökonomische Analyse eines Gaspermeationsverfahrens zur CO₂ Abtrennung aus einem Reaktionsproduktstrom mit Aspen Custom Modeler®. **Diplomarbeit**, Technische Universität Berlin.
- Brinkmann T. (2006). Modellierung und Simulation der Membranverfahren Gaspermeation, Dampfpermeation und Pervaporation. Membranen. K. Ohlrogge and K. Ebert. Weinheim, Wiley-VCH, S. 273-333, ISBN: 978-3-527-30979-5.
- Danckwerts P. V. (1970). Gas-Liquid Reactions. New York, McGraw-Hill, ISBN: 007015287X.
- Deibele L. and Dohrn R. (2006). Miniplant-Technik, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-30739-7.
- Douglas J. M. (1995). "*Synthesis of separation system flowsheets.*" AIChE – Journal, **41**(12), S. 2522-2536, DOI: 10.1002/aic.690411203.

- Drescher A. (2010). Modellierung und experimentelle Validierung eines GKSS Taschenmoduls für die CO₂ Abtrennung mit verschiedenen Membranmaterialien. **Diplomarbeit**, Technische Universität Berlin.
- Dugas R. E. (2006). Pilot Plant Study of Carbon Dioxide Capture by Aqueous Monoethanolamine, University of Texas, Austin
- Fujita H. (1961). "*Diffusion in Polymer-Diluent Systems.*" Advances in Polymer Science, **3**(1), S. 1-47, DOI: 10.1007/BFb0050514.
- Gmehling J. and Kolbe B. (1992). Thermodynamik. Weinheim, Wiley-VCH, ISBN: 978-3137121015.
- Godini H. R., Arellano-Garcia H., Omidkhah M. R. and Wozny G. (2009). "*Analysis of oxidative coupling of methane in membrane reactors.*" Computer Aided Chemical Engineering, **26**, S. 123-128.
- Górak A. (1994). Simulation thermischer trennverfahren fluider Vielkomponentengemische Prozeßsimulation. H. Schuler. Weinheim, VCH, ISBN: 3-527-28635-7.
- Hady Ł., Dylag M. and Wozny G. (2009). "*Investment cost estimation and calculation of chemical plants with classical and modular approaches.*" Chemical and Process Engineering, **30**, S. 319-340.
- Hady Ł. and Wozny G. (2012). "*Multikriterielle Aspekte der Modularisierung bei der Planung verfahrenstechnischer Anlagen.*" Chemie Ingenieur Technik, **84**(5), S. 597-614, DOI: 10.1002/cite.201100175.
- Hikita H., Asai S., Ishikawa H. and Honda M. (1977). "*The Kinetics of Reactions of Carbon Dioxide with Monoethanolamine, Diethanolamine, and Triethanolamine by a Rapid Mixing Method.*" The Chemical Engineering Journal, **13**(1), S. 7-12.
- Hoffmann A., Mackowiak J. W., Gorak A., Haas M., Löning J.-M., Runowski T. and Hallenberger K. (2007). "*Standardization of Mass Transfer Measurements: A Basis for the Description of Absorption Processes.*" Chemical Engineering Research and Design, **85**(A1), S. 40-49.
- Hoffmann J. (2007). Handbuch der Messtechnik, Carl Hanser Verlag, München, Germany, ISBN: 978-3-446-40750-3.
- International Energy Agency (2011). Key World Energy Statistics. 9, rue de la Fédération, 75739 Paris Cedex 15, IEA.

- International Monetary Fund (2011). World Economic Outlook. Washington D.C., USA, International Monetary Fund, ISBN: 978-1-61635-119-9.
- IPCC (2005). IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, ISBN: 978-0-521-68551-1.
- Jašo S., Arellano-Garcia H., Godini H. R. and Wozny G. (2011a). Verfahren zur oxidativen Umwandlung von gasförmigen Alkanen in einem Wirbelschicht-Membran-Reaktor und ein Reaktor zur Durchführung dieses Verfahrens. Patentschrift. TU-Berlin. Germany. **DE 10 2011 080294.0**.
- Jašo S., Arellano-Garcia H. and Wozny G. (2011b). "*Oxidative coupling of methane in a fluidized bed reactor: influence of feeding policy, hydrodynamics and reactor geometry*." Chemical Engineering Journal, **171**(1), S. 255-271.
- Jašo S., Godini H. R., Arellano-Garcia H. and G. W. (2010). "*Analysis of attainable reactor performance for the oxidative methane coupling process*." Chemical Engineering Science, **65**(24), S. 6341-6352.
- Jou F.-Y., Otto F. D. and Mather A. E. (1994). "*Vapor-Liquid Equilibrium of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine and Methyl-diethanolamine*." Industrial & Engineering Chemistry Research, **33**(8), S. 2002-2005, DOI: 10.1021/ie00032a016.
- Keller G. E. and Bhasin M. M. (1982). "*Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane: I. Determination of active catalysts*." Journal of Catalysis, **73**(1), S. 9-19.
- Kenig E. Y. and Górak A. (2005). Reactive Absorption, in Integrated Chemical Processes: Synthesis, Operation, Analysis, and Control, eds. K. Sundmacher, A. Kienle and A. Seidel-Morgenstern, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, doi:10.1002/3527605738.ch9
- Kerber J. (2009). Entwicklung und Implementierung eines Prozessführungskonzeptes für eine Versuchsanlage zur CO₂-Abtrennung. **Diplomarbeit**, Technische Universität Berlin.
- Kessler W. (2007). Multivariate Datenanalyse: für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik, Weinheim WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN: 978-3-527-31262-7.
- Kohl A. L. and Nielsen R. (1997). Gas Purification. Houston Texas USA Gulf Publishing Company, ISBN: 978-0-88415-220-0.

- Kraume M. (2003). Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik: Grundlagen und apparative Umsetzungen Berlin, Heidelberg, New York, Springer Verlag, ISBN: 978-3540401056.
- Kucka L., Mueller I., Kenig E. Y. and Gorak A. (2003). "On the modelling and simulation of sour gas absorption by aqueous amine solutions." Chemical Engineering Science, **58**(16), S. 3571 – 3578, DOI: 10.1016/S0009-2509(03)00255-0.
- Last W. and Stichlmair J. (2000). "Bestimmung der Stoffübergangsparameter mit Hilfe chemischer Absorption." Chemie Ingenieur Technik, **72**(11), S. 1362-1366.
- Lazic Z. R. (2004). Design of Experiments in Chemical Engineering. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN: 3-527-31142-4.
- Lewis W. K. and Whitman W. G. (1924). "Principles of gas absorption." Industrial and Engineering Chemistry, **16**(12), S. 1215-1220.
- Li S.-B. (2001). "Oxidative Coupling of Methane over W-Mn/SiO₂ Catalyst." Chinese Journal of Chemistry, **19**(1), S. 16-21.
- Litzmann O. (2008). Modellierung und Simulation eines Membran-Amin Hybridprozesses zur CO₂ Abtrennung aus dem OCM Reaktionsproduktstrom. **Studienarbeit**, Technische Universität Berlin.
- Lunsford J. H. (1988). "Direct conversion of methane to methanol and higher hydrocarbons." Studies in Surface Science and Catalysis, **36**, S. 359-371.
- Lunsford J. H. (2000). "Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century." Catalysis Today, **63**, S. 165-174.
- Mackowiak J. (2003). Fluidodynamik von Füllkörpern und Packungen - Grundlagen der Kolonnenauslegung, 2. Auflage Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, ISBN: 978-3540004936.
- Mackowiak J. F., Górak A., Kenig E. Y. (2009). "Modelling an combined direct-contact condensation and reactive absorption in packed columns." Chemical Engineering Journal, **146**, S. 362-369.
- Malekzadeh A., Abedini M., Khodadadi A. A., Amini M., Mishra H. K. and Dalai A. K. (2002). "Critical Influence of Mn on low-temperature catalytic activity of Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalyst for oxidative coupling of methane." Catalysis Letters, **84**(1-2), S. 45-51.

- Martini W. and Wozny G. (2011). Hyperbranched Polymers for CO₂ Capture: Data Estimation and Process Simulation. Process Engineering and Chemical Plant Design 2011, Berlin Universitätsverlag TU Berlin, ISBN: 978-3-7983-2361-2.
- Matherne J. L. and Culp G. L. (1992). Direct Conversion of Methane to C₂'s and Liquid fuels: Process Economics. Methane Conversion by Oxidative Processes, Fundamental and Engineering Aspects. E.E.Wolf. New York, Van Nostrand Reinhold, ISBN: 978-0442006174.
- Mäurer T. and Schomäcker R. (2011). Oxidative Coupling of Methane - From catalyst Screening to Process Design 8th European Conference on Chemical Engineering, Berlin.
- Meißner J. (1995). Druckverlustcharakteristik längsangeströmter Gewebe. **Studienarbeit**, RWTH Aachen.
- Melin T. and Rautenbach R. (2007). Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, ISBN: 3-540-00071-2.
- Mersmann A., Kind M. and Stichmaier J. (2005). Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden - 2. Auflage. Heidelberg, Springer-Verlag, ISBN: 978-3-540-23648-1.
- Mleczko L., U. Pannek, V. Niemi, J. Hiltunen (1996). "*Oxidative Coupling of Methane in a Fluidized-Bed Reactor over a Highly Active and Selective Catalyst.*" Industrial & Engineering Chemistry, **35**(1), S. 54-61.
- Narasimhan S. and Jordache C. (2000). Data Reconciliation & Groß Error Detection: An intelligent use of process Data Houston Texas USA, Gulf Publishing Company, ISBN: 0-88415-255-3.
- Notz R., Asprion N., Clausen I. and Hasse H. (2007). "*Selection an pilot plant tests of new absorbents for post-combustion carbon dioxide capture.*" Chemical Engineering Research and Design **85**(A4), S. 510-515, DOI: 10.1205/cherd06085.
- Ohlrogge K. and Ebert K. (2006). Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen. Weinheim, Germany, Wiley-VCH, ISBN: 978-3527309795.
- Pakseresht S., , Kazemeini M. and Akbarnejad M. M. (2002). "*Equilibrium Isotherms for CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ on the 5A molecular sieve by a simple*

- volumetric apparatus.*" Separation and Purification Technology, **28**(1), S. 53-60, DOI: 10.1016/S1383-5866(02)00012-6.
- Perry R. H. and Green D. W. (2007). Perry's Chemical Engineers Handbook 8th Ed. New York, Mcgraw-Hill Professional, ISBN: 978-0071422949.
- Profos P. and Pfeifer T. (1994). Handbuch der industriellen Messtechnik, R. Oldenbourg Verlag, München und Wien, ISBN: 3-486-22592-8.
- Rocha A. J., Bravo J. L. and Fair J. R. (1996). "*Distillation Columns Containing Structured Packings: A Comprehensive Model for Their Performance. 2. Mass-Transfer Model*" Industrial & Engineering Chemistry Research, **35**, S. 1660-1667.
- Salerno D., Arellano-Garcia H. and Wozny G. (2011). "*Techno-Economic Analysis for Ethylene and Oxygenates Products from the Oxidative Coupling of Methane Process.*" Chemical Engineering Transaction, **24**, S. 1507-1512, DOI: 10.3303/CET1124252.
- Samanta A. and Bandyopadhyay S. S. (2010). Absorption of carbon dioxide into piperazin activated aqueous N-Methyldiethanolamine. 9th Distillation & Absorption, Eindhoven, Netherland, ISBN: 978-90-386-2215-6
- Samanta A. and Bandyopadhyay S. S. (2011). "*Absorption of carbon dioxide into piperazin activated aqueous N-methyldiethanolamine.*" Chemical Engineering Journal, **171**(3), S. 734-741, DOI: 10.1016/j.cej.2011.02.008.
- Sattler K. (2001). Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate - 3. Auflage. Weinheim, Wiley-VCH, ISBN: 3-527-30243-3.
- Schach M. O. (2012). Entwicklung und Analyse von Prozessen und Regelungsstrukturen zur wirtschaftlichen Abtrennung von CO₂ aus Kraftwerksrauchgasen. **Dissertation**, TU Bergakademie Freiberg.
- Schlauer J. (2007). Absorption, 1: Fundamentals. Ullmanns Ecyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Wiley-VCH Verlag,
- Seddon D. (2010). Petrochemical Economics - Technology Selection in a Carbon Constrained World, Imperial College Press, ISBN: 978-1-84816-534-2.
- Seider W. D., Seader J. D. and Lewin D. R. (1999). Process Design Principles - Synthesis, analysis and evaluation. New York, John Wiley & Sons, Inc, ISBN: 0-471-24312-4.

- Shen K. P. and Li M. H. (1992). "Solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of monoethanolamine with methyldiethanolamine." *Journal of Chemical & Engineering Data*, **37**(1), S. 96-100, DOI: 10.1021/je00005a025.
- Simon U., Görke O., Berthold A., Arndt S., Schomäcker R. and Schubert H. (2011). "Fluidized bed processing of sodium tungsten manganese catalysts for the oxidative coupling of methane." *Chemical Engineering Journal*, **168**(3), S. 1352-1359.
- Stookey J. D. (2007). *Membranes: gas-Separation Applications*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Wiley-VCH,
- Stünkel S., Bittig K., Godini H. R., Jaso S., Martini W., Arellano-Garcia H. and Wozny G. (2012a). "Process development in a mini plant scale – A multilevel - multiscale PSE approach for developing an improved Oxidative Coupling of Methane process." *Computer Aided Chemical Engineering*, **31**, S. 1692-1696, DOI: 10.1016/B978-0-444-59506-5.50169-3.
- Stünkel S., Drescher A., Wind J., Brinkmann T., Repke J.-U. and Wozny G. (2011a). "Carbon dioxide capture for the oxidative coupling of methane process – A case study in mini-plant scale." *Chemical Engineering Research and Design*, **89**(8), S. 1261-1270.
- Stünkel S., Illmer D., Drescher A., Schomäcker R. and G.Wozny (2012b). "On The Design, Development And Operation Of An Energy Efficient CO₂ Removal For The Oxidative Coupling Of Methane In A Miniplant Scale." *Applied Thermal Engineering*, **Vol. 43**, S. 141-147, DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2011.10.035.
- Stünkel S., Martini W., Arellano-Garcia H. and Wozny G. (2011b). "Entwicklung eines optimalen CO₂ Abtrennungsprozess für die oxidative Kopplung von Methan im Miniplant-Maßstab." *Chemie Ingenieur Technik*, **83**(4), S. 488 - 495, DOI: 10.1002/cite.201000217.
- Stünkel S., Repke J.-U., Schomäcker R. and Wozny G. (2010). "Entwicklung eines energieeffizienten Hybridprozesses für die CO₂-Abtrennung." *Chemie Ingenieur Technik*, **82**(9), S. 1416-1417, DOI: 10.1002/cite.201090077.
- Sulzer (2010). "Rombopak, die geordnete Packung für Rektifikation und Absorption." Sulzer Verkaufsprospekt.
- Svendsen F. H., Hessen T. E. and Mejdell T. (2011). "Carbon dioxide capture by absorption, challenges and possibilities." *Chemical Engineering Journal*, **171**(3), S. 718-724, DOI: 10.1016/j.cej.2011.01.014.

- Takht Ravanchi M., Kaghazchi T. and Kargari A. (2009). "*Application of membrane separation processes in petrochemical industry: A review.*" *Desalination*, **235**(1-3), S. 199-244.
- Taylor R., Kooijman H. A. and Hung J.-S. (1994). "*A second generation nonequilibrium model for computer simulation of multicomponent separation processes.*" *Computers & Chemical Engineering*, **18**(3), S. 205-217.
- Thiele R. (2007). Selective Absorption innerhalb der Kokereigasreinigung. **Dissertaion, VDI - Verlag**, Technische Universität Berlin, ISBN: 978-3-18-387303-6.
- Toast K. (2009). Entwicklung und Auslegung eines Sicherheitskonzeptes für eine OCM Miniplant durch eine PAAG/HAZOP Analyse anhand eines R&I-Fließbildes. **Studienarbeit**, Technische Universität Berlin.
- Torquet M. (2010). Theoretische und experimentelle Untersuchung des Stoffübergangs für das System MDEA-H₂O-CO₂ bei hohem Druck. **Diplomarbeit**, Technische Universität Berlin.
- United Nation Population Fund (2011). State of the World Population 2011 New York, UNFPA, ISBN: 978-0-89714-990-7.
- United Nations Development Programme (2011). Human development report 2011 - Sustainability and Equity: A better future for all. New York, Palgrave Macmillan, USA, ISBN: 9780230363311.
- VDI-Wärmeatlas (2006). Düsseldorf, Springer Verlag, ISBN: 978-3-540-25504-8.
- Verband der Chemischen Industrie VCI e.V. (2010). Chemiewirtschaft in Zahlen 2010, 52. Auflage. Frankfurt am Main, VCI e.V.
- Wang Y. W., Xu S., Otto F. D. and Mather A. E. (1992). "*Solubility of N₂O in Alkanolamines and in mixed solvents.*" *Chemical Engineering Journal*, **48**, S. 31-40, DOI: 10.1016/0300-9467(92)85004-S.
- Wozny G. (2001). "*Grundzüge der Thermodynamik II.*" Skript zur Vorleseung - TU Berlin.
- Wozny G. (2007). "*Thermische Grundoperationen.*" Skript zur Vorlesung - TU Berlin.
- Zavyalova U., Holena M., Schlögel R. and Bearns M. (2011). "*Statistical Analysis of Past Catalytic Data on Oxidative Methane Coupling for New Insights*

- into the Composition of High-Performance Catalysts.*" ChemCatChem, **3**(12), S. 1935-1947, DOI: 10.1002/cctc.201100186.
- Zeck S. and Knapp H. (1985). "*Solubilities of Ethylen, Ethane and Carbon Dioxide in Mixed Solvents Consisting of Methanol, Aceton and Water.*" International Journal of Thermophysics, **6**(5), S. 643-655.
- Zhang F., Ma J.-W., Zhou Z., Wu Y.-T. and Zhang Z.-B. (2012). "*Study on the absorption of carbon dioxide in high concentrated MDEA and ILs solutions.*" Chemical Engineering Journal, **181-182**, S. 222-228, DOI: 10.1016/j.cej.2011.11.066.
- Zhang Y., Chen H., Chen C.-C., Plaza J. M., Dugas R. and Rochelle G. T. (2009). "*Rate-Based Process Modelling Study of CO₂ Capture with Aqueous Monoethanolamine Solution.*" Industrial & Engineering Chemistry Research, **48**, S. 9233-9246.
- Zimmermann H. and Walzi R. (2009). Ethylene. Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag.
- Zobel L. (2010). Inbetriebnahme einer Gaswäsche zur CO₂ Abtrennung - experimentelle Bestimmung fluiddynamischer Parameter. **Bachelorarbeit**, Technische Universität Berlin.