TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN

Bereich Ingenieurwissenschaften Professur für Prozessleittechnik & Arbeitsgruppe Systemverfahrenstechnik

Diplomarbeit

SIMULATIONSBASIERTE AUSLEGUNG EINER MODULAREN CO_2-GASWÄSCHE

Jonathan Mädler

Geboren am: 27. November 1991 in Rodewisch
Matrikelnummer: 3745167
Immatrikulationsjahr: 2011

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur (Dipl.-Ing.)

Betreuer
Dr.-Ing. Andrea Ohle

Betreuender Hochschullehrer
Prof. Dr.-Ing. habil. Leon Urbas

Eingereicht am: 6. März 2017

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN

Bereich Ingenieurwissenschaften Professur für Prozessleittechnik & Arbeitsgruppe Systemverfahrenstechnik

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wird ein Modell zur stationären und dynamischen Simulation einer chemischen Absorptionsgaswäsche zur Abtrennung von CO_2 entwickelt und in Matlab® implementiert. Die Literaturrecherche zeigt, dass für die Teilmodelle der Kolonnen in diesem Kontext eindimensionale Modelle mit kinetischem Massentransport unter Berücksichtigung des Einflusses der chemischen Reaktionen durch einen Enhancement-Faktor besonders geeignet sind. Zusätzlich wird ein rigoroses Modell für die Hydraulik der Kolonnen berücksichtigt. Um auch in zukünftigen Arbeiten flexible Untersuchungen zur Modularisierung chemischer Absorptionsgaswäschen zu ermöglichen, findet ein objektorientierter Programmieransatz auf Basis der Flowsheet-Konzepts Anwendung. Die Validierung der Teilmodelle für Ab- und Desorber erfolgt anhand experimenteller Messdaten aus der Literatur. Die Ergebnisse der Variationsbetrachtungen am Absorberteilmodell stellen eine veränderte Festlegungsmethode der Waschmittelstrommenge bzw. eine alternative Auslegung entsprechender Kolonnen im Kontext der Modularsierung von Gaswäscheprozessen zur Diskussion.

ABSTRACT

In this work a model for stationary and dynamic simulation of a chemical gas scrubber is developed and implemented in Matlab® . In an extensive literature study the rate-based approach under consideration of an enhancement factor was identified as best fitting choice for the column component models. Additionally a rigoros model accounts for hydraulics in the columns. To allow flexible research in this and future work a object-oriented programming approach based on the flowsheeting concept is used. Absorber and desorber part are validated against experimental data from literature. The modularization of absorber part is investigated in a variation review. The results put up discussion about an alternate determination method for solvent flow and different dimensioning schemes of gas scrubbers in this context.

INHALTSVERZEICHNIS

Formelzeichen 5

Indizes 7

Abkürzungen 8

1. Motivation 10

2. Stand der Technik 13
   2.1. Einsatzgebiete von Systemen zur Abscheidung von Kohlenstoffdioxid 13
      2.1.1. Carbon Capture and Storage (CCS) 13
      2.1.2. Aufwertung von Biogas 14
   2.2. Aufbau und Wirkungsweise der Absorptionsgaswäsche mit chemischem Anteil 14
      2.2.1. Prozessschema einer Absorptionsgaswäsche mit chemischem Anteil . 14
      2.2.2. Aufbau und Wirkungsweise einer Packungskolonne 15
      2.2.3. Aufbau und Wirkungsweise von Waschmitteln 18
   2.3. Modellierung von Absorptionsgaswäschen 20
      2.3.1. Einteilung der Modelle für chemische Absorptionskolonnen 20
      2.3.2. Modelle für die chemische Absorptionskolonne in der Literatur 21
      2.3.3. Pilotanlagen und Messdaten 23
   2.4. Modularisierung einer Absorptionsgaswäsche 24
      2.4.1. Modularisierung verfahrenstechnischer Anlagen - Die 50 %-Idee 24
      2.4.2. Modularisierung von Gaswäschern - Analyse der Ergebnisse von Ohle, Obst, Mollekopf und Urbas (2014) 24
   2.5. Ableitung der Zielstellung für diese Arbeit 26

3. Modellierung 27
   3.1. Allgemeine Grundlagen 27
      3.1.1. Bilanzgleichungen und Modellgleichungen 27
      3.1.2. Örtliche Diskretisierungsverfahren 28
      3.1.3. Zeitliche Diskretisierung 30
      3.1.4. Differential-Algebraische Gleichungssysteme 30
   3.2. Stoffdatenmodelle 31
      3.2.1. Stoffdatenanbindung via CAPE-OPEN 31
      3.2.2. Phasengleichgewicht 32
      3.2.3. Stoffdatenmodell der Gasphase 35
      3.2.4. Stoffdatenmodell der Flüssigphase 35

3.3. Absorptions- und Desorptionskolonne . . . 42
3.3.1. Aufstellen und Diskretisieren der Modellgleichungen . . . 42
3.3.2. Hydraulischer Arbeitsbereich . . . 45
3.3.3. Stofftransport . . . 47
3.3.4. Wärmetransport . . . 50
3.3.5. Zusammenfassung der Annahmen . . . 50
3.4. Wärmeübertrager . . . 51
3.4.1. Reboiler und Kondensator . . . 52

4. Implementierung 54
4.1. Randbedingungen . . . 54
4.2. Implementierung und Arbeitsweise der Simulatorbestandteile . . . 55
4.2.1. PropertyPackages . . . 55
4.2.2. Flows . . . 58
4.2.3. Units . . . 59
4.2.4. FlowSheet . . . 63
4.2.5. Simulator . . . 64
4.2.6. Postprocessor . . . 68

5. Ergebnisse 71
5.1. Stationäre und dynamische Validierung . . . 71
5.1.1. Validierung des Absorbers . . . 72
5.1.2. Validierung des Desorbers . . . 75
5.2. Variation des Absorberdurchmessers . . . 79

6. Zusammenfassung und Ausblick 85

A. Anhang 96
A.1. Ergänzende Angaben zum Stoffdatenmodell . . . 96
A.1.1. Ergänzungen zum Stoffdatenmodell der gasförmigen Phase . . . 96
A.1.2. Ergänzungen zum Stoffdatenmodell der flüssigen Phase . . . 97
A.2. Koeffizienten des hydraulischen Modells nach Billet und Schultes . . . 100

FORMELZEICHEN

$\Delta_{vap}h$	$\mathrm{J\,mol^{-1}}$	Verdampfungsenthalpie
$\Delta_{abs}h$	$\mathrm{J\,mol^{-1}}$	Absorptionsenthalpie
Φ	–	konzentrierte generische Bilanzgröße
α	–	binärer Interaktionsenergieparameter im NRTL-Modell
β	$\mathrm{m\,s^{-1}}$	Stoffübergangskoeffizient
η	Pa s	dynamische Viskosität
ε_V	$\mathrm{m^3\,m^{-3}}$	Gasinhalt, gasförmiger Hold-Up
ε_L	$\mathrm{m^3\,m^{-3}}$	Flüssigkeitsinhalt, flüssiger Hold-Up
ε	$\mathrm{m^3\,m^{-3}}$	Lückengrad, Porosität
γ	–	Aktivitätskoeffizient
Γ	–	generischer Diffusionkoeffizient
λ	–	Zustand (aus algebraischer Gleichung)
λ_0	–	Phasendurchsatzverhältnis
ν	$\mathrm{m^2\,s^{-1}}$	kinematische Viskosität
Ψ_{FP}	–	dimensionsloser Stoffstromfaktor
φ	–	Fugazitätskoeffizient
ϕ	–	spezifische bzw. molare generische Bilanzgröße
ρ	$\mathrm{kg\,m^{-3}}$	Dichte
τ	–	binärer Interaktionsenergieparameter im NRTL-Modell
a	$\mathrm{mol\,m^{-3}}$	Aktivität
A_c	$\mathrm{m^2}$	innere Kolonnenquerschnittsfläche
A_ϕ	–	Debye-Hückel-Parameter
A_p	$\mathrm{m^2}$	Oberfläche des Packungsmaterials
a	$\mathrm{m^2\,m^{-3}}$	Packungshöhe
c, c	$\mathrm{mol\,m^{-3}}$	Stoffmengenkonzentration
d_p	m	charakteristischer Partikeldurchmesser
D	–	dielektrische Konstante
D	$\mathrm{m^2\,s^{-1}}$	Diffusionskoeffizient
d	m	Durchmesser
d_h	m	hydraulischer Durchmesser
D_c	m	Kolonneninnendurchmesser
E_A	$\mathrm{J\,mol^{-1}}$	Aktivierungsenergie
f	Pa	Fugazität
F_V	$\mathrm{m^{-0,5}\,s^{-1}\,kg^{0,5}}$	Gasbelastungsfaktor
g	$\mathrm{m\,s^{-2}}$	Erdbeschleunigung

G	–	Parameter des Aktivitätsmodells
g	$\mathrm{J\,mol^{-1}}$	partielle Freie Enthalpie
H	J	Enthalpie
$\dot{H}$	W	Enthalpiestrom
H_c	m	Packungshöhe
HTU	m	Höhe einer Übertragungseinheit
He	Pa	Henry-Konstante
h	$\mathrm{J\,kg^{-1}}$, $\mathrm{J\,mol^{-1}}$	spezifische bzw. molare Wärmekapazität
c_p	$\mathrm{J\,kg^{-1}\,K^{-1}}$, $\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$	spezifisch bzw. molare Wärmekapazität
I	–	Ionenstärke
K	–	chemische Gleichgewichtskonstante
k_0, k_r	–	Reaktionskonstante
L	m	charakteristische Länge
l	–	Parameter der größten Annäherung der Pitzer-Debye-Hückel-Gleichung
K_{tot}	$\mathrm{m\,s^{-1}}$	Ortskoordinate
M	$\mathrm{kg\,mol^{-1}}$	Molare Masse
$\dot{n}$	$\mathrm{mol\,s^{-1}}$	Stoffmengenstrom
NTU	–	Anzahl der Übertragungseinheiten
n	mol	Stoffmenge
p	Pa	Druck
Sh	–	Prandtl-Zahl
$\dot{Q}$	W	Wärmeleistung
Re	–	Reynolds-Zahl
Sc	–	Schmidt-Zahl
Sh	–	Sherwood-Zahl
T	K	Temperatur
t	s	Zeit
u_L	$\mathrm{m^3\,m^{-2}\,s^{-1}}$, $\mathrm{m\,s^{-1}}$	Flüssigkeitsbelastung, Leerrohrgeschwindigkeit des Flüssigkeit
u_V	$\mathrm{m\,s^{-1}}$	Leerrohrgeschwindigkeit des Gases
u	–	Zustand (aus Differentialgleichung)
v_D	$\mathrm{cm^3}$	Diffusionsvolumen
v	$\mathrm{kg\,m^{-3}}$, $\mathrm{mol\,m^{-3}}$	spezifische bzw. molares Volumen, partielles molares Volumen
V_c	$\mathrm{m^3}$	Leervolumen der Packungskolonne
$\dot{V}$	$\mathrm{m^3\,s^{-1}}$	Volumenstrom
V_p	$\mathrm{m^3}$	Volumen des Packungsmaterials
X	$\mathrm{mol\,mol^{-1}}$	Beladung
X	$\mathrm{mol\,mol^{-1}}$	lokale Stoffmengenkonzentration
x	$\mathrm{mol\,mol^{-1}}$	Stoffmengenanteil
y	–	Zustand
z	–	elektrische Ladungszahl
r	m	Ortskoordinate
z	m	Ortskoordinate

INDIZES

0	Standardzustand
Am	Amin
a,*a*′	Anion
app	scheinbarer Wert
α,β	beliebige Phase
c,*c*′	Kation
c	Wert am kritischen Punkt
c	kalte Seite
ex	Exzess
F	Fluid
h	heiße Seite
in	Eingang
∞	unendliche Lösung
k	Ort
L	Flüssigphase
lc	lokal
nc	Anzahl aller Stoffe im System
nk	Gesamtanzahl Stützstellen
out	Ausgang
pdh	Pitzer-Debye-Hückel
s	Menge aller gelösten Stoffe
S	Sättigungsdampfdruck
sf	Menge aller Lösungsmittel
sc	Quellgröße
tr	Übertragungsgröße
true	wahrer Wert
*	unsymmetrische Normierung
V	Gasphase

ABKÜRZUNGEN

aMDEA	aktiviertes Methyldiethanolamin
BDF	Backward Differentiation Formulas
CAPE	Computer-Aided Prozess Engineering
CAPE-OPEN	open standard interfaces in Computer-Aided Process Engineering
CCS	engl.: Carbon Capture and Storage
CO-LaN	CAPE-OPEN Laboratories Network
COCO	CAPE-OPEN to CAPE-OPEN simulation environment
DAE	engl.: Differential algebraic equation
DEA	Diethanolamine
DGA	Diglycolamine
DGLS	Differentialgleichungssystem
eNTRL	electrolyte Non-Random-Two-Liquid
FDM	Finite Differenzen Methode
FEM	Finite Elemente Methode
FVM	Finite Volumen Methode
MDEA	Methyldiethanolamin
MEA	Monoethanolamin
NDF	Numerical Differentiation Formulas
NRTL	Non-Random-Two-Liquid
NTNU	Norwegian University of Science and Technology
ODE	engl.: Ordinary differential equation
pDGL	partielle Differentialgleichung
pDGLS	partielle Differentialgleichungssystem
PZ	Piperazin
SINTEF	Stiftelsen for industriell og teknisk forskning
SRP	Separation Research Program
TEA	Triethanolamine
TEA	COCO's Thermodynamics for Engineering Applications
UML	unified modeling language
VLE	engl.: Vapor-Liquid-Equilibrium
VOCC	Validation of carbon capture

1. MOTIVATION

Der anthropogene Klimawandel ist in weiten Teilen von Wissenschaft und Gesellschaft allgemeiner Konsens. Aus seinen negativen Folgen für Mensch und Umwelt erwächst politischer Handlungsdruck. Auf der 21. Weltklimakonferenz in Paris Ende 2015 einigten sich Vertreter von fast 200 Ländern auf neue Klimaschutzmaßnahmen. Wesentlicher Bestandteil des Plans ist die weitere Reduktion von Treibhausgasemissionen [Bay17]. Bereits das Kyoto-Protokoll als Vorgänger zum Paris-Protokoll formulierte dieses Ziel. Aus diesem Grund befindet sich der Energiemarkt in Deutschland und weltweit seit den 1990er Jahren im Wandel hin zu den Erneuerbaren Energien.

Biomasse ist wichtiger erneuerbarer Primärenergieträger. Sie ist für über 85 % der Wärmeenergiebereitstellung aus erneuerbaren Energiequellen verantwortlich. Der entsprechende Anteil von Biogas beträgt 11,6 %. Gleichzeitig ist Biomasse auch im Bereich der Bereitstellung von elektrischer Energie von Bedeutung. Im Jahr 2015 betrug der Anteil von Biomasse an der deutschen Bruttostromproduktion 7,2 %. Davon entfallen 60,2 % auf Biogas. Abbildung 1.3 bietet einen Überblick über den Analgenbestand und die installierte Leistung von Biogasanlage in Deutschland [Fac17].

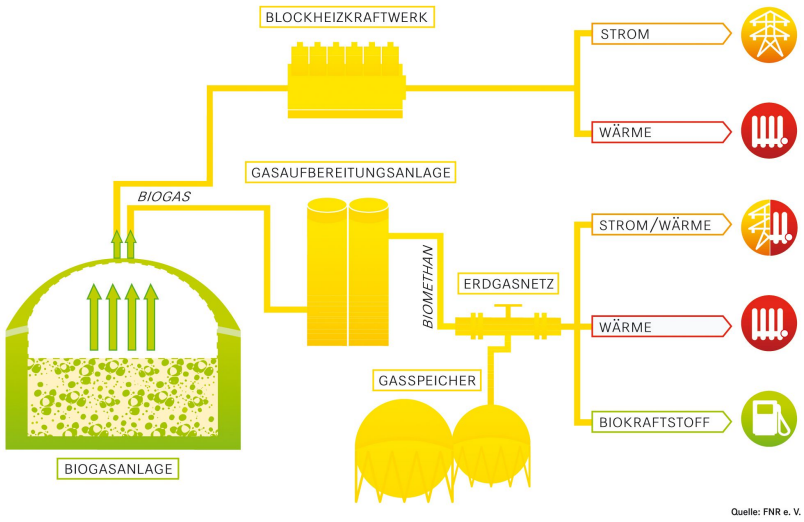

Abbildung 1.1.: Nutzungspfade von Biogas [Fac17]

Abbildung 1.1 stellt mögliche Nutzungspfade von Biogas dar. Es wird in unveredelter Form zum überwiegenden Anteil in kleinen, lokalen Anlagen in Strom und Wärme gewandelt. Aufgrund von Verunreinigungen im Gas und seinem vergleichsweise niedrigen Heizwert ist es für

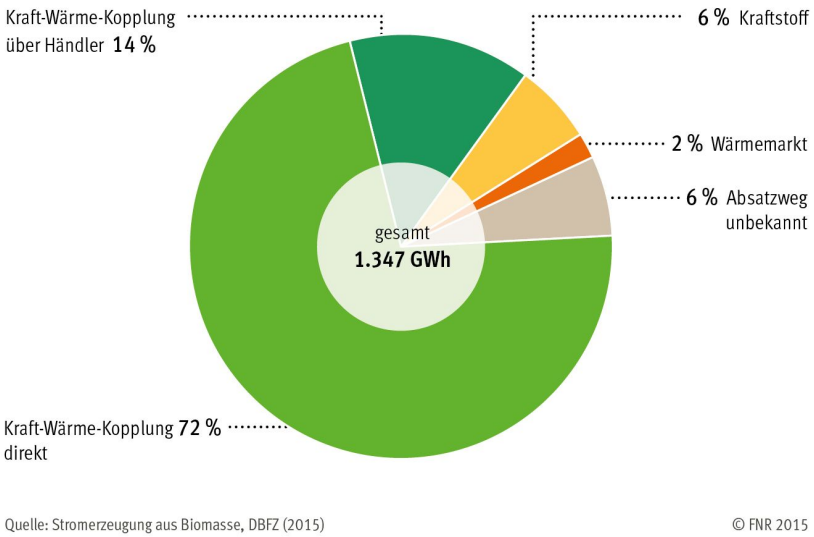

Abbildung 1.2.: Vermarktung von Biomethan im Jahr 2014 [Fac17]

andere Anwendungen nicht brauchbar. Dies ändert sich allerdings durch das Zwischenschalten eines Gasaufbereitungsprozesses, der es auf ein ähnliches Qualitätsniveau wie konventionelles Erdgas hebt. Dies ermöglicht die Einspeisung des Gases in das in Deutschland gut ausgebaute Erdgasnetz, seine Speicherung in den riesigen Gasspeicherkapazitäten sowie nationalen und internationalen Handel. Es kann in größeren Blockheizkraftwerken mit höheren Wirkungsgraden zentral gewandelt werden, zur Wärmebereitstellung in Industrie und Haushalten dienen oder als Biokraftstoff eingesetzt werden. Hinzu kommen Bestrebungen der stofflichen Nutzung von Biomethan in der chemischen Industrie. Abbildung 1.2 bietet einen Überblick über die Vermarktung von Biomethan im Jahr 2014.

Trotz der vielseitigen Vermarktungsmöglichkeiten von Biomethan waren im Jahr 2015 lediglich 180 der deutschen Biogasanlagen mit einer entsprechenden Aufbereitungsanlage ausgestattet [Fac17]. Die Installation der Aufbereitungsanlagen zu Biomethan ist teuer und ihr Betrieb aufwendig [vgl.: Dan+14; bio17]. Daher sind sie nur in großen Biogasanlagen wirtschaftlich. Diese Arbeit ist Teil von Untersuchungen, welche zum Ziel haben, dieses Problem mit Hilfe von Modularisierung und Standardisierung der notwendigen Anlagenkomponenten zu umgehen. Die Vision besteht darin die Investitionskosten durch Serienproduktion zu senken und den Betrieb der komplexen Aufbereitungsanlagen als Dienstleistung für die Besitzer von Biogasanlagen anzubieten. Dazu soll geklärt werden, welche Effekte bei der Standardisierung des Equipments für physikalische bzw. chemische Absorptionsgaswäschen auf der Basis von Aminen zu berücksichtigen sind.

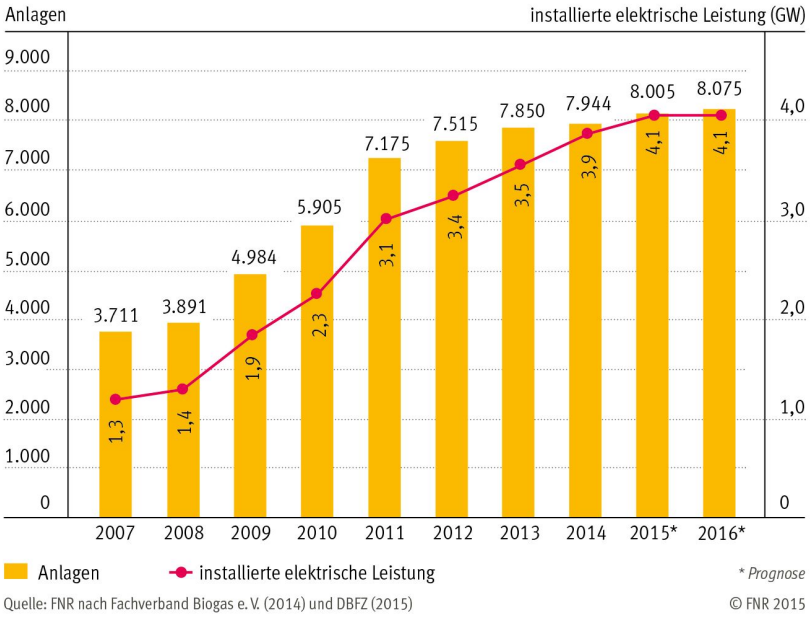

Abbildung 1.3.: Bestandsentwicklung von Biogasanlagen in Deutschland [Fac17]

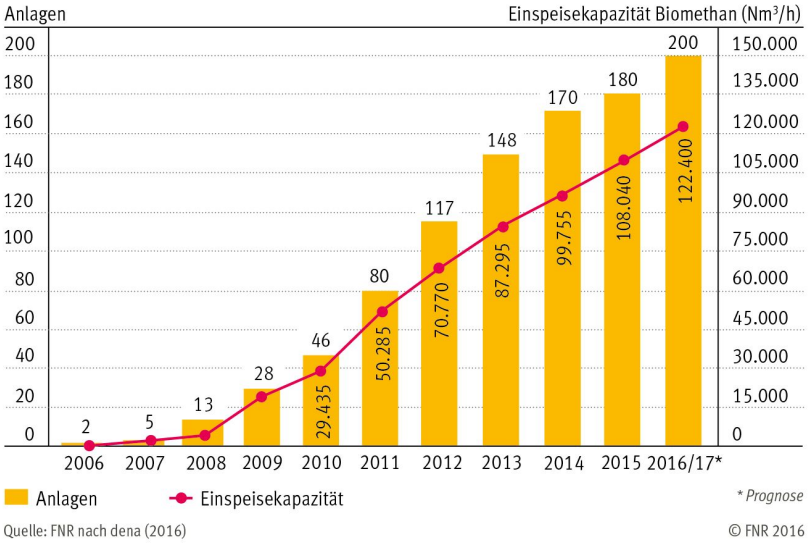

Abbildung 1.4.: Bestandsentwicklung von Anlagen zur Biomethan-Produktion in Deutschland [Fac17]

2. STAND DER TECHNIK

2.1. EINSATZGEBIETE VON SYSTEMEN ZUR ABSCHEIDUNG VON KOHLENSTOFFDIOXID

Die Abscheidung von Kohlenstoffdioxid ist in verschiedensten Industriezweigen wie Gasindustrie, chemische Industrie, Energieerzeugung, Baustoffindustrie und im Biogassektor von Interesse. Je nach Anwendungsgebiet können damit Treibhausgasemissionen gesenkt oder die Produktqualität gesteigert werden. Diese Arbeit ist Teil von Untersuchungen, welche die Bereitstellung der Gaswäsche als schlüsselfertige Dienstleistung für Biogasanlagen zum Ziel hat. Ein Großteil der jüngsten Forschungsergebnisse stammen allerdings aus der Kraftwerkstechnik. Daher beschäftigen sich die folgenden Abschnitte besonders mit diesen beiden Sektoren.

2.1.1. CARBON CAPTURE AND STORAGE (CCS)

Ein zentraler Entwicklungsmarkt für Systeme zur Abscheidung von Kohlenstoffdioxid innerhalb der letzten Jahre liegt im Bereich CCS[1]. Diese Technologie ermöglicht die Nutzung fossiler Energieträger wie Kohle, Öl und Gas unter wesentlich verringerter Emission von CO_2. CCS basiert auf der Abscheidung von CO_2 aus dem Anlagenprozess, dessen Abtransport und permanente Lagerung [Fer16]. Die Abscheidung von CO_2 kann an unterschiedlichen Stellen im Prozessablauf erfolgen. Man unterscheidet zwischen *Oxyfuel-Combustion*-Systemen, *Pre-Combustion-Capture*- und *Post-Combustion-Capture*-Prozessen [Ass16]. Während die Umsetzung der beiden erstgenannten Technologiekonzepte eine Umgestaltung des gesamten Prozesses einer Anlage erfordert, hat die Post-Combustion-Capture-Technologie den Vorteil, dass bestehende Anlagen mit begrenztem Aufwand nachgerüstet[2] werden können. Die Absorptionsgaswäsche mit chemischem Anteil gehört zu dieser Technologiegruppe. Mit CCS ausgestattete fossile Kraftwerke könnten eine wichtige Rolle im zukünftigen Energiemix der Länder spielen, denn sie ermöglichen es Fluktuationen in der Erzeugung durch die Erneuerbaren Energien auszugleichen. Um das Betriebsverhalten zukünftiger Anlagen abschätzen und ihre Effizienz optimieren zu können, wurden einige stationäre und dynamische Simulationsmodelle für Absorptionsgaswäschen entwickelt. Die dynamische Modellierung dient auch der Evaluierung des Lastwechselverhalten derartiger Anlagen [KJH09; Law+09a; MSS13]. Tabelle 2.1 enthält beispielhafte Abgaszusammensetzungen fossiler Kraftwerke. Im Vergleich zu Biogas ist der CO_2-Anteil im Gas relativ niedrig. Als wesentlichen, inerten Anteil enthalten die Abgase Stickstoff.

[1] engl.: Carbon Capture and Storage (CCS)
[2] engl.: retrofitting

Tabelle 2.1.: Typische Abgaszusammensetzung fossiler Kraftwerke [nach Xu+03]

Parameter	Einheit	Gaskraftwerk	Kohlekraftwerk
CO_2	*vol*-%	7,4 – 7,8	12,5 – 12,8
N_2	*vol*-%	73 – 74	76 – 77
O_2	*vol*-%	4,5	4,4
H_2O	*vol*-%	14,6	6,2
CO	*ppm*	200 – 300	50
NO_x	*ppm*	60 – 70	420
SO_2	*ppm*	–	420

Tabelle 2.2.: Gegenüberstellung typischer, trockener Gaszusammensetzungen von Biogas, H-Gas und L-Gas [nach PJW06]

Parameter	Einheit	Biogas	Nordsee (H-Gas)	Niederländisch (L-Gas)
H_u	MJ/Nm^3	23	40	31,6
CH_4	*vol*-%	53 – 70	87	81
C_xH_y	*vol*-%	0	12	3,5
CO_2	*vol*-%	30 – 47	1,2	1
N_2	*vol*-%	0,2	0,3	14
H_2S	*ppm*	0 – 10000	1 – 2	–
NH_3	*ppm*	< 100	0	–
Cl^-	*ppm*	0 – 5	0	–

2.1.2. AUFWERTUNG VON BIOGAS

Die Aufwertung von Biogas[3] bildet ein weiteres Anwendungsfeld für Systeme zur Abscheidung von Kohlenstoffdioxid. Sie ermöglicht den Einsatz von Biogas als Substitut zu herkömmlichem Erdgas. Tabelle 2.2 stellt die Zusammensetzung von Biogas den typischen Erdgasklassen L-Gas und H-Gas gegenüber. Sie gibt damit Aufschluss darüber, welche Parameter des Biogases für eine Nutzung als Substitut beeinflusst werden müssen. Vor der Aufwertung des Biogases erfolgt seine Reinigung. Um Korrosion in der nachgeschalteten Anlage zu verhindern ist in der Regel eine Gasentschwefelung notwendig, denn Schwefelwasserstoff (H_2S) und Wasser bilden in Kombination Schwefelsäure [Pet13]. Die Aufwertung des Biogases erfolgt dann durch Abscheidung eines Großteils des Kohlenstoffdioxid, denn dieser ist verantwortlich für den vergleichsweise niedrigen Heizwert des Biogases. Das Ergebnis dieses Verfahrensschrittes ist ein hauptsächlich aus Methan bestehendes Gasgemisch. Man spricht daher von sogenanntem Biomethan [BB13].

2.2. AUFBAU UND WIRKUNGSWEISE DER ABSORPTIONSGASWÄSCHE MIT CHEMISCHEM ANTEIL

2.2.1. PROZESSSCHEMA EINER ABSORPTIONSGASWÄSCHE MIT CHEMISCHEM ANTEIL

Die Absorptionsgaswäsche mit chemischem Anteil erfolgt in zwei wesentlichen Teilschritten. Abbildung 2.1 zeigt ein entsprechendes Prozessschema. Auf der linken Seite wird Rohgas zugeführt. Dabei kann es sich um das Biogas einer Biogasanlage oder die Abgase eines fos-

[3] engl.: Biogas Upgrading

silen Kraftwerksblocks handeln. Das kohlenstoffdioxidreiche Gas strömt von unten nach oben durch die Absorptionskolonne. Am oberen Ende tritt kohlenstoffdioxidarmes Waschmittel in die Kolonne ein und strömt nach unten. Ein geeignetes Packungsmaterial sorgt für eine große Phasengrenzfläche zwischen Gas- und Flüssigphase. Dies ermöglicht einen intensiven Stoffaustausch zwischen den beiden Phasen. In Abschnitt 2.2.2 erfolgt eine nähere Betrachtung des inneren Aufbaus der Kolonne. Bei einem nur leichtem Überdruck von etwa 50-150 mbar löst sich der CO_2-Anteil des Rohgases zum großen Teil im Waschmittel [BB13]. Zusätzlich geht er je nach Waschmittel unterschiedliche Reaktionen ein. Dies beschleunigt den Absorptionsprozess erheblich, da das Konzentrationsgefälle von CO_2 an der Grenzschicht die Triebkraft für den Stoffübergang des Gases in die Flüssigkeit bildet. Diese wird durch den Verbrauch von CO_2 in chemischen Reaktionen zusätzlich gesteigert. Das Gas strömt am oberen Ende als gereinigtes bzw. aufgewertetes Gas aus dem Absorber. Das beladene Waschmittel verlässt die Kolonne am unteren Ende und wird mit Hilfe einer Pumpe zu einem Wärmeübertrager gefördert. Da eine hohe Temperatur für die Regeneration des Waschmittels im Desorber nötig ist, wird die Temperatur des beladenen Waschmittels im Wärmeübertrager mit Hilfe der Energie des heißen, unbeladenen Waschmittelstroms gesteigert. Ein nachgeschalteter Heizer hebt die Temperatur anschließend auf die Desorbereintrittstemperatur. Die Betriebstemperatur des Desorbers liegt je nach Waschmittel und Betriebspunkt im Bereich von 105-160 °C [BB13]. Der innere Aufbau des Desorbers unterscheidet sich nur unwesentlich von dem des Absorbers. Auch hier wird durch eine große Phasengrenzfläche der Stoffübergang zwischen Gas- und Flüssigphase begünstigt. Die hohe Temperatur sorgt allerdings für eine Verschiebung des Phasengleichgewichts[4], sodass das CO_2 wieder in die Gasphase übergeht. Neben einer hohen Temperatur wird dieser Prozess durch einen niedrigen Partialdruck von CO_2 in der Gasphase begünstigt, weshalb in der Regel mit Hilfe des Sumpfheizers am unteren Ende der Kolonne Strippdampf aus Waschmittel erzeugt wird. Dieser Dampf strömt in der Kolonne nach oben, vermischt sich mit dem desorbierten CO_2 und senkt so dessen Partialdruck. Der Kopfkühler kondensiert gasförmiges Waschmittel und führt es dem Desorber wieder zu. Das desorbierte Gas verlässt das System. Mit Hilfe einer Pumpe wird das unbeladene Waschmittel zum bereits angesprochenen Wärmeübertrager geführt und gibt Wärme an das kühlere, beladene Waschmittel ab. Da die Absorption durch niedrige Temperaturen begünstigt wird, senkt ein Kühler die Temperatur des unbeladenen Waschmittels vor dem Eintritt in den Absorber zusätzlich. Der Waschmittelkreislauf ist damit geschlossen. Es sei darauf hingewiesen, dass sehr geringe Anteile des Waschmittels mit dem Reingas und desorbierten Gas das System verlassen. Diese Verluste sind durch Nachführung von Waschmittel auszugleichen.

2.2.2. AUFBAU UND WIRKUNGSWEISE EINER PACKUNGSKOLONNE

Im Folgenden wird näher auf das Verhalten von Packungskolonnen beim Zusammenspiel von flüssiger und gasförmiger Phase eingegangen, dass für die Beschreibung von Absorptions und Desorptionsvorgängen von Bedeutung ist. Die Packungskolonnen enthalten strukturierte Packungen bzw. regellos verteilte oder geordnete Schüttungen. Das Füllmaterial besteht aus Kunststoff, Metall oder Keramik. Aufgabe des Packungsmaterials ist eine möglichst gleichmäßige Verteilung der beiden entgegengesetzt strömenden Phasen und eine große Austauschfläche zwischen Flüssigkeit und Gas zu erzeugen. Ein wichtiger geometrischer Parameter ist daher neben dem Kolonneninnendurchmesser D_C und der Packungshöhe H_C die Kenngröße für die volumenspezifische Füllkörperoberfläche a.

$$a = \frac{A_P}{V_C} \tag{2.1}$$

[4] engl.: Vapor-Liquid-Equilibrium (VLE)

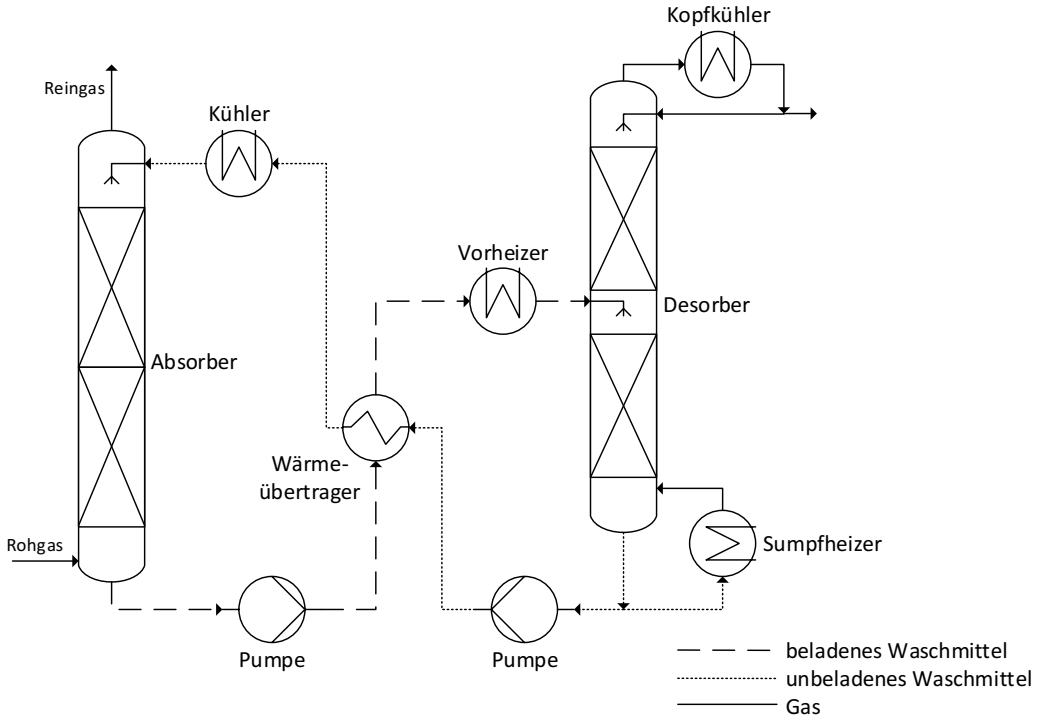

Abbildung 2.1.: Vereinfachtes Schema einer Absorptionsgaswäsche [nach Ohl+14]

Sie wird aus dem Quotient der Oberfläche des Packungsmaterial A_P und dem Leervolumens der Packungskolonne V_C gebildet [Kra13].

$$V_C = \frac{\pi}{4} D_C^2 H_C \tag{2.2}$$

Eine weitere wichtige geometrische Kenngröße ist der Lückengrad ε.

$$\varepsilon = \frac{V_C - V_P}{V_C} \tag{2.3}$$

Darin steht V_P für das Volumen des Packungsmaterials. Der Lückengrad setzt das Leervolumen der Packung ins Verhältnis zum Leervolumen der Kolonne. Dieser Parameter beeinflusst das hydraulische Verhalten der Kolonne und liegt in der Regel bei $> 90\,\%$. Weitere, häufig genutzte Parameter sind der charakteristische Partikeldurchmesser d_P

$$d_P = 6\frac{V_P}{A_P} \tag{2.4}$$

und der hydraulische Durchmesser

$$d_h = 4\frac{\varepsilon}{a} \tag{2.5}$$

Das Betriebsverhalten von Gas-Flüssigkeits-Systemen in Packungskolonnen ist durch das Zusammenspiel der beiden Phasen geprägt. Man spricht von hydraulischem Verhalten. Zentrale Parameter sind die Leerrohrgeschwindigkeit des Gases

$$u_V = \frac{\dot{V}_V}{A_C} \tag{2.6}$$

und die auf den freien Kolonnenquerschnitt A_C bezogene Flüssigkeitsbelastung [Mac03]

$$u_L = \frac{\dot{V}_L}{A_C} \tag{2.7}$$

Sie kann auch als Leerrohrgeschwindigkeit der Flüssigkeit interpretiert werden. Des Weiteren ist für die Beschreibung den Flüssigkeitsinhalt[5] der Kolonne

$$\varepsilon_L = \frac{V_L}{V_C} \tag{2.8}$$

von Interesse. Es wurden eine ganze Reihe von Modellen entwickelt um diese Größe zu beschreiben [Mac03; BS99]. Zusätzlich lässt sich auch der weniger bedeutsame Gasinhalt definieren.

$$\varepsilon_V = 1 - \varepsilon - \varepsilon_L \tag{2.9}$$

Weitere bedeutende Parameter sind der Gasbelastungsfaktor

$$F_V = u_V \sqrt{\rho_V} \tag{2.10}$$

und der dimensionlose Stoffstromparameter

$$\Psi_{FP} = \frac{\dot{m}_L}{\dot{m}_V} \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}} \tag{2.11}$$

Ersterer wird häufig für die Beschreibung des hydraulischen Verhaltens genutzt. Nähere Informationen finden sich bei Billet [Bil95, S. 3]. Abbildung 2.2 vermittelt einen übersichtlichen Eindruck vom hydraulischen Verhalten solcher Packungskolonnen. Es teilt sich in zwei Betriebsbereiche ein, die durch zwei charakteristische Betriebspunkte begrenzt werden. Der erste ist der sogenannte Staupunkt. Er liegt typischerweise bei ca. 65-70 % der Gasbelastung am Flutungspunkt $F_{V,Fl}$ [Mac03]. Mehrere solcher Punkte für verschiedene Flüssigkeitsbelastungen u_L bilden näherungsweise die Gerade $\overline{\mathrm{AA}}$. Links bzw. unterhalb dieser Geraden strömen Gas- und Flüssigphase weitgehend voneinander unbeeinflusst. Die Flüssigphase beeinflusst den Druckverlust der Gasströmung lediglich in so fern, dass sie den Gasinhalt in der Kolonne reduziert, der für den längenspezifischen Druckverlust $p\,H^{-1}$ maßgeblich ist. In diesem Bereich kann der Druckverlust analog dem Darcy-Gesetz ermittelt werden. Die Gerade $\overline{\mathrm{CC}}$ wird durch verschiedene Flutpunkte gebildet. Zwischen $\overline{\mathrm{AA}}$ und $\overline{\mathrm{CC}}$ liegt der sogenannte Staubereich. Hier behindert das Gas die Strömung der Flüssigkeit. Der Flüssigkeitsinhalt steigt an bis sich die Kräfte durch Wechselwirkung von Gas und Flüssigkeit und die Graviationskraft auf die Flüssigkeit ausgleichen. Diese wechselwirkenden Kräfte sind auch für einen erhöhten Anstieg des Druckverlusts mit der Gasgeschwindigkeit u_V verantwortlich. Der optimale Betriebspunkte B liegt typischerweise im Bereich 70-80 % der Gasbelastung am Flutungspunkt $F_{V,Fl}$ und damit im Staubereich. Hier ist laut Abbildung 2.2 die theoretische Trennwirkung je Höheneinheit maximal [Mac03].

Es kann bei unterschiedlichen Verhältnissen der Leerrohrgeschwindigkeit des Gases und der Flüssigkeitsbelastung zur Flutung kommen. Mackowiak beschreibt dies mit dem Phasendurchsatzverhältnis am Flutpunkt

$$\lambda_0 = \left(\frac{u_L}{u_V} \right)_{Fl} \tag{2.12}$$

Ist der Wert groß, kommt es zur Flutung der Kolonne durch Füllen mit Flüssigkeit, welche mit einer Phaseninversion einhergeht. D. h. das Gas steigt in Form von Blasen in der geschlossenen Flüssigkeitsphase auf. Für niedrige Phasenverhältnisse λ_0 kommt es dagegen zur Flutung durch Mitreißen und Austragen von Flüssigkeitstropfen aus der Kolonne. Hierbei bleibt die strömende Gasphase geschlossen [Mac03].

[5] engl.: hold-up

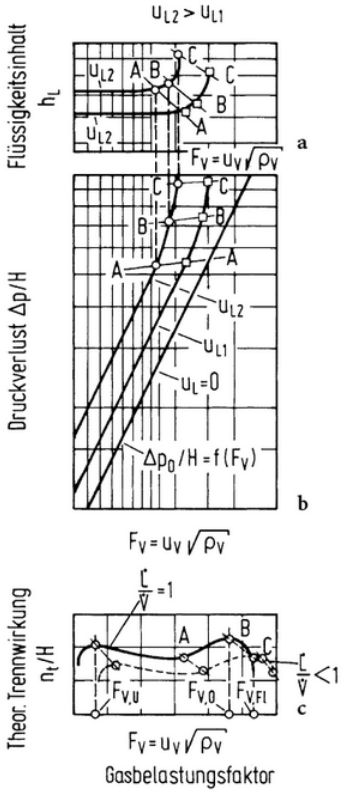

Abbildung 2.2.: Qualitative Darstellung der hydraulischen Zustände in Füllkörperkolonnen [Mac03]

2.2.3. AUFBAU UND WIRKUNGSWEISE VON WASCHMITTELN

EINORDNUNG DER WASCHMITTEL

Für Absorptionsgaswäschen mit chemischem Anteil werden Amine eingesetzt. Einige der wichtigsten Vertreter sind Monoethanolamin (MEA), Diethanolamine (DEA), Methyldiethanolamin (MDEA) und Piperazin (PZ). Entscheidend für die Bindung von CO_2 oder auch H_2S sind die Aminogruppen der Moleküle. Nach der Anzahl der an das Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatome ist zwischen primären, sekundären und tertiären Aminen zu unterscheiden. Das Buch von Kohl und Nielsen gibt hier eine gute Einführung [KN97, S. 40ff].

Die Gleichungen 2.13 bis 2.16 zeigen wesentliche Anteile des Reaktionssystems primärer Amine wie MEA mit CO_2. Zunächst beeinflusst die Dissoziation von Wasser das Reaktionssystem.

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \tag{2.13}$$

Die Dissoziation von CO_2 in Wasser geschieht in Abwesenheit von zusätzlichen Lösungsmitteln wie Aminen. Sie läuft allerdings sehr langsam ab.

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \tag{2.14}$$

Die Dissoziationsreaktion von protonertem Amin nach Gleichung 2.15 ist wichtiger Bestandteil der Wirkungsweise von Aminen in Waschmittellösungen. Durch sie werden Wasserstoffionen aus der Lösung gebunden, was dem Waschmittel erlaubt über die Reaktionen in den Gleichungen 2.14 und 2.16 schneller mehr CO_2 aufzunehmen. In der folgenden Darstellung steht R für das Restmolekül bzw. -ion.

$$RNH_2 + H^+ \rightleftharpoons RNH_3^+ \tag{2.15}$$

Die Bildung von Carbamationen $RNHCOO^-$ in Gleichung 2.16 spielt für die Wirkungsweise von primären und sekundären Aminen eine zentrale Rolle. Sie ermöglicht die Bindung von CO_2 über einen wesentlich schnelleren Reaktionsweg als über die Hydrolyse.

$$RNH_2 + CO_2 \rightleftharpoons RNHCOO^- + H^+ \tag{2.16}$$

Die Carbamationen sind sehr stabil und verbinden sich nur schwer durch Hydrolyse zu Bicarbamationen. Tertiäre Amine sind nicht in der Lage Carbamationen zu bilden. Aus diesem Grund liegt ihre Absorptionsgeschwindigkeit für CO_2 wesentlich niedriger. Die Bindung des Gases erfolgt bei tertiären Aminen lediglich über die Reaktion nach Gleichung 2.14 und die Bindung von Protonen durch die Reaktion 2.15. Dabei wird je Molekül CO_2 ein Molekül des tertiären Amines verbraucht. Aus der Summenreaktionsformel aus Gleichung 2.15 und 2.16 für primäre und sekundäre Amine ist leicht erkennbar, dass diese zwei Moleküle Amin je Molekül CO_2 benötigen. Daher besitzen tertiäre Amine in der Regel höhere maximal Beladungen.

MEA

MEA ist ein primäres Amin mit einer ausgezeichneten Absorptionskinetik. Daher wird es es hauptsächlich zur Reinigung von Gasen mit niedrigem CO_2- bzw. H_2S-Anteil eingesetzt. Es besitzt eine hohe Beladungskapazität [KN97, S. 49f]. Das Amin besitzt eine hohe Absorptionsenthalpie [Roc16], die einen hohen Energiebedarf beim Strippen verursacht. Des Weiteren sorgt sein hoher Dampfdruck für vergleichsweise große Verluste durch Verdunstung.[KN97, S. 49f] Es wird im Bereich CCS als sogenanntes Benchmarking-Amin benutzt. Daher existiert eine große Zahl an Veröffentlichungen zu Prozessen und deren Simulation mit MEA [vgl.: Roc16].

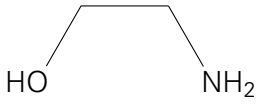

Abbildung 2.3.: Strukturformel von Monoethanolamin (MEA) [Pri+13]

METHYLDIETHANOLAMIN

MDEA ist ein tertiäres Amin und bildet daher keine Carbamationen. Aus diesem Grund eignet es sich H_2S selektiv aus Gasen zu binden. Es besitzt einen niedrigen Dampfdruck, der Lösungen mit bis 60 wt-% erlaubt. Aufgrund der vergleichsweise niedrigen Absorptionsenthalpie ist der Energiebedarf für die Strippung niedrig. Dabei besitzt das Amin eine hohe Kapazität. Das Amin ist sehr widerstandsfähig gegen thermische und chemische Degradation [KN97, S. 53f].

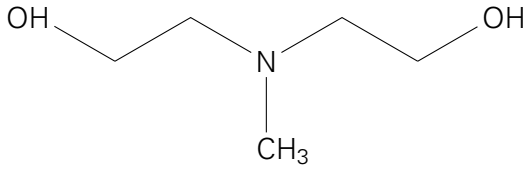

Abbildung 2.4.: Strukturformel von Methyldiethanolamin (MDEA) [Pri+13]

PIPERAZINE

PZ ist ein Amin der zweiten Generation. Bei einer Konzentration von 30 wt-% in Wasser liegt seine Absorptionsrate beim 2,6-fachen von MEA. Es besitzt eine niedrige Absorptionsenthalpie und ist thermisch stabil. Daher ist es eine exzellente Alternative zu MEA [Roc16].

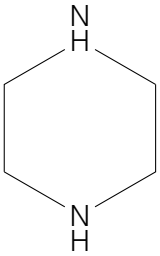

Abbildung 2.5.: Strukturformel von Piperazin (PZ) [Pri+13]

AKTIVIERTES METHYLDIETHANOLAMIN

Aktiviertes Methyldiethanolamin (aMDEA) ist eine Mischung aus Wasser, dem tertiären Amin MDEA und einem weiteren primären bzw. sekundären Amin wie PZ. Eine typische Mischung besteht beispielweise aus 7 M MDEA und 2 M PZ. Durch das Mischen der Amine können Vorteile beider Arten kombiniert werden. So besitzt aMDEA die hohen Absorptionskapazität von MDEA und gleichzeitig eine sehr gute Kinetik bei der Absorption von CO_2 [Roc16; KN97]. Allerdings beschleunigt PZ die Degradation von MDEA [Roc16].

2.3. MODELLIERUNG VON ABSORPTIONSGASWÄSCHEN

2.3.1. EINTEILUNG DER MODELLE FÜR CHEMISCHE ABSORPTIONSKOLONNEN

In der Literatur sind bereits einige stationäre und dynamische Modelle chemischer Absorptionskolonnen verfügbar. Ihre Einteilung kann entsprechend der Beschreibung des Stofftransportes zwischen flüssiger und gasförmiger Phase sowie des chemischen Reaktionssystems erfolgen. Ein gutes Verständnis für die verschiedenen Möglichkeiten vermittelt die Übersicht in Abbildung 2.6.

Das einfachste Modell (1) beruht auf Gleichgewichtsansätzen für den Stofftransport und das chemische Reaktionssystem [KSG01]. Eine Abweichung vom Stoffgleichgewicht je Stufe kann mit Hilfe eines Stufenwirkungsgrades (oder Stufenaustauschgrad) berücksichtigt werden [Sat01, S. 6]. Modelle nach (2) nutzen einen Gleichgewichtsansatz für den Massentransport aber kinetische Ansätze für die Beschreibung des Reaktionssystems.

Die Modelle entsprechend (3) bis (5) beschreiben den Stofftransport mit Hilfe eines kinetischen Ansatzes[6]. In der Regel liegt hier die Modellvorstellung der Zweifilmtheorie zugrunde, welche in Abschnitt 3.3.3 näher erläutert wird. Der Widerstand gegen den Stofftransport von einer Phase in eine andere lässt sich demnach in einem Stoffdurchgangskoeffizienten zusammenfassen [BS10]. Alternativ können die Filmzonen allerdings auch gesondert örtlich aufgelöst und mit einem Diffusionsansatz wie beispielweise der Maxwell-Stefan-Diffusion beschrieben werden [Zha+09; KSG99] .

Das Modell (3) nutzt einen kinetischen Ansatz für den Stoffdurchgang und einen Gleichgewichtsansatz für die chemischen Reaktionen. Modell (4) verwendet einen Stoffdurchgangskoeffizienten und bildet das Reaktionssystem in der Kernströmung durch kinetische Ansätze ab. Die Reaktionen beeinflussen die Kinetik des Stoffdurchgangs, was mit Hilfe eines sogenannten Enhancement-Faktors berücksichtigt wird. Nähere Informationen zu dessen Bedeutung und Bildung finden sich in Abschnitt 3.3.3. Modell (5) steht für die Ansätze höchsten Detailgrades. Auch in diesem Fall wird der Stofftransport mit Hilfe eines kinetischen Ansatzes beschrieben. Es kann allerdings kein Stoffdurchgangskoeffizient genutzt werden, da eine gesonderte Auflösung der Filmzone erfolgt. Die kinetischen Reaktionsansätze bestimmen das Verhalten des Reaktionssystems im Kern- und der Filmbereich. Der Einfluss der Reaktionen auf den Stofftransport ist somit inhärent berücksichtigt. Den Stofftransport beschreibt in der

[6] engl.: rate-based approach

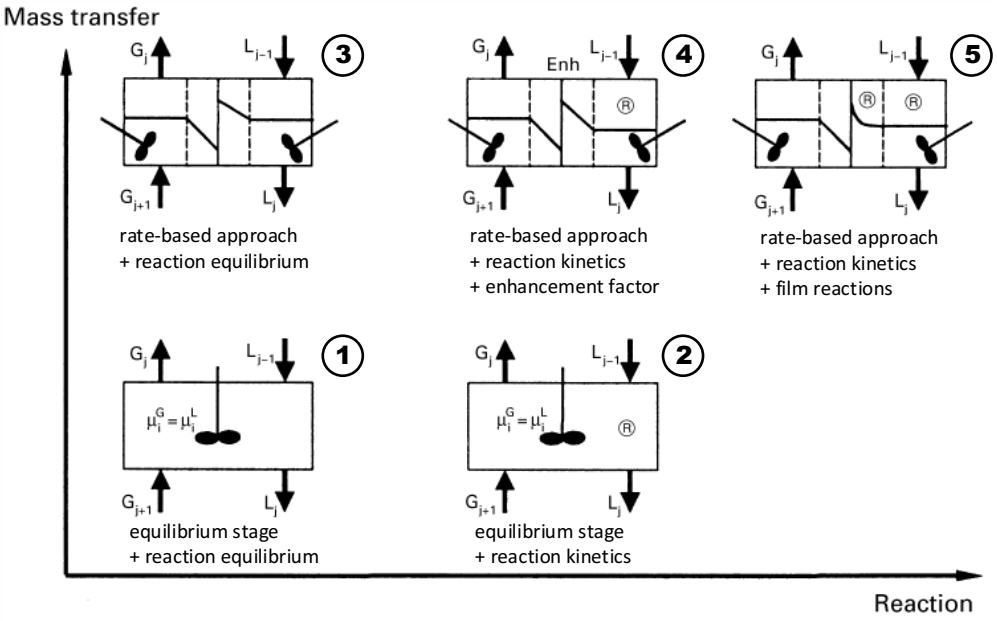

Abbildung 2.6.: Übersicht über Komplexität verschiedener Modellierungsansätze [nach KSG01]

Regel die Maxwell-Stefan-Diffusion [Zha+09]. Die Gleichung kann durch einen Term für den Einfluss der Elektrolyte auf den Stofftransport ergänzt werden [KSG99].

Neben dem Stofftransport und der Reaktionskinetik spielt auch die Hydraulik eine wichtige Rolle für den Modellansatz. Nicht-ideales Strömungsverhalten liegt vor, wenn Rückvermischung der Phasen beim durchströmen der Kolonne auftritt [NKG03]. In der Regel ist die Modellvorstellung einer Kolbenströmung allerdings ausreichend, weshalb auch die meisten Modelle in der Literatur auf diesem Ansatz basieren.

2.3.2. MODELLE FÜR DIE CHEMISCHE ABSORPTIONSKOLONNE IN DER LITERATUR

Nachdem sich Abschnitt 2.3.1 mit verschiedenen Möglichkeiten der Modellbildung für chemische Absorptionskolonnen beschäftigte, sollen nun Modelle aus der Literatur vorgestellt und diesen Kategorien zugeordnet werden. Ziel ist es eine fundierte Entscheidungsbasis für die Wahl eines Modellierungsansatzes zu schaffen.

Alle hier aufgeführten Modelle entstanden im Kontext der Forschung an Regelungs- und Optimierungsmöglichkeiten für CCS-Systeme. Eine gute Übersicht verschaffen die *Reviews* von Bui et. al. [Bui+14] und Chikukwa et. al. [Chi+12]. MEA dient im Bereich CCS als Benchmarking-Amin. Aus diesem Grund beschränken sich die meisten Studien im Bereich dynamischer Modellierung von chemischen Absorptionsgaswäschen auf dieses Waschmittel. Im Bereich Biogasaufwertung waren trotz gründlicher Recherche keine Veröffentlichungen in diesem Zusammenhang zu finden.

Lawal et. al. [Law+09b] verglichen in einer Studie zwei Modelle für chemische Absorptionskolonnen miteinander. Eines entstand innerhalb von Aspen Plus® mit Hilfe des RateFrac-Modells. Es entspricht der Variante (1) mit einem Gleichgewichtsansatz für den Stofftransport und das Reaktionssystem. Das zweite Modell entstand in gPROMS und entsprach der Variante (3), wobei der Filmbereich nicht mit einem Stoffdurchgangskoeffizienten sondern mit Hilfe der Maxwell-Stefan-Diffusion beschrieben wurde. Es werden dennoch Stoffübergangs-

koeffizienten benötigt um die Filmdicke zu bestimmen. Die Berechnung der Stoffdaten in der flüssigen Phase basierte bei beiden Modellen auf der electrolyte Non-Random-Two-Liquid (eNTRL) Methode. Dabei handelt es sich um eine Berechnungsmethode für Aktivität von Molekülen und Ionen in einem Elektrolyt. Die Ergebnisse der Modelle wurden an Temperaturprofilen verschiedener stationärer Lastfälle aus dem Seperations Research Program der University of Texas in Austin validiert. Das Modell mit kinetischem Ansatz zeigte jeweils eine höhere Genauigkeit, wobei seine Abweichung in einzelnen Fällen dennoch enorm war. In der Folge wurde das Modell auf einen vollständigen Absorptionsgaswäscheprozess erweitert, für verschiedene Untersuchungen im Bereich CCS genutzt [Law+10; LWS11; Law+12] und schließlich durch Biliyok et. al. mit Erfolg gegen dynamische Messdaten validiert [Bil+12].

Zhang et. al. [Zha+09] untersuchten das Verhalten des RateSep-Modells in Aspen Plus® und validierten die Ergebnisse gegen Messdaten der Pilotanlage an der University of Texas in Austin. Die Simulation erfolgte stationär. Es wurden verschiedene Kombinationen von Modellansätzen für den Stofftransport und das chemische Reaktionssystem verwendet und direkt miteinander verglichen. Die Varianten sind in 2.3 zusammengefasst. Der kinetische Stofftransport des RateSep-Modells basiert auf einem diskretisierten Film mit Maxwell-Stefan-Diffusion. Laut der Validierung anhand stationärer Temperaturprofile erzielt das Modell mit zwei kinetischen Ansätzen das beste Ergebnis. Danach folgt die Modellierung mit kinetischem Stofftransport und dem Reaktionssystem im Gleichgewicht. Die Abweichung der beiden anderen Ansätze ist größer.

Die Auswahl eines Modellansatzes erfolgt in jedem Fall durch abwägen der Genauigkeit des Ergebnisse gegen die rechentechnischen Kosten. Kvamsdal et. al. stellten heraus, dass die Komplexität dynamischer Modelle aufgrund des höheren Berechnungsaufwands in der Regel niedriger ausfallen sollte als für den stationären Fall [KJH09]. Sie entwickelten ein Modell in gPROMS auf Basis eines Massendurchgangskoeffizienten mit Enhancement-Faktor. Die Autoren gehen in der Veröffentlichung nicht auf die Modellierung des Reaktionssystems in der Kernzone ein. Daher ist unklar in wie weit hier ebenfalls kinetische Ansätze verwendet oder Gleichgewicht angenommen wurde. In einer früheren Veröffentlichung beschreiben Kvamsdal et. al. die Beschaffenheit des Enhancement-Faktors näher. Er wurde unter Annahme einer Reaktionsführung pseudo-erster Ordnung berechnet und mit einem beliebig gewählten Faktor angepasst um bessere Ergebnisse zu erzielen. Es ist unklar, ob dieser Faktor in späteren Veröffentlichungen zu diesem Modell weiterhin enthalten ist. Das Modell wurde durch Enaasen et. al. bzw. Enassen-Flø et. al. nach Matlab® portiert und weiterentwickelt. Zunächst erfolgte die Entwicklung eines Desorbermodells [Ena+13]. Absorber und Desorber wurden dann zu einem geschlossenen Gaswäscheprozess verschalten und anhand experimenteller Daten der Validation of Carbon Capture Pilotanlage von Stiftelsen for industriell og teknisk forskning (SINTEF) und Norwegian University of Science and Technology (NTNU) validiert. Laut dieser Veröffentlichung findet die chemische Reaktion ausschließlich innerhalb des Flüssigkeitsfilms statt. Es ist anzunehmen das sich die Kernzone damit im Gleichgewicht befinden muss [Flø+15].

Gaspar entwickelte ebenfalls in Zusammenarbeit mit verschiedenen Autoren Modelle nach Variante (4) [CGA11; GC11; GC12]. In ihrer Veröffentlichung betonen Gaspar und Fosbol [GF15]

Tabelle 2.3.: Modellansätze mit RateSep in AspenPlus [nach Zha+09]

Modellnummer	Stofftransport	Reaktionssystem	Modelltyp nach Abbildung 2.6
1	kinetisch	kinetisch	(5)
2	kinetisch	Gleichgewicht	(3)
3	Gleichgewicht	kinetisch	(2)
4	Gleichgewicht	Gleichgewicht	(1)

die Bedeutung des Enhancement-Faktor als Instrument zur Vereinfachung numerischer Modelle für den Stoffübergang. Hervorzuheben ist die Entwicklung der *General Method (GM)*. Dabei handelt es sich um ein Berechnungsverfahren für den Enhancement-Faktor von Reaktionen pseudo-erster und zweiter Ordnung. Um die Qualität der Ergebnisse des GM zu untersuchen, wurde aus einem Modell mit diskretisiertem Film ein Enhancement-Faktor für unterschiedliche Betriebszustände ermittelt. Die Standardabweichung zwischen dem Enhancement-Faktor nach der GM und dem aus dem numerischen Modell in verschiedenen Betriebszuständen betrug 0,322 % für die Absorption und 0,057 % für die Desorption.

Am Imperial College in London wurde ein Modell auf Basis der SAFT-VR Zustandsgleichungen entwickelt. Das Zustandsmodell beschreibt die thermodynamischen Eigenschaften der flüssigen Phase und die Interaktion verschiedener Stoffe inklusive chemischer Reaktionen. Das Modell benötigt keine nähere Spezifizierung des Reaktionssystems und kommt ohne einen Enhancement-Faktor aus. Es wurde anhand stationärer Daten mit gutem Erfolg validiert [MSS13].

In einer Studie verglich Fosbol [Fos+14] Modelle verschiedener Einrichtungen miteinander. Eine wichtige Erkenntnis aus seiner Arbeit bestand darin, dass die Modelle häufig starke Abweichungen aufwiesen und durch Fitting einzelner Parameter an Messdaten angepasst wurden. Warum diese Anpassungen erforderlich sind, kann häufig nicht eindeutig festgestellt werden. Zusätzlich sind die Modelle durch die Wahl bestimmter Korrelation wie zum Beispiel für die Hydraulik stark beeinflussbar. Kvamsdal et. al. [KH12] untersuchten in ihrer Studie die Sensitivität ihres Modells auf die Verwendung unterschiedlicher Korrelationen für Dichte, Wärmekapazität, Absorptionsenthalpie, Viskosität, Reaktionskonstante und Stoffübergangskoeffizient. Sie schlossen, dass keine klaren Trends für die Wahl bestimmter Korrelationen sprechen, die Qualität der Validierungsergebnisse war viel mehr abhängig von der Anlage und den Betriebsbedingungen.

2.3.3. PILOTANLAGEN UND MESSDATEN

Für eine spätere Validierung des zu erstellenden Modells ist Kenntnis über betriebene Pilotanlagen und verfügbare Messdaten von Interesse. Grundsätzlich ist festzustellen, dass trotz einiger inzwischen arbeitender Pilotanlagen in der freien Literatur nach wie vor ein Mangel an dynamischen Messdaten für eine sinnvolle Validierung dynamischer Simulationsmodelle herrscht. Biliyok et. al. [Bil+12] führen dies auf den erheblichen Aufwand zurück, der zu deren Erfassung betrieben werden muss. Aus diesem Grund wurden derartige Simulationsmodelle bis in die frühen 2010er Jahre lediglich anhand stationärer Daten validiert. Diese waren bereits reichlich verfügbar. Die meist genutzte Quelle für derartige Daten sind die Ergebnisse der Separation Research Program (SRP) Pilotanlage an der University of Texas in Austin [Dug06]. Sie wurden beispielsweise in den Arbeiten von Lawal et. al. [Law+09b] und Kvamsdal et. al. [KJH09] verwendet. Biliyok et. al. nutzten 2012 Daten des SRP um erstmals eine dynamische Validierung eines Gaswäschemodells durchzuführen. Die Daten enthalten allerdings keine Parametersprünge [Bil+12]. Inzwischen werden dynamische Modelle häufiger auch anhand dynamischer Daten validiert. Allerdings sind diese weiterhin nicht oder unvollständig frei zugänglich. Die norwegischen Forschungseinrichtungen NTNU und SINTEF führten Messreihen an der gemeinsamen Validation of carbon capture (VOCC) Pilotanlage durch. Ausgehend von einem stationären Betriebszustand [Fløa+15] wurden Sprünge auf Betriebsparameter wie die Reboilerleistung oder den Waschmittelstrom gegeben und die Sprungantwort des Systems vermessen. Daten zu zwei dynamischen Betriebsfällen wurden in der Arbeit von Enaasen-Fløa et. al. veröffentlicht. Alle Messungen erfolgten im Kontext des Anwendungsfalls CCS und in jedem Fall wurde eine MEA-Lösung als Waschmittel genutzt.

2.4. MODULARISIERUNG EINER ABSORPTIONSGASWÄSCHE

2.4.1. MODULARISIERUNG VERFAHRENSTECHNISCHER ANLAGEN - DIE 50 %-IDEE

Nach aktuellem Standard erfolgt die Planung und Auslegung für jede verfahrenstechnische Anlage neu. Zwar fließen Erfahrungswerte aus dem Betrieb und der Planung ähnlicher Anlagen in diesen Prozess ein, dennoch verursacht diese Vorgehensweise einen zusätzlichen Bedarf an finanziellen Ressourcen und Zeit [Ohl+14]. Auf dem 48. Tutzing-Symposium der ProcessNet 2009 wurde mit der sogenannte 50 %-Idee ein Konzept entwickelt, dass das hier vorliegende Verbesserungspotential ausschöpfen soll [KKS12]. Indem klassische Anlagenkonzepte in geeignete Module aus verfahrenstechnischen Grundoperationen zerlegt werden, soll die Wiederverwendung des Engineering oder gar des Equipments selbst erleichtert werden. Ziel ist es, dies bei gleichbleibenden Sicherheits- und Qualitätsstandards zu erreichen. Auch die Prozessführungssysteme sind diesen Modularisierungsprozess einzubeziehen. So müssen die Prozessführungskonzepte einzelner Module derart gestaltet sein, dass sie sinnvoll in eine globale Führungsstrategie für die Gesamtanlage integrierbar sind [Urb+12]. Ein solches Vorgehen scheint angesichts immer kürzerer Lebenszyklen chemischer Produkte besonders im Bereich kleinskaliger Anlagen sinnvoll. Durch einfacher und schneller anpassbare Produktionskapazitäten erhöht sich die Flexibilität. Ein Nachteil ist, dass ökonomische Größenskaleneffekte nicht zum tragen kommen. Gleichzeitig bieten kleine Anlagen im Zusammenhang mit verteilten Rohstoffen wie beispielsweise biogenen Materialien Vorteile durch sinkende Transportkosten. Dies kann durch den Betrieb delokalisierter Produktionsstätten erzielt werden. Auch die Serienproduktion einzelner Module kann zum Senken der Kosten beitragen [BS12]. Die Modularisierung geht mit einem Standardisierungsprozess einher, d.h. es ist nicht länger möglich die Module anlagenspezifisch auf einen optimalen Betriebspunkt hin auszulegen. Dies wirft Fragen im Bereich Variantenmanagement auf: Welche Größenstaffelung für welche Grundoperation ist sinnvoll und welche Fahrweise ist geeignet um die Nachteile nicht optimaler Auslegung zu kompensieren [Ohl+14]? Diese und weitere Maßnahmen sollen die Zeit zwischen Produktidee und fertiger Produktionsanlage um 50 % senken, weshalb das Konzept den Namen 50%-Idee erhielt.

2.4.2. MODULARISIERUNG VON GASWÄSCHERN - ANALYSE DER ERGEBNISSE VON OHLE, OBST, MOLLEKOPF UND URBAS (2014)

Die Arbeit von Ohle, Obst, Urbas und Mollekopf untersucht die "Modularisierung von Gaswäschern für die CO_2-Entfernung aus Biogas" [Ohl+14]. Zunächst stellt sie eine Berechnungsmethodik zur Auslegung eines Absorbers mit gestaffeltem Durchmesser vor. Dies geschieht am Beispiel von Rohbiogasströmen von 50 – 3000 m_N/h und einer 50 wt-% MDEA Lösung in H_2O als Waschmittel. Zunächst erfolgt die Berechnung des Waschmittelstroms zur Reinigung eines bestimmten Rohbiogasstroms aus der Stoffmengenbilanz und einem Faktor für die minimale Waschmittelumlaufmenge. Des Weiteren wird ein Gütegrad C für die Waschmittelregenerierung eingeführt, der den Stoffmengenanteil des Absorptivs in der Flüssigkeit am Absorberaustritt ins Verhältnis zu dem am Absorbereintritt setzt. Mit Hilfe dieser Angaben lässt sich der erforderliche Flüssigkeitsstrom bestimmen. Da nun Gas- und Waschmittelstrom bekannt sind, kann die Dimensionierung des Absorberdurchmessers erfolgen. Der hydraulische Arbeitspunkt wird so gewählt, dass 80 % des Druckverlusts an der Flutgrenze erreicht werden. Die Wahl des Absorberdurchmessers basiert anschließend auf den Diagrammen im Buch von Kohl [KN97]. Um den Desorber analog auslegen zu können, müssen hier ebenfalls Gas- und Flüssigkeitsstrom bekannt sein. Der entsprechende Gasstrom setzt sich im Wesentlichen aus der desorbierten Gasmenge und dem Strippdampf zusammen. Da die im Kreislauf geführte Waschmittelmenge bekannt ist, kann der Desorberdurchmesser analog

zum Absorber bestimmt werden. Als erste Näherung für den Energiebedarf des Prozesses nutzen die Autoren die erforderliche Reboilerleistung. Diese wird im wesentlichen durch die Strippdampfmenge und die Absorptionsenthalpie des Waschmittels bestimmt. In der vorliegenden Veröffentlichung wurde nun der Durchmesser des Absorbers abweichend von der bisher beschriebenen optimalen Auslegung auf feste Moduldurchmesser gestaffelt festgelegt. Dabei blieben Gas- und Flüssigkeitsstrom unverändert. Um die Flutung auf Grund eines zu schmalen Moduldurchmessers zu vermeiden, muss jeweils der zum berechneten Durchmesser passende, nächst größere Standarddurchmesser gewählt werden. Dies sorgt allerdings für einen hydraulisch nachteiligen Betriebszustand. Der Desorberdurchmesser wurde im Rahmen der Arbeit von Ohle, Obst, Mollekopf und Urbas zunächst weiterhin immer wie optimal ausgelegt angenommen. Dies reduziert die Komplexität der Problematik und ermöglicht die fokussierte Untersuchung der Einflüsse auf den Absorber. Das komplexere, von Wechselwirkungen geprägte Verhalten eines vollständig modularisierten Waschmittelkreislaufs sollte in zukünftigen Arbeiten genauer betrachtet werden. Im Rahmen dieser Arbeit soll hierfür ein entscheidendes Werkzeug entstehen, welches zu ersten Untersuchungen genutzt werden kann. Nach Abschluss der Auslegung wird nun ein Modell benötigt, welches das Betriebsverhalten rigoros nachbildet. Die Autoren entschieden sich für die HTU-NTU-Methode.

$$H_C = \frac{\dot{n}_V}{\rho_V \beta^0_{V,OV} a A_C} \int_{X_{V,out}}^{X_{V,in}} \frac{\mathrm{d}X_V}{X_V - X^*_V(X)} = HTU_{V,OV}\, NTU_{V,OV} \tag{2.17}$$

Darin bezeichnet ρ_V die molare Dichte, β_V den Stoffübergangskoeffizienten und X_V die Beladung des Gasstroms. Nach der Einteilung der Modelle in Abschnitt 2.3.1 lässt sich diese Methode der Klasse (3) in Abbildung 2.6 zuordnen. Es handelt sich also um einen Ansatz mit kinetischem Massentransport. Der Einfluss chemischer Reaktionen auf den Stofftransport spielt für das tertiäre Amin MDEA in erster Näherung keine Rolle und findet auch in den Modellgleichungen keine Berücksichtigung. Das neue Modell ist in dieser Hinsicht zu erweitern.

Um den Stofftransport auf diese Art beschreiben zu können, muss der Stoffdurchgangskoeffizient bestimmt werden. Die Autoren berücksichtigten lediglich den gasseitigen Stoffübergangskoeffizient β. Er wurde auf Basis eines speziellen Ansatzes mit Sherwood-Zahl berechnet.

$$Sh = \frac{\beta L}{D} = K_1\, Re^m\, Sc^n \tag{2.18}$$

Darin bezeichnet D den Diffusionskoeffizienten und L die charakteristische Länge, des Packungsmaterials. Entsprechende Gleichungen finden sich bei Sattler [Sat01, S. 350f]. Während der Exponent n der Schmidt-Zahl Sc häufig auf 0,33 festgelegt wird, ist eine solche Regelmäßigkeit für den Exponent m der Reynolds-Zahl Re und die Konstante K_1 nicht zu erkennen. Vielmehr schwanken diese Werte in Abhängigkeit von Packung und Betriebsbereich. Hier erscheint daher eine nähere Untersuchung ebenfalls sinnvoll. Die Reynolds-Zahl hängt bei sonst gleichen Betriebsbedingungen über die Leerrohrgeschwindigkeit vom Kolonnendurchmesser ab. Zusätzlich beeinflusst der Kolonnenquerschnitt A_C den HTU-Faktor. Durch Zusammenfassen, Einsetzen und Umstellen ergibt die Beziehung:

$$\frac{HTU_{mod}}{HTU_{opt}} = \left(\frac{D_{opt}}{D_{mod}} \right)^{2(m-1)} \tag{2.19}$$

Diese Beziehung deutet auf ein Absinken des HTU durch den Übergang von optimalem zu modularisiertem Kolonnendurchmesser hin, d.h. die erforderliche Höhe der Kolonne sinkt. Wesentliche Bedingung für die Genauigkeit dieser Beziehung ist die Gültigkeit von Gleichung 2.18. Unberücksichtigt bleibt die Abhängigkeit der Benetzung der Packung vom hydraulischen Zustand, die in anderen Modellen Berücksichtigung findet. Stattdessen wird von vollständiger Benetzung ausgegangen. In diesem Zustand entspricht die volumenspezifische Grenzfläche

zwischen Gas und Flüssigkeit der volumenspezifischen Oberfläche des Packungsmaterials. Ein weiterer wichtiger Trend, der aus den Ergebnissen der Veröffentlichung hervorgeht, ist das Absinken der benötigten Reboilerleistung mit steigender Überdimensionierung des Absorberdurchmessers. Da der HTU-Wert sinkt, kann im Gegenzug der NTU-Wert steigen. Die Güte der Regeneration kann abgesenkt werden. Dies lässt sich durch eine geringere Menge an Strippdampf erreichen, der wiederum für eine veränderte Auslegung des Desorberdurchmessers sorgt. In einer realen Anlage bleibt der Durchmesser des Desorbers natürlich konstant. Wie sich dieser Sachverhalt auf eine Anlage auswirkt, soll Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Es ist fraglich, ob der Trend einer sinkenden Reboilerleistung in einer realen Anlage tatsächlich auftritt. Grundsätzlich muss noch festgestellt werden, dass alle in dieser Veröffentlichung durchgeführten Untersuchungen anhand konstanter Stoffdaten erfolgten.

2.5. ABLEITUNG DER ZIELSTELLUNG FÜR DIESE ARBEIT

Die vorangegangenen Abschnitte haben dem Leser einen Überblick über den aktuellen Stand der Technik im Bereich Absorptionsgaswäsche und deren Modellierung vermittelt. Abschnitt 2.1 arbeitet die zentrale Bedeutung von Verfahren zur CO_2-Abscheidung in den Bereichen CCS und Biogasaufwertung heraus. Dabei dient MEA als sogenanntes Benchmarking-Amin. Besonders im Zusammenhang mit der Bildung dynamischer Modelle spielen CCS-Prozesse mit MEA als Waschmittel eine Schlüsselrolle. Hierfür sind eine ganze Reihe von Modellen entwickelt und auch einige Betriebsdaten veröffentlicht worden. Ohne eigene experimentelle Daten ist eine Validierung des zu erstellenden Modells daher nur im Kontext dieses Anwendungsfalls unter Verwendung von MEA als Waschmittel sinnvoll vorstellbar. Daher sollte das Modell möglichst leicht für unterscheidliche Gas- und Waschmittelzusammensetzungen anpassbar sein. Dies kann durch eine flexible Einbindung der Berechnungsroutinen für die Stoffdaten und das chemischen Reaktionssystem erreicht werden. Abschnitt 2.3 verschafft einen Überblick über die verfügbaren Modellierungsansätze. Aus der Literaturrecherche geht klar hervor, dass Modelle mit dem sogenannten *rate-based approach* wesentlich genauere Vorhersagen ermöglichen. Rigorose Modelle der Klasse (3) (kinetischer Massentransport, Reaktionssystem im Gleichgewicht) und der Klasse (5) (kinetischer Massentransport, Reaktionskinetik) werden dabei meist axial und radial diskretisiert. Die Maxwell-Stephan-Diffusion beschreibt hier in der Regel den Stofftransport. Diese 2D-Modellierung ist schwieriger zu implementieren und rechentechnisch aufwendiger als Modelle nach Klasse 4 unter Verwendung von Stoffdurchgangskoeffizient und Enhancement-Faktor, da das Kolonnenmodell so auf ein 1D-Modell reduziert werden kann. Aus diesem Grund soll dieser Modellierungsansatz weiter verfolgt werden. Die Einbindung eines Enhancement-Faktor und des chemischen Reaktionssystems stellt bereits die erste erforderliche Erweiterung zur Arbeit von Ohle, Obst, Mollekopf und Urbas [Ohl+14] dar. Dies ist notwendig um den Einfluss der wesentlich reaktiveren primären und sekundären Amine auf den Stofftransport abzubilden. Des Weiteren ist ihr Ansatz durch ein genaueres Modell für das hydraulische Verhalten inklusive Stoffübergangskoeffizienten und Benetzung zu verfeinern. Genauere Stoffdatenmodellen sind ebenfalls wünschenswert. Zentral ist auch der Übergang zu einem Desorber fest ausgelegtem Durchmesser. Primäres Ziel muss es zunächst sein ein rigoroses Modell für eine vollständige Absorptionsgaswäsche zur stationären und dynamischen Simulation von Absorptionsgaswäschen zu erstellen und dieses zu validieren. In einem zweiten Schritt sollten dann erste sinnvolle Variationsbetrachtungen zum Modulschnitt erfolgen.

3. MODELLIERUNG

3.1. ALLGEMEINE GRUNDLAGEN

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit den Grundlagen der Modellbildung nach der theoretischen Prozessanalyse. Es wird auf Themen wie Bilanzgleichungen, gewöhnliche und partielle Differentialgleichungen, Anfangsbedingungen, Randbedingungen, örtliche sowie zeitliche Diskretisierung und die Bedeutung sowie Lösung von Differential-Algebraischen Gleichungssystemen[1] eingegangen. Dieses Wissen soll als Basis für die Entwicklung der einzelnen Teilmodelle dienen und den numerischen Lösungsprozess erläutern.

3.1.1. BILANZGLEICHUNGEN UND MODELLGLEICHUNGEN

Terminologisch soll in dieser Arbeit zwischen Bilanz- und Modellgleichungen unterschieden werden. Bilanzgleichungen basieren auf den Erhaltungssätzen für Masse, Impuls und Energie. Aus ihnen lassen sich Stoff-, Impuls- und Energiebilanzen ableiten. Modellgleichungen sind aus Bilanzgleichungen abgeleitete Gleichungen, die den Zustand eines Modells beschreiben. Tabelle 3.1 bietet einen Überblick über die Eigenschaften von Bilanzgrößen und deren Abbildung in Form von Termen in einer Bilanzgleichung. Die dargestellten Terme gehen von der Euler-Betrachtungsweise in kartesischen Koordinaten aus, d. h. das Koordinatensystem und damit das betrachtete, infinitesimal kleine Kontrollvolumen stehen ortsfest im Raum [nach Epp+12]. Die generische Bilanzgröße ϕ repräsentiert eine beliebige spezifische oder molare Größe. Die Dichte ρ muss entsprechend gewählt werden. Die weiteren Formelzeichen sind

[1] engl.: Differential algebraic equation (DAE)

Tabelle 3.1.: Eigenschaften von Bilanzgrößen und die zugehörigen Terme in Bilanzgleichungen [nach Epp+12]

Eigenschaft	Term	Beschreibung
speicherbar	$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t}(\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z)$	zeitliche Änderung des Speicherinhalts
konvektiv	$-\nabla\cdot(\rho\,\phi\,\mathbf{u})\,(\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z)$	infinitesimale Differenz zwischen Zu- und Abstrom
konduktiv diffusiv	$\nabla\cdot(\Gamma_\phi\nabla\phi)\,(\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z)$	infinitesimale Differenz zwischen Zu- und Abstrom in Abhängigkeit eines Gradienten
umwandelbar	$S_\phi\,(\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z)$	Quellen-, Senken-, Übergangs- und Umwandlungsterme

der Geschwindigkeitsvektor **u**, ein Austauschkoeffizient Γ_ϕ und die beliebige Quellenfunktion S_ϕ. Die generische Form der Bilanzgleichung in differentieller Form ist dann ein partielle Differentialgleichung [nach FP08]:

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho\phi\mathbf{u}) + \nabla \cdot (\Gamma_\phi \nabla\phi) + S_\phi \tag{3.1}$$

Durch Anwendung des Gauß'schen Integralsatzes lässt sich auch die integrale Form herleiten [nach FP08]:

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_V \rho\phi \mathrm{d}V = -\int_{A_O} \rho\phi\mathbf{u}\cdot\mathbf{n}\mathrm{d}A_O + \int_{A_O} \Gamma_\phi\nabla\phi\cdot\mathbf{n}dA_O + \int_V S_\phi \mathrm{d}V \tag{3.2}$$

Beide Formen sind Ausgangspunkt für unterschiedliche Arten der örtlichen Diskretisierung und wurden daher hier vor den weiteren Betrachtungen eingeführt. Tabelle 3.2 enthält beispielhafte physikalische Größen für die generischen Größen. Je nach Komplexität des Modells benötigt man zur Beschreibung der Bilanzgrößen im Lösungsgebiet mehrere partielle Differentialgleichungen. Zur Lösung dynamischer, partieller Differentialgleichungen sind zusätzlich Anfangs- und Randwertbedingungen erforderlich. Es existieren verschiedene Möglichkeiten sinnvolle Randbedingungen zu formulieren, am häufigsten werden aber Dirichlet- und Neumann-Randbedingungen genutzt. Tabelle 3.3 zeigt deren Beschaffenheit. Partielle Differentialgleichungssysteme besitzen im Allgemeinen keine analytische Lösung. Daher sind einige Vereinfachungen notwendig. Es gilt die Qualität der Ergebnisse gegen die Komplexität des Modells sowie den rechentechnischen Kosten zu dessen Lösung abzuwägen.

3.1.2. ÖRTLICHE DISKRETISIERUNGSVERFAHREN

Die örtliche Diskretisierung vereinfacht die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen, partiellen Differentialgleichungssysteme. Sie reduziert diese auf gewöhnliche Differentialgleichungssysteme[2] in Abhängigkeit von der Zeit. Dies erleichtert Modellierung und Berechnung. In dieser Arbeit kommen zwei Diskretisierungsvarianten zum Einsatz.

MODELLE MIT KONZENTRIERTEN BILANZGRÖSSEN

Ein durch Ingenieure häufig verwendetes Prinzip ist die Bildung von Bilanzräumen. Dabei ist die Modellvorstellung vollkommen analog zur Herleitung der Bilanzgleichungen in Abschnitt 3.1.1. Der Unterschied besteht darin, dass mit einem nicht-infinitesimal kleinen Bilanzraum gearbeitet wird. Das Volumen ist durch seine Außenflächen im Raum begrenzt. Die konzentrierte Bilanzgröße Φ entspricht dem gemittelten realen Wert der betrachteten physikalischen Größe in diesem Bilanzraum. Die Änderung der Bilanzgröße im Kontrollvolumen verändert sich wiederum durch Zu- $\dot{\Phi}_{in}$ bzw. Abströme $\dot{\Phi}_{out}$, Quellen bzw. Senken $\dot{\Phi}_{sc}$ und Übergangsströme $\dot{\Phi}_{tr}$. Eine allgemeine Form der Gleichung lässt sich wie folgt formulieren:

$$\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}t} = \dot{\Phi}_{in} - \dot{\Phi}_{out} + \dot{\Phi}_{sc} + \dot{\Phi}_{tr} \tag{3.3}$$

[2] engl.: Ordinary differential equation (ODE)

Tabelle 3.2.: Beispiele für Größen zur Bildung von Bilanzgleichungen [nach Epp+12]

Bilanzgleichung	Bilanzgröße ϕ	Austauschkoeffizient Γ_ϕ	Quelle S_ϕ
Masse	1	0	0
Impuls	u_j	η	S_{Imp}
thermische Energie	h	η/Pr	$S_h = S_{chem} + S_{tr}$
Stoff	x_i	D	$S_{x_i} = S_{chem} + S_{tr}$

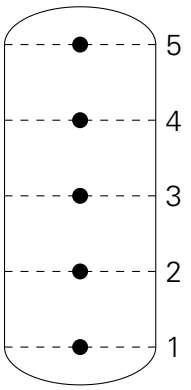

Abbildung 3.1.: Beispielhafte Stützstellenverteilung einer FDM in einer Kolonne

Dies stellt bereits eine örtliche Diskretisierung des Lösungsgebietes dar. In der Verfahrenstechnik spricht man auch von einem *single-compartment model*. Es ist möglich diese Gleichung auch ausgehend von der integralen Form der generischen Bilanzgleichung analog der Finite Volumen Methode (FVM) herzuleiten. Hierauf soll an dieser Stelle jedoch nicht näher eingegangen werden.

MODELLE MIT VERTEILTEN BILANZGRÖSSEN

Nutzt man mehrere Kontrollvolumina in einem Lösungsgebiet und verkoppelt diese miteinander entspricht dieser Ansatz der FVM, welche eine Methode zur Diskretisierung partieller Differentialgleichungssysteme ist. Das Ergebnis dieser Vorgehensweise nennt man in der Verfahrenstechnik *multi-compartment model*. Neben der FVM existieren noch weitere Verfahren zur örtlichen Diskretisierung von partiellen Differentialgleichungen wie die Finite Elemente Methode (FEM) und die Finite Differenzen Methode (FDM).

FINITE DIFFERENZEN METHODE

Die FDM ist sehr einfach umsetzbar und basiert auf der differentiellen Form der partiellen Differentialgleichung. Daher erfolgt die örtliche Diskretisierung verteilter Bilanzgrößen in dieser Arbeit nach ihr. Dafür legt man im Lösungsgebiet sogenannte Stützstellen fest. Dies ist in Abbildung 3.1 schematisch für eine Kolonne als 1D-Modell schematisch dargestellt. Auch die später zu entwickelnden Modelle sollen maximal vom Grad 1D sein. Eine gute Einführung in die FDM findet sich im Buch von Ferziger [FP08]. Bei den Stützstellen handelt es sich um feste Punkte an denen die Werte der Bilanzgrößen berechnet werden. Näherungsformeln für die Ableitungen der verteilten Bilanzgröße ϕ nach dem Ort an einer Stelle x_k lassen sich durch Umstellen der Taylorentwicklung und Vernachlässigen eines Abbruchterms herleiten.

$$\phi(x) = \phi(x_k)+(x-x_k)\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_k+\frac{(x-x_k)^2}{2!}\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}\right)_k+\frac{(x-x_k)^3}{3!}\left(\frac{\partial^3\phi}{\partial x^3}\right)_k+\cdots+\frac{(x-x_k)^n}{n!}\left(\frac{\partial^n\phi}{\partial x^n}\right)_k+H \tag{3.4}$$

Tabelle 3.3.: Häufig genutzte Formen von Randbedingungen in pDGLs

Bezeichnung	Formel	Beschreibung
Dirichlet-Randbedingung	$\phi = C$	Wert der Bilanzgröße
Neumann-Randbedingung	$\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}z} = C$	Gradient der Bilanzgröße

Die Ordnung des Diskretisierungsverfahrens richtet sich nach dem Term mit der höchsten Ordnung, der berücksichtigt wird. Sie ist ein Maß dafür, wie schnell der Fehler eines Modells mit wachsender Auflösung sinkt. Gleichzeitig entscheidet sie über die Beschaffenheit des führenden Abbruchfehlerterms. Näherungsformeln erster Ordnung besitzen einen Term zweiter Ableitung als führenden Abbruchfehler. Der Diskretisierungsfehler verhält sich daher diffusiv, weshalb man von numerischer Diffusion spricht. Dieser Fehler verursacht erhöhte Diffusionseffekte an starken Gradienten, aber es treten keine Oszillationen auf. Näherungsformeln zweiter Ordnung besitzen einen dispersiven, führenden Abbruchfehlerterm. Dieser sorgt dafür, dass der approximierte Wert an starken Gradienten oszilliert [FP08, S. 89f]. Diese Oszillationen können bei geringer Auflösung die Stabilität des Modells gefährden. Um die rechentechnischen Kosten möglichst niedrig zu halten, soll das angestrebte Modell niedrige Auflösungen erlauben. Aus diesem Grund nutzt der Autor in dieser Arbeit Näherungsformeln erster Ordnung für die Approximation der ersten Ableitungen. Die Ableitung an einer Stützstelle x_k kann durch ein Vorwärts- bzw. Rückwärtsdifferenzenquotienten angenähert werden. Es erscheint sinnvoll die Randbedingungen dem Diskretisierungschema entsprechend zu formulieren. In dieser Arbeit kommen jeweils am Eintritt in ein Teilmodell Dirichlet-Randbedingungen zum Einsatz. Für Stützstellen mit $k \in [1, nk]$ gilt die Zuordnung:

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_k \approx \frac{\phi_{k+1} - \phi_k}{x_{k+1} - x_k} \quad \text{mit } \phi_{nk} = \phi_0 \tag{3.5}$$

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_k \approx \frac{\phi_k - \phi_{k-1}}{x_k - x_{k-1}} \quad \text{mit } \phi_1 = \phi_0 \tag{3.6}$$

Vorteil dieser Formulierung ist, dass keine zusätzlichen imaginären Stützstellen außerhalb des Lösungsgebiets zur Formulierung der Randbedingungen notwendig sind. Die Ableitung am Austritt ergibt ich jeweils durch den Differenzenquotient. Ableitungen zweiter Ordnung werden im Rahmen dieser Arbeit nicht benötigt, da die Diffusionsterme an den entsprechenden Stellen jeweils vernachlässigbar sind.

3.1.3. ZEITLICHE DISKRETISIERUNG

Nach Einführung der in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Vereinfachungen, verbleibt nun lediglich ein Anfangswertproblem. Dies kann mit unterschiedlichen Zeitschrittverfahren wie Explizit-Euler, Implizit-Euler, Runge-Kutta-Verfahren oder auch Adams-Bashforth-Verfahren gelöst werden [Bär06]. In dieser Arbeit kommt der Löser ode15s von Matlab® zum Einsatz. Er ist geeignet für das Lösen steifer Differentialgleichungssysteme und nutzt das Numerical Differentiation Formulas (NDF)-Verfahren [The15]. Dabei handelt es sich um ein Mehrschrittverfahren zur numerischen Lösung von Anfangswertproblemen gewöhnlicher Differentialgleichungssysteme.

3.1.4. DIFFERENTIAL-ALGEBRAISCHE GLEICHUNGSSYSTEME

Es ist häufig erforderlich Differentialgleichungssysteme durch algebraische Zwangsbedingungen zu erweitern. Man spricht dann von Differential-Algebraischen Gleichungssystemen. Derartige Systeme lassen sich in folgender Form darstellen:

$$\mathbf{M}(t, \mathbf{y})\, \dot{y} = \mathbf{f}(t, \mathbf{y}) \tag{3.7}$$

Darin bezeichnet **M** die Massenmatrix des Systems und **y** den Zustandsvektor des Gleichungssystems. Handelt es sich um ein DAE, ist die Massenmatrix singulär und damit nicht invertierbar. Um das DAE integrieren zu können, sind die Koordinaten zu trennen. Eine Gruppe **u** sind solche, die durch gewöhnliche Differentialgleichungen beschrieben werden. Die

anderen $\boldsymbol{\lambda}$ ergeben sich aus den algebraischen Zwangsbedingungen.

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{u}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{f}(\mathbf{u}, \boldsymbol{\lambda}) \tag{3.8}$$

$$\mathbf{0} = \mathbf{g}(\mathbf{u}, \boldsymbol{\lambda}) \tag{3.9}$$

Durch implizite Ableitung nach der Zeit lassen sich die Zwangsbedingungen umformen:

$$\mathbf{0} = \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{u}, \boldsymbol{\lambda})}{\partial \mathbf{u}} \frac{\mathrm{d}\mathbf{u}}{\mathrm{d}t} + \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{u}, \boldsymbol{\lambda})}{\partial \boldsymbol{\lambda}} \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\lambda}}{\mathrm{d}t} \tag{3.10}$$

Ist die Jacobi-Matrix $\partial \mathbf{g}(\mathbf{u}, \boldsymbol{\lambda})/\partial \boldsymbol{\lambda}$ invertierbar, handelt es sich um ein DAE-System mit Differentiationsindex 1, d. h. es kann durch einmalige Ableitung in ein gewöhnliches Differentialgleichungssystem mit

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\lambda}}{\mathrm{d}t} = -\left(\frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{u}, \boldsymbol{\lambda})}{\partial \boldsymbol{\lambda}}\right)^{-1} \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{u}, \boldsymbol{\lambda})}{\partial \mathbf{u}} \frac{\mathrm{d}\mathbf{u}}{\mathrm{d}t} \tag{3.11}$$

überführt werden. Ist dies nicht möglich, geht die Eindeutigkeit der Lösung verloren [Pie14, S. 259f.]. Daher ist es wichtig bei der Modellierung algebraische Zwangsbedingungen entsprechend zu formulieren.

3.2. STOFFDATENMODELLE

Wie im Stand der Technik herausgearbeitet liegen experimentelle Daten für die Validierung in der Literatur lediglich im Kontext der CCS-Technologie vor. Daher konzentriert sich der Autor in diesem Abschnitt zunächst auf die in diesem Kontext relevanten Stoffe N_2, CO_2, H_2O und MEA.

3.2.1. STOFFDATENANBINDUNG VIA CAPE-OPEN

Um die Kommunikation zwischen unterschiedlichen Computer-Aided Prozess Engineering (CAPE) Applikationen oder Softwarekomponenten zu ermöglichen und so deren Zusammenarbeit zu erleichtern, wurde durch die CAPE-OPEN Laboratories Network (CO-LaN) ein offener Standard in Form von Regeln und Schnittstellen geschaffen. CO-LaN ist ein Konsortium aus einer Vielzahl von Forschungseinrichtungen und Unternehmen. Verschiedene Arbeitsgruppen erarbeiteten die Standards für Themenbereiche wie *Thermodynamics and Physical Properties*, *Unit Operations* sowie *Numeric* und definierten entsprechende Softwareinterfaces. Der Standard wird durch die CO-LaN fortlaufend gepflegt [COL17].

Im Rahmen dieser Arbeit sind die Interfaces des Themenbereichs Thermodynamics and Physical Properties von Interesse. Sie ermöglichen den Zugriff auf die Stoffdatenberechnungsapplikationen von Drittherstellern, wodurch zusätzlicher Entwicklungsaufwand für eigene Stoffdatenberechnungsroutinen vermieden werden kann. Amsterchem stellt für akademische Zwecke das Matlab Paket *Matlab CAPE-OPEN Thermo Import* [3] kostenfrei zur Verfügung. Die darin enthaltenen Funktionen erlauben den direkten Aufruf von Stoffdatenberechnungsroutinen durch die open standard interfaces in Computer-Aided Process Engineering (CAPE-OPEN). Die aktuelle Version der Thermodynamics and Physical Properties Spezifikation ist der *CAPE-OPEN standard v1.1* [COL11]. Mit Hilfe sogenannter *Property Package Manager* können Stoffe und entsprechende Berechnungsmethoden zu *Property Packages* zusammengefasst werden. Diese Property Packages berechnen anschließend die Stoffdaten des spezifizierten Stoffsystems. Beispiele für derartige *Property Package Manager* sind *COCO's Thermodynamics for Engineering Applications (TEA)* und der *AspenTech CAPE-OPEN Property Manager*.

[3] Download hier: http://www.amsterchem.com/matlabthermo.html

TEA ist Bestandteil des CAPE-OPEN to CAPE-OPEN simulation environment (COCO), dass vollständig auf Basis des CAPE-OPEN-Standards entwickelt wurde. Daher arbeitet diese Software via CAPE-OPEN stabil und transparent. TEA besitzt eine gute Dokumentation und ist kostenfrei verfügbar. Es basiert auf der *thermdynamics library* von ChemSep und verfügt durch die Zusammenarbeit mit dem ChemSep-Konsortium auch über Stoffdaten im Kontext chemischer Absorption. Wesentliche Nachteile liegen in der Definition des CAPE-OPEN Standards selbst. Er berücksichtigt aktuell keine Henry-Komponenten. TEA besitzt daher keine Berechnungsroutinen für die Henry-Konstante und bietet auch nicht die Möglichkeit direkt das VLE für Stoffsysteme zu bestimmen, die derartige Komponenten enthalten. Des Weiteren ist das für Absorptionsprozesse wichtige Modell eNTRL in Triethanolamine (TEA) nicht implementiert.

Innerhalb von *Aspen Properties V8.8* erstellte Stoffdatenpakete können via Exportfunktion in den *AspenTech CAPE-OPEN Property Manager* exportiert werden. *Aspen Properties V8.8* enthält das unsymmetrisch normierte eNTRL-Aktivitätsmodells *ENRTL-RK*. Innerhalb der AspenTech Stoffdatenbanken sind viele Parameter der für diese Arbeit relevanten Stoffe verfügbar. Des Weiteren unterstützt die Software die Definition von Henry-Komponenten und verfügt über entsprechende Berechnungsroutinen. Wesentlicher Nachteil ist allerdings die mangelhafte Unterstützung des CAPE-OPEN Standards seitens AspenTech. Der *AspenTech CAPE-OPEN Property Manager* arbeitet instabil, intransparent und ist nicht dokumentiert. Während der Nutzung des Stoffdatenmanagers kam es zu kleineren Bugs bis hin zum vollständigen Absturz der Stoffdatenberechnung. Des Weiteren ist intransparent welche der vielen, teilweise unterschiedlich normierten Stoffdaten innerhalb von Aspen Properties durch die Exportfunktion in ein Property Package im AspenTech CAPE-OPEN Property Manager exportiert werden. Entsprechende Informationen mussten nach dem Versuch-Irrtum-Prinzip erst selbst ermittelt werden. Der Property Package Manager unterstützt lediglich den CAPE-OPEN standard v1.0 und nicht den bereits seit 2011 bestehenden Standard v1.1. Es sei erwähnt, dass *Aspen HYSYS V8.8* den CAPE-OPEN standard v1.1 unterstützt. In Verbindung mit CAPE-OPEN ist allerdings wiederum das eNTRL-Aktivitätsmodell nicht verfügbar.

Weitere Stoffdatenmanager standen dem Autor im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung. Für die Entwicklung des Simulationsmodells ist eine zuverlässige und transparente Stoffdatenbereitstellung eine wesentliche Grundvoraussetzung. Daher werden die Stoffdaten in der Gasphase und in nicht-elektrolytischen Flüssigphasen im Folgenden unter Verwendung von TEA via CAPE-OPEN durchgeführt. Stoffdatenberechnungen im elektrolytischen System erfolgen mit Hilfe von Stoffdatenfunktionen auf Basis der sogenannten *apparent* -Komponenten in einer zu diesem Zweck selbst implementierten Klasse. Um wichtige Eigenheiten des Verhaltens elektrolytischer Systeme unter Nutzung dieses Ansatzes dennoch abbilden zu können, sind einige zusätzliche Anpassungen erforderlich. Daher gehen die Abschnitte 3.2.4 und 3.2.4 näher auf das eNTRL und das Reaktionssystem ein.

3.2.2. PHASENGLEICHGEWICHT

ALLGEMEINE FORMULIERUNG DES PHASENGLEICHGEWICHTS

Das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen ist durch drei Anforderungen zu charakterisieren. Diese sind das thermische Gleichgewicht

$$T^{\alpha} = T^{\beta}, \tag{3.12}$$

das mechanische Gleichgewicht mit

$$p^{\alpha} = p^{\beta} \tag{3.13}$$

und das stoffliche Gleichgewicht

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} \qquad \forall i = [1, nc] \tag{3.14}$$

beschrieben. Dabei ist f das Formelzeichen der Fugazität. Die Indizes α und β stehen für zwei unterschiedliche Phasen, während i einen beliebigen und nc die Anzahl aller Stoffe im Zweiphasenstoffsystem repräsentieren.

DIE GAMMA-PHI-METHODE

Die Phi-Phi-Methode, Gamma-Phi-Methode oder auch die Gamma-Gamma-Methode sind Standardformen der Beschreibung des stofflichen Gleichgewichts [OH05, S. 421ff.]. Die Bezeichnungen charakterisieren die Art der Beschreibung der Fugazität in der entsprechenden Phase. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase mit Hilfe der die Gamma-Phi-Methode beschrieben. Dabei repräsentiert ein Ausdruck auf Basis des Fugazitätskoeffizienten φ die Fugazität in der Gasphase.

$$f_i(T, p, \mathbf{x}) = x_i \, p \, \varphi_i(T, p, \mathbf{x}) \tag{3.15}$$

Die flüssige Phase wird mit Hilfe des Aktivitätskoeffizienten γ_i beschrieben. Für die Fugazität gilt:

$$f_i(T, p, \mathbf{x}) = x_i \, \gamma_i \left(T, p, \mathbf{x}, f_i^0(T, p) \right) \; f_i^0(T, p_i^0) \; \exp\left[\int_{p_i^0}^{p} \frac{v_i^0(T, p)}{RT} \mathrm{d}p \right] \tag{3.16}$$

Der Aktivitätskoeffizient γ_i beschreibt hier die Abweichung der Fugazität f_i eines Stoffes von dessen Standardfugazität f_i^0 bei Systemtemperatur T und Druck p. Häufig ist diese Standardfugazität nicht bekannt, weshalb ein vom Systemdruck abweichender Standarddruck p_i^0 gewählt wird. Die daraus entstehende Abweichung korrigiert der exponentielle Term, der Poynting-Faktor genannt wird. Die Größe v_i^0 bezeichnet das partielle molare Volumen des Stoffes i im Standardzustand.

Die Wahl des Standardzustands eines Stoffes kann theoretisch beliebig erfolgen, üblicherweise werden jedoch drei verschiedene Varianten genutzt. Variante 1 ist die Wahl der Fugazität des reinen Stoffes i, d. h. im Standardzustand gilt $x_i^0 = 1$. Ist der Wert der Fugazität bei Systemdruck nicht bekannt, wählt man den Zustand bei Sättigungsdampf p_i^S und korrigiert ihn mittels Poynting-Faktor. Es resultiert die Gleichung:

$$f_i(T, p, \mathbf{x}) = x_i \, \gamma_i \left(T, p, \mathbf{x}, f_i^0(T, p) \right) \; \varphi_i^S(T) \, p_i^S(T) \; \exp\left[\int_{p_i^0}^{p} \frac{v_i(T, p)}{RT} \mathrm{d}p \right] \tag{3.17}$$

Das Formelzeichen $\mathbf{x}$ repräsentiert den Vektor der Stoffmengenanteile. Die Größe φ_i^S bezeichnet den Wert des Fugazitätskoeffizienten bei Sättigungsdampfdruck. Da Gas- und Flüssigphase in Reinstoffen bei diesem Druck im Gleichgewicht stehen, kann er aus der Zustandsgleichung der Gasphase bestimmt werden.

Die zweite Variante des Standardzustands ist der einer idealen Lösung mit gemischtem Lösungsmittel, welche frei von gelösten Stoffen ist. Er kommt zum Einsatz, wenn die Standardfugazität des jeweiligen Reinstoffs i unbekannt oder nur schwer zugänglich ist. Für die Menge der gelösten Stoffe s wählt man $x_i^0 = 0$, während für das oder die Lösungsmittel sf die Standardzusammensetzung $\mathbf{x}^{\mathbf{sf}}$ mit

$$x_i^{sf} = \frac{x_i}{\sum_{\{sf\}} x_k} \qquad i \in \{sf\} \tag{3.18}$$

gilt. Die Definitionsgleichung der Henry-Konstante eines Stoffes i aus der Menge der gelösten Stoffe s lautet dann:

$$He_{s,i}(T, p, \mathbf{x}^{\mathbf{sf}}) = \lim_{\mathbf{x}^{\mathbf{s}} \to 0} \left(\frac{f_i}{x_i} \right)_{T, p, \mathbf{x}^{\mathbf{sf}}} \tag{3.19}$$

Der Henry-Koeffizient $He_{s,i}$ ist damit für ein bestimmtes Lösungsmittelgemisch in Abwesenheit von gelösten Stoffen definiert. Die Fugazität ergibt sich zu:

$$f_i(T, p, \mathbf{x}) = x_i \gamma_i^* \left(T, p, \mathbf{x}, f_i^0(T, p) \right) He_{s,i}(T, p, \mathbf{x}^{\mathbf{sf}}) \exp \left[\int_{p_i^0}^{p} \frac{v_{s,i}^{\infty}(T, p)}{RT} \mathrm{d}p \right] \tag{3.20}$$

Das Sternchen $*$ kennzeichnet die abweichende Normierung des Aktivitätskoeffizienten γ_i^* auf den Zustand einer unendlichen Lösung. Das Formelzeichen p_{sf}^S bezeichnet den Sättigungsdruck des Lösungsmittelgemischs und $v_{s,i}^{\infty}$ steht für das partielle molare Volumen der Komponente i in unendlicher Verdünnung.

Die dritte Variante ist die Wahl eines sogenannten Referenzlösungsmittels r für das im Standardzustand $x_r = 1$ und für alle anderen Stoffe im System $x_i = 0$ gilt. Auf die Darstellung dieser Variante soll hier jedoch verzichtet werden [OH05].

VEREINFACHTE BESCHREIBUNG DES STOFFLICHEN GLEICHGEWICHTS

Durch Kombination der Gln. 3.15 und 3.17 erhält man die stoffliche Gleichgewichtsbeziehung für Stoffe mit Referenzzustand nach Variante 1:

$$x_{V,i}\, p\, \varphi_i(T, p, \mathbf{x}) = x_{L,i}\, \gamma_i \left(T, p, \mathbf{x}, f_i^0(T, p) \right) \varphi_i^S(T)\, p_i^S(T) \exp \left[\int_{p_i^0}^{p} \frac{v_i(T, p)}{RT} \mathrm{d}p \right] \tag{3.21}$$

Da der Prozess der chemischen Absorption bei niedrigen Drücken und ausreichend hohen Tempraturen arbeitet, sei im Rahmen dieser Arbeit für das VLE ideales Gas angenommen, d. h. es gilt $\varphi_i = \varphi_i^S = 1$. Des Weiteren betonen O'Connell und Haile in ihrem Buch [OH05], dass der Poynting-Faktor vernachlässigbar ist, solange für den Systemdruck nicht gilt $p \gg p_i^S(T)$. Diese Bedingung ist in der chemischen Absorptionsgaswäsche für die Reinstoffe H_2O und MEA ebenfalls erfüllt. Zuletzt sei das Verhalten der Lösung als ideal angenommen, sodass gilt $\gamma_i = 1\ \forall i = [1, nc]$. Diese Vereinfachung stellt einen deutlichen Einschnitt in das Stoffdatenmodell dar. Sie wird getroffen, da das eNTRL Modell innerhalb von Matlab® nicht verfügbar ist. Damit reduziert sich das stoffliche Gleichgewicht auf das Raoult'sche Gesetz:

$$x_{V,i}\, p = x_{L,i} p_i^S(T) \tag{3.22}$$

Die Gln. 3.15 und 3.20 ergeben in Kombination:

$$x_{V,i}\, p\, \varphi_i(T, p, \mathbf{x}) = x_{L,i}\, \gamma_i^* \left(T, p, \mathbf{x}, f_i^0(T, p) \right) He_{s,i}(T, p, \mathbf{x}^{\mathbf{sf}}) \exp \left[\int_{p_i^0}^{p} \frac{v_i^{\infty}(T, p)}{RT} \mathrm{d}p \right] \tag{3.23}$$

O'Connell und Haile [OH05, S. 440] stellen fest, dass der Poynting-Faktor auch für Henry-Komponenten lediglich bei hohen Drücken relevant ist, welche im vorliegenden System nicht auftreten. Wiederum wird aufgrund des fehlenden Zugangs zum eNTRL-Modell eine ideale Lösung mit $\gamma_i^* = 1\ \forall i = [1, nc]$ angenommen. Gl. 3.23 vereinfacht sich daraufhin auf eine Form des Henry'schen Gesetzes mit gemischtem Lösungsmittel:

$$x_{V,i}\, p = x_{L,i} He_{s,i} \tag{3.24}$$

Liu et. al. [LZW99] geben eine Berechnungvorschrift für den Henry-Koeffizienten in der gemischten Lösungsmitteln an:

$$\ln \left(\frac{He_{s,i}}{\gamma_i^{\infty}} \right) = \sum_j \xi_j \ln \left(\frac{He_{ij}}{\gamma_{ij}^{\infty}} \right) \tag{3.25}$$

Hierin bezeichnen He_{ij} den die Henry-Koeffizienten für den gelösten Stoff i im jeweils reinen Lösungsmittel j und ξ_j den wahren Massenanteil des Lösungsmittels im Stoffsystem. Auch diese Gleichung vereinfacht sich durch die Annahme eines idealen Lösungsmittels, sodass gilt:

$$\ln\left(He_{s,i}\right) = \sum_j \xi_j \ln\left(He_{ij}\right) \tag{3.26}$$

3.2.3. STOFFDATENMODELL DER GASPHASE

Wie in Abschnitt 3.2.1 ausgeführt, erfolgt die Berechnung der Stoffdaten in der Gasphase mit Hilfe des Stoffdatenmanagers TEA via CAPE-OPEN. Dieser besitzt keine eigene Berechnungsroutine zur Bestimmung des Fick'schen Diffusionskoeffizienten, weshalb diese innerhalb der in Matlab® entstandenen Wrapper-Klasse ergänzend implementiert werden musste. Daher wird diese Berechnungsmethode hier aufgeführt, alle anderen Korrelationen sind aus TEA übernommen und wurden deshalb lediglich im Appendix zusammengefasst.

DIFFUSIONKOEFFIZIENT

Fuller entwickelte die Näherungsgleichung für binäre Fick'sche Diffusionskoeffizienten in Gassystemen bei niedrigem Druck [PPO01, S. 11.10].

$$D_{ij} = \frac{0{,}00143\, T^{1{,}75}}{p\, M_{ij}^{1/2} \left[v_{D,i}^{1/3} + v_{D,j}^{1/3}\right]^2} \tag{3.27}$$

$$M_{ij} = 2\left[\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}\right]^{-1} \tag{3.28}$$

Die Diffusionsvolumina v_D der relevanten Stoffe sind in TEA verfügbar. Aus den binären Diffusionkoeffizienten lässt sich mit Hilfe des Blanc'schen Gesetz [PPO01, S. 11.20] der Koeffizient für einen Stoff innerhalb eines Stoffgemisches berechnen.

$$D_i = \left[\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{nc} \frac{x_j}{D_{ij}}\right]^{-1} \tag{3.29}$$

3.2.4. STOFFDATENMODELL DER FLÜSSIGPHASE

REAKTIONSGLEICHGEWICHT

Amine bilden mit Wasser und gelöstem Kohlenstoffdioxid elektrolytische Systeme. Neben den scheinbaren[4] Komponenten entstehen durch chemische Gleichgewichtsreaktionen verschiedene Ionen. Wie noch gezeigt wird, beeinflussen diese chemischen Reaktionen den Stoffdurchgang und das Phasengleichgewicht maßgeblich. Dies trifft insbesondere auf sehr reaktive Lösungsmittel auf Basis primärer und sekundärer Amine wie MEA oder PZ zu. Da

[4] engl.: apparent

Tabelle 3.4.: Diffusionsvolumina nach Fuller [COC16]

	N_2	CO_2	H_2O
Fuller's Diffusionsvolumina in cm^3	18,50	26,90	13,11

es sich um wässrige Lösungen handelt, enthält das Reaktionssystem in jedem Fall zunächst die Dissoziationsreaktion von Wasser

$$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \tag{3.30}$$

sowie die Dissoziation von Kohlenstoffdioxid

$$CO_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+ \tag{3.31}$$

und die Dissoziation von Hydrogencarbonat

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+ \tag{3.32}$$

Diese Reaktionen laufen auch in Abwesenheit eines Amines innerhalb einer wässrigen Lösung ab. Dies geschieht allerdings nur sehr langsam und in geringem Maße. Um CO_2 schneller und in höheren Mengen im Waschmittel binden zu können, ergänzt man das Wasser durch Amine.

Nach den Modellen von Austgen et. al. [Aus89] und Liu et. al. [LZW99] muss das Reaktionssystem im Falle von MEA durch die Dissoziationsreaktion protonierten Monoethanolamines ($MEAH^+$)

$$MEAH^+ + H_2O \rightleftharpoons MEA + H_3O^+ \tag{3.33}$$

und die Reversion von Carbamat ($MEACOO^-$)

$$MEACOO^- + H_2O \rightleftharpoons MEA + HCO_3^- \tag{3.34}$$

ergänzt werden. Die entsprechenden Reaktionen für aMDEA finden sich im Appendix in Abschnitt A.1.2

CHEMISCHES GLEICHGEWICHT

Die Reaktionsgleichgewichte lassen sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes unter Verwendung von Gl. 3.35 bestimmen. Die Aktivitäten a_i werden mit Hilfe des eNTRL-Modells bestimmt, welches im folgenden Abschnitt näher beschrieben wird.

$$K = \prod_i a_i^{\nu_{i,R}} \tag{3.35}$$

Die Gleichgewichtskonstante ist von der Temperatur abhängig.

$$\ln K = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 T \tag{3.36}$$

Die Koeffizienten für das MEA-H_2O-CO_2-Stoffsystem sind in Tabelle A.2 zusammengefasst. Entsprechende Daten für aMDEA finden sich bei Bishnoi et. al. [BR02].

ELECTROLYTE-NON-RANDOM-TWO-LIQUID-MODELL

Das eNTRL ist ein Modell zur Bestimmung der freien Exzessenthalpie g^{ex} und wurde durch Chen et. al. zunächst für ein vollständig dissoziiertes Elektrolyt in einem reinen Lösungsmittel entwickelt [Che+82]. Sie verallgemeinerten diesen Ansatz auf Elektrolytsysteme in wässriger Lösung [CE86] und in gemischten Lösungsmitteln [MEC86]. In den folgenden Jahren wurde das Modell stetig weiterentwickelt und generalisiert [CS04; SC09] .

Das Modell basiert auf dem Konzept der lokalen Zusammensetzung [Che+82]. Ihm liegen zwei wesentliche Annahmen zu Grunde:

1. Lokale Elektroneutralität: Die Summe der Ladungen in einer Elementarzelle mit einem Molekül als zentrales Teilchen ist null [vgl.: CE86].

2. Ionenartige Abstoßung: Aufgrund der starken elektrostatischen Abstoßung befinden sich keine Ionen gleicher Ladung in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander [vgl.: CE86].

Chen et. al. postulierten die freie Exzessenthalpie als Summe aus

- der Fernwirkung zwischen Ionen auf Basis der Pitzer-Debye-Hückel-Gleichung [Pit80] und
- der Nahwirkung zwischen allen Molekülen und Ionen mit einem für Ionen erweiterten Non-Random-Two-Liquid (NRTL)-Ansatz analog zum Modell von Renon und Prausnitz [RP68].

Die folgenden Gleichungen wurden weitgehend aus der Arbeit von Liu und Watanasiri [LZW99] übernommen und durch einige Erklärungen ergänzt. Das Pitzer-Debye-Hückel-Modell ist unsymmetrisch und auf ein gemischtes Lösungsmittel normiert. Es folgt der Gleichung:

$$\frac{g^{ex^*,pdh}}{RT} = -\left(\frac{1000}{M_{sf}}\right)^{1/2} \frac{4A_\phi I_x}{I} \ln(1 + I\, I_x^{1/2}) \tag{3.37}$$

Darin bezeichnet M_{sf} die molare Masse des Lösungsmittels und I den Parameter der größten Annäherung des Pitzer-Debye-Hückel-Modells. Der Debye-Hückel-Parameter A_ϕ folgt der Gleichung

$$A_\phi = \frac{1}{3}\left(\frac{2\pi N_A \rho_{sf}}{1000}\right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{Dk_B T}\right)^{(3/2)} \tag{3.38}$$

mit der Avogadrokonstanten N_A, der Dichte des Lösungsmittels ρ_{sf}, e die Elektronenladung, der dielektrischen Konstante D, der Boltzmannkonstante k_B und der Temperatur T. Die Ionenstärke I_x resultiert aus:

$$I_x = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 x_i \tag{3.39}$$

Mit der Ionenladungszahl z_i und dem zugehörigen Stoffmengenanteil x_i.

Der lokale Anteil des eNTRL-Modells ist im allgemeinen auf reines Wasser als Lösungsmittel normiert und berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$\frac{g^{ex,lc}}{RT} = \sum_m X_m \frac{\sum_j X_j G_{jm}\tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} \tag{3.40}$$

$$+ \sum_c X_c \sum_{a'} \left(\frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}}\right) \frac{\sum_j X_j G_{jc,a'c}\tau_{jc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \tag{3.41}$$

$$+ \sum_a X_a \sum_{c'} \left(\frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}}\right) \frac{\sum_j X_j G_{ja,c'a}\tau_{ja,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \tag{3.42}$$

Die Eingabeparameter des Modells sind jeweils die binären NRTL-Interaktionsparameter τ und der NRTL-Nonrandomness-Faktoren α. Man benötigt für Molekülpaare $\tau_{mm'}$ und $\tau_{m'm}$ sowie $\alpha_{mm'}$, für die Interaktionen zwischen Molekülen und einem Ionenpaar jeweils $\tau_{m,ca}$, $\tau_{ca,m}$ und $\alpha_{m,ca}$. Die Interaktion zwischen Ionenpaaren wird mit den Parametern $\tau_{ca,ca'}$, $\tau_{ca',ca}$,

$\tau_{c'a,ca}$, $\tau_{ca,c'a}$, $\alpha_{ca,ca'}$ und $\alpha_{ca,c'a}$ charakterisiert. [vgl.: MEC86] Alle weiteren Parameter ergeben sich aus diesen Vorgaben mit Hilfe der Beziehungen:

$$G_{jm} = \exp(-\alpha_{jm}\,\tau_{jm}) \tag{3.43}$$

$$G_{jc,ac} = \exp(-\alpha_{jc,ac}\,\tau_{jc,ac}) \tag{3.44}$$

$$G_{ja,ca} = \exp(-\alpha_{ja,ca}\,\tau_{ja,ca}) \tag{3.45}$$

$$G_{cm} = \frac{\sum_a X_a G_{ca,m}}{\sum_{a'} X_{a'}} \tag{3.46}$$

$$G_{am} = \frac{\sum_c X_c G_{ca,m}}{\sum_{c'} X_{c'}} \tag{3.47}$$

$$\alpha_{cm} = \frac{\sum_a X_a\,\alpha_{ca,m}}{\sum_{a'} X_{a'}} \tag{3.48}$$

$$\alpha_{am} = \frac{\sum_c X_c\,\alpha_{ca,m}}{\sum_{c'} X_{c'}} \tag{3.49}$$

$$\tau_{mc,ac} = \tau_{cm} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca} \tag{3.50}$$

$$\tau_{ma,ca} = \tau_{am} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca} \tag{3.51}$$

Da die Normierung des Pitzer-Anteils von dem des lokalen Anteils abweicht, ist zusätzlich der Born-Ausdruck notwendig. Dieser dient zur Umrechnung der freien molaren Exzessenthalpie der Fernwirkung auf die Normierung reinen Wassers als Lösungsmittel.

$$\frac{g^{ex^*,Born}}{RT} = \frac{e^2}{2\,k_B\,T}\left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_{H2O}}\right)^{1/2}\left(\sum_i \frac{x_i\,z_i^2}{r_i}\right)\cdot 10^{-2} \tag{3.52}$$

Darin bezeichnet r den Bornradius.

Die freie molare Exzessenthalpie nach dem eNTRL-Modell resultiert schließlich aus der Summe der genannten Anteile:

$$g^{ex^*} = g^{ex^*,PDH} + g^{ex^*,Born} + g^{ex,lc} \tag{3.53}$$

Der Aktivitätskoeffizient ist die partielle molare Ableitung der freien Exzessenthalpie:

$$\ln\gamma_i = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial(n\,g^{ex^*})}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \tag{3.54}$$

Liu et. al. [LZW99] entwickelten die Arbeit von Austgen et. al. [Aus89] weiter. Tabelle A.3 fasst den von ihnen veröffentlichten Modellparametersatz für das MEA-H_2O-CO_2-Stoffsystem zusammen. Von den 6 Molekül-Molekül-, 24 Molekül-Ion- und 54 Ion-Ion-Interaktionen wurde lediglich ein Bruchteil als modellbestimmend eingestuft, da die Hälfte der Komponenten in vernachlässigbar kleinen Stoffmengenanteilen auftreten. So wurden 2 Molekül-Molekül-, ein Großteil der Molekül-Ionen- und alle Ion-Ion-Interaktionen vernachlässigt. Die entsprechenden Parameter erhalten den Wert null [vgl.: LZW99]. Ein Teil der Interaktionsparameter sind von der Temperatur abhängig. Es gilt:

$$\tau = A + \frac{B}{T} \tag{3.55}$$

WAHRER STOFFMENGENANTEIL

Eine wesentliche Konsequenz aus den in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Problemen bei der Stoffdateneinbindung war die Wahl von Stoffdatenkorrelationen auf Basis der scheinbaren

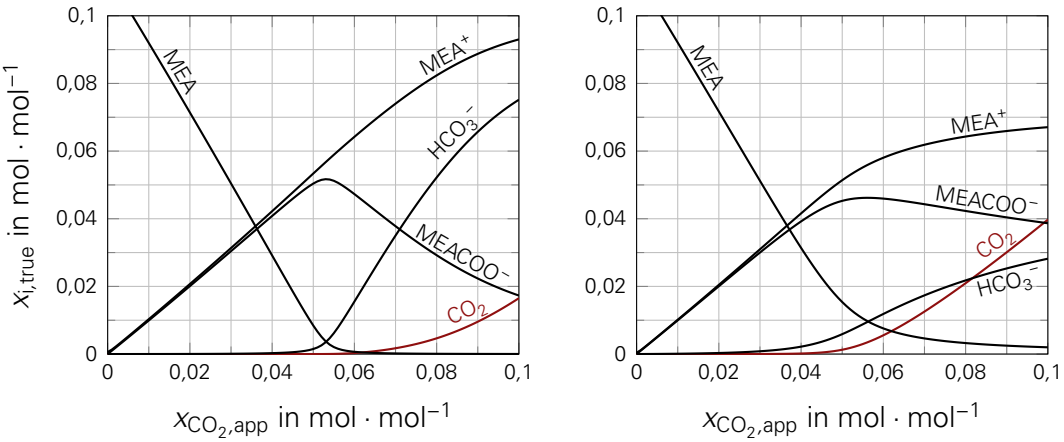

Abbildung 3.2.: Wahrer Stoffmengenanteil einzelner Stoffe in einer 30 wt-%-MEA-Lösung bei 310 K (links) und 390 K (rechts)

molaren Stoffmengenanteile $x_{i,app}$. Für das VLE in chemischen Absorptionsprozessen ist jedoch der wahre Stoffmengenanteil $x_{i,true}$, der sich aufgrund der Reaktionsgleichgewichte in der flüssigen Phase einstellt, von zentraler Bedeutung. Abbildung 3.2 zeigt den Verlauf des wahren Stoffmengenanteils von CO_2 und einiger Ionen über dem scheinbaren Stoffmengenanteil von CO_2 in einer 30 wt-%-MEA-Lösung bei 310 K und 390 K. Die Werte wurden mit Hilfe von Aspen Properties® auf der Basis der Daten aus den Tabellen A.3 und A.2 ermittelt.

Die Grafiken visualisieren sehr gut den Unterschied zwischen dem scheinbaren und dem wahren Stoffmengenanteil von CO_2. Auf dieser Differenz basiert die Wirkungsweise der chemischen Absorptionsgaswäsche, da CO_2 bei wesentlich niedrigeren Partialdrücken in der Gasphase absorbiert werden kann, als beispielweise in einer reinen Druckwasserwäsche. Eine zweite wesentliche Erkenntnis aus den Abbildungen liegt im unterschiedlichen Verlauf von $x_{CO_2,true}$ bei den verschiedenen Temperaturen. Die Werte für niedrige Temperaturen sind wesentlich kleiner. In diesem Temperaturbereich arbeitet der Absorber. Der Desorber wird bei höheren Temperaturen betrieben was nach der Abbildung dazu führt, dass wesentlich mehr molekularer Kohlenstoffdioxid im Lösungsmittel vorliegt und so sein Partialdruck im Gleichgewicht über der Flüssigphase deutlich höher ist.

Um beide Einflüsse in ein Modell auf Basis der scheinbaren Stoffmengenanteile abzubilden, wurden in Aspen Plus® eine Reihe von Datenpunkten für eine 30 wt-%-MEA-Lösung in Abhängigkeit vom scheinbaren Stoffmengenanteil von CO_2 und der Temperatur ermittelt und in Matlab® mit Hilfe von Splines interpoliert. Es entstehen die funktionalen Zusammenhänge:

$$x_{CO_2,true} = f(T, x_{CO_2,app}) \tag{3.56}$$

$$x_{H_2O,true} = f(T, x_{CO_2,app}) \tag{3.57}$$

$$x_{MEA,true} = f(T, x_{CO_2,app}) \tag{3.58}$$

Nachteil dieser Vorgehensweise ist, dass die Änderung des Verhältnisses von $x_{MEA,app}$ und $x_{H_2O,app}$ im Waschmittel durch Verdampfen und Kondensieren nicht mit abgebildet werden. Dieser Punkt wird allerdings mit Blick auf den schnell wachsenden Bedarf an Datensätzen für jeden zusätzlich berücksichtigten Freiheitsgrad vernachlässigt.

Im folgenden wird auf die ausdrückliche Kennzeichnung von $x_{i,app}$ verzichtet und stattdessen lediglich x_i geschrieben. Der wahre Stoffmengenanteile wird an den entsprechenden Stellen ausdrücklich gekennzeichnet.

DICHTE UND MOLARES VOLUMEN

Weiland et. al. [Wei+98] veröffentlichten eine Korrelation zur Bestimmung des molaren Volumens auf Basis der scheinbaren Stoffmengenanteile in ($ml \cdot mol^{-1}$):

$$v = x_{Am}v_{Am} + x_{H_2O}v_{H_2O} + x_{CO_2}v_{CO_2} + x_{Am}x_{H_2O}v^{*} + x_{Am}x_{CO_2}v^{**} \tag{3.59}$$

Das molare Volumen des Amins erhält man aus der rein empirischen Gleichung:

$$v_{Am} = \frac{M_{Am}}{aT^2 + bT + c} \tag{3.60}$$

Der Einfluss der Interaktion des Amins und von Kohlenstoffdioxid wird mit folgender Gleichung ausgedrückt:

$$v^{**} = d + ex_{Am} \tag{3.61}$$

Tabelle A.4 fasst die entsprechenden Koeffizienten für MEA und MDEA zusammen. Amudsen et. al. [AØE09] befanden diese Korrelation für einen Temperaturbereich von 25 °C bis 80 °C als zufriedenstellend. Für PZ und aMDEA wurden derartige Daten nicht aus der Literatur ermittelt und es ist fraglich, ob diese überhaupt verfügbar sind.

DYNAMISCHE VISKOSITÄT

Neben der Berechnungsvorschrift für das molare Volumen veröffentlichten Weiland et. al. [Wei+98] auch ein Korrelations für die dynamische Viskosität.

$$\frac{\eta}{\eta_{H_2O}} = \exp\left(\frac{\left[(a\,\xi_{\mathrm{Am}} + b)T + (c\,\xi_{\mathrm{Am}} + d)\right]\left[X_{\mathrm{CO_2,Am}}(e\,w + f\,T + g) + 1\right]\xi_{\mathrm{Am}}}{T^2}\right) \tag{3.62}$$

Darin ist ξ_{Am} der Massenanteil des Amins in Wasser und $X_{\mathrm{CO_2,Am}}$ die Beladung des Waschmittels nach:

$$X_{\mathrm{CO_2,Am}} = \frac{x_{\mathrm{CO_2}}}{x_{\mathrm{MEA}}} \tag{3.63}$$

Zur Bestimmung der Viskosität von Wasser wird die PPDS-Gleichung nach VDI Wärmeatlas [KJ13] genutzt.

$$\frac{\eta}{\mathrm{Pas}} = e \cdot \exp\left[a\left(\frac{c - T}{T - d}\right)^{1/3} + b\left(\frac{c - T}{T - d}\right)^{4/3}\right] \tag{3.64}$$

Tabelle A.5 fasst die Koeffizienten der Modellgleichungen zusammen. Amudsen et. al. [AØE09] befanden auch diese Korrelation für einen Temperaturbereich von 25 °C bis 80 °C als zufriedenstellend. Es wurden wiederum keine entsprechenden Daten für PZ und aMDEA ermittelt.

DIFFUSIONSKOEFFIZIENT

Modellbedingt wird lediglich der Diffusionskoeffizient von CO_2 im Waschmittel benötigt. Vereinfachend sei dieser durch den Diffusionkoeffizient in Wasser nach Versteeg et. al. angenommen:

$$D_{\mathrm{CO_2,H_2O}} = 2{,}35 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{-2119}{T}\right) \mathrm{m^2 \cdot s^{-1}} \tag{3.65}$$

SÄTTIGUNGSDAMPFDRUCK UND HENRY-KONSTANTE

Die Korrelation zur Bestimmung des Sättigungsdampfdrucks lautet [KJ13]:

$$\ln\left(\frac{p_s}{p_c}\right) = \frac{T_c}{T}\left[a\left(1-\frac{T}{T_c}\right) + b\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{1,5} + c\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{2,5} + d\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{5}\right] \tag{3.66}$$

Für die Henry-Konstante kommt die Formel nach Liu et. al. [LZW99] zum Einsatz:

$$\ln He = a + \frac{b}{T} + c\ln T + dT \tag{3.67}$$

Dabei ist die Mischungsregel nach Gl. 3.26 zu berücksichtigen.

VERDAMPFUNGSENTHALPIE UND ABSORPTIONSENTHALPIE

Zur Berechnung der Verdampfungsenthalpie dient die PPDS-Korrelation nach VDI Wärmeatlas [KJ13].

$$\Delta_{vap}h = R\,T_c\left[a\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{1/3} + b\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{2/3} + c\left(1-\frac{T}{T_c}\right) + d\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{2} + e\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{6}\right] \tag{3.68}$$

In erster Näherung kann von vollständigem Umsatz des CO_2 in der flüssigen Phase ausgegangen werden. Auf Basis dieser Annahme lässt sich die Absorptionsenthalpie in Analogie zu Verdampfungsenthalpie als umgesetzte Energiemenge je übergegangenem Stoff betrachten. Für die Absorptionsenthalpie von CO_2 in MEA sei angenommen [KJH09]:

$$\Delta_{abs}h_{CO_2,MEA} = 82\,000\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}} \tag{3.69}$$

ENTHALPIE UND SPEZIFISCHE WÄRMEKAPAZITÄT

Mangels geeigneter Daten zur Beschreibung des sensiblen Anteils an der molaren Enthalpie von gelöstem CO_2 in der flüssigen Phase, sei dieser in der entsprechenden Korrelation nicht berücksichtigt und der Wert auf ein reines MEA-H_2O-System umgerechnet. Die Absorptionsenthalpie der Henry-Komponente wird in Analogie zur Verdampfungsenthalpie betrachtet.

$$\begin{aligned} h = &\frac{h_{\mathrm{sens},H_2O}x_{H_2O} + h_{\mathrm{sens,MEA}}x_{\mathrm{MEA}}}{1 - x_{CO_2}} \\ &- \Delta_{\mathrm{vap}}h_{H_2O}\,x_{H_2O} - \Delta_{\mathrm{abs}}h_{CO_2,\mathrm{MEA}}\,x_{CO_2} \end{aligned} \tag{3.70}$$

Die sensible Enthalpie der Stoffe ergibt sich aus dem Integral der molaren Wärmekapzität über der Temperatur ausgehend von der Bezugstemperatur $T_0 = 298{,}15\,\mathrm{K}$.

$$h_{sens} = \int_{T_0}^{T} c_{p,L}(T)\,\mathrm{d}T \tag{3.71}$$

Die molaren Wärmekapazitäten in der flüssigen Phase ergeben sich aus:

$$\frac{c_{p,L}}{\mathrm{Jmol^{-1}K^{-1}}} = a + bT + cT^2 + dT^3 \tag{3.72}$$

$$\frac{c_{p,L}}{\mathrm{Jmol^{-1}K^{-1}}} = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 - \frac{\mathrm{d}\Delta_{vap}h}{\mathrm{d}T} \tag{3.73}$$

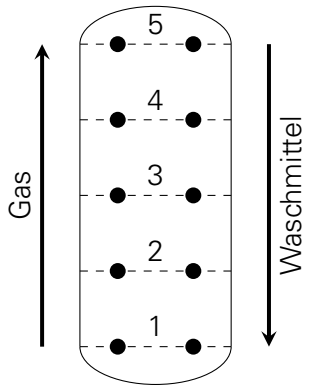

Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung der Stützstellen in einer Absorptions- bzw. Desorptionskolonne

3.3. ABSORPTIONS- UND DESORPTIONSKOLONNE

Das im Folgenden analysierte Modell der Absorptions- und Desorptionskolonne basiert auf den Veröffentlichungen von Kvamsdal und Enaasen-Flø et. al. [KJH09; Ena+13; Fløe+15]. In diesen Arbeiten wurde ein Modell zur dynamischen Simulation von Gaswäscheprozessen auf Basis des MEA-H_2O-CO_2-Stoffsystems in Matlab® entwickelt. Wie in Abschnitt 2.5 als Anforderung herausgearbeitet, nutzt es einen kinetischen Ansatz für den Massentransport unter Berücksichtigung eines Enhancement-Faktors. Die Reaktionen finden ausschließlich in der flüssigen Phase statt. Es sei angenommen, dass diese Reaktionen verhältnismäßig schnell ablaufen, sodass die Gleichgewichtsreaktionen mit Hilfe von Gleichgewichtskonstanten beschrieben werden können. Dies deckt sich mit den Annahmen in den zitierten Veröffentlichungen. Sie enthalten allerdings keine Aussagen bezüglich des verwendeten Stoffdatenmodells, sodass hier eine eigene Basis geschaffen werden muss.

Die Autoren fassen weitere getroffene Annahmen jeweils in Listen zusammen. An dieser Stelle soll jedoch eine Herleitung des entsprechenden Modells erfolgen um auch nicht explizit genannte Modellannahmen zu identifizieren und gegebenenfalls den Ansatz zu modifizieren. Eine Zusammenfassung der Annahmen erfolgt am Ende des Abschnitts.

3.3.1. AUFSTELLEN UND DISKRETISIEREN DER MODELLGLEICHUNGEN

Die Kolonne soll durch ein 1D-Modell nach Abschnitt 3.1.2 beschrieben werden. Ausgangspunkt für die Herleitung der Modellgleichung sind die totalen Stoffmengenbilanzen als Alternative zur Massenbilanz,

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = \dot{n}(z) - \dot{n}(z + \mathrm{d}z) + \mathrm{d}\dot{n}_{tr} \tag{3.74}$$

die Komponentenbilanzen

$$\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} = \dot{n}_i(z) - \dot{n}_i(z + \mathrm{d}z) + \mathrm{d}\dot{n}_{tr,i} \tag{3.75}$$

und die Energiebilanzen

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = \dot{H}(z) - \dot{H}(z + \mathrm{d}z) + \mathrm{d}\dot{Q}_{tr} + \mathrm{d}\dot{Q}_{sc} \tag{3.76}$$

in differentieller Form. Die Impulsbilanz wird vernachlässigt. Enaasen-Flø et. al. nehmen hier ein lineares Druckprofil an. Ihre Messdaten weisen einen Druckverlust von nur 5-10 mbar über dem Absorber mit den geometrischen Daten nach Tabelle 5.1 aus. Daher sei in dieser Arbeit vereinfachend der Druck als konstant über die gesamte Kolonnenhöhe angenommen.

Für die Änderung der Stoffmengen von Gas- und Flüssigkeitsstrom gilt im differentiell kleinen Bilanzvolumen gilt:

$$\frac{\mathrm{d}n_V}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}(\rho_V \varepsilon_V A \mathrm{d}z)}{\mathrm{d}t} = \varepsilon_V A \mathrm{d}z \frac{\mathrm{d}\rho_V}{\mathrm{d}t} + \rho_V A \mathrm{d}z \frac{\mathrm{d}\varepsilon_V}{\mathrm{d}t} \tag{3.77}$$

$$\frac{\mathrm{d}n_L}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}(\rho_L \varepsilon_L A \mathrm{d}z)}{\mathrm{d}t} = \varepsilon_L A \mathrm{d}z \frac{\mathrm{d}\rho_L}{\mathrm{d}t} + \rho_L A \mathrm{d}z \frac{\mathrm{d}\varepsilon_L}{\mathrm{d}t} \tag{3.78}$$

Darin stehen ε_V und ε_L für den Hold-Up von Gas bzw. Flüssigkeit. Dieser ist aufgrund des hydraulischen Verhaltens der Kolonne variabel. Enaasen-Flø et. al. vernachlässigen in ihrer Veröffentlichung jeweils den zweiten Term. Dies erscheint zulässig, solange der Hold-Up eine relativ niedrige Dynamik aufweist. Die Annahme wurde vereinfachend übernommen. Der Stoffdurchgang kann auf Basis der volumenspezifischen Phasengrenzfläche a_{ph} und der flächenbezogenen Stoffstromdichte $\dot{j}_{trans}^{V \to L}$ berechnet werden. Der Stoffübergang von der gasförmigen in die flüssige Phase sei als positiv definiert.

$$\dot{n}_{tr} = a_{ph} \sum_{i}^{nc} \dot{j}_{tr,i}^{V \to L} A \, \mathrm{d}z \tag{3.79}$$

Es entsteht die Zwischenform:

$$\varepsilon_V A \, \mathrm{d}z \frac{\mathrm{d}\rho_V}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial \dot{n}_V}{\partial z} \mathrm{d}z - a_{ph} \sum_{i}^{nc} \dot{j}_{tr,i}^{V \to L} A \, \mathrm{d}z \tag{3.80}$$

$$\varepsilon_L A \, \mathrm{d}z \frac{\mathrm{d}\rho_L}{\mathrm{d}t} = +\frac{\partial \dot{n}_L}{\partial z} \mathrm{d}z + a_{ph} \sum_{i}^{nc} \dot{j}_{tr,i}^{V \to L} A \, \mathrm{d}z \tag{3.81}$$

Sie wird für die Herleitung der weiteren Modellgleichungen benötigt. Das totale Differential der Dichte des Gasstroms lautet:

$$\mathrm{d}\rho_V = \frac{\partial \rho_V}{\partial T_V} \mathrm{d}T_V + \frac{\partial \rho_V}{\partial p} \mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{nc} \frac{\partial \rho_V}{\partial x_i} \mathrm{d}x_i \tag{3.82}$$

Der Druck in der Kolonne wird als konstant angenommen, sodass $\frac{\partial \rho_V}{\partial p} = 0$. Da es sich näherungsweise um ideales Gas handelt, gilt für die Abhängigkeit von den Stoffmengenanteilen $\frac{\partial \rho_V}{\partial x_i} \approx 0$ für aller Komponenten i und die Abhängigkeit von der Temperatur:

$$\rho_V = \frac{p}{R \, T_V} \tag{3.83}$$

$$\frac{\partial \rho_V}{\partial T_V} = -\frac{p}{R \, T_V^2} = -\frac{\rho_V}{T_V} \tag{3.84}$$

Aufgrund der relativ hohen Temperaturgradienten während dynamischer Übergänge ist es sinnvoll diesen Term zu berücksichtigen. Schließlich ergeben sich unter Vernachlässigung der zeitlichen Ableitung der Dichte in der flüssigen Phase die beiden folgenden Modellgleichungen für den totalen Stoffmengentransport:

$$0 = -\frac{1}{A} \frac{\partial \dot{n}_V}{\partial z} + \varepsilon_V \frac{\rho_V}{T_V} \frac{\partial T_V}{\partial t} - a_{ph} \sum_{k=1}^{nc} \dot{n}_k^{g \to l} \tag{3.85}$$

$$0 = \frac{1}{A} \frac{\partial \dot{n}_l}{\partial z} + a_{ph} \sum_{k=1}^{nc} \dot{n}_k^{g \to l} \tag{3.86}$$

Die zeitliche Änderung der einzelnen Komponenten lässt sich aufgrund der Produktregel folgendermaßen umformen:

$$\frac{\mathrm{d}n_{V,i}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}(\rho_V x_{V,i} \varepsilon_V A \mathrm{d}z)}{\mathrm{d}t} = \varepsilon_V A \mathrm{d}z \frac{\mathrm{d}x_{V,i}}{\mathrm{d}t} + \varepsilon_V A \mathrm{d}z \frac{\mathrm{d}\rho_V}{\mathrm{d}t} x_{V,i} \tag{3.87}$$

$$\frac{\mathrm{d}n_{L,i}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}(\rho_L x_{L,i} \varepsilon_L A \mathrm{d}z)}{\mathrm{d}t} = \varepsilon_L A \mathrm{d}z \frac{\mathrm{d}x_{L,i}}{\mathrm{d}t} + \varepsilon_L A \mathrm{d}z \frac{\mathrm{d}\rho_L}{\mathrm{d}t} x_{L,i} \tag{3.88}$$

Der jeweils zweite Term kann mit Hilfe der Ausdrücke aus den Gln. 3.80 und 3.81 umgeformt werden. Der Stoffdurchgang von der gasförmigen in die flüssige Phase einer Komponente wird analog zu Gl. 3.79 beschrieben. Durch Ineinandereinsetzen erhält man die Modellgleichungen für den Stofftransport der einzelnen Komponenten:

$$\varepsilon_V \rho_V \frac{\partial x_{V,i}}{\partial t} = -\frac{\dot{n}_V}{A} \frac{\partial x_{V,i}}{\partial z} + x_{V,i} a_{ph} \sum_{i=1}^{nc} j_{tr,i}^{V \to L} - a_{ph} j_{tr,i}^{V \to L} \tag{3.89}$$

$$\varepsilon_L \rho_L \frac{\partial x_{L,i}}{\partial t} = \frac{\dot{n}_L}{A} \frac{\partial x_{L,i}}{\partial z} - x_{L,i} a_{ph} \sum_{i=1}^{nc} j_{tr,i}^{V \to L} + a_{ph} j_{tr,i}^{V \to L} \tag{3.90}$$

Die Herleitung der Modellgleichung für die Temperatur aus der Energiebilanz erfolgt analog. Zunächst formt sich die zeitliche Ableitung der Enthalpie wie folgt um:

$$\frac{\mathrm{d}H_V}{\mathrm{d}t} = \varepsilon_V A \mathrm{d}z \frac{\mathrm{d}(\rho_V h_V)}{\mathrm{d}t} = \varepsilon_V A \mathrm{d}z \rho_V \frac{\mathrm{d}h_V}{\mathrm{d}t} + \varepsilon_V A \mathrm{d}z h_V \frac{\mathrm{d}\rho_V}{\mathrm{d}t} h_{V,i} \tag{3.91}$$

$$\frac{\mathrm{d}H_L}{\mathrm{d}t} = \varepsilon_L A \mathrm{d}z \frac{\mathrm{d}(\rho_L h_L)}{\mathrm{d}t} = \varepsilon_L A \mathrm{d}z \rho_L \frac{\mathrm{d}h_L}{\mathrm{d}t} + \varepsilon_L A \mathrm{d}z h_L \frac{\mathrm{d}\rho_L}{\mathrm{d}t} h_{L,i} \tag{3.92}$$

Der jeweils hintere Term kann wiederum mit Hilfe der Gln. 3.80 und 3.81 ausgedrückt werden. Das totale Differential der molaren Enthalpie lautet:

$$\mathrm{d}h = \frac{\partial h}{\partial T} \mathrm{d}T + \frac{\partial h}{\partial p} \mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{nc} \frac{\partial h}{\partial x_i} \mathrm{d}x_i \tag{3.93}$$

Die Enthalpieänderung aufgrund einer Druckänderung kann für ideale Gas und inkompressible Flüssigkeiten vernachlässigt werden. Des Weiteren wird angenommen, dass die Ableitung der molaren Enthalpie nach der Zeit von der Änderung der Temperatur dominiert wird. Die Änderung der Stoffzusammensetzung sei relativ dazu vernachlässigbar. Die partielle Ableitung der molaren Enthalpie nach der Temperatur entspricht der molaren Wärmekapazität. Mit Hilfe dieser Annahmen vereinfachen sich die Energiebilanzen. Der Wärmeaustausch zwischen gasförmiger und flüssiger Phase folgt der Gleichung:

$$\mathrm{d}\dot{Q}_{tr} = a_{ph} U_{ph} (T_V - T_L) A \mathrm{d}z \tag{3.94}$$

Die Größe U_{ph} repräsentiert den Wärmedurchgangskoeffizient an der Phasengrenzfläche. Die Modellgleichung für die Temperatur in der Gasphase lautet:

$$\varepsilon_V \rho_V c_{p,V} \frac{\partial T_V}{\partial t} = -\frac{\dot{n}_V}{A} c_{p,V} \frac{\partial T_V}{\partial z} - a_{ph} U_{ph} (T_V - T_L) \tag{3.95}$$

Das thermische Verhalten der flüssigen Phase wird zusätzlich durch die Verdampfungsenthalpie des Wasser $\Delta_{vap} h_{\mathrm{H_2O}}$, der Absorptionsenthalpie von Kohlenstoffdioxid $\Delta_{vap} h_{\mathrm{CO_2,MEA}}$ und den Wärmeverlusten gegenüber der Umgebung mit

$$\mathrm{d}\dot{Q}_{env} = a_{env} U_{env} (T_L - T_{env}) A \mathrm{d}z \tag{3.96}$$

beeinflusst. Darin sind a_{env} die volumenspezifische Wärmeaustauschfläche und U_{env} der Wärmedurchgangskoeffizient vom Kolonneninneren in die Umgebung. Die Modellgleichung für die Temperaturen in der Flüssigphase lautet:

$$\begin{aligned} \varepsilon_L \rho_L c_{p,L} \frac{\partial T_L}{\partial t} = & \frac{\dot{n}_L}{A} c_{p,L} \frac{\partial T_l}{\partial z} + a_{ph} U_{ph} (T_V - T_L) - a_{env} (T_L - T_{env}) \\ & + a_{ph} \Delta_{vap} h_{\mathrm{H_2O}} j_{tr,H2O}^{V \to L} + a_{ph} \Delta_{abs} h_{\mathrm{CO_2,MEA}} j_{tr,CO2}^{V \to L} \end{aligned} \tag{3.97}$$

3.3.2. HYDRAULISCHER ARBEITSBEREICH

Packungkolonnen zeigen ein sehr komplexes fluiddynamisches Verhalten. Entsprechend wurden verschiedene, mehr oder weniger komplexe Modelle entwickelt um dieses zu beschreiben. An dieser Stelle sind die Veröffentlichungen von Onda [OTO68], Rocha [RBF93; RBF96], Billet [Bil95; BS99] und Mackowiak [Mac03] zu nennen. Im Rahmen dieser Arbeit soll aus der Auswahl lediglich ein hydraulisches Modell implementiert werden. In der Zukunft könnte man jedoch weitere berücksichtigen. Es gilt ein geeignetes auszuwählen. Nach Biliyok et. al. [Bil+12] ist das Modell von Onda für deutliche Abweichungen gegenüber experimentellen Daten bekannt. Das Modell von Mackowiak ist das allgemeingültigste und damit umfassendste. Allerdings beschränkt er sich in der vorliegenden Arbeit [Mac03] auf die Untersuchung der Hydraulik und leitet keine Ansätze für Stoffübergangskoeffizienten aus seinem Modell ab. Das Modell von Billet wurde erfolgreich in verschiedenen Arbeiten genutzt. Aus umfassenden Tabellen können packungsspezifische Modellparameter entnommen werden. Darüber hinaus ermöglicht es eine konsistente Bestimmung von Stoffübergangskoeffizienten. Auf diesen Aspekt geht Abschnitt 3.3.3 näher ein. Das Modell von Rocha et. al. bildet hierzu eine valide Alternative, die in zukünftigen Untersuchungen ergänzt werden könnte.

Es folgt nun die Beschreibung des Modells nach Billet und Schultes [BS99]. Wichtige Größen zur Beschreibung des hydraulischen Zustands sind der Flüssigkeitsinhalt ε_L, der Benetzungsgrad $a_{Ph}\,a^{-1}$ sowie die tatsächliche Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit in der Packung $\overline{u_L}$. Aus diesen Größen lassen sich der Flüssigkeitsinhalt $\varepsilon_{L,Fl}$ und die Strömungsgeschwindigkeit des Gases $u_{V,Fl}$ am Flutpunkt ableiten. Auf die Bedeutung des Flutpunkt und weitere grundlegende Kenntnisse zum hydraulischen Verhalten geht Abschnitt 2.2.2 ein.

Das Modell von Billet und Schultes nutzt eine Vielzahl stofflicher und geometrischer Parameter, die im Gegensatz zum Rest dieser Arbeit in der Regel massenspezifisch sind. Um einen neuen hydraulischen Zustand zu bestimmen, muss zunächst der Flüssigkeitsinhalt der Kolonne am Flutungspunkt berechnet werden.

$$\varepsilon_{L,Fl}^3(3\varepsilon_{L,Fl} - \varepsilon) = \frac{6}{g}a^2\varepsilon\frac{\eta_L}{\rho_L}\frac{\dot{m}_L}{\dot{m}_V}\frac{\rho_V}{\rho_L}u_{V,Fl} \tag{3.98}$$

Die Größe repräsentiert g die Erdbeschleunigung. Gleichung 3.98 bildet eine implizite Berechnungsvorschrift. Sie enthält neben dem Flüssigkeitsinhalt als weitere Unbekannte die Gasgeschwindigkeit am Flutpunkt. Diese ist wie folgt zu bestimmen

$$u_{V,Fl} = \sqrt{2}\sqrt{\frac{V}{\psi_{Fl}}}\frac{(\varepsilon - \varepsilon_{L,Fl})^{\frac{2}{3}}}{\varepsilon^{\frac{1}{2}}}\sqrt{\frac{\varepsilon_{L,Fl}}{a}}\sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_V}} \tag{3.99}$$

und enthält ihrerseits den Flüssigkeitsinhalt am Flutpunkt. Die Gln. 3.98 und 3.99 sind daher gemeinsam iterativ zu lösen. Aus rechentechnischer Sicht ist es sinnvoll, diese Iterationsschleifen zu vermeiden. Dazu dient die sehr gute Näherungsformel [Wei96]:

$$\varepsilon_{L,Fl} \approx 0{,}3\,\varepsilon \tag{3.100}$$

Die Gasgeschwindigkeit folgt dann aus Gl. 3.99. Die Korrelationen variieren in Abhängigkeit vom dimensionslosen Stoffstromparameter Ψ_{FP} aus Gl. 2.11. Der Widerstandsbeiwerts ψ_{Fl} bildet sich nach Gl. 3.101. Seine Berechnungsvorschrift wird mit Hilfe des Exponenten n_{Fl}

und der tabellierten, packungsspezifischen Konstanten C_{Fl} angepasst.

$$\psi_{Fl} = \frac{g}{C_{Fl}} \left[\Psi_{FP} \left(\frac{\eta_L}{\eta_V} \right)^{0,2} \right]^{-2n_{Fl}} \tag{3.101}$$

$$n_{Fl} = \begin{cases} -0{,}194 & \Psi_{FP} \leq 0{,}4 \\ -0{,}708 & \Psi_{FP} > 0{,}4 \end{cases} \tag{3.102}$$

$$C_{Fl} = \begin{cases} C_{Fl,tab} & \Psi_{FP} \leq 0{,}4 \\ 0{,}6244 \cdot C_{Fl,tab} \left(\frac{\eta_L}{\eta_V} \right)^{0,1028} & \Psi_{FP} > 0{,}4 \end{cases} \tag{3.103}$$

Des Weiteren benötigt wird den Benetzungsfaktor am Flutungspunkt $a_{Ph,Fl}\, a^{-1}$ benötigt.

$$\frac{a_{Ph,Fl}}{a} = 10{,}5 \left(\frac{\sigma_L}{\sigma_{H_2O}} \right)^{0,65} \left(a d_h \right)^{-0,5} \left(\frac{u_L d_h}{\nu_L} \right)^{-0,2} \left(\frac{u_L^2 \rho_L d_h}{\sigma_L} \right)^{0,75} \left(\frac{u_L^2}{g d_h} \right)^{-0,45} \tag{3.104}$$

Darin steht σ_{H_2O} für die Oberflächenspannung von Wasser im von Billet gewählten Referenzzustand bei $T = 20\,°C$. Die Größe σ_L repräsentiert die Oberflächenspannung der flüssigen Phase und d_h den hydraulischen Durchmesser der Packung. Sind die Flutungsparameter bestimmt, kann der tatsächliche hydraulische Zustand der Kolonne berechnet werden. Der Flüssigkeitsinhalt der Kolonne unterhalb der Staulinie ist unabhängig vom entgegengesetzt strömenden Gas und errechnet sich wie folgt:

$$\varepsilon_L = \left(12 \frac{\eta_L}{g \rho_L} u_L a^2 \right)^{\frac{1}{3}} \tag{3.105}$$

Oberhalb der Staulinie steigt der Flüssigkeitsinhalt bei gleichem Flüssigkeitsstrom aufgrund der Scherkräfte zwischen Flüssigkeit und Gas an. Gl. 3.105 liefert in diesem Fall den Flüssigkeitsinhalt am Staupunkt $\varepsilon_{L,S}$, welcher in der nächsten Formel einzusetzen ist.

$$\varepsilon_L = \varepsilon_{L,S} + (\varepsilon_{L,Fl} - \varepsilon_{L,S}) \left(\frac{u_V}{u_{V,Fl}} \right)^{13} \tag{3.106}$$

Programmiertechnisch kann auf eine Fallunterscheidung zwischen den Betriebszuständen verzichtet werden, da der gebrochenrationale Term in Gl. 3.106 für niedrige Gasgeschwindigkeiten u_V relativ zu $u_{V,Fl}$ nahezu Null ergibt. Dieses Prinzip ist ganz analog auf den Benetzungsfaktor $a_{Ph}\, a^{-1}$ anwendbar. Unterhalb der Staulinie gilt:

$$\frac{a_{Ph}}{a} = 1{,}5 \left(a d_h \right)^{-0,5} \left(\frac{u_L d_h}{\nu_L} \right)^{-0,2} \left(\frac{u_L^2 \rho_L^2 d_h}{\sigma_L} \right)^{0,75} \left(\frac{u_L^2}{g d_h} \right)^{-0,45} \tag{3.107}$$

Steigt der Flüssigkeitsinhalt in der Kolonne an, folgt er dem folgenden Ansatz:

$$\frac{a_{Ph}}{a} = \frac{a_{Ph,S}}{a} + \left(\frac{a_{Ph,Fl}}{a} - \frac{a_{Ph,S}}{a} \right) \left(\frac{u_V}{u_{V,Fl}} \right)^{13} \tag{3.108}$$

Um später den Stoffübergang in der flüssigen Phase mit den Ansätzen von Billet bestimmen zu können, ist zusätzlich die tatsächliche Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit in der Kolonne $\overline{u_L}$ nötig. Unterhalb der Staulinie berechnet sie sich durch:

$$\overline{u_L} = \frac{u_L}{\varepsilon_L} \tag{3.109}$$

und oberhalb folgt sie:

$$\overline{u_L} = \left(\frac{g\rho_V^2 u_V^2}{12\eta_L a^2 \rho_L} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\dot{m}_L}{\dot{m}_V} \right)^{\frac{2}{3}} \left[1 - \left(\frac{u_V - u_{V,S}}{u_{V,Fl} - u_{V,S}} \right) \right] \tag{3.110}$$

Um eine zusätzliche Iterationsschleife zur Ermittlung der Staulinie zu vermeiden, erfolgt die ausreichend genaue Annahme [Wei96]:

$$u_{V,S} \approx 0{,}7\, u_{V,Fl} \tag{3.111}$$

Die hier beschriebenen Gleichungen liefern die beiden Hold-Ups ε_L und ε_V sowie die volumenspezifische Phasengrenzfläche a_{ph} für die oben beschriebenen Modellgleichungen.

3.3.3. STOFFTRANSPORT

In diesem Abschnitt erfolgt die Darstellung der Ansätze, welche benötigt werden um die flächenbezogene Stoffdurchgangsstromdichte $j_{trans}^{V \to L}$ zu bestimmen.

FILMTHEORIE

Die Beschreibung des Stofftransport innerhalb einer Phase hin zu einer Grenzfläche erfolgt mit Hilfe sogenannter Stoffübergangstheorien. Beispielhaft seien hier die Grenzschichttheorie, die Penetrations- und Oberflächenerneuerungstheorie sowie die Turbulenztheorie genannt. Ein weiterer, einfacher und häufig genutzter Ansatz ist die Filmtheorie [Kra13]. Sie wurde schon 1924 durch Lewis und Whitman [LW24] veröffentlicht und basiert auf der Annahme, dass sich der Stofftransportwiderstand innerhalb einer Phase auf eine Randzone an der Phasengrenzfläche konzentriert. Diese Randzone wird als Film bezeichnet. Die Kernzone der Strömung beeinflusst den Stofftransportwiderstand zwischen beiden Phasen dagegen nicht. Des Weiteren wird angenommen, dass der Stofftransport im Film stationär ist und ausschließlich radial zur Strömungsrichtung erfolgt. Der Stofftransport findet nur durch molekulare Diffusion statt. Die Stoffstromdichte j_i eines Stoffes i in einem anderen Stoff j ist in radialer Richtung konstant.

$$\frac{\mathrm{d}j_i}{\mathrm{d}r} = 0 \tag{3.112}$$

Es gilt:

$$j_i = -D_{ij} \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}r} \tag{3.113}$$

Darin bezeichnet D den Fick'schen Diffusionskoeffizienten und c_i die Stoffmengenkonzentration eine Stoffes i. Zur Beschreibung der Diffusion nach dem Fick'schen Gesetz erhält man damit auch:

$$\frac{\mathrm{d}^2 c_i}{\mathrm{d}r^2} = 0 \tag{3.114}$$

Das Konzentrationsprofil im Film bildet eine Gerade, die sich durch die Gleichung

$$c_i = \frac{c_{i,b} - c_{i,ph}}{\delta_c} \cdot r + c_{i,ph} \tag{3.115}$$

beschreiben lässt. Die Größe δ_c steht für die Dicke der Grenzschicht. Die Indizes ph und b bezeichnen den jeweiligen Wert an der Phasengrenzfläche bzw. in der Kernzone. Zur Beschreibung des Stoffübergangs bei $r = 0$ an der Grenzschicht lässt sich der Stoffübergangskoeffizient β nutzen. Es gilt:

$$j_i = -D_{ij} \left. \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}r} \right|_{r=0} = \beta \left(c_{i,ph} - c_{i,b} \right) \tag{3.116}$$

Durch ableiten der Gl. 3.115 und einsetzen in 3.116 ergibt sich die Beziehung:

$$\beta = \frac{D_{ij}}{\delta_c} \tag{3.117}$$

STOFFÜBERGANG

Die Filmdicke δ_c ist ein schwer zugänglicher Parameter. Daher werden im Allgemeinen empirische Ansätze zur Beschreibung des Stoffübergangskoeffizienten genutzt. Hierfür existieren einige verschiedene Modelle [BS99; RBF96; OTO68] Im Abschnitt 3.3.2 fiel die Entscheidung für die Berechnungsmethode nach Billet und Schultes [BS99]. Da in dieser Veröffentlichungen auch Gleichungen zur Beschreibung der Stoffübergangskoeffizienten abgeleitet wurden, ist es aus Gründen der Konsistenz zweckmäßig diese zur Beschreibung der Stoffübergangskoeffizienten zu nutzen. Für den Stoffübergang in der Gasphase ergibt sich:

$$\beta_{V,i} = C_V D_{V,i} \left(\frac{a}{d_h (\varepsilon - \varepsilon_L)} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{u_V}{a \nu_V} \right)^{\frac{3}{4}} \left(\frac{\nu_V}{D_{V,i}} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{3.118}$$

Die Gleichung für die flüssige Phase lautet:

$$\beta_{L,i} = C_L 12^{\frac{1}{6}} \left(\frac{D_{L,i} \overline{u}_L}{d_h} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.119}$$

Die Größen C_V und C_L sind von Billet und Schultes definierte, packungsspezifische Konstanten. Entsprechende Datensätze sind in Tabelle A.8 im Appendix beispielhaft angegeben.

STOFFDURCHGANG

Der Stoffdurchgang beschreibt den Transport einer oder mehrerer Komponenten aus einer Phase in eine andere. Im Gegensatz zum klassischen Wärmedurchgang, bei dem die Phasen im Allgemeinen durch eine feste Wand voneinander getrennt sind, stehen hier die Phasen in direktem Kontakt. Der Transportvorgang wird häufig mit der Modellvorstellung der sogenannten Zweifilmtheorie des Stoffaustausches beschrieben. Demnach muss eine Komponente drei Transportwiderstände überwinden um von einer Phase in eine andere überzugehen. Im Falle eines Stoffaustauschs zwischen gasförmiger und flüssiger Phase sind diese:

- der Transportwiderstand in der gasförmigen Phase vom Kerngebiet zur Phasengrenzfläche
- der Übergang von der gasförmigen Phase in die flüssige Phase an der Phasengrenzfläche
- der Transportwiderstand in der flüssigen Phase von der Phasengrenzfläche zum Kerngebiet

Da der Übergang des Stoffes an der Phasengrenzfläche in der Regel wesentlich schneller erfolgt als die Transportvorgänge innerhalb der jeweiligen Phase, beschreibt man ihn meist durch einen Gleichgewichtsansatz analog Abschnitt 3.2.2. Das VLE zwischen den Stoffmengenanteilen an der Phasengrenzfläche lässt sich vereinfachend mit folgender Gleichung abbilden:

$$x_{V,i,ph} = k(T, p, \mathbf{x_V}, \mathbf{x_{L,true}})\, x_{L,i,true,ph} \tag{3.120}$$

In dieser Arbeit kommen an dieser Stelle das Raoult'sche und das Henry-Gesetz nach den Gln. 3.22 und 3.24 zum Einsatz. Die Stoffstromdichte der transportierten Komponente in der

gasförmigen und flüssigen Phase kann mit Hilfe der Stoffübergangskoeffizienten β und der Stoffmengenanteile wie folgt beschrieben werden.

$$j_i = \beta_{V,i}\,(c_{V,i,b} - c_{V,i,ph}) = \beta_{V,i}\,\rho_V\,(x_{V,i,true,b} - x_{V,i,true,ph}) \tag{3.121}$$

$$j_i = \beta_{L,i}\,(c_{L,i,ph} - c_{L,i,b}) = \beta_{L,i}\,\rho_L\,(x_{L,i,true,ph} - x_{L,i,true,b}) \tag{3.122}$$

Durch Ineinandereinsetzen der Gln. 3.120, 3.121 und 3.122, ergibt sich die Gleichung:

$$j_i = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{V,i}\rho_V} + \frac{k}{\beta_{L,i}\rho_L}}(x_{V,i,b} - k x_{L,i,true,b}) \tag{3.123}$$

Sie ist geeignet um den Stoffübergang zu beschreiben, welcher chemischen Reaktionen unbeeinflusst ablaufen. Der Term vor der Klammer wird zum Stoffdurchgangskoeffizienten $K_{tot,i}$ zusammengefasst.

$$K_{tot,i} = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{V,i}\rho_V} + \frac{k}{\beta_{L,i}\rho_L}} \tag{3.124}$$

Gln. 3.123 und 3.124 wurden in diesem Fall auf die Gasphase bezogen hergeleitet. Dies ist die übliche Darstellungsform. Sie können aber auch auf die flüssige Phase bezogen ausgedrückt werden.

In dieser Arbeit werden für die Validierung zunächst die Stoffdurchgangskoeffizienten von Kohlenstoffdioxid und Wasser benötigt. Für die weiteren Stoffe wird kein Phasenübergang berücksichtigt. Der Stofftransportwiderstand von Wasser in der flüssigen Phase wird vernachlässigt und seine Dichte in der Gasphase mit Hilfe des idealen Gasgesetzes umgeformt. Es ergibt sich ein Stoffdurchgangskoeffizient der Form:

$$K_{tot,H_2O} = \frac{\beta_{V,H_2O}\,p}{R\,T_V} \tag{3.125}$$

Der Stoffdurchgang von Kohlenstoffdioxid wird durch einen Enhancement-Faktor E beeinflusst.

$$K_{tot,CO2} = \frac{p}{\frac{R\,T_V}{\beta_{V,CO2}} + \frac{He_{CO2}}{\beta_{V,CO2}\rho_L E_{CO2}}} \tag{3.126}$$

Die hier hergeleiteten Ausdrücke für den Stoffdurchgangskoeffizienten entsprechen jenen von Enaasen-Flø et. al. [Flø+15]. Im Unterschied zur vorliegenden Arbeit wurde dort allerdings zusätzlich die Verdampfung von MEA berücksichtigt.

ENHANCEMENT-FAKTOR

Um den Einfluss der chemischen Reaktionen in der flüssigen Phase auf den Stofftransport beschreiben zu können, soll hier der sogenannte Enhancement-Faktor eingeführt werden. Er entspricht dem Verhältnis der Stoffübergangskoeffizienten unter Einfluss chemischer Reaktionen β_r und bei einem rein physikalisch bestimmten Prozess β. Er wird durch die Gleichungen in Abschnitt 3.3.3 beschrieben [Kra13].

$$E = \frac{\beta_r}{\beta} \tag{3.127}$$

Eine gute Übersicht über veschiedene Varianten der Formulierung des Enhancement-Faktors findet sich bei Gaspar und Fosbol [GF15]. Wegen seiner Einfachheit ist der sogenannte Ansatz pseudo-erster Ordnung zur Bestimmung des Enhancement-Faktors beliebt und findet in den Arbeiten von Harun et. al., Kvamsdal et. al. und Enaasen-Flø et. al. [vgl.: KR08; Har+12; Flø+15] Anwendung. In einigen Veröffentlichungen werden unterschiedliche Enhancement-Faktor-Korrelationen für den Ab- und den Desorber eingesetzt. Der Enhancement-Faktor

nach dem Ansatz pseudo-erster Ordnung lässt sich aus der Fick'schen Diffusionsgleichung unter Reaktionseinfluss herleiten und eignet sich für Reaktionssysteme mit schnellen Kinetiken. Vereinfachend wird hier der Einfluss einer Reaktion höherer Ordnung zwischen einem zu lösenden Stoff i und einer Komponente j des Lösungsmittels durch eine erster Ordnung angenähert indem die Konzentration $c_{L,j}$ als konstant angenommen wird.

$$E_i = \frac{\sqrt{k_{r,ij}\, c_{L,j} D_{L,i}}}{\beta_{L,i}} \tag{3.128}$$

Darin steht $k_{r,ij}$ für die Reaktionskonstante der Reaktion zwischen den Komponenten i und j. Sie kann aus dem Arrhenius-Gesetz bestimmt werden [Sko08, S. 256].

$$k_r = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \tag{3.129}$$

Versteeg et. al. [VVV96] verglichen Daten aus unterschiedlichen Quellen für verschiedenste Amine. Für CO_2-H_2O-MEA-Stoffsystem wird in dieser Arbeit die folgende Korrelation genutzt.

$$k_{r,CO_2,MEA} = 4{,}4 \cdot 10^8 \exp\left[-\frac{4{,}49 \cdot 10^4 \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}}{R\,T}\right] \frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{s}} \tag{3.130}$$

Im chemischen Reaktionssystem von aMDEA wird der Enhancement-Faktor voraussichtlich durch die wesentlich schneller ablaufenden Reaktionen von PZ bestimmt. Daten zu dessen Reaktionskinetik finden sich bei Bishnoi et. al. [BR02].

3.3.4. WÄRMETRANSPORT

Der Wärmedurchgang ist durch den Wärmedurchgangskoeffizient charakterisiert. Zur Berechnung kann die Gleichung von Geankoplis [Gea03] nach der Veröffentlichung von Kvamsdal et. al. genutzt [KH12] werden:

$$\alpha_V = 4{,}05 \left(\frac{\rho_V u_V}{d_h}\right)^{0{,}5} c_{p,V}^{0{,}33} \tag{3.131}$$

Diese Korrelation wurde auch in verschiedenen anderen Veröffentlichungen erfolgreich zur Berechnung eingesetzt [KJH09; Har+12].

3.3.5. ZUSAMMENFASSUNG DER ANNAHMEN

In diesem Abschnitt erfolgt eine stichpunktartige Zusammenfassung der Annahmen auf denen das Modell der Absorptions- bzw- Desorptionskolonne aufbaut.

- zwei Phasen im Gegenstrom
- eindimensionale Kolbenströmung in beiden Phasen
- konstanter Druck in der Kolonne
- Vernachlässigung des axialen Diffusionstransports
- Stoffdurchgang nach der Zweifilmtheorie
- kinetischer Stoffdurchgang inklusive Enhancement-Faktor
- Enhancement-Faktor nach Ansatz pseudo-erster Ordnung
- Stoffdurchgang nur für CO_2 und H_2O

- chemische Reaktionen ausschließlich in der flüssigen Phase
- chemische Reaktionen laufen sehr schnell ab, sodass der Gleichgewichtsansatz gilt
- ideales Gas
- vereinfachte Ansätze für den Flüssigkeitsinhalt am Flutpunkt $\varepsilon_{L,Fl}$ und die Gasgeschwindigkeit am Staupunkt $u_{V,S}$
- Vernachlässigung der zeitlichen Ableitung der Hold-Ups $\frac{\mathrm{d}\varepsilon_V}{\mathrm{d}t}$ und $\frac{\mathrm{d}\varepsilon_L}{\mathrm{d}t}$
- Änderung der spezifischen Enthalpie durch zeitliche Änderung der Temperatur dominiert

Die Validierung des Teilmodells erfolgt in Kapitel 5.

3.4. WÄRMEÜBERTRAGER

Die Modellgleichungen für den Wärmeübertrager sind weniger komplex als die der Absorptions- und Desorptionskolonne. Des Weiteren handelt es sich um ein häufig entwickeltes Modell, weshalb an dieser Stelle auf eine ausführliche Herleitung verzichtet werden soll. Die hier dargestellten Gleichungen sind jenen aus der Arbeit von Enaasen-Flø et. al. [Flø+15] identisch. Es werden die folgenden Annahmen getroffen:

- Flüssig-Flüssig-Wärmeübertrager
- keine Verdampfung
- eindimensionale Kolbenströmung
- axialer Diffusionstransport vernachlässigt
- keine chemischen Reaktionen im Wärmeübertrager
- Arbeit im Gegenstromprinzip

Der Wärmeübertrager wird als Modell mit verteilten Zustandsgrößen und Diskretisierung nach der FDM entwickelt. Da es sich um einen Wärmeübertrager zwischen zwei flüssigen Phasen handelt, ist die zeitliche Änderung der Dichte vernachlässigbar. Für den totalen Stoffmengentransport gilt damit:

$$0 = -\frac{1}{A}\frac{\partial \dot{n}_L^h}{\partial z} \tag{3.132}$$

$$0 = \frac{1}{A}\frac{\partial \dot{n}_L^c}{\partial z} \tag{3.133}$$

Für die Stoffmengenanteile folgen den Gleichungen:

$$\rho_L^h \frac{\mathrm{d}x_{L,i}^h}{\mathrm{d}t} = -\frac{\dot{n}_L^h}{A}\frac{\partial x_{L,i}^h}{\partial z} \tag{3.134}$$

$$\rho_L^c \frac{\mathrm{d}x_{L,i}^c}{\mathrm{d}t} = \frac{\dot{n}_L^c}{A}\frac{\partial x_{L,i}^c}{\partial z} \tag{3.135}$$

Den Modellgleichungen der Temperaturen liegt wiederum die Annahme zugrunde, dass der Einfluss von Druck und Änderung der Stoffmengenzusammensetzung auf die molare Enthalpie vernachlässigbar ist (vgl.: Gl. 3.93).

$$\rho_L^h c_{p,L}^h \frac{\mathrm{d}T_L^h}{\mathrm{d}t} = -\frac{\dot{n}_L^h}{A} c_{p,L}^h \frac{\partial T_L^h}{\partial z} - a^h\, U\,(T_L^h - T_L^c) \tag{3.136}$$

$$\rho_L^c c_{p,L}^c \frac{\mathrm{d}T_L^c}{\mathrm{d}t} = \frac{\dot{n}_L^c}{A} c_{p,L}^c \frac{\partial T_L^c}{\partial z} + a^c\, U\,(T_L^h - T_L^c) \tag{3.137}$$

$$\tag{3.138}$$

Schließlich werden die volumenspezifische Übertragungsflächen a^h bzw. a^c für die heiße und kalte Seite des Wärmeübertragers und den Wärmedurchgangskoeffizienten U benötigt.

3.4.1. REBOILER UND KONDENSATOR

Die Modellierung von Reboiler und Kondensator kann als Flashtank erfolgen. Enaasen-Fløet. al. [Fløe+15] nutzen hier ein Modell für einen Nicht-Gleichgewichtsflash. Vereinfachend soll im Rahmen dieser Arbeit ein Gleichgewichtsflash analog zur Arbeit von Barton [Bar97] verwendet werden. Für die Ausbildung des VLE ist der wahre Stoffmengenanteil von zentraler Bedeutung, daher muss der Ansatz von Barton um diesen Einfluss erweitert werden. Da das Modell erlauben soll, dass einzelne Stoffe ausschließlich in Gas- oder Flüssigphase auftreten, ist auch dies im Gleichungssystem zu berücksichtigen. Das Modell basiert auf den folgenden Annahmen:

- 0D-Modell
- Phasengleichgewicht zwischen gasförmiger und flüssiger Phase
- einige Stoffe können ausschließlich in der gasförmigen und flüssigen Phase vorliegen
- Reaktionsgleichgewicht in der flüssigen Phase
- vollständige Durchmischung in beiden Phasen
- PI-Füllstandsregler
- PI-Druckregler

Das Bilanzvolumen umschließt Gas- und Flüssigphase. Die Stoffmenge der einzelnen Komponenten verändert sich nach:

$$\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} = \dot{n}_F x_{F,i} - \dot{n}_L x_{L,i} - \dot{n}_V x_{V,i} \tag{3.139}$$

Darin bezeichnen $\dot{n}_F$ den totalen Stoffmengenzustrom und $x_{F,i}$ des dessen Stoffzusammensetzung. Dieser Strom kann wie im Falle des Reboilers flüssig oder wie bei einem Kondensator gasförmig sein. Da das System ein konstantes Volumen besitzt, muss die Energiebilanz auf Basis der inneren Energie U aufgestellt werden. Es gilt:

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t} = \dot{n}_F h_F - \dot{n}_V h_V - \dot{n}_L h_L \tag{3.140}$$

Die Stoffmengenanteile in der Gas- und der Flüssigphase ergeben sich aus dem VLE:

$$x_{V,i} = k_i(T, p, \mathbf{x_V}, \mathbf{x_L}) x_{L,i,\mathrm{true}} \qquad i \in \text{gasförmiger und flüssiger Stoff} \tag{3.141}$$

$$x_{V,i} = 0 \qquad i \in \text{ausschließlich flüssiger Stoff} \tag{3.142}$$

$$x_{L,i} = 0 \qquad i \in \text{ausschließlich gasförmiger Stoff} \tag{3.143}$$

Die Stoffmenge jeder Komponente setzt sich aus einem gasförmigen n_V und einem flüssigen n_L Anteil zusammen:

$$n_i = n_V x_{V,i} + n_L x_{L,i} \tag{3.144}$$

Gleiches gilt auch für die Innere Energie:

$$U + p\,V = n_V h_V + n_L h_L \tag{3.145}$$

Die Summe aller Stoffmengenanteile ergibt eins:

$$\sum_{i=1}^{nc} x_{V,i} = 1 \tag{3.146}$$

$$\sum_{i=1}^{nc} x_{L,i} = 1 \tag{3.147}$$

Schließlich nehmen beide Phasen zusammen das gesamte Volumen im Flash ein:

$$V = n_V v_V + n_L v_L \tag{3.148}$$

Soll ein Modell auf Basis der bis hier hin eingeführten Gleichungen genutzt werden, sind zunächst die natürlichen Vorgabewerte wie der Stoffmengenzustrom $\dot{n}_F$, dessen Temperatur T_F und Druck p_F sowie die Stoffmengenzusammensetzung des Zustroms $\mathbf{x_F}$ und dem Volumen des Flashtank V vorzugeben. Zusätzlich sind Terme zur Bestimmung der Abströme $\dot{n}_V$ und $\dot{n}_L$ nötig. Im Modell kommen mit PI-Reglern ausgestattete Ventile zum Einsatz. Der Wert $u(t)$ des Stellsignals ergibt sich aus der folgenden Gleichung:

$$u(t) = K_P \left(e(t) + \frac{1}{T_i} \int_0^t e(\tau) \mathrm{d}\tau \right) \tag{3.149}$$

Der Gasstrom $\dot{n}_V$ wird in Abhängigkeit vom Druck geregelt. Damit ist die Regelabweichung $e(t)$ die Differenz des Druckes im Flash p und der Führungsgröße p_{set}. Als Bezugsdruck des Regelventiles sei Umgebungsdruck p_{env} angenommen. Die größe C_V bezeichnet die Ventilkonstante.

$$e(t) = p_{set} - p(t) \tag{3.150}$$

$$\dot{n}_L = C_V u(t) \sqrt{p - p_{\mathrm{env}}} \tag{3.151}$$

Der Flüssigkeitsstrom wird durch einen Level-Controller geführt. Es sei also ein bestimmter Flüssigkeitsinhalt $\varepsilon_{L,set}$ vorgegeben:

$$e(t) = \varepsilon_{L,set} - \varepsilon_L(t) \tag{3.152}$$

$$\dot{n}_V = C_V u(t) \sqrt{p - p_{\mathrm{sys}}} \tag{3.153}$$

Der Druck hinter dem Ventil entspricht einem angenommenen Systemdruck p_{sys}.

4. IMPLEMENTIERUNG

In diesem Kapitel sollen das Konzept und die Implementierung des Prozesssimulators vorgestellt werden, der die flexible Simulation des Gaswäscheprozesses ermöglicht. Zunächst wird auf die Randbedingungen und deren Konsequenzen für die Implementierung eingegangen. Anschließend erfolgt eine auf den Umgang mit dem Simulator orientierte Darstellung wesentlicher interner Programmabläufe. Weitere Informationen zur Implementierung finden sich auf dem beiliegenden Datenträger.

4.1. RANDBEDINGUNGEN

In diesem Abschnitt erfolgt eine Zusammenfassung der Anforderungen an den zu entwickelnden Simulator und den daraus abgeleiteten Designentscheidungen.

Einfache und schnelle Erweiterbarkeit Um den entstehenden Simulator flexibel für unterschiedliche Konfigurationen von Gaswäscheprozessen einsetzen zu können, bietet sich das Konzept eines *FlowSheet*-Simulators an. Dabei wird das Gesamtmodell des Prozesses in natürliche Einzelmodelle unterteilt. Man spricht von sogenannten *Units*. Diese entsprechen in aller Regel einzelnen Apparaten einer verfahrenstechnischen Anlage wie beispielsweise einer Kolonne oder einem Wärmeübertrager. Weitere Grundoperationen können dem Simulator dann durch das Erstellen einzelner Units hinzugefügt werden. Der Austausch von Informationen zwischen den jeweiligen Ein- und Ausgängen der Units erfolgt mit Hilfe von *Flows*. Hier wird üblicherweise zwischen Massen-, Energie- und Informationsströmen unterschieden. Das vorgestellte Konzept basiert auf einer ausgesprochen objektorientierten Denkstruktur. Daher wurde mit der objektorientierten Programmierung der entsprechende Programmieransatz gewählt. Neben den bereits beschriebenen Grundeinheiten werden Klassen zur Erstellung und Übergabe des topologischen Systems, zur Bereitstellung der Stoffdaten, für numerische Löser und die Darstellung der Simulationsergebnisse benötigt.

Effiziente Berechnungsroutinen Wie in Abschnitt 3.1 dargestellt, wird das Verhalten jeder Unit durch mehr oder weniger komplizierte Gleichungsysteme beschrieben. Es treten rein algebraische, Differential- oder Differential-Algebraische-Gleichungssysteme auf. Es ist zwischen zwei grundsätzlichen Lösungs- bzw. Integrationsansätzen für derartige Gleichungssysteme zu unterscheiden.

Variante 1 ist die modulare Integration. Sie entspricht den im Kontext stationärer Prozesssimulatoren weit verbreiteten sequenziellen Berechnungsverfahren. Die Units werden jeweils

einzeln nacheinander in einer Iterationsschleife integriert. Im Falle einer stationären Simulation kann diese Schleife wiederholt werden, bis das FlowSheet ausiteriert ist. Im Falle einer dynamischen Simulation sind die Units unabhängig voneinander für ein vorgegebenen Zeitintervall zu integrieren. Wesentlicher Vorteil ist, dass jeweils ein spezieller, auf die Unit angepasster Integrationsalgorithmus genutzt werden kann. Schwerwiegender Nachteil ist jedoch, dass in Analogie zu stationären Prozesssimulatoren mit sequenziellem Lösungsverfahren ein Koordinationsalgorithmus bereitzustellen ist, der den Lösungsprozess des FlowSheets so koordiniert, dass allen Units zum Zeitpunkt ihrer Integration alle Eingangsdaten im entsprechenden Zeitintervall zur Verfügung stehen. Diese Aufgabe ist bei Systemen mit internen Rückkopplungen nicht trivial. Wesentliche Herausforderungen bestehen in der Kontrolle des Integrationsfehlers, der Stabilität, der Konvergenz von Rückkopplungen, der geeigneten Wahl des Zeitintervalls und den Berechnungskosten für den Koordinationsalgorithmus. [Bar97]

Variante 2 entspricht der direkten Integration des gesamten Gleichungssystems. Dazu assembliert man alle Gleichungen in ein großes Gleichungssystem und löst sie parallel. Wesentliche Vorteile gegenüber dem sequentiellen Verfahren sind die bessere Kontrolle über die Stabilität und den Fehler des Integrationsprozesses. Nach Barton eignet sich dieses Verfahren besser für eine allgemeine Anwendung im Kontext großer Modelle und ist der effizientere Ansatz für eine genaue Prozesssimulationen. [Bar97]

Matlab® stellt mit dem ode15s-Solver einen guten Solver für große und steife Differential-Algebraische-Gleichungssysteme bereit. Da er den Lösungsprozess nach Variante 2 zulässt, hier allgemein eine besser Lösungsqualität zu erwarten ist und die Entwicklung eines Koordinationsalgorithmus vermieden werden kann, sollte Variante 2 innerhalb einer *Simulator*-Klasse umgesetzt werden.

Komfortabler Zugriff auf Stoffdatenberechnungsroutinen Um die Implementierung einzelner Units zu erleichtern ist ein komfortabler Zugriff auf Stoffdaten wünschenswert.

Wie in Abschnitt 3.2.1 erläutert, soll Implementierungsaufwand durch Zugriff auf externe Stoffdatenmanager via CAPE-OPEN Thermodynamics and Physical Properties Interface vermieden werden. Hierfür ist eine geeignete Wrapper-Klasse nötig. Es bietet sich an die Nomenklatur des CAPE-OPEN-Standards innerhalb des Matlab® -Simulators zu übernehmen. Da nicht alle benötigten Stoffdaten durch das Interface unterstützt werden, muss die Wrapper-Klasse die entsprechenden Daten ergänzen. Das komplexere Verhalten den Waschmittels soll durch eine eigene, darauf zugeschnittene Klasse repräsentiert werden.

Geeignete Darstellung der Simulationsergebnisse Um die Auswertung der Simulationsergebnisse zu erleichtern, sollten die Ergebnisse am Ende der Simulation in leicht erreichbarer und strukturierter Form vorliegen. Dazu dient eine einfach zu bedienende und übersichtliche Umgebung zur Datenauswertung in Form eines *Postprocessors*.

4.2. IMPLEMENTIERUNG UND ARBEITSWEISE DER SIMULATORBESTANDTEILE

4.2.1. PROPERTYPACKAGES

Die Implementierung der Stoffdatenbereitstellung folgt dem *Strategy*-Entwurfsmuster. Die Abbildungen 4.1 und 4.2 stellen die Klassenstruktur der *PropertyPackage*-Klassen und den Aufbau der abstrakten Klasse PropertyPackage detailliert dar. Die beiden Cell-Arrays `phases` und `compounds` enthalten jeweils Listen von Strings, welche die vom PropertyPackage unterstützten Phasen und Stoffe beschreiben. Ihnen zugeordnet ist die jeweilige Anzahl der Elemente `numOfPhases` und `numOfCompounds`. In `compoundType` kann die Art des Stoffes als

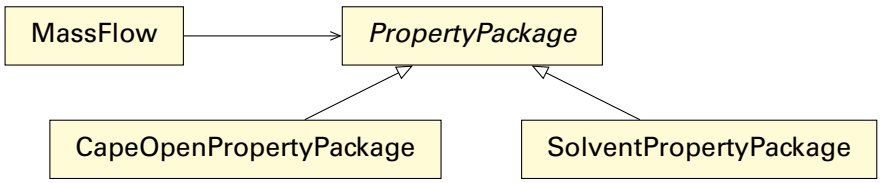

Abbildung 4.1.: Klassenstruktur der PropertyPackage-Klassen: Strategy-Entwurfsmuster

PropertyPackage
-phases: Cell -numOfPhases: Integer -compounds: Cell -numOfCompounds: Integer -compoundTypes: Cell ...additional universal constants
+setCompounds(compounds: Cell) +getNumOfCompounds(): numOfCompounds +getCompounds(): compounds +setPhases(compounds: Cell) +setCompoundTypes(types: Cell) +getCompoundConstant(propStr: String) {abstract} +getTDependentProperty(propStr: String, T: Double[*], index: Integer) {abstract} +getSinglePhaseProperty(propStr: String, phase: String, T: Double[*], p: Double[*], x: Double[*,*], index: Integer) {abstract} +getTwoPhaseProperty(propStr: String, phase1: String, phase2: String, T: Double[*], p: Double[*], x1: Double[*,*], x2: Double[*,*], index: Integer) {abstract}

Abbildung 4.2.: Detaillierte Klassenübersicht zu PropertyPackage

"Normal"- oder als "Henry"-Komponente hinterlegt werden. In der vorliegenden Version des Simulators wird dieses Feature von den konkreten PropertyPackages noch nicht genutzt. Stattdessen wird den Units die Art des Stoffes vor der Simulation direkt mitgeteilt. In zukünftigen Versionen erscheint es jedoch sinnvoll diese Entscheidung in das PropertyPackage zu verlagern, dadurch auch Flashberechnungsmethoden angeboten werden können. Diese Algorithmen liegen nach dem aktuellen Entwurf ebenfalls in den Units. Grund hierfür war die grundsätzliche Designentscheidung innerhalb von Klassen wie der SorptionColumn oder einem Flash unterschiedliche PropertyPackages für Gas- und Flüssigphase zuzulassen. Unter der Annahme, dass ein Stoff lediglich in einer Phase auftritt wie in dieser Arbeit MEA, muss dessen Stoffbilanz jeweils auch nur in der entsprechenden Phase gelöst werden. Dies reduziert die Größe des am Ende zu lösenden Gleichungssystems und vermeidet das Auftreten unnatürlicher Zustände durch Integrationsfehler. Ein Beispiel sind negative Stoffmengenanteile bei Stoffen, die in einer bestimmten Phase kaum auftreten. Wesentlicher Nachteil dieses Vorgehens ist jedoch, dass die Stoffe aus den verschiedenen PropertyPackages dann jeweils einander zugeordnet werden müssen. Hierfür können die Strings in `compounds` genutzt werden. Die eigentlichen Stoffdatenberechnungsmethoden sind in PropertyPackage jedoch lediglich mit ihrer Signatur hinterlegt und müssen in den konkreten Unterklassen mit entsprechenden Algorithmen versehen werden. Dabei orientiert sich PropertyPackage an der Struktur und Nomenklatur des CAPE-OPEN-Standards. Die definierten Methoden sind:

- `getCompundConstant()` zur Abfragen von Stoffkonstanten
- `getTDependentProperty()` zur Berechnung von Stoffdaten, die ausschließlich von der Temperatur abhängen

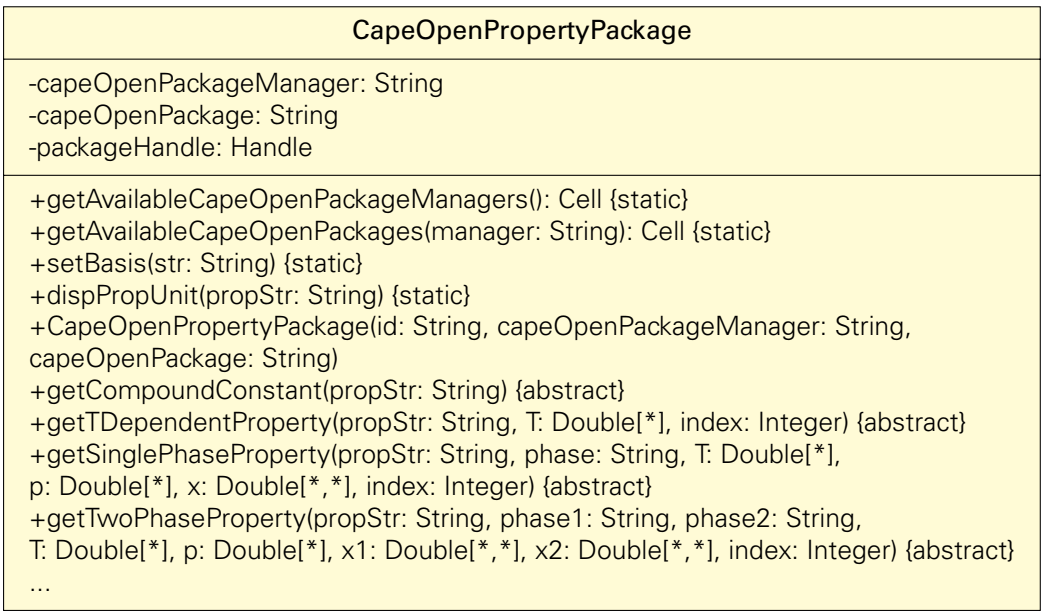

Abbildung 4.3.: Detaillierte Klassenübersicht zu CapeOpenPropertyPackage

- `getSinglePhaseProperty()` zur Berechnung von Stoffdaten innerhalb einer Phase wie Dichte, Enthalpie, usw.
- `getTwoPhaseProperty()` zur Berechnung von Stoffdaten aus dem Zusammenspiel zweier Phasen wie dem k-Wert oder der Oberflächenspannung

Nach aktuellem Entwicklungsstand enthält der Simulator zwei Unterklassen zu PropertyPackage. Die erste ist das *CapeOpenPropertyPackage*. Dabei handelt es sich um eine Wrapper-Klasse für das bereits in Abschnitt 3.2.1 vorgestellte Matlab CAPE-OPEN Thermo Import Paket. Die Klasse besitzt drei Felder, die alle in direktem Zusammenhang zur Funktionsweise dieses Paketes stehen. Soll aus Matlab® mit Hilfe dieser Klasse via CAPE-OPEN auf einen Stoffdatenmanager zugegriffen werden, sind dem Konstruktor der Name des Stoffdatenmanagers `capeOpenPackageManager` und des darin anzusprechenden Stoffdatenpaketes `capeOpenPackage` zu übergeben. Der Konstruktor erzeugt dann das `packageHandle` mit dem in den Berechnungsmethoden auf das entsprechende Stoffdatenpaket zugegriffen wird. Dazu werden die Methoden aus der Aufzählung mit den Bezeichnern für einen bestimmten Stoffwert `propStr` aufgerufen. Tabelle 4.1 ordnet wichtige Stoffdatenbezeichner den entsprechenden Methoden zu und bietet eine Übersicht zu den zugehörigen Einheiten. Einige der Stoffdaten beziehen sich auch auf einen Stoffstrom und sind daher nur für die Klasse `MassFlow` definiert, welche im Abschnitt 4.2.2 näher vorgestellt wird. Welche der in Tabelle 4.1 enthaltenen Stoffdaten in einer Instanz von CapeOpenPropertyPackage definiert sind, hängt vom entsprechenden Stoffdatenmanager und dem Stoffdatenpaket ab, auf das zugegriffen wird. Der Aufruf des `diffusionCoefficient` in der Gasphase fängt die Klasse ab und berechnet ihn mit Hilfe einer dafür selbst implementierten Routine, da der Diffusionkoeffizient nicht in TEA verfügbar ist. Der Henry-Koeffizient ist für die Klasse nicht definiert.

Die zweite Klasse ist das SolventPropertyPackage. Es enthält die in Abschnitt 3.2.4 zusammengestellten Stoffdatenberechnungsmethoden auf Basis der scheinbaren Stoffmengenanteile. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass das eNTRL-Modell nicht implementiert wurde.

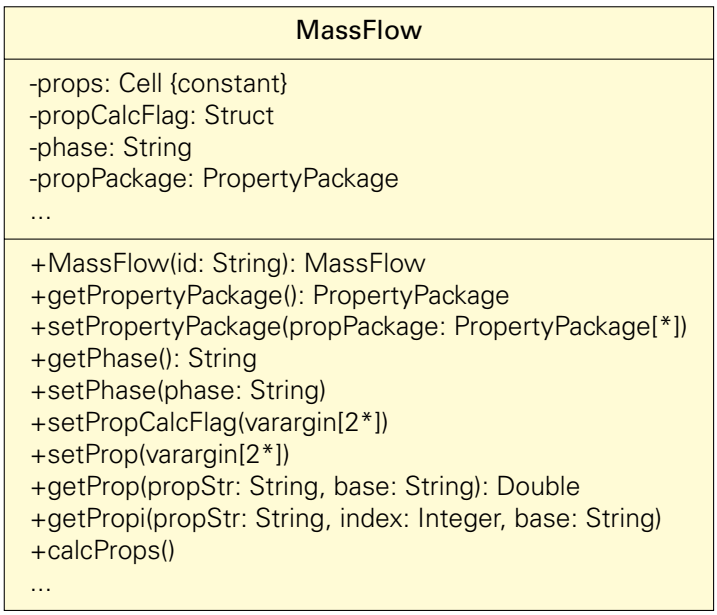

Abbildung 4.4.: Detaillierte Klassenübersicht zu CapeOpenPropertyPackage

4.2.2. FLOWS

Für den Informationstransport zwischen den Units wurde die Definition von Strömen gefordert. Sie lassen sich sinnvoll in Massen-, Energie- und Informationsströme einteilen. Die Klassen EnergyFlow und InformationFlow sind von geringer Komplexität und finden in dieser Arbeit zunächst keine Anwendung. Die Klasse MassFlow bildet dagegen eine wichtige Kernkomponente des Simulators. Abbildung 4.4 bietet einen Überblick über Klasse. Sie ist weitgehend generisch aufgebaut. Im Cell-Array `props` können Stoffwerte entsprechend Tab. 4.1 deklariert werden. Neben dem Bezeichner wird hier vorgegeben, ob der Stoffwert für jede Komponente einzeln definiert ist, ob er berechnet wird oder konstant ist, zu welcher Methode eines PropertyPackage er gehört und ob zwischen spezifischen und molaren Werten zu unterschieden werden muss. Diese Kenndaten nutzen die Algorithmen um den Stoffwert in der richtigen Art und Weise zu berechnen. Allerdings ist es nach aktuellem Entwicklungsstand der Klasse erforderlich zusätzlich zu dieser Deklaration die entsprechende Umrechnung einer molaren in eine spezifische Größe manuell zu ergänzen und ein entsprechendes Datenfeld in der Klasse zu definieren. Aus zeitlichen Gründen wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit auf eine weitere Überarbeitung verzichtet. MassFlow besitzt eine fest definierte Phase `phase` sowie ein PropertyPackage `propPackage`, welches das Stoffverhalten des Stoffstroms beschreibt. Die Struktur `propCalcFlag` enthält alle Stoffwertbezeichner, die für den MassFlow deklariert sind, als Felder. Diese enthalten eine Flag, ob dieser Stoffwert für den Stoffstrom berechnet werden soll. Sie sind mit Hilfe der Methode `setPropCalcFlag()` setzen. Die Berechnung wird dann mit Hilfe der Methode `calcProps()` aufgerufen. Auf diese Weise müssen die benötigten Werte bei jedem Iterationsschritt des Solvers lediglich einmal berechnet werden und liegen anschließend in einer logischen strukturellen Einheit vor, von wo sie mit Hilfe von `getProp()` und `getPropi()` abrufbar sind. Alle Stoffdatenberechnungsvorschriften nutzen den Stoffmengenstrom, die Temperatur, den Druck und die Stoffmengenanteile als Inputparameter. Diese müssen daher vor der Berechnung der restlichen Werte mit Hilfe der Methode `setProp()` gesetzt werden.

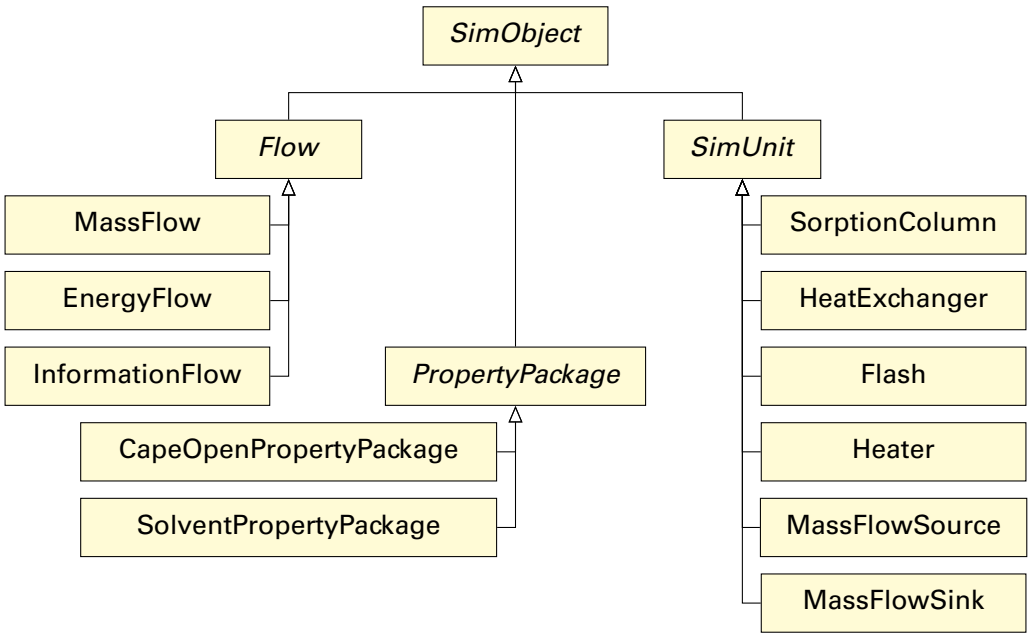

Abbildung 4.5.: Vererbungsstruktur der Flows, PropertyPackages und SimUnits

4.2.3. UNITS

Die Units bilden die verfahrenstechnischen Anlagenteile ab. In ihnen sind die Modellgleichungen zu implementieren. Abbildung 4.5 bietet eine Übersicht über die implementierten Units wie SorptionColumn, HeatExchanger, usw. Alle erben von der abstrakten Klasse SimUnit. In den folgenden Abschnitten soll zunächst auf die Funktionsweise von SimUnit und anschließend auf spezielle Eigenheiten der einzelnen Unterklassen eingegangen werden.

SIMUNIT

Eine Übersicht über den Aufbau dieser abstrakten Klasse bietet Abbildung 4.6. Sie besitzt drei grundsätzliche Aufgaben:

- Definition und Bereitstellung der Schnittstellen[1] für die Flows
- Definition von Eigenschaften, die für alle SimUnits festzulegen sind
- Definition der Methoden, auf welche die Simulatorklasse während eines Simulationsablaufs zugreift um mit der Unit zu kommunizieren

Die Struktur `ports` repräsentiert die Schnittstellen. Sie ist nach dem Typ des Flows, der Richtung des Ports und der Nummer des Ports untergliedert. Die Struktur enthält die Anzahl der entsprechenden Ports einer Unit, sowie eine Beschreibung des Verwendungszwecks des jeweiligen Ports. Des Weiteren wird hier der Flow abgelegt. Im Falle von Massenströmen ist zusätzlich das zugehörige PropertyPackage hinterlegt. Abbildung 4.7 bietet einen Überblick zum prinzipiellen Aufbau der Struktur. Bei der Implementierung einer Unterklasse sind im Konstruktor mit Hilfe der Methoden `setNumOfPorts()` und `setPort()` die unterstützten Ports anzulegen. Der Befehl `connect()` schließt einen Flow an einem Port an. Die Unterklasse kann diesen anschließend beispielsweise während der Initialisierung der Simulation mit `getFlowOfPort()` auslesen. Die Methode `dispPortSpecs()` zeigt die verfügbaren Ports einer SimUnit an.

[1] engl.: ports

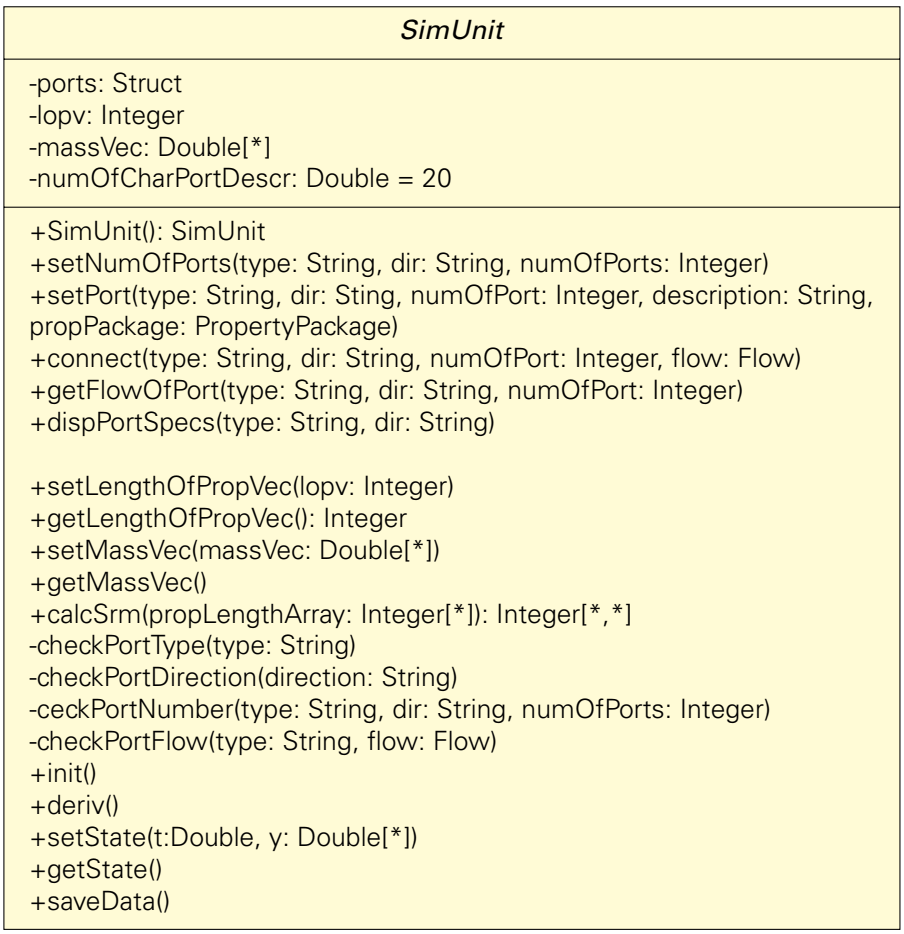

Abbildung 4.6.: Detaillierte Klassenübersicht zu SimUnit

Die allgemein festzulegenden Eigenschaften sind die Länge des lokalen Zustandsvektors innerhalb einer Unit und die Diagonale ihrer Massenmatrix als Vektor. Beide Größen benötigt die Simulator-Klasse von jeder Unit. Die Länge des lokalen Zustandsvektors erlaubt die Berechnung der globalen Zustandsrouting-Matrix. Aus den Vektoren wird die globale Massenmatrix des Systems erstellt. Beides erklärt Abschnitt 4.2.5 näher. Hier werden auch die lediglich als abstrakt definierten Methoden `init()`, `deriv()`, `setState()` und `getState()`. Der Befehl `init()` wird zu Beginn der Simulation einmalig aufgerufen. Hier sind, sofern benötigt, interne Flows anzulegen, die Startwerte an die Flows zu übergeben, Startwerte und Flows an weitere Template- bzw. Strategie-Klassen zu übergeben und die Stoffdatenberechnungs-Flags der MassFlows zu setzen. Die `deriv()`-Methode dient der Berechnung des Ableitungsvektors. Mit Hilfe von `getState()` kann man den aktuellen Zustandsvektor auslesen. Der Solver nutzt diese Methode um auf die Startwerte zuzugreifen. Mit `setState()` kann der Benutzer oder die Simulator-Klasse den Zustandsvektor der Unit setzen. Die Werte müssen an die zugehörigen internen Ströme und die Ausgangsströme weitergegeben und im Falle von MassFlows die Routine zur Berechnung der Stoffdaten aufgerufen werden. Der Postprozessor ruft die Methode `saveData()` mit einer Flag auf um Ergebnisdaten von der Unit zu erhalten.

SORPTIONCOLUMN

Abbildung 4.8 gibt eine Übersicht zur Einbindung der Klasse *SorptionColumn* in die Klassenstruktur. Zunächst ist hervorzuheben, dass die Klasse zwei Superklassen besitzt. Matlab® erlaubt Mehrfachvererbung. Bei der Vererbungsbeziehung zwischen SorptionColumn und

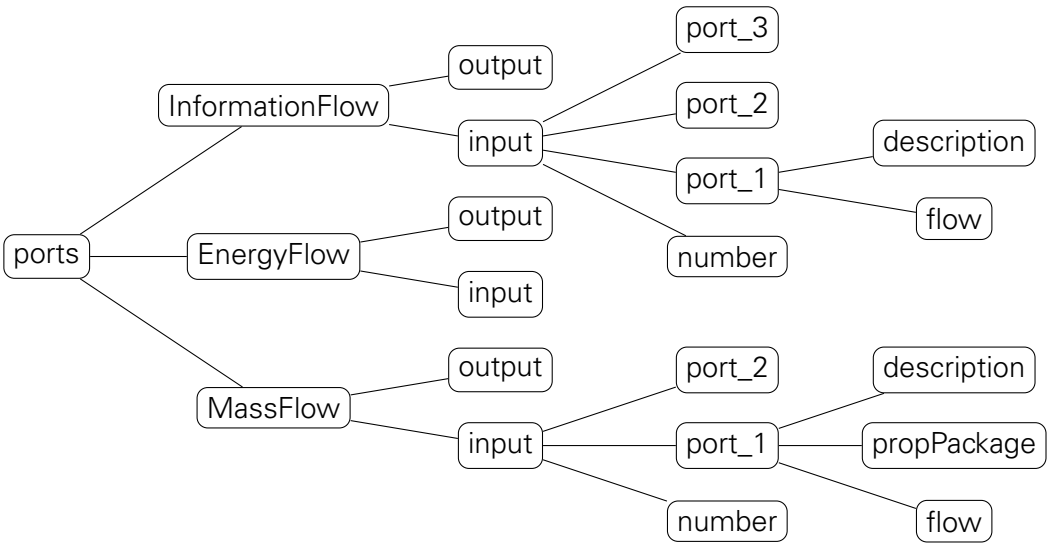

Abbildung 4.7.: Aufbau der *ports*-Struktur

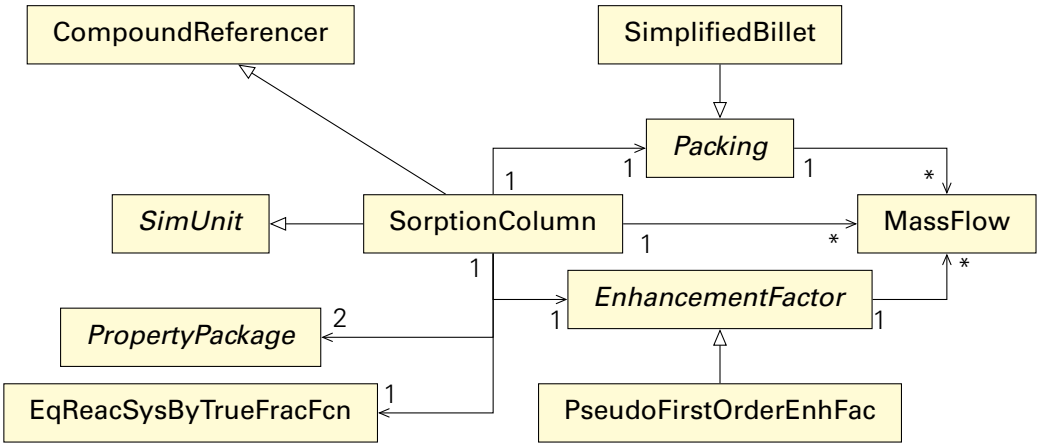

Abbildung 4.8.: Klassendiagramm zur Funktionsweise von SorptionColumn

CompoundReferencer handelt es sich allerdings um eine reine Implementierungsvererbung. CompoundReferencer stellt die Felder und Methoden bereit, die das in Beziehung setzen der beiden durchaus voneinander verschiedenen PropertyPackages für Gas- und Flüssigphase erleichtern. Des Weiteren ist mit seiner Methode `setMassTransMatEntry()` die Art des VLE auf „Raoult“ „Henry“ oder „None“ festzulegen. Stoffe, die nur innerhalb eines der beiden PropertyPackages auftreten, sind als „Locked“ gekennzeichnet. Wie alle Units erbt SorptionColumn daneben von SimUnit. Da die Klasse auf verteilten Bilanzgrößen basiert, definiert sie interne MassFlows. Für die Beschreibung des hydraulischen Verhaltens erhält sie eine Klasse Packing, welche das Strategy-Entwurfsmuster implementiert und in der *SimplifiedBillet* konkretisiert wird. In gleicher Weise funktionieren *EnhancementFactor* und *PseudoFirstOrderEnhFac*. Die Klassen greifen jeweils wiederum direkt auf MassFlow zu um die komfortable Nutzung dieser Klassen unabhängig von SorptionsColumn zu ermöglichen. EqReacSysByTrueFracFcn implementiert schließlich den Einfluss der wahren Stoffmengenanteile nach Abschnitt 3.2.4.

FLASH

Die Klasse *Flash* erlaubt ebenfalls die Nutzung verschiedener PropertyPackages für Gas- und Flüssigphase. Entsprechend kommt hier ebenfalls der CompoundReferencer zum Einsatz. Er

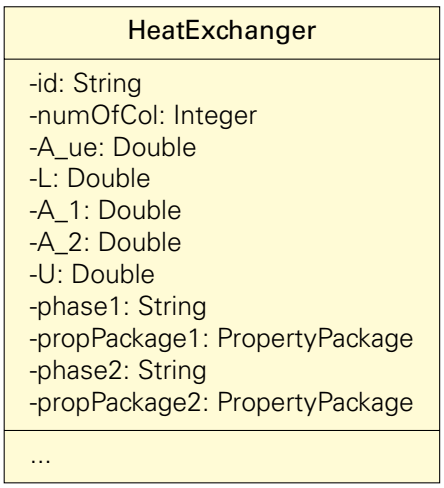

Abbildung 4.9.: Detaillierte Klassenübersicht zu *HeatExchanger*

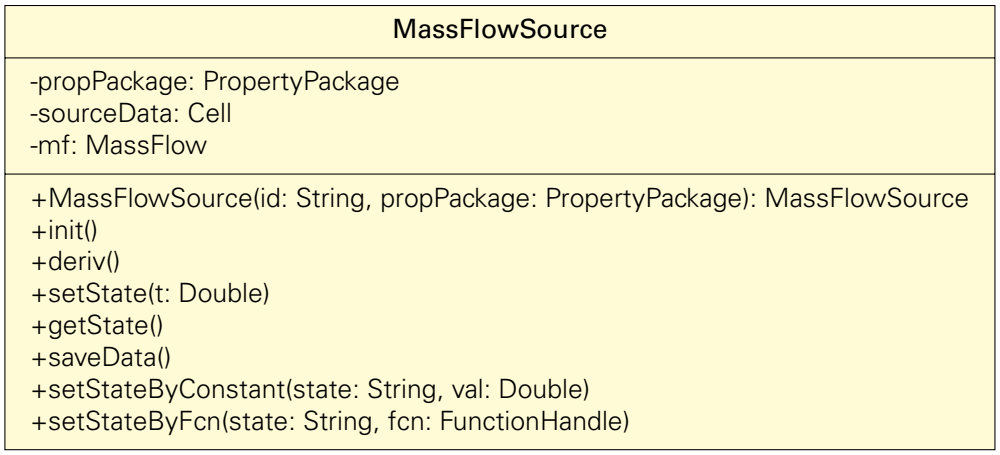

Abbildung 4.10.: Detaillierte Klassenübersicht zu *MassFlowSource*

setzt die Stoffdatenpakete in Beziehung und speichert die Art des VLE.

HEATEXCHANGER

HeatExchanger beinhaltet das 1D-Modell eines Plattenwärmeübertrager. Für die beiden Seiten können verschiedene PropertyPackages übergeben werden. Da kein Stoffübergang stattfindet, wird aber keinen CompoundReferencer benötigt.

MASSFLOWSOURCE

Die Klasse *MassFlowSource* nach Abbildung 4.10 stellt Felder und Methoden bereit, mit deren Hilfe zeitabhängige Parameter in den angeschlossenen MassFlow eingeprägt werden können. Dabei handelt es sich nach aktuellem Entwicklungsstand um die für die Stoffdatenberechnung vorzugebenden Werte:

- Stoffmengenstrom
- Temperatur
- Druck
- Stoffmengenanteile

FlowSheet
-simUnits: SimUnit[*]
+FlowSheet(id: String): FlowSheet +addSimUnit(simUnit: SimUnit) +deleteSimUnit(index: Integer) +dispSimUnits() +dispPortSpecs(fsun: Integer, type: String, dir: String) +connect(type: String, from: Integer, opn: Integer, to: Integer, ipn: Integer, flow: Flow) +getSimUnits(): SimUnit[*]

Abbildung 4.11.: Detaillierte Klassenübersicht zu *FlowSheet*

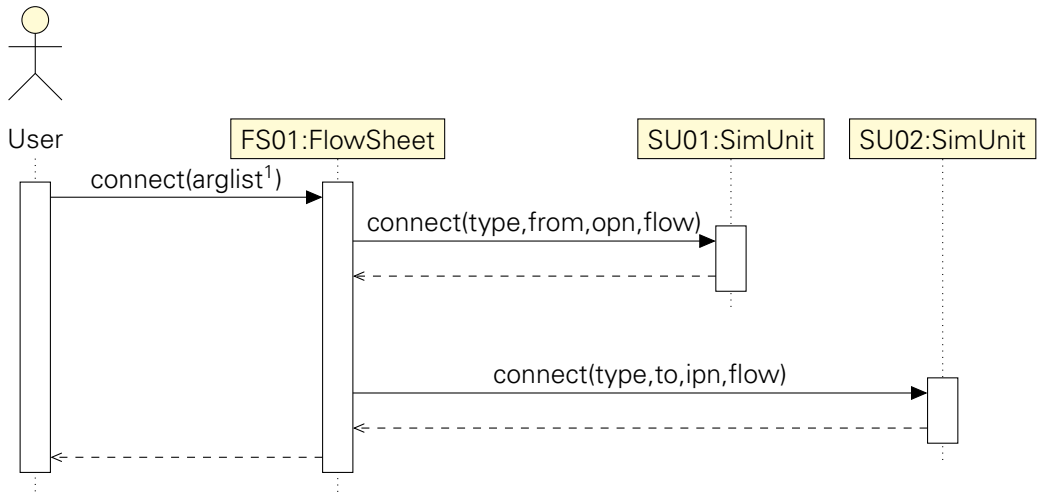

Abbildung 4.12.: Sequenzdiagramm zur Arbeitsweise der *connect()*-Methode der Klasse *FlowSheet* (1: type,from,opn,to,ipn,flow)

Das Cell-Array `sourceData` kennzeichnet ob eine der vier Größen zeitabhängig ist. Standardmäßig sind alle Werte konstant und können mit Hilfe der Methode `setStateByConstant()` gesetzt werden. Soll ihr Wert zeitabhängig sein, ist die Methode `setStateByFcn()` zu nutzen um einer entsprechenden Instanz die gewünscht Funktion als FunctionHandle zu übergeben. Die Klasse setzt die Parameter im Ausgang angeschlossenen MassFlow, sobald die Methode `setState()` durch den Simulator aufgerufen wird.

MASSFLOWSINK

Die Klasse *MassFlowSink* dient lediglich als Senke für einen MassFlow, der das simulierte System verlässt. Der angeschlossene Strom muss auch diesem Fall das gleiche PropertyPackage in sich tragen. Dies sichert die Konsistenz des *Flowsheets*.

4.2.4. FLOWSHEET

Die Klasse *FlowSheet* unterstützt den Nutzer dabei die Ein- und Ausgangsports der einzelnen SimUnits zu setzen und so die Topologie des zu simulierenden Systems an das Programm zu übergeben. Das Feld `simUnits` enthält alle SimUnits, die mit Hilfe des von `addSimUnit()` zum FlowSheet hinzugefügt worden sind. Der Befehl `dispSimUnits()` erlaubt es diese Liste anzuzeigen. Dies ist hilfreich, wenn der Index einer SimUnit in der Liste benötigt wird. Dieser Index ist notwendig um SimUnits mit `deleteSimUnit()` zu löschen oder zwei spezifische

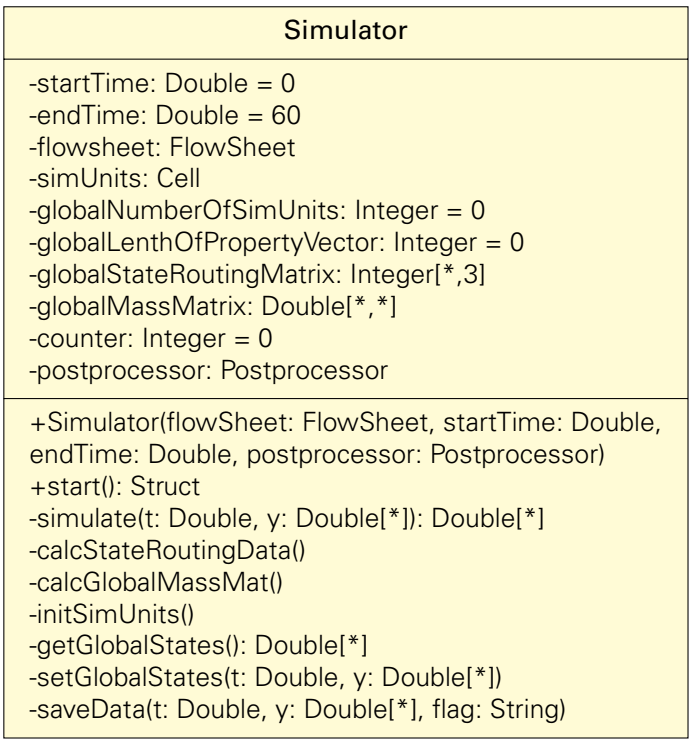

Abbildung 4.13.: Übersicht über den Aufbau der Simulator-Klasse

Instanzen mit der `connect()`-Methode über bestimmte Ports miteinander zu verbinden. Die Spezifizierung einzelner Ports kann mit Hilfe des `dispPortSpecs()`-Befehl ausgegeben werden. In diesem Zusammenhang sei auch erneut auf die Struktur `ports` innerhalb der Klasse *SimUnit* verwiesen (vgl. Abbildung 4.7). Die Arbeitsweise fasst das Sequenzdiagramm in Abbildung 4.12 übersichtlich zusammen.

4.2.5. SIMULATOR

Die *Simulator*-Klasse ist wichtige Kernkomponente des Prozesssimulators. Abbildung 4.13 enthält einen Überblick über die Klasse nach unified modeling language (UML)-Standard. Die Namen der Felder sind im Quelltext teilweise durch ihre Akronyme abgekürzt um die Übersichtlichkeit zu erhöhen und hier aber im Sinne einer besseren Verständlichkeit ausgeschrieben. Die Simulator-Klasse ist um den ode15s-Solver herum aufgebaut und bildet die Schnittstelle zwischen dem selbst implementierten Simulator und dem von Matlab® bereitgestellten Solver. Daher ist es sinnvoll zunächst die Arbeit mit ode15s vorzustellen. Anschließend erfolgt die Darstellung der Umsetzung innerhalb der Simulator-Klasse.

Der folgende Programmausschnitt aus der Simulator-Klasse soll das Verständnis für die Arbeitsweise des ode15s-Solvers erhöhen. Er enthält dessen Konfiguration mit Hilfe des `odeset()`-Befehls und den eigentlichen Aufruf des Solvers `ode15s()`.

```
% set options for ode15s solver
options = odeset(...
        'Stats',        'on',...
        'BDF',          'off',...
        'MaxOrder',     5,...
        'RelTol',       1e-3,...
        'MaxStep',      30,...
        'Mass',         obj.gmm,...
        'MassSingular', 'maybe',...
```

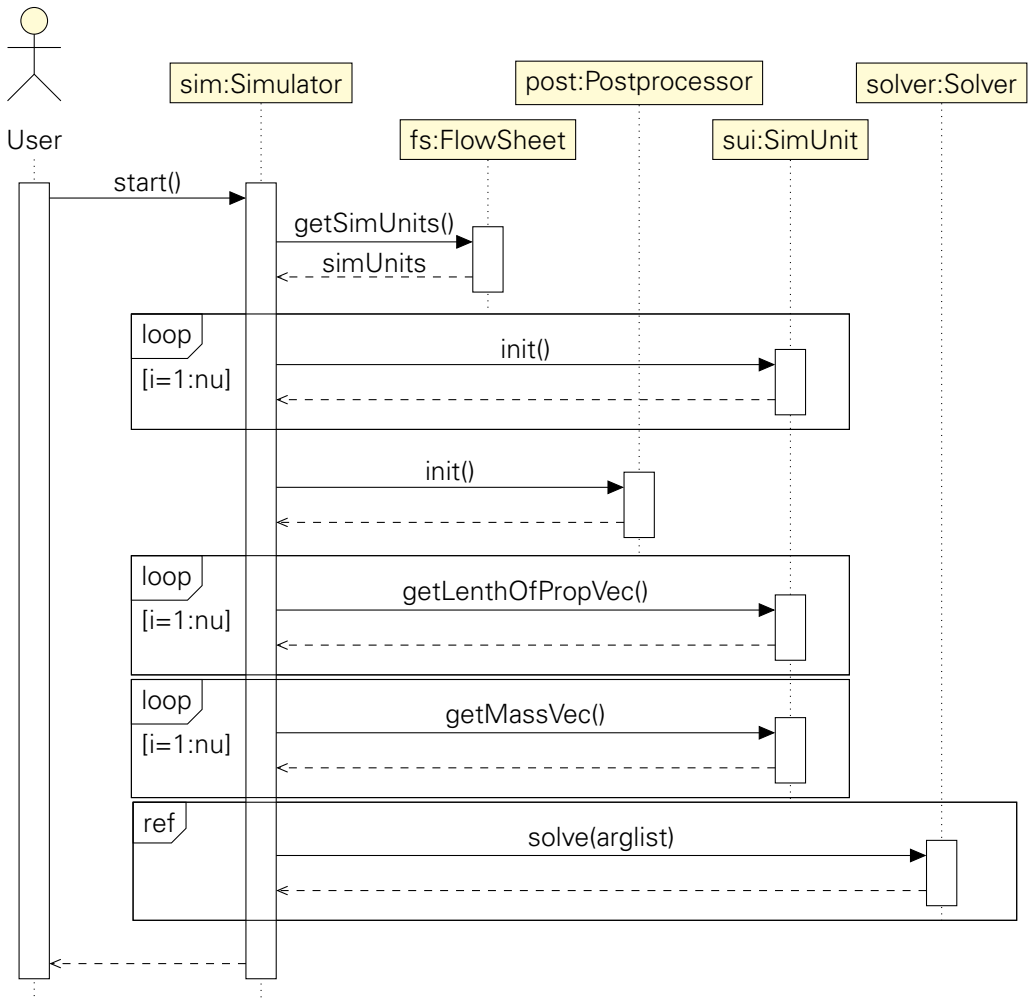

Abbildung 4.14.: Sequenzdiagramm des Algorithmus der *start()*-Methode der *Simulator*-Klasse

```
        'MStateDep',     'none',...
        'OutputFcn',     @obj.saveData);

% start ode15s solver
sol = ode15s(@(t,y) obj.simulate(t,y),...
        [obj.startTime,obj.endTime],...
        obj.getGlobalStates(),options)
```

Der Solver ist in der Lage Anfangswertprobleme in Form von DAEs zu lösen. Dazu benötigt er ein *FunctionHandle* `@(t,y) obj.simulate(t,y)`, welches auf eine Funktion zur Berechnung der Ableitungen des Zustandsvektors dy eines zu simulierenden Systems zeigt. Daneben ist `ode15s()` ein Zeitintervall (`[obj.startTime,obj.endTime]`) vorzugeben, in dem simuliert werden soll. Da es sich in jedem Fall um ein Anfangswertproblem handelt, muss zusätzlich der Zustandsvektor y des Systems zum Beginn des Simulationsintervalls bereitgestellt werden. Dies geschieht mit Hilfe der Methode `getGlobalStates()`. Die `options` enthalten die Konfiguration des Solvers. Der Solver soll nach dem NDF-Verfahren (`'BDF','off'`) mit der maximalen Ordnung 5 arbeiten (`'MaxOrder','5'`). Um zu verhindern, dass er durch zu große Zeitschritte wichtige Gradienten überspringt, wird seine Schrittweite zunächst auf 30 s begrenzt (`'MaxStep', 30`). Die vorliegende Simulator-Klasse arbeitet mit einer konstanten Massenmatrix (`'MStateDep','none'`), d. h. die Modellgleichungen der SimUnits müssen voll-

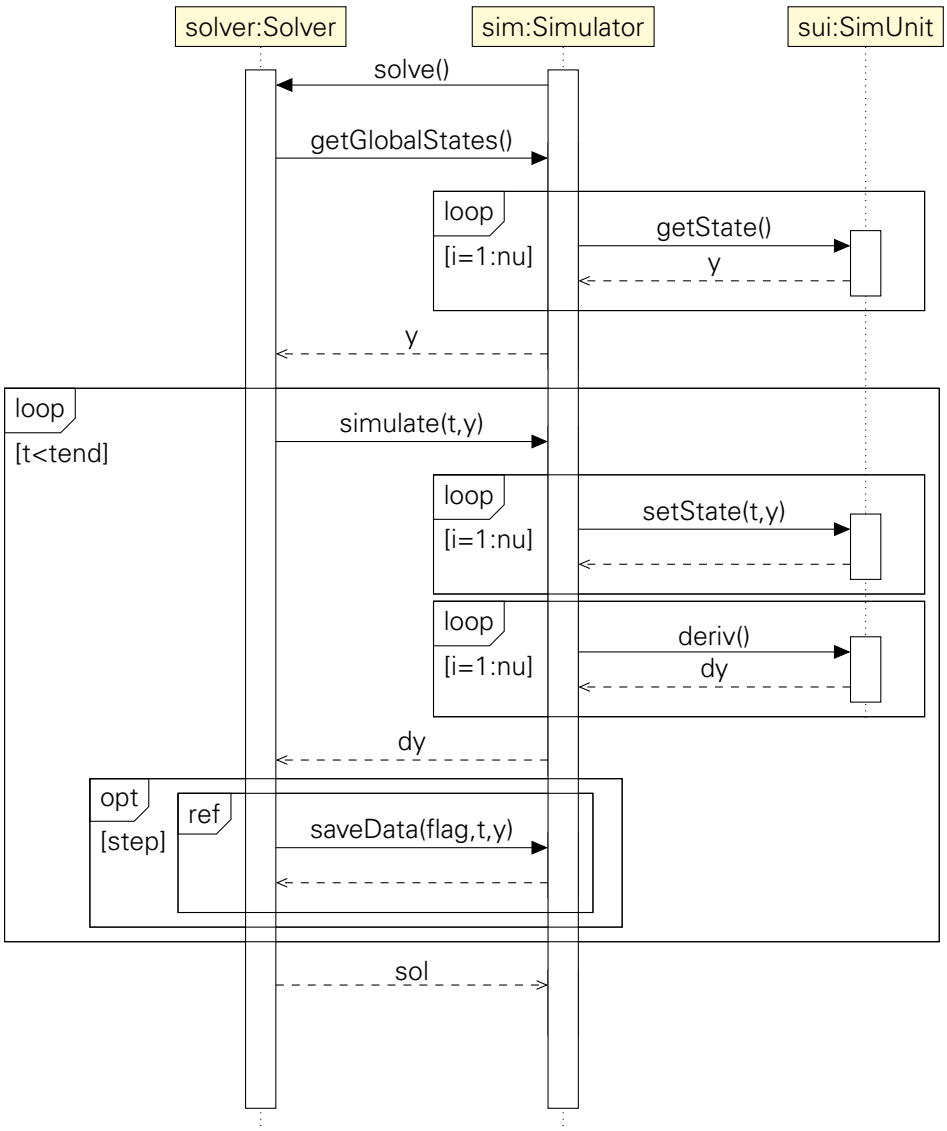

Abbildung 4.15.: Sequenzdiagramm des Lösungsalgorithmus nach dem *Solver*-Aufruf

ständig nach der jeweiligen Ableitung nach der Zeit aufgelöst werden. Enthält das globale Differentialgleichungssystem keine algebraischen Zwangsbedingungen, ist die Massenmatrix identisch der Einheitsmatrix. Sind dagegen algebraische Gleichungen vorhanden, liegt eine Diagonalmatrix aus Nullen und Einsen vor und die Massenmatrix ist singulär. Der Solver prüft dies zu Beginn der Simulation (`'MassSingular','maybe'`) und passt den Lösungsalgorithmus entsprechend für reine ODEs bzw. DAEs an.

Der Solver liefert zwar nach Beenden der Simulation die Ergebnisstruktur `sol` zurück, diese enthält allerdings nur die Werte der Zustandsvariablen des Systems über der Zeit. Andere Daten, die aus diesen Zustandsdaten innerhalb der jeweiligen SimUnit resultieren, sind dem ihm nicht bekannt. Diese Daten können auf drei verschiedene Arten bereitgestellt werden. Variante 1 ist das Auslesen und Speichern der Daten während der Simulation, wenn sie ohnehin gerade im System vorliegen. Dies erscheint grundsätzlich leicht implementierbar, ist aber abhängig davon, ob der nicht selbst erstellte Solver dies ermöglicht. Variante 2 und 3 speichern dagegen keine zusätzlichen Ergebnisse während der Simulation und erfordern das erneute, chronologische Setzen der Zustände aus der Ergebnisstruktur `sol` und Auslesen der entsprechenden Werte nach Beenden der Simulation. In Variante 2 könnten die Daten direkt nach Abschluss der Simulation nachgerechnet und abgespeichert werden. Variante 3

speichert die Zustände des Systems über der Zeit und das System inklusive aller Parameter und Berechnungsroutinen selbst. So könnten benötigte Werte während der Datenauswertung nachgerechnet werden. Diese Variante verspricht flexibler als die Varianten 1 und 2 zu sein. Des Weiteren erfordert sie potentiell weniger Speicher als die beiden anderen Varianten. Dies hängt von der Menge der relevanten Parameter ab. Sie ist allerdings auch wesentlich komplexer zu implementieren. `ode15s()` kann ein Handle für eine Ausgabefunktion übergeben werden (`'OutputFcn',@obj.saveData`). Der Solver ruft diese Methode zu folgenden Zeitpunkten auf:

- zu Simulationsbeginn mit der Flag `'init'`, dem Zeitvektor `[obj.startTime,obj.endTime]`, und dem Zustandsvektor *y*
- nach einem erfolgreichen Zeitschritt mit leerer Flag, dem Zeitpunkt *t* und dem Zustandsvektor *y*
- nach Beenden der Simulation mit der Flag `'done'`

Dieses Feature ermöglicht komfortables Datenauslesen analog zu Variante 1. So ist kein Nachrechnen von Daten notwendig und der Aufwand für die Implementierung bleibt begrenzt. In der Zukunft kann jedoch über eine Umsetzung von Variante 3 nachgedacht werden. Mehr Informationen zum Speichern der Ergebnisse folgen in Abschnitt 4.2.6.

Nachdem ein grundsätzliches Verständnis für den `ode15s()`-Solver geschaffen wurde, folgt nun eine nähere Beschreibung der Arbeitsweise von Simulator. Eine Instanz der Klasse erhält während ihrer Konstruktion das zu simulierende FlowSheet, das Zeitintervall und einen *Postprocessor*. Anschließend kann die Simulation mit der `start()`-Methode gestartet werden. Der so angestoßene Programmablauf ist im Sequenzdiagramm in Abbildung 4.14 dargestellt. Zunächst fordert die Simulatorinstanz die Liste der `simUnits` von der zugeordneten Instanz der Klasse FlowSheet an. Anschließend erfolgt die Initialisierung aller SimUnit-Objekte und des Postprocessor. Nun folgt ein für das Handling des globalen Zustandsvektors *y* und Ableitungsvektors *dy* entscheidender Schritt. Mit Hilfe der Methode `getLengthOfPropVec()` wird die Länge jedes lokalen Zustandsvektors ausgelesen und diese sowie die Indizes für Beginn und Ende der jeweiligen lokalen Werte im globalen Vektor in der `globalStateRoutingMatrix` gespeichert. Auf Basis dieser Informationen erfolgen Assemblierung und Dekomposition der globalen Vektoren. Schließlich fordert die Simulator-Instanz die Massenvektoren der SimUnits an. Es handelt sich lediglich um Vektoren, da die im Abschnitt „SimUnit“ beschrieben Festlegungen für die Massenmatrix gelten. Die Vektoren werden zur globalen Massenmatrix assembliert. Nach Abschluss dieser Vorarbeiten ruft Simulator nun den Solver auf. Um den Ablauf übersichtlicher darstellen zu können, wurde dieser Teilschritt detaillierter in Abbildung 4.15 ausgelagert.

Wie bereits festgestellt beginnt der Teilprozess mit dem Aufruf des Solvers durch den Simulator. Dieser fordert nun zunächst mit `getGlobalState()` den Ausgangszustand des Systems an. Die Simulator-Instanz erfragt von allen SimUnits die Werte, assembliert sie und liefert sie an den Solver, d. h. es ist Aufgabe der SimUnits entsprechende Startzustände bereitzustellen. Anstatt einen globalen Zustandsvektor vorzugeben, kann der Nutzer die Startzustände in jeder einzelnen Unit setzen. Dies ist wesentlich intuitiver und letztlich aufgrund der dem Nutzer unbekannten internen Assemblierungsreihenfolge unerlässlich. Nun folgt die Hauptschleife des Zeitschrittverfahrens, in der jeweils der angenommene Zustand gesetzt und anschließend der daraus resultierende Ableitungsvektor *dy* ausgelesen wird. Der Solver unterbricht diesen Prozess lediglich, wenn ein Zeitschritt erfolgt ist, welcher eines der Kriterien aus der Aufzählung zur Ausgabefunktion erfüllt. Ist dies der Fall ruft der Solver die Methode `saveData()` der Simulator-Klasse auf. Wie diese mit dem Aufruf genau umgeht, wird in Abschnitt 4.2.6 zum Postprocessor näher beschrieben. Ist das Ende des vorgegebenen Zeitintervalls erreicht, liefert der Solver die Ergebnisstruktur `sol` an Simulator zurück.

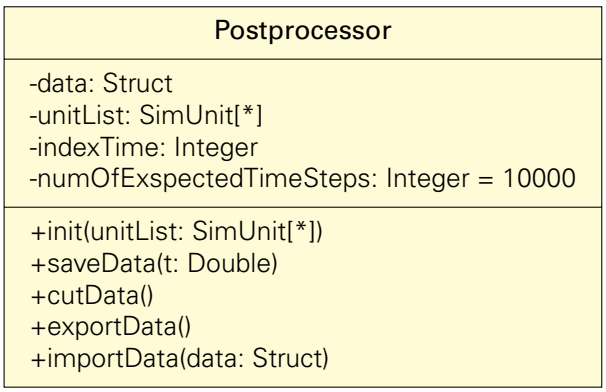

Abbildung 4.16.: Übersicht zum Aufbau der Postprocessor-Klasse

4.2.6. POSTPROCESSOR

Die Instanz der *Postprocessor*-Klasse ist für das Anfordern und Speichern Simulationsergebnisse verantwortlich. In der Zukunft soll diese Klasse auch Methoden zur Analyse der enthaltenen Daten bereitstellen. Das Sequenzdiagramm in Abbildung 4.17 soll ein Grundverständnis für die Zusammenarbeit der Simulator- und der Postprocessor-Instanz vermitteln. Tritt ein Zustand ein, in dem der Solver die `saveData()`-Methode des Simulators aufruft, erfolgt eine Fallunterscheidung entsprechend der bereits beschriebenen Flags der Ausgabefunktion von `ode15s()`. Für die Flag `'init'` und eine empty-Flag wird zunächst allen SimUnits ihr neuer Zustand zugewiesen. Anschließend ruft Simulator den Postprocessor auf und übergibt ihm den aktuellen Zustand. Dieser liest wiederum alle von den SimUnits bereitgestellten Daten aus und speichert sie ab. Liefert der Solver die Flag `'done'` ruft der Simulator die Methode `cutData()` auf, wodurch überschüssig allokierter Speicher für die Simulationsergebnisdaten wieder freigegeben wird.

Auch die `saveData()`-Methode der SimUnit-Klasse erwartet eine Flag. Diese ist ähnlich der vom Solver übergebenen, sollte aber nicht mit ihr verwechselt werden. Der Postprocessor liefert den Wert `'init'` beim ersten Aufruf. SimUnits können darauf hin konstante Daten wie Geometrie- oder Diskretisierungsdaten zurückgeben, welche den Apparat und dessen Simulation näher charakterisieren. Des Weiteren sind in einer Cell alle zeitabhängigen Größen mit Namen und Einheit zu übergeben. Während des Simulationsdurchlaufs liefert die Postprocessor-Instanz die Flag `'run'`. Jetzt muss nur noch eine Cell mit dem Namen der Größe und dem aktuellen Wert übergeben werden. Der Postprocessor ordnet sie den entsprechenden Feldern in der `data`-Struct zu und hängt sie an die bereits vorliegenden Ergebnisse an.

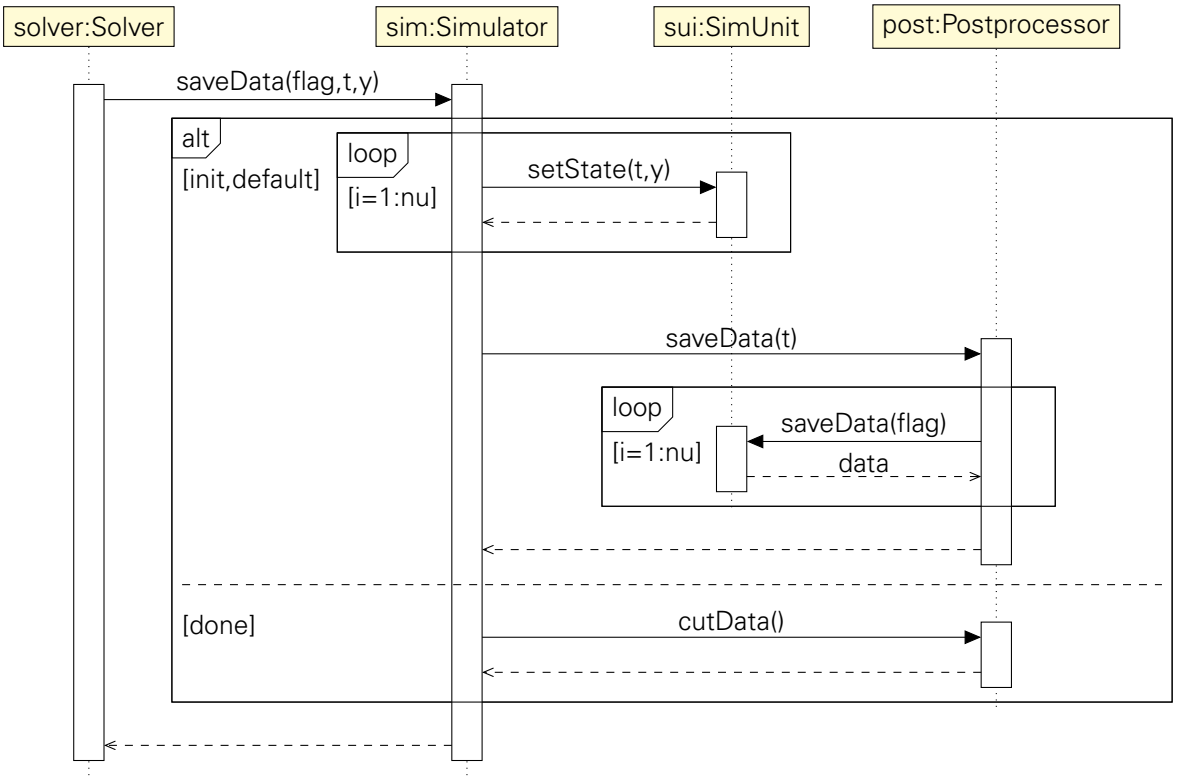

Abbildung 4.17.: Sequenzdiagramm des Algorithmus zum Speichern der Simulationsergebnisse mit Hilfe der *Postprocessor*-Klasse

Tabelle 4.1.: Bezeichner der Stoffdaten und deren Einheiten und Verfügbarkeit

Typ	propStr	Einheit
MassFlow	totalFlow	mol/s oder kg/s
	flow	mol/s oder kg/s
	temperature	K
	pressure	Pa
	fraction	mol/mol oder kg/kg
	concentration	mol/m^3 oder kg/m^3
	totalMolecularWeight	kg/mol
	enthalpyFlow	J/s
	volumeFlow	m^3/s
compoundConstant	molecularWeight	kg/mol
TDependentProperty	vaporPressure	Pa
	heatOfVaporization	J/mol oder J/kg
	henryCoefficient	Pa
SinglePhaseProperty	density	mol/m^3 oder kg/m^3
	enthalpy	J/mol oder J/kg
	entropy	J/mol/K oder J/kg/K
	heatCapacityCp	J/mol/K oder J/kg/K
	volume	m^3/mol oder m^3/kg
	activity	mol/m^3
	activityCoefficient	-
	diffusionCoefficient	m^2/s
	fugacity	mol/s oder Pa
	fugacityCoefficient	-
	viscosity	Pas
TwoPhaseProperty	surfaceTension	N/m

5. ERGEBNISSE

Nachdem in den vorangegangen Abschnitten die verfahrens- und softwaretechnische Basis für die Simulation des Gaswäscheprozesses gelegt wurde, sollen nun erste Simulationsergebnisse einzelner Units und von Untergruppen erfolgen. Dafür folgen zunächst jeweils stationäre und dynamische Validierungen. Daran schließen sich erste Variationsbetrachtungen am Absorber an. Eine Simulation des gesamten Gaswäscheprozesses konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht umgesetzt werden. Dafür fehlen noch einzelne einfachere Units, deren Implementierung aus zeitlichen Gründen nicht erfolgt ist. Dieser Kapitel beweist jedoch die Funktionstüchtigkeit wesentlicher Teilelemente und bestätigt somit auch die Tauglichkeit des Simulatorkonzepts.

5.1. STATIONÄRE UND DYNAMISCHE VALIDIERUNG

Für die Validierung des Modells können die experimentellen und simulativen Ergebnisse der Arbeit von Enaasen-Fløet. al. [Fløet. al.+15] herangezogen werden. Im Rahmen der Kooperation von SINTEF und der NTNU erfolgten Messungen an der Gløshaugen Pilotanlage. Tabelle 5.1 fasst die Geometriedaten der Kolonnen dieser Anlage zusammen. Die Enaasen-Fløet. al. nutzten die Messergebnisse zur Validierung ihres Modells, welchem eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten bescheinigt werden kann. Daher ist eine Validierung gegen die Messerergebnisse sowie Simulationsergebnisse aussagekräftig. Die Daten in der Veröffentlichung sind umfassend, müssen allerdings zur Durchführung eigener Simulationen umgerechnet werden. Einige für die Simulation notwendige Annahmen sind der Veröffentlichung nicht zu entnehmen und sind daher mit geeigneten Annahmen anzunähern. Die Stoffzusammensetzung von Stoffströmen im Rahmen dieser Arbeit wird auf Basis der scheinbaren Stoffmengenanteile beschrieben. In der Veröffentlichung erfolgt lediglich die Angabe der auf MEA bezogenen Beladung X_{L,CO_2}. Das Waschmittel 30 wt-% MEA besitzt im reinen Zustand die Stoffmengenanteile $x^*_{L,H_2O} = 0{,}8878\,\mathrm{mol}_{H_2O}\,\mathrm{mol}^{-1}$ und $x^*_{L,MEA} = 0{,}1122\,\mathrm{mol}_{MEA}\,\mathrm{mol}^{-1}$. Mit

Tabelle 5.1.: Geometriedaten der Kolonnen in der Gløshaugen Pilot Anlage von SINTEF und NTNU

Parameter	Absorber	Desorber
Kolonnendurchmesser in mm	150	100
Kolonnenhöhe in m	4,23	3,57
Packungsmaterial	Stukturierte Packung Sulzer BX	

Hilfe der Gln. 5.1 bis 5.3 kann man daraus die scheinbare Stoffmengenanteile des beladenen Waschmittels berechnen.

$$x_{L,\mathrm{CO_2}} = \frac{X_{L,\mathrm{CO_2}}\, x^*_{L,\mathrm{MEA}}}{1 + X_{L,\mathrm{CO_2}}\, x^*_{V,\mathrm{MEA}}} \tag{5.1}$$

$$x_{L,\mathrm{H_2O}} = \frac{x^*_{L,\mathrm{H_2O}}}{1 + X_{L,\mathrm{CO_2}}\, x^*_{L,MEA}} \tag{5.2}$$

$$x_{L,\mathrm{MEA}} = \frac{x^*_{L,\mathrm{MEA}}}{1 + X_{L,\mathrm{CO_2}}\, x^*_{L,MEA}} \tag{5.3}$$

Die Pilotanlage nutzt ein Gemisch aus Stickstoff und Kohlenstoffdioxid als Rohgas. Die Stoffzusammensetzung der Gasströme ist durch den Volumenanteil des CO_2 am reinen Gas angegeben. Für ideales Gas ist dieser identisch mit dem Stoffmengenanteil. Zusätzlich sei angenommen, dass das Gas feucht-gesättigt bezogen auf den eintretenden Waschmittelstrom in die Kolonne hinein strömt. Es gelten die Gln. 5.4 bis 5.6.

$$x_{V,\mathrm{CO_2}} = x_{V,\mathrm{CO_2},dry}\,(1 - x_{V,\mathrm{H_2O}}) \tag{5.4}$$

$$x_{V,\mathrm{N_2}} = (1 - x_{V,\mathrm{CO_2},dry})\,(1 - x_{V,\mathrm{H_2O}}) \tag{5.5}$$

$$x_{V,\mathrm{H_2O}} = \frac{p_{vap,\mathrm{H_2O}}(T)}{p} x_{L,\mathrm{H_2O}} \tag{5.6}$$

5.1.1. VALIDIERUNG DES ABSORBERS

Die Validierung des Absorbers erfolgt zunächst als einzelne Unit entsprechend dem Aufbau in Abbildung 5.1 anhand der stationären Zustände in Tabelle 5.2. Die Fälle 1 und 2 weisen sehr ähnliche $\dot{n}_L/\dot{n}_V$-Verhältnisse auf. Sie unterscheiden sich allerdings wesentlich im Kohlenstoffdioxidanteil des Gasstroms. Dieser ist bei Fall 2 und 3 wiederum sehr ähnlich. Dagegen unterscheiden sich diese beiden Fälle signifikant im $\dot{n}_L/\dot{n}_V$.

Dem Autor liegen keine Parameter für das hydraulische Modell nach Billet und Schultes für die in den Experimenten verwendete strukturierte Packung Sulzer BX vor. Aus zeitlichen Gründen war es nicht möglich entsprechende Daten zu ermitteln. Des Weiteren liegt kein Datensatz eines offensichtlich vergleichbaren Packungsmaterials vor, weshalb stattdessen metallische Pallringe 25 mm angenommen werden. Dies sorgt für ein verändertes hydraulisches Verhalten. Tabelle A.8 bietet eine beispielhafte Übersicht über die charakteristischen Daten verschiedener Packungstypen.

In Tabelle 5.4 sind die stationären Ergebnisse für die unterschiedlichen Fälle zusammengefasst. Dazu ist in Abbildung 5.2 links das Temperaturprofil über dem Absorber von Fall 1 im stationären Zustand den Ergebnissen des Modells von Enaasen-Flø et. al. gegenüber gestellt.

Tabelle 5.2.: Angenommene Daten zu den Fallstudien am Absorber [nach Flø+15]

Parameter	Fall 1	Fall 2	Fall 3
Gasstrom in m^3_N/h	78,6	75,8	112,2
Stoffmengenanteil CO_2, Eintritt in dry vol-%	3,52	6,77	7,41
Stoffmengenanteil CO_2, Austritt in dry vol-%	0,29	1,19	3,05
Waschmittelstrom in kg/h	166,9	172,3	152,1
Beladung, Eintritt in mol_{CO_2}/mol_{MEA}	0,30	0,26	0,22
Beladung, Austritt in mol_{CO_2}/mol_{MEA}	0,42	0,45	0,49
Leistung, Sumpfheizer in kW	6,8	9,2	10,0

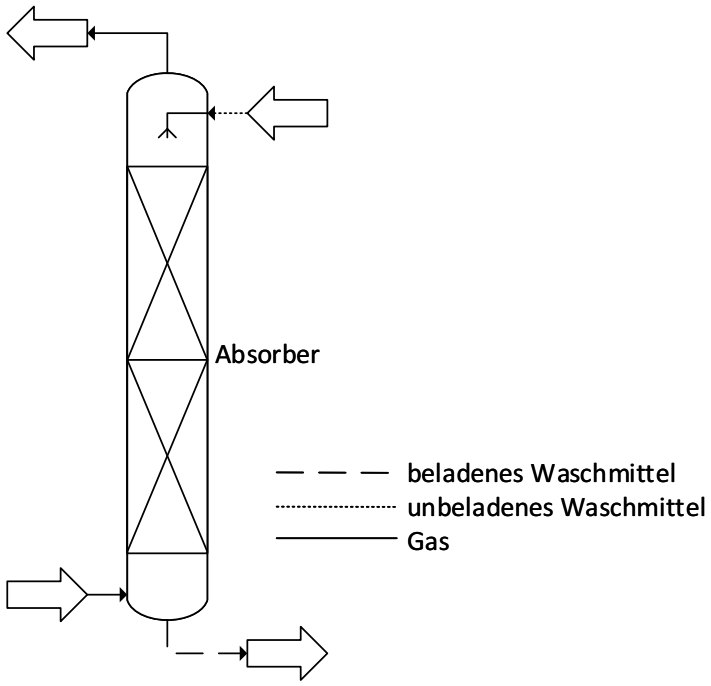

Abbildung 5.1.: Prozessschaubild der Simulation zur Validierung des Absorbers

Für die Simulationen wurden jeweils 50 Stützstellen verwendet. Das in dieser Arbeit erstellte Modell stimmt zunächst qualitativ gut mit der Referenz überein. Auch quantitativ sind die Ergebnisse beider Modelle sehr ähnlich, allerdings unterschätzt das hier erarbeitete Modell die Temperatur über weite Teile des Profil um etwa 3 K. Der Schnitt der beiden Temperaturkurven der flüssigen Phase am oberen Ende entsteht durch eine Diskrepanz in den Daten von Enaasen-Flø et. al. Während das Temperaturprofil des Modells eine Eintrittstemperatur von etwa 310 K aufweist, zeigt eine Wertetabelle etwa 320 K für einen Temperatursensor am oberen Ende der Kolonne. In dieser Arbeit werden daher 315 K als Eintrittstemperatur der flüssigen Phase angenommen.

Die Wertetabelle 5.4 gibt Hinweise auf mögliche Gründe für die Temperaturabweichung. Der Stoffmengenanteil von CO_2 am Austritt $x_{V,CO_2,dry,out}$ des Absorbers wird in allen drei Fällen überschätzt, während die Beladung des Waschmittels leicht zu niedrig oder wie in Fall 2 korrekt ausfällt. Das erlaubt den Schluss, dass der CO_2-Anteil am eintretenden Gasstrom zu hoch ist. Er lässt sich jedoch nur durch einen höheren Wasseranteil reduzieren, da das Verhältnis zwischen N_2 und CO_2 aus den experimentellen Daten bekannt ist. Dies hätte wiederum zur Folge, dass aufgrund des höheren Partialdrucks mehr Wasser in der Kolonne kondensiert. In den beiden anderen Fällen bindet das Waschmittel zusätzlich zu wenig Kohlenstoffdioxid. Damit setzt es auch weniger Absorptionswärme frei und im stationären Fall stellt sich eine niedrigere Temperatur ein. Grund für die zu niedrigen Beladungen des Waschmittels am

Tabelle 5.3.: Ergänzende Daten zur Absorbervalidierung

Parameter	Fall 1	Fall 2	Fall 3
Temperatur, Gas, Eintritt in K	315	320	320
Temperatur, Lösung, Eintritt in K	315	325	325
Druck in Pa	101 325	101 325	104 500

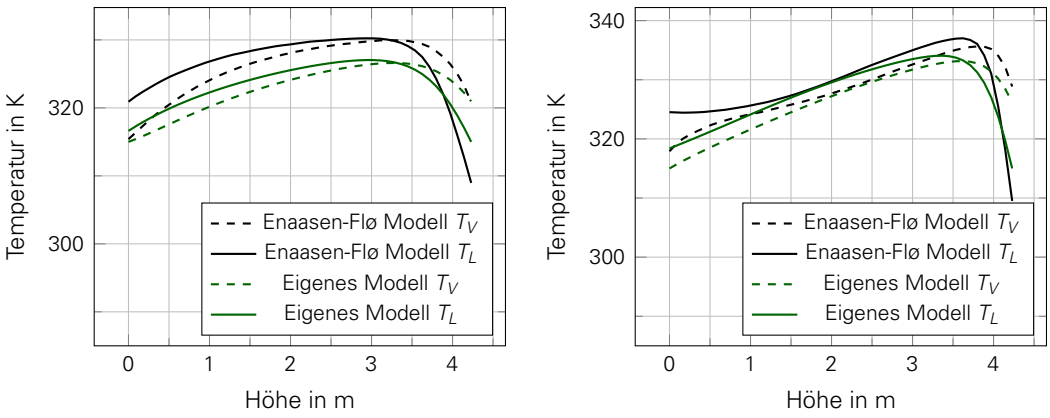

Abbildung 5.2.: Temperaturprofile über dem Absorber zu Beginn (links) und zum Ende (rechts) des Simulationszeitraums

Austritt ist ein zu geringer Stoffaustausch. Der Stoffdurchgang wird wesentlich vom hydraulischen Zustand beeinflusst. Fall 1 zeigt eine Abweichung von etwa 0,8 dry vol-% bei einer Gasgeschwindigkeit von rund 54,8 % bezogen auf jene am Flutpunkt. Der Absorber arbeitet daher unterhalb des Staupunkts, was den Stoffdurchgang ungünstig beeinflusst. Fall 3 läuft dagegen bei 70,6 %. Dieser Betriebspunkt liegt knapp oberhalb des Staupunkts. Er ist nicht optimal, aber besser als jener des Falls 1. Die Abweichung des Stoffmengenanteils von CO_2 am Kolonnenaustritt fällt mit 0,6 % auch etwas niedriger aus. Der Unterschied erscheint für ein abschließendes Urteil nicht groß genug. Des Weiteren greift diese Argumentation nicht in Fall 2, der ebenfalls einen niedrigen Wert für $u_V/u_{V,Fl}$ aufweist. Da in der Simulation nicht die Daten der Packung Sulzer BX eingesetzt werden konnten, ist jedoch ein mehr oder weniger großer Einfluss garantiert. Weitere Untersuchungen folgen im Abschnitt zur Variation des Absorberdurchmessers. Neben den beiden hier angeführten Einflüssen resultieren aufgrund der hohen Komplexität des Betriebsverhaltens noch viele weitere mögliche Fehlerquellen aus den getroffenen Annahmen.

In Analogie zur Arbeit von Enaasen-Fløø et. al. dient das Verhältnis des vom Gasstrom abgegebenen Kohlenstoffdioxids

$$\dot{n}_{V,CO_2,abs} = \dot{n}_{V,CO_2,out} - \dot{n}_{V,CO_2,in} \tag{5.7}$$

zur im Waschmittel aufgenommenen Menge

$$\dot{n}_{L,CO_2,abs} = \dot{n}_{L,CO_2,out} - \dot{n}_{L,CO_2,in} \tag{5.8}$$

Tabelle 5.4.: Ergebnisse aus den stationären Fallstudien für den Absorber

Parameter	Einheit	Fall 1	Fall 2	Fall 3
$x_{V,CO_2,dry,in}$	dry vol-%	3,52	6,77	7,41
$x_{V,CO_2,dry,out}$ (exp.)	dry vol-%	0,29	1,19	3,05
$x_{V,CO_2,dry,out}$ (sim.)	dry vol-%	1,08	2,04	3,64
$X_{L,CO_2,in}$	mol_{CO_2}/mol_{MEA}	0,30	0,26	0,22
$X_{L,CO_2,out}$ (exp.)	mol_{CO_2}/mol_{MEA}	0,42	0,45	0,49
$X_{L,CO_2,out}$ (sim.)	mol_{CO_2}/mol_{MEA}	0,40	0,45	0,47
F_V	$m^{0,5}\,kg^{0,5}\,s^{-1}$	1,53	1,51	2,15
$u_V/u_{V,Fl}$	%	54,8	54,4	70,6
err	%	−1,72	−0,46	1,67

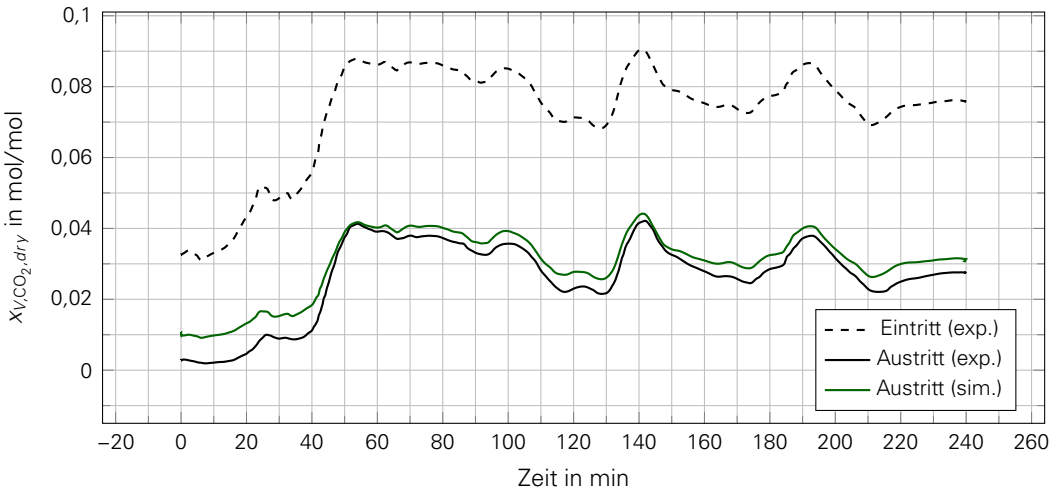

Abbildung 5.3.: Zeitlicher Verlauf des Stoffmengenanteil CO_2 (trocken) an Ein- und Austritt des Absorbers; Experimentelle Daten aus [Flø+15]

als Maß für den numerischen Fehler *err* des Modells.

$$err = \frac{\dot{n}_{L,CO_2,abs} + \dot{n}_{V,CO_2,abs}}{n_{V,CO_2,abs}} \tag{5.9}$$

Die hier verwendete Definition ist leicht abgewandelt. Der Fehler liegt jeweils unter 2 % und ist damit zufriedenstellend niedrig.

Abbildung 5.3 zeigt den Verlauf eines dynamischen Profils für den Stoffmengenanteil von CO_2 im Gas am Kolonnenaustritt. Ausgangszustand ist der stationäre Fall 1. Über die Zeit wird lediglich die Zusammensetzung des eintretenden Gasstroms entsprechend der Kurve für den Stoffmengenanteil am Eintritt variiert. Die Simulation des einzelnen Absorbers ist möglich, da die Beladung des zugeführten Waschmittelstroms laut den experimentellen Daten im entsprechenden Zeitinterfall relativ konstant ist. Die Temperatur lässt sich mit Hilfe des Heizers ebenfalls weitgehend konstant einstellen. Hierzu findet sich in der Veröffentlichung allerdings keine explizite Angabe. Auch in diesem Fall wird angenommen, dass das Gas in feucht gesättigtem Zustand in die Kolonne eintritt. Das Modell folgt dem Verlauf der experimentellen Daten qualitativ sehr gut. Allerdings wird hier ähnlich wie in den stationären Fällen der Stoffmengenanteil von CO_2 am austretenden Gas leicht überschätzt. Die Qualität der Näherung ist jedoch zufriedenstellend.

5.1.2. VALIDIERUNG DES DESORBERS

Die Validierung des Desorbers erfolgt im Verbund mit dem Sumpfheizer entsprechend Abbildung 5.4. Der Kopfkondensator findet keine Berücksichtigung, da seine Implementierung noch aussteht. Weil dem Desorber das beladene Waschmittel am Kolonnenkopf zugeführt

Tabelle 5.5.: Parameter des Sumpfheizers [nach Flø+15]

V	m^3	0,13	$\dot{Q}$	W	6800
p_{set}	Pa	180 000	ε_{set}	$m^3\,m^{-3}$	0,5
$C_{v,V}$		$1{,}8 \times 10^{-4}$	$C_{v,L}$		$0{,}8 \times 10^{-2}$
$K_{P,V}$		-3	$K_{P,L}$		-1
$T_{I,V}$		5	$T_{I,L}$		4,7

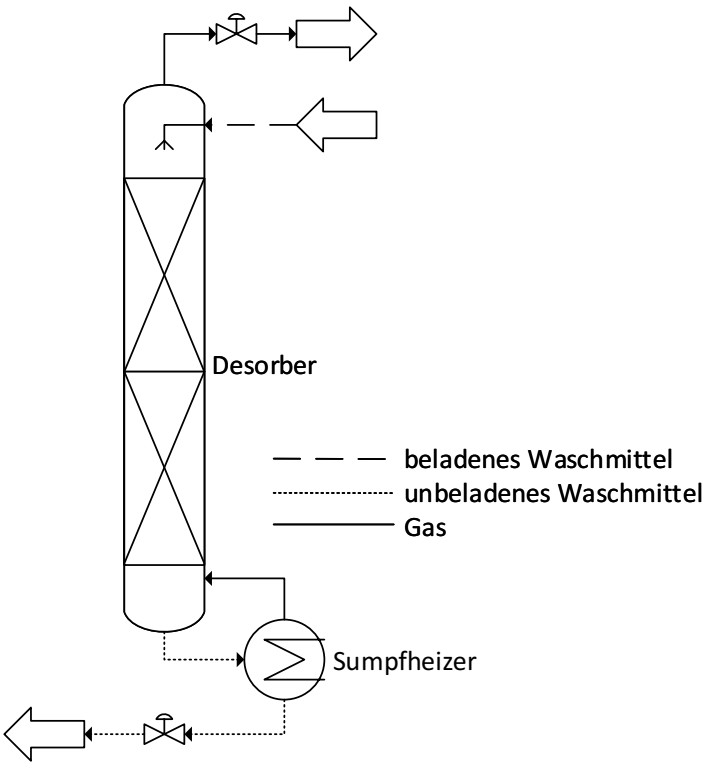

Abbildung 5.4.: Prozessschaubild der Simulation zur Validierung des Desorbers

wird, ist ohnehin nur geringfügiger Einfluss von der kleinen Menge Kondensat zu erwarten. Die Simulation erfolgte beispielhaft entsprechend Fall 1. Für den Betriebsdruck geben Enaasen-Flø et. al. den Bereich 170-190 kPa an. Für die Validierung betrage er zunächst 180 000 kPa in Desorber und Sumpfheizer. Dies ist ein typischer Wert für die Desorption von CO_2 aus einem MEA-H_O-Lösungsmittel. Die Eintrittstemperatur des Waschmittels liegt bei 380 K. Die angenommenen Parameter für den Sumpfheizer fasst Tabelle 5.5 zusammen.

Die Ergebnisse der Simulationsrechnung zeigen die Abbildung 5.5 sowie die Tabelle 5.6. Das Temperaturprofil über dem Desorber weicht im unteren Teil der Kolonne deutlich von der Referenz ab. Es fällt auf, dass die Temperatur des Lösungsmittels mit der des Gases nahezu übereinstimmt und sich am unteren Ende der Kolonne keine größere Differenz einstellt.

Tabelle 5.6.: Ergebnisse aus den stationären Fallstudien für den Desorber

Parameter	Einheit	Fall 1
$X_{L,CO_2,out}$ (exp.)	$mol_{CO_2}\ mol_{MEA}^{-1}$	0,30
$X_{L,CO_2,out}$ (sim.)	$mol_{CO_2}\ mol_{MEA}^{-1}$	0,26
F_V	$m^{0,5}\ kg^{0,5}\ s^{-1}$	0,2907
$u_V/u_{V,Fl}$	%	21,31
$\dot{n}_{V,CO_2,out}$ (exp.)	$kmol_{CO_2}\ h^{-1}$	0,1
$\dot{n}_{V,CO_2,out}$ (sim.)	$kmol_{CO_2}\ h^{-1}$	0,127
$\dot{n}_{L,abs,CO_2}$	$kmol_{CO_2}\ h^{-1}$	0,118
err	%	7,93

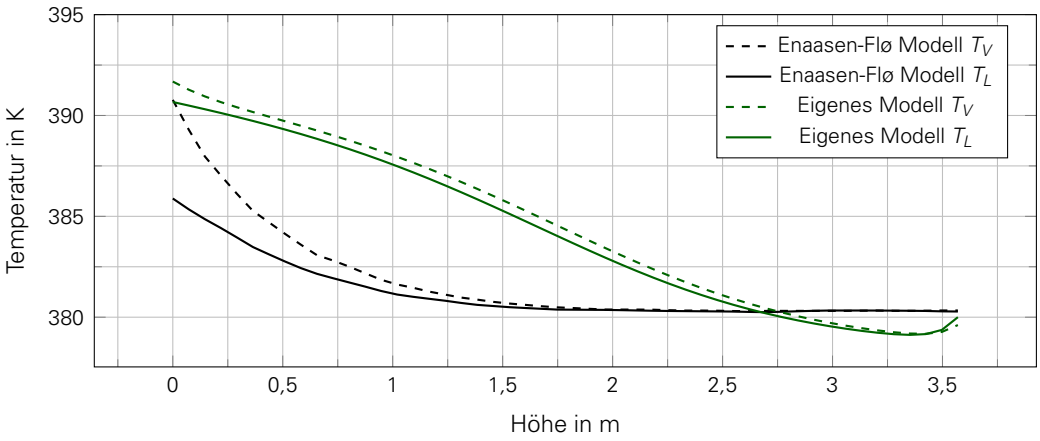

Abbildung 5.5.: Stationäres Temperaturprofil über dem Desorber

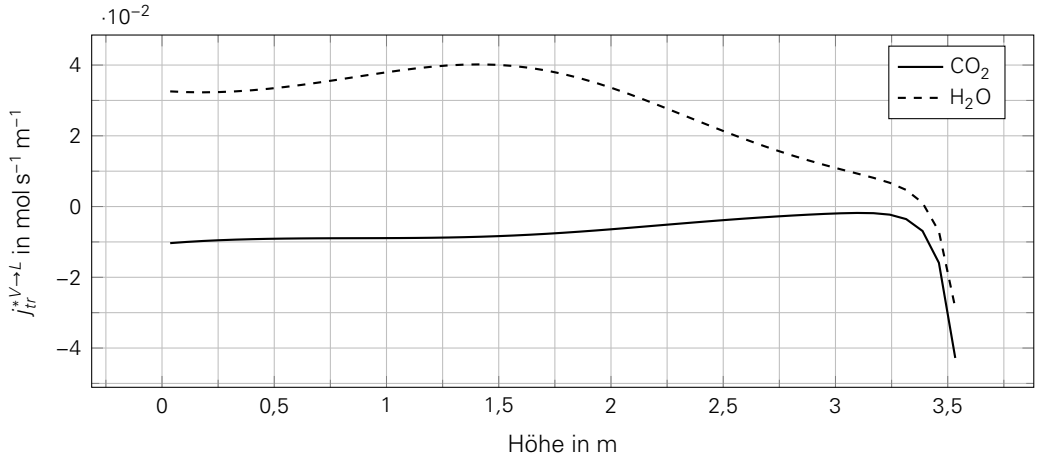

Abbildung 5.6.: Stoffdurchgang von der gasförmigen in die flüssige Phase als Stoffmengenstrom je Längeneinheit im Desorber nach den Simulationsergebnissen aus Fall 1

Ebenfalls besonders ist ein Bereich am oberen Ende der Kolonne in die Temperatur des hier erarbeiteten Modells unter die der Referenz fällt. Grundsätzlich wird die Temperatur auch hier durch zwei Effekte wesentlich beeinflusst. Abbildung 5.6 zeigt den Stoffmengendurchgangsstrom je Längeneinheit im Simulationsmodell.

$$j_{tr}^{*V\to L} = -\frac{\partial \dot{n}_{V,i}}{\partial z} \tag{5.10}$$

Das Waschmittel tritt am oberen Ende in den Desorber ein und gibt aufgrund seines niedrigen Partialdrucks in der Gasphase zunächst eine große Menge CO_2 an die Gasphase ab. Dies senkt die Temperatur des nach unten strömenden Waschmittels. Etwa am Minimum des Temperaturprofils geht kein H_2O mehr über. Da die Temperatur des Waschmittels zum Kolonnenkopf hin ansteigt, wächst auch der Dampfdruck. Dies sorgt für zusätzliches Verdampfen von Wasser. Anschließend stagniert der Stoffdurchgang von CO_2 und wächst erst mit dem wachsenden Stoffmengenanteil von Wasser in der Gasphase wieder an. Gleichzeitig kondensiert in dieser Zone sehr viel Wasser, was die Temperatur der flüssigen und indirekt die der gasförmigen Phase anhebt. Die Profile zeigen damit, dass der Sumpfheizer bei gleicher Leistung im Vergleich zur Referenz zu viel Wasserdampf bereitstellt. Grund hierfür könnte der gewählte Modellansatz in Form eines Gleichgewichts-Flash sein. Dafür spricht auch der zu niedrige Wert für die Beladung des Waschmittels am Austritt des Sumpfheizers in Tabelle

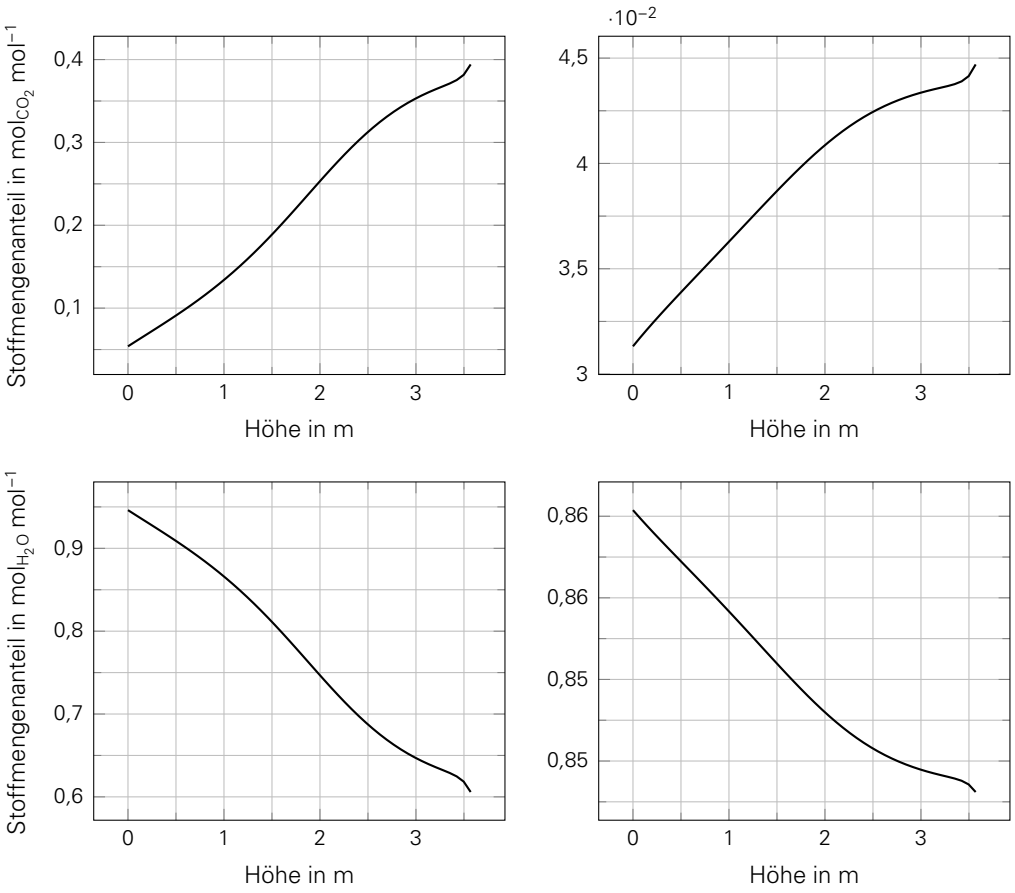

Abbildung 5.7.: Verlauf der Stoffmengenanteile von CO_2 (oben) und H_2O (unten) über dem Desorber im stationären Zustand nach Fall 1 in der gasförmigen (links) und flüssigen Phase (rechts)

5.5. Weitere wesentliche Einflüsse sind das vereinfachte VLE, dessen Genauigkeit für höhere Temperaturen niedriger sein könnte, und das chemische Reaktionssystem. Die verwendeten Reaktionskonstanten zur Bestimmung der wahren Stoffmengenanteile mussten in den Temperaturarbeitsbereich des Desorbers extrapoliert werden. Enaasen-Flø machen in ihrer Arbeit keine Angaben zu Daten, die das Reaktionssystem betreffen. Es ist daher möglich, dass sie über bessere Daten verfügten. Für das Desorbermodell wird ebenfalls ein Maß für den numerischen Fehler eingeführt.

$$err = \frac{\dot{n}_{L,CO_2,abs} - \dot{n}_{V,CO_2,out}}{\dot{n}_{L,CO_2,abs}} \tag{5.11}$$

Der Wert 7,93 % ist relativ hoch. Daher ist eine weitere Fehlerquelle in der Numerik des Teilmodells zu suchen. Zusammenfassen darf festgestellt werden, dass sich das Desorbermodell qualitativ sinnvoll verhält. Bevor eine dynamische Validierung erfolgt, sollten jedoch das Verhalten des Desorbersmodells und die auftretenden Fehler genauer untersucht werden. Die Simulation des Desorbers erfolgt durch die gemeinsame Berechnung einer SorptionColumn und eines Flashs. Dies weißt die Fähigkeit des Simulators nach Flowsheets mit mehreren durch DAEs beschriebenen Units zu verarbeiten.

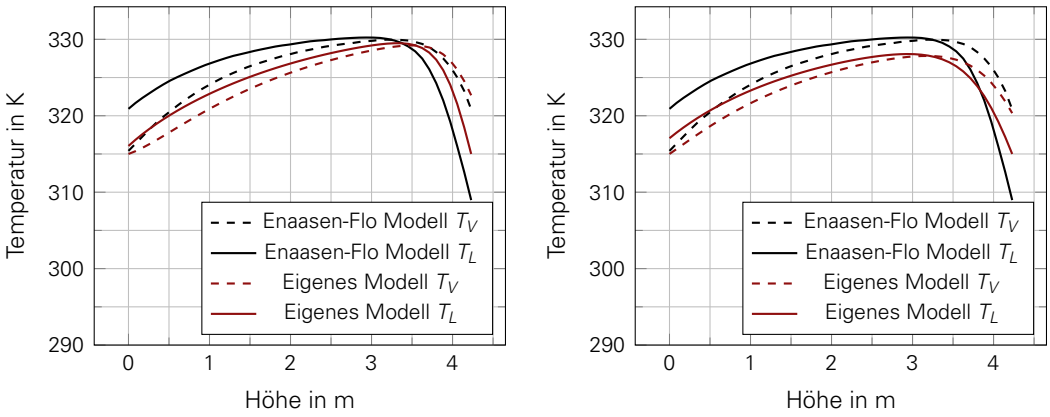

Abbildung 5.8.: Stationäre Temperaturprofile über dem Absorber nach Fall 1 bei abweichendem Kolonnendurchmesser von 120 mm (links) und 200 mm (rechts)

5.2. VARIATION DES ABSORBERDURCHMESSERS

Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Veröffentlichung von Ohle, Obst, Mollekopf und Urbas [Ohl+14], in der mit einfachen Ansätzen Effekte identifiziert und untersucht wurden, die mit der Standardisierung von Kolonnendurchmessern im Rahmen einer Modularisierung von Absorptionsgaswäschern einhergehen. Wie in Abschnitt 2.5 als Zielvorgabe herausgearbeitet, wurde ein neues genaueres Modell erstellt. Hier folgen nun erste Variationsbetrachtungen anhand des Absorberteilmodells.

Um sich einen Einblick zu verschaffen, werden die Daten des stationären Falls 1 angenommen, lediglich der zugehörige Absorberdurchmesser variiert und jeweils der stationäre Betriebszustand simuliert. In Fall 1a beträgt der Durchmesser 120 mm und in Fall 1b 200 mm. Die Simulationsergebnisse fasst Tabelle 5.7 zusammen. In Abschnitt 5.1.1 zur Validierung des Absorbers wurde als möglicher Grund für die Abweichung der Simulationsergebnisse von den Messergebnissen die Wahl einer alternativen Packung angeführt, welche sich in einem veränderten hydraulischen Zustand äußert. Der Betriebspunkt von Fall 1a liegt mit einem Wert 86,2 % für das Verhältnis $u_V/u_{V,Fl}$ weit im Staubereich. Wie erwartet ist die Folge eine verbesserte Absorption. Gleichzeitig erreicht der Extremwert des Temperaturprofils in Abbildung 5.8 nahezu den der experimentellen Referenz. Da die Veröffentlichung von Enaasen-Flø et. al. keine Angaben zum hydraulischen Zustand in der Kolonne enthält, kann dies jedoch lediglich als Indiz für diesen Einfluss gewertet werden. In Fall 1b liegt der Betriebspunkt mit 30,9 % noch weiter vom Flutpunkt entfernt. Dennoch verbessert sich auch hier die Absorption. Dies ist ein vom Autor nicht erwartetes Ergebnis.

Es bietet sich an, die auftretenden Effekte mit Hilfe der Übertragungeinheiten je Länge

Tabelle 5.7.: Ergebnisse aus der Variation des Absorbers

Parameter	Einheit	Experiment	Fall 1	Fall 1a	Fall 1b
D_c	mm	150	150	120	200
$x_{V,CO_2,dry,out}$ (exp.)	dry vol-%	0,29	1,08	0,66	0,73
$X_{L,CO_2,out}$ (exp.)	mol_{CO_2}/mol_{MEA}	0,42	0,40	0,41	0,41
F_V	$m^{0,5}\,kg^{0,5}\,s^{-1}$	-	1,53	2,40	0,86
$u_V/u_{V,Fl}$	%	-	54,8	86,2	30,9
err	%	-	−1,72	−1,18	−2,24

bzw. dem Inversen der Höhe je Übertragungseinheit zu quantifizieren. Es gilt allgemein:

$$H = NTU \cdot HTU \tag{5.12}$$

Die gasseitige Anzahl der Übertragungseinheiten je Höhe lässt sich mit der folgenden Gleichung bestimmen.

$$\frac{NTU_V}{H} = \frac{1}{HTU_V} = \frac{\beta_V\, a_{ph}}{u_V} = \frac{\beta_V\, a_{ph}\, \rho_V\, A_C}{\dot{n}_V} \tag{5.13}$$

In der flüssigen Phase soll an dieser Stelle zwischen einem rein physikalischen und einem Wert unter Einfluss der chemischen Reaktionen differenziert werden. Der Unterschied zwischen beiden liegt im Enhancement-Faktor.

$$\frac{NTU_{L,phy}}{H} = \frac{1}{HTU_{L,phy}} = \frac{\beta_L\, a_{ph}}{u_L} = \frac{\beta_L\, a_{ph}\, \rho_L\, A_C}{\dot{n}_L} \tag{5.14}$$

$$\frac{NTU_L}{H} = \frac{1}{HTU_L} = \frac{E\beta_L\, a_{ph}}{u_L} = \frac{E\beta_L\, a_{ph}\, \rho_L\, A_C}{\dot{n}_L} \tag{5.15}$$

Die auf die Gasphase bezogene Gesamthöhe je Übertragungseinheit HTU_{OV} errechnet sich aus:

$$HTU_{OV} = HTU_V + k\frac{\dot{n}_V}{\dot{n}_L} HTU_L \tag{5.16}$$

Darin ist k der Anstieg der Gleichgewichtskurve im Phasendiagramm. Durch umformen dieser Gleichung analog den Beziehungen oben um ergibt sich:

$$\frac{NTU_{OV}}{H} = \frac{1}{HTU_{OV}} = \frac{a_{ph} A_C}{\dot{n}_V} \frac{1}{\frac{1}{\beta_V \rho_V} + \frac{k}{E\beta_L \rho_L}} \tag{5.17}$$

Auf den ersten Blick sind alle Korrelationen direkt proportional zur Querschnittsfläche A_c, allerdings stecken weitere Einflüsse in der volumenspezifischen Phasengrenzfläche a_{ph} sowie den Stoffübergangskoeffizient β_V und β_L. Die komplexen Zusammenhänge werden in Abbildung 5.9 aufgezeigt. Darin sind die unterschiedlichen *HTU*-Werte in inverser Form über dem Gaskapazitätsfaktor F_V aufgetragen. Diese Darstellungsform nutzen Billet und Schultes [BS99] um den Zusammenhang zwischen hydraulischem Zustand und Stoffdurchgang zu visualisieren. Der Stoffmengenstrom der Gasphase wird variiert. Die übrigen Daten entsprechen den Werten der eintretenden Ströme nach Fall 1. Die drei Werte für die Flüssigkeitsbelastung ergeben sich aus dem in allen Fällen gleichen Volumenstrom der Flüssigkeit und dem variierten Absorberdurchmesser.

Die Anzahl der Übertragungseinheiten in der Gasphase ist für den Fall physikalischer oder chemischer Absorption gleich. Bei konstanter Flüssigkeitsbelastung fällt die Anzahl der Übertragungseinheiten je Länge mit wachsendem Gaskapazitätsfaktor zunächst ab. Dies ist die Folge der steigenden Leerrohrgeschwindigkeit des Gases u_V. Nach den Gln. 3.118 und 5.13 gilt $NTU_V\, H^{-1} \propto u_V^{-0,25}$ unterhalb des Staupunktes, da hier der Hold-Up der Gasphase lediglich von der Flüssigkeitsbelastung abhängt. Physikalisch interpretiert bedeutet dies, dass eine höhere Gasgeschwindigkeit zwar den Stoffübergangskoeffizient durch hydraulische Effekte steigert, der Vorteil jedoch durch die sinkende Verweilzeit überproportional kompensiert wird. Die Kurve läuft danach durch ein Minimum und dann in einen steil ansteigenden Bereich bei hohen Gaskapazitätsfaktoren. Dies ist im wesentlichen Folge der verbesserten Benetzung im Staubereich (vgl. Gl. 3.108). Der erhöhte Flüssigkeitsinhalt steigert den Stoffübergangskoeffizient ebenfalls. Mit wachsender Flüssigkeitsbelastung bzw. sinkendem Kolonnendurchmesser steigt die Anzahl der Übertragungseinheiten je Länge. Dies ist Folge der besseren Benetzung und des höheren Flüssigkeitsinhalts. Auch die maximal erreichbare Anzahl der Übertragungseinheiten am Flutpunkt steigt. Wie zu erwarten ist, fällt aber der maximale Gaskapazitätsfaktor.

Die Diagramme in der mittleren Reihe von Abbildung 5.9 zeigen jeweils die Anzahl der Übertragungseinheiten je Länge in der flüssigen Phase. Die linke Grafik stellt den Verlauf ohne Enhancement-Faktor, d. h. wie er sich bei einer rein physikalischen Absorption einstellen würde, dar. Mit steigendem Gaskapazitätsfaktor bleibt die Anzahl der Übertragungseinheiten je Länge zunächst konstant. Mit Überschreiten des Staupunkts beginnt der Wert hauptsächlich aufgrund der verbesserten Benetzung zu steigen, durchläuft ein Maximum und fällt anschließend wegen Rückvermischungseffekten, welche in der Korrelation für die wahre Strömungsgeschwindigkeit der flüssigen Phase $\overline{u_L}$ Berücksichtigung finden [vgl.: Bil95]. Der Verlauf für den gleichen Kennwert unter Berücksichtigung des Enhancement-Faktors unterscheidet sich drastisch davon. Hier wird der Stoffdurchgang durch die chemische Reaktion bestimmt. Der physikalische Stoffübergangskoeffizient ist irrelevant, weil er mit dem Nenner in der Formel des Enhancement-Faktors (vgl. Gl. 3.128) gekürzt werden kann. Der Anstieg im Bereich hoher Gaskapazitätsfaktoren ist somit ausschließlich durch die steigende Benetzung zu erklären. Es sei hier noch einmal explizit darauf hingewiesen, dass die Daten auf Basis eines Ansatzes pseudo-erster Ordnung für den Enhancement-Faktor errechnet werden. Im Allgemeinen steigt mit sinkender Flüssigkeitsbelastung bzw. wachsendem Kolonnendurchmesser die Menge der Übertragungseinheiten je Höhe. Unterhalb der Staugerade kann aus den Gln. 3.107 und 3.119 die Beziehung $NTU_L\, H^{-1} \propto u_L^{-0,433}$ hergeleitet werden. Im Falle der chemischen Absorption zeigen die Betriebspunkte oberhalb der Staugeraden bei gleichem Gaskapazitätsfaktor jedoch ein gegensätzliches Verhalten.

Die Diagramme in der unteren Reihe dokumentieren schließlich die auf die Gasseite bezogene Gesamtanzahl der Übertragungseinheiten je Länge. Im Fall rein physikalischer Absorption ist der Wert sehr niedrig. Dafür ist der extrem hohe Anstieg der Gleichgewichtskurve $k_{CO_2} = He_{CO_2}\, p^{-1}$ verantwortlich. In diesem theoretischen Fall begrenzt der stark gehemmte Stofftransport in der Flüssigkeit den Stoffdurchgang. Im Falle der chemischen Absorption von CO_2 mit MEA beeinflussen beide Phasen den Stoffdurchgang. Im Bereich niedriger Gasbelastungsfaktoren fällt die Anzahl der Übertragungseinheiten je Länge aufgrund der abnehmenden Verweilzeit des Gases. Der Stofftransport in der flüssigen Phase bleibt weitgehend unverändert. Nach Durchlaufen des Staupunkts steigt die Benetzung an und verbessert den Stofftransport in beiden Phasen. Die Anzahl der Übertragungseinheiten je Länge sinkt mit fallender Flüssigkeitsbelastung bzw. steigendem Durchmesser. Anhand dieser Grafik klärt sich nun auch, warum die Durchmesservariation ausgehend von Fall 1 in beide Richtungen eine verbesserte Absorption zur Folge hatte. Im Fall 1a erhöht sich durch den geringeren Durchmesser die Flüssigkeitsbelastung in der Kolonne. Im Diagramm liegen die Betriebszustände der Kolonne nun nicht mehr auf der gestrichelten sondern auf der durchgezogenen Linie. Gleichzeitig erhöht sich auch der Gasbelastungsfaktor. Der Betrachter muss der durchgezogenen Kurve im Diagramm nach rechts bis zu $2{,}40\,m^{0,5}\,kg^{0,5}\,s^{-1}$ folgen. Das Ergebnis ist eine erhöhte Anzahl der Übertragungseinheiten je Höhe und damit bei gleichbleibender Kolonnenhöhe und Waschmitteleintrittsbeladung eine verbesserte Absorption. Im Fall 1b sinkt durch den größeren Durchmesser die Flüssigkeitsbelastung. Durch den Wechsel von der gestrichelten auf die gepunktete Linie im Diagramm nimmt zunächst die Anzahl der Übertragungseinheiten je Höhe ab. Allerdings sinkt gleichzeitig auch der Gasbelastungsfaktor. Folgt der Betrachter die gepunkteten Linie nach links bis zum entsprechenden Wert $0{,}86\,m^{0,5}\,kg^{0,5}\,s^{-1}$, steigt die Anzahl der Übertragungseinheiten je Länge über den Ausgangswert. Allerdings ist die Kolonne an diesem Punkt nach den klassischen Auslegungsregeln stark überdimensioniert.

Ohle, Obst, Mollekopf und Urbas führten ihre Variationsbetrachtungen anhand der auf die Gasseite bezogenen Anzahl NTU_{OV} und Höhe HTU_{OV} der Übertragungseinheiten durch. Wesentliches Ergebnis aus den stark vereinfachten Korrelationen war das Absinken der Höhe je Übertragungseinheit bei modularisierungsbedingter Überdimensionierung des Absorberdurchmessers, wenn Gas- und Waschmittelstrom konstant bleiben. Dies ist gleichbedeutend

mit einem Zuwachs der Anzahl der Übertragungseinheiten je Länge. Sollen die Kolonnenhöhe und Qualität des austretenden Gases ebenfalls konstant bleiben, darf die Anzahl der notwendigen Übertragungseinheiten steigen, d. h. die Güte der Regeneration darf abnehmen. Um diesen Zusammenhang zu visualisieren werden die Kurven für die Gesamtanzahl der Übertragungseinheiten je Länge noch einmal über dem Stoffmengenstrom aufgetragen. In Abbildung 5.10 geschieht dies für die chemische Absorption. Laut den Ergebnissen dieser Arbeit gilt die in der Veröffentlichung getroffene Aussage lediglich unterhalb des Staupunkts der jeweiligen Kurve. Hier steigt tatsächlich die Anzahl der Übertragungseinheiten je Höhe mit wachsendem Kolonnendurchmesser. Die Aussage tritt im Staubereich allerdings nur noch für das untere Ende zu. Sie gilt allerdings nicht mehr, wenn Betriebspunkt nah an den Flutpunkt rückt. In zukünftigen Arbeiten sollte daher untersucht werden, ab welchem Punkt im Staubereich sich dieses Verhältnis umkehrt. Ähnliche Effekte sind auch für die theoretisch angenommene physikalische Absorption in Abbildung 5.11 zu erkennen. Im Allgemeinen gilt die Aussage von Ohle, Obst, Mollekopf und Urbas. Im Bereich um den nach klassischen Auslegungsregeln optimalen Betriebspunkt trifft sie allerdings nicht zu.

Daraus kann die Frage abgeleitet werden, ob eine alternative Festlegungsstrategie des Waschmittelvolumenstroms sinnvoll ist. Da der hydraulische Zustand der Kolonne bei gleichem Gasstrom von der Flüssigkeitsbelastung abhängt, ist es möglicherweise sinnvoll den Waschmittelvolumenstrom entsprechend zu erhöhen um einen besseren hydraulischen Zustand zu erhalten. Es müsste dann mehr Waschmittel weniger stark regeneriert werden. D. h. eine größere Menge Waschmittel ist immer wieder zu erwärmen und zu kühlen, die Desorption selbst wäre allerdings unter Umständen effizienter, da die benötigte Strippdampfmenge sinkt. Der erhöhte Waschmittelstrom könnte den hydraulischen Zustand in einem modularen Desorber ebenfalls verbessern. Auch eine grundsätzlich deutliche Überdimensionierung kann in Betracht gezogen werden. Dies sind Ansätze deren Stichhaltigkeit nur unter Einbeziehung von Wirtschaftlichkeitsaspekten zu beantworten sind. Um die Zuverlässigkeit der Aussagen zu erhöhen sollten in derartige Untersuchungen alternative Modelle für die Hydraulik und den Enhancement-Faktor einfließen.

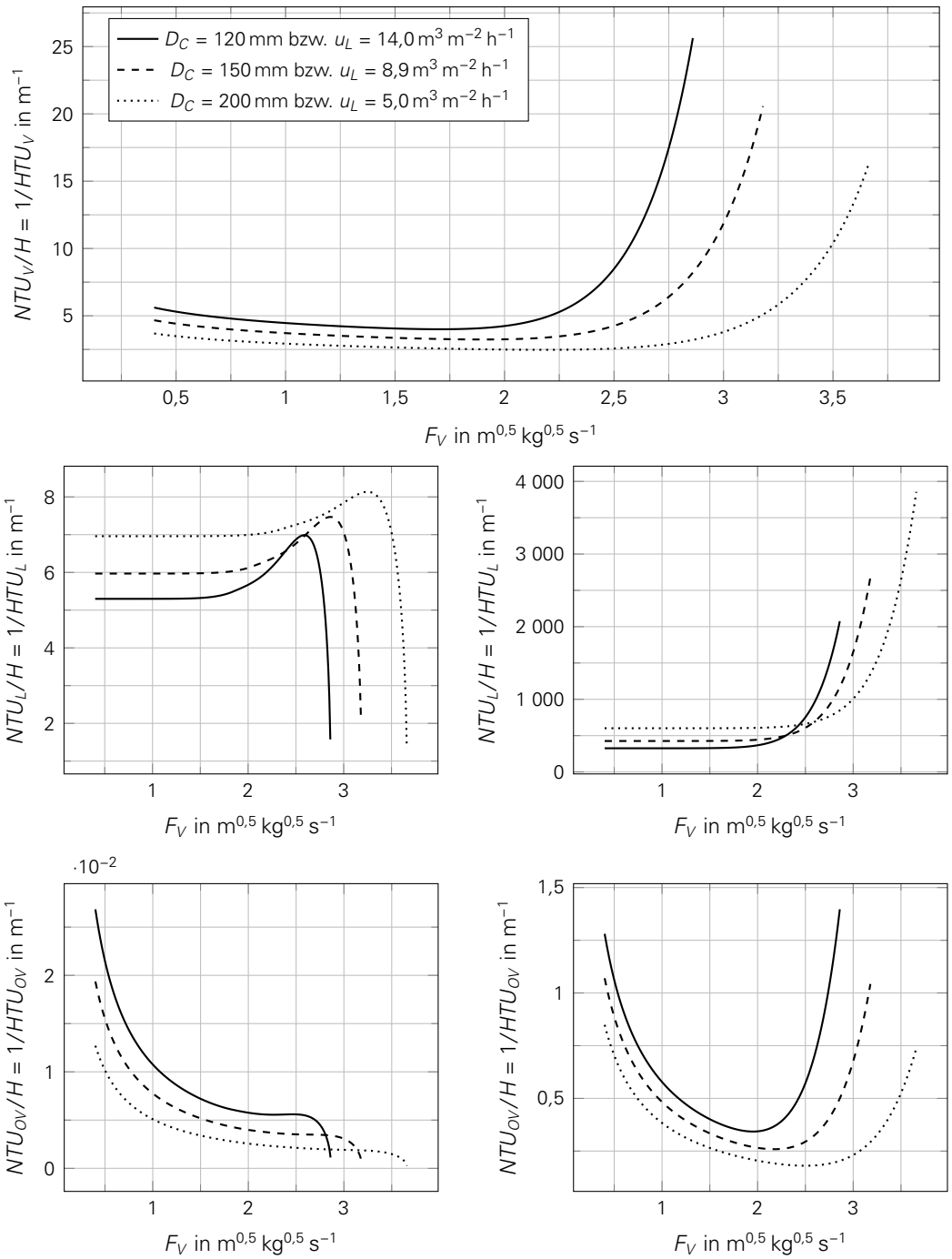

Abbildung 5.9.: Anzahl der Übertragungseinheiten je Länge in der Gas-, der Flüssigphase und über beide Phasen unter Vernachlässigung (links) und Berücksichtigung des Enhancement-Faktors (rechts)

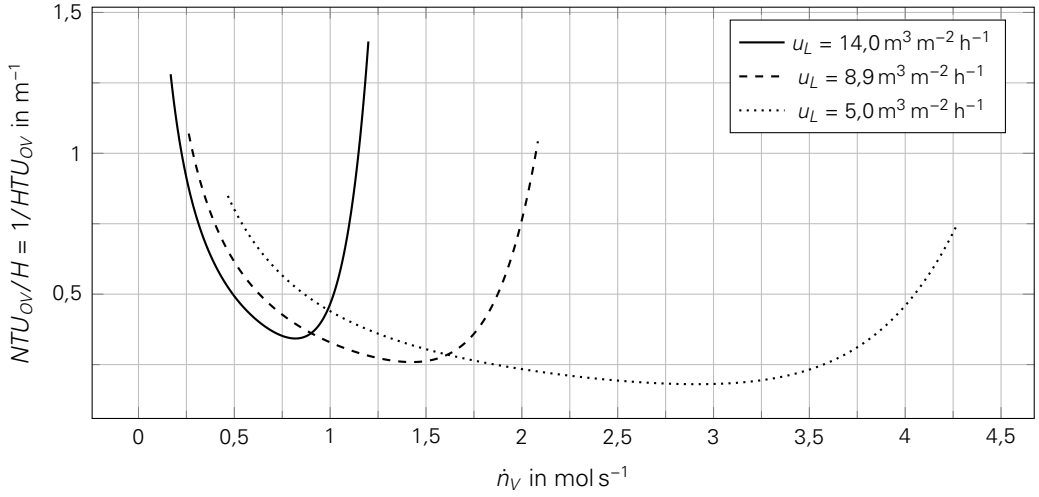

Abbildung 5.10.: Anzahl der Übertragungseinheiten je Länge über dem Stoffmengenstrom bei chemischer Absorption

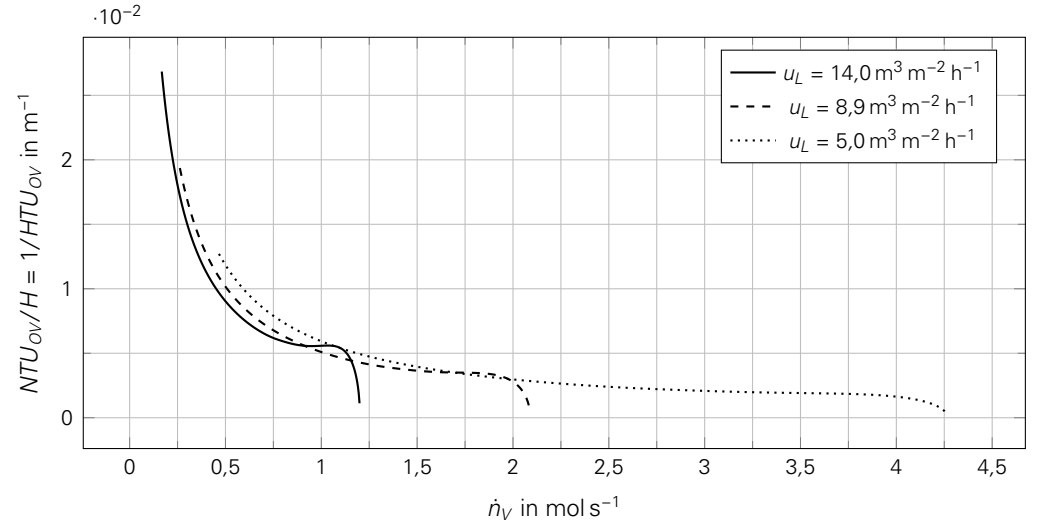

Abbildung 5.11.: Theoretische Anzahl der Übertragungseinheiten je Länge bei physikalischer Absorption

6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen der Arbeit sollte ein Simulationstool zur Auslegung einer modularen Absorptionsgaswäsche geschaffen werden. Im ersten Schritt erfolgte die Analyse der Vorarbeiten von Ohle, Obst, Mollekopf und Urbas [Ohl+14] und eine umfassende Literaturrecherche zum Stand der Technik von dynamischen Simulationsmodellen chemischer Absorptionsgaswäschen. Entsprechende Modelle lassen sich grundsätzlich nach der Art der Modellierung des Stofftransport und der chemischen Reaktionen kategorisieren. Dabei ist jeweils zwischen einem Gleichgewichts- und einem kinetischen Ansatz zu unterscheiden. Das Modell in der Arbeit von Ohle, Obst, Mollekopf und Urbas basierte auf der *HTU-NTU*-Methode. Dies entspricht einem kinetischen Ansatz für den Massentransport. In der Veröffentlichung diente ein Gemisch aus dem tertiären Amin MDEA und Wasser als Waschmittel. Daher ist der Absorptionsvorgang hier im Wesentlichen physikalischer Natur. Des Weiteren wurde die Hydraulik der Kolonne und der Stoffdurchgang stark vereinfacht abgebildet. Zusätzlich war die Benetzung in allen Berechnungen konstant und entsprach der volumenspezifische Packungsoberfläche. Das neue Modell sollte auch chemische Waschmittel auf Basis primärer und sekundärer Amine berücksichtigen und ein verbessertes hydraulisches Modell und Stoffdurchgangsmodell enthalten. Aufgrund der vergleichsweise hohen Genauigkeit auch bei dynamischen Zustandswechseln und dem relativ niedrigen Berechnungsaufwand, wurde der Ansatz auf Basis eines kinetischen Massentransports unter Einfluss eines Enhancement-Faktors und mit Gleichgewichtsreaktionen in der Kernströmung der flüssigen Phase gewählt. Die chemischen Reaktionen beschleunigen den Stoffdurchgang. Dies wird durch den Enhancement-Faktor berücksichtigt. Daneben beeinflussen sie auch die Stoffzusammensetzung in der flüssigen Phase und damit das Konzentrationsgefälle einzelner Stoffe zwischen den Phasen, welches die Triebkraft für den Stoffdurchgang bildet. Um diesen Effekt im Modell abbilden zu können, wird neben einem geeigneten Satz Reaktionsgleichungen und den zugehörigen Gleichgewichtskonstanten ein Aktivitätsmodell für das elektrolytische System benötigt. Das eNTRL ist hierfür weit verbreitet. Die benötigten Stoffdaten sollten über die Interfaces von CAPE-OPEN Thermodynamics and Physical Properties in Matlab® eingebunden werden. Es standen die beiden Stoffdatenmanager TEA und Aspen Properties V8.8 zur Verfügung. Aspen Properties V8.8 stellt zwar das eNTRL-Modell zur Verfügung, unterstützt den CAPE-OPEN-Standard aber nur unzufriedenstellend. Die Arbeit mit TEA ist wesentlich einfach und stabiler. Dieser Stoffdatenmanager bietet aber das eNTRL-Aktivitätsmodell nicht an. Zusätzlich unterstützt CAPE-OPEN nach dem aktuellen Standard V1.1 keine Henry-Komponenten. Daher wurde ein eigenes Stoffdatenpaket für das Waschmittel auf Basis der scheinbaren Stoffmengenanteile in Matlab® implementiert. Die Pufferwirkung durch die chemischen Reaktionen wird durch ein

Korrelation zwischen wahrem und scheinbarem Stoffmengenanteil berücksichtigt, welche mit Hilfe von Analyseergebnissen aus Aspen Properties V8.8 durch Interpolation erzeugt wurden. Das hydraulische Verhalten der Kolonne fließt in dieser Arbeit in Form des Modells von Billet und Schultes [BS99] ein. Um den Simulator für zukünftig, weitere Untersuchungen möglichst flexibel zu halten, wurde der objektorientierte Programmieransatz gewählt und ein Flowsheet-Simulator entwickelt. Die Validierung der implementierten Modelle erfolgte zunächst in den Teilmodellen Absorber und Desorber mit Sumpfheizer. In der Literatur veröffentlichte Messergebnisse stehen im Kontext der Forschung an der CCS-Technologie. Für die Messungen wurde in der Regel das Benchmarking-Amin MEA genutzt. Daher mussten auch die Validierungsrechnung mit Hilfe dieses Stoffsystems erfolgen. Beim Vergleich mit den experimentellen Daten von Enaasen-Flø et. al. [Flø+15] zeigte der Absorber gute Ergebnisse für drei stationäre Zustände und einen dynamischen Fall. Die Abweichungen des Desorbers sind größer. Die Arbeit schließt mit ersten Variationsbetrachtungen bezüglich des Absorbers. Die Betrachtung der Übertragungseinheiten je Länge in Abhängigkeit vom hydraulischen Zustand gibt Aufschluss über sinnvolle Dimensionierungsansätze und Fahrweisen. Es wird vorgeschlagen, mit Hilfe einer unabhängigen Führung der Waschmittelstrommenge geeignete hydraulische Fälle in modularisierten Absorptionskolonnen zu erreichen. Dies könnte auch hydraulische Vorteile beim Betrieb des Desorbers mit sich bringen.

Die vorliegende Arbeit bietet eine Vielzahl von Ansatzpunkten für weitere Entwicklungen. Zunächst ist die Qualität der Validierungsergebnisse des Desorbers zu steigern. Dafür sollten die kritischen Parameter und Korrelationen mit Hilfe einer Sensitivitätsanalyse identifiziert und überarbeitet werden. Dies ist letztlich für das Schließen des Waschmittelkreislaufs des Gaswäscheprozesses notwendig. Zusätzlich muss dafür eine Einrichtung geschaffen werden, die das aus dem System verdampfte Wasser wieder zurückführt. Dies ist nötig um das Abkonzentrieren durch Wasserverlust an die Umgebung mit den austretenden Gasströmen zu vermeiden. Der Flash ist so umzugestalten, dass er auch mit Stoffsystemen ohne chemische Reaktionen arbeiten kann um den Kopfkondensator abbilden zu können. Mit Blick auf die Modularisierung von Absorptionsgaswäschen sollten zusätzliche hydraulische Modelle, Korrelationen für Enhancement-Faktoren, Packungen und auch verschiedene Waschmittel in die Betrachtungen einbezogen werden. Es ist zu untersuchen in welchen Betriebspunkten die Überdimensionierung des Absorberdurchmessers einen positiven bzw. negativen Einfluss auf die Anzahl der Übertragungseinheiten je Länge hat und ob eine Fahrweise mit höherem Waschmittelvolumenstrom bei niedrigerer Güte der Regeneration um einen besseren hydraulischen Zustand zu erreichen Vorteile bringen kann. Sollte der Lehrstuhl die Simulationsarbeiten unter Matlab® weiterführen wollen, empfiehlt es sich eine alternative Lösung zur Bereitstellung von Stoffdaten zu finden. Die Lösung sollte mit Henry-Komponenten arbeiten können und das eNTRL anbieten. Denkbar wäre beispielsweise eine zunächst hausinterne Erweiterung des CAPE-OPEN-Standards.

LITERATURVERZEICHNIS

[AØE09] Trine G. Amundsen, Lars E. Øi und Dag A. Eimer. „Density and viscosity of monoethanolamine+ water+ carbon dioxide from (25 to 80) C". In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 54.11 (2009), S. 3096–3100.

[Ass16] Carbon Capture & Storage Association. *Capture*. 2016. URL: http://www.ccsassociation.org/what-is-ccs/capture/. [zuletzt abgerufen am: 13.09.2016].

[Aus89] David M. Austgen. *A model of vapor-liquid equilibria for acid gas-alkanolamine-water systems*. Jan. 1989.

[Bär06] Günter Bärwolff. *Numerik für Ingenieure, Physiker und Informatiker: für Bachelor und Diplom*. Spektrum Akademischer Verlag, 2006. ISBN: 9783827416896.

[Bar97] Paul Barton. *Dynamic modelling and simulation*. 1997. URL: http://web.mit.edu/yoric-locker/BartonDynamicSimNotes.pdf.

[Bay17] Bayerischer Rundfunk. *Der neue internationale Klimavertrag*. 2017. URL: http://www.br.de/klimawandel/klimaabkommen-paris-protokoll-klimapolitik-klimawandel-102.html. [zuletzt abgerufen am: 03.03.2017].

[BB13] Michael Beil und Wiebke Beyrich. „Biogas upgrading to biomethane". In: *The Biogas Handbook: Science, Production and Applications*. Hrsg. von A. Wellinger, J.D. Murphy und D. Baxter. Woodhead Publishing Series in Energy. Elsevier Science, 2013. ISBN: 9780857097415. DOI: 10.1533/9780857097415.3.342.

[BB16] Jasper van Baten und Richard Baur. *COCO (CAPE-OPEN to CAPE-OPEN). simulation environment*. Version 3.2. 2016.

[Bil+12] Chechet Biliyok u. a. „Dynamic modelling, validation and analysis of post-combustion chemical absorption CO2 capture plant". In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 9 (2012), S. 428–445.

[Bil95] Reinhard Billet. *Packed towers in processing and environmental technology*. VCH, 1995. ISBN: 9783527286164.

[bio17] biogaspartner. *Biomethan*. 2017. URL: http://www.biogaspartner.de/biomethan/wertschoepfungskette/aufbereitung.html. [zuletzt abgerufen am: 03.03.2017].

[BR02] Sanjay Bishnoi und Gary T. Rochelle. „Thermodynamics of piperazine / methyldiethanolamine / water / carbon dioxide". In: *Industrial & engineering chemistry research* 41.3 (2002), S. 604–612.

[BS10] Hans D. Baehr und Karl Stephan. *Wärme- und Stoffübertragung*. Springer Berlin Heidelberg, 2010. ISBN: 9783642101946.

[BS12] Christian Bramsiepe und Gerhard Schembecker. „Die 50 %-Idee: Modularisierung im Planungsprozess". In: *Chemie Ingenieur Technik* 84.5 (2012), S. 581–587. ISSN: 1522-2640. DOI: 10.1002/cite.201100250.

[BS99] Reinhard Billet und Michael Schultes. „Prediction of mass transfer columns with dumped and arranged packings: updated summary of the calculation method of Billet and Schultes". In: *Chemical Engineering Research and Design* 77.6 (1999), S. 498–504.

[Bui+14] Mai Bui u. a. „Dynamic modelling and optimisation of flexible operation in post-combustion CO2 capture plants—A review". In: *Computers & Chemical Engineering* 61 (2014), S. 245–265.

[CE86] Chau-Chyun Chen und Lawrence B. Evans. „A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems". In: *AIChE Journal* 32.3 (1986), S. 444–454.

[CGA11] Ana M. Cormos, Jozsef Gaspar und Paul S. Agachi. „Evaluation of CO2 absorption–desorption cycle by dynamic modeling and simulation". In: *Computer Aided Chemical Engineering* 29 (2011), S. 1185–1189.

[Che+82] Chau-Chyun Chen u. a. „Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems". In: *AIChE Journal* 28.4 (1982), S. 588–596.

[Chi+12] Actor Chikukwa u. a. „Dynamic modeling of post-combustion CO2 capture using amines–a review". In: *Energy Procedia* 23 (2012), S. 82–91.

[COC16] COCO. *TEA - COCO's Thermodynamics for Engineering Applications*. 2016.

[COL11] CO-LaN Consortium. *Thermodynamic and Physical Properties*. Hrsg. von Richard Szczepanski und Jasper van Baten. 2011.

[COL17] CO-LaN Consortium. *The CAPE-OPEN Standard*. 2017. URL: http://www.colan.org/. [zuletzt abgerufen am: 09.02.2017].

[CS04] Chau-Chyun Chen und Yuhua Song. „Generalized electrolyte-NRTL model for mixed-solvent electrolyte systems". In: *AIChE Journal* 50.8 (2004), S. 1928–1941.

[Dan+14] Jaqeline Daniel-Gromke u. a. „Aufbereitung von Biogas zu Biomethan und dessen Nutzung - Status quo und Perspektive -". In: K. J. Thomé-Kozmiensky und M. Löschau. *Immissionsschutz Band 4*. TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2014, S. 133–155.

[Dug06] Ross Edward Dugas. „Pilot plant sutdy of carbon dioxide capture by aqueous monoethanolamine". Magisterarb. University of Texas, Austin USA, 2006.

[Ena+13] Nina Enaasen u. a. „Dynamic modeling of the solvent regeneration part of a CO2 capture plant". In: *Energy Procedia* 37.0 (2013), S. 2058–2065.

[Epp+12] Bernd Epple u. a. *Simulation von Kraftwerken und Feuerungen*. Springer Vienna, 2012. ISBN: 9783709111819.

[Fac17] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR). *Biogas*. r. 2017. URL: https://mediathek.fnr.de/grafiken/daten-und-fakten/bioenergie/biogas.html. [zuletzt abgerufen am: 03.03.2017].

[Fer16] Paul Feron. *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide*. Elsevier Science, 2016. ISBN: 9780081005156.

[Fløe+15] Nina Enaasen Flø u. a. „Dynamic model validation of the post-combustion CO2 absorption process“. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 41 (2015), S. 127–141.

[Fos+14] Philip Loldrup Fosbøl u. a. „Benchmarking and Comparing First and Second Generation Post Combustion CO2 Capture Technologies“. In: *Energy Procedia* 63 (2014), S. 27–44.

[FP08] Joel H. Ferziger und Milovan Peric. *Numerische Strömungsmechanik*. Springer Berlin Heidelberg, 2008. ISBN: 9783540682288.

[GC11] Jozsef Gáspár und Ana-Maria Cormoş. „Dynamic modeling and validation of absorber and desorber columns for post-combustion CO2 capture“. In: *Computers & Chemical Engineering* 35.10 (2011), S. 2044–2052.

[GC12] Jozsef Gaspar und Ana-Maria Cormos. „Dynamic modeling and absorption capacity assessment of CO2 capture process“. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 8 (2012), S. 45–55.

[Gea03] Christie Geankoplis. *Transport processes and separation process principles (includes unit operations)*. Prentice Hall Press, 2003.

[GF15] Jozsef Gaspar und Philip Loldrup Fosbøl. „A general enhancement factor model for absorption and desorption systems: A CO2 capture case-study“. In: *Chemical Engineering Science* 138 (2015), S. 203–215.

[Har+12] Noorlisa Harun u. a. „Dynamic simulation of MEA absorption process for CO2 capture from power plants“. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 10 (2012), S. 295–309.

[KH12] Hanne M. Kvamsdal und Magne Hillestad. „Selection of model parameter correlations in a rate-based CO2 absorber model aimed for process simulation“. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 11 (2012), S. 11–20.

[KJ13] Michael Kleiber und Ralph Joh. „D3.1 Flüssigkeiten und Gase“. In: *VDI-Wärmeatlas*. 11. Auflage Bde. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.

[KJH09] Hanne M. Kvamsdal, Jana P. Jakobsen und Karl A. Hoff. „Dynamic modeling and simulation of a CO2 absorber column for post-combustion CO2 capture“. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 48.1 (2009), S. 135–144.

[KKS12] Norbert Kockmann, Jürgen Kussi und Gerhard Schembecker. „Die 50 %-Idee: vom Produkt zur Produktionsanlage in der halben Zeit“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 84.5 (2012), S. 563–563. ISSN: 1522-2640. DOI: 10.1002/cite.201290033. URL: http://dx.doi.org/10.1002/cite.201290033.

[KN97] Arthur L. Kohl und Richard Nielsen. *Gas Purification*. Elsevier Science, 1997. ISBN: 9780080507200.

[KR08] Hanne M. Kvamsdal und Gary T. Rochelle. „Effects of the temperature bulge in CO2 absorption from flue gas by aqueous monoethanolamine“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47.3 (2008), S. 867–875.

[Kra13] Matthias Kraume. *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik: Grundlagen und apparative Umsetzungen*. Hrsg. von nr. VDI-Buch. Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN: 9783642189364.

[KSG01] Eugeny Kenig, Ralph Schneider und Andrzej Górak. „Reactive absorption: optimal process design via optimal modelling“. In: *Chemical engineering science* 56.2 (2001), S. 343–350.

[KSG99] Eugeny Kenig, Ralph Schneider und Andrzej Górak. „Rigorous dynamic modelling of complex reactive absorption processes". In: *Chemical engineering science* 54.21 (1999), S. 5195–5203.

[Law+09a] Adekola Lawal u. a. „Dynamic modeling and simulation of CO2 chemical absorption process for coal-fired power plants". In: *Computer Aided Chemical Engineering* 27 (2009), S. 1725–1730.

[Law+09b] Adekola Lawal u. a. „Dynamic modelling of CO2 absorption for post combustion capture in coal-fired power plants". In: *Fuel* 88.12 (2009), S. 2455–2462.

[Law+10] Adekola Lawal u. a. „Dynamic modelling and analysis of post-combustion CO2 chemical absorption process for coal-fired power plants". In: *Fuel* 89.10 (2010), S. 2791–2801.

[Law+12] Adekola Lawal u. a. „Demonstrating full-scale post-combustion CO2 capture for coal-fired power plants through dynamic modelling and simulation". In: *Fuel* 101 (2012), S. 115–128.

[LW24] Warren K. Lewis und Walter G. Whitman. „Principles of Gas Absorption". In: *Industrial & Engineering Chemistry* 16.12 (1924), S. 1215–1220. DOI: 10.1021/ie50180a002. eprint: http://dx.doi.org/10.1021/ie50180a002. URL: http://dx.doi.org/10.1021/ie50180a002.

[LWS11] Adekola Lawal, Meihong Wang und Peter Stephenson. „Investigating the dynamic response of CO2 chemical absorption process in enhanced-O2 coal power plant with post-combustion CO2 capture". In: *Energy Procedia* 4 (2011), S. 1035–1042.

[LZW99] Yunda Liu, Luzheng Zhang und Suphat Watanasiri. „Representing vapor- liquid equilibrium for an aqueous MEA-CO2 system using the electrolyte nonrandom-two-liquid model". In: *Industrial & engineering chemistry research* 38.5 (1999), S. 2080–2090.

[Mac03] Jerzy Mackowiak. *Fluiddynamik von Füllkörpern und Packungen: Grundlagen der Kolonnenauslegung*. VDI-Buch. Springer Berlin Heidelberg, 2003. ISBN: 9783642555756.

[MEC86] Bill Mock, LB Evans und Chau-Chyun Chen. „Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems". In: *AIChE Journal* 32.10 (1986), S. 1655–1664.

[MSS13] Niall Mac Dowell, Nouri J. Samsatli und Nilay Shah. „Dynamic modelling and analysis of an amine-based post-combustion CO2 capture absorption column". In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 12 (2013), S. 247–258.

[NKG03] Christoph Noeres, Eugeny Kenig und Andrzej Górak. „Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation". In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 42.3 (2003), S. 157–178.

[OH05] John P. O'Connell und J. M. Haile. *Thermodynamics: Fundamentals for Applications*. Cambridge University Press, 2005. ISBN: 9781139443173.

[Ohl+14] Andrea Ohle u. a. „Modularisierung von Gaswäschern für die CO2-Entfernung aus Biogas". In: *Chemie Ingenieur Technik* 86.5 (2014), S. 640–648.

[OTO68] Kakusaburo Onda, Hiroshi Takeuchi und Yoshio Okumoto. „Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns". In: *Journal of Chemical Engineering of Japan* 1.1 (1968), S. 56–62.

[Pet13] Anneli Peterson. „Biogas cleaning“. In: *The Biogas Handbook: Science, Production and Applications*. Hrsg. von A. Wellinger, J. D. Murphy und D. Baxter. Woodhead Publishing Series in Energy. Elsevier Science, 2013. ISBN: 9780857097415. DOI: 10.1533/9780857097415.3.329.

[Pie14] Wolf D. Pietruszka. *MATLAB® und Simulink® in der Ingenieurpraxis: Modellbildung, Berechnung und Simulation*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014. ISBN: 9783658064204.

[Pit80] Kenneth S. Pitzer. „Electrolytes. From dilute solutions to fused salts“. In: *Journal of the American Chemical Society* 102.9 (1980), S. 2902–2906.

[PJW06] Margareta Persson, Owe Jönsson und Arthur Wellinger. „Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection“. In: *IEA Bioenergy task*. Bd. 37. 2006.

[PPO01] Bruce E. Poling, John M. Prausnitz und John P. O'Connell. *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill, 2001. ISBN: 9780070116825.

[Pri+13] Elena I. Privalova u. a. „Amine Solutions for Biogas Upgrading: Ideal versus Non-Ideal Absorption Isotherms“. In: *Chemical Engineering & Technology* 36.5 (2013), S. 740–748.

[RBF93] J. Antonio Rocha, Jose L. Bravo und James R. Fair. „Distillation columns containing structured packings: a comprehensive model for their performance. 1. Hydraulic models“. In: *Industrial & engineering chemistry research* 32.4 (1993), S. 641–651.

[RBF96] J. Antonio Rocha, Jose L. Bravo und James R. Fair. „Distillation columns containing structured packings: a comprehensive model for their performance. 2. Mass-transfer model“. In: *Industrial & engineering chemistry research* 35.5 (1996), S. 1660–1667.

[Roc16] Gary T. Rochelle. „Conventional amine scrubbing for CO2 capture“. In: *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide*. Hrsg. von Paul H. M. Feron. Elsevier Science, 2016. ISBN: 9780081005156.

[RP68] Henri Renon und John M. Prausnitz. „Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures“. In: *AIChE journal* 14.1 (1968), S. 135–144.

[Sat01] Klaus Sattler. *Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate*. Wiley-VCH, 2001. ISBN: 9783527302437.

[SC09] Yuhua Song und Chau-Chyun Chen. „Symmetric electrolyte nonrandom two-liquid activity coefficient model“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48.16 (2009), S. 7788–7797.

[Sch12] André Schlott. „Chemische und Mehrphasenthermodynamik. Skript“. Vorlesungunterlagen der Lehrveranstaltung "Chemische und Mehrphasenthermodynamik". Professur für Technische Thermodynamik, Institut für Energietechnik, Fakultät Maschinenwesen, Technische Universität Dresden, 2012.

[Sko08] Sigurd Skogestad. *Chemical and Energy Process Engineering*. CRC Press, 2008. ISBN: 9781420087567.

[Soa72] Giorgio Soave. „Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state“. In: *Chemical Engineering Science* 27.6 (1972), S. 1197–1203.

[The15] Inc The MathWorks. *MATLAB Documentation*. 2015.

[Urb+12] Leon Urbas u. a. „Modularisierung und Prozessführung“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 84.5 (2012), S. 615–623. ISSN: 1522-2640. DOI: 10.1002/cite.201200034. URL: http://dx.doi.org/10.1002/cite.201200034.

[VVV96] G. F. Versteeg, L. A. J. Van Dijck und W. P. M. Van Swaaij. „On the kinetics between CO2 and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions. An overview". In: *Chemical Engineering Communications* 144.1 (1996), S. 113–158.

[Wei+98] Ralph H. Weiland u. a. „Density and viscosity of some partially carbonated aqueous alkanolamine solutions and their blends". In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 43.3 (1998), S. 378–382.

[Wei96] Siegfried Weiß. *TThermische Trennen - Ausrüstung und ihre Berechnung*. Bd. 2. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1996.

[Xu+03] Xiaochun Xu u. a. „Separation of CO2 from power plant flue gas using a novel CO2 'molecular basket'adsorbent". In: *Fuel Chem. Div. Prepr* 48.1 (2003), S. 162–163.

[Zha+09] Ying Zhang u. a. „Rate-based process modeling study of CO2 capture with aqueous monoethanolamine solution". In: *Industrial & engineering chemistry research* 48.20 (2009), S. 9233–9246.

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

1.1. Nutzungspfade von Biogas [Fac17] . . . 10
1.2. Vermarktung von Biomethan im Jahr 2014 [Fac17] . . . 11
1.3. Bestandsentwicklung von Biogasanlagen in Deutschland [Fac17] . . . 12
1.4. Bestandsentwicklung von Anlagen zur Biomethan-Produktion in Deutschland [Fac17] . . . 12

2.1. Vereinfachtes Schema einer Absorptionsgaswäsche [nach Ohl+14] . . . 16
2.2. Qualitative Darstellung der hydraulischen Zustände in Füllkörperkolonnen [Mac03] 18
2.3. Strukturformel von Monoethanolamin (MEA) [Pri+13] . . . 19
2.4. Strukturformel von Methyldiethanolamin (MDEA) [Pri+13] . . . 19
2.5. Strukturformel von Piperazin (PZ) [Pri+13] . . . 20
2.6. Übersicht über Komplexität verschiedener Modellierungsansätze [nach KSG01] 21

3.1. Beispielhafte Stützstellenverteilung einer FDM in einer Kolonne . . . 29
3.2. Wahrer Stoffmengenanteil einzelner Stoffe in einer 30 wt-%-MEA-Lösung bei 310 K (links) und 390 K (rechts) . . . 39
3.3. Schematische Darstellung der Stützstellen in einer Absorptions- bzw. Desorptionskolonne . . . 42

4.1. Klassenstruktur der PropertyPackage-Klassen: Strategy-Entwurfsmuster . . . 56
4.2. Detaillierte Klassenübersicht zu PropertyPackage . . . 56
4.3. Detaillierte Klassenübersicht zu CapeOpenPropertyPackage . . . 57
4.4. Detaillierte Klassenübersicht zu CapeOpenPropertyPackage . . . 58
4.5. Vererbungsstruktur der Flows, PropertyPackages und SimUnits . . . 59
4.6. Detaillierte Klassenübersicht zu SimUnit . . . 60
4.7. Aufbau der *ports*-Struktur . . . 61
4.8. Klassendiagramm zur Funktionsweise von SorptionColumn . . . 61
4.9. Detaillierte Klassenübersicht zu *HeatExchanger* . . . 62
4.10. Detaillierte Klassenübersicht zu *MassFlowSource* . . . 62
4.11. Detaillierte Klassenübersicht zu *FlowSheet* . . . 63
4.12. Sequenzdiagramm zur Arbeitsweise der *connect()*-Methode der Klasse *FlowSheet* (1: type,from,opn,to,ipn,flow) . . . 63
4.13. Übersicht über den Aufbau der Simulator-Klasse . . . 64
4.14. Sequenzdiagramm des Algorithmus der *start()*-Methode der *Simulator*-Klasse . 65
4.15. Sequenzdiagramm des Lösungsalgorithmus nach dem *Solver*-Aufruf . . . 66
4.16. Übersicht zum Aufbau der Postprocessor-Klasse . . . 68

4.17. Sequenzdiagramm des Algorithmus zum Speichern der Simulationsergebnisse mit Hilfe der *Postprocessor*-Klasse 69

5.1. Prozessschaubild der Simulation zur Validierung des Absorbers 73
5.2. Temperaturprofile über dem Absorber zu Beginn (links) und zum Ende (rechts) des Simulationszeitraums 74
5.3. Zeitlicher Verlauf des Stoffmengenanteil CO_2 (trocken) an Ein- und Austritt des Absorbers; Experimentelle Daten aus [Fløø+15] 75
5.4. Prozessschaubild der Simulation zur Validierung des Desorbers 76
5.5. Stationäres Temperaturprofil über dem Desorber 77
5.6. Stoffdurchgang von der gasförmigen in die flüssige Phase als Stoffmengenstrom je Längeneinheit im Desorber nach den Simulationsergebnissen aus Fall 1 77
5.7. Verlauf der Stoffmengenanteile von CO_2 (oben) und H_2O (unten) über dem Desorber im stationären Zustand nach Fall 1 in der gasförmigen (links) und flüssigen Phase (rechts) 78
5.8. Stationäre Temperaturprofile über dem Absorber nach Fall 1 bei abweichendem Kolonnendurchmesser von 120 mm (links) und 200 mm (rechts) 79
5.9. Anzahl der Übertragungseinheiten je Länge in der Gas-, der Flüssigphase und über beide Phasen unter Vernachlässigung (links) und Berücksichtigung des Enhancement-Faktors (rechts) 83
5.10. Anzahl der Übertragungseinheiten je Länge über dem Stoffmengenstrom bei chemischer Absorption 84
5.11. Theoretische Anzahl der Übertragungseinheiten je Länge bei physikalischer Absorption 84

TABELLENVERZEICHNIS

2.1. Typische Abgaszusammensetzung fossiler Kraftwerke [nach Xu+03] 14
2.2. Gegenüberstellung typischer, trockener Gaszusammensetzungen von Biogas, H-Gas und L-Gas [nach PJW06] 14
2.3. Modellansätze mit RateSep in AspenPlus [nach Zha+09] 22

3.1. Eigenschaften von Bilanzgrößen und die zugehörigen Terme in Bilanzgleichungen [nach Epp+12] 27
3.2. Beispiele für Größen zur Bildung von Bilanzgleichungen [nach Epp+12] 28
3.3. Häufig genutzte Formen von Randbedingungen in pDGLs 29
3.4. Diffusionsvolumina nach Fuller [COC16] 35

4.1. Bezeichner der Stoffdaten und deren Einheiten und Verfügbarkeit 70

5.1. Geometriedaten der Kolonnen in der Gløshaugen Pilot Anlage von SINTEF und NTNU 71
5.2. Angenommene Daten zu den Fallstudien am Absorber [nach Fløø+15] 72
5.3. Ergänzende Daten zur Absorbervalidierung 73
5.4. Ergebnisse aus den stationären Fallstudien für den Absorber 74
5.5. Parameter des Sumpfheizers [nach Fløø+15] 75
5.6. Ergebnisse aus den stationären Fallstudien für den Desorber 76
5.7. Ergebnisse aus der Variation des Absorbers 79

A.1. Koeffizienten zur Berechnung der dynamischen Viskosität reiner Stoffe in der Gasphase 97
A.2. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten [LZW99] 98
A.3. Koeffizienten des eNRTL-Modells für das CO_2-H_2O-MEA-Stoffsystem [nach LZW99] 98
A.4. Koeffizienten der Modellgleichung für das molare Volumen [nach Wei+98] . . . 99
A.5. Koeffizienten der Modellgleichungen für die Viskosität [nach Wei+98; KJ13] . . 99
A.6. Koeffizienten der Formel zu Sättigungsdampfdruck und Henry-Konstante [KJ13; LZW99] 99
A.7. Koeffizienten der Formel zur Verdampfungsenthalpie [KJ13] 99
A.8. Beispielhafte Auswahl einiger charakteristischer Daten für Packung inklusive der verfügbaren Koeffizienten für das hydraulische Modell nach Billet und Schultes [Bil95; BS99] 101

A. ANHANG

A.1. ERGÄNZENDE ANGABEN ZUM STOFFDATENMODELL

A.1.1. ERGÄNZUNGEN ZUM STOFFDATENMODELL DER GASFÖRMIGEN PHASE

ZUSTANDSGLEICHUNG

Die kubische Zustandsgleichung nach Soave-Redlich-Kwong [Soa72] beschreibt den Zusammenhang zwischen Temperatur, Druck und Dichte bzw. molarem Volumen in der gasförmigen und flüssigen Phase. In dieser Arbeit kommt sie lediglich für die Gasphase zum Einsatz. Sie wird für Stoffe mit polaren, großen Molekülen im gasförmigen Zustand für $p_r < 0{,}5\,T_r$ empfohlen. [Sch12] Es sei an dieser Stelle jedoch darauf hingewiesen, dass sich die beliebten kubischen Zustandsgleichungen für ausreichend hohe Temperaturen und niedrige Drücke wie im Falle chemische Absorptionsgaswäschen ohnehin alle der Idealgasgleichung annähern.

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)} \tag{A.1}$$

Kohäsionsdruck a und Kovolumen b bestimmt man aus den kritischen Größen.

$$a_i = 0{,}42747\,\frac{R^2\,T_{c,i}}{p_{c,i}}\,\alpha(T_{r,i}, \omega_i) \tag{A.2}$$

$$\alpha(T_{r,i}, \omega_i) = \left[1 + (0{,}480 + 1{,}574\,\omega_i - 0{,}176\,\omega_i^2) \cdot \left(1 - \sqrt{T_{r,i}}\right)\right]^2 \tag{A.3}$$

$$b_i = 0{,}08664\,\frac{R\,T_{c,i}}{p_{c,i}} \tag{A.4}$$

In Stoffgemischen gelten die folgenden Mischungsregeln:

$$a = \sum_{i=1}^{nc}\sum_{j=1}^{nc} y_i y_j a_{ij} \tag{A.5}$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{a_i a_j} \tag{A.6}$$

$$b = \sum_{i=1}^{nc} y_i b_i \tag{A.7}$$

Für die binären Wechselwirkungsparameter wurde $k_{ij} = 0$ angenommen.

DYNAMISCHE VISKOSITÄT

Die Korrelation der dynamischen Viskosität reiner Stoffe in TEA [BB16] besitzt die Form:

$$\eta_i(T) = A \cdot T^{\frac{B}{1+\frac{C}{T}+\frac{D}{T^2}}} \tag{A.8}$$

Tabelle A.1 fasst die zugehörigen Koeffizienten zusammen. Für Gasgemische gilt:

$$\eta = \sum_{i=1}^{nc} \frac{x_i \eta_i}{\sum_j \phi_{ij}} \tag{A.9}$$

Der Wechselwirkungsparameter ϕ_{ij} wird mit Hilfe der Methode von Brokaw bestimmt, auf deren Darstellung an dieser Stelle verzichtet werden soll. Dabei handelt es sich um einen Ansatz, der gut für Gasgemische bei niedrigen Drücken geeignet ist [PPO01, S. 9.15].

Tabelle A.1.: Koeffizienten zur Berechnung der dynamischen Viskosität reiner Stoffe in der Gasphase

	Koeffizienten				gültig	
	A	*B*	*C*	*D*	T_{low}/K	T_{high}/K
N_2	4,605e-07	0,6505	5,802	2823	63.15	1970
CO_2	2,246e-06	0,4550	292,640	1669	170	1900
H_2O	7,002e-08	0,9346	195,634	-13046	273.2	1073

ENTHALPIE UND SPEZIFISCHE WÄRMEKAPAZITÄT

Für die Enthalpie wurde innerhalb von TEA die auf der Zustandsgleichung basierenden Methode gewählt. Sie beinhaltet die Enthalpie des idealen Gases korrigiert durch den Einfluss des Fugazitätskoeffizienten. Dieser resultiert aus der Zustandsgleichung der Gasphase.

$$h = \sum_i x_i \int_{T_{ref}}^{T} c_{p,i}\,\mathrm{d}T - RT^2 \sum_i x_i \frac{\ln(\partial\phi_i)}{\partial T} \tag{A.10}$$

Aus Konsistenz gründen bietet es sich an, die spezifische Wärmekapazität aus der Gleichung für die Enthalpie abzuleiten. Sie unterscheidet sich von der spezifischen Wärmekapazität in Gleichung A.10 durch den Realgasanteil.

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{p,x_i=const.} \tag{A.11}$$

A.1.2. ERGÄNZUNGEN ZUM STOFFDATENMODELL DER FLÜSSIGEN PHASE

REAKTIONSSYSTEM VON AMDEA

Bishnoi und Rochelle [BR02] veröffentlichten ein Modell des chemischen Reaktionssystems für aMDEA. Das tertiäre Amin MDEA reagiert nicht direkt mit CO_2, sondern reduziert lediglich Hydronium zu Wasser.

$$MDEAH^+ + H_2O \rightleftharpoons MDEA + H_3O^+ \tag{A.12}$$

Im Zusammenspiel mit der Reaktion aus Gleichung 3.31 erklärt sich die Wirkungsweise von Waschmitteln auf Basis von MDEA. PZ beschleunigt diesen Vorgang durch eine wesentlich

schnellere Reaktion mit CO_2 als Wasser. Es fügt dem Reaktionssystem vom aMDEA folgende Gleichungen hinzu:

$$CO_2 + PZ + H_2O \rightleftharpoons PZCOO^- + H_3O^+ \quad (A.13)$$

$$PZH^+ + H_2O \rightleftharpoons PZ + H_3O^+ \quad (A.14)$$

$$H^+PZCOO^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PZCOO^- \quad (A.15)$$

$$CO_2 + PZCOO^- + H_2O \rightleftharpoons {}^-OOCPZCOO^- + H_3O^+ \quad (A.16)$$

KOEFFIZIENTEN DER STOFFDATEN KORRELATIONEN IN DER FLÜSSIGEN PHASE

Tabelle A.2.: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten [LZW99]

Reaktion	C_1	C_2	C_3	C_4
3.30	132,899	−13 445,9	−22,4773	0,0
3.31	231,465	−12 092,1	−36,7816	0,0
3.32	216,049	−12 431,7	−35,4819	0,0
3.33	0,799 60	−8094,81	0,0	−0,007 484
3.34	1,282 562	−3456,179	0,0	0,0

Tabelle A.3.: Koeffizienten des eNRTL-Modells für das CO_2-H_2O-MEA-Stoffsystem [nach LZW99]

Molekül - Molekül	A	B	α
MEA–H_2O	−1,609 693	−265,1962	0,1
H_2O–MEA	1,648 945	125,0832	0,1
CO_2–H_2O	10,064	−3268,135	0,1
H_2O–CO_2	10,064	−3268,135	0,1
Molekül - Ionenpaar			
H_2O – (MEA^+, HCO_3^-)	0,129 079 6	0	0,1
(MEA^+, HCO_3^-) – H_2O	−0,424 708 7	0	0,1
H_2O – (MEA^+, $MEACOO^-$)	4,352 250	0	0,1
(MEA^+, $MEACOO^-$) – H_2O	−3,340 842	0	0,1
H_2O – (H_3O^+, HCO_3^-)	8,0	0	0,2
(H_3O^+, HCO_3^-) – H_2O	−4,0	0	0,2
H_2O – (H_3O^+, OH^-)	8,0	0	0,2
(H_3O^+, OH^-) – H_2O	−4,0	0	0,2
H_2O – (H_3O^+, CO_3^{2-})	8,0	0	0,2
(H_3O^+, CO_3^{2-}) – H_2O	−4,0	0	0,2
CO_2 – (H_3O^+, HCO_3^{2-})	15,0	0	0,1
(H_3O^+, HCO_3^{2-}) – CO_2	−8,0	0	0,1
CO_2 – (H_3O^+, OH^-)	15,0	0	0,1
(H_3O^+, OH^-) – CO_2	−8,0	0	0,1
CO_2 – (H_3O^+, CO_3^{2-})	15,0	0	0,1
(H_3O^+, CO_3^{2-}) – CO_2	−8,0	0	0,1

Tabelle A.4.: Koeffizienten der Modellgleichung für das molare Volumen [nach Wei+98]

	MEA	MDEA
a	$-5{,}351\,62 \times 10^{-7}$	$-4{,}860\,99 \times 10^{-7}$
b	$-4{,}514\,17 \times 10^{-4}$	$-4{,}249\,35 \times 10^{-4}$
c	1,194 51	1,205 28
d	0	12,983
e	0	397,72
M	61,09	119,17
v_{CO_2}	0,047 47	−2,8558
v^*	−1,8218	−6,65

Tabelle A.5.: Koeffizienten der Modellgleichungen für die Viskosität [nach Wei+98; KJ13]

	MEA	MDEA	H_2O (PPDS)
a	0	−0,1944	$4{,}5047 \times 10^{-1}$
b	0	0,4315	1,397 53
c	21,186	80,684	613,181
d	2373	2889,1	63,697
e	0,010 15	0,0106	$6{,}896 \times 10^{-5}$
f	0,0093	0	
g	−2,2589	−0,2141	

Tabelle A.6.: Koeffizienten der Formel zu Sättigungsdampfdruck und Henry-Konstante [KJ13; LZW99]

	a	*b*	*c*	*d*
H_2O	−7,869 75	1,905 61	−2,308 91	−2,064 72
CO_2 – H_2O	170,7126	−8477,711	−21,957 43	0,005 781
CO_2 – MEA	89,452	−2934,6	−11,592	0,016 44

Tabelle A.7.: Koeffizienten der Formel zur Verdampfungsenthalpie [KJ13]

a	*b*	*c*	*d*	*e*
6,853 07	7,438 04	−2,937 595	−3,282 093	8,397 378

A.2. KOEFFIZIENTEN DES HYDRAULISCHEN MODELLS NACH BILLET UND SCHULTES

Tabelle A.8.: Beispielhafte Auswahl einiger charakteristischer Daten für Packung inklusive der verfügbaren Koeffizienten für das hydraulische Modell nach Billet und Schultes [Bil95; BS99]

Packung		Typ 1 m^{-3}	N mm	a $m^2\,m^{-3}$	ε $m^3\,m^{-3}$	C_S	C_{FI}	C_h	$C_{P,0}$	C_L	C_V
Sulzer BX				500	0.95						
Pallring	Metall	50	6242	112.6	0.951	2.725	1.580	0.784	0.763	1.192	0.410
		35	19517	139.4	0.965	2.629	1.679	0.644	0.967	1.012	0.341
		25	53900	223.5	0.954	2.627	2.083	0.719	0.957	1.440	0.336
	Plastic	50	6765	111.1	0.919	2.816	1.757	0.593	0.698	1.239	0.368
		35	17000	151.1	0.906	2.654	1.742	0.718	0.927	0.856	0.380
		25	52300	225.0	0.887	2.696	2.064	0.528	0.865	0.905	0.446
Mellapak	Metal	250Y		250.0	0.970	3.157	2.464	0.554	0.292		
Montz packing	Metal	B1-200		200.0	0.979	3.116	2.339	0.547	0.355	0.971	0.390
		B2-300		300.0	0.930	3.098	2.464	0.482	0.295	1.165	0.422
	Plastic	C1-200		200.0	0.954				0.453	1.006	0.412
		C2-200		200.0	0.900	2.653	1.973		0.481	0.739	