

# Dynamische Modellierung von Kreislaufprozessen am Beispiel der chemischen Absorption

zur Erlangung des akademischen Grades DOKTOR DER  
INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.) der Fakultät für  
Maschinenbau  
der Universität Paderborn

genehmigte  
DISSERTATION

von  
*M.Sc., Mike Weber (geb. Bothe)*  
aus Lohne (Oldenburg)

Tag des Kolloquiums: 23. Dezember 2024

Referent: *Prof. Dr.-Ing. Eugeny Kenig*

Korreferent: *Prof. Dr.-Ing. Mirko Skiborowski*



Für Selina



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse, die während meiner Tätigkeit am Lehrstuhl Fluidverfahrenstechnik der Fakultät Maschinenbau an der Universität Paderborn entstanden sind.

Mein größter Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. E. Kenig für sein Vertrauen, die wissenschaftliche Betreuung und der Schaffung außergewöhnlich guter Arbeitsbedingungen. Dazu bedanke ich mich auch für die wertvollen Erfahrungen, die ich im Rahmen des ZIM-MWNCA Projekts für mein weiteres Berufsleben sammeln konnte.

Herrn Prof. Dr.-Ing. M. Skiborowski danke ich für die Übernahme des Korreferats, Frau Prof. Dr. rer. nat. T. Kasper für die Teilnahme an der Prüfungskommission und Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Kullmer für die Übernahme des Vorsitzes.

Meinen Arbeitskolleginnen und -kollegen danke ich für den wertvollen Austausch und den damit verbundenen Beitrag zu meiner Promotion sowie die sehr schöne und freundschaftliche Zeit am Lehrstuhl. Besonderer Dank gilt dabei Dr.-Ing. Nicole Lutters, die mir während meiner Promotion immer mit Rat und Tat zur Seite stand. Vielen Dank für die schöne und erfolgreiche Zusammenarbeit.

Den Technikumsmitarbeitern danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung meiner Experimente. Ein Dankeschön möchte ich auch an meinen Studierenden ausrichten, die mit ihrer Bachelor- und Masterarbeit einen Anteil an dieser Arbeit hervorgebracht haben.

Bei meiner Frau Hanna bedanke ich mich von ganzem Herzen, dass sie mich schon seit meinem Studium und während meiner Promotion immer unterstützt hat. Immer wenn die Arbeit stressig wurde, hat sie mir den Rücken frei gehalten und mir mit aufbauenden Worten geholfen. Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mir mein Studium und beruflichen Werdegang ermöglicht haben. Ebenso bedanke ich mich bei meinen Freunden, die mir auf meinem Weg immer genügend Kraft und Ausdauer gegeben haben. Ohne diese Unterstützungen wäre meine Promotion nicht möglich gewesen.



**Kurzfassung.** Die reaktive Absorption ist eines der wichtigsten Trennverfahren der chemischen Industrie. Bei diesem Verfahren werden unerwünschte gasförmige Bestandteile durch chemische Reaktion in einem Lösungsmittel gebunden und so aus dem Gas entfernt. Das beladene Lösungsmittel wird anschließend in einer Desorptionseinheit regeneriert. Beide Prozessschritte finden gleichzeitig statt und stehen in starker Wechselwirkung, was zu einem sehr komplexen Prozessverhalten führt. Um einen stabilen und sicheren Prozessbetrieb, auch in Gegenwart von Störungen, zu gewährleisten, ist das Verständnis des dynamischen Prozessverhaltens unerlässlich.

In dieser Arbeit wird die dynamische Modellierung eines reaktiven Absorptionsprozesses vorgestellt. Das resultierende Modell für die Anlagensimulation wird anschließend validiert. Die Neuartigkeit des Modells liegt in der rigorosen Berücksichtigung der nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten sowie der gesamten Peripherie der Anlage. Das Modell ist auf verschiedene Anlagenkonfigurationen und Reaktionssysteme anwendbar. Als Validierungsgrundlage werden sowohl aus der Literatur entnommene als auch selbst durchgeführte Experimente für die einzelnen Anlagenkomponenten sowie der gesamten Anlage verwendet. Dabei werden zwei Reaktionssysteme, die Rauchgaswäsche und Koksofengasreinigung, betrachtet. Die Abweichungen zwischen experimentell gemessenen und simulierten Gasaustrittskonzentrationen liegen bei allen Experimenten der Rauchgaswäsche unter 10%, bei der Koksofengasreinigung sind die Abweichungen etwas höher.

**Abstract.** Reactive absorption is one of the most important separation processes in the field of chemical industry. In this process, unwanted gaseous components are bound into a solvent by chemical reaction and thus removed from the gas. The loaded solvent is then regenerated in a desorption unit. Both process steps take place simultaneously and interact strongly, resulting in a very complex process behavior. To ensure stable and safe process operation, even in presence of disturbances, an understanding of the dynamic process behavior is essential.

In this work, the dynamic modeling of a reactive absorption process in closed-loop plant configuration is presented. The resulting model is then validated. The novelty of the model is the rigorous consideration of the non-separating column internals as well as the entire periphery of the plant. The model can be used for various plant configurations and reaction systems. As a validation basis, various experiments, both from the literature and from self-performed experiments, are used for the single plant apparatuses as well as the whole plant. Two systems, the chemical absorption of flue gas and coke oven gas, are considered. The deviations between experimentally measured and simulated gas outlet concentrations are below 10% for all flue gas absorption experiments, while the deviations are slightly higher for coke oven gas experiments.



# Vorveröffentlichungen

## Zeitschriftenartikel

Weber, M., Lutters, N., Kenig, E. Y., **2024**: Dynamics of an absorption/desorption plant: Experimental study and model validation, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 63, 4101-4112.

Bothe, M., Hami Dindar, I., Lutters, N., Kenig, E. Y., **2022**: Dynamic modeling of absorption/desorption closed-loop including periphery, *Computers and Chemical Engineering* 166, e107960.

Bothe, M., Lutters, N., Kenig, E. Y., **2021**: Examination of hazardous situations in industrial closed-Loop processes using dynamic simulations, *Chemical Engineering Transactions* 88, 703-708.

Fedorov, A., Frei, H., Bothe, M., Lutters, N., Kenig, E. Y., **2020**: Entwicklung von Echtzeitmodellen für Kreislaufprozesse der chemischen Absorption, *Chemie Ingenieur Technik* 92(12), 1962-1967.

Bothe, M., Fedorov, A., Frei, H., Lutters, N., Kenig, E. Y., **2020**: Untersuchung des dynamischen Prozessverhaltens bei Betriebsstörungen im Bereich der chemischen Absorption, *Chemie Ingenieur Technik* 92(3), 299-304.

## Konferenzbeiträge

Bothe, M., Lutters, N., Kenig, E. Y., **2022**: Model Based and Experimental Analysis of the Dynamic Reactive Absorption Loop Behavior, *The 12th International Conference Distillation & Absorption*, Toulouse.

Bothe, M., Lutters, N., Kenig, E. Y., **2022**: Untersuchung von Gefahrensituationen bei industriellen Absorption/Desorption-Prozessen mittels dynamischer Simulation, *Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Fluidverfahrenstechnik und Hochdruckverfahrenstechnik*, Frankfurt am Main.

Bothe, M., Lutters, N., Kenig, E. Y., **2021**: Examination of hazardous situations in industrial closed-loop processes using dynamic simulations, *24th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES'21)*, Brno.

Bothe, M., Fedorov, A., Frei, H., Kenig, E. Y., **2021**: Modeling and investigations of chemical absorption process for prevention of emergencies, *International Conference on Mathematics in (bio)Chemical Kinetics and Engineering*, Webkonferenz (Shanghai).

Bothe, M., Lutters, N., Kenig, E. Y., **2021**: Dynamic simulations of hazardous situations in industrial closed loop processes considering chemical absorption, *ACHEMA pulse*, Webkonferenz (Frankfurt am Main).

Bothe, M., Lutters, N., Kenig, E. Y., **2021**: Dynamische Simulation von Gefahrensituationen bei industriellen Kreislaufprozessen am Beispiel der chemischen Absorption, *Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Fluidverfahrenstechnik und Wärme- und Stoffübertragung*, Webkonferenz (Leipzig).

Bothe, M., Fedorov, A., Frei, H., Lutters, N., Kenig, E. Y., **2020**: Dynamische Simulation von industriellen Kreislaufprozessen zur Vermeidung von Notfallsituationen bei der chemischen Absorption, *10. ProcessNet-Jahrestagung und 34. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen*, Webkonferenz (Aachen). Tagungsband: *Chemie Ingenieur Technik* 92(9), 1192.

Bothe, M., Fedorov, A., Frei, H., Lutters, N., Kenig, E. Y., **2020**: Entwicklung modellbasierter Werkzeuge zur Vermeidung von Notfallsituationen bei der chemischen Absorption, *Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Fluidverfahrenstechnik, Adsorption und Extraktion*, Berchtesgaden.

Bothe, M., Fedorov, A., Frei, H., Lutters, N., Kenig, E. Y., **2019**: Dynamische Simulation reaktiver Absorptionsprozesse zur Entwicklung modellbasierter Werkzeuge zur Vermeidung von Vor- und Notfallsituationen in der Industrie, *Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Fluidverfahrenstechnik und Membrantechnik*, Potsdam.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Absorptionsanlage: Das Grundgerüst . . . . .	3
1.2 Betrachtete Reaktionssysteme . . . . .	6
1.3 Prozesssteuerung und -regelung . . . . .	8
<b>2 Stand des Wissens</b>	<b>10</b>
2.1 Experimentelle Untersuchungen . . . . .	10
2.2 Numerische Studien . . . . .	11
2.3 Zusammenfassung . . . . .	15
<b>3 Modellierung</b>	<b>16</b>
3.1 Rate-based Modell . . . . .	16
3.1.1 Annahmen für das rate-based Modell . . . . .	17
3.1.2 Kernphasen . . . . .	18
3.1.3 Filmpphasen . . . . .	18
3.1.4 Phasengrenzfläche . . . . .	19
3.2 1D Wärmetransport . . . . .	20
3.2.1 Platten-Wärmeübertrager . . . . .	20
3.2.1.1 Modellannahmen für Platten-Wärmeübertrager . . . . .	21
3.2.1.2 Strömungskanäle . . . . .	22
3.2.1.3 Geriffelte Platte . . . . .	22
3.2.1.4 Thermische Kopplung benachbarter Strömungskanäle . . . . .	23
3.2.2 Doppelrohr-Wärmeübertrager . . . . .	26
3.2.2.1 Modellannahmen für Doppelrohr-Wärmeübertrager . . . . .	26
3.2.2.2 Fluide im Strömungsquerschnitt . . . . .	26
3.2.2.3 Glattes Rohr . . . . .	27
3.2.3 Rohrbündelwärmeübertrager . . . . .	28
3.2.3.1 Modellannahmen für Rohrbündel-Wärmeübertrager . . . . .	29
3.2.3.2 Zellenkettenmodell . . . . .	29
3.2.4 Filmkondensation . . . . .	31
3.2.4.1 Modellannahmen für die Filmkondensation . . . . .	31
3.2.4.2 Zweiphasen-Strömung . . . . .	32
3.3 CSTR Modell . . . . .	33
3.4 Reaktionssysteme . . . . .	36
<b>4 Implementierung</b>	<b>38</b>

<b>5 Validierung mit Literaturdaten</b>	<b>47</b>
5.1 Separate Anlagenkomponenten . . . . .	49
5.1.1 Kolonnen . . . . .	49
5.1.1.1 Rauchgaswäsche . . . . .	49
5.1.1.2 Koksofengasreinigung . . . . .	53
5.1.2 Wärmeübertrager . . . . .	61
5.1.2.1 Platten-Wärmeübertrager . . . . .	61
5.1.2.2 Rohrbündel-Wärmeübertrager . . . . .	63
5.1.2.3 Kondensator . . . . .	65
5.2 Stationäres Verhalten der Gesamtanlage . . . . .	67
5.3 Dynamisches Verhalten der Gesamtanlage . . . . .	71
<b>6 Technikumsanlage: Experimente und Validierung</b>	<b>80</b>
6.1 Untersuchung des Füllstand-Verhaltens im FSV . . . . .	82
6.2 Experimentelle Untersuchung . . . . .	85
6.2.1 Experiment 1: Sprung von 150 auf 100 kg pro Stunde . . . . .	87
6.2.2 Experiment 2: Sprung von 100 auf 150 kg pro Stunde . . . . .	89
6.2.3 Experiment 3: Sprung von 250 auf 100 kg pro Stunde . . . . .	91
6.2.4 Gesamtauswertung der Experimente . . . . .	93
6.3 Validierung des dynamischen Modells . . . . .	94
6.4 Einfluss der Kolonneneinbauten und Peripherie . . . . .	103
<b>7 Beispiel einer Gefahrensituation</b>	<b>105</b>
<b>8 Zusammenfassung</b>	<b>107</b>
<b>9 Anhang</b>	<b>110</b>
A Zustandsgleichungen und Korrelationen . . . . .	110
B Reaktionskinetiken und -gleichgewichte . . . . .	117
C Gitterunabhängigkeitsstudien . . . . .	120
D Mess- und Simulationsergebnisse . . . . .	124
E Fließbilder und technische Zeichnungen . . . . .	155
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>159</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>166</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>167</b>



# Symbolverzeichnis

Im folgenden Symbolverzeichnis sind sämtliche in der Arbeit verwendeten Abkürzungen, Symbole und Indizes aufgeführt.

## Lateinische Symbole

$A$	$[m^2]$	Fläche
$a$	$[m^2/m^3]$	spezifische Phasengrenzfläche
$a_{cy}$	$[-]$	einstellbarer Parameter
$a_i$	$[-]$	Aktivität der Komponente i
$B$	$[m^3/(m^2 \cdot h)]$	Berieselungsdichte
$Bo$	$[-]$	Bodenstein-Zahl
$C_{Nu}$	$[-]$	Korrelationsparameter
$b$	$[m]$	Plattendicke
$c$	$[\frac{mol}{m^3}]$	molare Konzentration
$c_p$	$[\frac{J}{kg \cdot K}]$	spezifische Wärmekapazität
$D$	$[\frac{m^2}{s}]$	Diffusionskoeffizient
$d$	$[m]$	Durchmesser
$d_h$	$[m]$	hydraulischer Durchmesser
$e$	$[%]$	relative Abweichung
$F$	$[\frac{C}{mol}]$	Faraday-Konstante ( $9,65 \cdot 10^4$ )
$F$	$[\sqrt{Pa}]$	F-Faktor
$Fr$	$[-]$	Froude-Zahl
$G$	$[\frac{mol}{s}]$	Molenstrom der Gasphase
$g$	$[\frac{m}{s^2}]$	mittlere Erdbeschleunigung (9,81)
$H$	$[\frac{J}{mol}]$	spezifische, molare Enthalpie
$H_i$	$[Pa]$	Henry-Koeffizient der Komponente i
$h$	$[m]$	Höhe
$K$	$[-]$	Gleichgewichtskonstante
$K_i$	$[-]$	Verteilungskoeffizient
$k$	$[\frac{W}{m^2 \cdot K}]$	Wärmedurchgangskoeffizient
$k_r$	$[diverse]$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$L$	$[\frac{mol}{s}]$	Molenstrom der Flüssigphase
$l$	$[m]$	Länge
$m$	$[-]$	Anzahl an Passagen
$m_i$	$[\frac{mol}{kg \cdot LM}]$	Molalität der Komponente i

---

$m_{\text{Re}}$	[–]	Korrelationsparameter
$\dot{m}$	[ $\frac{\text{kg}}{\text{s}}$ ]	Massenstrom
$N$	[–]	Anzahl
$NC$	[–]	Anzahl an Komponenten
$n_{\text{cy}}$	[–]	einstellbarer Parameter
$n_{\text{Pr}}$	[–]	Korrelationsparameter
$\text{Nu}$	[–]	Nusselt-Zahl
$P$	[–]	Hilfsparameter für die Modellierung von P-WT
$\text{Pr}$	[–]	Prandtl-Zahl
$p$	[Pa]	Druck
$\dot{Q}$	[W]	Wärmestrom
$\dot{q}$	[ $\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ ]	Wärmestromdichte
$R$	[ $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ ]	Gaskonstante (8,314)
$R_i$	[ $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}}$ ]	komponentenbezogene Reaktionsrate
$\text{Re}$	[–]	Reynolds-Zahl
$r$	[–]	Anzahl an Reaktionen
$r_i$	[ $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}}$ ]	Äquivalenzreaktionsgeschwindigkeit
$S$	[–]	Strömungsparameter
$\text{Sc}$	[–]	Schmidt-Zahl
$\text{Sh}$	[–]	Sherwood-Zahl
$s$	[m]	Wand-/Rohrstärke
$T$	[K]	Temperatur
$T_{\text{cy}}, T_{\text{exp}}$	[–]	Zeitkonstanten
$t$	[s]	Zeit
$U$	[ $\frac{\text{mol}}{\text{m}}$ ]	längenspezifischer, molarer Holdup
$u$	[ $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ ]	Geschwindigkeit
$V$	[ $\text{m}^3$ ]	Volumen
$\dot{V}$	[ $\frac{\text{m}^3}{\text{s}}$ ]	Volumenstrom
$\text{We}$	[–]	Weber-Zahl
$X$	[–]	dimensionsloser Parameter
$x$	[m]	Koordinate
$x_i$	[ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$ ]	Molanteil der Komponente i in der Flüssigphase
$Y$	[beliebig]	beliebiger Parameter
$y$	[m]	Koordinate
$y_i$	[ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$ ]	Molanteil der Komponente i in der Gasphase
$z$	[m]	Koordinate
$z_i$	[–]	Ladung der Komponente i

## Griechische Symbole

$\alpha$	$[\frac{W}{m^2 K}]$	Wärmeübergangskoeffizient
$\beta$	$[\frac{m}{s}]$	Stoffübergangskoeffizient
$\gamma$	$[ - ]$	Aktivitätskoeffizient
$\Delta$	$[ - ]$	Differenz
$\delta$	[m]	Filmdicke
$\eta$	$[ - ]$	dimensionslose Filmkoordinate
$\kappa$	$[ - ]$	Umschaltparameter
$\lambda$	$[\frac{W}{m K}]$	Wärmeleitfähigkeit
$\nu$	$[ - ]$	stöchiometrische Zahl
$\nu$	$[\frac{m^2}{s}]$	kinematische Viskosität
$\xi$	$[ - ]$	Druckverlustbeiwert
$\rho$	$[\frac{kg}{m^3}]$	Dichte
$\phi$	$[\frac{m^3}{m^3}]$	volumetrischer Holdup
$\varphi$	[V]	elektrisches Potential
$\psi$	[%]	Effizienz

## Hochgestellte Indizes

A	Seite A einer Platte im P-WT
B	Seite B einer Platte im P-WT
ch	Kanal
Elek	Elektrolyte
G	Gasphase
Gb	Gaskernphase
Gf	Gasfilm
h	Seite A, heißes Fluid
i	Phasengrenzfläche
j	Fluid im P-WT (h oder k) und RB-WT (R oder M)
K	Kondensat
k	Seite B, kaltes Fluid
L	Flüssigphase
Lb	Flüssigkernphase
Lf	Flüssigkeitsfilm
LM	Lösungsmittel
M	mantelseitiges Fluid

P	Platte
pg	Passage
Reak	Reaktion
R	rohrseitiges Fluid
V	Verdampfung
w	Wand
w/h	Grenzfläche Wand/Seite A
w/k	Grenzfläche Wand/Seite B

## Tiefgestellte Indizes

A	außen
aus	Austritt
AZ	Anfangszustand
e	Edukt
eff	effektiv
ein	Eintritt
EZ	Endzustand
FSV	Flüssigkeitssammler/-verteiler
gas	Gasphase
I	innen
i	Komponente
Kol	Kolonne
liq	Flüssigphase
n	Stufe
p	Produkt
pb	Packungsbett
pe	Packungselement
ph	Phasengrenze
plate	Platte
R	Reaktion
S	Stofftransport
t	gesamt
Trans	Transfer

## Abkürzungen

ACM	Aspen Custom Modeler®
AS	Ammoniak-Schwefelwasserstoff
BL	Bohrlöcher
CSTR	continuous stirred tank reactor
DAE	differentielle und algebraische Gleichungen
DR-WT	Doppelrohr-Wärmeübertrager
FEM	Finite-Differenzen-Methode
FSV	Flüssigkeitssammler/-verteiler
gPROMS	general PROcess Modelling System
IBC	intermediate bulk container
KW	Kraftwerk
LM	Lösungsmittel
MEA	Monoethanolamin
PDAE	partielle differentielle und algebraische Gleichungen
P-WT	Platten-Wärmeübertrager
RB-WT	Rohrbündel-Wärmeübertrager
WT	Wärmeübertrager
ZEMA	Melde- und Auswertestelle für Störfälle und Störungen

# 1 Einleitung

Die Absorption ist ein thermisches Trennverfahren, bei dem selektiv eine oder mehrere Komponenten aus einem Gas oder Dampf (Absorptiv) mithilfe eines Lösungsmittels (Absorbens) gelöst werden. Dabei wird zwischen physikalischer Absorption (Physisorption) und chemischer Absorption (Chemiesorption) unterschieden. In der Industrie nimmt die Absorption aufgrund des steigenden Umweltbewusstseins immer mehr an Bedeutung zu. Der Prozess findet überlicherweise in einer Kolonne statt, der sogenannten Absorptionskolonne oder kurz Absorber. Der gereinigte Gasstrom verlässt den Prozess am Absorberkopf, während das beladene Lösungsmittel nach der Absorptionseinheit in einer Desorptionseinheit von der gebundenen Komponente wieder befreit (regeneriert) wird. Das regenerierte Lösungsmittel wird im Kreislauf zurück in den Absorber geführt und die unerwünschten Komponenten werden nach der Desorptionseinheit (am Kopf des Desorbers) gesammelt (Goedecke, 2011).

In der Absorptionskolonne stehen der aufsteigende Gasstrom und der herunterfließende flüssige Lösungsmittelstrom an der gemeinsamen Phasengrenzfläche in Kontakt. Bei der Physisorption wird die Komponente (oder mehrere Komponenten) aus dem Gasstrom in ein Lösungsmittel basierend auf molekularer Wechselwirkungen, wie den van-der-Waals Kräften, aufgenommen. Die Komponenten werden in der flüssigen Phase gelöst und diffundieren von der Phasengrenzfläche weg in die Füssigkernphase. Die Triebkraft der Absorption ist die Differenz zwischen der aktuellen Konzentration in der Füssigkernphase und der Konzentration an der Phasengrenzfläche. Letztere wird idealisiert mit der Konzentration im thermodynamischen Gleichgewicht angenommen. Die Gleichgewichtskonzentration ist abhängig vom Partialdruck sowie der Temperatur und wird für kleine Konzentrationen nach dem Henry-Gesetz berechnet (Goedecke, 2011):

$$x_i = \frac{p_i}{H_i(T)} \quad (1.1)$$

Für die meisten Komponenten wächst die Beladung nahezu proportional mit dem Partialdruck, so dass bei hohen Konzentrationen im Rohgas viel und bei niedrigen Konzentrationen wenig in das Lösungsmittel übergeht (vgl. Abbildung 1.1). Die Regeneration des Lösungsmittels kann auf verschiedene Arten erfolgen. Der vergleichsweise einfachste Weg ist das unter Druck stehende Lösungsmittel zu entspannen und so die gebundene Komponente zu verdampfen. Die gebundene Komponente kann auch durch Strippen mit einem Inertgasstrom sowie durch thermische Regenerierung freigesetzt werden. Die Vorteile der physikalischen Absorption sind nach Stolten (2011):

- Der niedrige Lösungsmittelleinsatz aufgrund der steigenden Beladungskapazität bei hohen Partialdrücken.

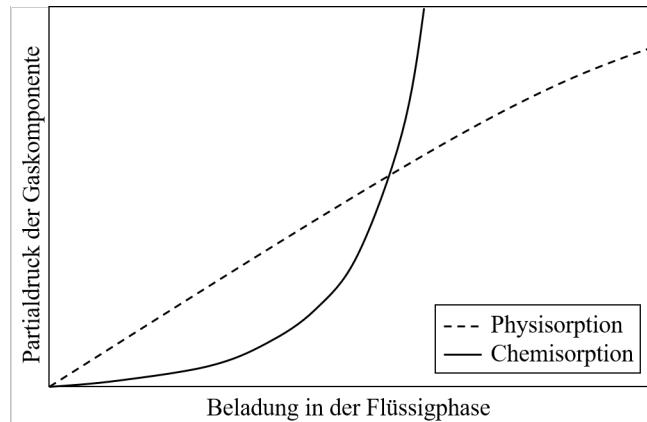


Abbildung 1.1: Typische Gleichgewichtslinien für die physikalische und chemische Absorption nach Hochgesand (1968).

- Der geringe Energieverbrauch bei der Regenerierung, da hierfür eine einfache Entspannung des beladenen Lösungsmittels in den meisten Fällen ausreicht.
- Die hohe Stabilität bzw. die geringe Neigung zur Degradation des Lösungsmittels, da keine chemischen Reaktionen ablaufen.

Die physikalische Absorption eignet sich daher vor allem zur Abscheidung von Komponenten, die in hohen Konzentrationen im Rohgas vorliegen. Ein Beispiel hierfür ist das sogenannte Pre-Combustion Verfahren zur Abscheidung von CO<sub>2</sub>.

Bei der Chemisorption wird die unerwünschte Komponente durch Reaktion an ein Lösungsmittelmolekül gebunden. Durch die chemische Bindung entstehen Wechselwirkungen, die das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den Phasen und den Stofftransport innerhalb der Phasen beeinflussen. Der Stofftransport wird durch zwei Phänomene verstärkt: Erstens wird durch das Abreagieren der Komponente die Triebkraft für die Absorption erhöht (Konzentration der Komponente in der Flüssigkernphase sinkt). Zweitens wird der Stofftransport in der flüssigen Phase verbessert, da die Komponente an der Phasengrenze schneller verarmt als durch reine Diffusion. Im Gegensatz zur physikalischen Absorption verläuft die Gleichgewichtslinie bei der chemischen Absorption nicht linear (vgl. Abbildung 1.1). Vielmehr zeigt sich, dass bei kleinen Partialdrücken wesentlich mehr absorbiert werden kann, als dies durch Physisorption möglich wäre. Bei höheren Partialdrücken jedoch ist die Beladungskapazität durch das chemische Gleichgewicht begrenzt, wodurch größere, zirkulierende Lösungsmittelmengen benötigt werden. Es gibt eine Reihe weiterer Kriterien, die neben der Beladungskapazität eine Rolle bei der endgültigen Auswahl des Lösungsmittels für die chemische Absorption spielen (Goedecke, 2011). Einige wichtige Punkte davon sind:

- einfache Regenerierbarkeit
- hohe Selektivität

- chemische und thermische Stabilität
- niedriger Dampfdruck und Siedepunkt
- Umweltverträglichkeit

Wenn ein geeignetes Lösungsmittel gefunden wird, eignet sich die chemische Absorption besonders bei geringen Konzentrationen der Gaskomponente. Ein Beispiel hierfür ist das sogenannte Post-Combustion Verfahren zur Abscheidung von CO<sub>2</sub>.

## 1.1 Absorptionsanlage: Das Grundgerüst

Eine typische Anlage für Absorptionsprozesse, hier als Grundgerüst bezeichnet, ist in Abbildung 1.2 dargestellt.

Das Grundgerüst besteht aus mindestens einer Absorptions- und einer Desorptionseinheit, wobei für jede Einheit mindestens eine Kolonne (Absorber und Desorber) benötigt wird. Die Kolonnen sind mit trennwirksamen Einbauten, wie hier beispielsweise Packungen, und nicht-trennwirksamen Einbauten, wie Flüssigkeitssammler/-verteiler (FSV)

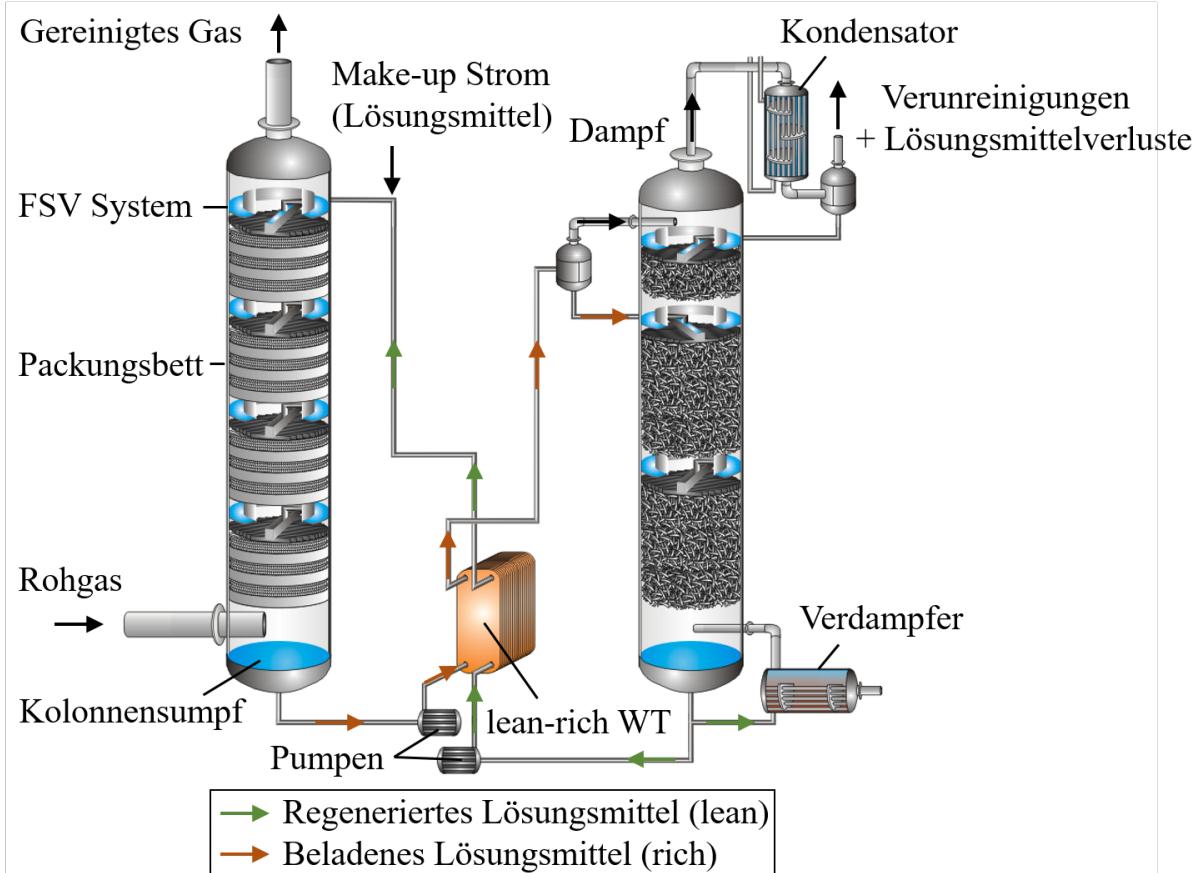


Abbildung 1.2: Vereinfachtes Fließbild des Grundgerüsts einer typischen Anlage für Absorptionsprozesse.

Systemen, ausgestattet. Im Absorber tritt das Rohgas ein, welches von unerwünschten Komponenten mittels Lösungsmittel gereinigt wird. Das beladene Lösungsmittel wird durch mindestens einen Wärmeübertrager (WT) zum Desorber gepumpt. Der sogenannte lean-rich WT dient zur Wärmeintegration, in dem die Wärme des heißen regenerierten Lösungsmittels aus der Desorptionseinheit auf das kältere beladene Lösungsmittel aus der Absorptionseinheit übertragen wird. In den meisten Anlagen erfolgt die Regenerierung des Lösungsmittels thermisch. Dazu wird ein Verdampfer am Sumpf des Desorbers (am Fuß der Kolonne) angeschlossen und die Wärme mithilfe von Dampf oder durch elektrische Beheizung zugeführt. Das beladene Lösungsmittel wird im Verdampfer partiell verdampft. Das Gas steigt als Dampf im Desorber auf und wird am Kopf der Kolonne in einen Kondensator geleitet. Hier wird der Dampf und mitgerissenes Lösungsmittel kondensiert. Das Kondensat wird am Kolonnenkopf in den Desorber zurückgeführt, während das Gas, das fast vollständig aus den unerwünschten Komponenten (Verunreinigungen) besteht, den Prozess hier verlässt. Das regenerierte heiße Lösungsmittel verlässt den Desorber am Sumpf und wird durch den lean-rich WT zurück zum Absorber gepumpt. Diese Prozess-einheiten bilden das Grundgerüst des Absorptionsprozesses.

Innerhalb dieses Grundgerüstes sind einige Anlagenkonfigurationen möglich. So können die Kolonnen mit Böden oder mit Packungselementen ausgestattet sein. Als Packungselemente werden entweder strukturierte Packungen oder Füllkörper verwendet, die in unterschiedlichen Höhen zu Packungsbetten zusammengeschlossen werden können. Die Anwendungsbereiche sowie Vor- und Nachteile dieser trennwirksamen Einbauten sind in Abbildung 1.3 gegeben.

<u>Kolonnenboden</u>	<u>strukturierte Packung</u>	<u>Füllkörper</u>
 <p>z.B. <i>Glockenboden</i> (Ludwig Michl GmbH)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>+ großer Belastungsbereich</li> <li>+ hohe Trennleistung</li> <li>+ einfache Konstruktion</li> <li>- hoher Druckverlust</li> <li>- hohe Investitionskosten</li> <li>- nur für saubere Produkte geeignet (verkleben, verstopfen)</li> </ul>	 <p>z.B. <i>Mellapak 250Y</i> (Sulzer AG)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>+ geringer Druckverlust</li> <li>+ günstiges Oberfläche zu Volumen Verhältnis</li> <li>+ wenig empfindlich bei schäumenden Gemischen</li> <li>- geringer Belastungsbereich</li> <li>- hoher Materialbedarf</li> <li>- Maldistribution</li> </ul>	 <p>z.B. <i>Super-Ring® PLUS</i> (Raschig GmbH)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>+ einfache Reinigung</li> <li>+ nahezu alle Werkstoffe können verwendet werden</li> <li>+ teilweise höhere Trennleistung als Kolonnenböden</li> <li>- Füllkörper haben aktive und passive Oberflächen</li> <li>- Randgängigkeit der Flüssigkeit</li> <li>- geringe Trennleistung bei geringer Berieselungsdichte</li> </ul>

Abbildung 1.3: Trennwirksame Kolonneneinbauten mit Vor- und Nachteilen.

Bei Packungskolonnen werden FSV Systeme auf jedem Packungsbett installiert, um eine gleichmäßige Verteilung des Lösungsmittels über den gesamten Querschnitt der Kolonne gewährleisten zu können. Das Design der Sammler und Verteiler variiert stark voneinander. In Abbildung 1.4 ist ein Überblick von verschiedenen Designs, in Abhängigkeit des Kolonnendurchmessers und der Flüssigkeitsbelastung, von der Firma Sulzer Chemtech Ltd. (2023) gegeben. Der aufsteigende Gasstrom wird mithilfe von Kaminen nahezu unbehindert an der gesammelten Flüssigkeit durch den FSV geführt, sodass der Druckverlust hier minimal ist. Die Verteilung der gesammelten Flüssigkeit im FSV unterscheidet sich in drei grundlegende Prinzipien: Erstens kann die Flüssigkeit durch einen festen Boden gesammelt und mit Überläufen, die auf dem gesamten Querschnitt integriert sind, auf das darunter liegende Packungsbett verteilt werden. Zweitens können Bohrungen an den Überläufen vorhanden sein, um den Austritt der gesammelten Flüssigkeit auf unterschiedlichen Füllständen/Höhen zu ermöglichen, und drittens kann die gesammelte Flüssigkeit durch Bohrungen im Boden (Sieb) des FSV Systems verteilt werden.

In der Peripherie (außerhalb der Kolonnen) sind WT unterschiedlicher Bauart installiert. Industriell weit verbreitet sind dabei der Platten-WT (P-WT), der Rohrbündel-WT (RB-WT) oder der Doppelrohr-WT (DR-WT). Eine vereinfachte Darstellung der drei WT mit den jeweiligen Vor- und Nachteilen ist in Abbildung 1.5 gegeben.

Es können auch weitere WT wie beispielsweise der Kissenplatten-WT oder Spiral-WT in der Anlage verbaut sein, die aber aktuell noch wenig in der Industrie verbreitet sind. Weiterhin unterscheiden sich die WT nicht nur in ihrer Konstruktion, sondern auch innerhalb der WT gibt es Unterschiede. Die geometrischen Maße, die Anzahl an Platten/Rohre, die Strömungsführung (Gleich-, Gegen- oder Kreuzstrom) oder die Anzahl an Durchgängen

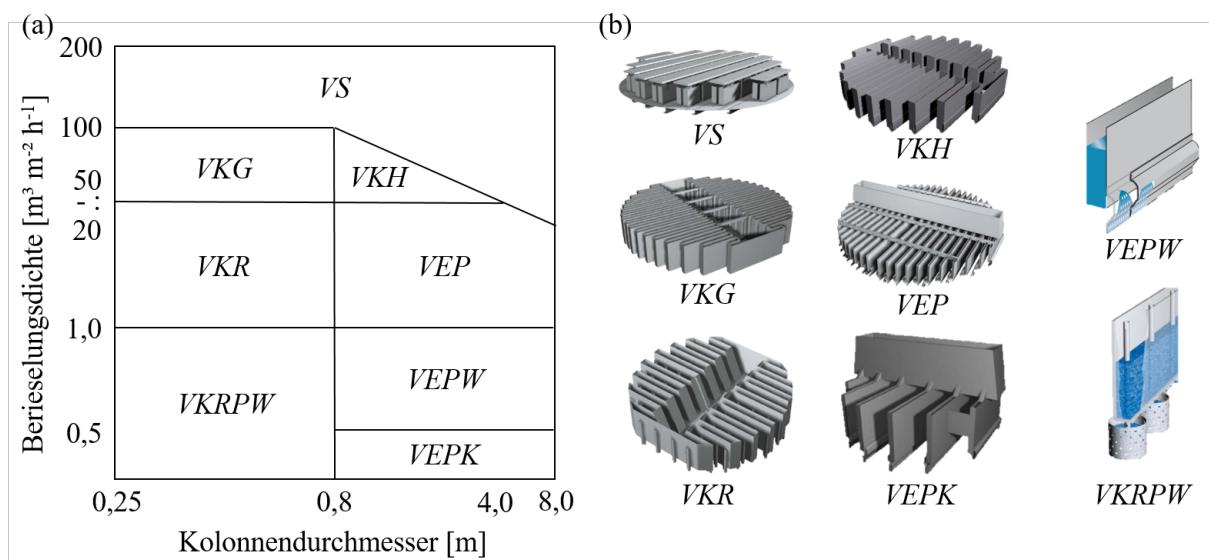


Abbildung 1.4: FSV Systeme in Abhängigkeit des Kolonnendurchmessers und der Flüssigkeitsbelastung (a) sowie der zugehörigen, schematischen Darstellung (b), entnommen aus einem Produktkatalog der Firma Sulzer Chemtech Ltd. (2023).

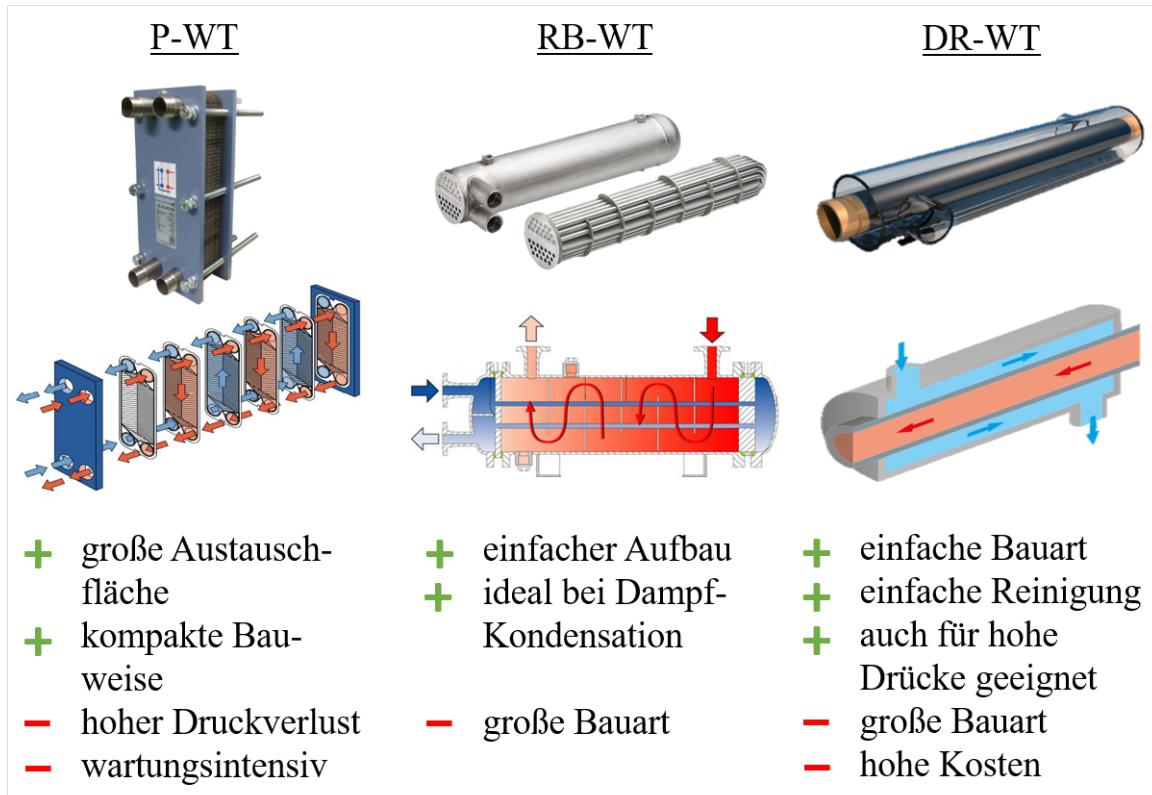


Abbildung 1.5: Vereinfachte Darstellung des P-WTs, RB-WTs und DR-WTs mit einigen Vor- und Nachteilen, entnommen aus einer Produktübersicht der Firma G.U.N.T. Gerätebau GmbH (2023); rote Pfeile: heißes Fluid, blaue Pfeile: kaltes Fluid.

(wie oft das Fluid den WT passiert) können variieren. Während im Grundgerüst in Abbildung 1.2 nur der lean-rich WT neben dem Kondensator und Verdampfer abgebildet ist, können zusätzliche WT zur weiteren Kühlung des Lösungsmittels vor Eintritt in den Absorber sowie zur weiteren Erwärmung des Lösungsmittels vor Eintritt in den Desorber eingesetzt werden. Die hohe Anzahl an Möglichkeiten der Anlagenkonfiguration führen dazu, dass sich die industriellen Anlagen für den Absorptionsprozess deutlich voneinander unterscheiden. Dies erschwert eine allgemeingültige Prozess-Modellierung.

## 1.2 Betrachtete Reaktionssysteme

In dieser Arbeit werden zwei Reaktionssysteme betrachtet: Die Rauchgaswäsche und die Koksofengasreinigung. Dabei wird die Rauchgaswäsche durch die Abscheidung von CO<sub>2</sub> mit wässrigen Monoethanolamin (MEA) Lösungen dargestellt. Die Rauchgase, die in den Absorptionsprozess eintreten, entstehen bei einem Verbrennungsprozess im Kraftwerk. Die Zusammensetzung der Gase ist vom Verbrennungsprozess abhängig. Für Kohle- und Gaskraftwerke sind die typischen Zusammensetzungen in Tabelle 1.1 gegeben.

Tabelle 1.1: Zusammensetzung des Rauchgases für ein Kohle- und Gaskraftwerk (Rolkner und Arlt, 2006).

Rauchgas	N <sub>2</sub> [Vol.-%]	CO <sub>2</sub> [Vol.-%]	O <sub>2</sub> [Vol.-%]	H <sub>2</sub> O [Vol.-%]	NO <sub>X</sub> [Vol.-%]	SO <sub>2</sub> [Vol.-%]	Asche [Vol.-%]
Kohle-KW	70-75	12-16	3-4	6-7	0,4	0,15	0,03
Gas-KW	70-75	3-5	10-12	7-10	<0,05	<0,01	0

Die gewöhnliche Anlage zur Rauchgasreinigung entspricht dem Grundgerüst aus Abbildung 1.2 mit einer zusätzlichen Kühlung des regenerierten Lösemittels vor Eintritt in den Absorber. Die chemische Absorption von CO<sub>2</sub> mit wässrigen MEA Lösungen ist sehr gut untersucht, sodass ein Vergleich der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse mit Literaturdaten möglich ist.

Die Koksofengasreinigung ist die chemische Absorption von anorganischen Schadstoffen aus dem Gas, welches neben dem Hauptprodukt Koks bei der Verkokung von Kohle entsteht. Dieses Gas wird zur Gewinnung thermischer Energie in Kraftwerken und Hochöfen eingesetzt. Durch Verunreinigungen in der Kohle beinhaltet das Gas anorganische und organische Komponenten, sodass eine Reinigung des Gases notwendig ist. Die typische Zusammensetzung des Koksofengases ist in Tabelle 1.2 zu finden.

Tabelle 1.2: Zusammensetzung des Koksofengases (Mayer, 2002).

Koksofengas	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	HCN
Volumenanteil [Vol.-%]	62,4	25,0	5,3	2,9	1,2	0,8	0,2	0,03

Die Hauptkomponenten sind Wasserstoff, Methan und Kohlenstoffmonoxid. Neben dem Treibhausgas CO<sub>2</sub> sollen die anorganischen Verunreinigungen Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Blausäure aufgrund ihrer hohen Toxizität sowie stark korrosiven Eigenschaften aus dem Koksofengas entfernt werden. Dies geschieht in der Regel durch chemische Absorption, in der sogenannten Ammoniak-Schwefelwasserstoff-Kreislaufwäsche (AS-Wäsche, Abbildung 1.6). Dabei wird in einer ersten Kolonne (H<sub>2</sub>S-Wäscher) der Schwefel- und Cyanwasserstoff mit wässriger Ammoniaklösung aus dem Koksofengas entfernt. Zusätzlich wird hier auch das CO<sub>2</sub> größtenteils absorbiert. Das Gas wird dann in eine zweite Kolonne (NH<sub>3</sub>-Wäscher) geleitet, in der das gasförmige Ammoniak absorbiert wird. Die mit Ammoniak angereicherte Flüssigkeit wird als Lösungsmittel im H<sub>2</sub>S-Wäscher genutzt. Die Desorption besteht ebenfalls aus zwei Kolonnen, in denen das Lösungsmittel unter Einbringung von thermischer Energie in Form von Wasserdampf von den Schadgasen befreit wird. Der im Entsauberer (vgl. Abbildung 1.6) anfallende Flüssigkeitsstrom enthält einen sehr hohen Ammoniakanteil, weswegen dieser als zusätzlicher Lösungsmittelstrom im H<sub>2</sub>S-Wäscher eingesetzt wird.

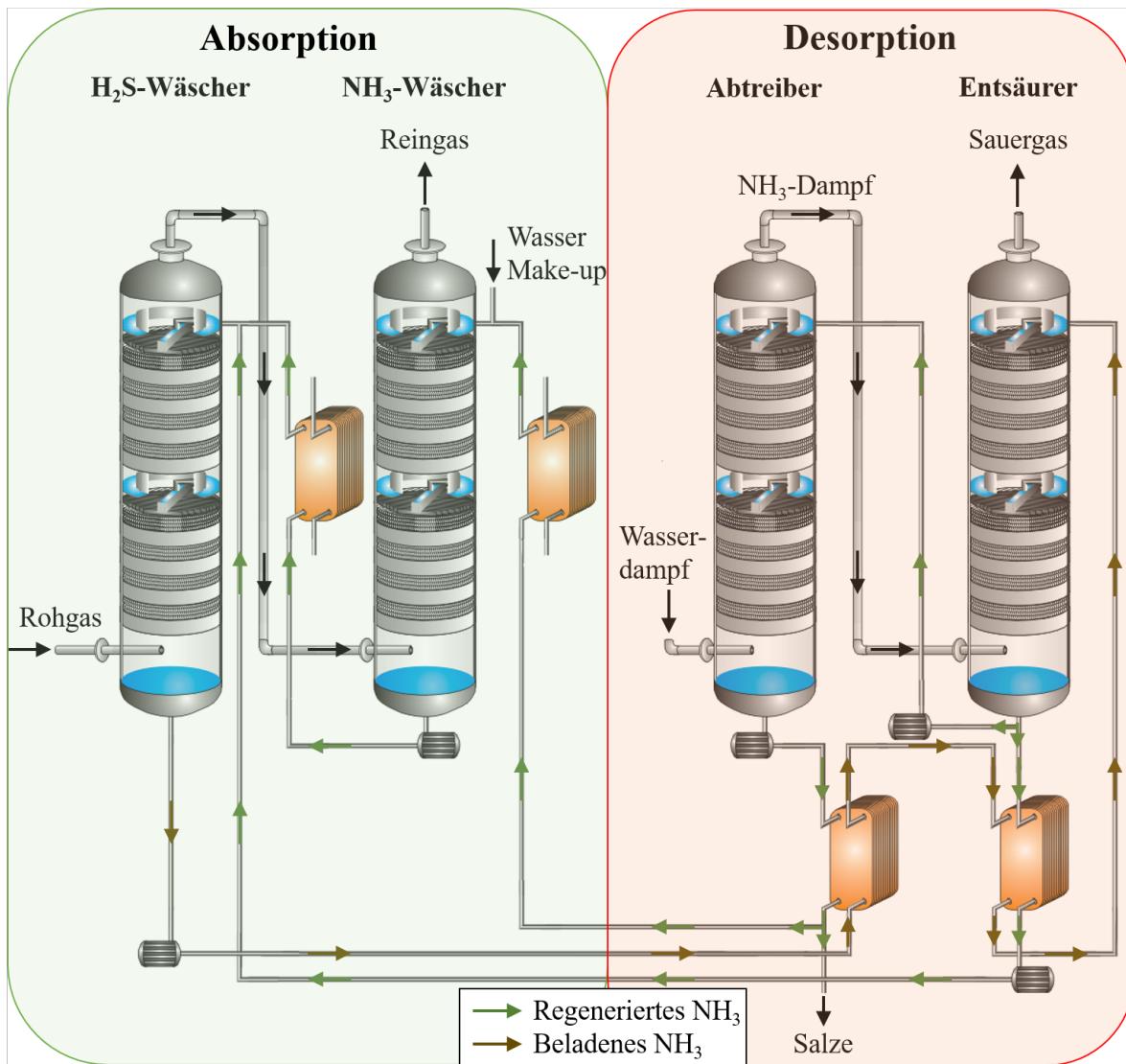


Abbildung 1.6: AS-Kreislaufwäsche (Still-Otto, Patent 20 58 709.1), basierend auf der Arbeit von Schneider (2001).

### 1.3 Prozesssteuerung und -regelung

Zur Steuerung und Regelung von industriellen Absorptionsanlagen werden in der Regel standardisierte PI- oder PID-Regler eingesetzt (Reuter und Zacher, 2004). Diese Regler sind in der Lage, einen zu regelnden Parameter (Regelgröße) mithilfe einer Steuergröße, z.B. ein Ventil, auf einem gewünschten eingestellten Sollwert zu halten. Bei Abweichungen der Regelgröße vom Sollwert korrigiert der PI- oder PID-Regler mithilfe der Steuergröße diese Abweichung (hier: Öffnen oder Schließen des Ventils). Die benötigte Änderung zum erneuten Erreichen des Sollwerts (Korrektur) berechnet der Regler mithilfe von mathematischen Modellen. Diese Steuerung und Regelung ist also in der Lage, auftretende Schwankungen oder auch kleinere Abweichungen im laufenden Prozessbetrieb zu korrigieren. Im Fall von größeren Abweichungen kann es aber passieren, dass die Grenzen der Steuergröße erreicht sind (im Beispiel des Ventils: vollständig geöffnet oder geschlossen).

sen) und der Regler somit nicht mehr in den Prozess eingreifen kann. In diesem Fall müssten andere Steuergrößen angesteuert werden, um weitere Korrekturen im Prozessablauf vornehmen zu können. Ein weiterer Nachteil der PI- oder PID-Regler ist, dass diese mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung reagieren. Bei starken Störungen bzw. großen Abweichungen in kurzer Zeit könnten diese Regler zu spät in den Prozess eingreifen. Es könnte auch durch die große Änderung zu einer zu starken Regelung der Steuergröße kommen, die zu einer Gefahren- oder auch Notfallsituation führen könnte. Ein Beispiel hierfür ist die Steuerung und Regelung des Füllstands (Regelgröße) im Kolonnensumpf. Als Steuergröße wird das Auslassventil verwendet. Im Fall einer starken Erhöhung des Füllstands, als Folge eines größeren Flüssigmassenstroms, könnte eine zu starke Reaktion des Reglers (vollständiges Öffnen des Ventils) dazu führen, dass die gesamte Flüssigkeit im Sumpf in kürzester Zeit austritt. Als Folge könnte auch der eintretende Gasstrom in der Kolonne durch die Rohrleitung der austretenden Flüssigkeit gelangen und so in den Kreislauf des Lösungsmittelstroms eintreten. In den nachfolgenden Pumpen würde es durch das unerwünschte Gas zur Kavitation kommen, was zur Zerstörung der Pumpe und folglich zum Produktaustritt führen könnte. In den meisten Fällen ist eine Notabschaltung der Anlage erforderlich, die mit hohen wirtschaftlichen Verlusten verbunden ist. Ist eine Notabschaltung der Anlage nicht mehr möglich, kommt es in der Regel zu Notfallsituationen, die zusätzlich zu den wirtschaftlichen Verlusten auch Personenschaden oder Schaden an der Umwelt verursachen können. Solche Situationen treten auch heute in modernen Chemiebetrieben noch ein. Ein Beispiel hierfür ist die Explosion bei der BASF in Ludwigshafen am 17. Oktober 2016, bei der fünf Menschen ums Leben gekommen sind (Frankfurter Allgemeine Zeitung, 2017). Dies ist ein Beispiel vieler meldepflichtiger Störfälle, die bei der zentralen Melde- und Auswertestelle für Störfälle und Störungen (ZEMA) registriert werden. Der Bedarf an weiterentwickelten verbesserten Sicherheitseinrichtungen sowie effizienteren Systemen zur Steuerung und Regelung ist daher groß, wofür das Verständnis des dynamischen Prozessverhaltens notwendig ist.

## 2 Stand des Wissens

Die Untersuchung des dynamischen Prozessverhaltens erfolgt mithilfe von sogenannten Sprungantworten. Hierfür wird aus einem stationären Zustand heraus eine Sprungfunktion vorgegeben und die Antwort des Prozesses beobachtet, bis ein neuer stationärer Zustand erreicht wird. Die Sprungfunktion ist eine in das System eintretende zeitliche Änderung (Störung) einer oder mehrerer Parameter, die den Übergangsprozess starten. Das dynamische Übergangsverhalten ist zum einen von der Sprungfunktion und zum anderen vom anfänglichen stationären Zustand abhängig. Das stationäre Prozessverhalten der chemischen Absorption ist sehr gut untersucht, sowohl für das Reaktionssystem der Rauchgasreinigung (experimentell z.B. Notz (2013), numerisch z.B. Hüser (2017)) als auch für die Koksofengasreinigung (experimentell z.B. Mayer (2002), numerisch z.B. Schneider (2001)). Die experimentellen Mess- und die numerischen Simulationsergebnisse zeigten in den genannten Beispielen eine sehr gute Übereinstimmung, sodass für die beiden Reaktionssysteme das stationäre Prozessverhalten nicht weiter untersucht wird.

Die Dynamik von Anlagen der chemischen Absorption (Kreislaufprozess) wurde ebenfalls von verschiedene Gruppen untersucht. Wu et al. (2020) haben einen Überblick über die jüngsten in der Literatur veröffentlichten Beiträge zur experimentellen Untersuchung und der dynamischen Modellierung gegeben. Diese Veröffentlichungen werden im Folgenden genauer beschrieben.

### 2.1 Experimentelle Untersuchungen

Faber et al. (2011) veröffentlichten drei verschiedene Experimente zum dynamischen Prozessverhalten der Rauchgaswäsche mit wässrigen MEA Lösungen, die an einer Anlage der Firma DONG Energy Power in Esbjerg, Dänemark durchgeführt wurden. In der Anlage wurden zusätzlich zum Grundgerüst aus Abbildung 1.2 am Kopf beider Kolonnen ein weiteres Packungsbett oberhalb des Lösungsmittelzulaufs als Waschsektion installiert. Das zusätzliche Packungsbett sollte als Tropfenfänger fungieren und vom Dampf mitgerissenem Lösungsmittel wieder in die Kolonne abfließen lassen. Zudem wurde um das zusätzliche Packungsbett am Absorber ein externer Wasserkreislauf installiert, in welchen eine Frischwasserzuleitung und ein weiterer P-WT zur Kühlung integriert wurden. Dies hatte den Zweck, die Temperatur des gereinigten Gases gering zu halten und Wasserverluste aus dem Prozess zu kompensieren. Als letzte Erweiterung wurde ein P-WT zur weiteren Kühlung des regenerierten Lösemittels vor Eintritt in den Absorber eingebaut. Die verwendete Absorptionskolonne wies eine Gesamthöhe von 20 Metern bei einem Durchmesser von 1,1 Metern auf. Die Gesamthöhe des Desorbers betrug 13 Meter bei ebenfalls 1,1 Metern Durchmesser. Die geometrischen Daten der übrigen Anlagenkomponenten wurden

in der Arbeit von Faber et al. (2011) nicht angegeben. Ebenso sind keine Informationen zu den FSV Systemen und den Kolonnensümpfen gegeben. In den Experimenten wurden der Rohgas-Massenstrom  $\dot{m}_{G,in}$ , der Lösungsmittel-Massenstrom  $\dot{m}_{LM}$  und die Verdampferleistung  $\dot{Q}_{Verd}$  sprunghaft geändert und die Sprungantwort der Anlage anhand der Temperaturen und Zusammensetzungen der austretenden Gasströme aus Absorber und Desorber gemessen. Die Experimente wurden jeweils nur einmal durchgeführt, sodass keine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gewährleistet werden konnte.

Die Reproduzierbarkeit von instationären Experimenten zu gewährleisten ist im Allgemeinen schwierig (Wu et al., 2020). Dieser Herausforderung stellten sich Bui et al. (2016), die reproduzierte Messergebnisse an einer Pilotanlage im Kraftwerk Loy Yang in Victoria, Australien zum dynamischen Prozessverhalten veröffentlichten. Die Pilotanlage umfasste zwei in Reihe geschaltete Gegenstrom-Absorber und einen Desorber. Beide Absorber wurden jeweils mit 2 Packungsbetten mit einer Höhe von 1,35 Metern ausgestattet (= 2,7 Meter), wobei die Gesamthöhe der Kolonnen 9,4 Meter betrug, bei einem Durchmesser von jeweils 0,211 Meter. Der Desorber wies eine Packungshöhe von 3,9 Metern bei einer Gesamthöhe der Kolonne von 6,9 Metern auf. Der Durchmesser hier betrug 0,161 Meter. Zusätzlich zum lean-rich WT sind zwei weitere WT als Kühler in der Anlage verbaut worden; einer als zusätzliche Kühlung des regenerierten Lösungsmittels vor Eintritt in den zweiten Absorber und einer als Kühlung des Lösungsmittels zwischen beiden Absorptionskolonnen. Es sind erneut lediglich geometrische Daten zu den Absorbern und dem Desorber gegeben, jedoch nicht zu den nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten sowie der Peripherie. In den zugehörigen Experimenten wurde der Rohgas-Massenstrom  $\dot{m}_{G,in}$ , der Lösungsmittel-Massenstrom  $\dot{m}_{LM}$  und die Verdampferleistung  $\dot{Q}_{Verd}$  im weiten Bereich variiert. Die Messergebnisse wurden in Form von zeitlichen Verläufen (Sprungantworten) wichtiger Austrittsparameter des Prozesses gegeben. Auch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse konnte sichergestellt werden.

Da die nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten und die Peripherie einen großen Flüssigkeitsholdup im Prozess aufweisen, ist davon auszugehen, dass sie einen signifikanten Einfluss auf die Dynamik des Prozesses haben und nicht von vornherein vernachlässigt werden können. Eine Studie zur Prozessdynamik, in der alle geometrischen Größen für eine genau Berechnung des Flüssigkeitsholdups aller Anlagenkomponenten zur Verfügung stehen, ist nicht vorhanden.

## 2.2 Numerische Studien

Die Modellierung der trennwirksamen Kolonneneinbauten, in denen die Absorption und Desorption stattfindet, erfolgt üblicherweise als eine Reihenschaltung von diskreten Segmenten, sogenannten Stufen, die über Massen- und Energieströme miteinander verbunden sind (Taylor und Krishna, 1993). Das entscheidende Kriterium zur Auswahl eines geeigne-

ten Modellansatzes ist das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Reaktion und Stofftransport. Beide Phänomene laufen als kinetische Vorgänge parallel ab. Aufgrund der Vielzahl von Prozessen variieren jedoch beide Geschwindigkeiten in Abhängigkeit des Reaktionsystems und der Prozessparameter im weiten Bereich. Daher wurden unterschiedliche Modellansätze entwickelt, die hinsichtlich ihrer Komplexität der Beschreibung von Stoffaustausch und chemischer Reaktion klassifiziert werden können, wie in Abbildung 2.1 gezeigt.

Hier wird zunächst zwischen einfachen Gleichgewichtsmodell-Ansätzen (Klasse 1 und 2) und rate-based Modellansätzen (Klasse 3 bis 5) unterschieden. Im Gleichgewichtsmodell-Ansatz der Klasse 1 wird angenommen, dass die Fluidströme, die aus einer Stufe austreten, immer das thermodynamische Gleichgewicht erreichen. Der Stofftransport und die Reaktionskinetik werden vernachlässigt. Im Gleichgewichtsmodell-Ansatz der Klasse 2 wird die Reaktionskinetik mithilfe von Korrekturfaktoren (meist Enhancement-Faktoren) berücksichtigt, während der Stofftransport weiterhin vernachlässigt wird. Kucka et al. (2003) haben darauf hingewiesen, dass die Verwendung von Enhancement-Faktoren ausschließlich für Reaktionssysteme pseudoerster Ordnung gilt. In den rate-based Modellansätzen der Klasse 3 bis 5 liegt eine Beschreibung des Stofftransports vor. Hierzu existieren verschiedene Konzepte in der Literatur, wobei in Abbildung 2.1 die Zwei-Film-Theorie nach Lewis und Whitman (1924) dargestellt ist. In der Zwei-Film-Theorie wird der gesamte Stofftransportwiderstand in dünnen Filmen an der Phasengrenzfläche berücksichtigt.

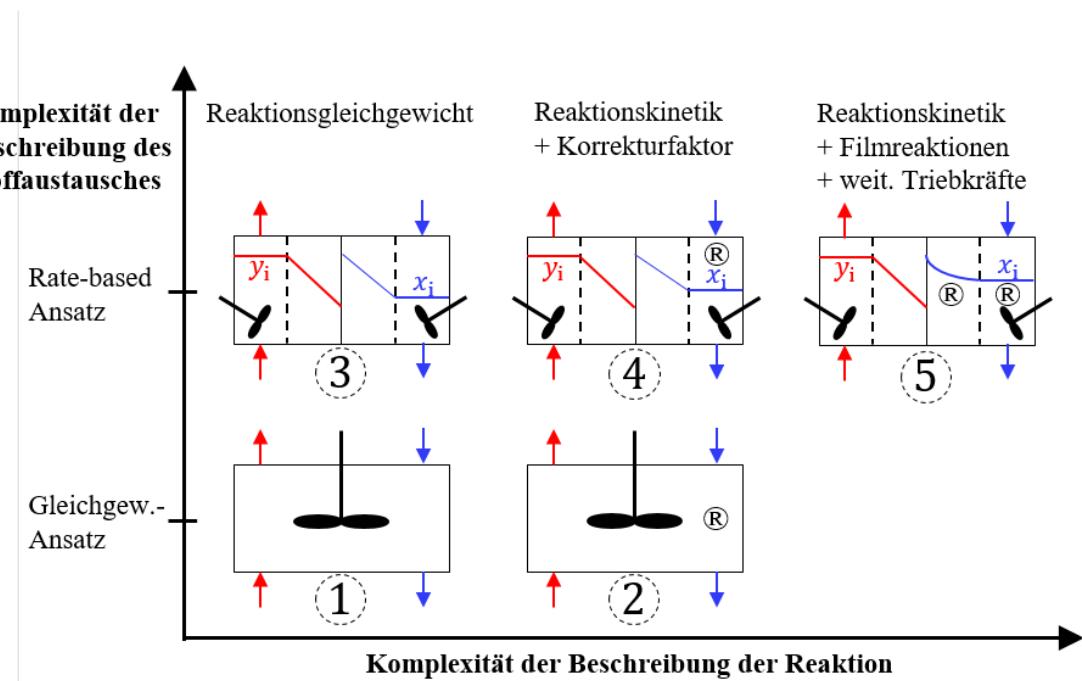


Abbildung 2.1: Modellansätze reaktiver Trennprozesse mit unterschiedlicher Komplexität der Beschreibung von Stoffaustausch und chemischer Reaktion (R), basierend auf der Arbeit von Schneider et al. (1999).

Der rate-based Modellansatz der Klasse 5 weist unter den in Abbildung 2.1 dargestellten Ansätzen die höchste Komplexität auf. Die Reaktionskinetik wird zusätzlich zur Kernphase in der Filmregion berücksichtigt und weitere Treibkräfte, wie z.B. der Einfluss der elektrischen Ladung von Elektrolyten auf den Stofftransport, einbezogen. Für viele Reaktionssysteme, wie z.B. der chemischen Absorption von CO<sub>2</sub> mit aminhaltigen Lösungsmitteln, ist diese Modellkomplexität notwendig, um die Kinetik des Absorptionsprozesses gut erfassen zu können (Kenig et al., 2003).

Trotz dieser Erkenntnis sind in der Literatur zur Untersuchung der Prozessdynamik von Absorptionsprozessen für das Reaktionssystem der chemischen Absorption von CO<sub>2</sub> mit aminhaltigen Lösungsmitteln in Packungskolonnen Modellansätze aller Klassen zu finden. Vom Gleichgewichtsstufenansatz (Modellklasse 1), wie z.B. in der Arbeit von Haar et al. (2017), über rate-based Modellansätze mit instantan ablaufenden Reaktionen (Modellklasse 3), z.B. in der Arbeit von Biliyok et al. (2012), bis zu rate-based Modellen mit Berücksichtigung der Reaktionskinetik und des Einflusses der Elektrolyte auf den Stofftransport (Modellklasse 5), wie z.B. in der Arbeit von Gáspár und Cormoş (2011). Die drei Gruppen (Haar et al. (2017), Biliyok et al. (2012), Gáspár und Cormoş (2011)) validierten ihre Modellansätze anhand von experimentellen Daten aus der Literatur. In den Ergebnissen bestätigte sich die Erkenntnis von Kenig et al. (2003), denn die Simulationsergebnisse von Haar et al. (2017) und Biliyok et al. (2012) zeigten hohe Abweichungen zu den experimentellen Messergebnissen im stationären Zustand. Zur Untersuchung der Prozessdynamik verwendeten die drei oben genannten Gruppen nur Experimente, in denen Eintrittsparameter des Rohgases am Absorber abrupt aus einem stationären Zustand heraus variiert und das Übergangsverhalten anhand von Austrittsparametern bis zum Erreichen des neuen stationären Zustands gemessen wurde. Zur Validierung ihrer Modellansätze wurde der aus den experimentellen Messwerten berechnete Absorptionsgrad mit den simulierten Werten verglichen. Das Übergangsverhalten wurde von den Modellansätzen in den jeweiligen Arbeiten (Haar et al. (2017), Biliyok et al. (2012), Gáspár und Cormoş (2011)) in qualitativ guter Übereinstimmung erfasst, wobei keine Zahlenwerte für die Abweichungen zwischen Mess- und Simulationsergebnisse gegeben wurden. Die qualitativ gute Übereinstimmung ist jedoch darauf zurückzuführen, dass das Variieren der Rohgas-Eintrittsparameter in den Experimenten nur geringe Änderungen des aus dem Absorber austretenden Lösungsmittelstroms hervorgerufen haben. Die Einflüsse der Peripherie und der Desorptionseinheit auf das dynamische Übergangsverhalten waren dadurch vernachlässigbar gering. In den veröffentlichten Arbeiten wurden keine Modellgleichungen oder Beschreibungen der nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten (FSV System, Kolonnenumpf) und der Peripherie angegeben. Daher ist es fraglich, ob die Modellansätze auch das Übergangsverhalten bei starkem Einfluss der nicht-trennwirksamen Kolonnen-einbauten und/oder der Peripherie erfassen können, z.B. wenn signifikante Änderungen des Lösungsmittels im Kreislaufprozess auftreten.

Die Untersuchung des Einflusses des Lösungsmittel-Massenstroms auf die Dynamik des Absorptionsprozesses wurde in der Arbeit von Enaasen Flø et al. (2015) durchgeführt. Zum rate-based Ansatz (Modellklasse 4) werden zusätzlich Modellansätze für die Kolonnensümpfe als nicht-trennwirksame Kolonneneinbauten und die gesamte Peripherie der Anlage gegeben. Die Autoren verwendeten die Gløshaugen NTNU/SINTEF-Pilotanlage, die in der Arbeit von Pinto et al. (2014) ausführlich beschrieben ist. An dieser Anlage wurde das instationäre Verhalten erstens bei einer Änderung der Wärmezufuhr im Verdampfer und zweitens bei einer Änderung des Lösungsmittel-Massenstroms durchgeführt. In beiden Experimenten konnte die eintretende Konzentration der Verunreinigung im Rohgas (hier CO<sub>2</sub>) nicht konstant gehalten werden und variierte zwischen 3 und 9 Vol.-%. Die schwankende CO<sub>2</sub>-Konzentration wurde im Modell von Enaasen Flø et al. (2015) zwar berücksichtigt, jedoch können durch den zusätzlichen Einfluss spezifische dynamische Effekte im Prozessverhalten verloren gegangen sein. Zur Validierung wurden der Absorptions- und Desorptionsgrad sowie die Lösungsmitteldichten am Eintritt beider Kolonnen aus den gemessenen und simulierten Werten verglichen. Mit Anpassungen einiger Modellparameter an die Experimente konnten qualitativ gute Übereinstimmungen zwischen Simulations- und Messergebnissen erreicht werden; auch hier wurden keine Zahlenwerte (quantitativer Vergleich) zu den Abweichungen gegeben. Bei den angepassten Parametern handelt es sich um die im rate-based Modell notwendige effektive Phasengrenzfläche und die Wärmeübergangskoeffizienten der in der Anlage installierten WT. Die Anpassung erfolgte im Modell mit einem Korrekturfaktor. Die Mess- und Simulationsergebnisse stimmen gut überein, wenn die Wärmezufuhr im Verdampfer geändert wird, während die Abweichungen bei einer Änderung des Lösungsmittel-Massenstroms etwas größer sind. Enaasen Flø et al. (2015) wiesen darauf hin, dass durch die Verbindung einzelner Modelle (Übergabe von Massen- und Energieströme) im Kreislaufprozess auch die Abweichungen übergeben werden, sodass diese sich aufsummieren können. Aus diesem Grund müssen alle Modellansätze im Kreislaufprozess eine gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Messergebnissen erzielen. Durch die Anpassung der Modellparameter kann das Modell aber nicht direkt für andere Anlagen verwendet werden, da die Parameter speziell auf die Gløshaugen Pilotanlage abgestimmt sind und andere Anlagen sich deutlich von dieser unterscheiden können.

Es sind noch weitere numerische Studien zur Dynamik des Absorptionsprozesses in der Literatur zu finden, die in Tabelle 2.1 zusammengefasst sind. Anhand dieser Übersicht lässt sich erkennen, dass in keiner der aufgelisteten Studien die FSV Systeme als nicht-trennwirksame Kolonneneinbauten berücksichtigt werden. Die Peripherie wird nur in der Studie von Harun et al. (2012) im dynamischen Modell berücksichtigt, in der aber keine Validierung durchgeführt wurde. In den anderen Studien wird die Peripherie im Modell entweder durch Anpassung von Modellparametern an Messergebnissen, die an der jeweiligen Anlage erzielt wurden, berücksichtigt oder komplett vernachlässigt.

Tabelle 2.1: Übersicht der numerischen Studien zur Dynamik von Absorptionsprozessen.

Arbeitsgruppe (Jahr)	Packung (Klasse)	FSV, Sumpf	Peripherie	Validierung mit:
Gáspár und Cormoş (2011)	Ja (5)	Nein	Nein	Keine
Harun et al. (2012)	Ja (4)	Nein	Ja	Keine
Biliyok et al. (2012)	Ja (3)	Nein	Nein	$\dot{m}_{\text{ein}}^G$
Åkesson et al. (2012)	Ja (4)	Nein	angepasst	$\dot{m}_{\text{ein}}^G$
Enaasen Flø et al. (2015)	Ja (4)	Sumpf	angepasst	$\dot{Q}_{\text{ein}}^V, \dot{m}_{\text{ein}}^{\text{LM}}$
Walters et al. (2016)	Ja (5)	Nein	Nein	$\dot{m}_{\text{ein}}^G$
Haar et al. (2017)	Ja (1)	Sumpf	Nein	$\dot{m}_{\text{ein}}^G$

## 2.3 Zusammenfassung

Der Stand der Technik zeigt auf, dass das stationäre Verhalten des Absorptionsprozesses sehr gut untersucht ist, während bei der Prozessdynamik Lücken existieren. Die Lücken bestehen in der Berücksichtigung der nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten und der Peripherie, die einen großen Flüssigkeitsholdup aufweisen. Innerhalb dieser Anlagenkomponenten findet aber keine Absorption statt, sodass diese bei der stationären Modellierung des Kreislaufprozesses vernachlässigt werden können. Dies lässt vermuten, dass die validierten stationären Modelle lediglich um die instationären Terme erweitert wurden, um das dynamische Prozessverhalten zu untersuchen.

Da die nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten und die Peripherie einen großen Flüssigkeitsholdup aufweisen, ist deren Berücksichtigung bei der dynamischen Modellierung notwendig. Im folgenden Kapitel wird die dynamische Modellierung aller Anlagenkomponenten des Kreislaufprozesses gegeben. In Kapitel 4 wird das Vorgehen zur Implementierung des dynamischen Modells in Softwaretools zur Simulation des Prozessverhaltens beschrieben und zwei Softwaretools verglichen. Anschließend erfolgt in Kapitel 5 eine Vorstudie, in der Messergebnisse aus Literaturdaten mit Simulationsergebnissen des dynamischen Modells für die einzelnen Anlagenkomponenten und für den Kreislaufprozess verglichen werden. Zusätzlich wurden eigene Experimente durchgeführt. Die daraus resultierenden Messergebnisse werden in Kapitel 6 vorgestellt und als Validierungsgrundlage für das dynamische Modell genutzt. Nach der Validierung wird in Kapitel 7 ein Beispiel für eine mögliche Anwendungen des dynamischen Modells gegeben.

# 3 Modellierung

Das Grundgerüst einer Absorptionsanlage, wie in Abbildung 1.2 dargestellt, besteht aus mehreren Komponenten, die alle für die dynamische Modellierung wichtig sind. Für diese Komponenten werden verschiedene Modellansätze verwendet, die in Tabelle 3.1 aufgeführt sind. Als WT werden hier der P-WT, DR-WT und RB-WT betrachtet. Die detaillierte Beschreibung aller Modellansätze wird in den nächsten Abschnitten gegeben.

Tabelle 3.1: Modellansätze für die Anlagenkomponenten mit zugehöriger Referenz.

Anlagenkomponente	Modellansatz	Referenz
<b>Kolonne</b>		
FSV-System	CSTR Modell	Schneider et al. (1999)
Packung/Füllkörper	Rate-based Modell	Schneider et al. (1999)
Kolonnensumpf	CSTR Modell	Schneider et al. (1999)
<b>Peripherie</b>		
P-WT / DR-WT	1D Wärmetransport	Michel und Kugi (2014)
RB-WT	Zellenkettenmodell	Correa und Marchetti (1987)
Kondensator	Filmkondensation	Numrich und Müller (2019)
Verdampfer	CSTR Modell	Huepen und Kenig (2010)
Rohrleitung	CSTR Kaskade Modell	Westerterp et al. (1984)

## 3.1 Rate-based Modell

Schneider et al. (1999) entwickelten ein dynamisches rate-based Modell für die chemische Absorption von Koksofengas. Dieser Ansatz wird hier für die Beschreibung der trennwirksamen Kolonneneinbauten (Packung/Füllkörper) verwendet. Zur Modellierung werden die Kolonneneinbauten in axiale Segmente, den sogenannten Stufen, unterteilt. Jede Stufe wird mit der Zwei-Film-Theorie nach Lewis und Whitman (1924) beschrieben. Der Stofftransportwiderstand ist in dünnen stagnierenden Filmen an der Phasengrenzfläche konzentriert und der Stofftransport erfolgt innerhalb dieses Films durch stationäre molekulare Diffusion. Die Diffusions- und Reaktionskinetik wird direkt in den Gleichungen für die Massen- und Wärmebilanz berücksichtigt. Darüber hinaus werden die spezifischen Eigenschaften von Elektrolytlösungen berücksichtigt. Im Folgenden werden die Modellgleichungen in einer allgemeinen Form dargestellt, um das Modell für beliebige Absorptionsysteme anwendbar zu machen.

### 3.1.1 Annahmen für das rate-based Modell

Jede Stufe, wie in Abbildung 3.1 rechts gezeigt, besteht aus einer ideal durchmischten Kernphase für die Gas- und Flüssigkeitsphase sowie zwei Filmen an der Phasengrenzfläche. Alle Regionen werden getrennt bilanziert und durch übergehende Stoff- und Wärmeströme, die für den Übergang von der gasförmigen in die flüssige Phase positiv definiert sind, miteinander verknüpft. Die grundlegenden Differentialgleichungen resultieren aus den dynamischen Massen- und Energiebilanzen.

Bei der Formulierung der Modellgleichungen werden folgende Annahmen zugrunde gelegt:

- zweiphasiges System
- eindimensionaler Stoff- und Energietransport normal zur Grenzfläche
- ideal durchmischte Kernphasen
- keine axiale Dispersion
- thermodynamisches Gleichgewicht an der Phasengrenzfläche
- Kontinuität des Stoff- und Wärmetransports an allen Bilanzraumgrenzen
- konstante Temperaturgradienten in den Filmregionen
- ideales Verhalten der Gasphase
- quasi-stationäres Verhalten in den Filmphasen
- mechanisches Gleichgewicht, d.h. gleicher konstanter Druck in allen Phasen

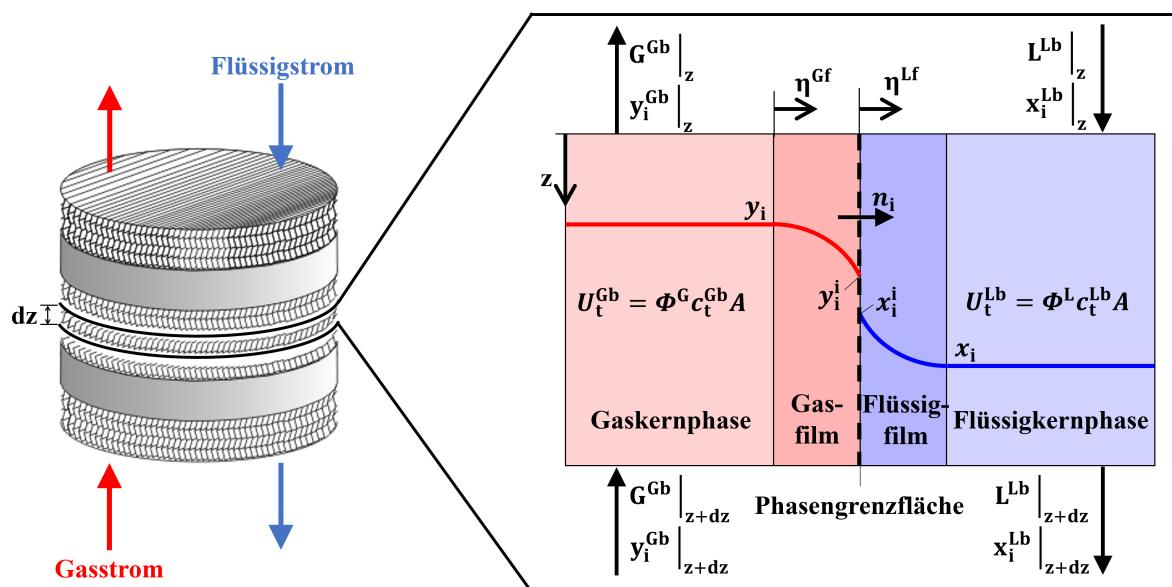


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer strukturierten Packung (links) und einer Stufe mit Zwei-Film-Theorie (rechts), basierend auf der Arbeit von Schneider et al. (1999).

### 3.1.2 Kernphasen

Für die Flüssigkernphase werden die Stoff- und Energiebilanzen wie folgt formuliert:

$$\frac{\partial}{\partial t} (U_t^{Lb} x_i^{Lb}) = \frac{\partial}{\partial z} (L^{Lb} x_i^{Lb}) + (n_i^{Lb} a^i + R_i^{Lb} \phi^L) A, \quad i = 1, \dots, NC^L \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (U_t^{Lb} \bar{H}^{Lb}) = \frac{\partial}{\partial z} (L^{Lb} \bar{H}^{Lb}) + q^{Lf} a^i A \quad (3.2)$$

$$\sum_{i=1}^{NC^L} x_i^{Lb} = 1 \quad (3.3)$$

Der volumetrische Holdup der Flüssigkeit  $\phi^L$  hängt von der Gas- und Flüssigkeitsbelastung ab und wird abhängig von der Packung mit empirischen Korrelationen bestimmt (Anhang A). Für die Gasphase sehen die Bilanzgleichungen ähnlich aus, aber der längenspezifische molare Holdup  $U_t^{Gb}$  wird aufgrund der viel geringeren Dichte gegenüber der Flüssigphase vernachlässigt:

$$0 = -\frac{\partial}{\partial z} (G^{Gb} y_i^{Gb}) - (n_i^{Gb} a^i - R_i^{Gb} \phi^G) A, \quad i = 1, \dots, NC^G \quad (3.4)$$

$$0 = -\frac{\partial}{\partial z} (G^{Gb} \bar{H}^{Gb}) - q^{Gf} a^i A \quad (3.5)$$

$$\sum_{i=1}^{NC^G} y_i^{Gb} = 1 \quad (3.6)$$

$$\phi^L + \phi^G = 1 \quad (3.7)$$

Neben dem volumetrischen Holdup der Flüssigkeit  $\phi^L$  wird der Druckabfall  $\Delta p$  und die effektive Phasengrenzfläche  $a^i$  mit empirischen Korrelationen bestimmt (Anhang A). Der Einfluss der chemischen Reaktion wird über die komponentenbezogene Reaktionsrate  $R_i$  berücksichtigt, die abhängig von der Reaktion auch negative Werte annehmen kann.

### 3.1.3 Filmpphasen

Die Transportphänomene innerhalb des dünnen Films werden aufgrund des sehr geringen Holdups üblicherweise als ein stationäres Problem betrachtet (Kooijman und Taylor, 1995). Mit der Annahme aus Kapitel 3.1.1 verläuft der Stofftransport eindimensional senkrecht zur Phasengrenzfläche ( $\eta$ -Koordinate). Die Differentialgleichungen für die Komponentenbilanz, die den gleichzeitigen Stofftransport und Reaktionen umfassen, lauten:

$$0 = -\frac{1}{\delta^L} \frac{\partial n_i^{Lf}}{\partial \eta^{Lf}} + R_i^{Lf}, \quad i = 1, \dots, NC^L \quad (3.8)$$

$$0 = -\frac{1}{\delta^G} \frac{\partial n_i^{Gf}}{\partial \eta^{Gf}} + R_i^{Gf}, \quad i = 1, \dots, NC^G \quad (3.9)$$

In verdünnten Elektrolytsystemen lassen sich die Komponentenflüsse  $n_i$  mit der Nernst-Planck-Gleichung beschreiben (Taylor und Krishna, 1993):

$$n_i^{Lf} = -\frac{c_t^{Lf} D_{i,eff}^L}{\delta^L} \left( \frac{\partial x_i^{Lf}}{\partial \eta^{Lf}} + x_i^{Lf} z_i \frac{F}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial \eta^{Lf}} \right) + x_i^{Lf} n_t^{Lf}, \quad i = 1, \dots, NC^L \quad (3.10)$$

Die Einbeziehung des elektrischen Potentials erfordert eine zusätzliche Bedingung der Elektroneutralität, die in der flüssigen Phase erfüllt sein muss:

$$\sum_{i=1}^{NC^L} x_i z_i = 0 \quad (3.11)$$

Im Bereich des Gasfilms werden die Komponentenflüsse  $n_i$  durch das erste Ficksche Gesetz mit effektiven Diffusionskoeffizienten beschrieben:

$$n_i^{Gf} = -\frac{c_t^{Gf} D_{i,eff}^G}{\delta^G} \frac{\partial y_i^{Gf}}{\partial \eta^{Gf}} + y_i^{Gf} n_t^{Gf}, \quad i = 1, \dots, NC^G \quad (3.12)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 3.10 in Gleichung 3.8 und von Gleichung 3.12 in Gleichung 3.9 ergeben sich partielle Differentialgleichungen 2. Ordnung. Die Randbedingungen für den Flüssigkeits- und Gasfilm zur Lösung der Differentialgleichungen sind:

$$x_i^{Lf} (\eta^{Lf} = 0) = x_i^i, \quad x_i^{Lf} (\eta^{Lf} = 1) = x_i^{Lb}, \quad i = 1, \dots, NC^L \quad (3.13)$$

$$y_i^{Gf} (\eta^{Gf} = 0) = y_i^{Gb}, \quad y_i^{Gf} (\eta^{Gf} = 1) = y_i^i, \quad i = 1, \dots, NC^G \quad (3.14)$$

Die Wärmeströme in den Filmregionen sind gegeben durch:

$$q^{Lf} = -\frac{\lambda^L}{\delta^L} \frac{\partial T^L}{\partial \eta^{Lf}} + \sum_{i=1}^{NC^L} n_i^{Lf} \bar{H}^{Lf} \quad (3.15)$$

$$q^{Gf} = -\frac{\lambda^G}{\delta^G} \frac{\partial T^G}{\partial \eta^{Gf}} + \sum_{i=1}^{NC^G} n_i^{Gf} \bar{H}^{Gf} \quad (3.16)$$

Die Filmdicken  $\delta^L$  und  $\delta^G$  werden über Stoffübergangskoeffizienten abgeschätzt (Taylor und Krishna, 1993), die mittels empirischer Korrelationen (Anhang A) bestimmt werden.

### 3.1.4 Phasengrenzfläche

An der Phasengrenzfläche wird thermodynamisches Gleichgewicht angenommen. Die Gleichungen werden verwendet, um die Zusammensetzung der Gas- und Flüssigphase zu koppeln:

$$y_i^i = K_i x_i^i, \quad i = 1, \dots, NC^G \quad (3.17)$$

Dabei stellt  $K_i$  den Verteilungskoeffizienten der Komponente  $i$  dar. Außerdem muss die Kontinuität des Komponentenflusses an der Phasengrenzfläche erfüllt sein. Die ionischen Komponenten (Elektrolyte) können nur in der flüssigen Phase vorliegen, weswegen der übergehende Stofffluss für diese Komponenten zu Null zu setzen sind:

$$n_i^{Gf} (\eta^{Gf} = 1) = n_i^{Lf} (\eta^{Lf} = 0), \quad i = 1, \dots, NC^G \quad (3.18)$$

$$n_i^i = 0, \quad i = 1, \dots, NC^{\text{Elek}} \quad (3.19)$$

## 3.2 1D Wärmetransport

Der Wärmetransport verläuft gemäß dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik stets vom Fluid mit der höheren Temperatur zum Fluid der niedrigeren Temperatur. Bei der Art der Wärmeübertragung wird zwischen der direkten und indirekten Kontaktart unterschieden. Unter der direkten Wärmeübertragung wird der Transport der Wärme des heißen Fluids direkt an das kältere Fluid ohne Trennwand verstanden, z.B. in einem Kühlurm. Bei der indirekten Wärmeübertragung sind das heiße und kalte Fluid durch eine wärmeleitfähige Wand voneinander getrennt. Die Fluide strömen in separaten Räumen. Der Vorteil der indirekten Wärmeübertragung ist, dass sich jedes Fluid in einem abgeschlossenen Raum befindet und so kein Stofftransport zwischen den Fluiden erfolgen kann. In der Prozessindustrie wird daher häufig die indirekte Wärmeübertragung eingesetzt. Aufgrund der Vielzahl möglicher Anwendungen wurden unterschiedliche Bauarten für WT entwickelt. Für die meisten Anwendungen kommt der P-WT, der RB-WT oder der einfache DR-WT zum Einsatz. Eine Übersicht ist in Abbildung 1.5 gegeben.

### 3.2.1 Platten-Wärmeübertrager

Kompakte P-WT, z.B. geschraubte P-WT wie in Abbildung 3.2a dargestellt, werden überwiegend in den Bereichen Wärmerückgewinnung oder industrielle Prozesskühlung und -erwärmung eingesetzt. Ihre Vorteile sind hohe Wärmeübertragungsraten, eine geringe Gesamtgröße, eine hohe Beständigkeit gegen Verschmutzung, hohe Arbeitsdrücke sowie eine einfache Konstruktion und damit niedrige Kosten in der Produktion (G.U.N.T. Gerätebau GmbH, 2023). In allen P-WTn erfolgt der Wärmetransport zwischen zwei durch Platten getrennten Flüssigkeitskreisläufen (heiß und kalt). Michel und Kugi (2014) entwickelten ein dynamisches Modell eines P-WTs mit der Annahme eines eindimensionalen Wärmetransports senkrecht zu den Platten.

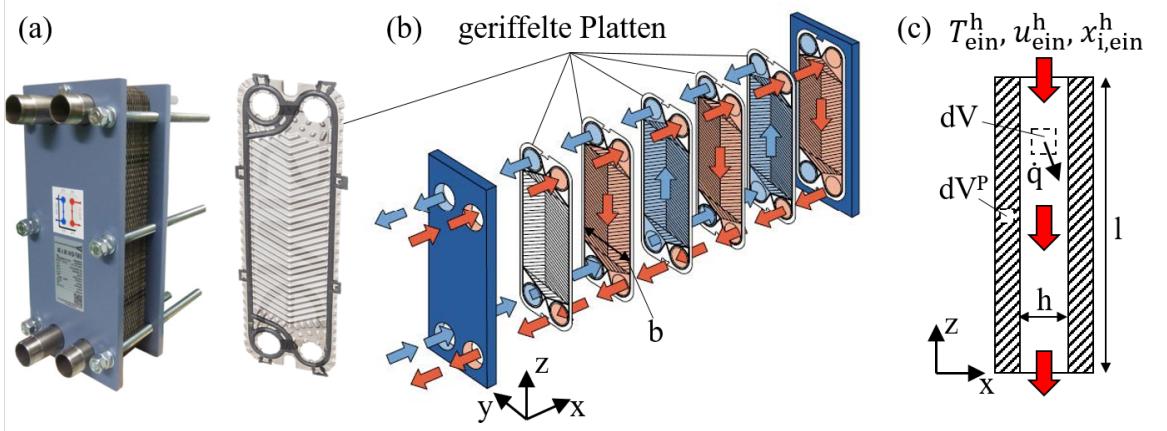


Abbildung 3.2: Geschraubter P-WT (a) mit schematischer Darstellung der Strömungswege (b) und eines einzelnen Strömungskanals (c) (G.U.N.T. Gerätebau GmbH, 2023).

### 3.2.1.1 Modellannahmen für Platten-Wärmeübertrager

Jeder P-WT besteht aus einem Paket verbundener Platten beliebiger Anzahl. Auf beiden Plattenseiten ist ein Profil mit einem Chevron- oder Fischgräten-Wellenmuster eingeprägt (Stephan et al., 2019). Die Platten sind miteinander zu einem Paket verschraubt, zusammen gelötet oder auf andere Weise verbunden und nach außen abgedichtet. So bilden sich Zwischenräume zweier benachbarter Platten, in denen das heiße und kalte Fluid alternierend den P-WT durchströmen können. Im Modell werden die Strömungskanäle und Platten getrennt bilanziert und durch übergehende Wärmeströme miteinander verknüpft. Die grundlegenden Differentialgleichungen resultieren aus den dynamischen Massen- und Energiebilanzen.

Bei der Formulierung der Modellgleichungen werden folgende Annahmen zugrunde gelegt:

- vernachlässigbare Reibungseffekte
- inkompressible Fluide; kein Phasenwechsel des Fluids
- ideale Durchmischung der Fluide im Strömungsquerschnitt
- der P-WT ist ideal isoliert; kein Wärmeaustausch mit der Umgebung
- aufgrund hoher Strömungsgeschwindigkeiten ist die Wärmeleitung in Strömungsrichtung gegenüber des konvektivem Wärmeübergangs vernachlässigbar
- Wärmeleitung in den Platten nur senkrecht zur Strömungsrichtung
- vernachlässigbarer Einfluss der Temperaturabhängigkeit der Stoffgrößen
- vernachlässigbarer Einfluss der Verteiler und Sammler im P-WT
- es tritt keine Fehlverteilung auf; vollständig benetzte Plattenoberfläche

### 3.2.1.2 Strömungskanäle

Für die heiße (h) und die kalte (k) Flüssigkeit mit einem Volumenelement  $dV$ , wie in Abbildung 3.2c dargestellt, werden die Stoff- und Energiebilanzgleichungen formuliert. Mit der Annahme aus Kapitel 3.2.1.1 eines eindimensionalen Wärmetransport senkrecht zur angrenzenden Platte ( $x$ -Koordinate) haben die Differentialgleichungen folgende Form:

$$A_K c_t^j \frac{\partial x_i^j}{\partial t} = \pm \frac{\partial}{\partial z} (L^j x_i^j) + R_i^j A_K, \quad i = 1, \dots, NC^L, \quad j = h, k \quad (3.20)$$

$$\rho^j c_p^j \left( \frac{\partial T^j}{\partial t} + u^j \frac{\partial T^j}{\partial z} \right) = \pm \frac{\partial q^j}{\partial x} + \frac{\Delta H_R^j}{\Delta V} L_R^j, \quad j = h, k \quad (3.21)$$

$$\sum_{i=1}^{NC^L} x_i^j = 1, \quad j = h, k \quad (3.22)$$

Hierbei sind  $\Delta H_R$  die Reaktionsenthalpie und  $L_R$  der Molenstrom der Reaktanten. Die Enthalpie kann abhängig von der Reaktion auch negative Werte annehmen, weswegen in Gleichung 3.21 nur der positive Summand aufgeführt ist. Die Randbedingungen zur Lösung der Differentialgleichungen für die Stoffmengenanteile und Temperaturen der heißen und kalten Flüssigkeit sind:

$$x_i^j(z = l, t) = x_{i,in}^j, \quad T^j(z = l, t) = T_{in}^j, \quad \text{wenn } u^j < 0 \quad (3.23)$$

$$x_i^j(z = 0, t) = x_{i,in}^j, \quad T^j(z = 0, t) = T_{in}^j, \quad \text{wenn } u^j > 0 \quad (3.24)$$

Die Flüssigkeit im Strömungskanal weist eine gewisse Geschwindigkeit  $u^j$  auf. Der Wärmetransport im P-WT erfolgt durch konvektiven Wärmeübergang zwischen Flüssigkeit und Platte sowie durch Wärmeleitung innerhalb der Platte. Eine gängige Art den konvektiven Wärmeübergang zu beschreiben, ist die Einführung eines Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha^j$  und die Verwendung des Newtonschen Abkühlungsgesetzes in der Form:

$$\dot{q}^h = \alpha^h (T^h - T^{w/h}) \quad \text{bzw.} \quad \dot{q}^k = \alpha^k (T^{w/k} - T^k) \quad (3.25)$$

Die Temperatur  $T^{w/j}$  stellt dabei die Temperatur genau auf der Phasengrenzfläche zwischen Flüssigkeit und Platte dar.

### 3.2.1.3 Geriffelte Platte

Für die Platte mit einem Volumenelement  $dV^P$ , wie in Abbildung 3.2c dargestellt, wird analog zur Flüssigkeit die Energiebilanz formuliert. Da durch die Platte kein Stofftransport möglich ist, werden hier keine Stoffbilanzgleichungen aufgestellt. Aus der Energiebilanz

ergibt sich die Differentialgleichung für die Platte zu:

$$\rho^P c_p^P \frac{\partial T^P}{\partial t} = - \frac{\partial q^P}{\partial x} \quad (3.26)$$

Die Wärme durch die Platte wird durch Wärmeleitung transportiert. Die Wärmestromdichte  $\dot{q}^P$  ergibt sich mit dem Fourier'schen Gesetz zu:

$$\dot{q}^P = -\lambda \frac{\partial T^P}{\partial x} \quad (3.27)$$

Eingesetzt in Gleichung 3.26 ergibt sich eine Differentialgleichung 2. Ordnung. Die Randbedingungen für eine Platte der Dicke  $h^P$  sind:

$$T^P(x = 0, t) = T^{w/h}, \quad T^P(x = h^P, t) = T^{w/k} \quad (3.28)$$

### 3.2.1.4 Thermische Kopplung benachbarter Strömungskanäle

In allen P-WT sind Strömungskanäle der heißen und der kalten Flüssigkeit, getrennt durch eine Platte, direkte Nachbarn. Häufig strömen sie im Gegenstrom, wie es in Abbildung 3.2 dargestellt ist, es sind aber auch Gleich- oder Kreuzstrom möglich. In Abbildung 3.3 sind drei Beispiele für einen P-WT mit einer Plattenanzahl von  $N^P = 9$  in unterschiedlicher Strömungsführung gegeben.

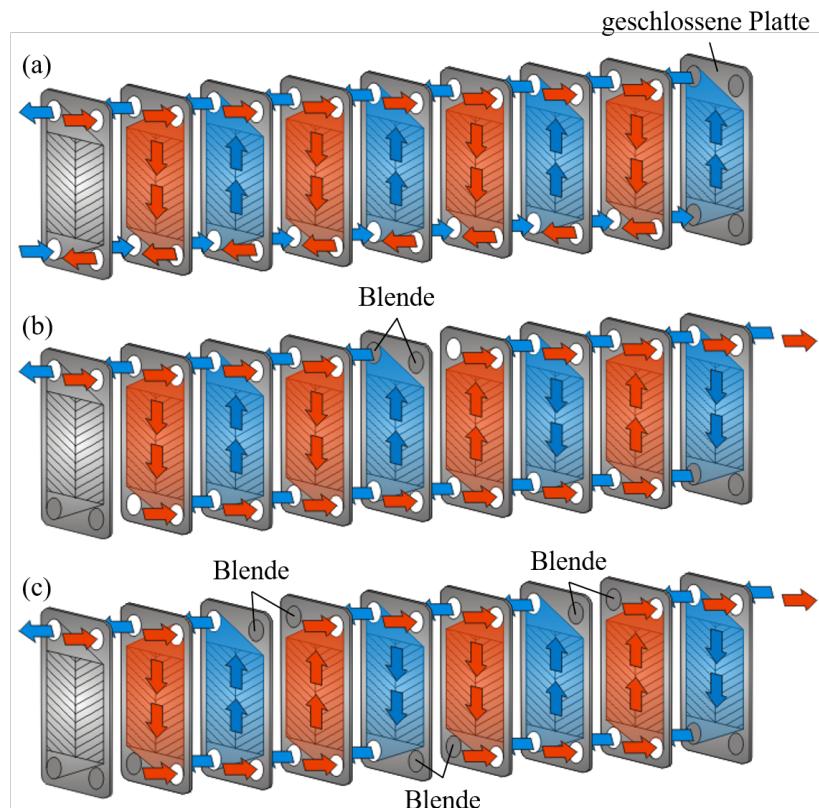


Abbildung 3.3: Drei Beispiele eines P-WTs mit unterschiedlicher Strömungsführung.

Um die Unterschiede in der Strömungsführung aufzuzeigen, schlägt Martin (2013) folgende Nomenklatur vor:

- Jeder P-WT besteht aus Platten mit zwei Seiten: (Seite A / Seite B), wobei die heiße Flüssigkeit auf Seite A und die kalte Flüssigkeit auf Seite B strömt.
- Die Strömungsführung wird über die Anzahl an Passagen  $N^{pg}$ , d.h. über die Anzahl an Durchgängen der Flüssigkeiten durch die Strömungskanäle, und der dabei parallel zur Strömungsrichtung verlaufende Kanälen  $N^{ch}$  auf beiden Seiten gebildet. Neue Passagen werden durch den Einbau von Blenden im Verteiler des P-WT ermöglicht.
- Die Nomenklatur eines P-WTs ergibt sich damit zu:  $(N^{pg,A} \times N^{ch,A} / N^{pg,B} \times N^{ch,B})$

Mit dieser Nomenklatur ist in Abbildung 3.3a ein  $(1 \times 4 / 1 \times 4)$ -P-WT, der einem idealen Gegenstrom P-WT entspricht, in Abbildung 3.3b ein  $(2 \times 2 / 2 \times 2)$  P-WT und in Abbildung 3.3c ein  $(4 \times 1 / 4 \times 1)$  P-WT dargestellt. Es ist zu erkennen, dass in Abbildung 3.3b und c nicht alle Strömungskanäle im Gegenstrom verlaufen. Einige benachbarte Kanäle verlaufen aufgrund der eingebauten Blenden im Gleichstrom, wodurch die Effizienz dieser P-WT verringert wird. Vorteile dieser P-WT gegenüber dem idealen Gegenstrom P-WT sind aber der einfache Anlagen-Einbau (Flüssigkeiten treten auf identischer Höhe ein und aus) und der geringere Temperaturgradient für den Einsatz von temperaturempfindlichen Flüssigkeiten. Für die Modellierung wird zunächst der ideale Gegenstrom P-WT aus Abbildung 3.3a betrachtet. Anschließend wird die Modellierung auf beliebige Strömungsführungen erweitert.

Der ideale Gegenstrom P-WT weist sowohl für den heißen als auch für den kalten Flüssigkeitskreislauf nur eine Passage auf. Innerhalb einer Passage wechselt die Strömungsführung nicht. Mit der Annahme, dass keine Fehlverteilung der Flüssigkeiten auftritt, herrschen identische Bedingungen in allen Kanälen des jeweiligen Kreislaufs. Das Temperaturfeld jedes Strömungskanals kann daher mit Gleichung 3.21 und das Temperaturfeld jeder Platte mit Gleichung 3.26 modelliert werden. Die thermische Kopplung erfolgt mit Gleichung 3.25, die eingesetzt in Gleichung 3.21 folgende Form hat:

$$\frac{P^j}{2} A_K \rho^j c_p^j \left( \frac{\partial T^j}{\partial t} + u^j \frac{\partial T^j}{\partial z} \right) = (P^j - 1) b \alpha^j (T^{w/j} - T^j) + \frac{\Delta H_R^j}{\Delta z} L_R^j, \quad j = h, k \quad (3.29)$$

$$P^j = \frac{N^P - 1}{N^{pg,j}}, \quad j = h, k \quad (3.30)$$

Dabei sind  $N^P$  die Plattenanzahl des P-WTs und  $N^{pg,j}$  die Anzahl an Passagen. Für den idealen Gegenstrom P-WT ist  $N^{pg,j} = 1$ , wodurch sich Gleichung 3.30 zu  $P^j = N^P - 1$  vereinfacht. Im Beispiel eines P-WT mit 9 Platten ergibt sich also ein Faktor von  $P^j/2 = 4$  für die linke Seite von Gleichung 3.29, also der Anzahl an Kanälen für die heiße und kalte Flüssigkeit (vgl. Abbildung 3.3), und ein Faktor von  $P^j - 1 = 7$  für die rechte Seite

von Gleichung 3.29, also der Anzahl an übergehenden Wärmeströmen von der heißen zur kalten Flüssigkeit (vgl. Abbildung 3.3). Die Temperaturen an der Phasengrenzfläche zwischen Flüssigkeit und Platte werden bestimmt mit:

$$T^{w/j} = T^j - \frac{k^j}{\alpha^j} (T^j - T^P), \quad j = h, k \quad (3.31)$$

wobei die entsprechenden Wärmedurchgangskoeffizienten  $k^j$  der heißen und kalten Seite durch die folgende Beziehung gegeben sind:

$$\frac{1}{k^j} = \frac{1}{\alpha^j} + \frac{h^P}{2\lambda}, \quad j = h, k \quad (3.32)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha^j$  hängt von der Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeit  $\lambda^j$ , der Nusselt-Zahl  $Nu^j$ , die wiederum von der Profilierung der Strömungskanäle auf den Platten abhängig ist, und dem hydraulischen Durchmesser  $d_h$  wie folgt ab:

$$\alpha^j = \frac{\lambda^j}{\frac{P^j}{2} d_h} Nu^j, \quad j = h, k \quad (3.33)$$

Im Falle von geriffelten Platten mit einer Winkel-Wellen-Prägung wird die Korrelation von Martin (2013) empfohlen (Anhang A). Weitere empirische Korrelationen zu anders profilierten Platten sind in der Literatur nicht vorhanden. Für diese wird die Nusselt-Zahl in Gleichung 3.33 mit folgenden, empirischen Ansatz ermittelt:

$$Nu = C_{Nu} \cdot Pr^{n_{Pr}} \cdot Re^{m_{Re}} \quad (3.34)$$

Dabei werden die Korrelationsparameter  $C_{Nu}$ ,  $n_{Pr}$  und  $m_{Re}$  experimentell für den zu untersuchenden P-WT bestimmt.

Für P-WT mit mehr als einer Passage ( $N^{pg,j} > 1$ ) lässt sich der WT in  $N^{pg,j}$  Segmente unterteilen; immer an den Platten, in denen Blenden eingebaut sind. Jedes Segment entspricht für sich einem idealen Gegenstrom P-WT (vgl. Abbildung 3.3). Die Temperaturfelder beider Flüssigkeitskreisläufe werden mit Gleichung 3.29 gelöst. Die ermittelten Austrittsparameter jedes Segments werden als Eintrittswerte des benachbarten Segments in Störungsrichtung der jeweiligen Flüssigkeit übergeben. Die Temperaturfelder der Platten werden mit Gleichung 3.26 für jedes Segment gelöst. Ebenso für die Platten mit Blenden, die die Segmente voneinander trennen. Mit Gleichung 3.26 wird der übergehende Wärmestrom ermittelt und die Segmente so thermisch gekoppelt. Dabei sind auch negative Wärmeströme möglich, wenn die Flüssigkeit des kalten Kreislaufs in einem Segment bereits eine höhere Temperatur aufweist, als die Flüssigkeit des heißen Kreislaufs des benachbarten Segments.

### 3.2.2 Doppelrohr-Wärmeübertrager

Der DR-WT zeichnet sich durch eine einfache und damit verbundene kostengünstige Bauweise aus. Der Aufbau besteht aus einem Außen- und einem Innenrohr, in denen die Fluide im Gleich- oder Gegenstrom fließen, wie in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Rohrwand des Innenrohrs dient als Wärmeübertragungsfläche. Zur Vergrößerung der Übertragungsfläche ist eine Riffelung der Innenrohr-Oberfläche möglich. Das Außenrohr ist isoliert, um Wärmeverluste zu minimieren.

#### 3.2.2.1 Modellannahmen für Doppelrohr-Wärmeübertrager

Die schematische Darstellung in Abbildung 3.4c ähnelt einem P-WT mit zwei Platten; hier nimmt aber die Wärmeübertragungsfläche mit zunehmenden Radius zu.

Für die Modellierung werden folgende Annahmen getroffen:

- ideal glatte Rohre; vernachlässigbare Reibungseffekte
- ideale Durchmischung der Fluide im Strömungsquerschnitt
- der DR-WT ist ideal isoliert, kein Wärmeaustausch mit der Umgebung
- vernachlässigbare Wärmeleitung in Strömungsrichtung gegenüber dem konvektiven Wärmeübergangs aufgrund hoher Strömungsgeschwindigkeiten in den Fluidphasen
- Wärmeleitung im inneren Rohr nur senkrecht zur Strömungsrichtung
- der Einfluss der Rohre als Wärmespeicher wird vernachlässigt
- vernachlässigbarer Einfluss der Temperaturabhängigkeit der Stoffgrößen

#### 3.2.2.2 Fluide im Strömungsquerschnitt

Für das heiße (h) und das kalte (k) Fluid mit einem Volumenelement  $dV$ , wie in Abbildung 3.4c dargestellt, werden die Stoff- und Energiebilanzen formuliert. Die Aufstellung der Bi-

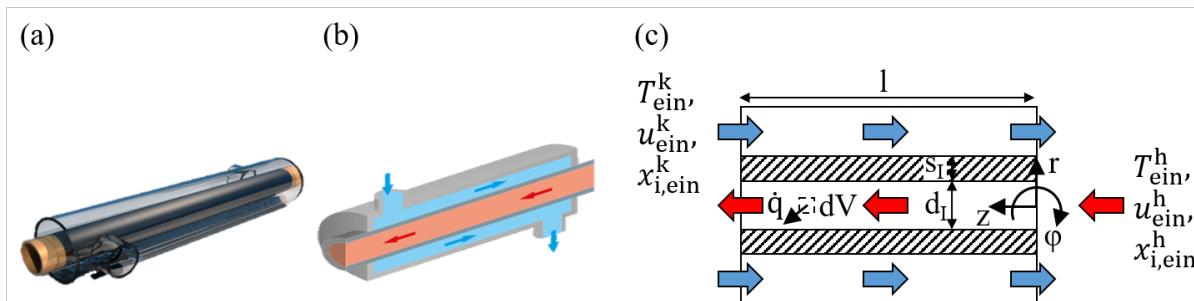


Abbildung 3.4: DR-WT (a) mit schematischer Darstellung der Strömungsrichtungen (b) und der Strömungskanäle (c).

lanzgleichungen erfolgt zunächst für Flüssigkeiten als Fluide. Eine Beschreibung von Gasen bzw. Fluide mit Phasenwechsel wird in Abschnitt 3.2.4 gegeben. Der Wärmetransport wird eindimensional senkrecht zum inneren Rohr ( $r$ -Koordinate) angenommen und die Differentialgleichungen zur Beschreibung der Flüssigkeiten haben die folgende Form:

$$A^j c_t^j \frac{\partial x_i^j}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} (L^j x_i^j) + R_i^j A^j, \quad i = 1, \dots, NC^L, \quad j = h, k \quad (3.35)$$

$$A^j \rho^j c_p^j \left( \frac{\partial T^j}{\partial t} + u^j \frac{\partial T^j}{\partial z} \right) = - \frac{\partial \dot{Q}_{\text{Trans}}}{\partial z} + \frac{\Delta H_R^j}{\Delta z} L_R^j, \quad j = h, k \quad (3.36)$$

$$\sum_{i=1}^{NC^L} x_i^j = 1, \quad j = h, k \quad (3.37)$$

Dabei stellen  $A^j$  die Strömungsquerschnitte des Innen- und Außenrohrs (Kreisring) dar. Für den in Abbildung 3.4c betrachteten Fall, dass die heiße Flüssigkeit durch das innere Rohr strömt, folgt für die Strömungsquerschnitte  $A^j$  und die Wärmeübertragungsfläche:

$$A^h = \frac{\pi}{4} d_I^2, \quad A^k = \frac{\pi}{4} [d_A^2 - (d_I + 2s_I)^2], \quad A_{\text{Trans}} = \pi d_I L \quad (3.38)$$

Die Randbedingungen der Differentialgleichungen für die Stoffmengenanteile und Temperaturen der heißen und der kalten Flüssigkeit sind:

$$x_i^j(z = l, t) = x_{i,\text{in}}^j, \quad T^j(z = l, t) = T_{\text{in}}^j, \quad j = h, k \quad \text{wenn } u^j < 0 \quad (3.39)$$

$$x_i^j(z = 0, t) = x_{i,\text{in}}^j, \quad T^j(z = 0, t) = T_{\text{in}}^j, \quad j = h, k \quad \text{wenn } u^j > 0 \quad (3.40)$$

### 3.2.2.3 Glattes Rohr

In den Modellannahmen (Abschnitt 3.2.2.1) wird das Rohr als Wärmespeicher vernachlässigt. Daher wird hier auf eine Bilanzierung zur Bestimmung der Rohrttemperatur verzichtet. Es ist allerdings notwendig, die Temperaturen  $T^{w/j}$  zwischen Rohr und Flüssigkeit über den übergehenden Wärmestrom zu koppeln. Der übergehende Wärmestrom lässt sich mit dem Wärmedurchgangskoeffizienten  $k$ , wobei dieser auf die Rohrinnenseite  $k_I$  bezogen wird, wie folgt bestimmen:

$$\dot{Q}_{\text{Trans}} = k_I A_{\text{Trans}} (T^h - T^k) \quad (3.41)$$

Der Wärmedurchgangskoeffizient  $k_I$  beschreibt den gesamten thermischen Widerstand des Wärmetransports vom Kernströmungsbereich der heißen Flüssigkeit in den Kernströmungsbereich der kalten Flüssigkeit und ist gegeben durch:

$$\frac{1}{k_I A^h} = \frac{1}{\alpha^h A^h} + \frac{s_I}{\lambda_I \frac{A^k - A^h}{\ln \frac{A^k}{A^h}}} + \frac{1}{\alpha^k A^k} \quad (3.42)$$

Hier ist  $\lambda_I$  die Wärmeleitfähigkeit des inneren Rohres. Die Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha^j$  werden für die Flüssigkeit im Innenrohr mit den Korrelationen von Gnielinski (2019a) und für die Flüssigkeit im Außenrohr von Gnielinski (2019b) bestimmt (vgl. Anhang A).

### 3.2.3 Rohrbündelwärmeübertrager

Die Rohre des RB-WTs sind in einem Bündel angeordnet. Das Rohrbündel ist von einem zylindrischen Mantel umgeben, durch den das zweite Fluid fließt. Das Mantelrohr wird als ein Stück Rohr mit Flanschenden und den erforderlichen Abzweigungen für unterschiedliche Strömungsführungen gebaut. Umlenkbleche können eingesetzt werden, um die Strömung des mantelseitigen Fluids mäanderförmig zu gestalten und Turbulenzen zu erzeugen. Bei Fluiden mit Phasenwechsel wird in der Regel das mantelseitige Fluid kondensiert/verdampft (Theodore, 2011).

Für die RB-WT gibt es eine Reihe von Konstruktionsmöglichkeiten, um verschiedene Strömungsführungen zu ermöglichen. In Abbildung 3.5 sind drei Beispiele dargestellt. Um die Unterschiede in der Strömungsführung kennzeichnen zu können, wird ähnlich wie beim P-WT eine Nomenklatur verwendet, bei der die Anzahl der Passagen der beiden Fluide durch den RB-WT beschrieben werden (Theodore, 2011). Abbildung 3.5a zeigt einen einfachen 1-1 Gegenstrom RB-WT. Sowohl das heiße als auch das kalte Fluid passieren den RB-WT ein Mal. Es können auch mehrere Passagen realisiert werden, um die Verweilzeit der Fluide und damit die Effizienz der Wärmeübertragung zu erhöhen. In Abbildung 3.5b ist ein Beispiel mit einem Mantel- und zwei Rohrdurchgängen dargestellt, ein sogenannter 1-2 Gegenstrom RB-WT. Das Rohrbündel tritt auf halben Querschnitt ein, wird am Ende des RB-WTs umgelenkt, und strömt auf der zweiten Hälfte zurück. Auch das mantelseitige Fluid kann mehrere Passagen einnehmen, wie es in Abbildung 3.5c für einen 2-2 Gegenstrom RB-WT abgebildet ist.

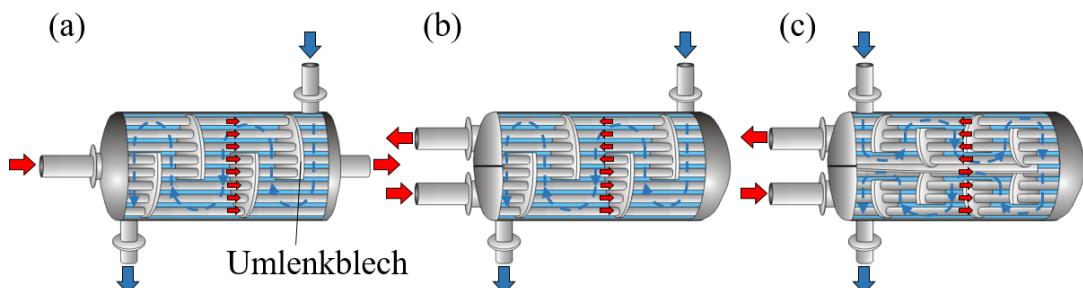


Abbildung 3.5: Beispiele für RB-WT mit unterschiedlichen Strömungsführungen des Fluids im Rohr (rote Pfeile) und im Mantel (blaue Pfeile).

### 3.2.3.1 Modellannahmen für Rohrbündel-Wärmeübertrager

Gaddis und Schlünder (1979) haben gezeigt, dass eine wirksame Methode zur Modellierung eines RB-WT mit mehreren Passagen darin besteht, ihn in Segmente bzw. Zellen aufzuteilen. Die Anzahl dieser Zellen wird durch die Anzahl der Umlenkungen im Mantel und die Anzahl der Rohrpassagen bestimmt. Die Zellen werden entsprechend der tatsächlichen Struktur des RB-WTs und der Anordnung der Ein- und Auslässe der beiden Fluide verbunden. Jede Zelle des Modells ist ein kleiner, eigener WT, der auf der Grundlage der angegebenen Zellenaufteilung und den folgenden Annahmen definiert ist:

- Jede Zelle besteht aus zwei Teilen. Beide Teile werden als Rührbehälter betrachtet, die durch eine gemeinsame wärmeleitfähigen Oberfläche A getrennt sind.
- Die Fluide sind in den Behältern perfekt durchmischt, so dass ihnen eine homogene Temperaturverteilung zugeordnet werden kann.
- Der gesamte Energieaustausch zwischen den Fluiden findet über die gemeinsame Fläche A statt. Jede andere Fläche, die die Zelle begrenzt, hat adiabatische Eigenschaften oder ist eine Einlass-/Auslassfläche für die Fluide.
- Das Zellenkettenmodell setzt voraus, dass der Wärmetransport nur senkrecht zur Wand erfolgt (falls es sich um keine adiabate Wand handelt) und die Rückvermischung zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zellen vernachlässigbar ist.
- Das Rohrbündel und die Umlenklebleche werden als Wärmespeicher vernachlässigt.

Abbildung 3.6 zeigt ein typisches Zellenkettenmodell, bei dem die Fluidströme im Gegenstrom angeordnet sind. Solange der Temperaturgradient, der Wärmeübergangskoeffizient und die Austauschfläche konstant bleiben, ist die Leistung der Zelle und damit der Wärmeübertrag gleich, auch wenn die Ströme im Gleich- oder Kreuzstrom angeordnet sind. Die unterschiedlichen Strömungsmuster werden berücksichtigt, wenn die Zellen miteinander verbunden werden, um den gesamten RB-WT darzustellen. Dieser Rahmen führt zu einem Modell, das wie ein Zellennetzwerk aussieht.

### 3.2.3.2 Zellenkettenmodell

Für jede Zelle des RB-WTs, wie in Abbildung 3.6 gezeigt, werden die Stoff- und Energiebilanzgleichungen aufgestellt. Die Austrittsparameter einer Zelle, die mit den Bilanzen bestimmt werden, werden als Eintrittswerte für die benachbarte Zelle in Strömungsrichtung des jeweiligen Fluids übergeben. Für das rohr- und mantelseitige Fluid mit definiertem Volumen  $V_{\text{Zelle}}^j$  und definierte Austauschfläche  $A_{\text{Trans}}$  haben die Stoff- und Energiebilanzen einer Zelle folgende Form:

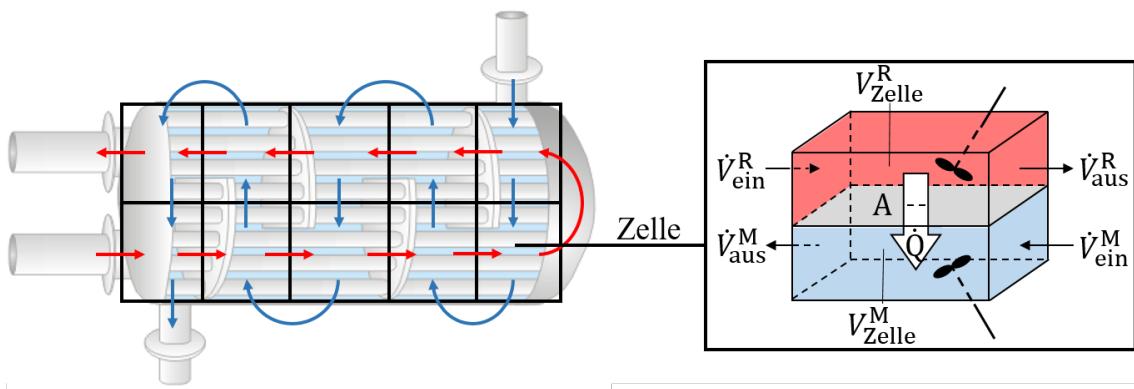


Abbildung 3.6: Zellenkettenmodell für einen 1-2 Gegenstrom RB-WT mit schematischer Darstellung einer Zelle, basierend auf der Arbeit von Gaddis und Schlünder (1979).

$$V_{\text{Zelle}}^j c_t \frac{dx_i^j}{dt} = L_{\text{ein}}^j x_{i,\text{ein}}^j - L_{\text{aus}}^j x_{i,\text{aus}}^j + R_i^j V_{\text{Zelle}}^j, \quad i = 1, \dots, NC^L, \quad j = R, M \quad (3.43)$$

$$V_{\text{Zelle}}^j \rho c_P^j \frac{dT_{\text{aus}}^j}{dt} = \dot{m}_{\text{ein}}^j c_P^j (T_{\text{ein}}^j - T_{\text{aus}}^j) + A_{\text{Trans}} \alpha^j (T^{w/j} - T_{\text{aus}}^j) + \Delta H^j L_R^j, \quad j = R, M \quad (3.44)$$

$$\sum_{i=1}^{NC^L} x_i^j = 1, \quad j = R, M \quad (3.45)$$

Die Gleichungen 3.43 – 3.45 werden für jede Zelle gelöst. Die geometrischen Größen einer Zelle ergeben sich aus der Berechnung dieser für den gesamten RB-WT geteilt durch die Anzahl an Umlenkblechen  $N^U$  sowie der Anzahl an Passagen für das rohrseitige Fluid  $N^{\text{pg},R}$  und das mantelseitige Fluid  $N^{\text{pg},M}$ :

$$V_{\text{Zelle}}^R = \frac{N^R \frac{\pi}{4} d_I^2 l_{\text{RB-WT}}}{(N^U + 1) N^{\text{pg},M}}, \quad V_{\text{Zelle}}^{\text{ges}} = \frac{\frac{\pi}{4} d_{\text{RB-WT}}^2 l_{\text{RB-WT}}}{(N^U + 1) N^{\text{pg},R} N^{\text{pg},M}}, \quad V_{\text{Zelle}}^M = V_{\text{Zelle}}^{\text{ges}} - V_{\text{Zelle}}^R \quad (3.46)$$

$$A_{\text{Trans}} = \frac{N^R \pi d_I l_{\text{RB-WT}}}{(N^U + 1) N^{\text{pg},M}} \quad (3.47)$$

Dabei stellt  $d_I$  den Innendurchmesser eines einzelnen Rohres,  $d_{\text{RB-WT}}$  den Durchmesser und  $l_{\text{RB-WT}}$  die Länge des WT dar. Es ist zu beachten, dass die Rohranzahl  $N^R$  im Bündel die Menge an Rohren ist, durch die das rohrseitige Fluid in den RB-WT eintritt. Für einen 1-2 Gegenstrom RB-WT ist demnach die Rohranzahl nur halb so groß wie es für einen 1-1 Gegenstrom RB-WT bei gleichen Querschnitt der Fall wäre. Der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha^R$  wird mit den Korrelationen von Gnielinski (2019a) und der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha^M$  mit den Korrelationen von Gaddis und Gnielinski (2019) bestimmt (Anhang A).

### 3.2.4 Filmkondensation

Der DR-WT und der RB-WT lassen sich auch als Kondensator einsetzen. Für einen P-WT sind keine Korrelationen zum Wärmetransport mit Phasenwechsel in der Literatur vorhanden. Daher wird im Folgenden nur die Filmkondensation bei senkrechten Rohren betrachtet. Als Kühlmedium wird in den meisten Fällen Kühlwasser verwendet, das keinen Phasenwechsel durchläuft. Je nach dem, ob der Gasstrom im oder außen am Rohr kondensiert, müssen die Stoff- und Energiebilanzgleichungen des Fluids in Abschnitt 3.2.2 bzw. 3.2.3 neu formuliert werden. Die Bilanzgleichungen für das Kühlwasser und die Bestimmung der Wärmeleitung innerhalb des Rohres können direkt verwendet werden. Der Gasstrom wird partiell am kühleren Rohr kondensiert, sodass eine Flüssig-Gas Phasengrenzfläche entsteht. Das Kondensat bildet einen dünnen Film am senkrechten Rohr und so im weiteren Verlauf des Kondensators eine weitere thermische Schicht aus, durch die die Wärme transportiert wird.

#### 3.2.4.1 Modellannahmen für die Filmkondensation

Ein Modellansatz zur Beschreibung der Dynamik von Kondensatoren ist in der Arbeit von Botsch (1997) zu finden. Der Ansatz wird in dieser Arbeit adaptiert, wobei weitere Annahmen zur Vereinfachung der Modellierung getroffen werden. Der Grund dafür ist, dass der Einfluss des Kondensators auf die Prozessdynamik gering ist. Der Gasholdup wird aufgrund seiner geringen Dichte gegenüber der Flüssigphase vernachlässigt und der Holdup des Kondensats ist klein, da die typischen Filmdicken bei industriellen Anwendungen im Millimeterbereich liegen (Botsch, 1997).

Für die Modellierung der Filmkondensation im/am Rohr werden folgende Annahmen getroffen:

- Die Gasphase und das Kondensat befinden sich immer im thermodynamischen Gleichgewicht.
- Beide Phasen weisen an der Flüssig-Gas Phasengrenzfläche dieselbe Geschwindigkeit auf. Der thermische Widerstand an der Flüssig-Gas Phasengrenzfläche wird vernachlässigt.
- Es liegen laminare Strömungsverhältnisse vor und es treten keine Turbulenzen in den Phasen auf.
- Thermische und hydrodynamische Anlaufvorgänge haben über die Länge des Strömungswegs keinen Einfluss.
- Änderungen der potentiellen und kinetischen Energie, Mischungseffekte und Wärmeverluste an die Umgebung sind vernachlässigbar.

- Bei Absorptionsprozessen wird in den meisten Fällen reines Wasser aus dem im Desorber verdampften Gasstrom kondensiert, weswegen der Einfluss der chemischen Reaktionen hier vernachlässigt wird; es gibt keine inneren Quellen und Senken bei der Modellierung für Wärme und Stoff.
- Das Kondensat benetzt die Rohrwand vollständig und bildet einen zusammenhängenden Film aus (senkrechtiges Rohr/-bündel).
- Der Holdup der Gasphase wird aufgrund der viel geringeren Dichte gegenüber des Kondensats vernachlässigt.
- Der Wärme- und Stofftransport während instationärer Zustandsänderungen lässt sich mit Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten bestimmen, die mit für den stationären Zustand gültigen Korrelationsgleichungen ermittelt werden.
- Die Wärme- und Stofftransportwiderstände zwischen Gasphase und Kondensat werden vernachlässigt; die zwei Phasen werden zusammen bilanziert.

### 3.2.4.2 Zweiphasen-Strömung

Durch das Kondensieren des eintretenden Gasstromes müssen die Stoff- und Energiebilanzgleichungen auf zwei Phasen erweitert werden. Im Folgenden wird der Fall betrachtet, dass das Gas am Kopf des Kondensators innerhalb des senkrechten Rohres eintritt. Mit der Annahme des eindimensionalen Wärmetransports senkrecht zum Rohr haben die Differentialgleichungen folgende Form:

$$\pi (d_I - \delta^K) \delta^K c_t^K \frac{\partial x_i^K}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} (L^K x_i^K) + \frac{\partial}{\partial z} (G y_i), \quad i = 1, \dots, NC^G \quad (3.48)$$

$$\pi (d_I - \delta^K) \delta^K \rho^K c_p^K \left( \frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial z} \right) = - \frac{\partial \dot{Q}_{\text{Trans}}}{\partial z} + \Delta H^K (T) \frac{\partial L^K}{\partial z} \quad (3.49)$$

$$\sum_{i=1}^{NC^G} x_i^K = 1, \quad \sum_{i=1}^{NC^G} y_i = 1 \quad (3.50)$$

Hierin ist  $L^K$  der Gesamt-Molenstrom an Kondensat. Der Gasstrom  $G$  verringert sich um die entsprechende Menge  $L^K$ . Die Zusammensetzung des Kondensats  $x_i^K$  wird über die thermodynamische Gleichgewichtsbeziehung mit Gleichung 3.17 bestimmt. Der Strömungsquerschnitt des Kondensats ( $= \pi (d_I - \delta^K) \delta^K$ ) ist abhängig von der Filmdicke  $\delta^K$ . Die Filmdicke wiederum ist abhängig von der Ausrichtung des Rohres (senkrecht oder waagerecht) und der Gasgeschwindigkeit. Das Verhältnis von Schwerkraft und Schubspannung wird über einen Strömungsparameter  $S$  ermittelt, der über empirische Korrelationen nach Numrich und Müller (2019) bestimmt wird (Anhang A). Nach Numrich und Müller (2019) ergibt sich die Filmdicke  $\delta^K$  damit zu:

$$\frac{\delta^K}{d_I} = \frac{6,59 S}{\sqrt{1 + 1400 S}} \quad (3.51)$$

Der übergehende Wärmestrom  $\dot{Q}_{\text{Trans}}$  in Gleichung 3.49 wird mit den Gleichungen 3.41 und 3.42 bestimmt, wobei beachtet werden muss, dass die Wärmeübergangsfläche  $A_{\text{Trans}}$  in diesem Fall von der Filmdicke  $\delta^K$  und im Falle eines RB-WT von der Rohrzahl  $N^R$  abhängig ist. Der in Gleichung 3.42 notwendige Wärmeübergangskoeffizient wird mit den Korrelationen von Numrich und Müller (2019) für einen Gleichstrom von Gas und Kondensatfilm ermittelt.

### 3.3 CSTR Modell

Der CSTR (continuous stirred tank reactor) ist ein Chargenreaktor mit idealen Mischbedingungen, wie in Abbildung 3.7a dargestellt. Der Modellansatz zur Beschreibung eines CSTRs mit vorhandenem Flüssigkeitsholdup  $V$  wird in dieser Arbeit für verschiedene Anlagenkomponenten verwendet (vgl. Tabelle 3.1).

Der Holdup der Anlagenkomponenten, die in dieser Arbeit mit dem CSTR Modell beschrieben werden, ist signifikant. Während instationärer Übergangsprozesse führt dieser Holdup bei chemischen Reaktionen zu einem zusätzlichen Umsatz und beeinflusst so die Prozessdynamik. Die Stoff- und Energiebilanzgleichungen für einen CSTR lauten:

$$c_t \frac{d(V x_i)}{dt} = L_{\text{ein}} x_{i,\text{ein}} - L_{\text{aus}} x_{i,\text{aus}} - G^V y_i^V + R_i V, \quad i = 1, \dots, N C^L \quad (3.52)$$

$$\rho c_P \frac{d(V T)}{dt} = \dot{m} c_p (T_{\text{ein}} - T) + \Delta H_R L_R + \Delta H^V G^V \pm \dot{Q} \quad (3.53)$$

$$\sum_{i=1}^{N C^L} x_i = 1, \quad \sum_{i=1}^{N C^L} y_i^V = 1 \quad (3.54)$$

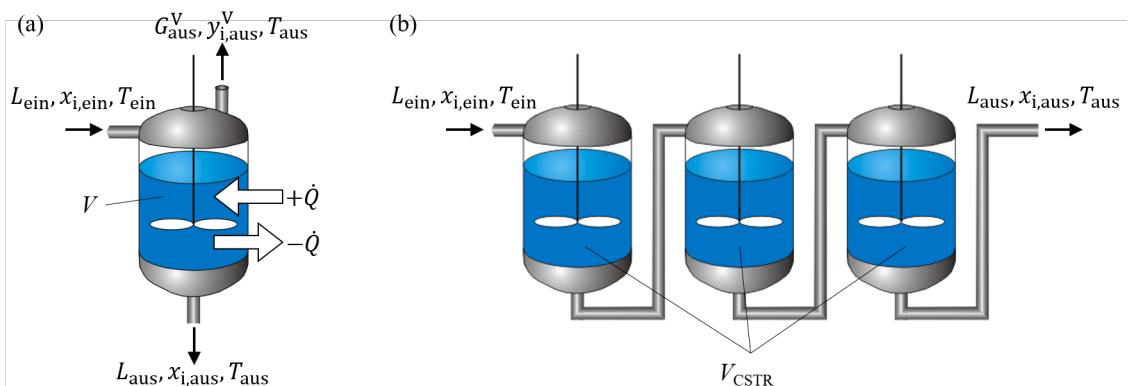


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung eines CSTRs (a) und einer Kaskade von drei CSTR (b) mit Ein- und Austrittsgrößen.

Zeitliche Änderungen der CSTR-Füllmenge  $V$  werden dabei berücksichtigt. Die Behälterwände können als adiabat angenommen werden ( $\dot{Q} = 0$ ). Es können aber auch Wärmeverluste ( $-\dot{Q}$ ) als Senke oder Wärmezufuhren ( $+\dot{Q}$ ) infolge einer äußeren Beheizung als Quellterm berücksichtigt werden. Letzteres ist der Fall, wenn ein Verdampfer modelliert werden soll. Die Wärmezufuhr  $+\dot{Q}$  führt zu einer teilweisen Verdampfung der Flüssigkeit und somit zu einen Dampfstrom  $G^V > 0$  in Gleichung 3.52 und 3.53. Unter der Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts wird die Dampfzusammensetzung  $y_i^V$  über Gleichung 3.17 bestimmt. Der Dampfstrom selbst wird dann mithilfe der Summationsbedingung für die Dampfzusammensetzung in Gleichung 3.54 bestimmt. Alle in der Flüssigphase ablaufenden Reaktionen können aufgrund der hohen Temperaturen im Verdampfer als instantan betrachtet werden (Huepen und Kenig, 2010). Für die dynamische Modellierung der FSV Systeme und Kolonnensümpfe werden die Gleichungen 3.52 – 3.54 ohne Dampfstrom ( $G^V = 0$ ) und ohne Wärmequelle/-senke ( $\dot{Q} = 0$ ) formuliert.

Ein einzelner CSTR mit signifikanter Holdup  $V$  weist eine starke Rückvermischung auf, die zu einer breiten Verweilzeitverteilung der Moleküle im CSTR führt. Mit der Modellierung einer CSTR Kaskade verringert sich die Rückvermischung mit zunehmender Anzahl an CSTR  $N_{CSTR}$ . Dieses charakteristische Verhalten lässt sich mit der Bodenstein-Zahl  $Bo$  bestimmen, die das Verhältnis von Konvektion zu Diffusion beschreibt (Bohnet, 2004). Die Bodenstein-Zahl liegt zwischen zwei Grenzfällen:

- $Bo \rightarrow 0$ : Zustand einer totalen Rückvermischung, der idealerweise in einem CSTR erwünscht ist
- $Bo \rightarrow \infty$ : Keine Rückvermischung, sondern eine kontinuierliche Durchströmung, die in einem idealen Strömungsrohr herrscht

Bei Anlagenkomponenten mit geringer Fluidgeschwindigkeit, z.B. im Kolonnensumpf, liegt eine kleine Bodenstein-Zahl vor. Diese Komponenten werden mit dem Modell eines einzelnen CSTR beschrieben. Die Anlagenkomponenten mit hoher Fluidgeschwindigkeit, z.B. in Rohrleitungen, ist die Bodenstein-Zahl groß. Diese Komponenten werden mit einer CSTR Kaskade modelliert (Abbildung 3.7b), wobei eine Anzahl von drei CSTR zur Beschreibung der Dynamik einer realen Rohrleitung ausreichend ist (Westerterp et al., 1984).

In den Kolonnen erfolgt die Bestimmung der CSTR-Füllmengen durch Multiplikation des Kolonnenquerschnitts mit der jeweiligen Füllhöhe. Im Kolonnensumpf wird die Füllhöhe in der Regel eingestellt und über Differenzdruck-Reglern konstant gehalten. In den FSV Systemen hängt die Füllhöhe von der Konstruktion ab (vgl. Abbildung 1.4). Bei Systemen mit Überlauf, z.B. der *VEPK* in Abbildung 1.4b, wird eine konstante Füllhöhe im Sammler erreicht, die zur Bestimmung der CSTR-Füllmenge direkt verwendet werden kann. Die Verteiler werden eingesetzt, um auch bei sehr geringen Berieselungsdichten einen ausreichenden Füllstand und damit einen guten Puffer bei schwankende Berieselungsdichten

zu gewährleisten. Bei höheren Berieselungsdichten reichen meist einfache Siebböden, wie z.B. der *VS* in Abbildung 1.4b, für einen ausreichenden Füllstand und, damit verbunden, einer gleichmäßen Verteilung der herabtropfenden Flüssigkeit. In diesem Fall kann der Füllstand  $h_{\text{FSV}}$  im FSV System anhand der Torricelli-Gleichung bestimmt werden:

$$\dot{V}^{\text{L}} = A_{\text{aus}} \sqrt{2 g h_{\text{FSV}}} \quad (3.55)$$

Dabei stellt  $A_{\text{aus}}$  die Austrittsfläche dar, in diesem Fall die Gesamtfläche aller Bohrlöcher (BL) des Siebbodens. Bei Kolonnen mit verhältnismäßig kleinem Durchmesser, z.B. bei Technikumsanlagen oder kleineren Pilot-Anlagen, und sehr geringen Berieselungsdichten haben Schwankungen der Flüssigkeitsmenge einen stärkeren Einfluss auf den Füllstand, sodass für solche Betriebszustände neue Konstruktionsweisen entwickelt wurden. So weist beispielsweise der *VKR PW* in Abbildung 3.8a einzelne Sammelbehälter mit BL in unterschiedlichen Höhen auf, um die Austrittsfläche  $A_{\text{aus}}$  abhängig vom Füllstand zu machen. Bei hohen Flüssigkeitsbelastungen steigt der Füllstand stark an, wird aber durch die Vergrößerung der Austrittsfläche gebremst, während bei einer Verringerung der Flüssigkeitsbelastung die kleiner werdende Austrittsfläche zu einer langsameren Verkleinerung des Füllstands führt. In diesem Fall ist eine einfache Anwendung der Gleichung 3.55 nicht möglich, sondern die Änderung der Austrittsfläche mit dem Füllstand muss berücksichtigt werden. Um die sprunghafte Änderung der Austrittsfläche zu berücksichtigen, werden Hilfsgrößen  $h_{1-4}$  eingeführt. Das Vorgehen wird anhand von Abbildung 3.8b erläutert: Der FSV wird in verschiedene Bereiche aufgeteilt. Diese Bereiche werden durch die Hilfsgrößen  $h_{1-4}$  gekennzeichnet, in denen die Torricelli-Gleichung für die in diesem Bereich relevante Austrittsfläche angewendet wird. Die Austrittsflächen  $A_{1-4}$  entsprechen der Summe aller BL-Flächen auf der entsprechenden Höhe  $h_{1-4}$ . Je nach dem

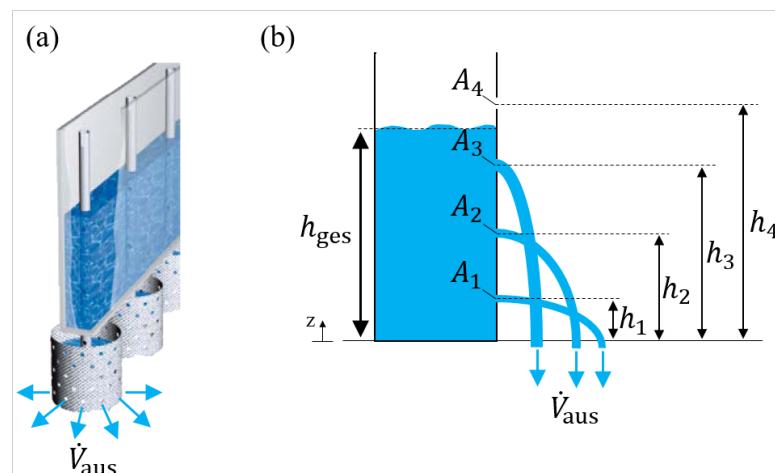


Abbildung 3.8: Sogenannter *VKR PW* (a), entnommen aus einem Produktkatalog der Firma Sulzer Chemtech Ltd. (2023), und Veranschaulichung der Vorgehensweise bei der Modellierung (b).

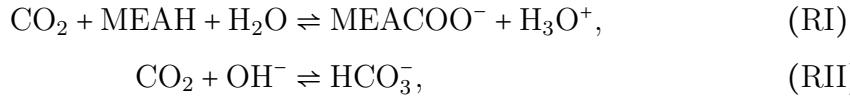
in welchem Bereich sich der aktuelle Füllstand  $h_{\text{ges}}$  befindet, ergibt sich die Torricelli-Gleichung zu:

$$\begin{aligned} (h_1 < h_{\text{ges}} < h_2) : \dot{V}_{\text{aus}} &= A_1 \sqrt{2g(h_{\text{ges}} - h_1)}, \\ (h_2 < h_{\text{ges}} < h_3) : \dot{V}_{\text{aus}} &= A_1 \sqrt{2g(h_{\text{ges}} - h_1)} + A_2 \sqrt{2g(h_{\text{ges}} - h_2)}, \\ (h_3 < h_{\text{ges}} < h_4) : \dot{V}_{\text{aus}} &= A_1 \sqrt{2g(h_{\text{ges}} - h_1)} + A_2 \sqrt{2g(h_{\text{ges}} - h_2)} + A_3 \sqrt{2g(h_{\text{ges}} - h_3)} \end{aligned} \quad (3.56)$$

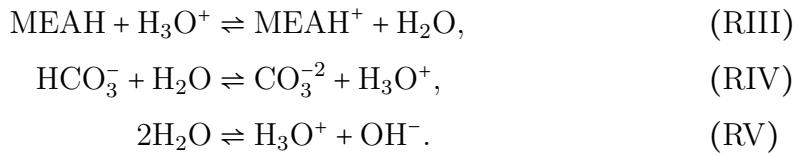
Sind im Verteiler auf mehr Ebenen BL vertreten, so wird das Vorgehen mit weiteren Hilfsgrößen zur Erweiterung der Torricelli-Gleichung fortgeführt.

## 3.4 Reaktionssysteme

Das gesamte Reaktionssystem für die Rauchgaswäsche (Abscheidung von CO<sub>2</sub> mit wässrigen MEA Lösungen) umfasst eine komplexe Reihe paralleler und aufeinander folgender Reaktionen in der flüssigen Phase (Kucka et al., 2003). Zwei davon sind kinetisch kontrollierte reversible Reaktionen:



während drei andere Reaktionen instantan reversibel sind:



Die Berücksichtigung der Reaktionen bei den Modellansätzen erfolgt unter Verwendung der komponentenbezogenen Reaktionsrate  $R_i$  in den Gleichungen 3.1, 3.8, 3.20, 3.35, 3.43 und 3.52. Alle Reaktionen finden in der flüssigen Phase statt und daher ist die Reaktionsgeschwindigkeit in der Gasphase:  $R_i^G = 0$ . Die  $R_i$ -Werte werden aus der äquivalenten Reaktionsgeschwindigkeit  $r_i$  und den stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_{i,r}$  der entsprechenden Reaktion  $r$  bestimmt:

$$R_i = \sum_{r=\text{RI}}^{N^{\text{Reak}}} (\nu_{i,r} r_i), \quad i = 1, \dots, NC^L \quad (3.57)$$

Für kinetisch kontrollierte reversible Reaktionen erhält man die äquivalente Reaktionsgeschwindigkeit  $r_r$  durch:

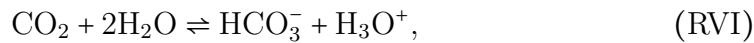
$$r_r = k_{r,\text{hin}} \prod_{\text{Edukte}} (x_E \gamma_E)^{\nu_{E,r}} - k_{r,\text{back}} \prod_{\text{Produkte}} (x_P \gamma_P)^{\nu_{P,r}}, \quad r = \text{RI}, \dots, N^{\text{Reak}} \quad (3.58)$$

Instantan reversible Reaktionen werden durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben:

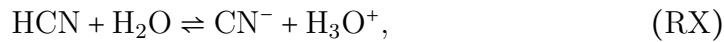
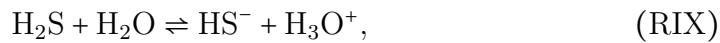
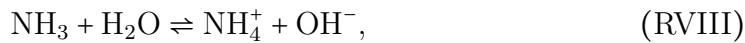
$$K_r = \frac{\prod_{\text{Produkte}} (x_P \gamma_P)_{P,r}^\nu}{\prod_{\text{Edukte}} (x_E \gamma_E)_{E,r}^\nu} = \frac{k_{r,\text{hin}}}{k_{r,\text{back}}}, \quad r = \text{RI}, \dots, N^{\text{Reak}} \quad (3.59)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_r$  in Gleichung 3.58 und die Gleichgewichtskonstanten  $K_r$  in Gleichung 3.59 werden über empirische Korrelationen aus der Literatur bestimmt (Anhang B).

Für die Koksofengasrenigung wird in dieser Arbeit die chemische Absorption von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S mit wässrigen NH<sub>3</sub>-Lösungen betrachtet (H<sub>2</sub>S-Wäscher aus Abbildung 1.6). Das Reaktionssystem besteht aus drei kinetisch kontrollierten reversiblen Reaktionen:



und aus fünf instantan reversibel ablaufende Reaktionen:



Einige Reaktionsgleichungen in den zwei Absorptionssystemen sind identisch. Zur Bestimmung der Modellparameter werden daher dieselben Korrelationen verwendet. Auch in diesem System finden die Reaktionen ausschließlich in der Flüssigphase statt und werden mit den Gleichungen 3.57 - 3.59 im Modell berücksichtigt. Die nicht-übergehenden Komponenten des Koksofengases, z.B. Wasserstoff oder Methan (vgl. Tabelle 1.2), werden bei der Modellierung als inerte Gaskomponente zusammengefasst.

Die Korrelationen für die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{r,\text{hin}}$  und  $k_{r,\text{back}}$  haben einen bestimmten Temperaturbereich (ca. 10 – 60°C, vgl. Anhang B), in dem sie gültig sind. Bei höheren Temperaturen, wie sie vor allem in der Desorptionseinheit vorliegen, sind die Korrelationen ungültig. Die nachfolgenden Simulationen haben gezeigt, dass die Anwendung der kinetisch kontrollierten Reaktionen mit Gleichung 3.58 in der Desorptionseinheit, bei der Temperaturen von rund 100°C vorliegen, zu zu hohen Desorptionsraten führt. Durch den exponentiellen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur führen die hohen Temperaturen außerhalb des Gültigkeitsbereichs bei der Simulation zu Reaktionsgeschwindigkeiten, die über das chemische Gleichgewicht hinaus gehen. Da dies physikalisch unmöglich ist, müssen alle Reaktionen bei Temperaturen oberhalb des Gültigkeitsbereichs als instantan betrachtet werden (Gleichung 3.59).

# 4 Implementierung

Das dynamische Modell besteht aus einem System von partiellen Differentialgleichungen und algebraischen Gleichungen (PDAE), welches analytisch nicht lösbar ist. Das System partieller Differentialgleichungen muss daher diskretisiert und in ein differential-algebraisches System (DAE) überführt werden. Dazu wird die Finite-Elemente-Methode (FEM) verwendet. Bei der Bestimmung der Anzahl an finite Elementen wird ein Optimum zwischen Modellgenauigkeit und Rechenzeit ermittelt. Dies wird mit der Gitterunabhängigkeitsstudie realisiert, dessen Ergebnisse für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme in Anhang C zu finden sind. Für das rate-based Modell werden Diskretisierungen in Bezug auf die axiale  $z$ -Koordinate und die normale  $\eta$ -Koordinate vorgenommen. Die Diskretisierung in axiale Richtung führt beispielsweise für Gleichung 3.1 (Stoffbilanz-Gleichung der Flüssigkernphase) zu folgender diskretisierten Form:

$$\frac{d}{dt} (U_t^{Lb} x_i^{Lb}) \Delta z_j = L_{j-1}^{Lb} x_{i,j-1}^{Lb} - L_j^{Lb} x_{i,j}^{Lb} + (n_i^{Lb} a^i + R_i^{Lb} \phi^L) A \Delta z_j, \quad i = 1, \dots, NC^L \quad (4.1)$$

Der Index  $j$  stellt dabei die Lokalisierung der betrachteten Stufe dar. Analog wurde eine Diskretisierung in Bezug auf die axiale  $z$ -Koordinate im 1D Wärmetransport Modell für die verschiedenen Wärmeübertrager vorgenommen.

Für die Gitterunabhängigkeitsstudien wird ein aus den Simulationsergebnissen gewonnener Parameter in Abhängigkeit der Stufenzahl beobachtet. Für das rate-based Modell wird dazu der Absorptions- bzw. Desorptionsgrad verwendet, weil dieser Parameter für die Bewertung der Trenneffizienz entscheidend ist. Der Absorptions- bzw. Desorptionsgrad für eine Komponente  $i$  aus dem Gasstrom wird wie folgt berechnet:

$$\psi_i = \left( \frac{G_{\text{ein}} y_{i,\text{ein}} - G_{\text{aus}} y_{i,\text{aus}}}{G_{\text{ein}} y_{i,\text{ein}}} \right) \cdot 100\% \quad (4.2)$$

Bei den Wärmeübertragern wird die Austrittstemperatur des heißen Fluds gewählt, um die Gitterunabhängigkeit zu prüfen.

Im rate-based Modell wird aufgrund des nicht-linearen Konzentrationsverlaufs im Film als Folge der Kopplung von Stofftransport und chemischer Reaktion die Diskretisierung der Filmsegmente durchgeführt. Der typische Konzentrationsverlauf im Film ist dabei abhängig vom Verhältnis der Stofftransport- und Reaktionsgeschwindigkeit. Das Verhältnis von Reaktionsgeschwindigkeit ohne Stofftransporthemmung zur reinen Stoffübergangsgeschwindigkeit wird über die Hatta-Zahl  $Ha$  beschrieben. Die Einteilung von Reaktionen in Gas-Füssig-Stoffsystmen nach ihrer  $Ha$ -Zahl mit Einfluss auf das typische Konzentrationsprofil im Film ist in Abbildung 4.1a gegeben.

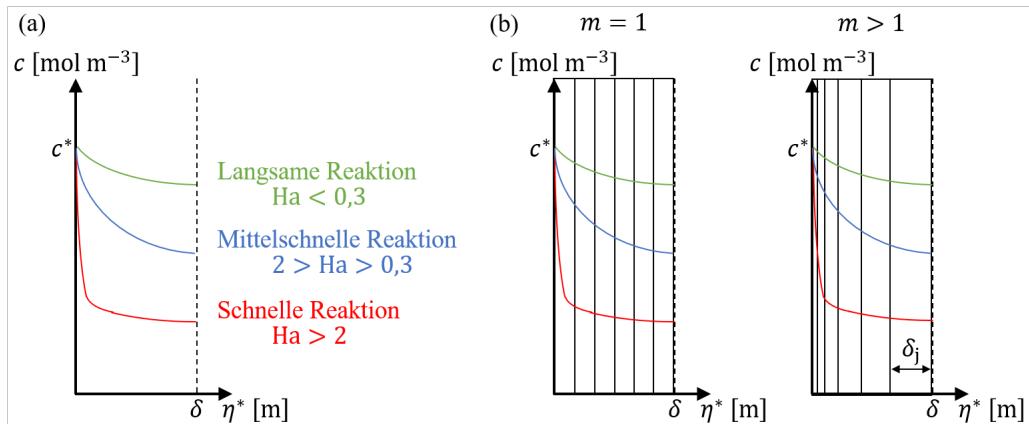


Abbildung 4.1: Einteilung von Reaktionen in Gas-Flüssig-Stoffsystemen nach ihrer Ha-Zahl und Einfluss auf das Konzentrationsprofil im Film (a) (Westerterp et al., 1984) sowie Einfluss des Verteilungskoeffizienten  $m$  auf die Filmdiskretidicke  $\delta_j$  (b).

Es ist zu erkennen, dass die stärkste Krümmung des Konzentrationsprofils für hohe Ha-Zahlen (schnelle Reaktionen) in der Nähe der Phasengrenzfläche zu finden ist, während für kleine Ha-Zahlen (langsame Reaktionen) die Krümmung über die gesamte Filmdicke nahezu konstant bleibt. Dort, wo eine starke Krümmung vorliegt, sollten die Filmdiskrete möglichst schmal sein. Andernfalls würde die Linearisierung in den Diskreten bei zu starker Krümmung zu ungenauen Abbildungen der Konzentrationsprofile führen. Da nur in einem bestimmten Bereich schmale Filmdiskrete notwendig sind, wird die Dicke der Filmdiskrete nach von Harbou et al. (2014) mit folgender Formel verteilt:

$$\delta_j = \delta \cdot \left( \left( \frac{j}{N^{\text{Film}}} \right)^{\frac{1}{m}} - \left( \frac{j-1}{N^{\text{Film}}} \right)^{\frac{1}{m}} \right). \quad (4.3)$$

Hierin beschreibt  $\delta_j$  die Dicke des jeweiligen Filmdiskrets,  $N^{\text{Film}}$  ist die Anzahl an Filmdiskreten und  $m$  der Verteilungskoeffizient. Für  $m = 1$  weisen alle Filmdiskrete dieselbe Dicke auf und für  $m > 1$  nimmt die Dicke der Filmdiskrete von der Phasengrenzfläche aus bis zur Kernphase zu (vgl. Abbildung 4.1b). Die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten  $m$  erfolgt parallel zur Ermittlung der Anzahl an Filmdiskreten  $N^{\text{Film}}$  in der Gitterunabhängigkeitsstudie. Die Bestimmung ist allerdings nur für die Anwendung des rate-based Modells mit kinetisch kontrollierten Reaktionen (im Absorber) notwendig. In der Desorptionseinheit werden alle Reaktionen aufgrund der hohen Temperaturen als instantan ablaufende Reaktionen betrachtet, sodass das Reaktionsgleichgewicht unmittelbar an der Phasengrenzfläche erreicht ist. Die Anzahl an Filmdiskreten reduziert sich dadurch zu eins. Im 1D Wärmetransport Modell zur Beschreibung des dynamischen P-WT Verhaltens werden die Platten als Wärmespeicher berücksichtigt. Da die Platten relativ dünn sind ( $h^P \ll l$ ) und Zentraldifferenzen aufgrund der Differentialgleichung 2. Ordnung verwendet werden muss (vgl. Gleichung 3.26 mit Gleichung 3.27), wird in diesem Fall die minimale Anzahl von zwei Diskreten zur Lösung angewendet, woraus folgt:

$$V^P \rho^P c_p^P \frac{dT^P}{dt} = A^P \frac{2 \lambda^P}{h^P} [(T^{w/h} - T^P) - (T^P - T^{w/k})] \quad (4.4)$$

In dieser Arbeit wird das dynamische Modell in zwei kommerzielle Softwaretools implementiert. Die Tools sind zum einen das Simulationsprogramm Aspen Custom Modeler® (ACM) und zum anderen general PROcess Modelling System (gPROMS). ACM und gPROMS sind beide gleichungsorientierte numerische Solver und eignen sich für Anlagen-simulationen. Sie können für stationäre und instationäre Berechnungen verwendet werden. Zudem bieten beide die Möglichkeit der Einbindung externer Stoffdatenbanken wie Aspen Properties (eNRTL), um die Eigenschaften der Gas- und Flüssigphase in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und (bei Gemischen) von der Zusammensetzung zu bestimmen. Für gPROMS ist zur Einbindung der Stoffdatenbank eine Schnittstelle, das sogenannte CAPE-OPEN Property Package, notwendig. Beispiele eines Flowsheets im jeweiligen Softwaretool sind für ACM in Abbildung 4.2 und für gPROMS in Abbildung 4.3 gegeben. Die Flowsheets stellen eine Übersicht der Simulationsaufgabe in einer White-Box Ansicht dar, d.h. hinter jeder Box verbergen sich die Modellgleichungen, die in dieser Box gelöst werden. So werden beispielsweise in der Box *Absorptionskolonne* die Modellgleichungen des rate-based Modells gelöst. Innerhalb der *Absorptionskolonne* sind zudem die Modellgleichungen des FSV Systems sowie des Kolonnensumpfes (CSTR Modell) implementiert und mit dem rate-based Modell verknüpft. Die Boxen werden durch Pfeile miteinander verbunden und so Ein- bzw. Austrittgrößen zwischen den Modellen übergeben; blaue Pfeile sind Flüssigkeitsströme und rote Pfeile Gasströme. Sie beinhalten die Informationen über Massenstrom, Druck, Temperatur und Zusammensetzung. Schwarz gepunktete Pfeile repräsentieren keine real existierenden Prozesströme, sondern übergeben Prozessgrößen, die zur Lösung der Modellgleichungen innerhalb der Box relevant sind. Neben den in Kapitel 3 beschriebenen Modellen sind noch weitere Boxen mit trivialen Modellgleichungen in der Simulation notwendig. Diese sind der *Mischer*, in dem zwei oder mehr Ströme über Summationsgleichungen zu einem resultierenden Strom gemischt werden, der *Split*, der über Summationsgleichungen einen Strom auf mehrere Ströme im gewünschten Verhältnis aufteilt, das *Ventil*, welches Änderungen am Massenstrom des im Kreis laufenden Flüssigkeitsstroms ermöglicht, und *MakeUp*-Boxen, die über globale Massenbilanzen Verluste an Wasser sowie Lösungsmittel korrigieren. Die Boxen *Feed* und *Konnektor* werden lediglich zum Starten einer Simulation benötigt. Der *Konnektor* beinhaltet Modellgleichungen, die einem Drei-Wege-Ventil entsprechen. Zu Beginn einer Simulation wird der eintretende Flüssigkeitsstrom im Absorber eingestellt (konstante Wert im Modell *Feed*), während der ankommende Flüssigkeitsstrom aus der Desorptionseinheit (*S21* in Abbildung 4.2) zu Null gesetzt wird. Der *Feed* gibt Massenstrom, Temperatur, Druck, Konzentration und Beladung des Lösungsmittels vor. Mit diesen Anfangsbedingungen werden alle Modellgleichungen des Kreislaufprozesses stationär gelöst.

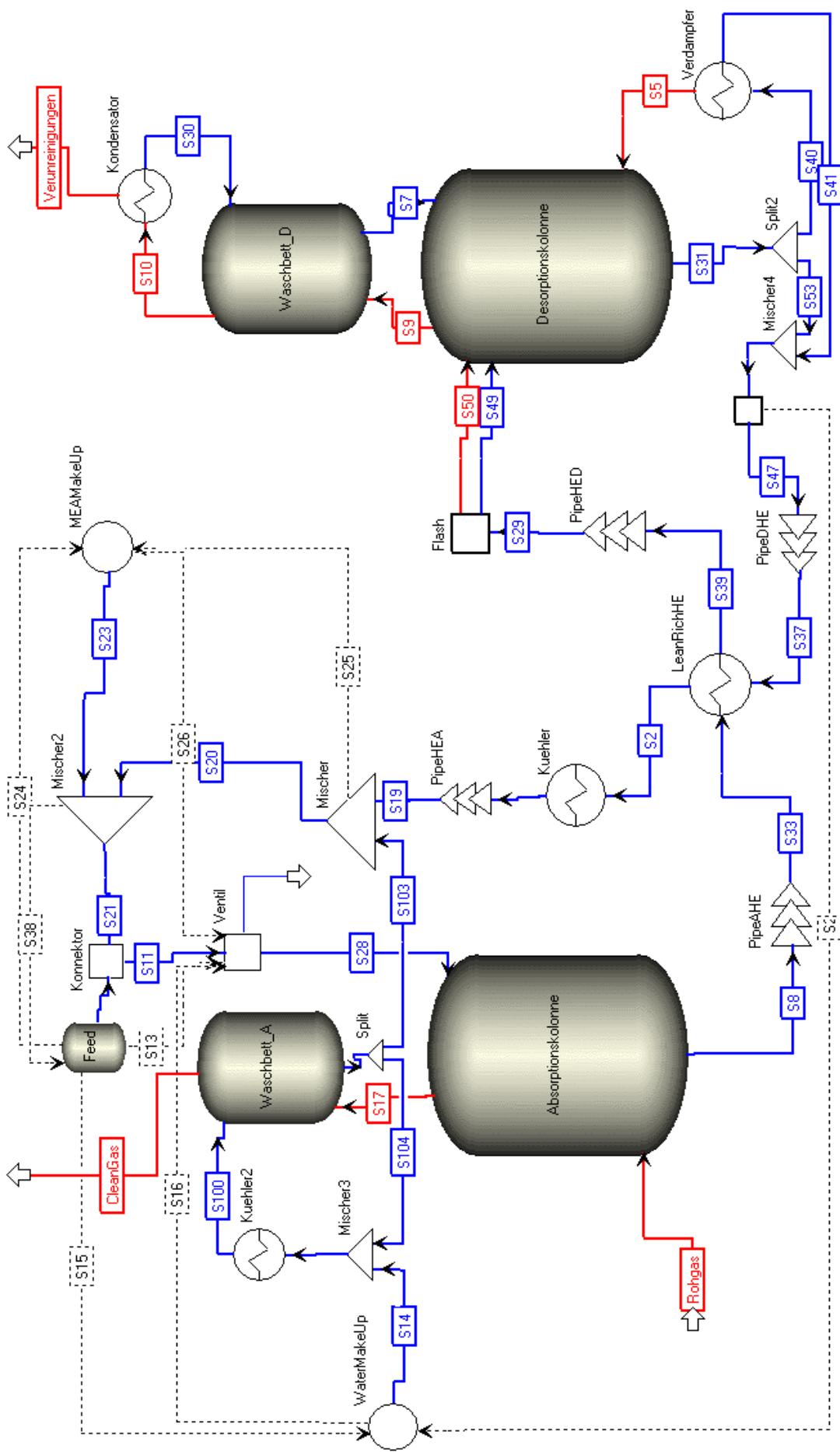


Abbildung 4.2: Beispiel eines Flowsheets im Softwaretool ACM zur Simulation eines geschlossenen Absorptionsprozesses.

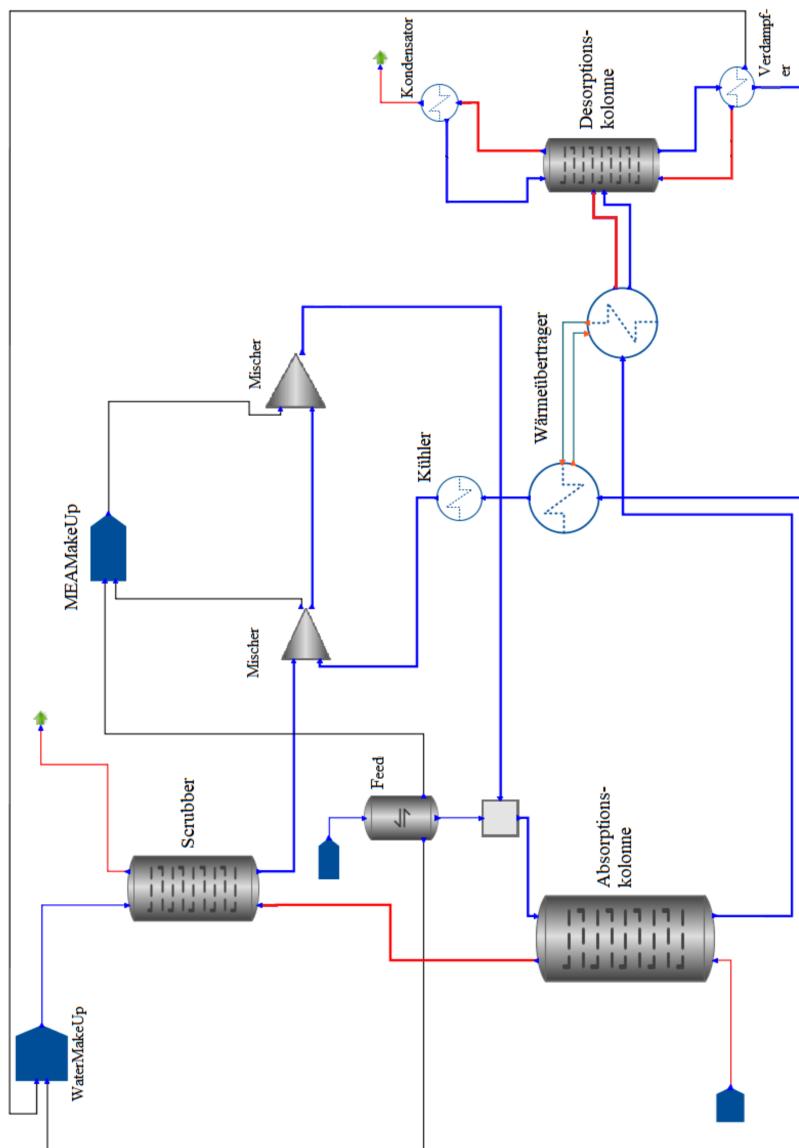


Abbildung 4.3: Beispiel eines Flowsheets im Softwaretool gPROMS zur Simulation eines geschlossenen Absorptionsprozesses.

Da es sich um ein sehr komplexes Gleichungssystem handelt, werden die Gleichungen stufenweise gelöst, d.h. das zu Beginn weder Stoff-, Wärmetransport noch chemische Reaktionen berücksichtigt werden. Erst nach erfolgreicher Berechnung aller Modellgleichungen ohne Transportgleichungen werden diese der Reihe nach hinzugeschaltet. Das Hinzuschalten wird über einen Parameter erreicht, der mit dem jeweiligen Anteil in der Bilanzgleichung multipliziert wird. Gleichung 4.1 beispielsweise wird in folgender Form im Softwaretool implementiert:

$$\frac{d}{dt} (U_t^{Lb} x_i^{Lb}) \Delta z_j = L_{j-1}^{Lb} x_{i,j-1}^{Lb} - L_j^{Lb} x_{i,j}^{Lb} + (\kappa_S n_i^{Lb} a^i + \kappa_R R_i^{Lb} \phi^L) A \Delta z_j, \quad i = 1, \dots, NC^L \quad (4.5)$$

Die Parameter  $\kappa_S$  und  $\kappa_R$  haben zu Beginn der Simulation den Wert Null. Nach erfolgreicher Simulation wird der Parameter  $\kappa_S$  schrittweise zu Eins gesetzt und nach erneut erfolgreicher Simulation auch der Parameter  $\kappa_R$ . Dieses Vorgehen ("homotopie per hand") wird für alle Bilanzgleichungen des dynamischen Modells angewendet und führt zu geringeren Konvergenzproblemen des Solvers. Sind alle Parameter zu Eins gesetzt worden und ist die stationäre Simulation erfolgreich, wird nun in der Box *Konnektor* der Kreislauf geschlossen. Das wird ermöglicht, indem der Strom aus dem *Feed* (konstante Eintrittswerte) zu Null und der aus der Desorptionseinheit an kommende Flüssigkeitsstrom (*S21* in Abbildung 4.2) zu Eins gesetzt wird. Nach erfolgreicher Simulation des geschlossenen Kreislaufs, dient dieser stationäre Zustand als Anfangsbedingung für die dynamische Simulation.

Bei den Untersuchungen zur Prozessdynamik wird ein oder werden mehrere Prozessparameter aus dem stationären Zustand heraus variiert und das Übergangsverhalten des Prozesses anhand der messbaren Austrittsgrößen bis zum Erreichen des neuen stationären Zustands gemessen (experimentell) bzw. simuliert (numerisch). Das Variieren eines Prozessparameters erfolgt bei den experimentellen Untersuchungen beispielsweise durch Schließen oder Öffnen eines Ventils zur Änderung des Gas- oder Flüssigmassenstroms. Ebenso ist eine Erhöhung oder Verringerung der Heizleistung des Verdampfers durch weiteres oder geringeres Zuführen des Heizdampfes möglich, wodurch eine Temperaturänderung in der Desorptionseinheit und folglich eine Änderung der Beladung des Lösungsmittels erreicht wird. Eine ideal sprunghafte (diskrete) Änderung ist weder experimentell noch in der Simulation möglich. In der Simulation würde bei diesem Vorgehen direkt der neue stationäre Zustand (ohne Übergangsverhalten) resultieren. Daher werden die Änderungen von Prozessparametern durch zwei verschiedene rein mathematische Ansätze im Modell vorgegeben (Sprungfunktionen). Der erste Ansatz ist eine Exponentialfunktion in der Form:

$$Y = Y_{AZ} \pm (Y_{EZ} - Y_{AZ}) \cdot \left[ 1 - e^{\left( -\frac{t}{T_{exp}} \right)} \right] \quad (4.6)$$

Dabei stellt  $Y$  den zu variierenden Parameter mit dem Anfangswert  $Y_{AZ}$  und dem neuen

Wert  $Y_{EZ}$  dar. Dabei ist eine Erhöhung (positive Änderung) oder Verringerung (negative Änderung) des Anfangswertes möglich. Der Parameter  $T_{exp}$  ist ein konstanter einstellbarer Parameter, mit dem eine nahezu sprunghafte Änderung möglich ist. Die Abhängigkeit der Funktion vom Parameter  $T_{exp}$  ist in Abbildung 4.4a dargestellt. Bei einem Wert von  $T_{exp} = 0,1$  erfolgt die Änderung des Parameters  $Y$  in ca. einer Sekunde. Kleinere Werte führen zum oben genannte Problem, sodass der neue stationäre Zustand sofort resultiert. Je größer der Wert für  $T_{exp}$  ist, desto langsamer ändert sich der Parameter, d.h. das Erreichen von  $Y_{EZ}$  dauert länger. Über  $T_{exp}$  ist es möglich, die im Experiment durchgeführte Änderung des Parameters in der Simulation vorzugeben.

In den meisten experimentell durchgeführten Änderungen ist eine Verzögerung zu Beginn und zum Ende des Übergangs als Folge der Trägheit zu beobachten. Um eine solche Änderung des Parameters in der Simulation vorzugeben, wird ein mathematischer Ansatz, inspiriert durch den sogenannten Carreau-Yasuda Ansatz, verwendet. Der Carreau-Yasuda Ansatz ist eine mathematische Funktion, die im Bereich der Rheologie zur Beschreibung der Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate für nicht-newtonische Fluide Anwendung findet (Mezger, 2016). In dieser Arbeit wird der Ansatz in folgender Form genutzt:

$$Y = Y_{EZ} + (Y_{AZ} - Y_{EZ}) \cdot [1 \pm (T_{cy} \cdot t)^{a_{cy}}]^{n_{cy}} \quad (4.7)$$

Hier sind insgesamt drei Parameter einstellbar:  $T_{cy}$ ,  $a_{cy}$  und  $n_{cy}$ . Beispiele der Sprungfunktionen für verschiedene Werte sind in Abbildung 4.4b gegeben. Dabei beeinflusst der Parameter  $T_{cy}$  hauptsächlich die Dauer des Übergangs und der Parameter  $n$  die Steigung der Funktion im Übergang. Wenn:  $a_{cy} = 2$ , ist die Verzögerung zu Beginn und am Ende des Übergangs gleich, während Werte  $a_{cy} > 2$  zu einer größeren Verzögerung zu Beginn und Werte  $a_{cy} < 2$  zu einer größeren Verzögerung am Ende des Übergangs führen. Durch die drei Parameter lassen sich nahezu beliebige Übergänge erzeugen.

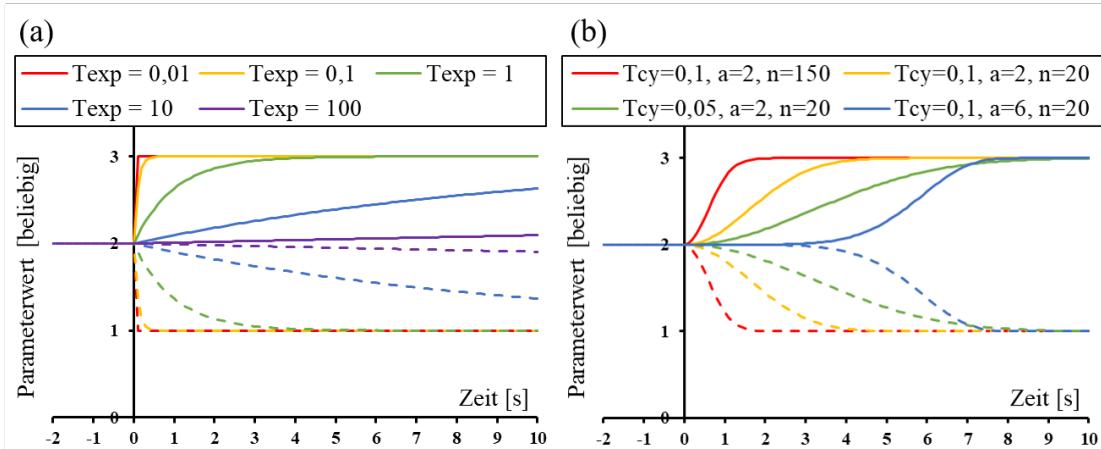


Abbildung 4.4: Beispiele der Sprungfunktionen für einen Anfangswert von 2 und einer Erhöhung bzw. Verringerung des Wertes um 1 in Abhängigkeit der einstellbaren Parameter für die Exponentialfunktion (a) und für den Ansatz nach Carreau-Yasuda (b).

Für einen Vergleich der beiden Softwaretools ACM und gPROMS wird ein Absorptionsprozess simuliert, der dem Grundgerüst aus Abbildung 1.2 mit zusätzlicher Kühlung des in die Absorptionskolonne eintretenden Lösungsmittels entspricht. Als Absorptionssystem wird die Rauchgaswäsche verwendet. Die ACM- bzw. gPROMS-Simulationen werden auf Computern mit ähnlicher Leistung durchgeführt, die in Tabelle 4.1 gegeben sind.

Tabelle 4.1: Rechenleistung der für die Simulationen verwendeten Computer.

Softwaretool	Version	Prozessor	RAM
ACM	10	AMD Ryzen 3 2200G (3,5 GHz)	16 GB
gPROMS	Model-Builder 5.1.1	AMD Phenom II X4 955 (3,2 GHz)	16 GB

In beiden Softwaretools werden die gleichen Toleranzen als Konvergenzkriterium festgelegt. Bei der Simulation des stationären Ausgangszustands hat sich gezeigt, dass ACM im Vergleich zu gPROMS schneller und stabiler, d.h. mit weniger Konvergenzproblemen, rechnet. Da beide Softwaretools das Newton-Verfahren zur iterativen Lösung des Gleichungssystems nutzen, könnte ein Grund für den Unterschied in den Auswahlmöglichkeiten der Solver Optionen liegen. Hier bietet ACM dem Nutzer im Vergleich zu gPROMS mehr einstellbare Parameter an, z.B. die maximale Anzahl an Iterationen oder die maximal zulässige Änderung einer Variablen. Vergleicht man die benötigte Zeit zur Simulation der Prozessdynamik, zeigt gPROMS einen klaren Vorteil gegenüber ACM auf. In Abbildung 4.5 ist das Ergebnis für die reale Zeit gegeben, die ACM und gPROMS jeweils zur Simulation des Übergangsverhaltens, das in diesem Beispiel ca. 170 Minuten beträgt, benötigt.

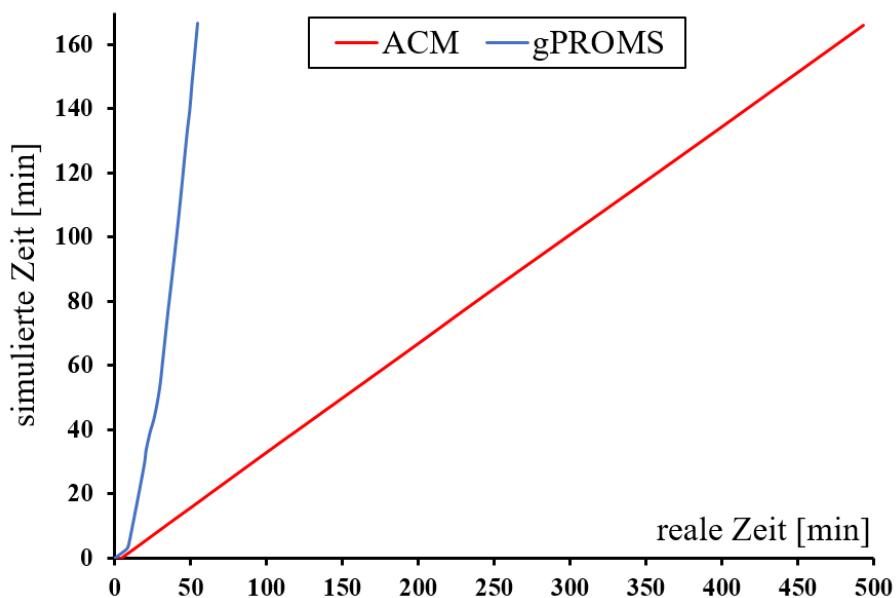


Abbildung 4.5: Vergleich der real benötigten Zeit zur Simulation der Prozessdynamik eines Absorptionsprozesses mit den Softwaretools ACM und gPROMS.

Während gPROMS den neuen stationären Zustand nach ca. 50 Minuten simuliert hat, benötigte ACM knapp 500 Minuten, um auf dasselbe Resultat zu kommen. Als Integrationsmethode zur Berechnung des zeitlichen Übergangsverhaltens wurde in beiden Solvern das implizite Euler-Verfahren angewendet. Der Hauptgrund für die große Differenz ist, dass ACM im Gegensatz zu gPROMS eine Obergrenze für den zeitlichen Integrations schritt von  $\Delta t = 1\text{s}$  besitzt. Bei den starken Änderungen der Prozessparameter infolge des vorgegebenen Sprungs zu Beginn der Simulation zeigen beide Softwaretools eine ähnliche reale Zeit auf. Sobald die Änderungen kleiner werden und damit die Größe des Integrations schrittes zu  $\Delta t \gg 1\text{s}$  zunehmen kann, ohne dabei die maximal zulässigen Konvergenzkriterien zu überschreiten, kann gPROMS das Übergangsverhalten in deutlich kürzerer Zeit simulieren. In ACM wird ab diesem Zeitpunkt der Integrationsschritt auf eine Sekunde festgesetzt (Obergrenze). Dies ist auch der Grund, warum die reale Zeit in ACM nahezu linear mit der simulierten Zeit ansteigt. Eine Möglichkeit zur Reduzierung der realen Zeit in ACM besteht, wenn alle Modellgleichungen nicht in der SI-Einheit Sekunde, sondern in der Einheit Stunde durch Multiplikation mit dem Faktor  $3600\text{ s h}^{-1}$  implementiert werden würden. So wäre der maximale Integrationsschritt  $\Delta t = 1\text{h}$ . Da die Umstellung aller Modellgleichungen auf eine neue Zeiteinheit einen sehr großen Implementierungsaufwand zur Folge gehabt hätte, wurde dies im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Für die nachfolgenden Simulationen wird das Softwaretool ACM verwendet, obwohl die benötigte Zeit in gPROMS für die Simulation der Prozessdynamik deutlich geringer ist. Der Grund hierfür ist, dass bei der Entwicklung des dynamischen Modells und der Vielzahl an unterschiedlichen Simulationen viele stationäre Prozesszustände simuliert werden müssen. Da ACM hier ein deutlich stabileres Konvergenzverhalten gezeigt hat, ist dies der ausschlaggebende Grund für die Entscheidung. Für die Untersuchung der Prozessdynamik einer beliebigen Absorptionsanlage nach erfolgreicher Validierung des Modells ist eine Umstellung auf das Softwaretool gPROMS aber empfehlenswert.

# 5 Validierung mit Literaturdaten

Um die Genauigkeit des dynamischen Modells bestimmen zu können, werden verschiedene experimentelle Untersuchungen zu Absorptionsprozessen verwendet und mit den Simulationsergebnissen des Modells verglichen. Diese Validierung wird wie folgt durchgeführt: Zunächst werden die unterschiedlichen Modellansätze der einzelnen Anlagenkomponenten separat validiert. Dies soll aufzeigen, wie gut die Modellansätze im Einzelnen das dynamische Prozessverhalten wiedergeben können. Transiente Modelle einzelner Einheiten garantieren jedoch nicht die Erfassung der Dynamik des Gesamtprozesses. Daher werden die Modellansätze der einzelnen Anlagenkomponenten anschließend zu einer geschlossenen Anlage verknüpft und mit experimentellen Ergebnissen des Kreislaufprozesses validiert. Beim Vergleich der experimentellen Ergebnissen mit denen aus der Simulation muss zwischen systematischen Fehlern, die durch vereinfachende Annahmen oder der Verwendung von empirischen Korrelationen in der Modellierung entstehen, und Abweichungen in der Prozessdynamik unterschieden werden. Letztere zeigt sich beispielsweise durch Totzeiten (Zeit bis zum Reagieren einer Prozessvariablen auf eine Änderung) und Übergangszeiten (Zeit bis zum Erreichen eines neuen stationären Zustands). Die systematischen Abweichungen zeigen sich durch stationäre Simulationen. Bei der dynamischen Simulation sind beide Abweichungen (systematisch und dynamisch) überlagert. Die dynamischen Simulationsergebnisse können mit einer gewissen Abweichung zu den experimentellen Messergebnissen bereits zu Beginn des Übergangsprozesses starten. Diese Überlagerung beider Abweichungen erschweren eine Beurteilung darüber, ob das dynamische Übergangsverhalten gut oder schlecht vom Modell wiedergegeben wird. In Abbildung 5.1 ist das Übergangsverhalten einer beliebigen experimentell gemessenen Prozessgröße mit sechs unterschiedlichen Simulationsergebnissen und ihren Abweichungen voneinander zur Illustration aufgeführt, um den Unterschied zwischen systematischen Abweichungen und Abweichungen in der Prozessdynamik zu verdeutlichen. Ziel dieser illustrativen Beispielen ist es, das Vorgehen zur Bewertung einer guten und einer schlechten Erfassung der Prozessdynamik vom Modell zu erklären.

Abbildung 5.1a zeigt den Fall, dass die simulierte Prozessgröße vom experimentellen Messwert im stationären Ausgangszustand abweicht, diese Abweichung aber während der Simulation des Übergangsverhaltens konstant bleibt. In Abbildung 5.1b ist die Übereinstimmung zwischen simulierter und gemessener Prozessgröße zu Beginn des Übergangsverhaltens perfekt, allerdings weicht das Simulationsergebnis im stationären Endzustand vom Messergebnis ab. Für unterschiedliche, stationäre Zustände variieren die Abweichungen zwischen Simulations- und Messergebnis in einem gewissen Bereich. Bei guter Übereinstimmung zwischen simulierter und gemessener Prozessgröße ist dieser Bereich möglichst klein (ca.  $\pm 10\%$ ). Abbildung 5.1c zeigt ein Beispiel dafür, wenn die Abweichung

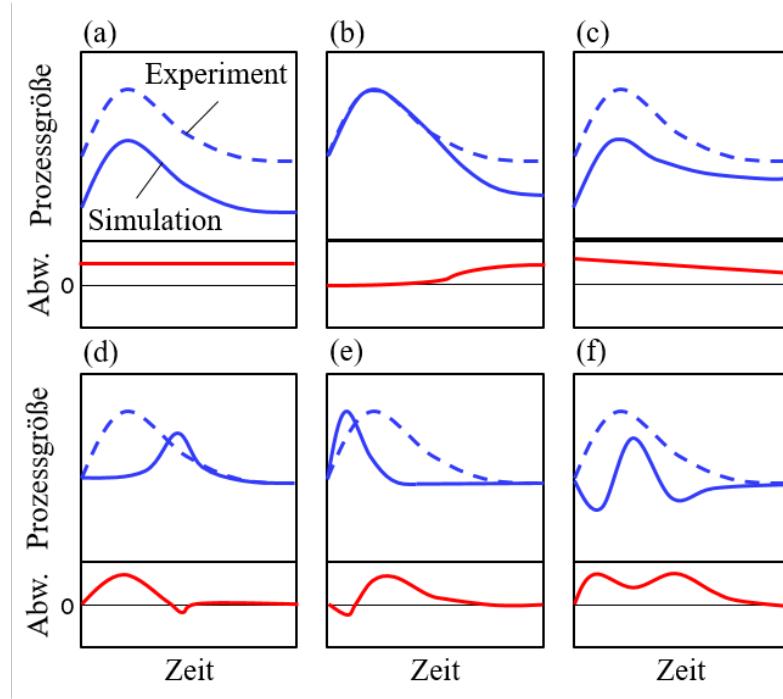


Abbildung 5.1: Verschiedene Beispiele (a) bis (f) zur Unterscheidung von systematischen Abweichungen und Abweichungen in der Prozessdynamik.

zu Beginn und am Ende des Übergangsverhaltens ungleich Null und unterschiedlich ist. Die Abbildungen 5.1d-f zeigen drei Beispiele dafür, wenn die Übereinstimmung zwischen simulierter und gemessener Prozessgröße zu Beginn und am Ende des Übergangsverhaltens zwar perfekt ist, während des Übergangsverhaltens aber deutliche Abweichungen zu erkennen sind. Diese Abweichungen werden hervorgerufen durch eine falsch simulierte Totzeit (Abbildung 5.1d), eine falsch simulierte Übergangszeit (Abbildung 5.1e) oder durch ein komplett falsch simulierte Übergangsverhalten (Abbildung 5.1f) der Prozessgröße. Für diese drei Abbildungen (5.1d-f) wird in dieser Arbeit angenommen, dass die Abweichungen in der Prozessdynamik groß und die systematischen Abweichungen geringer sind. Dem gegenüber sind in den Abbildungen 5.1a-c die Abweichungen in der Prozessdynamik gering und die systematischen Abweichungen größer. Nach diesem Vorgehen liegen geringe Abweichungen in der Prozessdynamik vor, wenn das simulierte und gemessene Übergangsverhalten einer Prozessgröße einem der drei Beispiele aus Abbildung 5.1a-c entspricht. In diesen Abbildungen ist zu erkennen, dass die Abweichungen im Übergangsverhalten konstant bleiben oder sich vom Startwert linear oder asymptotisch dem Endwert annähern. Dies ist in den Abbildungen 5.1d-f nicht zu erkennen. Zu Beginn und am Ende des Übergangsverhaltens liegt eine perfekte Übereinstimmung zwischen Simulations- und Messergebnis der Prozessgröße vor. Dazwischen nehmen die Abweichungen im zeitlichen Verlauf zu und ab, wodurch sich Maxima und Minima im Übergangsverhalten (zwischen Start- und Endwert) bilden. In diesen Fällen wird von einer schlechten Erfassung der Prozessdynamik vom Modell ausgegangen.

## 5.1 Separate Anlagenkomponenten

Zunächst werden Studien aus der Literatur mit experimentellen Messergebnissen für die einzelnen Anlagenkomponenten zur Validierung herangezogen. Dazu gehören die Absorptions- und Desorptionskolonne sowie die verschiedenen Wärmeübertrager in der Peripherie. Die weiteren Komponenten in der Peripherie, wie beispielsweise die Rohrleitungen oder Vorratsbehälter, werden nicht separat validiert, sondern werden erst bei der Betrachtung der gesamten Anlage berücksichtigt.

### 5.1.1 Kolonnen

Es folgt die Validierung des stationären und dynamischen Prozessverhaltens der einzelnen Kolonnen, wobei die Rauchgaswäsche und Koksofengasreinigung betrachtet werden.

#### 5.1.1.1 Rauchgaswäsche

Zum Prozessverhalten der chemische Absorption von gasförmigen CO<sub>2</sub> mit wässrigen MEA Lösungen sind viele experimentelle Untersuchung in der Literatur zu finden. In dieser Arbeit werden die experimentellen Ergebnisse von Notz (2013) verwendet. Hierzu hat er an einer Pilotanlage der Universität Stuttgart eine Reihe von Experimenten durchgeführt, bei der wichtige Prozessparameter im weiten Bereich variiert und der stationäre Zustand anhand von Massenstrom, Druck, Temperatur und Zusammensetzung aller Prozesströme gemessen wurde. Die Spezifikationen des Absorbers und Desorbers von der von Notz (2013) verwendeten Pilotanlage sind in Abbildung 5.2 zu finden.

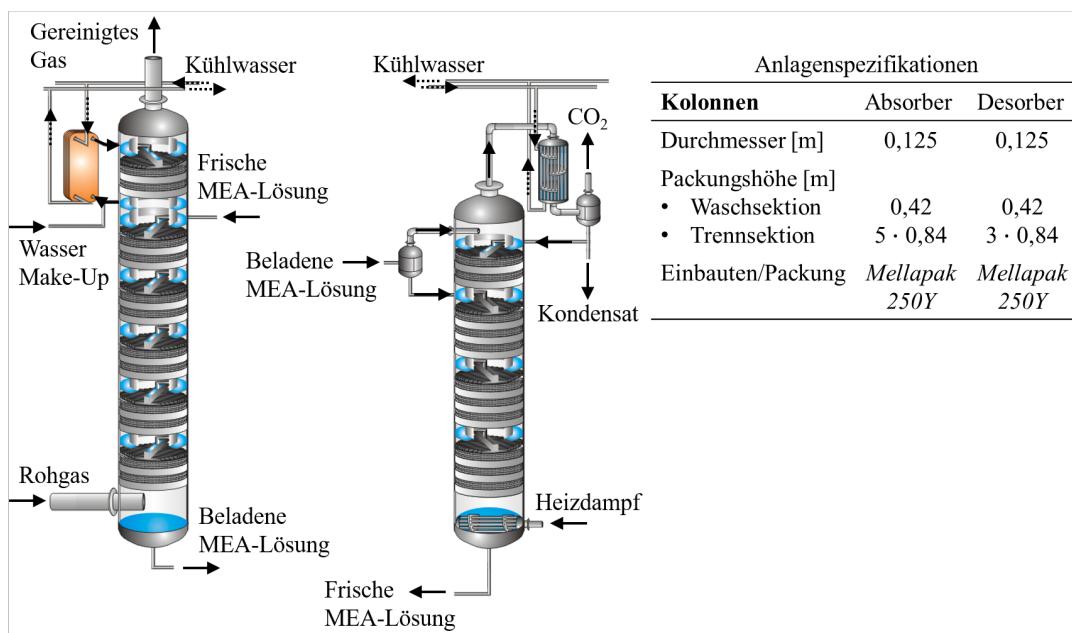


Abbildung 5.2: Die von Notz (2013) verwendete Absorptions- und Desorptionskolonne zur experimentellen Untersuchung des stationären Prozessverhaltens.

Für die einzelnen Kolonnen werden die von Notz (2013) gemessenen Eintrittsströme im Modell vorgegeben. Die für das rate-based Modell erforderlichen Stoffübergangskoeffizienten, Druckverluste und Flüssigkeitholdups werden mit den Korrelationen von Billet und Schultes (1999) für die strukturierte Packung *Mellapak 250Y* bestimmt. Die effektive Phasengrenzfläche wird mit der Korrelation von Tsai et al. (2011) berechnet (Anhang A). Die erforderlichen Reaktionsparameter für die Rauchgaswäsche werden mit den Korrelationen von von Harbou et al. (2014) bestimmt (Anhang B). Es werden 29 Experimente verwendet, bei denen Notz (2013) verschiedene Prozessparameter variiert hat, um das stationäre Prozessverhalten experimentell zu untersuchen. Eine Übersicht zu den eingestellten Prozessparametern wird in Abschnitt 5.2 gegeben. Zur Validierung werden für den Absorber der Absorptionsgrad sowie die Austrittstemperaturen des Gas- und Flüssigkeitsstroms aus Messung und Simulation verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.3 aufgeführt.

Die Paritätsdiagramme in Abbildung 5.3 zeigen, dass die Abweichungen zwischen den aus den Messungen und Simulationsergebnissen berechneten Absorptionsgraden für alle Experimente im Bereich  $\pm 5\%$  liegen. Der Mittelwert (berechnet aus den Beträgen der Abweichungen) beträgt 2,1% für den Absorptionsgrad, was einer sehr guten Übereinstimmung entspricht. Dies gilt auch für die Austrittstemperaturen des Gas- und Flüssigkeitsstroms, wobei hier leicht höhere Abweichungen zu finden sind. Es fällt auf, dass die Temperaturen des austretenden Gasstroms im Experiment von Notz (2013) etwas geringer und die Temperaturen des austretenden Flüssigkeitsstroms etwas höher sind als in den Simulationen. Dies liegt vor allem an den Wärmeverlusten, die trotz Isolierung im Experiment aufgetreten sind, in der Simulation aber nicht berücksichtigt werden. Infolge der Wärmeverluste kondensiert aufsteigender Dampf im Absorber teilweise aus und die Gas-Temperatur sinkt. Insgesamt ist die Übereinstimmung zwischen Mess- und Simulationsergebnis mit dem rate-based Modell aber sehr gut.

Für den einzelnen Desorber wird die Validierung analog zum Absorber durchgeführt. Das

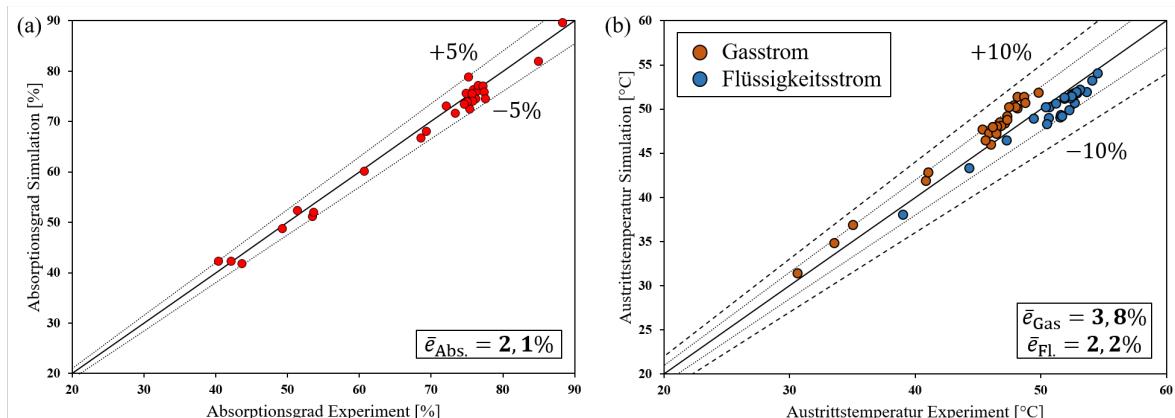


Abbildung 5.3: Paritätsdiagramme für den Absorptionsgrad (a) und die Absorber-Austrittstemperaturen des Gases und der Flüssigkeit (b); Experimente von Notz (2013).

rate-based Modell unterscheidet sich vor allem in der Berücksichtigung der Reaktionen, die hier aufgrund der hohen Temperaturen als instantan angenommen werden. Zusätzlich zum Eintrittsstrom werden die Heizleistung im Verdampfer und die Austrittstemperatur aus dem Kondensator aus den Messergebnissen von Notz (2013) in der Simulation vorgegeben. Das besondere an der Pilotanlage ist, dass der Verdampfer direkt im Kolonnensumpf des Desorbers eingebaut ist. Die Ergebnisse aus Messung und Simulation sind ebenfalls als Paritätsdiagramme in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Abweichungen des Desorptionsgrades sind hier höher im Vergleich zum Absorptionsgrad und liegen im Bereich von  $\pm 15\%$ . Der Mittelwert beträgt 4,6 %, was weiterhin einer guten Übereinstimmung entspricht. Auch die Abweichungen des austretenden Gasstromes sind hier etwas höher. Aufgrund der höheren Temperaturen im Desorber sind größere Wärmeeverluste zu erwarten. Als Folge kondensiert mehr Wasser aus dem aufsteigenden Dampf aus und die Gas-Temperatur sinkt stärker als im Absorber.

Da Notz (2013) nur das stationäre Prozessverhalten untersucht hat, werden die Simulationsergebnisse zur Dynamik einer einzelnen Absorptionskolonne mit den experimentellen Ergebnissen von Kvamsdal et al. (2011) verglichen. Die Spezifikation der Absorptionskolonne ist in Abbildung 5.5a zu finden, wobei anzumerken ist, dass keine Informationen über die Anzahl an Packungsbetten bzw. FSV Systeme gegeben ist. Daher sind bei der Skizze des Absorbers in Abbildung 5.5 diese nicht aufgeführt, obwohl davon auszugehen ist, dass an der realen Absorptionskolonne FSV Systeme installiert wurden.

Kvamsdal et al. (2011) untersuchten die Prozessdynamik des Absorbers unter Verwendung der Rauchgaswäsche experimentell, indem sie die Rohgas-Zusammensetzung mehrfach über die Zeit variierten und den Einfluss auf die austretende CO<sub>2</sub>-Konzentration im gereinigten Gas kontinuierlich gemessen haben. Da der Einfluss der FSV Systeme auf Änderungen des Gasstroms minimal ist (vgl. Abschnitt 2.2), kann das Messergebnis hier für die Validierung trotz fehlender Angaben verwendet werden. Zur Bestimmung der für das rate-based Modell notwendigen packungsspezifischen Parameter der *Mellapak 2X*

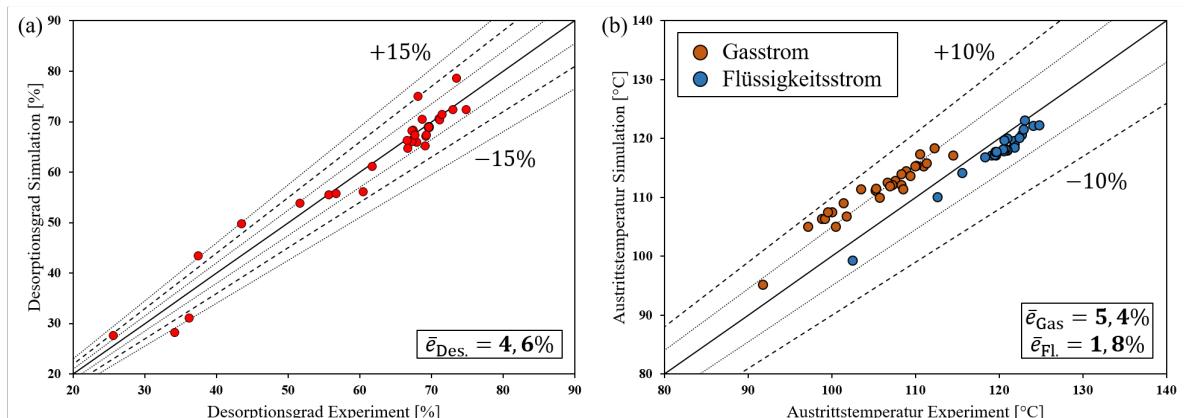


Abbildung 5.4: Paritätsdiagramme für den Desorptionsgrad (a) und die Desorber-Austrittstemperaturen des Gases und der Flüssigkeit (b); Experimente von Notz (2013).

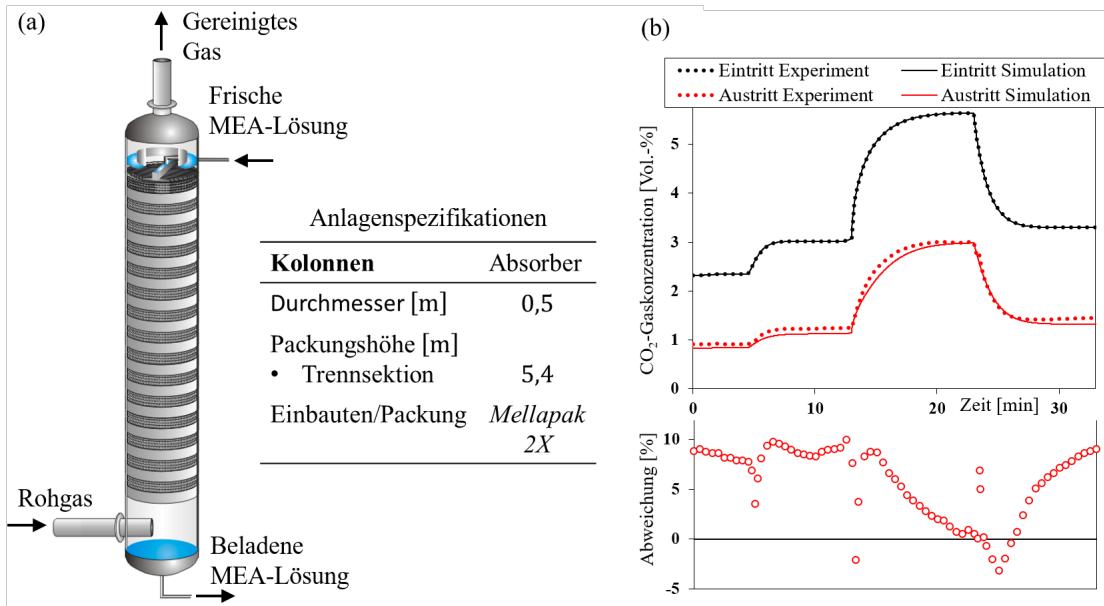


Abbildung 5.5: Die von Kvamsdal et al. (2011) verwendete Absorptionskolonne zur experimentellen Untersuchung des dynamischen Prozessverhaltens (a) sowie zugehörige Mess- und Simulationsergebnisse zur Dynamik des Prozesses (b).

werden wie zuvor die Korrelationen von Billet und Schultes (1999) für den Holdup, Druckverlust und die Stoffübergangskoeffizienten sowie die Korrelation von Tsai et al. (2011) für die effektive Phasengrenzfläche genutzt (Anhang A). Ein Vergleich der von Kvamsdal et al. (2011) gemessenen und den simulierten CO<sub>2</sub>-Konzentrationen ist in Abbildung 5.5b zu finden.

Die CO<sub>2</sub>-Konzentration im eintretenden Rohgas wurde insgesamt drei Mal im Bereich zwischen 2 und 6 Vol.-% variiert. Dabei wurde zunächst eine kleine Erhöhung, dann eine starke Erhöhung und zuletzt eine starke Verringerung durchgeführt. Vor jeder Änderung wurde ein stationärer Zustand abgewartet, d.h. bis keine signifikante Änderung der CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration erkennbar war. So liegen insgesamt vier stationäre Zustände im Experiment vor. Qualitativ ist eine gute Übereinstimmung zwischen gemessener und simulierter CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration zu erkennen. Für einen quantitativen Vergleich wurde die relative Abweichung für jeden Messpunkt berechnet und unterhalb des Diagramms aufgetragen (Abbildung 5.5b). Hier ist zu erkennen, dass die Abweichungen im ersten, zweiten und vierten stationären Zustand ca. +10% betragen. Im dritten stationären Zustand, nach der starken Konzentrationserhöhung, ist die Abweichung nahezu Null. Auffällig am zeitlichen Verlauf der relativen Abweichung ist, dass zu Beginn jeder Änderung der Eintrittskonzentration ein Peak (kurzer Ausschlag in der Kurve) in Abbildung 5.5b zu erkennen ist. Diese Peaks werden durch eine ungenau simulierte Totzeit hervorgerufen. Grund dafür könnte die Verzögerung der Messsysteme sein. Das Gas weist durch seine relativ geringe Dichte eine geringe Trägheit auf, wodurch die Totzeit der Austrittskonzentration im Sekundenbereich liegt. Messungenauigkeiten haben so einen großen

Einfluss auf das Ergebnis, was eine Bewertung der Mess- und Simulationsergebnisse erschwert. Im weiteren zeitlichen Verlauf bewegen sich die Abweichungen nahezu linear vom jeweiligen Start- zum neuen Endwert, was nach dem Vorgehen von Abbildung 5.1 einer guten Übereinstimmung der Mess- und Simulationsergebnisse entspricht. Lediglich beim letzten durchgeführten Sprung (starke Verringerung der CO<sub>2</sub>-Eintrittskonzentration) ist in Abbildung 5.5b ein Minimum bei etwa Minute 25 zu erkennen. Hier liegen Abweichungen in der Prozessdynamik vor. Ein Grund dafür könnte sein, dass Kvamsdal et al. (2011) die Änderung durchgeführt haben, bevor der stationäre Zustand zuvor wirklich erreicht wurde. Die Amplitude dieses Minimums beträgt etwa 3% (Differenz zwischen 0 und -3%). Dies entspricht einer geringen Differenz zwischen Mess- und Simulationsergebnis, sodass auch nach der Bewertung des zeitlichen Verlaufs der Abweichungen weiterhin von einer guten Übereinstimmung ausgegangen werden kann.

### 5.1.1.2 Koksofengasreinigung

Zur Validierung des zweiten in dieser Arbeit betrachteten Reaktionssystems, der Koks- ofengasreinigung, werden die experimentellen Ergebnisse von Mayer (2002) verwendet. Für die von ihm durchgeführten Experimente wurde eine Pilotanlage der TU Berlin benutzt, um sowohl das stationäre als auch das dynamische Prozessverhalten zu untersuchen. Bei der Anlage handelte es sich aber nicht um eine herkömmliche AS-Kreislaufwäsche (Ammoniak-Schwefelwasserstoff), wie sie in Abbildung 1.6 gezeigt ist, sondern lediglich um einen H<sub>2</sub>S-Wäscher (Absorptionskolonne). Der zusätzliche NH<sub>3</sub>-Wäscher wurde nicht betrachtet, da in dieser Kolonne lediglich das gasförmige Ammoniak in stark verdünnten Ammoniak-Lösungen gelöst wird und der Fokus der Arbeit von Mayer (2002) auf der chemischen Absorption der Schadgase aus dem Koksofengas lag. Ebenso wurde die Aufreinigung des beladenen Lösungsmittels nicht im Kreislauf durchgeführt. In der Literatur sind keine Untersuchungen zur vollständigen AS-Kreislaufwäsche zu finden, daher wird die Validierung mit den Ergebnissen von Mayer (2002) hier ausführlich analysiert.

Das für die Absorption verwendete Lösungsmittel wurde in einem ausreichend großen Vorlagebehälter zur Verfügung gestellt. So konnte sichergestellt werden, dass während der Experimente das Lösungsmittel am Eintritt des H<sub>2</sub>S-Wäschers immer dieselbe Zusammensetzung aufweist. Die Spezifikationen der von Mayer (2002) verwendeten Absorptionskolonne sind in Abbildung 5.6 zu finden. Da nicht nur Experimente zum stationären sondern auch zum dynamischen Prozessverhalten durchgeführt wurden, ist die Bestimmung des Flüssigkeitholdups in den nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten (FSV System, Kolonnensumpf) notwendig. Als FSV System wurden Kaminböden in die Kolonne eingebaut, deren technische Zeichnung in Abbildung 5.6 aufgeführt ist. Das unterhalb des Kamins aufsteigende Gas strömt durch den Kamin auf, während das herabtropfende Lösungsmittel vom Kamindach radial nach außen gelenkt und kreisringförmig um den Kamin herum gesammelt wird. Wenn der Füllstand des gesammelten Lösungsmittels ei-

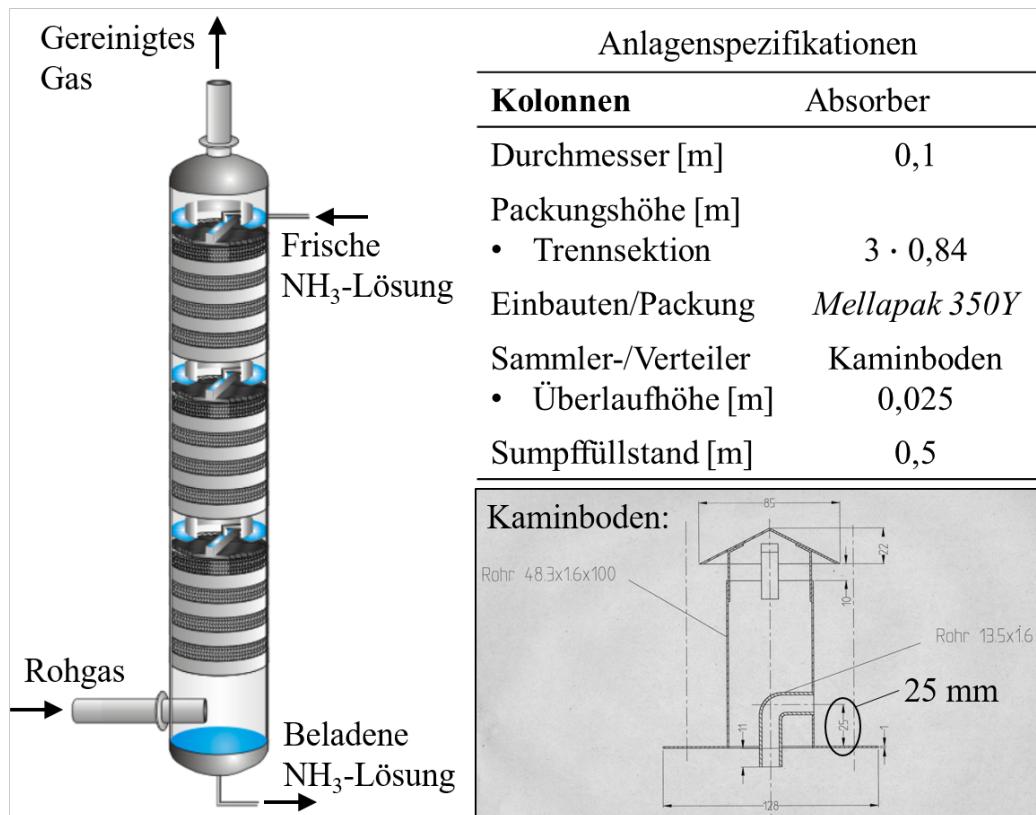


Abbildung 5.6: Die von Mayer (2002) verwendete Absorptionskolonne zur experimentellen Untersuchung des stationären und dynamischen Prozessverhaltens mit technischer Zeichnung der eingebauten Kaminböden (Mayer, 2024).

ne Höhe von 25 Millimeter erreicht, fließt dieses in ein Rohr, das durch den Kamin zu dem darunter liegenden Packungsbett führt. So können Gas und Flüssigkeitsstrom nahezu ungehindert, d.h. mit geringem Druckverlust, aneinander vorbei durch den Kaminboden strömen.

Zur Bereitstellung des Rohgases wurden Gasflaschen verwendet, die jeweils mit Stickstoff, CO<sub>2</sub> und Schwefelwasserstoff gefüllt und miteinander verbunden wurden. Die Zusammensetzung des Rohgases wurde dann durch Ventile mit Gasmengenreglern eingestellt. Bei den Experimenten wurde auf Ammoniak im Rohgas verzichtet, da dieses maßgeblich im NH<sub>3</sub>-Wäscher der AS-Wäsche gelöst werden würde. Ebenso wurde auf den Einsatz von Blausäure aufgrund der sehr geringen Mengen im Koksofengas (vgl. Tabelle 1.2) und dem sehr viel größeren Sicherheitsaufwand verzichtet. Der Fokus der Experimente lag auf der Untersuchung des Effekts der parallel stattfindenden chemischen Absorption der relativ schwach sauer reagierenden Komponente Schwefelwasserstoff und dem im Überschuss vorhandenen CO<sub>2</sub>. Beide Komponenten reagieren mit dem im Lösungsmittel vorhandenen Ammoniak und behindern so die Absorption der jeweils anderen Gaskomponente. Eine höhere Ammoniakkonzentration im Lösungsmittel führt dadurch nicht zwangsläufig zu höheren Absorptionsraten des Schwefelwasserstoffs im H<sub>2</sub>S-Wäscher, da auch die CO<sub>2</sub>-Absorption durch höhere Ammoniakkonzentrationen unterstützt wird. Um

diesen Effekt bei den Experimenten hervorzuheben, wurde das Verhältnis der Schadgas-Konzentrationen (Schwefelwasserstoff und Kohlenstoffdioxid) im Rohgas im Vergleich zur typischen Zusammensetzung des Koksofengases (Verhältnis 1:10, vgl. Tabelle 1.2) erhöht und die Ammoniakkonzentration im Lösungsmittel relativ gering gehalten. Anschließend wurden die Konzentrationen und wichtige Prozessparameter variiert. Eine Übersicht der eingestellten Parameter in den Experimenten ist in Tabelle 5.1 zu finden.

Tabelle 5.1: Übersicht der wichtigsten Prozessparameter während der Experimente an der TU-Berlin Pilotanlage (Mayer, 2002).

Exp.	$F [\sqrt{\text{Pa}}]$	$B \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right]$	$y_{\text{H}_2\text{S},\text{ein}}^{\text{G}} [\%]$	$y_{\text{CO}_2,\text{ein}}^{\text{G}} [\%]$	$c_{\text{NH}_3,\text{ein}}^{\text{L}} \left[ \frac{\text{g}}{\text{l}} \right]$	$\psi_{\text{H}_2\text{S}} [\%]$	$\psi_{\text{CO}_2} [\%]$
1	1,0	10,2	0,587	0,887	10,8	98	31
2	1,0	10,2	0,619	0,891	5,4	98	21
3	1,0	10,2	0,618	0,888	5,4	98	21
4	1,5	10,2	0,634	0,900	5,4	98	15
5	1,8	10,2	0,619	0,890	9,4	98	19
6	1,8	10,2	0,634	0,900	5,4	92	12
7	1,8	10,2	0,631	1,383	5,4	91	11
8	1,8	10,2	1,031	1,401	5,4	77	10
9	1,8	10,2	0,452	1,119	11,7	98	17
10	1,8	10,2	0,361	1,262	11,7	97	23
11	1,8	10,2	0,479	1,114	9,6	100	16
12	1,8	10,2	0,496	1,127	8,1	100	13
13	1,8	10,2	0,492	1,113	8,0	100	13
14	1,8	7,6	0,450	1,117	8,0	94	16
15	1,8	10,2	0,549	1,494	13,0	98	15
16	1,8	10,2	0,706	1,493	13,0	99	15

Die Volumenströme des Rohgases  $\dot{V}_{\text{ein}}^{\text{G}}$  und Lösungsmittels  $\dot{V}_{\text{ein}}^{\text{L}}$  wurden von Mayer (2002) nicht direkt sondern implizit über den  $F$ -Faktor und die Berieselungsdichte  $B$  angegeben:

$$F = \frac{\dot{V}_{\text{ein}}^{\text{G}}}{\frac{\pi}{4} d_{\text{col}}^2} \cdot \sqrt{\rho_{\text{ein}}^{\text{G}}} \quad (5.1)$$

$$B = \frac{\dot{V}_{\text{ein}}^{\text{L}}}{\frac{\pi}{4} d_{\text{col}}^2} \cdot 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}} \quad (5.2)$$

Der Druck in der Absorptionskolonne der Pilotanlage betrug 1 bar, wobei das Rohgas bei leicht erhöhtem Druck von 1,12 bar der Kolonne zugeführt wurde, um Druckverluste innerhalb der Kolonne überwinden und ohne Unterdruck (Druck unterhalb des Atmosphärendrucks) die Kolonne verlassen zu können. Der Rohgas- und Flüssigkeitsstrom wurden der Kolonne bei Umgebungstemperatur zugeführt. Die für das rate-based Modell

erforderlichen Parameter zur Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten, des Druckverlusts, der Holdups und der effektiven Phasengrenzfläche werden mit den Korrelationen von Billet und Schultes (1999) für die *Mellapak 350Y* bestimmt (Anhang A). Die erforderlichen Reaktionsparameter für die Absorption von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S mit wässrigen NH<sub>3</sub> Lösungen werden mit den Korrelationen von Maurer (1980), Pinsent et al. (1956a) sowie Danckwerts und Sharma (1966) bestimmt (Anhang B). Die 16 Experimente aus Tabelle 5.1 werden verwendet, um das stationäre Prozessverhalten des rate-based Modells für die Koksofengasreinigung zu validieren. Dazu werden die Absorptionsgrade für das absorbierbare H<sub>2</sub>S und das CO<sub>2</sub> aus Messung und Simulationsergebnis verglichen. Die Ergebnisse sind in Form von Paritätsdiagrammen in Abbildung 5.7 aufgeführt.

Die Paritätsdiagramme zeigen, dass die Abweichungen im Vergleich zur Rauchgaswäsche höher sind. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen von Schneider (2001) überein, der ebenfalls Simulationen durchgeführt und mit den Messergebnissen von Mayer (2002) verglichen hat. Dabei wurden von Schneider (2001) hohe Abweichungen festgestellt. Die Abweichungen wurden in der Arbeit durch einen Korrekturfaktor für die Bestimmung der effektiven Phasengrenzfläche in den Modellgleichungen minimiert. Schneider (2001) vermutete, dass das Problem einerseits an der veralteten Korrelation für die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> ermittelt von Pinsent et al. (1956a) und andererseits an seiner vergleichsweise geringen Diskretisierung des rate-based Modells von nur einem Filmsegment pro rate-based Stufe liegen könnte. Diese Vermutungen werden in dieser Arbeit überprüft. Anstelle der Korrelation von Pinsent et al. (1956a) wird ein neuer Ansatz von Liu et al. (2011) zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> (Reaktion RVII in Abschnitt 3.4, Anhang A) verwendet, allerdings ohne signifikante Verbesserung. Der Grund dafür ist, dass auch neuere Studien nahezu identische Reaktionsgeschwindigkeiten wie die von Pinsent et al. (1956a) gemessen haben. Qin et al. (2010) arbeiteten hierzu einen Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten für diese Reak-

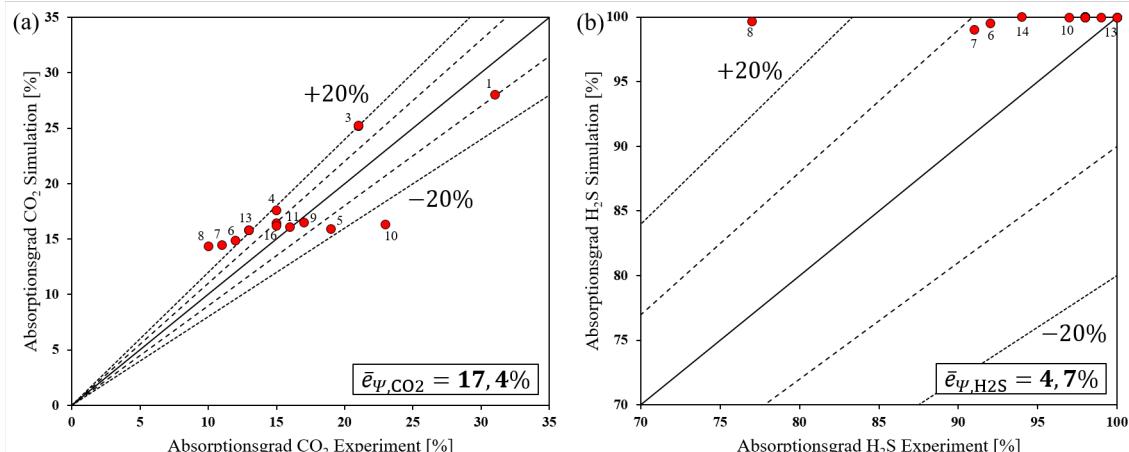


Abbildung 5.7: Paritätsdiagramme für den CO<sub>2</sub>-Absorptionsgrad (a) und den H<sub>2</sub>S-Absorptionsgrad (b); Experimente von Mayer (2002).

tion, erzielt mit unterschiedlichen Korrelationen, heraus, wobei die meisten Ergebnisse vergleichbar mit denen von Pinsent et al. (1956a) gewesen sind. Auch die Genauigkeit der Korrelationen für die übrigen Reaktionen kann als Grund für die hohen Abweichungen ausgeschlossen werden, da die meisten ebenfalls im Reaktionssystem der Rauchgaswäsche verwendet wurden und in diesem Reaktionssystem die Abweichungen deutlich geringer sind. Die Vermutung der geringen Diskretisierung kann hier ebenfalls widerlegt werden, weil die Simulationsergebnisse in dieser Arbeit mit einer deutlich höheren Diskretisierung (15 Stufen pro Packungsbett mit 9 Filmsegmenten pro Stufe, vgl. Anhang C) durchgeführt wurden. Auffällig bei dem Vergleich der Simulations- und Messergebnisse in Abbildung 5.7 ist, dass die relativen Abweichungen vor allem bei geringen CO<sub>2</sub>-Absorptionsgraden zunimmt. Dies liegt einerseits an der höheren Sensitivität der relativen Abweichung bei kleinen Werten. Andererseits weist das Experiment 8 mit knapp +46 % die größte Abweichung auf. Bei diesem Experiment wurde die größte H<sub>2</sub>S-Konzentration im Rohgas eingestellt (vgl. Tabelle 5.1). Die von Mayer (2002) ermittelten Absorptionsgrade für die gemessenen CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>S-Konzentrationen sind von allen Experimenten hier am geringsten. Der Einfluss der gleichzeitig stattfinden Absorption beider Komponenten und der damit verbundenen Konkurrenz um das Ammoniak im Lösungsmittel scheint hier am stärksten zu sein. Die Abweichungen könnten daher auf die Kreuzeffekte bei der Mehrkomponenten-Diffusion zurückzuführen sein (Taylor und Krishna, 1993), die im rate-based Modell über effektive Diffusionskoeffizienten, die aus der Stoffdatenbank von Aspen Properties bezogen werden, berücksichtigt werden. Die Verwendung von effektiven Diffusionskoeffizienten könnten daher zur Beschreibung des Stofftransports in diesem Fall unzureichend und die Verwendung von komplexeren Ansätzen, wie z.B. den Stefan-Maxwell Gleichungen, notwendig sein. Insgesamt liegen die Abweichungen des CO<sub>2</sub>-Absorptionsgrads für die meisten Experimente bei ± 20 %. Der Mittelwert der absoluten Abweichungen liegt bei 17,4 %. Vernachlässigt man hier die Experimente 7 und 8, bei denen die Abweichungen am größten sind, verringert sich der Mittelwert auf 14,6 %. Die absoluten Abweichungen des H<sub>2</sub>S-Absorptionsgrads liegen bei 4,7 %. Der Grund für die hier deutlich geringeren Abweichungen liegt an den hohen Absorptionsgraden von nahezu 100%, was eine Bewertung der Modellgenauigkeit hier deutlich erschwert.

Zusätzlich zum CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>S-Absorptionsgrad werden auch die gemessenen und simulierten Konzentrationsprofile in der flüssigen Phase verglichen. Exemplarisch sind in Abbildung 5.8 der Vergleich für das Experiment 1 und Experiment 8 aus Tabelle 5.1 dargestellt. Die gemessenen und simulierten Konzentrationsprofile aller weiteren Experimente sind im Anhang D zu finden. In Abbildung 5.8 ist gut zu erkennen, dass die H<sub>2</sub>S-Konzentration in der flüssigen Phasen vor allem in der unteren Hälfte der Kolonne zunimmt. In Experiment 1 in Abbildung 5.8a nimmt die H<sub>2</sub>S-Konzentration nur im Bereich von 0 bis 1 m zu, d.h. das im Rohgas eintretende H<sub>2</sub>S ist bereits nach einem Meter in der Kolonne vollständig absorbiert. In Experiment 8 in Abbildung 5.8b nimmt die simulierte H<sub>2</sub>S-Konzentration

in der flüssigen Phase besonders im Bereich zwischen 0,5 und 2 m zu, während im Messergebnis die stärkste Zunahme am Kolonnenkopf zwischen 1,7 und 2,5 m zu erkennen ist. Die in Experiment 8 gemessenen Konzentrationsprofile zeigen, dass in der oberen Hälfte der Kolonne vorwiegend H<sub>2</sub>S und in der unteren Hälfte vor allem CO<sub>2</sub> absorbiert wird. Das Lösungsmittel NH<sub>3</sub> in der Flüssigkeit scheint bevorzugt mit H<sub>2</sub>S in Reaktion zu treten. Sobald das gasförmige H<sub>2</sub>S vollständig absorbiert ist, nimmt die Absorption von CO<sub>2</sub> zu. In den simulierten Konzentrationsprofile ist ein solcher Wechsel der absorbierenden Komponente nicht zu erkennen. Die Zunahme der CO<sub>2</sub>-Konzentration verläuft nahezu linear, während auch die H<sub>2</sub>S-Konzentration zunimmt. In der Simulation findet die Absorption beider Komponenten parallel statt. Dies ist auch im Messergebnis des Experiments 1 in Abbildung 5.8a zu erkennen. Bei geringen H<sub>2</sub>S-Konzentrationen im Rohgas, in denen das H<sub>2</sub>S bereits im unteren Bereich der Kolonne vollständig absorbiert ist, ist der Einfluss der parallel stattfindenden Absorption gering und die Übereinstimmung zwischen Mess- und Simulationsergebnis gut.

Mayer (2002) hat neben den Messergebnissen zum stationären Prozessverhalten auch zwei Experimente zur Prozessdynamik durchgeführt. Ausgangspunkt des ersten Experiments ist der stationäre Zustand von Experiment 1 und der des zweiten Experiments von Experiment 5 aus Tabelle 5.1. In beiden Experimenten wurde die Ammoniak-Konzentration im eintretenden Lösungsmittel sprunghaft auf 5,4 g l<sup>-1</sup> reduziert und die Austrittskonzen-

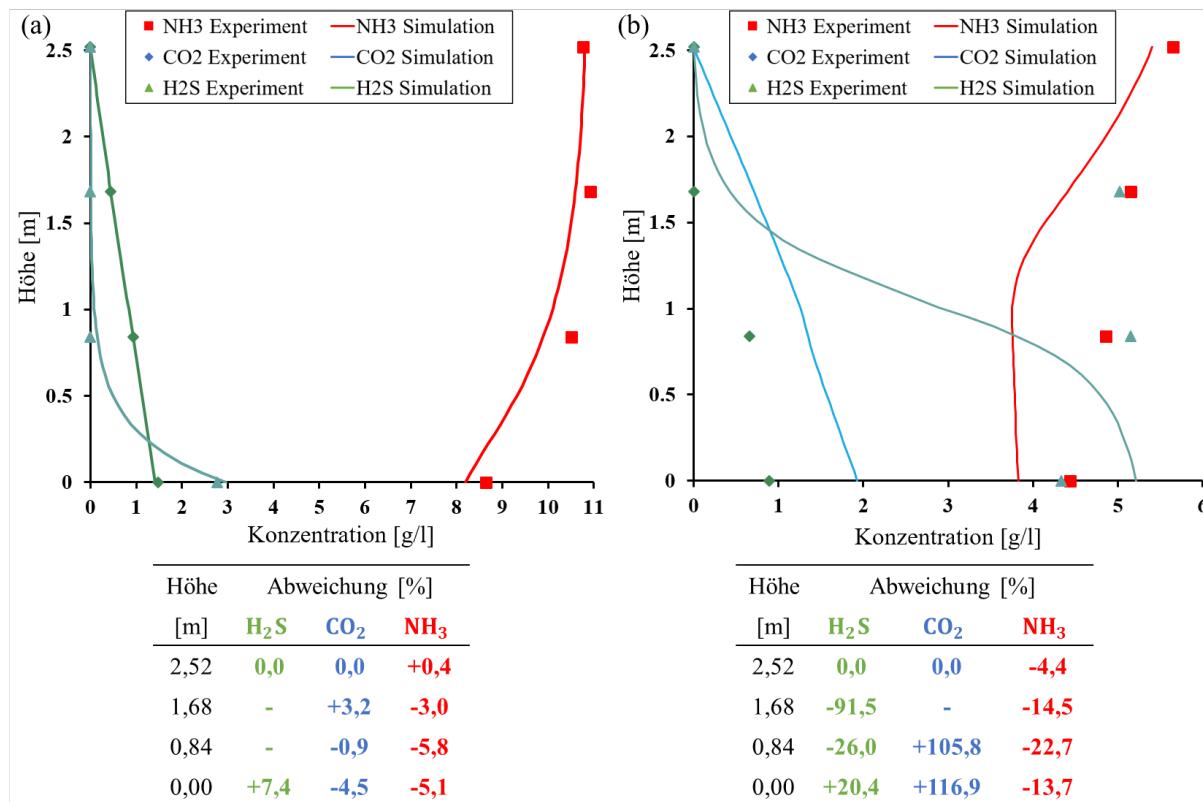


Abbildung 5.8: Messergebnisse von Mayer (2002) und Simulationsergebnisse der Konzentrationsprofile in der flüssigen Phase für Experiment 1 (a) und Experiment 8 (b).

tionen von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  in der flüssigen Phase über die Zeit gemessen. Die Messung fand allerdings nicht kontinuierlich statt, sondern es wurden zu bestimmten Zeitpunkten während des Experiments Flüssigproben aus der Pilotanlage entnommen und offline die Zusammensetzung ermittelt. Die Mess- und Simulationsergebnisse beider Experimente zur Prozessdynamik sind in Abbildung 5.9 gegeben.

Da die simulierten Austrittskonzentrationen von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$  kaum bis keine Änderung zeigen, werden die Mess- und Simulationsergebnisse zur Prozessdynamik anhand der austretenden  $\text{NH}_3$ -Konzentration im Lösungsmittel verglichen. Für die Messergebnisse werden die relativen Abweichungen zu den simulierten  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen berechnet und in Abbildung 5.9 dargestellt. Diese Abbildung zeigt, dass die Abweichungen in beiden Experimenten in den positiven Bereich ansteigen, wenn die  $\text{NH}_3$ -Eintrittskonzentration verringert wird. Im ersten Experiment dauert der kontinuierliche Anstieg ca. 5 und im zweiten Experiment etwa 10 Minuten. Dieser Anstieg ist die Folge davon, dass die simulierte Totzeit von etwa 2 Minuten deutlich geringer ist als die gemessene Totzeit in den Experimenten. Daher steigt die Abweichung im zweiten Experiment auch auf über 30 % an. Sobald die Verringerung der  $\text{NH}_3$ -Konzentration auch am Austritt gemessen wurde, sinkt die Abweichung. Die Totzeit in beiden Experimenten sollte theoretisch gleich sein, da die Berieselungsdichte und, damit verbunden, der eingestellte Volumenstrom in beiden Experimenten identisch ist (vgl. Tabelle 5.1). Mit demselben Volumen der Anlage ergibt

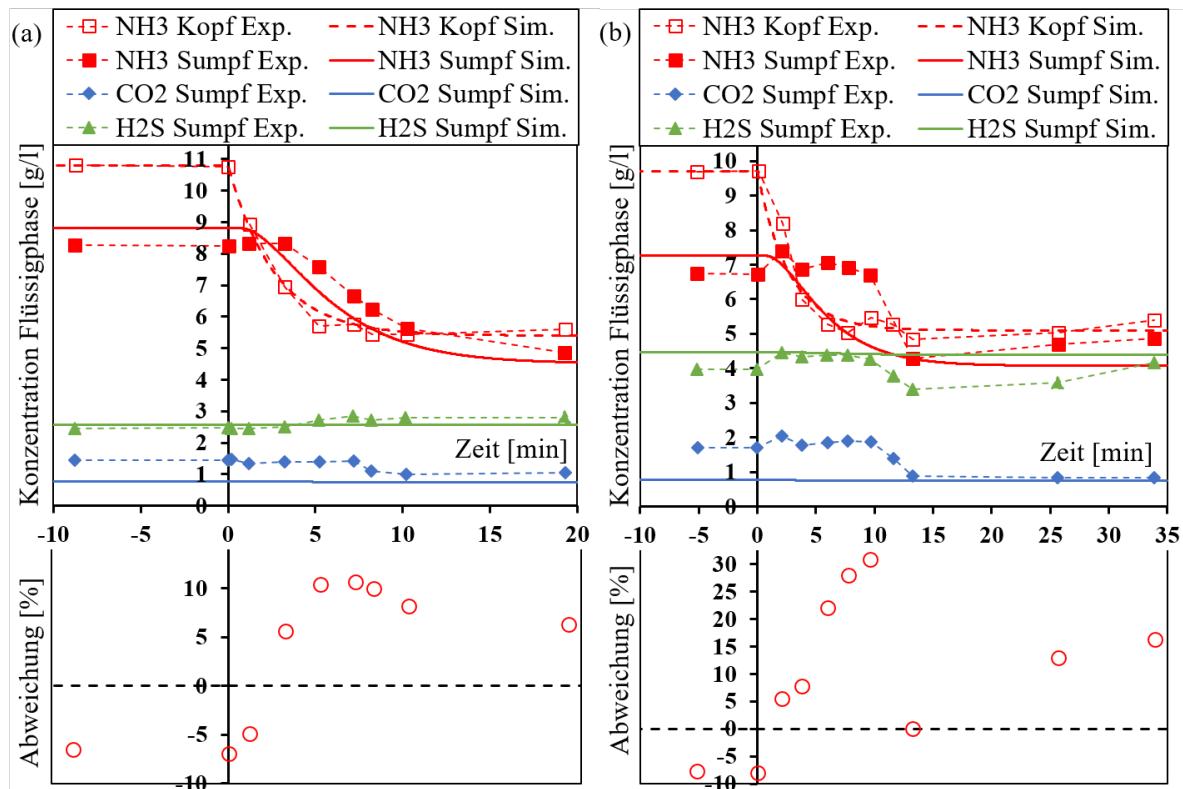


Abbildung 5.9: Messergebnisse von Mayer (2002) und Simulationsergebnisse des ersten (a) und zweiten Experiments (b) zur Prozessdynamik.

sich die gleiche Verweilzeit in beiden Experimenten. Daher sind die Messergebnisse, vor allem im zweiten Experiment durch den sehr plötzlichen Abfall der gemessenen NH<sub>3</sub>-Austrittskonzentration nach 10 Minuten, in Frage zu stellen. Es wurden lediglich diese zwei Experimente zur Prozessdynamik und keine Wiederholungen zur Sicherstellung der Reproduzierbarkeit durchgeführt. Der weitere Verlauf nach Erreichen der Totzeit zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen Mess- und Simulationsergebnis, vor allem im ersten Experiment. Die Abweichungen liegen hier im Bereich von  $\pm 10\%$  und die Übergangszeit von 20 Minuten wird gut vom Modell eingefangen. Im zweiten Experiment liegen die Abweichungen im Bereich von  $-10\%$  und  $+30\%$ . Nach Erreichen der Übergangszeit von etwa 20 Minuten nehmen die Abweichungen nochmal zu, was allerdings auf Schwankungen in der NH<sub>3</sub>-Eintrittskonzentration im Experiment zurückzuführen ist. Für einen besseren Vergleich und eine genauere Bestimmung der realen Tot- und Übergangszeit wäre eine kontinuierliche Konzentrationsmessung (online) in den Experimenten notwendig gewesen. Ebenso wären Wiederholungen der Experimente im Bezug zur Reproduzierbarkeit für eine Validierung der Simulationsergebnisse erforderlich.

Zur Untersuchung des Einflusses des FSV Systems und des Kolonnensumpfes auf die Prozessdynamik werden die Simulationen erneut durchgeführt, wobei das FSV System und der Kolonnensumpf vernachlässigt werden (reduziertes Modell). Abbildung 5.10 zeigt den Verlauf der gemessenen und simulierten NH<sub>3</sub>-Austrittskonzentration mit und ohne Berücksichtigung der nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten für die zuvor vorgestellten Experimente. Die zeitlichen Verläufe der eintretenden NH<sub>3</sub>-Konzentration sowie der austretenden H<sub>2</sub>S- und CO<sub>2</sub>-Konzentration werden zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass in beiden Experimenten die Simulationsergebnisse ohne den Einfluss der nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten kürzere Totzeiten und Übergangszeiten aufweisen. Die Abweichungen im Übergangsbereich (zwischen 0 und 20 Minuten) sind daher höher als die Abweichungen, die mit dem gesamten dynamischen Modell erzielt wurden. Es ist daher schon am einzelnen Absorber erkennbar, dass die Berücksichtigung der nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten für die Modellierung des dynamischen Prozessverhaltens notwendig ist.

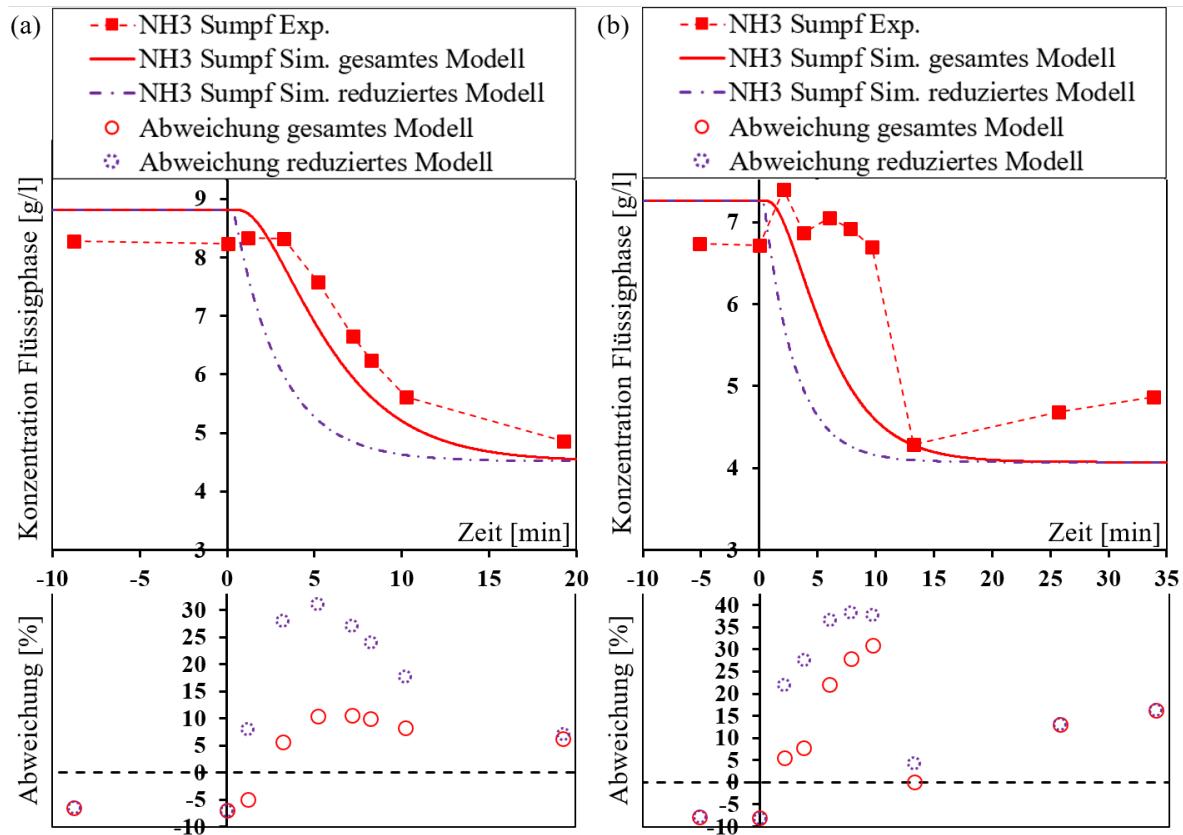


Abbildung 5.10: Messergebnisse von Mayer (2002) und Simulationsergebnisse erzielt mit dem gesamten und reduzierten Modell des ersten (a) und zweiten Experiments (b) zur Prozessdynamik.

### 5.1.2 Wärmeübertrager

Um die Modellierungsansätze der verschiedenen WT aus Abschnitt 3.2 validieren zu können, wurden experimentelle Ergebnisse zur Dynamik, entnommen aus der Literatur, verwendet.

#### 5.1.2.1 Platten-Wärmeübertrager

Zur experimentellen Untersuchung der Prozessdynamik von P-WTn haben Michel und Kugi (2014) Experimente an zwei unterschiedlichen P-WT (A und B) durchgeführt. Die Spezifikationen sind in Abbildung 5.11 gegeben.

Die P-WT unterscheiden sich hauptsächlich in Plattenlänge und Plattenanzahl. Für die Nusselt-Korrelationen zur Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten wird keine allgemeingültige Korrelation verwendet. Michel und Kugi (2014) ermittelten für beide P-WT die für Gleichung 3.34 notwendigen Korrelationsparameter, die in Abbildung 5.11 angegeben sind. Die Parameter werden für die Bestimmung der Nusselt-Zahlen im dynamischen Modell verwendet. In den Experimenten wurden sowohl der Massenstrom als auch die Eintrittstemperatur der heißen und kalten Flüssigkeit mehrfach über die Zeit variiert und die Änderungen der Austrittstemperaturen beider Flüssigkeiten gemessen. Als

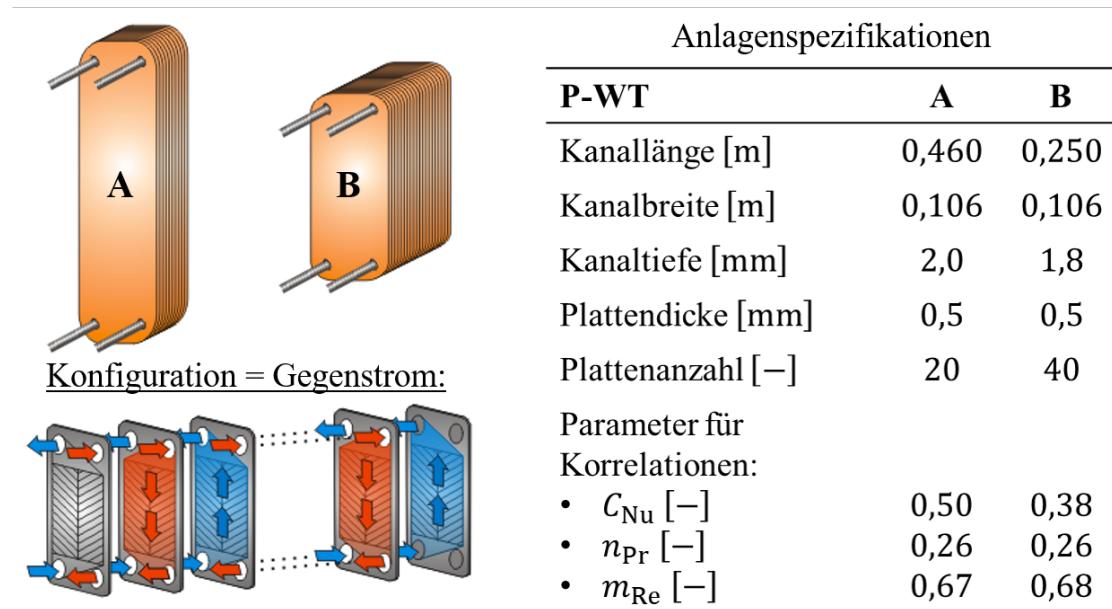


Abbildung 5.11: Die von Michel und Kugi (2014) verwendeten P-WT zur experimentellen Untersuchung des dynamischen Prozessverhaltens.

heiße Flüssigkeit wurde in beiden Experimenten ein Wasser-Glykol-Gemisch mit einem Volumenanteil von 44% Glykol verwendet. Als kalte Flüssigkeit wurde im Experiment mit dem P-WT A reines Kühlwasser und im Experiment mit dem P-WT B ein Wasser-Glykol-Gemisch mit einem Volumenanteil von 40% Glykol verwendet. Die Änderungen der Prozessgrößen in beiden Experimenten sind in Abbildung 5.12 dargestellt.

Die Ergebnisse der heißen Flüssigkeit sind in Rot und der kalten Flüssigkeit in Blau dargestellt. Der Vergleich der gemessenen und simulierten Austrittstemperaturen beider Flüssigkeiten sind zusammen mit den zugehörigen relativen Abweichungen ebenfalls in Abbildung 5.12 dargestellt. Die Abweichungen bewegen sich für den P-WT A zwischen -5% und +10% und für den P-WT B zwischen -5% und +5%. Die höchsten Abweichungen liegen vor, wenn die Massenströme beider Flüssigkeiten am geringsten sind. Ein Grund hierfür könnte sein, dass der Volumenstrom nicht ausreichend war, um die Platten vollständig zu benetzen oder eine gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeiten auf alle Kanäle des jeweiligen P-WT gewährleisten zu können. Eine solche Fehlverteilung wird im Modell nicht berücksichtigt, wodurch es zu höheren Abweichungen kommen könnte. Die Vielzahl an stattfindenden teilweise parallel durchgeföhrten Änderungen erschweren in diesem Fall die Analyse des zeitlichen Verlaufs der Abweichungen. Zusätzlich schwankten die Eintrittstemperaturen der heißen Flüssigkeit im Experiment, die für die Bewertung des Verlaufs hinderlich sind. Dennoch sind zwischen den jeweiligen stationären Zuständen im Übergangsprozess kaum bis keine Peaks im Verlauf der Abweichungen erkennbar. Mit der Bewertung nach Abbildung 5.1 ist daher die Übereinstimmung der Mess- und Simulationsergebnisse für die Austrittstemperaturen in beiden Experimenten gut.

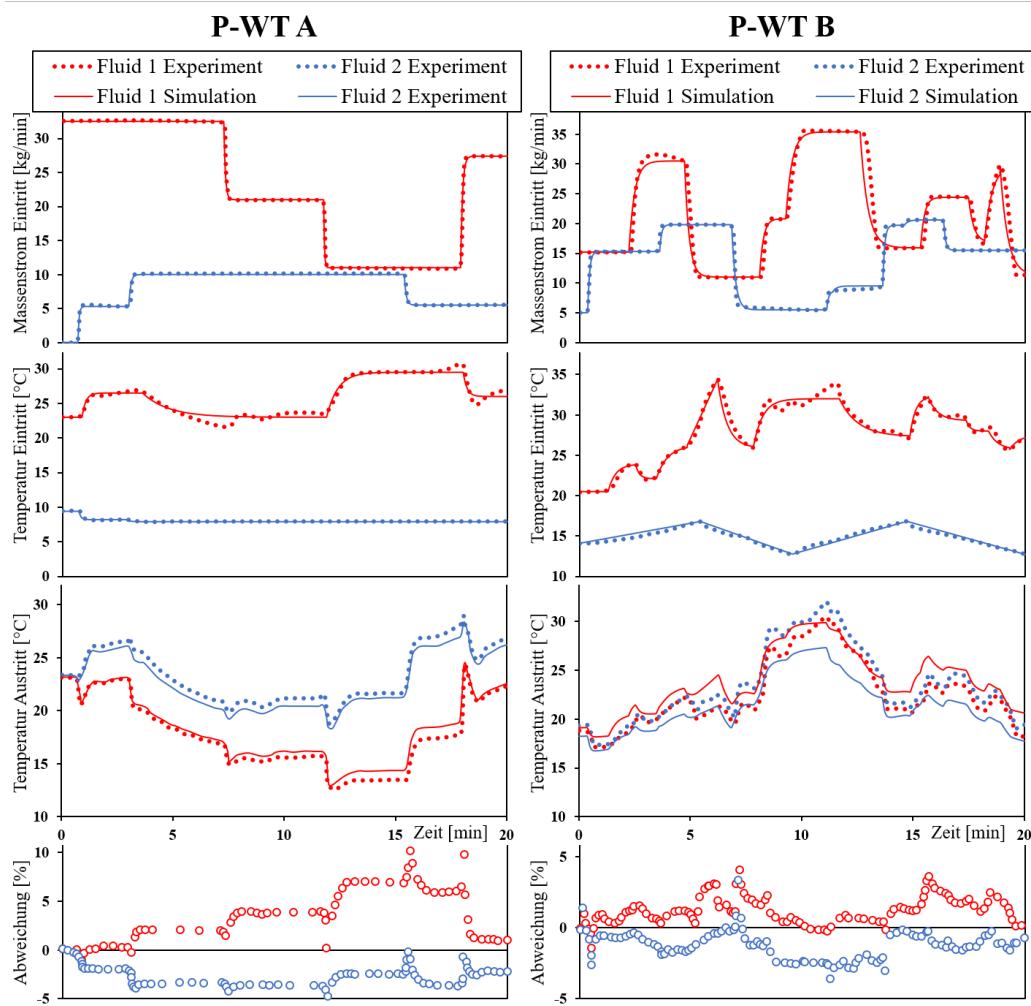


Abbildung 5.12: Vergleich der experimentellen Ergebnisse von Michel und Kugi (2014) mit Simulationsergebnissen des 1D Wärmetransport Modells.

### 5.1.2.2 Rohrbündel-Wärmeübertrager

Correa und Marchetti (1987) haben Untersuchungen zum dynamischen Prozessverhalten von RB-WT durchgeführt. Aus diesen wird ein Experiment in dieser Arbeit zur Validierung des vorgestellten Zellenkettenmodells verwendet. Der dabei betrachtete 1-2 RB-WT ist in Abbildung 5.13 mit den zugehörigen Anlagenspezifikationen gegeben.

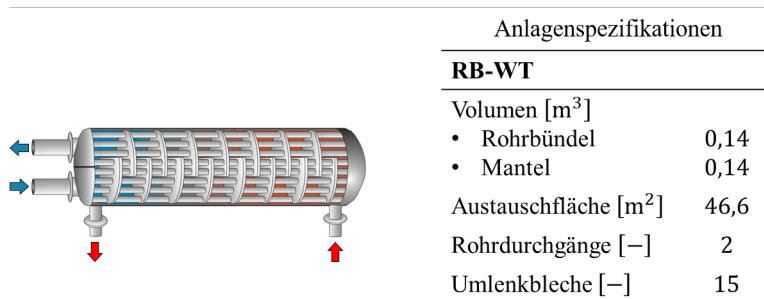


Abbildung 5.13: Der von Correa und Marchetti (1987) verwendeter RB-WT zur experimentellen Untersuchung des dynamischen Prozessverhaltens.

Für die Untersuchungen der Prozessdynamik haben Correa und Marchetti (1987) reines Wasser als heiße und kalte Flüssigkeit verwendet. Zu Beginn wiesen beide Flüssigkeiten dieselbe Eintrittstemperatur von 24°C auf, wodurch keine Wärme übertragen wurde und so die Austrittstemperaturen identisch waren. Das Wasser wurde aus demselben, temperierten Vorratsbehälter entnommen. Neben diesem war noch ein zweiter, temperierten Vorratsbehälter mit Wasser vorhanden. Sobald Einlaufeffekte im RB-WT sich ausgebildet haben und der Prozess sich im stationären Zustand befand, wurde durch Umschalten eines 3-Wege Ventils Wasser aus dem zweiten Vorratsbehälter mit einer Temperatur von 34°C in den Mantelraum zugeführt. Der Massenstrom des heißen Wassers betrug  $22 \text{ kg s}^{-1}$  und der des kalten Wassers  $35,3 \text{ kg s}^{-1}$ . Zu dem Zeitpunkt, an dem das 34°C heiße Wasser im Mantelraum gemessen wurde, wurde das Experiment gestartet und die Austrittstemperaturen des Wassers im Mantel sowie im Rohrbündel über die Zeit gemessen.

Das Experiment wird für die Simulation in ACM implementiert. Zur Bestimmung der Wärmeübergangskoeffizienten im Zellenkettenmodell werden die Korrelationen von Gnielinski (2019a) für das rohrseitige Wasser und die Korrelationen von Gnielinski (2019c) für das mantelseitige Wasser verwendet (Anhang A). Die experimentell gemessenen und simulierten Temperaturen sind in Abbildung 5.14 zu finden. Es ist gut zu erkennen, dass sich der Verlauf der mantel- und rohrseitigen Austrittstemperatur unterscheiden. Die Austrittstemperatur des rohrseitigen Wassers beginnt früher anzusteigen und nähert

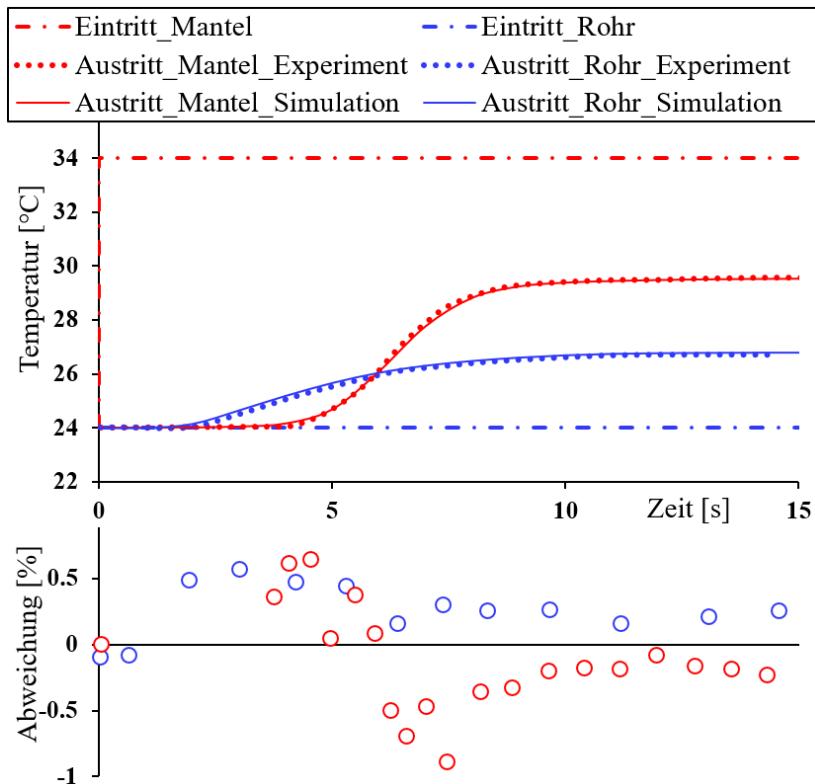


Abbildung 5.14: Vergleich der experimentellen (Correa und Marchetti, 1987) mit den simulierten Ergebnissen des in dieser Arbeit beschriebenen Zellenkettenmodells.

sich asymptotisch dem neuen stationären Zustand. Das mantelseitige Wasser weist eine größere Totzeit auf und verläuft S-förmig in den neuen stationären Zustand. Der unterschiedliche Verlauf wird dadurch verursacht, dass am Eintritt des Mantelraums das Wasser im Rohrbündel den RB-WT bereits einmal durchlaufen hat. Das mantelseitige Wasser gibt aufgrund der höheren Temperatur Wärme an das rohrseitige Wasser ab und da das Wasser im Rohrbündel den RB-WT nur noch einmal durchlaufen muss, ist die Totzeit nur halb so groß wie für das mantelseitige Wasser. Im weiteren Verlauf des mantelseitigen Wassers durch den RB-WT nimmt die Wärmezufuhr an das Rohrbündel zu. Die Übergangszeiten der Austrittstemperaturen sind aufgrund der gleichen Volumina im Mantel und im Rohrbündel identisch. Insgesamt liegen die Abweichungen zwischen -1% und +1%, was einer sehr guten Übereinstimmung entspricht. Der Grund dafür könnte sein, dass reines Wasser verwendet wurde und (scheinbar) keine Schwankungen in den Eintrittstemperaturen bei der Untersuchung der Prozessdynamik aufgetreten sind.

### 5.1.2.3 Kondensator

In der Arbeit von Botsch (1997) sind einige Untersuchungen zum dynamischen Prozessverhalten von Kondensatoren zu finden. Ein Experiment davon wird verwendet, um den in dieser Arbeit vorgestellten Modellansatz zu validieren. Bei dem im Experiment verwendeten Kondensator handelt es sich um einen DR-WT im Gegenstrom-Betrieb. Die Spezifikationen des DR-WTs sind in Abbildung 5.15 gegeben.

Für die Untersuchung der Prozessdynamik des Kondensators wurde ein äquimolares Gas bestehend aus vier Komponenten: Aceton, Methanol, Wasser und Stickstoff, verwendet. Der Molenstrom des Gases betrug  $0,1 \text{ mol s}^{-1}$  und wies eine Temperatur von  $89,4^\circ\text{C}$  auf. Als Kühlmedium wird Wasser mit einem Molenstrom von  $3,0 \text{ mol s}^{-1}$  und einer Eintrittstemperatur von  $20,6^\circ\text{C}$  verwendet. Der Druck beider Ströme betrug 1 bar. Unter diesen Bedingungen kondensierten die Komponenten Aceton, Methanol und Wasser, während

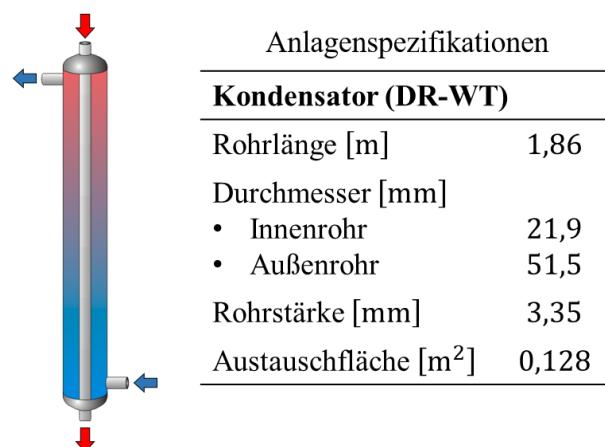


Abbildung 5.15: Der von Botsch (1997) verwendet DR-WT, eingesetzt als Kondensator, zur Untersuchung des dynamischen Prozessverhaltens.

Stickstoff als Inertgas durch den Kondensator strömte. Zur Untersuchung der Prozessdynamik wurde aus dem stationären Zustand heraus die Gaszufuhr von Wasser durch Schließen eines Ventils schlagartig gestoppt. Durch die Änderung bestand das eintretende Gas nur noch aus den drei übrigen Komponenten mit Molenströmen von jeweils  $0,025 \text{ mol s}^{-1}$ . Gemessen wurde die Zusammensetzung des austretenden Gases und des Kondensats über die Zeit. Die Ergebnisse von Botsch (1997) (gestrichelte Linien) und die Simulationsergebnisse mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Modell (durchgezogene Linie) sind in Abbildung 5.16 dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass die stationären Zustände zu Beginn und am Ende des Experiments sehr gut vom Modell erfasst werden. Allerdings unterscheidet sich das Übergangsverhalten deutlich von den Ergebnissen von Botsch (1997). Der Hauptgrund für den Unterschied liegt in den Annahmen des Gleichgewichtsstufenansatzes und der gemeinsamen Bilanzierung beider Phasen im Modell. Während in den Messergebnissen von Botsch (1997) eine deutliche Verzögerung (Totzeit) in der Änderung der Zusammensetzung zu erkennen ist (vor allem in der Zusammensetzung des Kondensats), ist in den Simulationsergebnissen bereits zu Beginn des Experiments eine deutliche Änderung der Zusammensetzung sowohl im austretenden Gas als auch im Kondensat zu erkennen. Im zeitlichen Verlauf der Abweichungen sind durch die falsch simulierte Totzeit deutliche Peaks (hier: Maxima) zu erkennen. Die Übergangszeiten werden vom Modell in guter Näherung erfassst. Es ist zu erkennen, dass die Übergangszeit im Sekundenbereich liegt. Vergleicht man diese mit den Übergangszeiten der anderen Anlagenkomponenten (z.B. eine Kolonne mit

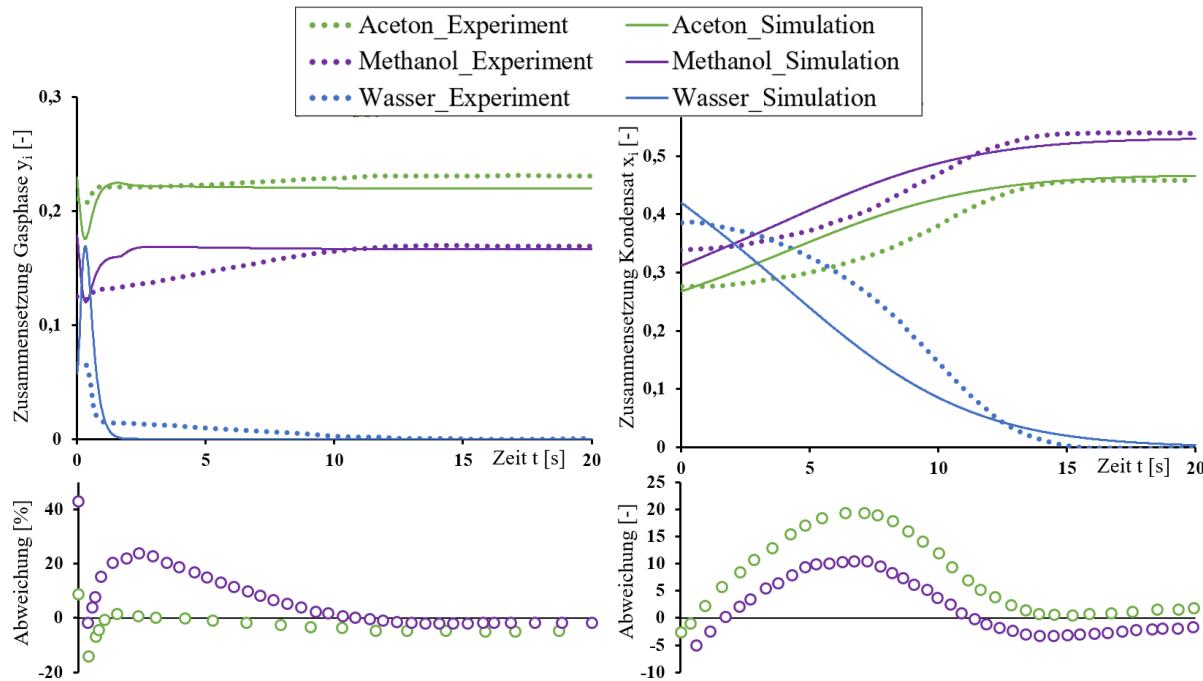


Abbildung 5.16: Vergleich der experimentellen Ergebnisse von Botsch (1997) mit Simulationsergebnissen des in dieser Arbeit beschriebenen Modells zur Filmkondensation.

sämtlichen Einbauten aus Abbildung 5.9), ist der Einfluss des Kondensators gering, wenn alle Anlagenkomponenten zum Kreislaufprozess verknüpft werden. Daher wird angenommen, dass die schlechte Übereinstimmung der simulierten und der experimentell gemessenen Totzeit nur einen geringen Einfluss auf die Prozessdynamik der Gesamtanlage hat. Die Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den Ergebnissen von Botsch (1997) für die stationären Zustände und die Übergangszeit ist insgesamt zufriedenstellend.

## 5.2 Stationäres Verhalten der Gesamtanlage

Die zuvor separat validierten Modellansätze werden nun so miteinander verknüpft, dass sie den zu untersuchenden Kreislaufprozess der chemischen Absorption abbilden. Die Ein- und Austrittsgrößen der einzelnen Modellansätze werden als Randbedingungen an die benachbarten Modelle übergeben. Um die Genauigkeit des gesamten Modells zur Simulation des stationären Prozessverhaltens und damit verbundene systematische Fehler des Modells zu bestimmen, werden erneut die experimentellen Ergebnisse von Notz (2013) verwendet. In diesem Fall werden die Kolonnen nicht separat voneinander, sondern die gesamte Anlage simuliert. Die Spezifikationen der Absorptions- und Desorptionskolonne sind weiterhin in Abbildung 5.2 zu finden. Zur Peripherie der Anlage sind nur wenige Informationen gegeben. So sind beispielsweise die Wärmeaustauschflächen der verwendeten WT zwar bekannt, aber Informationen wie Plattenanzahl oder Strömungsführung fehlen, wodurch die Anwendung des 1D Wärmetransport Modells nicht möglich ist. Die WT der Anlage werden daher bei den Simulationen nicht berücksichtigt. Zur Simulation der 29 von Notz (2013) durchgeführten Experimente werden die Eintrittstemperaturen vom Lösungsmittel (LM) und Gas in beiden Kolonnen im dynamischen Modell weiterhin vorgegeben. Bei der Validierung des stationären Verhaltens der Gesamtanlage wird aber der Einfluss der Massenströme und LM- sowie Gas-Zusammensetzungen auf die Modellgenauigkeit berücksichtigt. Eine Übersicht der in den Experimenten variierten Prozessparameter ist in Tabelle 5.2 gegeben. Das Experiment A1 stellt dabei ein Referenzzustand bei niedrigem CO<sub>2</sub>-Partialdruck und der Versuch A2 bei hohem CO<sub>2</sub>-Partialdruck dar.

Tabelle 5.2: Die von Notz (2013) durchgeführte Variationsstudien.

Variierte Parameter	Experimente
CO <sub>2</sub> -Partialdruck	A1-A9, A29
Rauchgasstrom bei konstantem L/G-Verhältnis	A1, A4, A13-A15
LM-Strom bei hohem CO <sub>2</sub> -Partialdruck	A2, A28, A29
LM-Strom bei hohem Rauchgasstrom	A15-A19
Desorberdruck	A1, A4, A10-A12
LM-Zusammensetzung (niedriger CO <sub>2</sub> -Partialdruck)	A1, A4, A24, A25
LM-Zusammensetzung (hoher CO <sub>2</sub> -Partialdruck)	A2, A26, A27
Flüssigkeitstemperatur	A1, A4, A20, A21
Rauchgastemperatur	A1, A4, A22, A23

Für das LM, das den Prozess im Kreis durchläuft, wird der MEA-Gehalt und der Massenstrom am Absorber-Eintritt aus den Experimenten für die Simulationen als Startwert vorgegeben. In Abbildung 5.17 ist eine Übersicht der verglichenen Mess- und Simulationsergebnisse für das Experiment A1 von Notz (2013) mit den zugehörigen relativen Abweichungen gegeben. Zur besseren Übersicht sind die Abweichungen, die durch vorgegebene Werte in der Simulation zu Null resultieren, in Grau markiert. In Grün sind Parameter mit einer geringen Abweichung von  $\pm 10\%$  und in Rot die Parameter mit höheren Abweichungen markiert. Die weiteren Experimente A2–A29 sind im Anhang D zu finden. Zur Validierung werden der Absorptions- und Desorptionsgrad sowie die Austrittstemperaturen von Gas und Flüssigkeit aus beiden Kolonnen verwendet. Die Paritätsdiagramme sind in Abbildung 5.18 gegeben.

Die maximale Abweichung zwischen Simulation und Experiment liegt unter  $\pm 10\%$  für den Absorptionsgrad und unter  $\pm 15\%$  für den Desorptionsgrad. Für die Gas-Austrittstemperaturen in beiden Kolonnen liegen die Abweichungen unter  $\pm 10\%$  und für die Flüssigkeit unter  $\pm 5\%$ . Vergleicht man die mittleren Abweichungen mit denen der einzelnen Absorptionskolonne aus Abbildung 5.3 und der einzelnen Desorptionskolonne aus Abbildung 5.4, so ist zu erkennen, dass die mittlere Abweichung des Absorptionsgrades durch das Verknüpfen der Modellansätze nur um 1,3% steigt, während die mittlere Abweichung des Desorptiongrades nahezu gleich bleibt. Dies gilt ebenso für die Austrittstemperaturen. Das könnte jedoch an der direkten Vorgabe der Eintrittstemperaturen aus den Messergebnissen in den Simulationen liegen. Lediglich die mittlere Abweichung der Gas-Austrittstemperatur im Desorber steigt um 0,6%. Dies ist auf den Einfluss des Kondensats in der Waschsektion des Desorbers zurückzuführen. Insgesamt bleibt die sehr gute Übereinstimmung zwischen Mess- und Simulationsergebnis auch für den geschlossenen Kreislauf bestehen, wobei der Einfluss der WT nicht berücksichtigt werden konnte. Auch für die weiteren Parameter aus Abbildung 5.17 sind die Abweichungen in den meisten Fällen gering (grün).

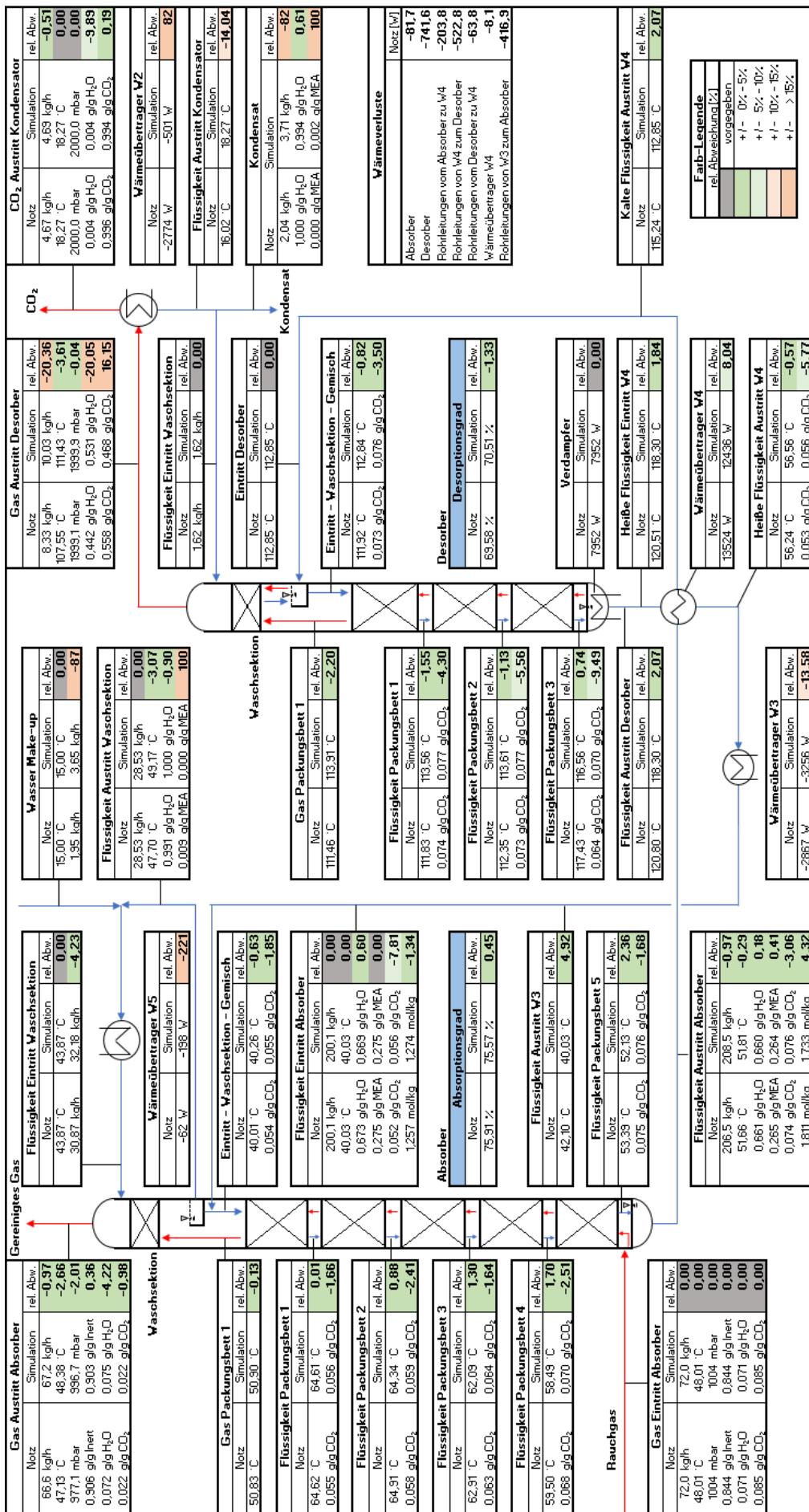


Abbildung 5.17: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und Simulationsergebnisse für das Experiment A1.

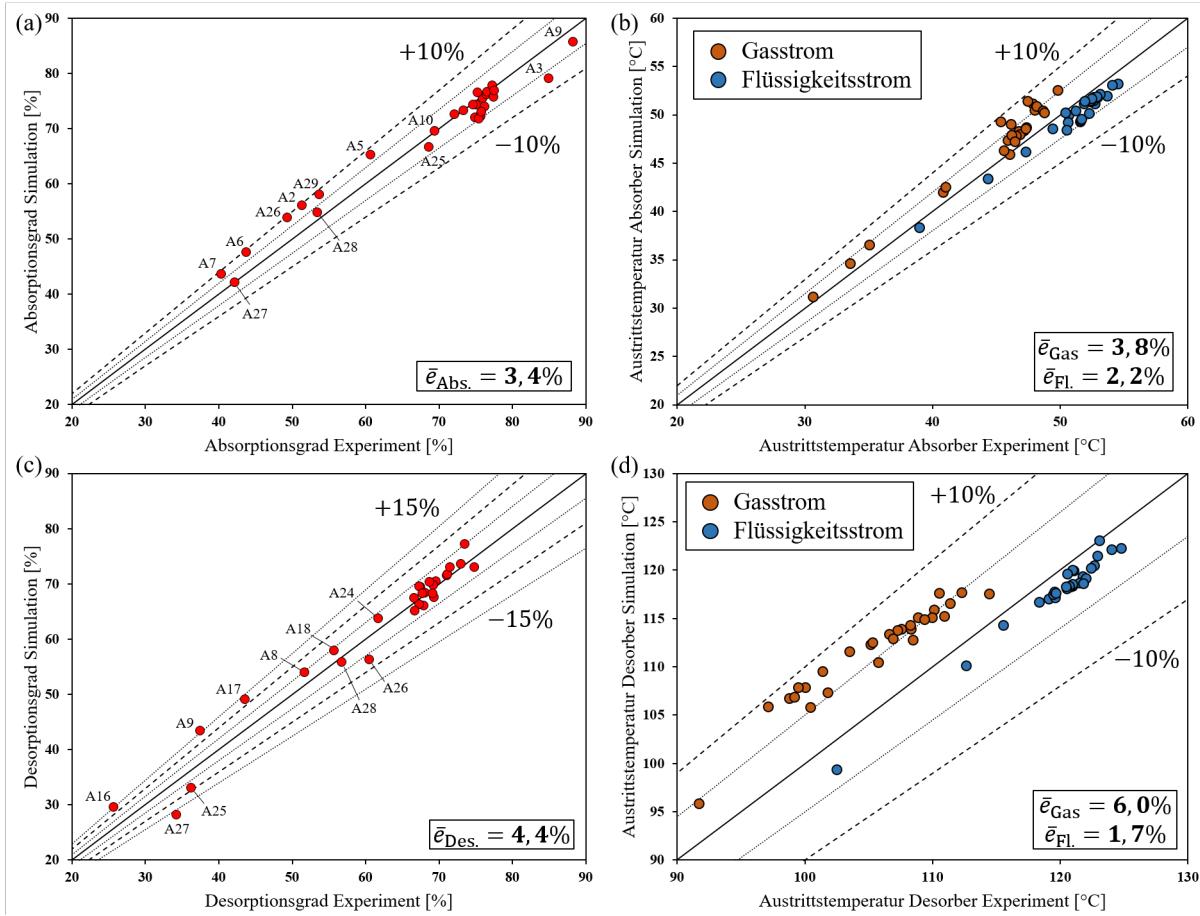


Abbildung 5.18: Paritätsdiagramme für den Absorptionsgrad (a), den Absorber-Austrittstemperaturen (b), den Desorptionsgrad (c) und den Desorber-Austrittstemperaturen (d).

Hohe Abweichungen (rot) in Abbildung 5.17 sind in der Menge des verdampften Wassers im Desorber zu finden. Dies gilt auch für die weiteren Experimente im Anhang D. Die hohen Abweichungen sind eine direkte Folge der größeren simulierten Gas-Temperaturen im Desorber. Die größere Menge an Wasserdampf führt wiederum zu weiteren Abweichungen in der Kondensatorleistung und Kondensatmenge. Da mehr Wasser den Prozess mit dem Kondensat verlässt, steigt die Menge an Wasser, die im Make-up benötigt wird. Als Folge wird eine höhere Kühleistung im WT-W5 (Waschsektion im Absorber) benötigt. So nimmt die höhere Gas-Temperatur im Desorber auch Einfluss auf die Waschsektion der Absorptionseinheit. Hier ist das Ergebnis von Enaasen Flø et al. (2015) aus Abschnitt 2.2 gut zu erkennen. Obwohl nur die Temperatur in der Desorptionseinheit in der Simulation aufgrund fehlender Berücksichtigung der im Experiment vorliegenden hohen Wärmeverlusten abweicht, hat dies einen Einfluss auf das Ergebnis des anschließenden Kondensators, des Wasser Make-ups und, damit verbunden, die Waschsektion des Absorbers. Es ist daher wichtig, dass alle Modellansätze zu jeder Anlagenkomponente gute Übereinstimmungen zwischen Mess- und Simulationsergebnissen erzielen. Andernfalls kommt es zu hohen Abweichungen bei der Anlagensimulation.

## 5.3 Dynamisches Verhalten der Gesamtanlage

Wie in Abschnitt 2.1 dargestellt, sind in den Studien zur experimentellen Untersuchung der Dynamik des geschlossenen Kreislaufprozesses in der Literatur nicht ausreichend Informationen zu den jeweils verwendeten Absorptionsanlagen gegeben. Dennoch werden in dieser Arbeit als Vorstudie die von Faber et al. (2011) durchgeführten Experimente an der Pilotanlage in Esbjerg, Dänemark verwendet. Der Fokus dieser Vorstudie liegt auf der Analyse des Einflusses der nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten und der Peripherie auf die Prozessdynamik.

Faber et al. (2011) führten einige Experimente für unterschiedliche Sprungantworten einer Post-Combustion Prozessanlage durch, die in der Lage ist, 1 Tonne CO<sub>2</sub> pro Stunde mit aminbasierten LM zu absorbieren. Ein Fließbild der Anlage ist im Anhang E zu finden und eine Skizze des Fließbildes mit den in der Arbeit von Faber et al. (2011) gegebenen Anlagenspezifikationen ist in Abbildung 5.19 dargestellt.

Beide Kolonnen haben am Kopf ein zusätzliches Packungsbett als Waschsektion installiert. In der Absorptionskolonne werden strukturierte Packungen und in der Desorptionskolonne Füllkörper eingesetzt. In der Peripherie sind zwei P-WT installiert. Der eine dient als lean-rich WT und der andere zur weiteren Kühlung des in die Absorptionskolonne eintretenden LMs. Die für die Regeneration des LMs erforderliche Wärme wird durch

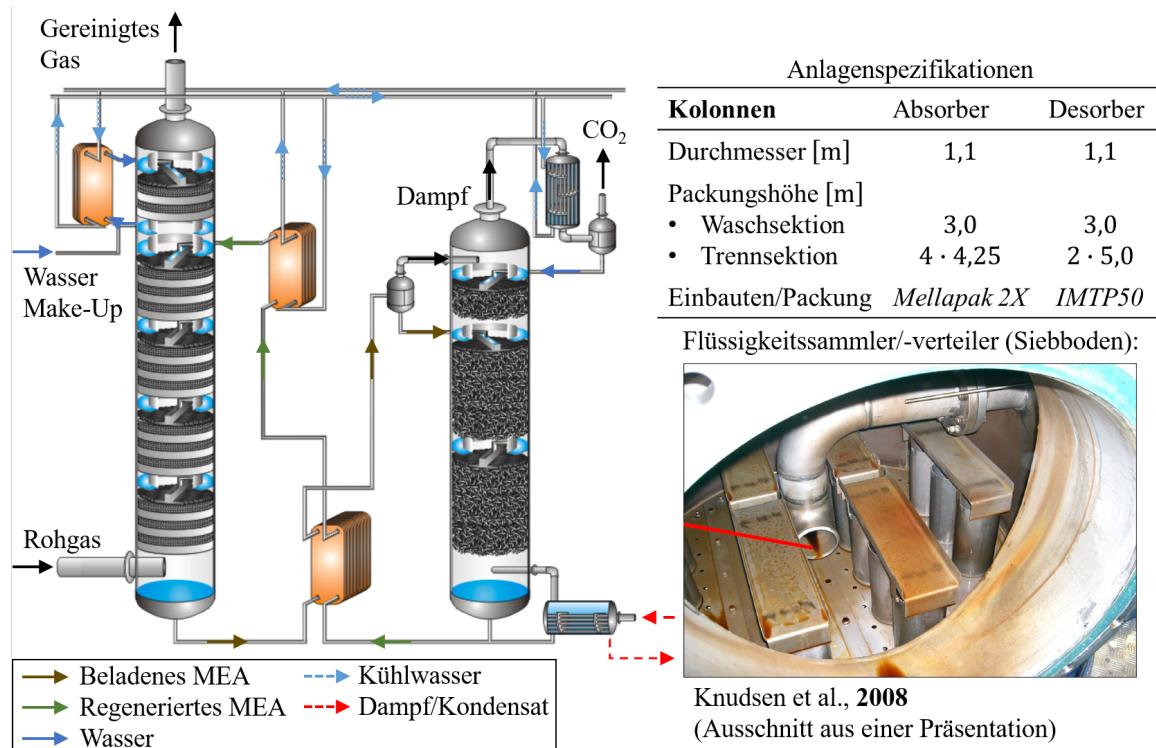


Abbildung 5.19: Skizze der von Faber et al. (2011) verwendeten Pilotanlage mit Anlagenspezifikationen und Foto des FSV Systems von Knudsen et al. (2008) derselben Arbeitsgruppe.

Wasserdampf aus dem Kraftwerk bei 2,5 bar in einem Thermosiphon-Verdampfer bereitgestellt. Der Dampf, der die Desorptionskolonne am Kopf verlässt, wird in einem Kondensator durch Kühlung partiell kondensiert, und das Kondensat wird in das Waschbett der Desorptionskolonne zurückgeführt. Über die Geometrie der WT sowie der Rohrleitungen und Pumpen liegen keine Informationen vor. Die verwendeten FSV Systeme werden in der Arbeit von Faber et al. (2011) gar nicht erwähnt. In einer Präsentation von Knudsen et al. (2008) ist eine Realaufnahme (Foto) des in der Pilotanlage installierten FSV Systems zu erkennen. Das Foto zeigt, dass es sich um einen Siebboden mit eingesetzten Kaminen handelt. Geometrische Daten sind aber auch hier nicht gegeben.

Für die Experimente wurde die Anlage zunächst in einen stationären Ausgangszustand versetzt. Dazu wurde der in den Absorber eintretende Rohgas-Volumenstrom auf  $5000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  bei einer konstanten  $\text{CO}_2$ -Eintrittskonzentration von 12 Vol.-% eingestellt. Der LM-Volumenstrom wurde auf  $18 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  eingestellt bei einem MEA-Gehalt von 30 Gew.-% und die Dampfzufuhr für den Verdampfer wurde konstant auf  $1820 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  gehalten. Zur Untersuchung der Prozessdynamik wurden die Volumenströme nahezu sprunghaft geändert und die  $\text{CO}_2$ -Gaskonzentration am Absorberaustritt (Reingas) sowie der Volumenstrom des Gases aus dem Desorber gemessen. Im ersten Experiment zur Prozessdynamik wurde der Rohgas-Volumenstrom nahezu sprunghaft von  $5000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  auf  $3500 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  verringert, während der Volumenstrom der Flüssigkeit und des Heizdampfes konstant gehalten wurden. Im zweiten Experiment wurde der Volumenstrom der Flüssigkeit von  $18 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  auf  $14,4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  nahezu sprunghaft verringert, während die anderen Volumenströme konstant gehalten wurden. Im dritten Experiment wurden alle Volumenströme gleichzeitig verringert: Der Rohgas-Volumenstrom von  $5000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  auf  $4000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , der Flüssigkeitsstrom von  $18 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  auf  $14,4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  und der Dampf-Volumenstrom von  $1840 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  auf  $1500 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ .

Für die Simulationen werden die in Abbildung 5.19 gegebenen Anlagenspezifikationen in das dynamische Modell implementiert. Die packungsspezifischen Parameter für das rate-based Modell werden mit den Korrelationen von Billet und Schultes (1999) und Tsai et al. (2011) für die *Mellapak 2X* im Absorber und *IMTP50* im Desorber bestimmt (Anhang A). Für die Bestimmung der Wärmeübergangskoeffizienten in den jeweiligen WT werden die Korrelationen nach:

- Martin (2013) für die P-WT,
- Gaddis und Gnielinski (2019) für den Verdampfer sowie
- Numrich und Müller (2019) für den Kondensator

verwendet (Anhang A). Die Parameter für die ablaufenden chemischen Reaktionen werden mit den Korrelationen nach von Harbou et al. (2014) ermittelt (Anhang B). Um prüfen zu können, ob die nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten und die Peripherie

einen signifikanten Einfluss auf das dynamische Prozessverhalten haben, werden für die fehlenden Anlagenspezifikationen Annahmen getroffen, die in Tabelle 5.3 aufgelistet sind.

Tabelle 5.3: Angenommene Werte für die fehlenden Daten der Anlage aus der Arbeit von Faber et al. (2011).

Anlagenkomponente	Parameter	Wert
FSV-System	Durchmesser der BL	4,5 mm
	Verteilung der BL	200 BL m <sup>-2</sup>
Kolonnensumpf	Füllstand im Absorber	1,0 m
	Füllstand im Desorber	1,5 m
WT	Volumen des lean-rich WT	0,2 m <sup>3</sup>
	Volumen des Kühlers	0,15 m <sup>3</sup>
	Volumen des Verdampfers	0,1 m <sup>3</sup>
	Volumen des Kondensators	0,1 m <sup>3</sup>
Rohrleitung	Länge zwischen den Kolonnen	60 m

Der Durchmesser und die Anzahl der Siebböden-BL (FSV System) sind in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen, die in den Experimenten von Faber et al. (2011) eingestellt wurden, aus einem Produktkatalog der Firma Sulzer Chemtech Ltd. (2023) entnommen worden. Die geometrischen Daten der WT sind so angepasst, dass die Wärmeaustauschflächen und Fluidgeschwindigkeiten ausreichen, um die in den Experimenten gemessenen Temperaturen am Ausgang jedes WTs in den Simulationen erreichen zu können. Der Rohrleitungs durchmesser ist so gewählt, dass die Geschwindigkeit der flüssigen Phase in den Rohrleitungen im stationären Zustand ein Meter pro Sekunde beträgt. Diese Geschwindigkeit entspricht dem Standard in industriellen Rohrleitungen (Nirschl, 2019). Die mit den angenommenen Werten aus Tabelle 5.3 erzielten Simulationsergebnisse für alle drei Experimente sind als durchgezogene Linien in Abbildung 5.20 dargestellt, die von Faber et al. (2011) gemessenen Ergebnisse sind als gestrichelte Linien gegeben.

Aus Abbildung 5.20 ist zu erkennen, dass die qualitative Übereinstimmung des Volumenstroms des aus dem Desorber austretenden Gases (pink) zwischen Mess- und Simulationsergebnis gut ist. Die relative Abweichung liegt in allen Experimenten im Bereich  $\pm 10\%$ . Vergleicht man allerdings die Mess- und Simulationsergebnisse für die CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration im Absorber (grün), sind deutlich größere Abweichungen zu erkennen. Ebenso weicht der qualitative Verlauf der simulierten CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration, vor allem in Experiment 3 in Abbildung 5.20c, deutlich vom Messergebnis von Faber et al. (2011) ab. Im Folgenden werden die zeitlichen Verläufe der Austrittsgrößen und deren Abweichungen detailliert analysiert.

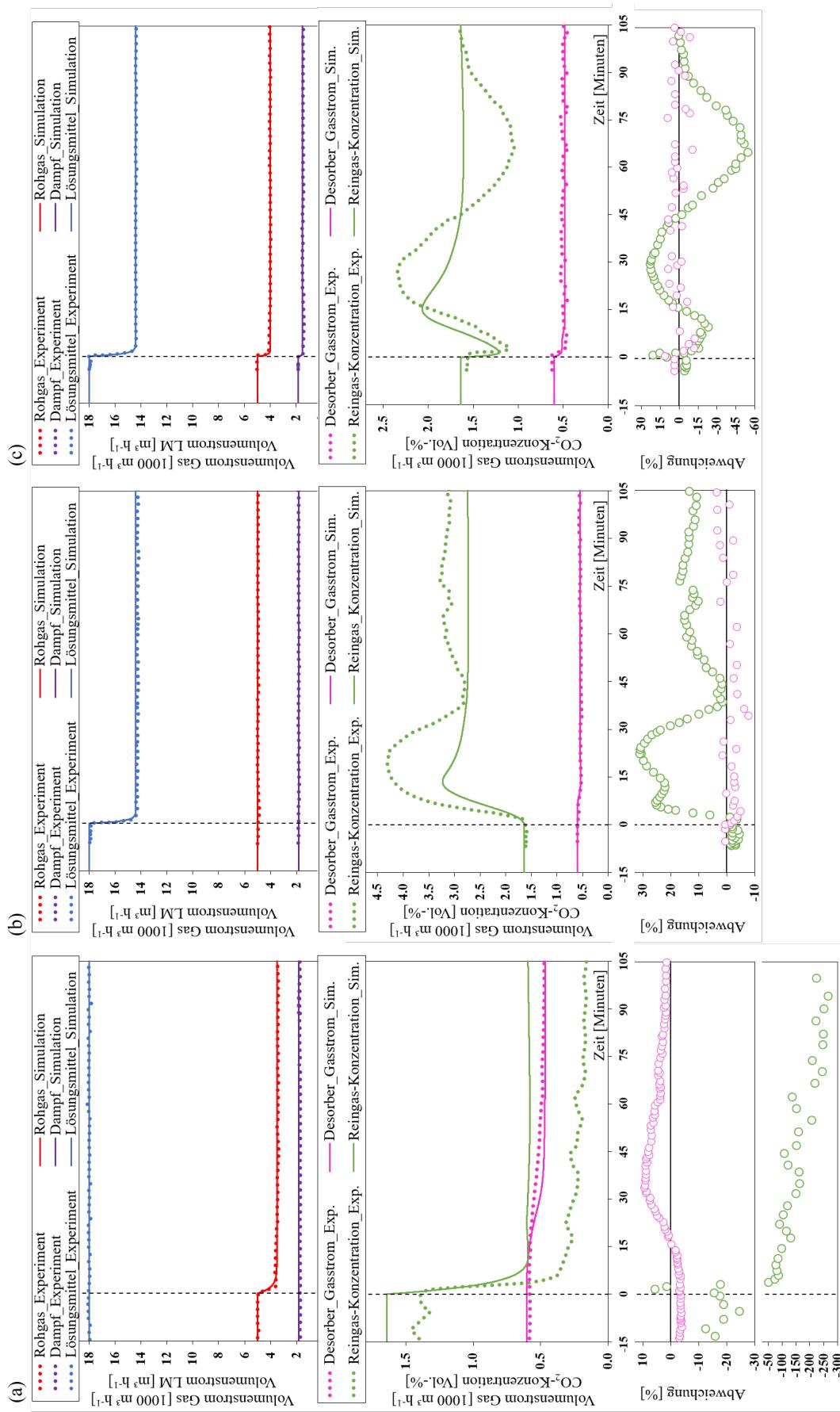


Abbildung 5.20: Vergleich der Messergebnisse von Faber et al. (2011) mit den Simulationsergebnissen für Experiment 1 (a), Experiment 2 (b) und Experiment 3 (c).

In Abbildung 5.20a nimmt im ersten Experiment die CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration infolge der Verringerung des Rohgas-Volumenstroms sprunghaft ab. Grund dafür ist, dass durch den geringeren Volumenstrom die Menge an eintretenden CO<sub>2</sub> abnimmt und bei gleichbleibender LM-Menge die Effizienz der Absorption steigt. Die Effizienz steigt im Experiment so weit, dass die CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration auf nahezu Null sinkt. Das Rohgas wird somit fast vollständig gereinigt. Bei den Simulationsergebnissen sind sowohl im stationären Ausgangszustand als auch im neuen stationären Endzustand höhere CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentrationen zu erkennen. Dadurch, dass bei den experimentellen Messergebnissen die CO<sub>2</sub>-Konzentration auf fast Null sinkt, nehmen die relativen Abweichungen hier extrem zu und sind allein nicht repräsentativ. Daher werden die absoluten Abweichungen zwischen Mess- und Simulationsergebnis herangezogen, die hier maximal 0,5 Vol.-% betragen. Auch der qualitative zeitliche Verlauf der Konzentration und die Übergangszeit werden vom Modell gut erfasst. Im zeitlichen Verlauf der Abweichung sind im Übergangsverhalten nur minimale Schwingungen zu erkennen, die durch Schwankungen der gemessenen CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentrationen entstehen. Ansonsten verläuft die Abweichung direkt vom Start- zum Endwert, was nach Abbildung 5.1 einer guten Erfassung der Prozessdynamik entspricht. Für den aus dem Desorber austretenden Gas-Volumenstrom ist im zeitlichen Verlauf der Abweichung ein Maximum nach ca. 35 Minuten zu erkennen. Der simulierte Volumenstrom nimmt schneller ab als im Messergebnis. Hier sind Abweichungen in der Prozessdynamik zu erkennen. Die Übereinstimmungen der stationären Ausgangs- und Endzustände zwischen Mess- und Simulationsergebnis sind aber gut.

Im zweiten Experiment in Abbildung 5.20b (Reduzierung des LM-Volumenstroms) ist die Übereinstimmung zwischen gemessenen und simulierten Gas-Volumenstrom am Desorberaustritt sehr gut. Dies ist für die CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration am Absorber nicht der Fall. Wie bereits in Abschnitt 2.2 beschrieben, zeigt die Änderung des LM-Volumenstroms einen deutlich signifikanteren Einfluss auf das dynamische Prozessverhalten im Vergleich zur Änderung des eintretenden Gasstroms. Die gemessene CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration im Reingas startet etwa bei 1,6 Vol.-%. Nach der abrupten Verringerung des LM-Durchsatzes steigt die gemessene Austrittskonzentration im Experiment in den nächsten 20 Minuten an (gepunktete Linie). Die Reduzierung erfolgte kurz vor Eintritt des LMs in den Absorber. Im Absorber führt die geringere LM-Menge zu einer höheren CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration, da der geringere Gehalt an MEA weniger CO<sub>2</sub> absorbieren kann. In der Desorptionseinheit führt der verringerte LM-Durchsatz bei konstanter Wärmezufuhr zu etwas höheren Temperaturen, insbesondere im Verdampfer. Die Regenerierung der MEA-Lösung wird durch die erhöhte Temperatur begünstigt, wodurch die CO<sub>2</sub>-Beladung im LM nach der Desorption sinkt. Sobald das LM mit der geringeren CO<sub>2</sub>-Beladung in den Absorber eintritt, nimmt die CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration im Reingas ab, was zu einem Maximum im Konzentrationsverlauf führt. Zu diesem Zeitpunkt hat das LM den gesamten Prozess (Kreislauf) vollständig durchlaufen. Im Experiment dauerte dies etwa 20 Minuten. Während

die CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration abnimmt, steigt die CO<sub>2</sub>-Beladung im LM am Absorberaustritt aufgrund der größeren Menge an aufgenommenem CO<sub>2</sub> an. Nach weiteren 20 Minuten durchläuft das LM mit der erhöhten CO<sub>2</sub>-Beladung den Prozess ein zweites Mal und die CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration im Reingas nimmt wieder zu. Nach mehreren Durchläufen des LMs durch den Kreislaufprozess oszilliert die CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentrations in einen neuen stationären Zustand. Im zweiten Experiment dauert der Übergangsprozess etwa 60 Minuten. Im Simulationsergebnis sind die Zeiten, die das LM für den Durchlauf des Kreislaufprozesses (ca. 13 Minuten) und des gesamten Übergangsprozesses (etwa 39 Minuten) benötigt, deutlich kürzer. Die kürzeren Zeiten im Simulationsergebnis werden auch im Verlauf der Abweichung sichtbar. Hier sind zwei Maxima nach ca. 5 und 22 Minuten sowie zwei Minima nach ca. 13 und 39 Minuten erkennbar. Die Maxima und Minima in den Abweichungen resultieren aus der schlechten Erfassung der Prozessdynamik vom dynamischen Modell (vgl. Abbildung 5.1). Sowohl im Mess- als auch im Simulationsergebnis ist der neue stationäre Zustand nach drei Durchläufen des LMs erreicht. In dem Übergangsverhalten ist in der gemessenen CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration ein Minimum nach ca. 40 Minuten (LM hat den Prozess zwei Mal Durchlaufen) zu erkennen. Das LM hat im Simulationsergebnis den Prozess nach 26 Minuten zwei Mal durchlaufen; hier ist allerdings kein Minimum im Konzentrationsverlauf erkennbar.

Im dritten Experiment, dargestellt in Abbildung 5.20c, lassen sich ähnliche Schlussfolgerungen wie im zweiten Experiment ziehen. Die Oszillationen in der gemessenen CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration sind durch die parallele Änderung der drei Eintrittsparameter stärker ausgeprägt. Die simulierten Zeiten, die das LM für einen Durchlauf des Prozesses und für den gesamten Übergangsprozess benötigt, sind deutlich kürzer als im Experiment. Daher sind im zeitlichen Verlauf der Abweichung deutliche Schwingungen zu erkennen. Während die relativen Abweichungen im stationären Ausgangszustand und im neuen stationären Endzustand gering sind, weicht das Modell im Übergangsverhalten um bis zu -60% vom Messergebnis ab. Auch in diesem Experiment ist zu erkennen, dass ein Minimum vor Erreichen des neuen stationären Zustands im Messergebnis auftritt, im Simulationsergebnis aber nicht.

Der Grund für die hohen Abweichungen zwischen den Simulations- und Messergebnissen in den Experimenten von Faber et al. (2011) ist vermutlich die Vielzahl an Annahmen, die für die Bestimmung der Holdups in den nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten und der Peripherie gemacht werden mussten. Um zu untersuchen, wie groß der Einfluss der nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten und der Peripherie auf die Prozessdynamik ist, wird die Simulation mit einem reduzierten Modell erneut durchgeführt. Dazu wird das zweite Experiment aus Abbildung 5.20b verwendet. Im reduzierten Modell werden die FSV Systeme, Kolonnensümpfe, WT und Rohrleitungen vernachlässigt. Das Simulationsergebnis des reduzierten Modells ist zusammen mit den zuvor vorgestellten Ergebnissen des zweiten Experiments in Abbildung 5.21 gegeben.

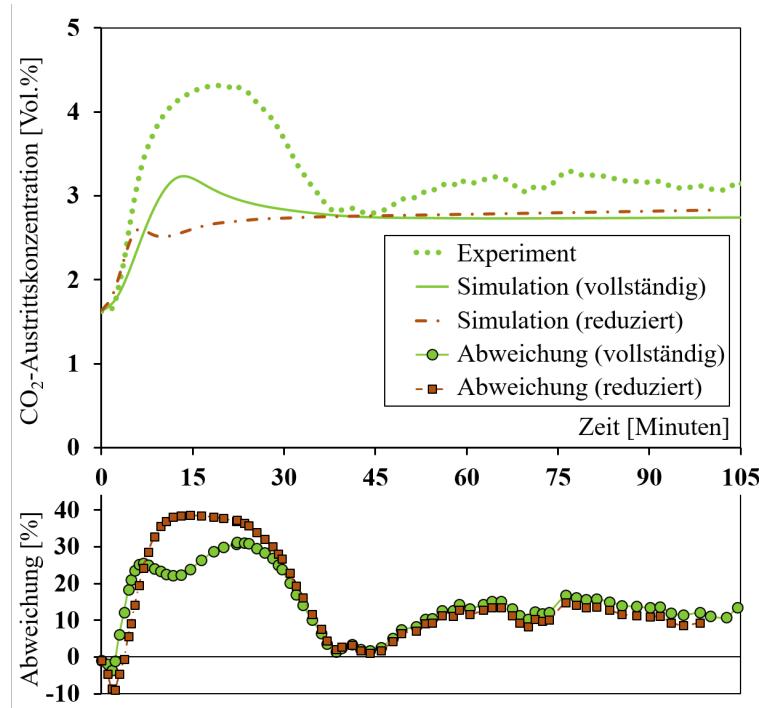


Abbildung 5.21: Simulationsergebnisse des reduzierten Modells im Vergleich zu den Simulationsergebnissen des vollständigen dynamischen Modells und den Messergebnissen des zweiten Experiments.

Die Abbildung 5.21 zeigt deutlich, dass die Abweichungen des reduzierten Modells während des Übergangsprozesses größer sind als die Simulationsergebnisse des vollständigen dynamischen Modells. Die Zeit, die das LM für das Durchlaufen des Kreislaufs benötigt, beträgt ca. 5 Minuten mit dem reduzierten Modell. Auch die maximale CO<sub>2</sub>-Konzentration infolge der Lösemittelreduzierung ist deutlich geringer. Der Einfluss der nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten und der Peripherie auf das dynamische Prozessverhalten ist signifikant. Da im reduzierten Modell der Einfluss dieser beiden Faktoren gleichzeitig vernachlässigt wurden, soll mit einer Sensitivitätsanalyse der Einfluss der einzelnen Komponenten auf die Prozessdynamik ermittelt werden.

Für die Sensitivitätsanalyse wird jeweils ein Parameter von den angenommenen geometrischen Daten (vgl. Tabelle 5.3) variiert und die Simulationsergebnisse mit dem ursprünglichen Simulationsergebnis aus Abbildung 5.20b sowie den experimentellen Messergebnissen von Faber et al. (2011) verglichen. Dazu wird ein dimensionsloser Parameter eingeführt, der das Verhältnis des varierten Parameters zum ursprünglich angenommenen Wert beschreibt:

$$X_1 = \frac{d}{d_{BL}}, \quad X_2 = \frac{h}{h_{Sumpf}}, \quad X_3 = \frac{V}{V_{WT}}, \quad X_4 = \frac{l}{l_{Rohr}} \quad (5.3)$$

In Abbildung 5.22 ist der Einfluss der nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten (FSV System und Kolonnensumpf) dargestellt, wobei die Kolonnen separat betrachtet werden. Der Einfluss des Lochdurchmessers der Siebböden (FSV System) in Abbildung 5.22 ist

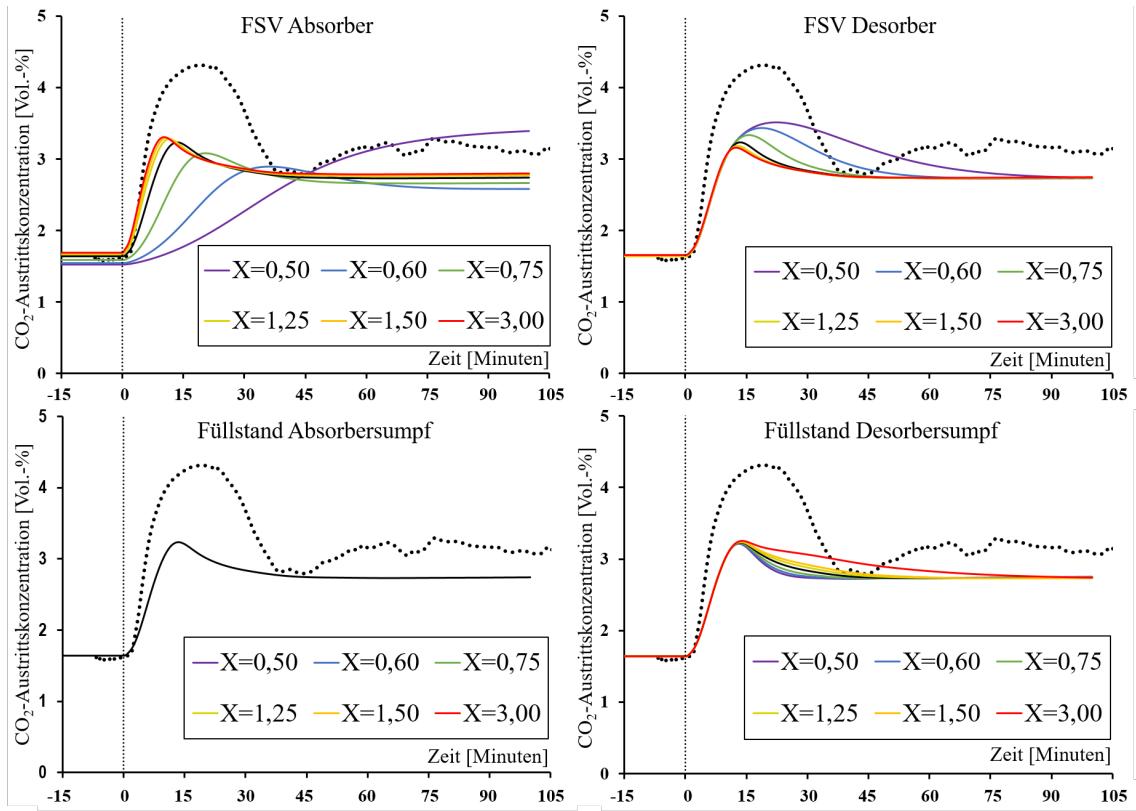


Abbildung 5.22: Sensitivitätsanalyse des Einflusses der nicht-trennwirksamen Kolonnen-einbauten auf die Prozessdynamik (alle Kurven liegen übereinander in der Abbildung unten links).

offensichtlich, sowohl im Absorber als auch im Desorber. Mit größerem Lochdurchmesser nimmt der Holdup auf den Siebböden ab. Das LM erreicht so in kürzerer Zeit den Austritt der Kolonne und die Zeit, die das LM für einen Durchlauf des Prozesses benötigt, sinkt. Daher wird das erste Maximum früher erreicht. Bei kleineren Lochdurchmessern erhöht sich diese Zeit deutlich, wodurch auch die Übergangszeit steigt. Dies gilt ebenfalls für den Lochdurchmesser der Siebböden im Desorber, allerdings ist hier eine konstante Steigung der  $\text{CO}_2$ -Austrittskonzentration bis zum Erreichen des ersten Maximums zu beobachten. Zusätzlich steigt die maximale  $\text{CO}_2$ -Austrittskonzentration mit kleinerem Lochdurchmesser deutlich an. Dies liegt daran, dass die Verringerung der LM-Menge am Absorbereintritt durchgeführt wurde und der Einfluss der Desorptionseinheit auf die  $\text{CO}_2$ -Austrittskonzentration erst dann einsetzt, wenn das LM den Prozess ein Mal durchlaufen hat.

Bei den Kolonnensümpfen ist ein geringerer Einfluss auf das Übergangsverhalten der austretenden  $\text{CO}_2$ -Konzentration als für die FSV Systeme zu erkennen. Ein höherer Füllstand des Desorber-Kolonnensumpfs führt dazu, dass das LM länger im Desorber verweilt und das regenerierte LM mehr Zeit benötigt, um den Absorber zu erreichen. Auch die Übergangszeit nimmt dadurch zu. Für den Absorbersumpf ist jedoch kein Einfluss erkennbar.

In Abbildung 5.23 ist der Einfluss der Anlagenkomponenten in der Peripherie auf das dynamische Prozessverhalten der CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration gegeben. Das Volumen des Kühlers, lean-rich WTs, Verdampfers und die Länge der Rohrleitung vom Desorber zum Absorber führen zu leicht erhöhten CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentrationen im ersten Maximum, während die Übergangszeiten nahezu konstant bleiben. Insgesamt ist der Einfluss deutlich geringer als für die nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten.

Die Sensitivitätsanalyse zeigt, dass der Einfluss der nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten, vor allem die FSV Systeme, auf die Prozessdynamik der betrachteten Pilotanlage groß ist und daher im dynamischen Modell berücksichtigt werden muss. Keine der veröffentlichten experimentellen Studien zur Prozessdynamik spezifiziert jedoch die Geometrie der verwendeten FSV Systeme. Um vollständige experimentelle Daten für eine vernünftige Modellvalidierung zu erhalten, wurden Experimente in der eigenen Technikumsanlage der Universität Paderborn durchgeführt.

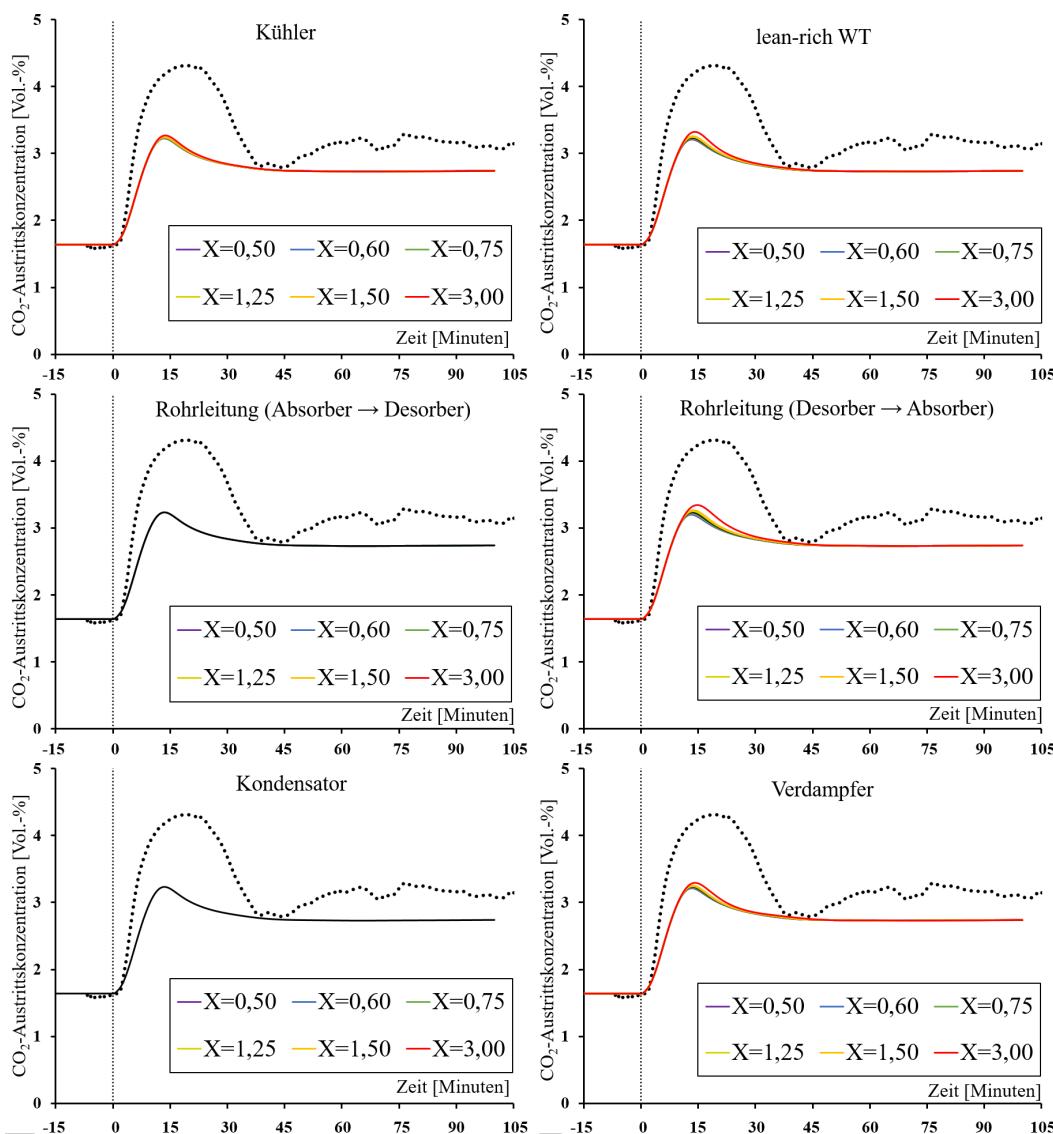


Abbildung 5.23: Sensitivitätsanalyse des Peripherie-Einflusses auf die Prozessdynamik.

# 6 Technikumsanlage: Experimente und Validierung

Die Technikumsanlage der Universität Paderborn, dargestellt in Abbildung 6.1, besteht aus zwei Glaskolonnen, eine mit einem Innendurchmesser von 0,1 m (Absorber) und eine mit 0,3 m (Desorber). Beide Kolonnen sind mit strukturierten Packungen vom Typ *Montz B1-250.45* (Julius Montz GmbH) ausgestattet, die in je zwei Packungsbetten unterteilt sind. Auf jedem Packungsbett sind FSV Systeme installiert. Die technischen Zeichnungen der Anlage sind im Anhang E zu finden. Das FSV System arbeitet nach dem Prinzip des *VKR PWs* aus Abbildung 1.4. Die Untersuchung des dynamischen Füllstand-Verhaltens im FSV System wird im nächsten Abschnitt dargestellt.

Der Füllstand im Kolonnensumpf des Absorbers und Desorbers wird jeweils durch ein Ventil geregelt, das den Differenzdruck konstant hält (hydrostatischer Druck). Das Rohgas ist ein Gemisch aus Frischluft und CO<sub>2</sub>. Der Einlassdurchsatz beider Gasströme kann über Ventile eingestellt werden, um eine konstante CO<sub>2</sub>-Konzentration einzustellen. Vor dem Eintritt in den Absorber wird das Gasgemisch mit einem Gebläse in einen Vorwäscher geleitet, um sicherzustellen, dass die Luft mit Wasser gesättigt ist. Das LM wird in zwei Vorlagebehältern (IBC) gelagert. In einem befindet sich das beladene LM, das den Absorber verlässt, und in dem anderen das regenerierte LM aus dem Desorber. Das beladene LM wird durch den lean-rich WT und einen zusätzlichen DR-WT zur weiteren Erwärmung in den Desorber gepumpt. Am Flüssigaustritt des Desorbers ist ein Verdampfer (extern) installiert. Der Dampf, der den Desorber am oberen Ende verlässt, wird kondensiert. Das Gas wird dann in den Rohgasstrom zurückgeführt und das kondensierte Wasser (mit LM-Reste) wird in den IBC für das regenerierte LM zurückgeführt. Das regenerierte LM, das den Desorber am Sumpf verlässt, fließt durch den lean-rich WT und einen P-WT zur weiteren Kühlung (vgl. Abbildung 6.1). Dies ist aus Sicherheitsgründen notwendig, da bei zu hohen Temperaturen das IBC-Material schmelzen könnte. Daher ist auch ein Kühler (P-WT) am Austritt des Absorbers installiert. Das frische LM wird durch einen DR-WT zur Erwärmung und einen P-WT zur Kühlung in den Absorber gepumpt. Diese Kombination aus Heizen und Kühlen soll eine einfache Einstellung der Eintrittstemperatur ermöglichen. Das Kühlwasser wird von der Universität Paderborn bereitgestellt und hat eine Temperatur von ca. 12°C. Die Wasserdampfversorgung für den Verdampfer und die DR-WT wird in einem Dampfkessel bei 5 bar erzeugt. In den Apparaten wird der Dampf durch Ventile geregelt.

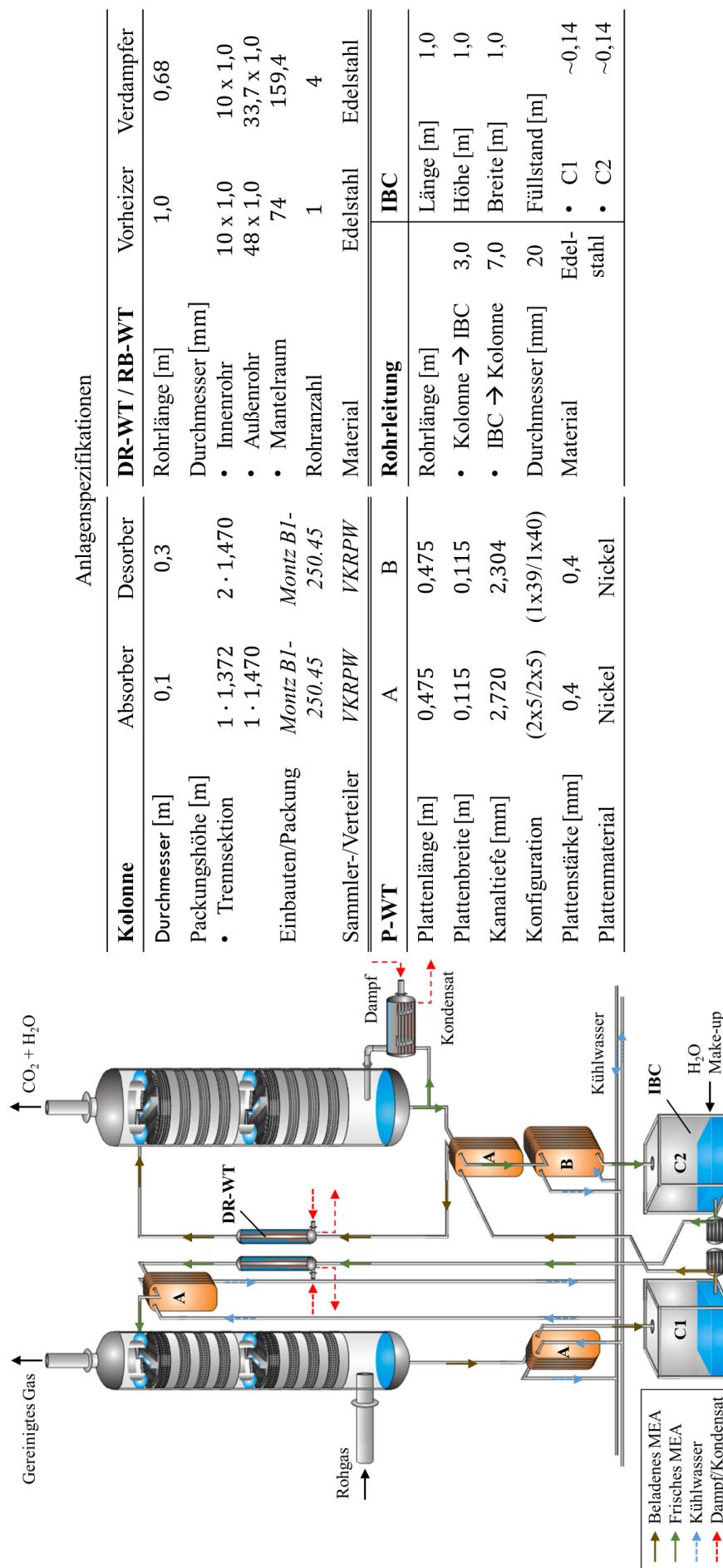


Abbildung 6.1: Vereinfachte Darstellung der eigenen Technikumsanlage mit Anlagenspezifikationen, angepasst von Hüser (2017).

Die gesamte Technikumsanlage ist isoliert. Beide Kolonnen sind mit Messstellen für axiale Temperatur- und Konzentrationsprofile ausgestattet. Darüber hinaus sind an allen Kolonnenein- und -ausgängen sowie an den IBC-Einlässen Temperaturmessstellen für die Gas- und Flüssigphase installiert. Die Temperaturen werden online gemessen und über ein Prozessleitsystem überwacht. Dabei werden die Werte automatisch und kontinuierlich gespeichert. Flüssigproben müssen manuell an eingebauten Probenahmestellen der Technikumsanlage entnommen und offline analysiert werden. Für die Gasphasenprobenahme wurden Rohre in die Flansche der Anlage eingeführt. Die Rohre sind über ein System aus beheizten Rohren und einer Vakuumpumpe mit einem Gaschromatographen verbunden, so dass die Gasproben quasi-online analysiert werden können. Die Analyse einer Gasprobe dauert jedoch 3,5 Minuten. Eine kontinuierliche Messung der Flüssig- und Gasphasenzusammensetzung ist also nicht möglich. Eine detailliertere Beschreibung der Technikumsanlage ist in der Arbeit von Hüser (2017) zu finden.

## 6.1 Untersuchung des Füllstand-Verhaltens im FSV

Die Untersuchung der FSV-Füllstände wird durchgeführt, um das stationäre und dynamische Verhalten in Abhängigkeit der Flüssigkeitsbelastung experimentell zu ermitteln. Letzteres ist aufgrund der Bauweise, die in etwa der eines VKRPWs aus Abbildung 1.4 entspricht, notwendig gewesen, um die Anwendung von Gleichung 3.56 validieren zu können. Eine schematische Darstellung der FSV Systeme ist in Abbildung 6.2 gegeben.

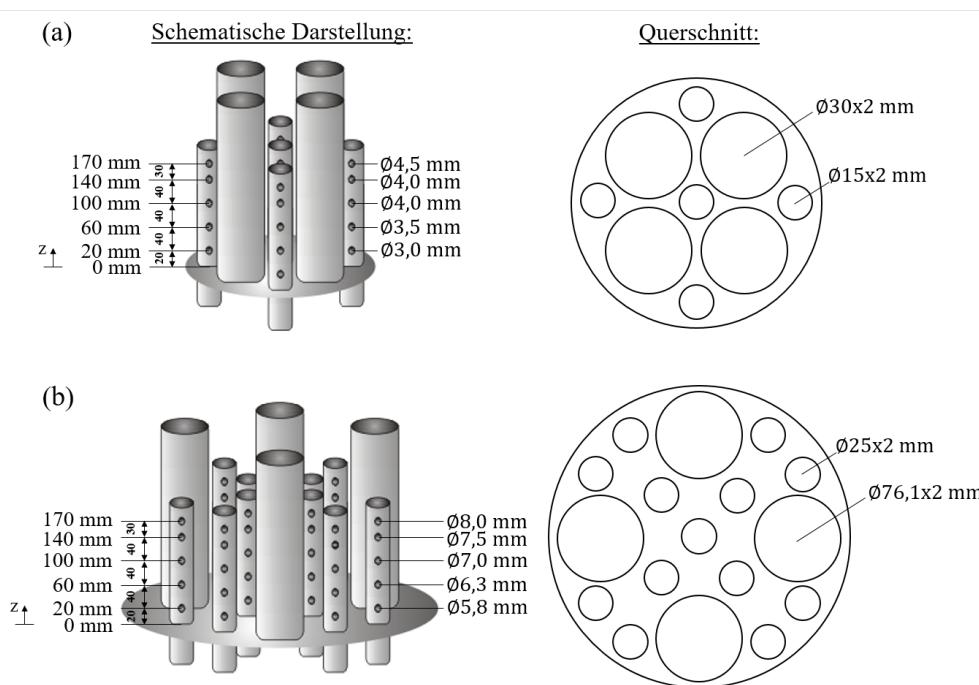


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung des in der Technikumsanlage installierten FSV Systems für den Absorber (a) und den Desorber (b).

Der Flüssigkeitssammler besteht aus einem festen Boden, in dem Rohre mit zwei unterschiedlichen Durchmessern eingebaut sind. Die Rohre mit dem größeren Durchmesser (insgesamt 4 Stück pro Verteiler) sind durchgehend und lassen das Gas ohne Kontakt mit der Flüssigkeit in das darüber liegende Packungsbett aufsteigen. Die Rohre mit dem kleineren Durchmesser weisen auf verschiedenen Höhen BL auf, sodass die Flüssigkeit, die sich auf dem festen Boden ansammelt, in die kleineren Rohre abfließen kann. Die kleinen Rohre sind auf dem festen Boden verteilt, um ein gleichmäßiges Abfließen der Flüssigkeit über den gesamten Querschnitt zu gewährleisten. Der Durchmesser der BL nimmt mit ansteigender Höhe zu, um bei größerem Flüssigkeitsstau mehr Austrittsfläche zum Abfließen zu bieten und so mögliches Fluten der Kolonne zu verhindern.

Für die Vorversuche ist reines Wasser verwendet und der Massenstrom schrittweise um  $50 \text{ kg h}^{-1}$  erhöht worden, beginnend mit einem Massenstrom von  $100 \text{ kg h}^{-1}$ . Dieser Massenstrom entspricht der unteren Grenze der an der Anlage möglichen Betriebsbedingungen. Um den Füllstand in den einzelnen Verteilern messen zu können, sind an den Glaskolonnen Messskalen angebracht worden. Die Überwachung der Füllstandsänderung erfolgte mithilfe von Videokameras, die außen vor den Kolonnen aufgestellt wurden. Mit Beginn der Vorversuche, d.h. mit der ersten Änderung des Massenstroms von  $100 \text{ kg h}^{-1}$  auf  $150 \text{ kg h}^{-1}$ , sind die Aufnahmen der Videokameras gestartet worden. Eine Momentaufnahme der Videos ist in Abbildung 6.3 dargestellt.

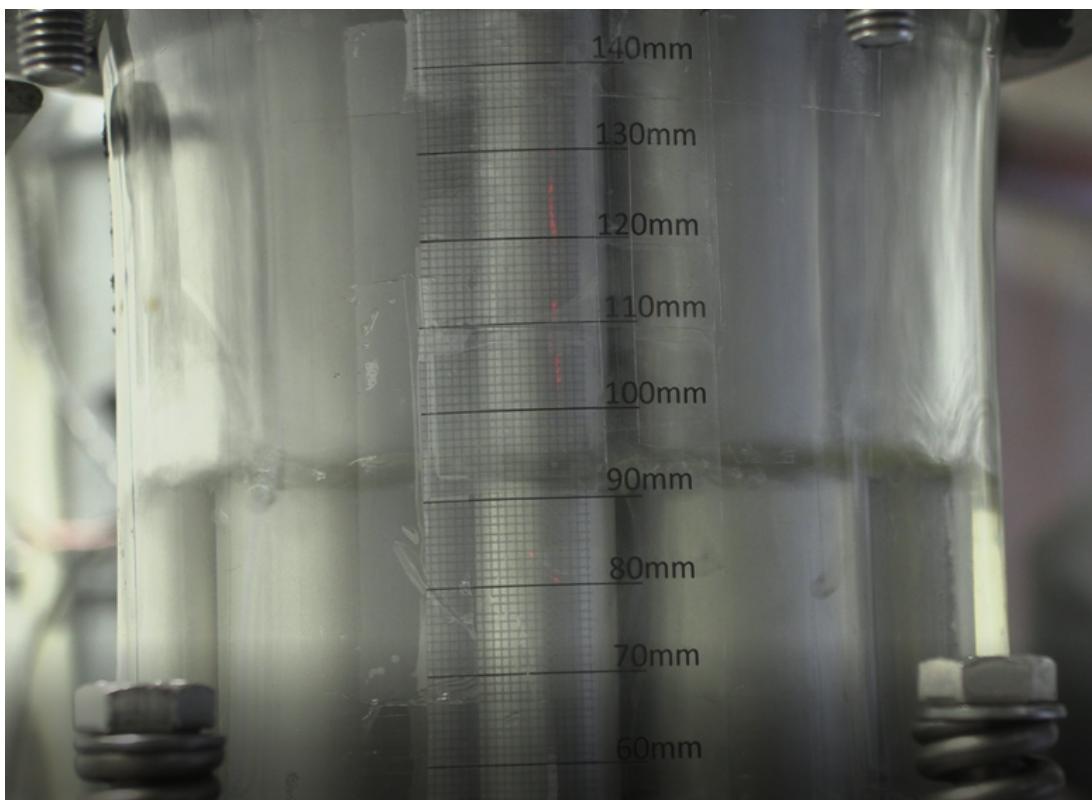


Abbildung 6.3: Momentaufnahme aus einem der aufgenommenen Videos zur Füllstandsänderung im FSV System des (hier) Absorbers.

Die Videos werden folgendermaßen ausgewertet: Zu Beginn der Videos wird der zu diesem Zeitpunkt vorliegende Füllstand notiert (Startwert). Sobald eine Füllstandsänderung von einem Millimeter (deutlich) erkennbar ist, wird das Video angehalten und der aktuelle Zeitpunkt notiert. Anschließend wird das Video fortgesetzt. Das Ablesen der Füllstandsänderung im Video wurde durch die herabtropfende Flüssigkeit im FSV deutlich erschwert, da sich kein glatter, sondern eher wellenförmiger Wasserspiegel an der Messskala ausbildete (vgl. Abbildung 6.3). Das Vorgehen wird für die gesamte Dauer des Videos fortgeführt. Der so gewonnene zeitliche Verlauf der Füllstandsänderung wird dann zusammen in ein Diagramm mit der parallel durchgeführten Änderung des Massenstroms aufgetragen. Das Ergebnis für den FSV des Absorbers ist in Abbildung 6.4a gegeben. Für den Desorber haben die Vorversuche gezeigt, dass über den gesamten Belastungsbereich ein konstanter Füllstand von 20 mm (= Höhe der untersten BL) vorlag. Dies liegt daran, dass der Desorber für den hier betrachteten Belastungsbereich überdimensioniert ist. Zusätzlich zum zeitlichen Verlauf des Füllstands können aus dem Diagramm auch die stationären Füllstände zu den eingestellten Massenströmen abgelesen werden. Die Ergebnisse dazu sind in Tabelle 6.4b aufgeführt.

In Abschnitt 3.3 wurde das Vorgehen zur Modellierung von verschiedenen FSV Systemen beschrieben. Die Simulationsergebnisse, die hier mit Gleichung 3.56 erzielt werden, sind zusammen mit den zuvor erzielten Messergebnissen des Vorversuchs in Abbildung 6.5 abgebildet. Die relativen Abweichungen in Abbildung 6.5b sind für alle Sprünge des Massenstroms im Bereich von  $\pm 10\%$ . Unter Beachtung, dass durch die Anbringung einer einfachen Messskala und das Ablesen des Füllstands durch den wellenförmigen Wasserspiegel die Ermittlung des Füllstands zu hohen Ungenauigkeiten führt, ist die Übereinstimmung zwischen Mess- und Simulationsergebnis zufriedenstellend. Die höchsten Abweichungen sind bei einem Massenstrom von  $250 \text{ kg h}^{-1}$  zu finden und betragen etwa  $-10\%$ .

In der Modellierung kann für die Bestimmung des Holdups im FSV System des Desorbers ein konstanter Füllstand von 20 mm verwendet werden.

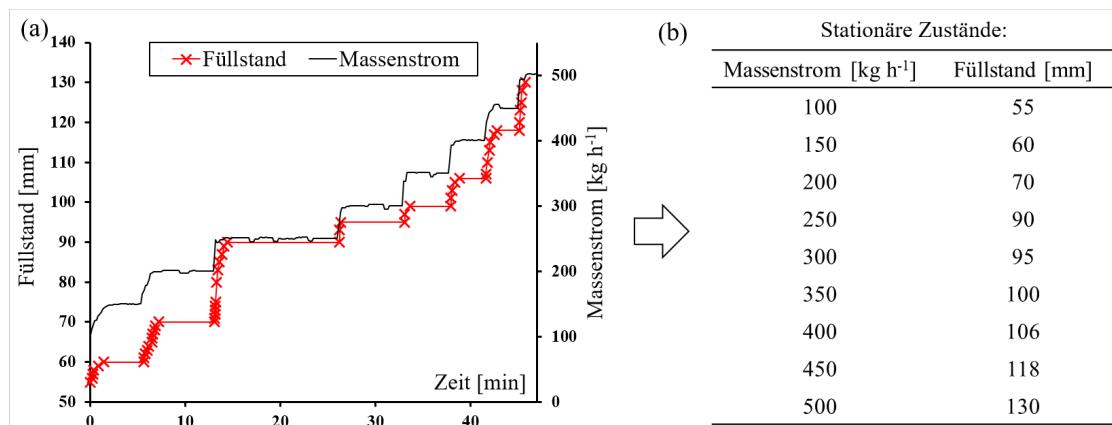


Abbildung 6.4: Ergebnisse des Vorversuchs für den FSV des Absorbers (a) und Messwerte der stationären Zustände (b).

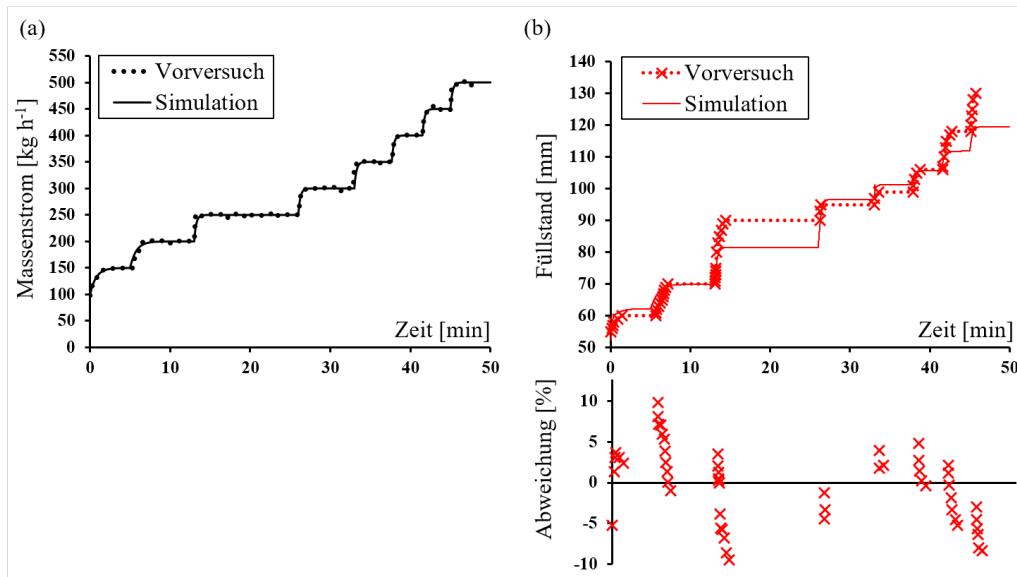


Abbildung 6.5: Vergleich zwischen Mess- und Simulationsergebnis mit Vorgabe des Massenstroms (a) und Ergebnisse des Füllstands mit relativen Abweichungen (b).

## 6.2 Experimentelle Untersuchung

Zur Schaffung einer Validierungsbasis, bei der alle Anlagendaten bekannt sind, werden verschiedene Experimente an der in der Abbildung 6.1 dargestellten Technikumsanlage durchgeführt. Für die chemische Absorption wird die Rauchgaswäsche als Reaktionssystem verwendet. In den Experimenten wird der LM-Durchsatz nahezu sprunghaft verändert. Wie zu Beginn des Abschnitts beschrieben, stammt das LM für den Absorber und den Desorber aus separaten Vorlagenbehältern. Der Massenstrom, der in die jeweilige Kolonne eintritt, wird separat über Ventile geregelt, sodass die Massenstrom-Änderung an beiden Kolonnen gleichzeitig erfolgen musste. Die Experimente starten bei einem stationären Ausgangszustand und wichtige Prozessparameter werden so lange gemessen, bis ein neuer stationärer Zustand erreicht ist. Die Prozessparameter sind in diesen Experimenten die austretende CO<sub>2</sub>-Gaskonzentration des Absorbers sowie die Ein- und Austrittstemperaturen der flüssigen Phasen in beiden Kolonnen. Um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wird jedes Experiment so lange wiederholt, bis drei sehr ähnliche Sprungantworten der Technikumsanlage gemessen werden konnten. Zu diesem Zweck ist es wichtig, bei jedem (gleichen) Experiment identische Ausgangszustände einzustellen und identische Prozessbedingungen während des Experiments zu gewährleisten.

Es werden drei verschiedene sprunghafte Änderungen des Flüssigmassenstroms durchgeführt. Im ersten Experiment wird der Massenstrom an LM von 150 auf 100 kg h<sup>-1</sup> nahezu sprunghaft geändert. Das zweite Experiment entspricht der Umkehrung, von 100 auf 150 kg h<sup>-1</sup>, und das dritte Experiment wird mit größerem Sprung durchgeführt, von 250 auf 100 kg h<sup>-1</sup>. Die stationären Ausgangszustände für die drei Experimente sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die eingestellten Parameter liegen innerhalb der möglichen Betriebsbedin-

gungen der Technikumsanlage (Hüser und Kenig, 2014) und basieren auf typischen, industriellen Werte (Faber et al., 2011). Der in den Absorber eintretende Gasstrom (resultierend in einem F-Faktor von  $1,75\text{Pa}^{0,5}$ ) und die Utility-Ströme (Kühlwasser und Wasserdampf) werden für alle Experimente konstant gehalten, um den Fokus auf die Änderung des LM-Durchsatzes zu legen. Der Druck im Absorber betrug 1 bar; im Desorber wird ein leicht erhöhter Druck von 1,1 bar eingestellt.

Tabelle 6.1: Stationäre Ausgangszustände für jedes Experiment.

	$\dot{m}^L$ [kg h <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{ein}}^G$ [m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> ]	$y_{\text{ein}, \text{CO}_2}^G$ [Vol.-%]	$w^{\text{MEA}}$ [Gew.-%]	$T_{\text{ein,Abs.}}^L$ [°C]	$T_{\text{ein,Des.}}^L$ [°C]
Exp. 1	150	42,5	6,7	25,0	32,5	101,7
Exp. 2	100	42,5	6,7	25,0	52,0	102,4
Exp. 3	250	42,5	6,7	25,0	24,5	100,5

Auf trockenen Packungen könnten sich Rinnale ausbilden, die die Benutzungseigenschaften der Packungen bei Änderungen des Flüssigmassenstroms beeinflussen könnten. Daher werden vor jedem Experiment beide Kolonnen kurzzeitig geflutet, damit die Packungen vollständig befeuchtet und Rinnale vermieden werden. Anschließend wird die Technikumsanlage auf den gewünschten stationären Ausgangszustand für das jeweilige Experiment aus Tabelle 6.1 eingestellt. Bei Erreichen des stationären Ausgangszustands wird die CO<sub>2</sub>-Gaskonzentration am Ein- und Austritt des Absorbers nacheinander mit dem Gaschromatographen gemessen. Die Messungen werden für eine Mittlung mehrfach durchgeführt. Die Analyse des LMs erfolgte durch manuelle Probenahme am Absorbereinlass. Für jedes Experiment werden insgesamt drei stationäre Proben für die Mittelwertbildung entnommen. Die Probenahmen erfolgten parallel zur Gasanalyse mit dem Gaschromatographen. Bei den LM-Proben wird der MEA-Gehalt durch Titration bestimmt und die CO<sub>2</sub>-Beladung mit einem Chittik Apparat (Ji et al., 2009). Die Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Beladung zeigte eine relativ große Streuung in den Analyseergebnissen. Außerdem nimmt die Analyse der CO<sub>2</sub>-Beladung relativ viel Zeit in Anspruch (etwa 15 Minuten), weshalb auf deren Messung während der Experimente verzichtet wird. Eine Messung mit dem Gaschromatographen dauerte 3,5 Minuten und es konnte nur eine Konzentration an einer (fest installierten) Messstelle gemessen werden. Während der Experimente zur Prozessdynamik wird daher nur die CO<sub>2</sub>-Gaskonzentration am Absorberaustritt (Reingas) gemessen. Bei jedem Experiment wird die erste Messung nach einer Minute, nachdem die Änderung des Massenstroms durchgeführt wurde, und jede weitere Messung nach weiteren 3,5 Minuten gestartet. Es werden immer die gleichen Zeitintervalle verwendet, um zu jedem Zeitpunkt einen Mittelwert aus den wiederholten Experimenten ermitteln zu können.

### 6.2.1 Experiment 1: Sprung von 150 auf 100 kg pro Stunde

Die gemessenen CO<sub>2</sub>-Reingaskonzentrationen am Absorberaustritt im ersten Experiment sind in Abbildung 6.6 gegeben; die zugehörigen Messungen der Temperaturen in der Flüssigphase sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Im Experiment (und in den folgenden Experimenten) wird die sprunghafte Massenstrom-Änderung zum Zeitpunkt Null (= stationäre Ausgangszustand) durchgeführt. Die Abbildungen zeigen sowohl die halbstündige Periode vor Erreichen des stationären Ausgangszustands als auch das Übergangsverhalten infolge der Änderung. Es wurden insgesamt fünf Wiederholungen des Experiments durchgeführt, um drei ähnliche Sprungantworten zu erzielen. In diesem Experiment werden die Wiederholungen 1, 2 und 5 für die Mittelung verwendet, weil sie die größten Übereinstimmungen zeigen. Die Temperaturen am Eintritt des Absorbers in Abbildung 6.7 weisen in Experiment 3 und 4 größere Fluktuationen und einen kontinuierlichen Anstieg nach der sprunghaften Änderung auf, was in den anderen Experimenten nicht der Fall ist. Die übrigen Temperaturen in Abbildung 6.7 sowie die Messergebnisse der CO<sub>2</sub>-Reingaskonzentration in Abbildung 6.6 zeigen für alle fünf Wiederholungen ein ähnliches Verhalten mit geringen Abweichungen voneinander. Die Übergangszeit wird mit Abbildung 6.6 abgeschätzt und beträgt etwa 80 Minuten.

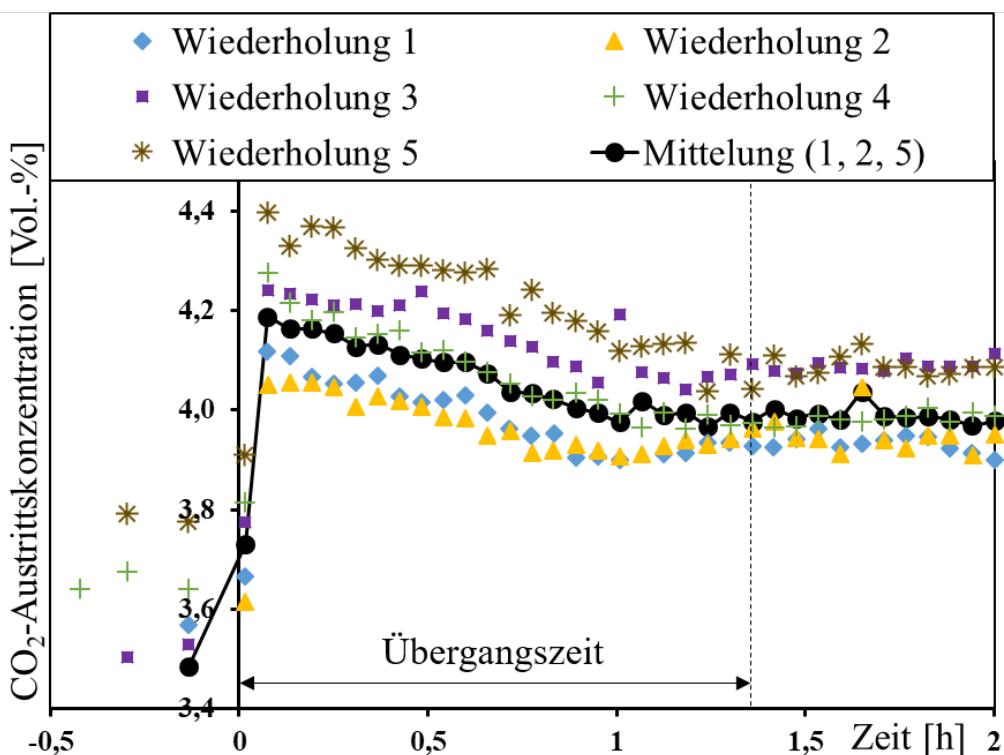


Abbildung 6.6: Sprungantworten der gemessenen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen am Absorberaustritt in den fünf Wiederholungen des ersten Experiments.

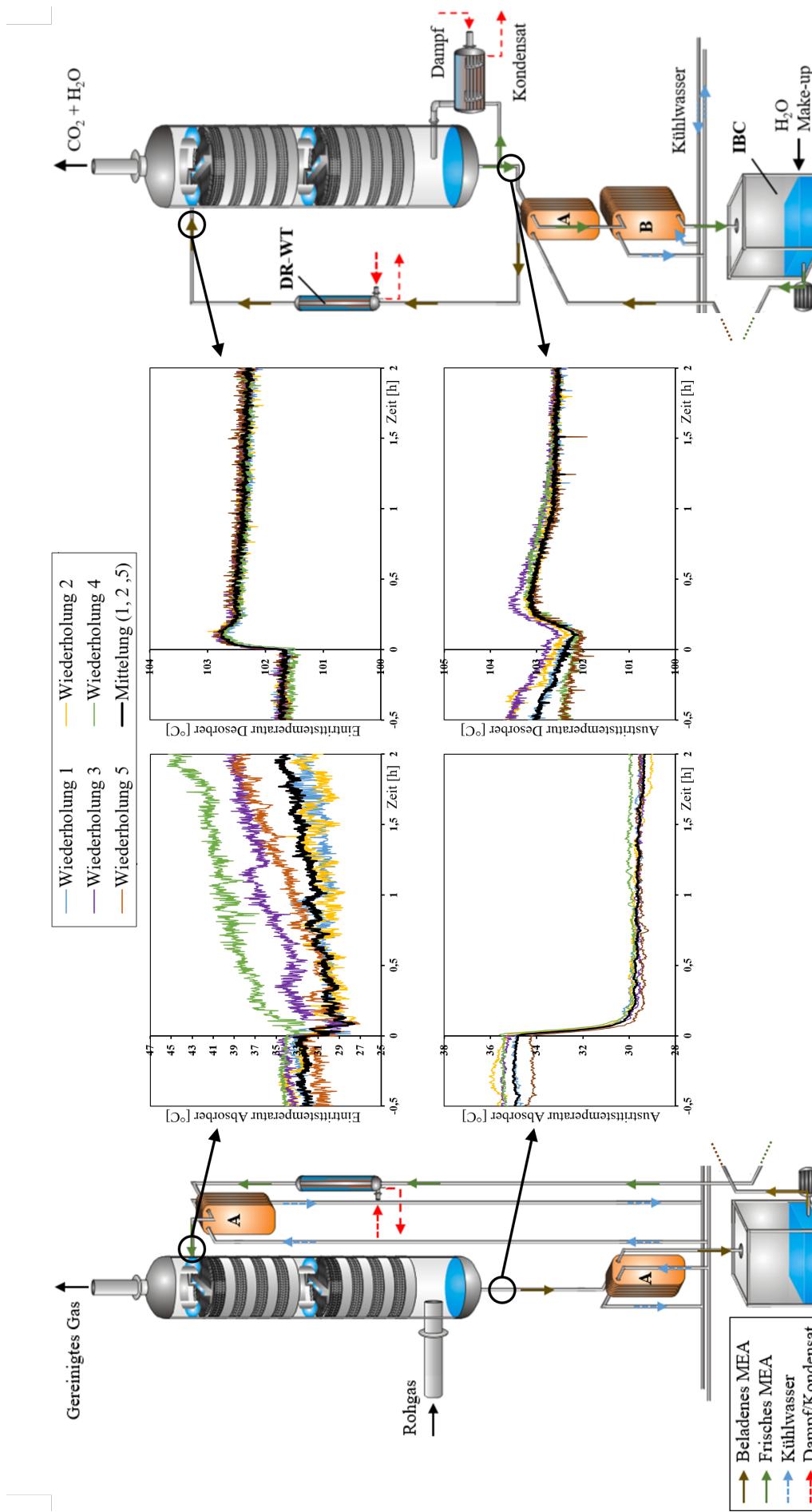


Abbildung 6.7: Sprungantworten der gemessenen Flüssigphasen-Temperaturen in den fünf Wiederholungen des ersten Experiments.

### 6.2.2 Experiment 2: Sprung von 100 auf 150 kg pro Stunde

Die Ergebnisse der gemessenen CO<sub>2</sub>-Reingaskonzentrationen am Absorberaustritt im zweiten Experiment sind in Abbildung 6.8 gegeben; die zugehörigen Messungen der Temperaturen in der Flüssigphase sind in Abbildung 6.9 dargestellt. Auch im zweiten Experiment wurden insgesamt fünf Wiederholungen durchgeführt, um drei ähnliche Sprungantworten zu erzielen, und es werden ebenfalls die Wiederholungen 1, 2 und 5 für die Mittelung verwendet. Die Eintrittstemperaturen am Absorber in Abbildung 6.9 in der dritten und vierten Wiederholung des Experiments wichen erneut deutlich von den anderen ab. Zudem sind im Ausgangszustand, also bei einem Massenstrom von 100 kg h<sup>-1</sup>, sehr starke Fluktuationen und ein Anstieg der Flüssigphasen-Temperatur am Absorbereintritt zu erkennen. Ein Massenstrom von 100 kg h<sup>-1</sup> hat in den Experimenten deutliche Schwierigkeiten bereitet, die Eintrittstemperatur am Absorber konstant zu halten. Im ersten Experiment in Abbildung 6.7 sind die zwei Phänomene des Temperaturanstiegs und der starken Fluktuationen ebenfalls bei einem Massenstrom von 100 kg h<sup>-1</sup> erkennbar (hier: nach der sprunghaften Änderung des Massenstroms). Die starken Fluktuationen deuten auf Gas in der Rohrleitung hin. Bei dem geringen Massenstrom könnte die Temperatur des LMs im DR-WT so weit angestiegen sein, dass das unerwünschte Gas durch partielle Verdampfung entstanden ist und in den nachfolgenden P-WT (Kühler) eintritt.

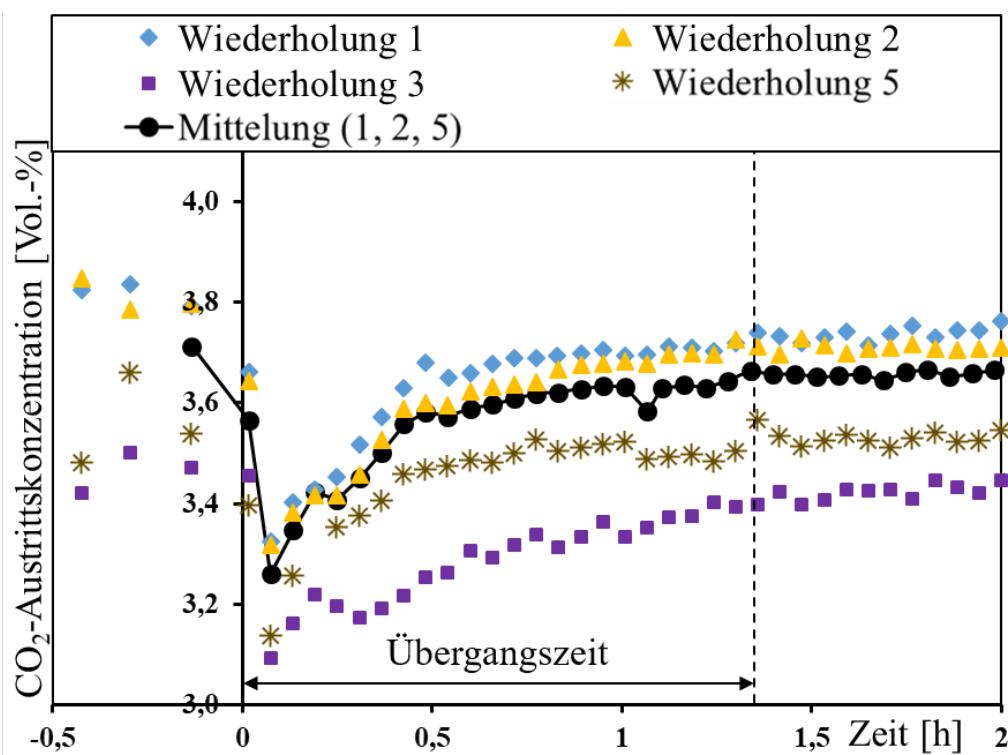


Abbildung 6.8: Sprungantworten der gemessenen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen am Absorberaustritt in den fünf Wiederholungen des zweiten Experiments.

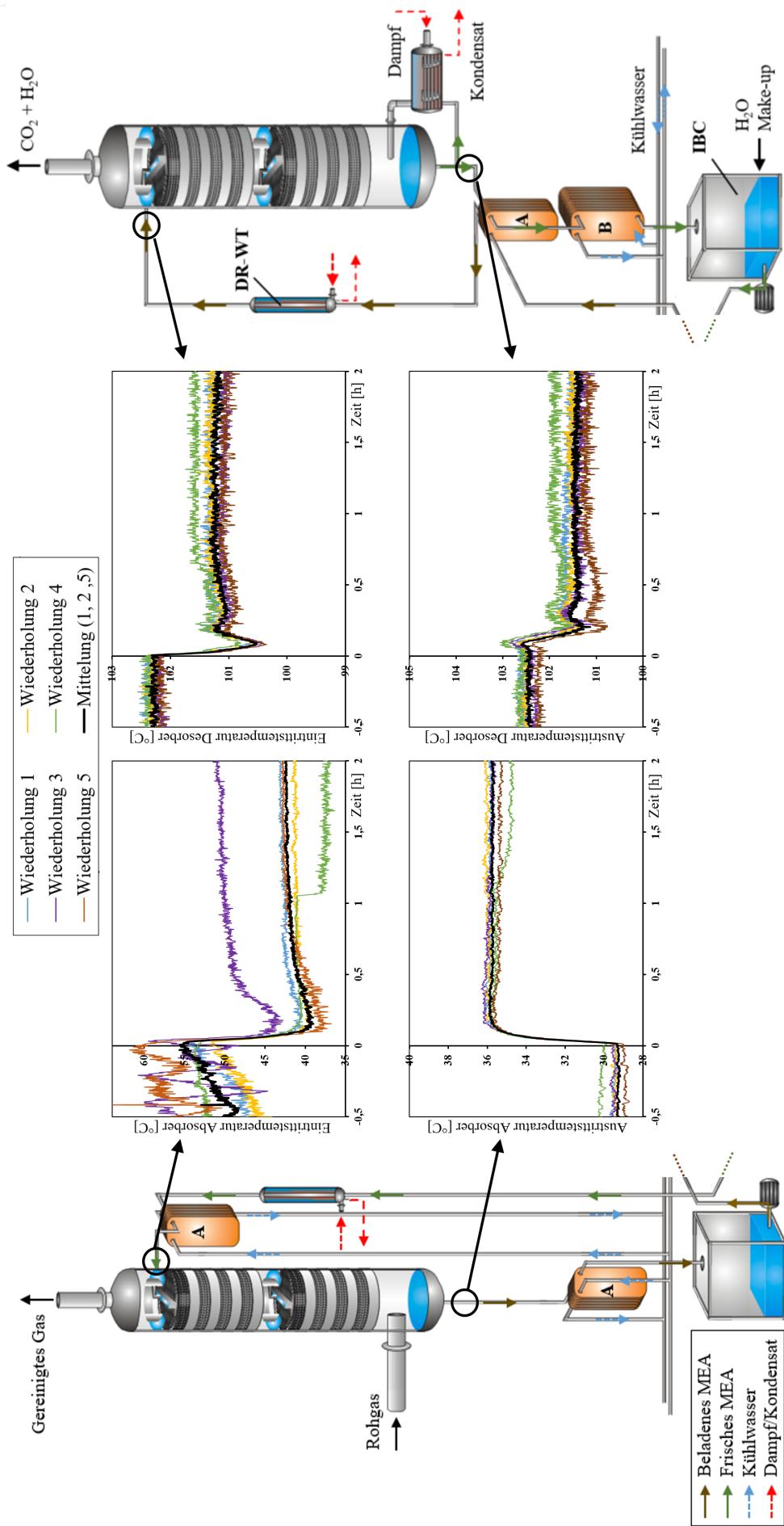


Abbildung 6.9: Sprungantworten der gemessenen Flüssigphasen-Temperaturen in den fünf Wiederholungen des zweiten Experiments.

Das zweiphasige Gemisch führt zu Fehlverteilungen der Flüssigkeit auf den Platten des P-WTs, die zu starken Fluktuationen der Temperatur führen. Ebenso wird durch die Fehlverteilung die Effizienz des Kühlers verringert und die Temperatur der Flüssigkeit steigt. Da keine Messeinrichtung zwischen dem DR-WT und dem P-WT vor dem Absorbereintritt installiert war, konnte diese Vermutung nicht überprüft werden. Die CO<sub>2</sub>-Konzentrationen am Absorberaustritt in Abbildung 6.8 weichen in den Wiederholungen 3 und 4 ebenfalls von den anderen wiederholten Experimenten ab (in Wiederholung 4 liegen diese außerhalb des Diagrammbereichs). Die Übergangszeit anhand von Abbildung 6.8 beträgt ebenfalls etwa 80 Minuten.

### 6.2.3 Experiment 3: Sprung von 250 auf 100 kg pro Stunde

Die gemessenen CO<sub>2</sub>-Reingaskonzentrationen am Absorberaustritt im dritten Experiment sind in Abbildung 6.10 gegeben; die zugehörigen Temperaturmessungen der Flüssigphase sind in Abbildung 6.11 dargestellt. In diesem Experiment wurden bereits nach drei Wiederholungen drei ähnliche Sprungantworten erzielt. In Abbildung 6.10 ist zu erkennen, dass die CO<sub>2</sub>-Reingaskonzentration nach ungefähr einer Stunde nach der sprunghaften Änderung deutlich abfällt. In Abbildung 6.11 ist zu erkennen, dass zu dieser Zeit die Temperaturen am Absorbereintritt stark fluktuiert. Der CO<sub>2</sub>-Konzentrationsabfall sowie die Temperatur-Fluktuationen sind in den ersten zwei Wiederholungen in den Abbildungen 6.10 und 6.11 stärker erkennbar als in Wiederholung 3.

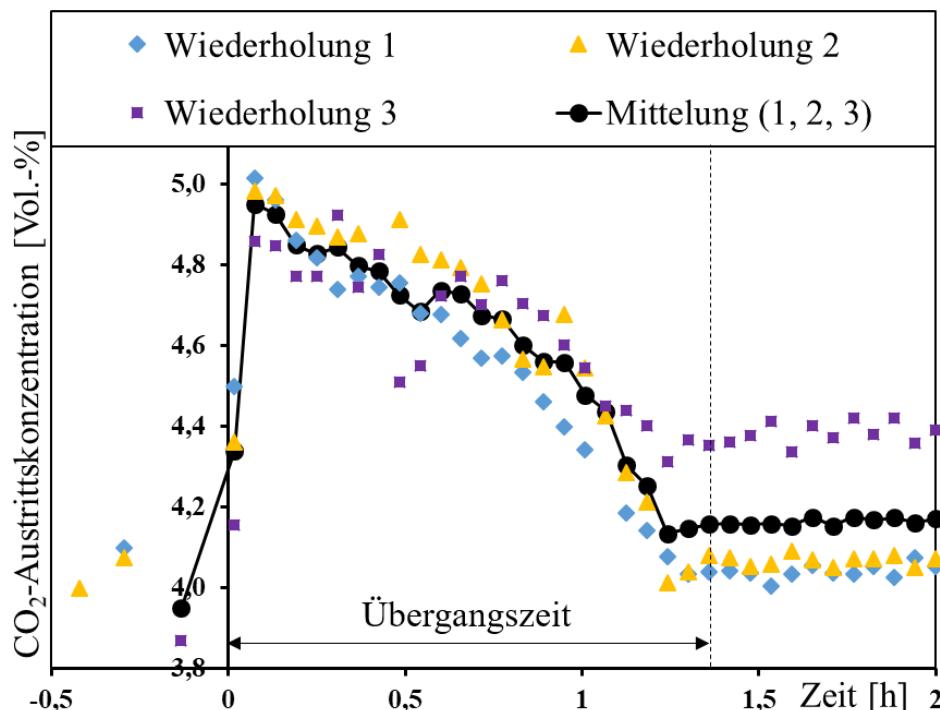


Abbildung 6.10: Sprungantworten der gemessenen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen am Absorberaustritt in den drei Wiederholungen des dritten Experiments.

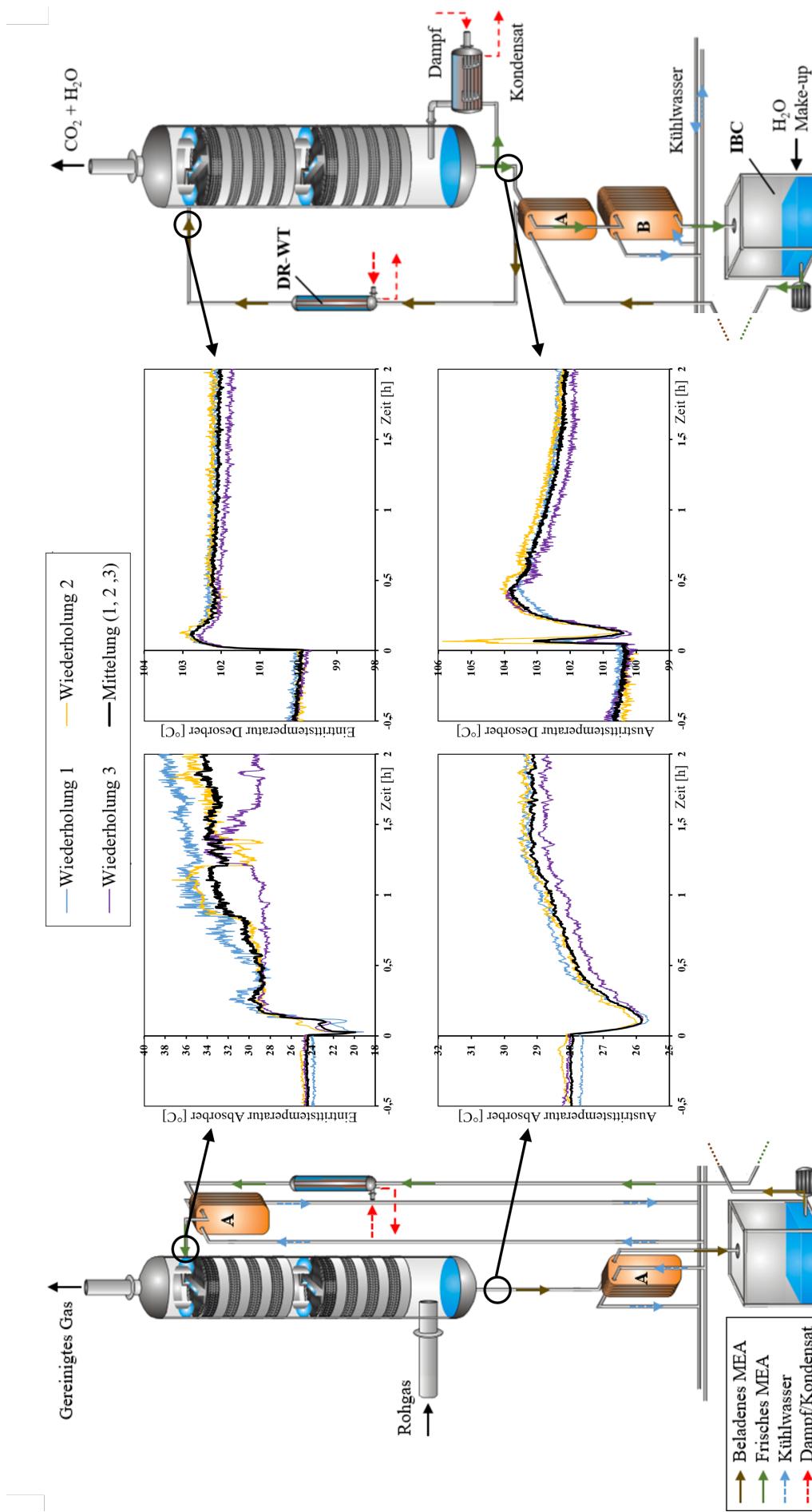


Abbildung 6.11: Sprungantworten der gemessenen Flüssigphasen-Temperaturen in den drei Wiederholungen des dritten Experiments.

Die Ursache für den Temperaturanstieg und die starken Fluktuationen sind sehr wahrscheinlich dieselben, wie in den ersten zwei Experimenten, weil der Massenstrom auch im dritten Experiment auf  $100 \text{ kg h}^{-1}$  variiert wurde. Ein weiterer Hinweis dafür, dass die Ursache mit dem geringen Massenstrom zusammenhängt, ist, dass die Eintrittstemperatur am Absorber im Ausgangszustand bei einem Massenstrom von  $250 \text{ kg h}^{-1}$  keine Fluktuationen aufweist und konstant bleibt. Die Übergangszeit beträgt auch im dritten Experiment etwa 80 Minuten.

#### 6.2.4 Gesamtauswertung der Experimente

Das dynamische Verhalten bei einer sprunghaften Änderung des LM-Massenstroms ähnelt dem Ergebnis von Faber et al. (2011), das in Abbildung 5.21 dargestellt ist. Im Fall einer Reduzierung der LM-Menge (Abbildung 6.6 und 6.10) durchläuft die  $\text{CO}_2$ -Konzentration ein Maximum, während eine Erhöhung zu einem Minimum führt (Abbildung 6.8). Im Gegensatz zu Faber et al. (2011) stellen die Maxima bzw. Minima hier nicht die Zeit dar, die das LM benötigt, um die Anlage (den Kreislauf) zu durchlaufen, da die Eintrittsströme an beiden Kolonnen gleichzeitig geändert wurden. Hier wird das erste Maximum/Minimum schneller erreicht. Die Änderung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration nach Erreichen des Maximums/Minimums ist geringer als im Ergebnis von Faber et al. (2011). Dies ist auf den größeren Durchmesser des Desorbers im Vergleich zum Absorber zurückzuführen (Abbildung 6.1). Der größere Holdup im Desorber führt zu einer höheren Verweilzeit des LMs und damit zu einer größeren zeitlichen Verzögerung. Die Übergangszeit beträgt in allen Experimenten etwa 80 Minuten.

Die experimentelle Untersuchung der Prozessdynamik an der eigenen Technikumsanlage war mit einigen Schwierigkeiten verbunden, weil die Anlage ursprünglich für stationäre Experimente ausgelegt worden ist. So ist die Überdimensionierung des Desorbers, die diskontinuierlichen Messungsmöglichkeiten der Flüssig- und Gaszusammensetzung sowie der Einsatz der zwei separaten IBCs für das LM ungünstig für dynamische Experimente. Auch die Kombination aus Heizen und Kühlen des LMs vor Eintritt in den Absorber hat in den Experimenten zu Problemen geführt. Dennoch konnten reproduzierbare Ergebnisse für drei unterschiedliche Änderungen des LM-Massenstroms erzielt werden, die als Validierungsbasis für die anschließenden Simulationen genutzt werden können. Dazu werden die gemittelten Messergebnisse (schwarze Kurven) der  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen am Absorberaustritt sowie die Temperaturen der flüssigen Phase am Ein- und Ausgang beider Kolonnen verwendet. Die stationären Ausgangszustände in den Abbildungen 6.6 bis 6.11 zeigen teilweise in der halben Stunde vor der sprunghaften Änderung des Massenstroms noch Änderungen auf. Die sprunghaften Änderungen in den Experimenten wurden daher schon kurz vor Erreichen des stationären Zustands durchgeführt, also aus einem noch instationären Zustand heraus. Dies führt bereits zu Beginn des Experiments zu Abwei-

chungen zwischen Mess- und Simulationsergebnissen. Für die anschließende Validierung des dynamischen Modells ist dies aber unproblematisch, weil das Modell bereits für das stationäre Prozessverhalten erfolgreich validiert worden ist und auch mit anfänglicher Abweichung eine Validierung des dynamischen Prozessverhaltens möglich ist (vgl. Abbildung 5.1). In Tabelle 6.2 sind die Messergebnisse der stationären Ausgangszustände aller Experimente und den zugehörigen Wiederholungen gegeben.

Tabelle 6.2: Messergebnisse der stationären Ausgangszustände (die zur Mittelung verwendeten, wiederholten Experimente sind fett gedruckt).

	Wiederholung des Experiments					
	1	2	3	4	5	Mittel
Experiment 1						
$y_{\text{ein}, \text{CO}_2}^{\text{G}} [\text{Vol.}-\%]$	<b>3,5</b>	<b>3,2</b>	3,5	3,7	<b>3,8</b>	<b>3,5</b>
$w^{\text{MEA}} [\text{Gew.}-\%]$	<b>23,9</b>	<b>25,0</b>	26,4	24,4	<b>24,2</b>	<b>24,4</b>
$X_{\text{ein}, \text{CO}_2}^{\text{Abs.}} [\text{mol mol}^{-1}]$	<b>0,16</b>	<b>0,19</b>	0,20	0,24	<b>0,23</b>	<b>0,20</b>
Experiment 2						
$y_{\text{ein}, \text{CO}_2}^{\text{G}} [\text{Vol.}-\%]$	<b>3,8</b>	<b>3,8</b>	3,4	3,5	<b>3,5</b>	<b>3,7</b>
$w^{\text{MEA}} [\text{Gew.}-\%]$	<b>25,3</b>	<b>24,5</b>	25,4	25,4	<b>26,2</b>	<b>25,3</b>
$X_{\text{ein}, \text{CO}_2}^{\text{Abs.}} [\text{mol mol}^{-1}]$	<b>0,23</b>	<b>0,25</b>	0,22	0,24	<b>0,23</b>	<b>0,24</b>
Experiment 3						
$y_{\text{ein}, \text{CO}_2}^{\text{G}} [\text{Vol.}-\%]$	<b>4,1</b>	<b>4,0</b>	<b>3,8</b>	-	-	<b>3,9</b>
$w^{\text{MEA}} [\text{Gew.}-\%]$	<b>27,0</b>	<b>28,9</b>	<b>27,3</b>	-	-	<b>27,7</b>
$X_{\text{ein}, \text{CO}_2}^{\text{Abs.}} [\text{mol mol}^{-1}]$	<b>0,24</b>	<b>0,21</b>	<b>0,26</b>	-	-	<b>0,24</b>

### 6.3 Validierung des dynamischen Modells

Zur Modellierung der Technikumsanlage werden die Anlagenspezifikationen aus Abbildung 6.1 sowie die gemittelten CO<sub>2</sub>-Gaskonzentrationen am Absorbereintritt und die MEA-Konzentrationen im LM aus Tabelle 6.2 im dynamischen Modell für das jeweilige Experiment implementiert. Die erforderlichen Reaktionsparameter für die Absorption von CO<sub>2</sub> mit wässrigen MEA-Lösungen werden erneut mit den Korrelationen von von Harbou et al. (2014) bestimmt (Anhang B). Zur Bestimmung der Modell-Parameter für die strukturierte Packung *Montz B1-250.45* im rate-based Modell werden die Korrelationen von Olujić et al. (2004) verwendet (Anhang A). Die Ermittlung der Wärmeübergangskoeffizienten wird mit den Korrelationen von Martin (2013) für die P-WT durchgeführt. Für die DR-WT und den Verdampfer (RB-WT) werden die Korrelationen von Gnielinski (2019a) für die durchströmten Rohre, für den Mantelraum des DR-WT die Korrelationen von Gnielinski (2019b) und für den Mantelraum des RB-WT die Korrelationen von Gnielinski (2019c) verwendet (Anhang A). Die Wärmezufuhr in

den DR-WTn und im Verdampfer erfolgte hauptsächlich durch das Kondensieren des Heizdampfes. Der Dampf in den DR-WTn strömt aus einem dünnen Rohr in ein etwas größeres Rohr mit geschlossenem Ende (das größere Rohr umgibt das dünne Rohr). Der Dampf wird umgelenkt und kondensiert an der Wand des größeren Rohrs. Dieses System wird in die Rohrleitung des LM-Stroms eingesetzt (vgl. Abbildung 6.12). Dasselbe System der Heizrohre wurde als Bündel aus 4 Rohren im Verdampfer installiert. Die einzige in der Literatur verfügbare Korrelation zur Wärmeübertragung bei Filmkondensation ist von Numrich und Müller (2019). Die Korrelation betrachtet aber nur einfache Rohre. Die Simulationsergebnisse mit dieser Korrelation haben gezeigt, dass die gemessenen Temperaturen in den Experimenten nicht erreicht werden. Daher wird die Korrelation von Numrich und Müller (2019) zur Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten durch Multiplikation eines Korrekturfaktors an den im ersten Experiment gemessenen Temperaturen der DR-WT und des RB-WTs angepasst und in den weiteren Simulationen aller Experimente verwendet.

Die Bewertung der Modellgenauigkeit erfolgt mit den relativen Abweichungen zwischen den Mess- und Simulationsergebnissen nach folgenden Gleichungen:

$$e_y = \left( \frac{|y_{CO_2,Exp.} - y_{CO_2,Sim.}|}{y_{CO_2,Exp.}} \right) \cdot 100\%, \quad (6.1)$$

$$e_T = \left( \frac{|T_{Exp.} - T_{Sim.}|}{T_{Exp.}} \right) \cdot 100\%. \quad (6.2)$$

Für die Validierung des dynamischen Modells wird die Aussage, ob die relativen Abweichungen positiv oder negativ sind, vernachlässigt. Daher werden die Abweichungen als Betrag berechnet. In den Abbildungen 6.13a-c sind die gemittelten Mess- und die zugehörigen Simulationsergebnisse für die austretende CO<sub>2</sub>-Konzentrationen am Absorber für die drei Experimente gegeben.

In Abbildung 6.13 ist zu erkennen, dass die Abweichungen in den stationären Ausgangszuständen der drei Experimente relativ hoch sind (5 – 18%). Der Grund dafür ist, dass die Experimente schon kurz vor Erreichen des stationären Ausgangszustands gestartet wurden. Die Abweichungen in den jeweiligen stationären Endzustände sind geringer (1 – 7%). Im Folgenden wird die Übereinstimmung des gemessenen und simulierten Übergangsverhaltens für jedes Experiment einzeln betrachtet.

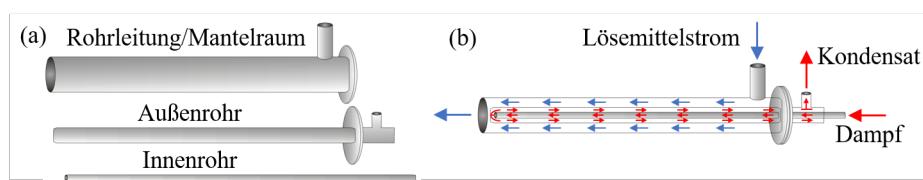


Abbildung 6.12: Schematische Darstellung des DR-WTs: getrennte Rohre im zerlegten Zustand (a) und zusammengebautes System mit Strömungsrichtungen (b).

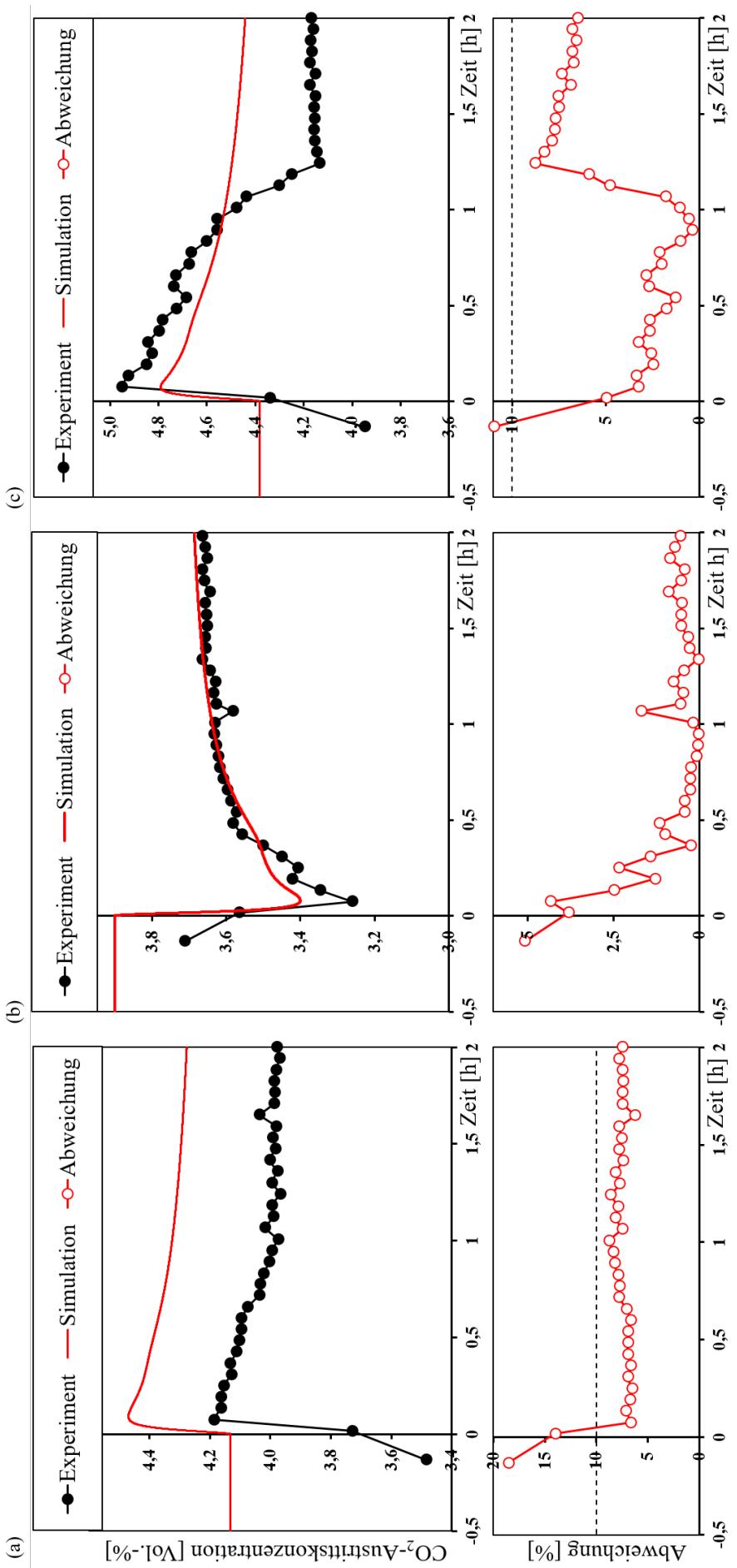


Abbildung 6.13: Dynamische Profile der Mess- und Simulationsergebnisse der  $\text{CO}_2$ -Gaskonzentration am Absorberaustritt zusammen mit den entsprechenden Abweichungen für Experiment 1 (a), Experiment 2 (b) und Experiment 3 (c).

In Abbildung 6.13a ist die relative Abweichung im Übergangsprozess unter 10% (ausgenommen der Ausgangszustand) und bleibt nahezu konstant bei 7%. Die geringen Schwankungen im zeitlichen Verlauf der Abweichung sind auf die Messungenauigkeit der Austrittskonzentration zurückzuführen. Die konstante Abweichung über den gesamten Zeitraum entspricht einer guten Übereinstimmung zwischen Mess- und Simulationsergebnis des dynamischen Prozessverhaltens (vgl. Abbildung 5.1a). Die simulierte Totzeit, die hier durch das Erreichen des Maximums nach ca. 5 Minuten erkennbar ist, stimmt sehr gut mit dem Messergebnis überein. Allerdings sinkt auch nach Erreichen der aus dem Messergebnis ermittelte Übergangszeit von 80 Minuten der simulierte Konzentrationsverlauf des austretenden CO<sub>2</sub> noch geringfügig.

In Abbildung 6.13b ist für das zweite Experiment eine nahezu perfekte Übereinstimmung zwischen gemessener und simulierter CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration zu erkennen. Der zeitliche Verlauf der Abweichung nähert sich (mit geringen Schwankungen in der Messgenauigkeit) asymptotisch der Abweichung im neuen stationären Endzustand an. Dies entspricht dem Beispiel aus Abbildung 5.1c. Da zusätzlich zur Prozessdynamik auch die Abweichungen im stationären Ausgangs- und Endzustand gering sind, ist in diesem Experiment die Übereinstimmung zwischen Messung und Simulationsergebnis sehr gut. Wie bereits im ersten Experiment, stimmt die simulierte Totzeit sehr gut mit der gemessenen Totzeit überein, während nach Erreichen der Übergangszeit noch geringfügige Änderungen im simulierten Konzentrationsverlauf erkennbar sind. Grund für die Abweichung in der Übergangszeit könnte einerseits die diskontinuierliche Messung der CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration sein. Die Messpunkte konnten nur alle 3,5 Minuten durchgeführt werden, wodurch ein relativ großer Zeitraum in der Messung nicht erfasst wird. Für eine genaue Bestimmung der Übergangszeit wäre eine kontinuierliche Konzentrations-Messung notwendig gewesen. Andererseits könnte der Unterschied durch die IBCs entstanden sein. Im dynamischen Modell werden diese mit dem CSTR-Modellansatz berücksichtigt. Im Experiment sind jedoch die IBCs nicht gerührt worden, sondern der Füllstand wurde möglichst gering gehalten, um eine homogene Flüssigkeitsverteilung einzustellen. Dies konnte aber nicht sichergestellt werden. Das durch das nicht-Rühren entstandene Totvolumen in den IBCs könnte im Experiment zu einer geringeren Übergangszeit geführt haben. In diesem Fall müsste ein anderer Modellansatz gewählt werden, der eine inhomogene Flüssigkeitsverteilung berücksichtigt, oder die Experimente müssten mit Rührwerken in den IBCs erneut durchgeführt werden.

Im dritten Experiment, dargestellt in Abbildung 6.13c, fällt auf, dass der gemessene Konzentrationsverlauf nach ca. einer Stunde abrupt sinkt, die simulierte CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration allerdings nicht. Bis zu diesem Zeitpunkt sind beim Vergleich der Mess- und Simulationsergebnisse qualitativ gute Übereinstimmungen, wie in den beiden Experimenten zuvor, zu erkennen. Auch im zeitlichen Verlauf der Abweichung sind keine signifikanten Peaks zu erkennen. Der Konzentrationsabfall in der Messung wird durch

einen plötzlichen Anstieg der Eintrittstemperatur im Absorber verursacht, der in der Simulation nicht auftritt.

Die Mess- und Simulationsergebnisse der Flüssigkeitstemperaturen am Ein- und Austritt beider Kolonnen sind für Experiment 1 in Abbildung 6.14, für Experiment 2 in Abbildung 6.15 und für Experiment 3 in Abbildung 6.16 gegeben. In allen Experimenten zeigt die Eintrittstemperatur am Absorber starke Schwankungen und plötzliche Anstiege, wenn der Massenstrom bei  $100 \text{ kg h}^{-1}$  liegt. Die Flüssigkeitstemperatur zwischen DR-WT und P-WT vor Eintritt in den Absorber konnte während der Experimente nicht gemessen werden. Die Simulationsergebnisse haben aber gezeigt, dass die Temperatur bei einem Massenstrom von  $100 \text{ kg h}^{-1}$  etwa  $70^\circ\text{C}$  beträgt. Bei dieser Temperatur könnte es zur partiellen Verdampfung des wässrigen LMs gekommen sein und die im Abschnitt 6.2.2 aufgestellte Hypothese bestätigen. In den Modellgleichungen, die das LM im DR-WT beschreiben, ist keine Verdampfung berücksichtigt und daher kann auch kein zusätzlicher Gasstrom in der Simulation auftreten. Deshalb sind in den Simulationsergebnissen keine Schwankungen oder plötzliche Anstiege zu erkennen. Bis auf den plötzlichen Konzentrationsabfall in Abbildung 6.13c zeigt auch das dritte Experiment eine gute Übereinstimmung zwischen Mess- und Simulationsergebnis, was möglicherweise für das gesamte Übergangsverhalten der Fall gewesen wäre, wenn die partielle Verdampfung nach dem DR-WT nicht aufgetreten wäre.

Am Absorbereintritt sind die Abweichungen der gemessenen und simulierten Flüssigkeitstemperatur in allen Experimenten hoch. Dies liegt hauptsächlich an dem oben genannten Problem der partiellen Verdampfung des wässrigen LMs bei geringen Massenströmen im Experiment.

Am Absorberaustritt sind die relativen Abweichungen in den stationären Ausgangs- und Endzuständen teilweise über 10%. Auch hier sind die höchsten Abweichungen bei einem Massenstrom von  $100 \text{ kg h}^{-1}$  zu beobachten. Die hohen Abweichungen sind erneut eine Folge der partiellen Verdampfung, die in der Simulation nicht eintritt. Die Übereinstimmung des gemessenen und simulierten Temperaturverlaufs ist qualitativ gut. Am zeitlichen Verlauf der Abweichungen ist zu erkennen, dass diese im Experiment 1 (Abbildung 6.14) und Experiment 2 (Abbildung 6.15) asymptotisch in den neuen stationären Zustand verlaufen. Dies zeigt, dass die Prozessdynamik der austretenden Flüssigkeitstemperatur gut vom Modell erfasst wird. Im dritten Experiment (Abbildung 6.16) ist nach ca. 10 Minuten ein Maximum im zeitlichen Verlauf der Abweichung zu erkennen. Dieses Maximum resultiert aus einer Abweichung der gemessenen und simulierten Totzeit. Im Messergebnis fällt die Austrittstemperatur infolge der Änderung des LM-Massenstroms ab, bevor sie nach ca. 10 Minuten wieder ansteigt. Dieses Minimum wird im Simulationsergebnis ein paar Minuten früher erreicht. Diese Abweichung in der Prozessdynamik resultiert vermutlich aus den größeren durchgeföhrten Sprung des LM-Massenstroms. Die Amplitude des Maximums im zeitlichen Verlauf der Abweichung beträgt ca. 2%. Daher ist die Übereinstimmung der

gemessenen und simulierten Flüssigkeitstemperatur am Absorberaustritt insgesamt gut. Am Eintritt des Desorbers steigt die Flüssigkeitstemperatur infolge einer LM-Reduzierung (Experiment 1 und 3) und sinkt bei einer LM-Erhöhung (Experiment 2). In allen Experimenten ist nach ca. 5 Minuten ein Über- bzw. Unterschwingen im gemessenen und simulierten Temperaturverlauf zu erkennen. Dieses Einschwingverhalten resultiert, im Falle einer LM-Reduzierung, aus einer Temperaturerhöhung im lean-rich WT und DR-WT bei konstanter Wärmezufuhr und der benötigten Wärmemenge zur Regenerierung des LMs, die aufgrund der steigenden Beladung des LMs aus dem Absorber mit der Zeit zunimmt. Letzteres tritt mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung ein, die das LM für den Weg vom Absorber zum Desorber benötigt. Dies führt letztlich zum Schwingverhalten. Die Mess- und Simulationsergebnisse stimmen für alle Experimente qualitativ gut überein. Die zeitlichen Verläufe der Abweichung im ersten und dritten Experiment (Abbildung 6.14 und 6.16) weisen nur geringe Schwankungen im Bereich von  $\pm 1\%$  auf. Im zweiten Experiment (Abbildung 6.15) ist das Temperatur-Minimum im Simulationsergebnis stärker ausgeprägt als im Messergebnis. Insgesamt liegen die relativen Abweichungen für alle Experimente aber unter 2%, was einer sehr guten Übereinstimmung entspricht.

Am Desorber-Austritt sind im stationären Ausgangs- und Endzustand etwas höhere Abweichungen zu erkennen, als am Eintritt des Desorbers. Grund dafür könnte der Einfluss des Verdampfers auf die Flüssigkeitstemperatur sein. Insgesamt liegen die Abweichungen für alle Experimente aber unter 4%, was weiterhin einer sehr guten Übereinstimmung entspricht. Im zeitlichen Verlauf der Abweichungen sind zu Beginn jedes Übergangsprozesses Maxima und Minima zu erkennen, die durch ein Schwingverhalten im gemessenen Temperaturprofil entstehen, das im Simulationsergebnis nicht eintritt. Dieses Schwingverhalten wird durch Füllstandsänderungen im Kolonnenumpf während der Experimente verursacht. Der Füllstand wird durch ein Ventil geregelt, das den Differenzdruck zwischen dem Kolonneninneren und -austritt konstant halten soll. Während der Experimente konnte beobachtet werden, dass nach Änderung des Massenstroms der Füllstand sinkt bzw. steigt und die Differenzdruck-Regelung erst zeitverzögert einsetzt. Dieser Effekt ist besonders bei starken Änderungen des LM-Durchsatzes sichtbar (Abbildung 6.16). Im Modell wird ein konstanter Füllstand angenommen, so dass hier keine Schwingungen auftreten.

Trotz der Schwierigkeiten bei der Durchführung der Experimente an der eigenen Technikumsanlage ist das dynamische Prozessverhalten vom Modell für die Experimente 1 und 2 qualitativ gut abgebildet. Dies wäre vermutlich für Experiment 3 auch der Fall, wäre die Flüssigkeitstemperatur am Eintritt des Absorbers nicht sprunghaft angestiegen.

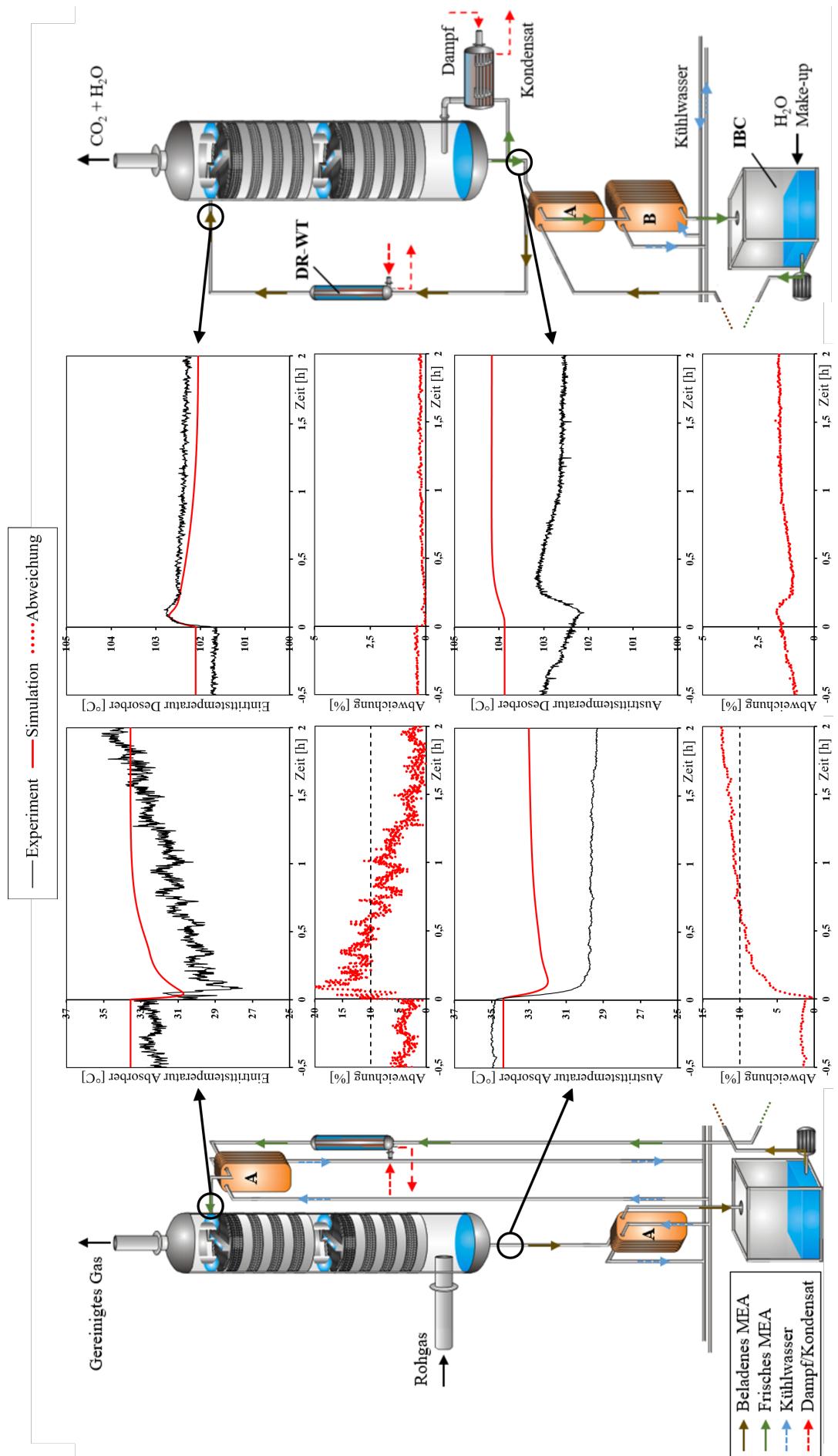


Abbildung 6.14: Gemittelte Mess- und simulierte dynamische Profile der Flüssigphasen-Temperaturen am Ein- und Ausgang beider Kolumnen zusammen mit den entsprechenden Abweichungen für Experiment 1.

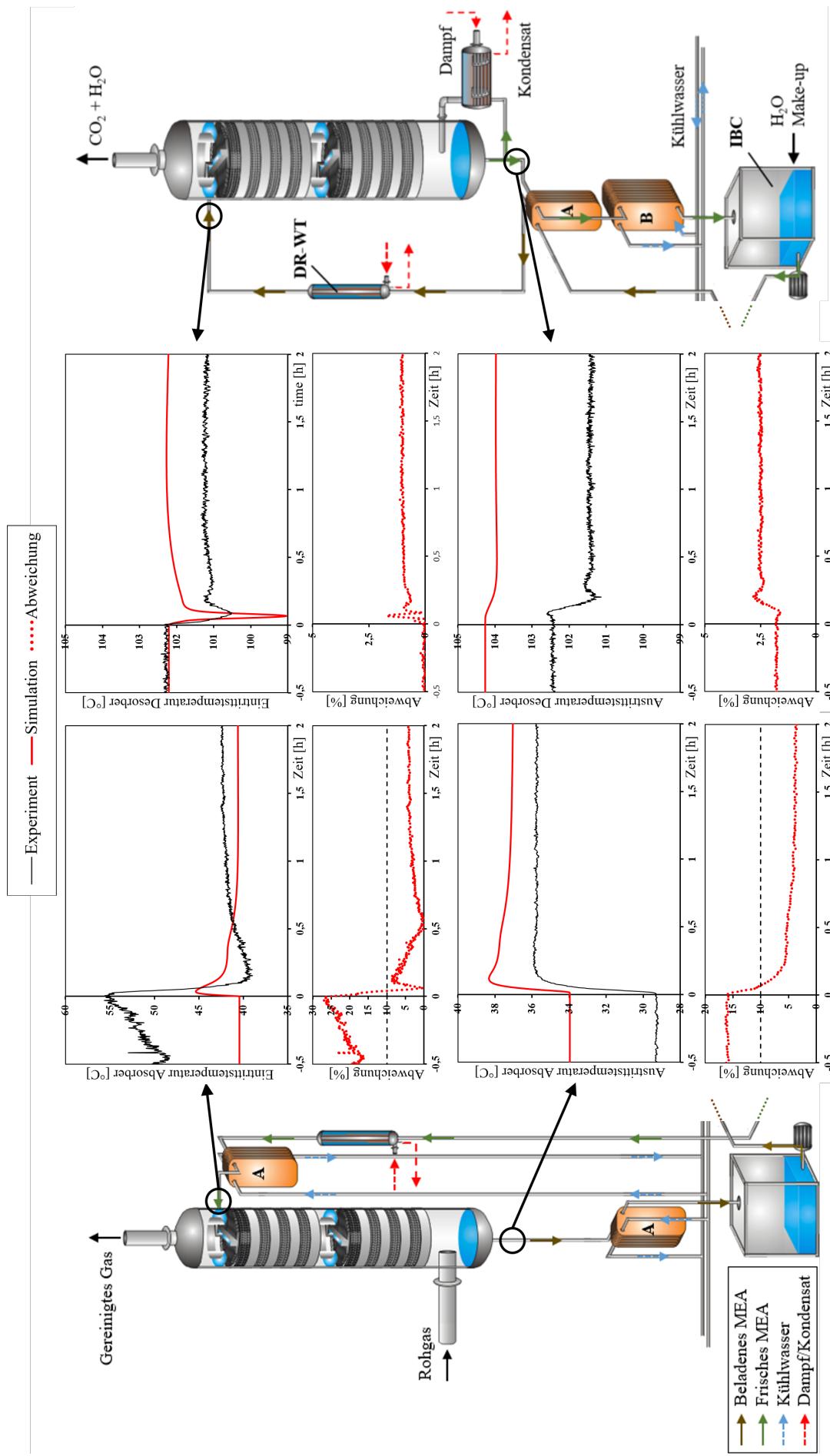


Abbildung 6.15: Gemittelte Mess- und simulierte dynamische Profile der Flüssigphasen-Temperaturen am Ein- und Ausgang beider Kolumnen zusammen mit den entsprechenden Abweichungen für Experiment 2.

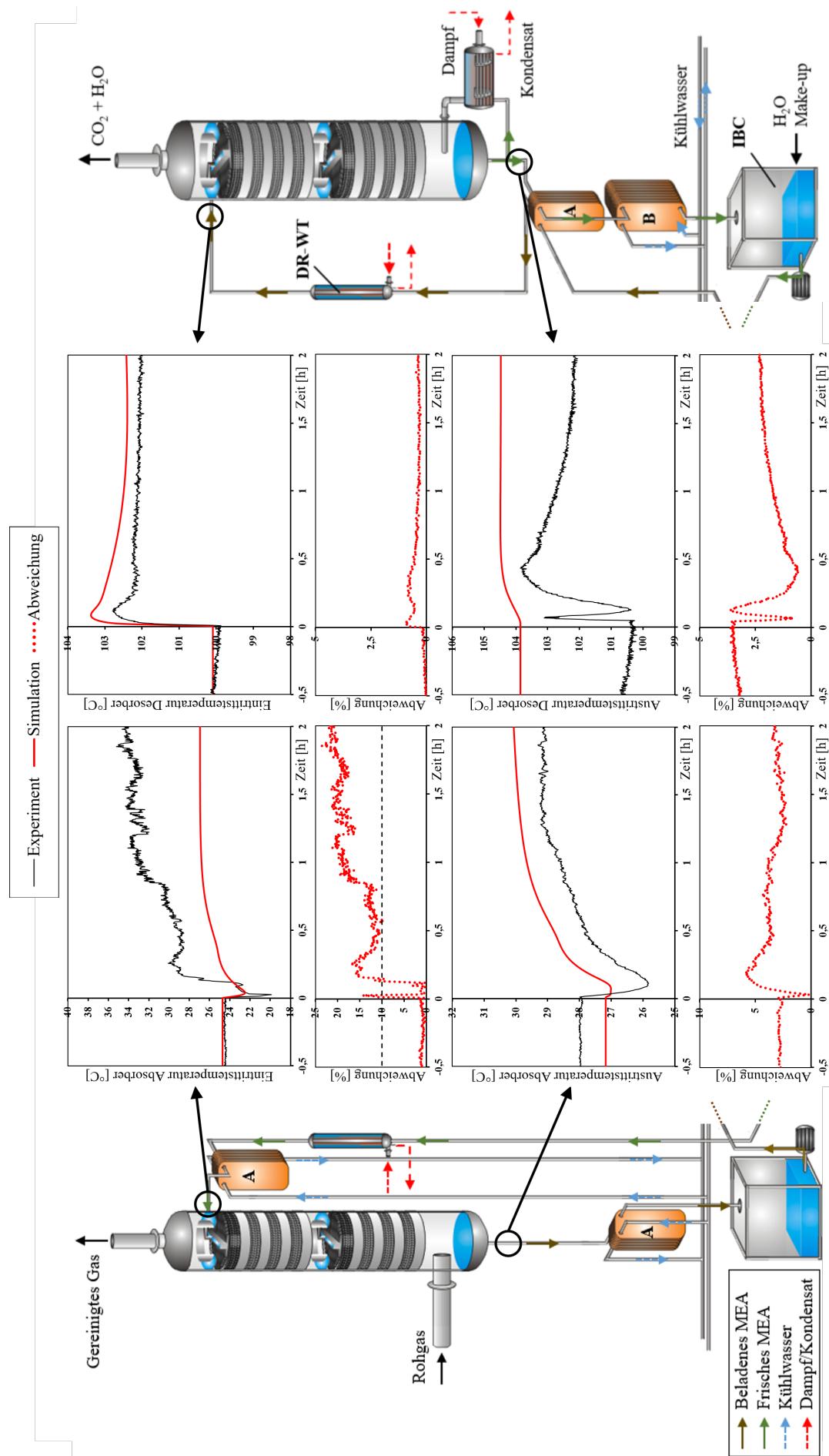


Abbildung 6.16: Gemittelte Mess- und simulierte dynamische Profile der Flüssigphasen-Temperaturen am Ein- und Ausgang beider Kolonnen zusammen mit den entsprechenden Abweichungen für Experiment 3.

## 6.4 Einfluss der Kolonneneinbauten und Peripherie

Um den Einfluss der nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten und der Peripherie auf die Prozessdynamik zu untersuchen, werden die Ergebnisse des ersten Experiments (Sprung des Massenstroms von 150 auf 100 kg h<sup>-1</sup>) verwendet. Zur Untersuchung des Einflusses werden die Simulationen mit reduzierten Modellen erneut durchgeführt. Die Reduzierung erfolgte durch Vernachlässigung der entsprechenden Anlagenkomponente im Modell. Auf diese Weise werden drei weitere Simulationen mit reduzierten Modellen durchgeführt: Zwei reduzierte Modelle, in denen jeweils entweder die nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten (reduziertes Modell 1) oder die Peripherie (reduziertes Modell 2) vernachlässigt werden, und ein drittes reduziertes Modell, in dem beide vernachlässigt werden (reduziertes Modell 3). In Abbildung 6.17 ist der Vergleich der Simulationsergebnisse des vollständigen dynamischen Modells mit den Ergebnissen der reduzierten Modelle für das erste Experiment dargestellt.

Im Gegensatz zur Sensitivitätsanalyse in Abbildung 5.22 ist hier der Einfluss der nicht-trennwirksamen Einbauten auf das dynamische Prozessverhalten der CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration nahezu vernachlässigbar (Vergleich der roten Linie mit der blau gepunkteten Linie). Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Kolonnen der Technikumsanlage im Vergleich zu der von Faber et al. (2011) verwendeten Anlage viel kleiner sind, was zu einem geringeren Holdup der Flüssigkeit in den Einbauten und Kolonnensümpfen führt. Hinzu kommt die größere Anzahl an Packungsbetten und, damit

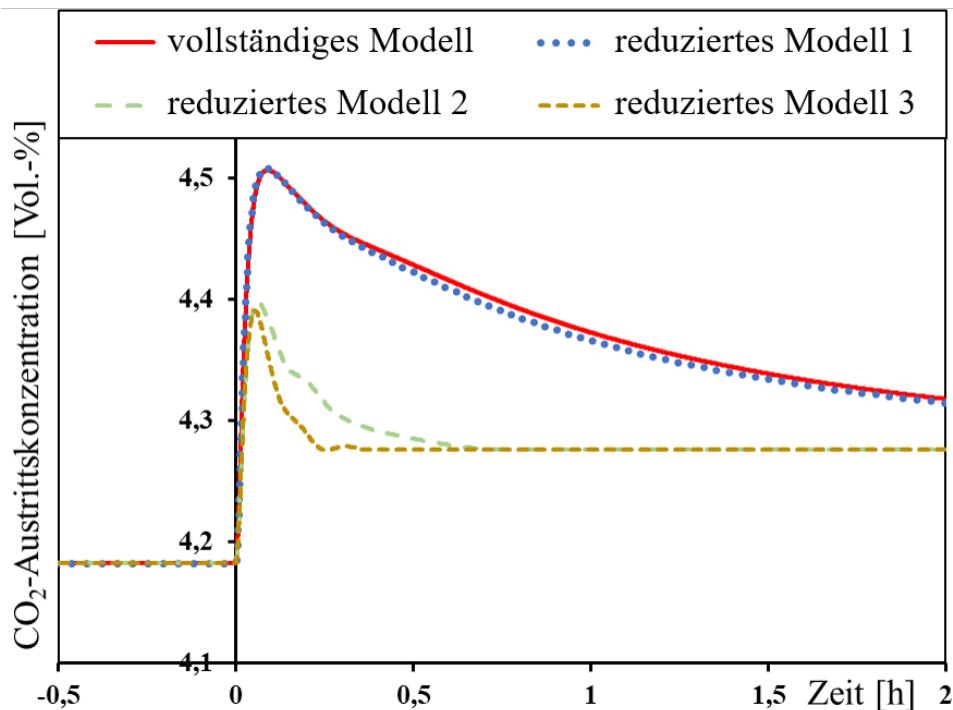


Abbildung 6.17: Die Simulationsergebnisse des vollständigen dynamischen Modells und der reduzierten Modelle unter Verwendung des ersten Experiments.

verbunden, größeren Anzahl an FSV Systemen in der von Faber et al. (2011) verwendeten Anlage. Der Einfluss der Peripherie auf das dynamische Prozessverhalten an der Technikumsanlage ist offensichtlich (Vergleich der roten Linie mit der grünen und orangefarbenen gestrichelten Linie). Die Vernachlässigung der Peripherie führt zu deutlich kürzeren Übergangszeiten und auch zu deutlich geringeren CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentrationen am Maximum. Der Unterschied in der maximalen Austrittskonzentration lässt vermuten, dass die Messergebnisse von Faber et al. (2011) in Abbildung 5.20 mit dem dynamischen Modell aufgrund der fehlenden Informationen über die Peripherie nicht erreicht werden konnten. Eventuell gibt es weitere Komponenten oder anderen Einbauten in der Peripherie der Pilotanlage, die von Faber et al. (2011) nicht beschrieben sind.

Insgesamt hat der Vergleich der Simulationsergebnisse, erzielt mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Modell, mit den Experimenten von Faber et al. (2011) sowie mit den eigenen Experimenten an der Technikumsanlage gezeigt, dass die Peripherie und (bei industriellen Kolonnen) die nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten einen signifikanten Einfluss auf das instationäre Verhalten von Absorptionsanlagen bei Änderungen der LM-Menge haben. Es kann daher notwendig sein, alle Anlagenkomponenten des Absorptionsprozesses bei der dynamischen Modellierung rigoros zu berücksichtigen, um gute Voraussagen zu treffen.

# 7 Beispiel einer Gefahrensituation

Mit dem validierten dynamischen Modell ist es möglich, beliebige Situationen zu simulieren und zu analysieren. Interessant sind vor allem die, die zu Gefahren- oder Notfallsituationen führen, weil diese aus Sicherheitsgründen experimentell nur sehr schwer zu untersuchen sind. In diesem Kapitel wird ein Beispiel einer solchen Simulationsstudie gegeben. Das Beispiel ist frei erfunden und entspricht keinem Realitätsfall. Bei echten Katastrophen oder größeren industriellen Störfällen handelt es sich um sehr sensible Daten. Daher ist eine Veröffentlichung von Simulationsstudien zu echten bzw. realen Gefahrensituationen nur schwer möglich. Das gegebene Beispiel soll aber demonstrieren, wie das vollständige dynamische Modell in Zukunft bei der Vermeidung und Beseitigung solcher Gefahrensituationen helfen kann.

Wie in Abschnitt 1.3 beschrieben, ist der Bedarf an neuartigen verbesserten Steuer- und Regelungssystemen groß. In der Arbeit von Fedorov et al. (2020) wird gezeigt, wie sogenannte Echtzeitmodelle, die für die modellbasierten Werkzeuge zur automatisierten Vermeidung von Störfällen notwendig sind, anhand der Simulationsergebnisse eines rigorosen (dynamischen) Modells entwickelt werden können. Die Echtzeitmodelle bilden dabei das Simulationsergebnis des dynamischen Modells, wofür dieses mehrere Stunden bis Tage benötigt, in Sekundenschnelle ab. Anhand der Prozessdynamik bzw. der aktuellen Entwicklung des Prozesses können die Echtzeitmodelle im laufenden Betrieb automatisiert (oder über Kommunikation mit dem Anlagenfahrer) in den Prozess eingreifen und frühzeitig Störungen erkennen und beheben. Für einen zuverlässigen Eingriff der modellbasierten Werkzeuge ist eine große Datenbank mit verschiedenen (simulierten) Sprungantworten notwendig, auf die die Echtzeitmodelle zugreifen können. Eine solche Datenbank kann mit dem in dieser Arbeit entwickelten dynamischen Modell erzeugt werden. Neben dem folgenden Beispiel sind viele weitere mögliche Gefahrensituationen simulierbar. Für das Simulationsbeispiel wird die industrielle Pilotanlage aus der Arbeit von Faber et al. (2011) verwendet; es ist aber auf weitere Absorptionsanlagen anwendbar.

Das Simulationsbeispiel soll eine unzureichende Absorption toxischer Gase illustrieren. Als Störung wird eine plötzliche Verringerung der Dampfzufuhr im Verdampfer bzw. ein Abfall der Verdampferleistung in der Simulation vorgegeben. Diese könnte beispielsweise auftreten, wenn zu wenig Dampf im Kessel (oder im entsprechenden Vorlagebehälter der Anlage), ein Leck in der Rohrleitung oder ein Defekt bei der Wärmezufuhr vorliegt. Für den stationären Ausgangszustand werden die Eintrittsparameter aus der Arbeit von Faber et al. (2011) verwendet (vgl. Abschnitt 5.3). Nach 15 Minuten Normalbetrieb (stationärer Ausgangszustand) wird als Störung die Dampfzufuhr sprunghaft von  $1820 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  verringert. Die übrigen Eintrittsparameter werden konstant gehalten. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 7.1 gegeben.

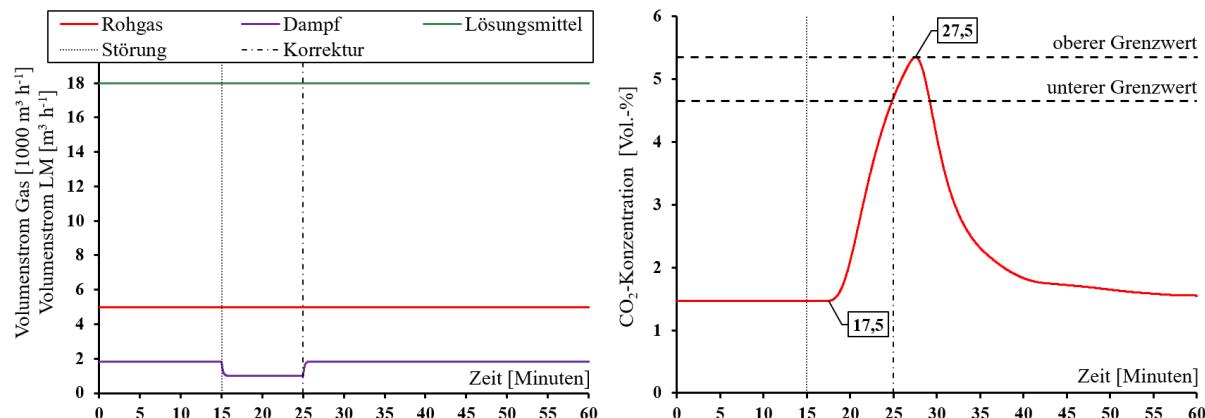


Abbildung 7.1: Simulationsbeispiel für eine unzureichende Absorption infolge einer Veränderung der Verdampferleistung.

Die austretende CO<sub>2</sub>-Konzentration setzt mit einer Verzögerung von 2,5 Minuten als Reaktion auf die Verringerung der Dampfzufuhr ein. Infolge der geringeren Verdampferleistung nimmt die Beladung des aus der Desorptionseinheit austretenden LMs zu und, damit verbunden, steigt die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Reingas an, da das stärker beladene LM weniger CO<sub>2</sub> absorbieren kann. In Abbildung 7.1 sind fiktive Grenzwerte für die CO<sub>2</sub>-Konzentration zur Illustration aufgetragen. Diese sollen beispielhaft Sicherheitsgrenzen darstellen, die im laufenden Prozess nicht überschritten werden dürfen, weil andernfalls eine Gefahrensituation vorliegen würde. Bei Erreichen des unteren Grenzwertes in Minute 25 wird die Dampfzufuhr wieder auf den ursprünglichen Wert von 1820 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> zurückgesetzt. Dies soll beispielhaft zeigen, dass das Problem bei Erreichen des unteren Grenzwertes (nach 10 Minuten) gefunden und korrigiert werden konnte, um den Eintritt einer möglichen Gefahrensituation zu vermeiden. In Abbildung 7.1 ist aber zu erkennen, dass die CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration nach Korrektur der Dampfzufuhr noch für weitere 2,5 Minuten steigt und exakt bei Erreichen des oberen Grenzwertes sinkt. Der weitere Anstieg wird durch die Zeit verursacht, die das besser regenerierte LM für den Weg vom Verdampfer bis zum Absorber benötigt. Das Beispiel zeigt, dass die Zeit, die die Anlage für eine Antwort auf eine Störung und auch auf die Korrektur einer Störung benötigt, beachten werden muss.

In diesem Beispiel wurde das Absorptionssystem der Rauchgaswäsche verwendet. Das Treibhausgas CO<sub>2</sub> stellt für Menschen keine direkte Gefahr dar. In Abschnitt 5.1.1.2 wurde aber demonstriert, dass das dynamische Modell auch für Reaktionssysteme mit toxischen Gaskomponenten verwendet werden kann. Für toxische Gaskomponenten ist die Einhaltung solcher Grenzwerte besonders wichtig, weil ein unkontrolliertes Austreten zu Notfällen und erheblichen Schäden führt.

## 8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein neuartiges dynamisches Modell zur Anlagensimulation verschiedener Absorptionsprozesse entwickelt, das neben den trennwirksamen Kolonneneinbauten auch den Einfluss der Peripherie und der nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten auf die Prozessdynamik berücksichtigt. Dabei wurden zwei verschiedene Systeme der chemischen Absorption betrachtet, der Rauchgaswäsche und der Kokosfengasreinigung, um die Anwendbarkeit des Modells auf verschiedene Absorptionsprozesse mit Packungskolonnen zu demonstrieren. Mit dem dynamischen Modell sind Simulationsstudien von verschiedenen Störungen an industriellen Anlagen möglich, die dabei helfen sollen, mögliche Gefahrensituationen in Zukunft effektiver vermeiden zu können.

Für die Modellierung der einzelnen Anlagenkomponenten wurden Stufenansätze verwendet, die den Einfluss der Temperaturänderungen und Störungen auf das dynamische Prozessverhalten berücksichtigen. Die individuellen Modellansätze wurden mit experimentellen Ergebnissen aus der Literatur verglichen, wobei beide Absorptionsysteme getrennt betrachtet wurden. Als Parameter für die Validierung wurde der aus den Mess- und Simulationsergebnissen resultierende Absorptionsgrad verwendet. Hier zeigten sich geringe relative Abweichungen von  $\pm 10\%$  bei der Rauchgaswäsche, während bei der Kokosfengasreinigung höhere Abweichungen von bis zu 50% aufgetreten sind. Die Gründe waren zum einen die relativ geringen Absorptionsgrade, die bei den experimentellen Untersuchungen erzielt wurden, und zum anderen die aufgetretenen Kreuzeffekte bei der parallelen Absorption zweier Gaskomponenten.

Nach der Validierung der einzelnen Anlagenkomponenten erfolgte ein Vergleich der Simulationsergebnisse des dynamischen Modells mit Messergebnissen geschlossener Kreislaufprozesse. Der Vergleich wurde mit experimentellen Literaturdaten durchgeführt. Hier zeigte sich, dass geometrische Größen von Anlagenkomponenten aus der Peripherie und der nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten, die zur Bestimmung der Holdup Terme in den entsprechenden Modellgleichungen benötigt werden, fehlen. Die Holdup Terme beeinflussen maßgeblich die Prozessdynamik. Daher wurden für die fehlenden Daten Werte angenommen und eine Sensitivitätsstudie zum Einfluss auf die Prozessdynamik durchgeführt. Dabei zeigte sich ein signifikanter Einfluss der nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten und der Peripherie, aber eine hohe Abweichung zwischen Mess- und Simulationsergebnis bei der austretenden CO<sub>2</sub>-Gaskonzentration. Der Grund wurde in der Vielzahl an angenommenen Werten für die fehlenden Anlagendaten vermutet, weswegen eigene Experimente an der Technikumsanlage der Universität Paderborn für eine Validierung des dynamischen Modells durchgeführt wurden. Dabei wurde das System der chemischen Absorption von CO<sub>2</sub> mit wässrigen MEA-Lösungen (Rauchgaswäsche) verwendet.

Als Experimente wurden stationäre Zustände eingestellt und anschließend der LM-

Massenstrom sprunghaft geändert. Die Technikumsanlage wurde für Untersuchungen des stationären Prozessverhaltens der chemischen Absorption konzipiert. Ebenso wurde die Desorptionskolonne der Anlage für Fluidodynamik-Experimente überdimensioniert ausgelegt, um einen großen Bereich an Volumenströmen zu ermöglichen. Diese Auslegung führte dazu, dass das Erreichen des stationären Ausgangszustands sehr lange dauerte und eine kontinuierliche Messung der austretenden CO<sub>2</sub>-Gaskonzentration nicht möglich war. Die Messung erfolgte in den Experimenten diskontinuierlich in regelmäßigen Zeitabständen. Insgesamt wurden drei Experimente mit unterschiedlichen sprunghaften Änderungen des LM-Massenstroms durchgeführt (geringe Erhöhung, geringe Verringerung und große Verringerung). Als Austrittsgrößen wurde die CO<sub>2</sub>-Gaskonzentration des Absorbers diskontinuierlich sowie die Ein- und Austrittstemperaturen der Absorptions- und Desorptionskolonne kontinuierlich gemessen. Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden die drei Experimente wiederholt, bis drei vergleichbare Messungen der Austrittsgrößen erzielt und anschließend gemittelt wurden. Die gemittelten Werte wurden dann mit den Simulationsergebnissen verglichen. Die Ergebnisse zeigten, dass der Sprung des LM-Massenstroms in den Experimenten schon kurz vor Erreichen des stationären Ausgangszustands durchgeführt wurde. Hieraus resultierten hohe Abweichungen zwischen Mess- und Simulationsergebnis im stationären Ausgangszustand. Dennoch wurde die Gasphasenkonzentration am Absorberaustritt als auch die Ein- und Austrittstemperaturen der flüssigen Phase in beiden Kolonnen im dynamischen Übergangsprozess gut vom Modell erfasst. Die Abweichungen zwischen experimentellen und simulierten Gaskonzentrationen am Absorberaustritt liegen (mit einer Ausnahme) bei allen Experimenten unter ±10%. Bei der Ausnahme kam es durch eine partielle Verdampfung des wässrigen Lösungsmittels im Kreislauf zu unerwünschten Nebeneffekten, die im Modell nicht berücksichtigt wurden. Die in dieser Arbeit durchgeführte Validierung ist eine erste umfassende transparente Überprüfung eines dynamischen Modells zur Anlagensimulation für die chemische Absorption unter Verwendung eines vollständigen Satzes von experimentellen Daten. Es wird ein starker Einfluss der Peripherie und der nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten auf das dynamische Prozessverhalten nachgewiesen.

Das dynamische Modell wurde in einer allgemeinen Form entwickelt, das auf verschiedene reaktive Absorptionssysteme und die meisten Anlagenkonstruktionen anwendbar ist. Auf diese Weise können auch Systeme mit toxischen oder krebserregenden Gasbestandteilen untersucht werden, die eine hohe Gefahr ausstrahlen und experimentell nur sehr schwierig zu untersuchen sind. In dieser Arbeit wurde ein Beispiel für eine solche Simulationsstudie demonstriert. Dabei wurde eine unzureichende Absorption von gefährlichen Gaskomponenten infolge einer verringerten Verdampferleistung betrachtet. Das Beispiel zeigt, dass die Reaktionszeit der Anlage bei der Behebung einer auftretenden Störung beachten werden muss. Andernfalls könnte trotz Behebung der Störung weiterhin eine Gefahrensituation eintreten.

Tritt eine Störung an einer industriellen Absorptionsanlage auf, so ist eine schnelle Behebung notwendig, um mögliche Gefahrensituationen abzuwehren. Die Simulationen mit dem dynamischen Modell dauern mehrere Stunden bis Tage und eignen sich daher nicht zur direkten Gefahrenabwehr. Die Ergebnisse des dynamischen Modells können aber dazu genutzt werden, um sogenannte Echtzeitmodelle zu entwickeln. Diese bestehen aus rein mathematischen Gleichungen und anpassbaren Parametern, mit denen es möglich ist, das Simulationsergebnis des dynamischen Modells innerhalb von Sekunden nachzubilden. Zur Bestimmung der anpassbaren Parametern wird eine große Datenbank an Simulationsergebnissen des dynamischen Modells benötigt. Die Echtzeitmodelle können anschließend als Werkzeug zum bestehenden Steuer- und Regelungssystem einer industriellen Absorptionsanlage genutzt werden, um mögliche Gefahrensituationen frühzeitig zu erkennen und effizient beheben zu können.

# 9 Anhang

## A Zustandsgleichungen und Korrelationen

Die thermodynamischen Zustandsgleichungen zur Bestimmung stofflicher Eigenschaften werden in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Zusammensetzung von der Stoffdatenbank Aspen Properties bezogen. Dabei werden folgende Zustandsgleichung zur Bestimmung der Stoffgröße in Gas- und Flüssigphase genutzt (Aspen Technology, 2001):

Stoffeigenschaft	Gasphase	Flüssigphase
Enthalpie	Ideales Gasgesetz	Watson
Molare Dichte	Soave-Redlich-Kwong	Rackett
Dynamische Viskosität	Dean-Stiel	Andrade
Wärmeleitfähigkeit	Stiel-Thodos	Sato-Riedel
Diffusionskoeffizient	Chapmann-Enskog- Wilke-Lee	Wilke-Chang (Nernst-Hartey für Elektrolyte)
Oberflächenspannung	–	Hakim-Steinberg-Stiel
Aktivitätskoeffizienten	–	Elektrolyte-NRTL

Die binären Henry-Koeffizienten zur Bestimmung der Löslichkeit der Gaskomponente i in Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) werden nach folgender Gleichung bestimmt:

$$\ln(H_{\text{H}_2\text{O}-i}) = A + \frac{B}{T \text{ [K]}} + C \ln(T \text{ [K]}) + D \cdot T \text{ [K]}$$

Die Koeffizienten  $A$  bis  $D$  für die in dieser Arbeit betrachteten Komponenten sind in folgender Tabelle gegeben:

Komponente i	A	B	C	D	T [K]
$\text{CO}_2$	91,3445	-5875,96	-8,59816	-0,012493	293–1000
$\text{H}_2\text{S}$	358,138	-13236,8	-55,0551	0,0595651	273–425
$\text{NH}_3$	-133,463	-157,552	28,1001	-0,049227	273–498
$\text{N}_2$	176,507	-8432,77	-21,558	-0,008436	273–346
HCN	53,7934	-8136,78	0	-0,0448169	283–383

Für die in dieser Arbeit verwendeten Korrelationen werden folgende dimensionslose Kennzahlen mit der charakteristischen Länge  $l_{\text{char}}$  definiert:

$$\text{Re} = \frac{ul_{\text{char}}}{\nu}, \text{ Fr} = \frac{u^2}{gl_{\text{char}}}, \text{ We} = \frac{u^2 \rho l_{\text{char}}}{\sigma}, \text{ Sc} = \frac{\nu}{l_{\text{char}}}, \text{ Pr} = \frac{\nu \rho c_p}{\lambda}, \text{ Nu} = \frac{\alpha l_{\text{char}}}{\lambda}$$

**Korrelationen nach Billet und Schultes (1999):**

Die effektive Phasengrenzfläche  $a_e$ , der Flüssigkeitsholdup  $h_L$ , der Druckverlust  $\Delta p$ , die Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_G$  und  $\beta_L$  sowie die Gasgeschwindigkeit  $u_{G,FP}$  am Flutpunkt werden ermittelt mit:

$$\begin{aligned} \frac{a_e}{a_{\text{Pack}}} &= 1,5 (a_{\text{Pack}} d_h)^{-0,5} \text{Re}_{d_h}^{-0,2} \text{We}_{d_h}^{0,75} \text{Fr}_{d_h}^{-0,45}, \\ h_L &= \left( 12 \frac{1}{g \rho_L} \eta_L u_L a^2 \right)^{1/3} \left( \frac{a_h}{a_{\text{Pack}}} \right)^{2/3}, \\ \frac{a_h}{a_{\text{Pack}}} (\text{Re}_L < 5) &= C_h \text{Re}_L^{0,15} \text{Fr}_L^{0,1}, \\ \frac{a_h}{a_{\text{Pack}}} (\text{Re}_L \geq 5) &= 0,85 C_h \text{Re}_L^{0,25} \text{Fr}_L^{0,1}, \\ \frac{\Delta p}{H} &= C_{P,0} \left( \frac{64}{\text{Re}_G} + \frac{1,8}{\text{Re}_G^{0,08}} \right) \frac{a}{\epsilon^2} \frac{F^2}{2} \frac{1}{K}, \\ \frac{1}{K} &= 1 + \frac{2}{3} \frac{1}{1-\epsilon} \frac{d_P}{d_S}, \quad \text{Re}_G = \frac{u_G d_P}{(1-\epsilon) \nu_G} K, \quad d_P = 6 \frac{1-\epsilon}{a_{\text{Pack}}}, \\ \beta_L a_{\text{Ph}} &= C_L 12^{1/6} \left( \frac{u_L}{h_L} \right)^{1/2} \left( \frac{D_L}{d_h} \right)^{1/2} a_{\text{Pack}} \left( \frac{a_{\text{Ph}}}{a_{\text{Pack}}} \right), \\ \beta_G a_{\text{Ph}} &= C_G \frac{1}{(\epsilon - h_L)^{1/2}} \frac{a_{\text{Pack}}^{3/2}}{d_h^{1/2}} D_G \left( \frac{u_G}{a \nu_G} \right)^{3/4} \left( \frac{\nu_G}{D_G} \right)^{1/3} \left( \frac{a_{\text{Ph}}}{a_{\text{Pack}}} \right), \\ \frac{a_{\text{Ph}}}{a_{\text{Pack}}} &= 1,5 (a_{\text{Pack}} d_h)^{-0,5} \text{Re}_{d_h}^{-0,2} \text{We}_{d_h}^{0,75} \text{Fr}_{d_h}^{-0,45}, \quad d_h = \frac{4 \epsilon}{a_{\text{Pack}}}, \quad l_{\text{char}} = \frac{1}{a_{\text{Pack}}}, \\ u_{G,FP} &= \sqrt{2} \sqrt{\frac{\left( 0,6244 C_{\text{FP}} \left( \frac{\eta_L}{\eta_G} \right)^{0,1028} \right)^2}{\left[ \frac{L}{G} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} \left( \frac{\eta_L}{\eta_G} \right)^{0,2} \right]^{0,652}}} \frac{(\epsilon - h_{L,FP})^{3/2}}{\epsilon^{1/2}} \sqrt{\frac{h_{L,FP}}{a_{\text{Pack}}}} \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_G}} \end{aligned}$$

Die Korrelationen sind abhängig von Parametern, die Billet und Schultes (1999) spezifisch für verschiedene Packungen und Füllkörper experimentell bestimmt haben. Die Parameter für die in dieser Arbeit verwendeten Packungen sind in folgender Tabelle gegeben:

Packung	$a_{\text{Pack}}$ [ $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ ]	$\epsilon$ [-]	$C_h$ [-]	$C_{P,0}$ [-]	$C_L$ [-]	$C_G$ [-]	$C_{\text{FP}}$ [-]
Mellpak 250Y	250	0,97	0,554	0,292	1,332	0,417	2,464
Mellpak 350Y	350	0,95	-	-	1,165	0,422	-
Mellpak 2X	205	0,98	0,554	0,292	1,332	0,417	2,464
IMTP50	135	0,965	0,644	1,003	1,277	0,341	1,679

### Korrelationen nach Olujić et al. (2004):

Die effektive Phasengrenzfläche  $a_e$ , der Flüssigkeitsholdup  $h_L$ , der Druckverlust  $\Delta p$  sowie die Stoffübergangskoeffizienten für Gas  $\beta_G$  und Flüssigkeit  $\beta_L$  werden nach folgenden Korrelationen ermittelt:

$$\frac{a_e}{a_{\text{Pack}}} = 1 - \exp \left[ -1,45 \left( \frac{0,075}{\sigma} \right)^{0,75} \text{Re}_L^{0,1} \text{Fr}_L^{-0,05} \text{We}_L^{0,2} \right],$$

$$h_L = a_{\text{Pack}} \delta,$$

$$\delta = \left( \frac{3 \mu_L u_L}{\rho_L g a \sin(\alpha_L)} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad \alpha_L = \arctan \left[ \frac{\cos(90 - \alpha)}{\sin(90 - \alpha) \cos[\arctan(\frac{B_{\text{Pack}}}{2 h_{\text{Pack}}})]} \right],$$

$$\frac{\Delta p}{H} = \left( \frac{\varphi \xi_{\text{GL}} h_{\text{pb}}}{d_{\text{hG}} \sin(\alpha)} + \frac{h_{\text{pb}} (1 - \varphi) 0,722 (\cos \alpha)^{3,14}}{d_{\text{hG}} \sin(\alpha)} + \frac{h_{\text{pb}}}{h_{\text{pe}}} (\xi_{\text{bulk}} + \psi \xi_{\text{wall}}) \right) \frac{\rho_G u_{\text{Ge}}^2}{2} F_{\text{load}},$$

$$\varphi = \frac{2 S_{\text{Pack}}}{B_{\text{Pack}} + 2 S_{\text{Pack}}}, \quad F_{\text{load}} = 3,8 \left( \frac{F}{F_{\text{lp}}} \right)^{\frac{2}{\sin(\alpha)}} \left( \frac{u_L^2}{\epsilon^2 g d_{\text{hG}}} \right)^{0,13},$$

$$F_{\text{lp}} = \left( 0,053 \epsilon^2 g d_{\text{hG}} (\rho_L - \rho_G) \left( \frac{u_L}{u_{\text{LG}}} \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_G}} \right)^{-0,25} (\sin \alpha)^{1,15} \right)^{0,5},$$

$$d_{\text{hG}} = \frac{\frac{(B_{\text{Pack}} h_{\text{Pack}} - 2 \delta S_{\text{Pack}})^2}{B_{\text{Pack}} h_{\text{Pack}}}}{\left[ \left( \frac{(B_{\text{Pack}} h_{\text{Pack}} - 2 \delta S_{\text{Pack}})^2}{2 h_{\text{Pack}}} \right)^2 + \left( \frac{(B_{\text{Pack}} h_{\text{Pack}} - 2 \delta S_{\text{Pack}})^2}{B_{\text{Pack}}} \right)^2 \right]^{0,5} + \frac{B_{\text{Pack}} h_{\text{Pack}} - 2 \delta S_{\text{Pack}}}{2 h_{\text{Pack}}}},$$

$$\xi_{\text{GL}} = \left( -2 \log \left[ \frac{\frac{\delta}{d_{\text{hG}}}}{3,7} - \frac{5,02}{\text{Re}_{\text{Grv}}} \log \left( \frac{\frac{\delta}{d_{\text{hG}}}}{3,7} - \frac{14,5}{\text{Re}_{\text{Grv}}} \right) \right] \right)^{-2}, \quad \xi_{\text{bulk}} = 1,76 (\cos \alpha)^{1,63},$$

$$\psi = \frac{2 h_{\text{pe}}}{\pi d_{\text{Kol}}^2 \tan(\alpha)} \left( d_{\text{Kol}}^2 - \frac{h_{\text{pe}}^2}{\tan^2(\alpha)} \right)^{0,5} + \frac{2}{\pi} \arcsin \left( \frac{h_{\text{pe}}}{d_{\text{Kol}} \tan(\alpha)} \right),$$

$$\xi_{\text{wall}} = \frac{4092 u_L^{0,31} + 4715 (\cos \alpha)^{0,445}}{\text{Re}_{\text{Ge}}} + 34,19 u_L^{0,44} (\cos \alpha)^{0,779}, \quad \text{Re}_{\text{Ge}} = \frac{\rho_G u_{\text{Ge}} d_{\text{hG}}}{\mu_G},$$

$$\text{Re}_{\text{Grv}} = \frac{\rho_G (u_{\text{Ge}} + u_{\text{Le}}) d_{\text{hG}}}{\mu_G}, \quad u_{\text{Ge}} = \frac{u_G}{(\epsilon - h_L) \sin(\alpha)}, \quad u_{\text{Le}} = \frac{u_L}{\epsilon h_L \sin(\alpha_L)},$$

$$\beta_G = \sqrt{\left( \frac{\text{Sh}_{\text{G,L}} D_G}{d_{\text{hG}}} \right)^2 + \left( \frac{\text{Sh}_{\text{G,T}} D_G}{d_{\text{hG}}} \right)^2},$$

$$\text{Sh}_{\text{G,L}} = 0,664 \text{Sc}_G^{1/3} \sqrt{\text{Re}_{\text{Grv}} \frac{d_{\text{hG}}}{l_{\text{G,pe}}}}, \quad \text{Sh}_{\text{G,T}} = \frac{\text{Re}_{\text{Grv}} \text{Sc}_G \frac{\xi_{\text{GL}} \varphi}{8} \left[ 1 + \left( \frac{d_{\text{hG}}}{l_{\text{G,pe}}} \right)^{2/3} \right]}{1 + 1,27 \sqrt{\frac{\xi_{\text{GL}} \varphi}{8}} \left( \text{Sc}_G^{2/3} - 1 \right)},$$

$$\beta_L = 2 \sqrt{\frac{D_L u_{\text{Le}}}{\pi 0,9 d_{\text{hG}}}},$$

$$l_{\text{char}} = \frac{1}{a_{\text{Pack}}}$$

**Korrelationen nach Tsai et al. (2011):**

Die effektive Phasengrenzfläche  $a_e$  wird bestimmt nach:

$$\frac{a_e}{a_{\text{Pack}}} = 1,34 \left[ \left( \frac{\rho_L}{\sigma_L} \right) g^{1/3} \left( \frac{Q}{L_P} \right)^{4/3} \right]^{0,116}$$

$$Q = a_{\text{Kol}} u_L, \quad L_P B_{\text{Pack}} h_{\text{Pack}} = 4 S_{\text{Pack}} a_{\text{Kol}}$$

Die Korrelationen von Olujić et al. (2004) und Tsai et al. (2011) hängen nur von geometrischen Größen der Packung ab, die direkt (ohne experimentelle Untersuchung) messbar sind. Nach Definition der Größen nach Abbildung A1 sind die Größen der in dieser Arbeit verwendeten Packungen in folgender Tabelle gegeben:

Packung	$a_{\text{Pack}}$ [m <sup>2</sup> m <sup>-3</sup> ]	$\epsilon$ [m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> ]	$S_{\text{Pack}}$ [mm]	$B_{\text{Pack}}$ [mm]	$h_{\text{Pack}}$ [mm]
Mellpak 250Y	250	0,97	17	24,1	11,9
Mellpak 350Y	350	0,93	11,7	16,3	8,4
Mellpak 2X	205	0,98	21,5	33	13,8
Montz B1-250.45	250	0,9875	21,5	35	12,5

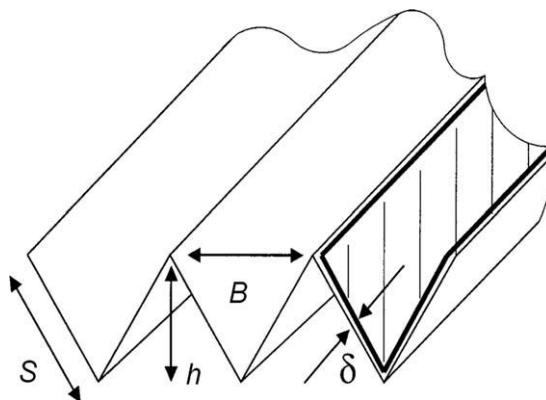


Abbildung A1: Maße eines Packungselementes nach Tsai et al. (2011).

**Korrelationen nach Gnielinski (2019a):**

Die Nusselt-Korrelation zur Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha$  für ein durchströmtes Rohr mit konstanter Wandtemperatur und hydrodynamisch, ausgebildeter Laminarströmung ist:

$$\text{Nu} = \left[ (3,66)^3 + (0,7)^3 + (\text{Nu}_2 - 0,7)^3 \right]^{1/3},$$

$$\text{Nu}_2 = 1,615 \left( \text{Re} \text{Pr} \frac{d_I}{L} \right)^{1/3},$$

$$l_{\text{char}} = d_I$$

### Korrelationen nach Gnielinski (2019b):

Die Nusselt-Korrelation zur Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha$  für ein durchströmten Ringspalt mit hydrodynamisch, ausgebildeter Laminarströmung ist:

$$\text{Nu} = [\text{Nu}_1^3 + \text{Nu}_2^3]^{1/3},$$

$$\text{RB1 : Nu}_1 = 3,66 + 1,2 \left( \frac{d_I}{d_A} \right)^{-0,8}, \quad \text{Nu}_2 = 1,615 \left( 1 + 0,14 \frac{d_I}{d_A} \right)^{-1/2},$$

$$\text{RB2 : Nu}_1 = 3,66 + 1,2 \left( \frac{d_I}{d_A} \right)^{0,5}, \quad \text{Nu}_2 = 1,615 \left( 1 + 0,14 \frac{d_I}{d_A} \right)^{1/3},$$

$$l_{\text{char}} = d_h = d_A - d_I$$

Dabei ist die Randbedingung (RB) 1 zu nutzen, wenn die Wärmeübertragung am Innenrohr erfolgt und das Außenrohr wärmegedämmt ist, und die RB 2 zu nutzen, wenn die Wärmeübertragung am Außenrohr erfolgt und das Innenrohr wärmegedämmt ist.

### Korrelationen nach Numrich und Müller (2019):

Die Nusselt-Korrelation zur Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha$  für die Filmkondensation reiner Dämpfe in senkrechten Rohren bei Gleichstrom von Gas- und Flüssigphase lautet:

$$\text{Nu} = \sqrt{(K_{\text{Ph,L}} \text{Nu}_L^+)^2 + (K_{\text{Ph,T}} \text{Nu}_T^+)^2},$$

$$K_{\text{Ph,L}} = 1 + (\text{Pr}_K^{0,56} - 1) \tanh(\tau_D^*), \quad \text{Nu}_L^+ = \text{Nu}_L (1 + \tau_D^*)^{1/3},$$

$$K_{\text{Ph,T}} = 1 + (\text{Pr}_K^{0,08} - 1) \tanh(\tau_D^*), \quad \text{Nu}_T^+ = \text{Nu}_T (1 + \tau_D^*)^{1/3},$$

$$\tau_D^* = \frac{\xi_r \rho_D \bar{u}_D^2}{8 \rho_K g \delta^K}, \quad \xi_r = 0,184 \text{Re}^{-0,2} (1 + 550 S \cdot \tau_D^{*a}),$$

$$S = \frac{\max((2 \text{Re}_K)^{0,5}; 0,132 \text{Re}_K^{0,9})}{\text{Re}^{0,9}} \frac{\eta_K}{\eta_D} \sqrt{\frac{\rho_D}{\rho_K}},$$

$$(\tau_D^* \leq 1) : a = 0,85,$$

$$(\tau_D^* > 1) : a = 0,3,$$

$$l_{\text{char}} = \sqrt[3]{\frac{\nu_F^2}{g}}$$

### Korrelationen nach Gaddis und Gnielinski (2019):

Die Hauptströmung  $S_H$  des mantelseitigen Fluids von RB-WT mit Umlenkblechen wird von Leckströmungen  $S_L$ , Bypass-Strömungen  $S_B$  und der Anordnung des RBs nach Abbildung A2 beeinflusst. Die Nusselt-Korrelation zur Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha$  des mantelseitigen Fluids mit Umlenkblechen lautet:

$$\text{Nu} = f_G f_L f_B f_A \text{Nu}_{\text{Buendel}},$$

$$\text{Nu}_{\text{Buendel}} = 0,3 + \sqrt{\left[0,664 \sqrt{\text{Re}_\theta} \sqrt[3]{\text{Pr}}\right]^2 + \left[\frac{0,037 \text{Re}_\theta^{0,8} \text{Pr}}{1 + 2,443 \text{Re}_\theta^{-0,1} (\text{Pr}^{2/3} - 1)}\right]^2},$$

$$\text{Re}_\theta = \frac{u l_{\text{char}}}{\theta \nu}, \quad \theta (b \geq 1) = 1 - \frac{\pi}{4a}, \quad \theta (b < 1) = 1 - \frac{\pi}{4ab}, \quad a = \frac{s_1}{d_A}, \quad b = \frac{s_2}{d_A},$$

$$f_{A,\text{versetzt}} = 1 + \frac{2}{3b}, \quad f_{A,\text{fluchtend}} = 1 + \frac{0,7 \left( \left( \frac{b}{a} \right) - 0,3 \right)}{\theta^{1,5} \left( \left( \frac{b}{a} \right) + 0,7 \right)^2}, \quad f_G = 1 - \frac{N_F}{N_R} + 0,524 \left( \frac{N_F}{N_R} \right)^{0,32},$$

$$f_L = 0,4 \frac{A_{\text{SRU}}}{A_{\text{SRU}} + A_{\text{SMU}}} + \left( 1 - 0,4 \frac{A_{\text{SRU}}}{A_{\text{SRU}} + A_{\text{SMU}}} \right) \exp \left( -1,5 \frac{A_{\text{SRU}} + A_{\text{SMU}}}{L_{\text{UB}} L_E} \right),$$

$$A_{\text{SRU}} = \left( N_{\text{oBR}} - \frac{N_{\text{F,oBR}}}{2} \right) \frac{\pi (d_{\text{RB}}^2 - d_A^2)}{4}, \quad A_{\text{SMU}} = \frac{\pi}{4} (d_I^2 - d_{\text{UB}}^2) \frac{360 - 2 \arccos \left( \frac{2h_F}{d_{\text{UB}}} \right)}{360},$$

$$f_B \left( N_S < \frac{N_W}{2} \right) = \exp \left[ -\beta \frac{A_B}{L_{\text{UB}} L_E} \left( 1 - \sqrt[3]{\frac{2N_S}{N_W}} \right) \right], \quad f_B \left( N_S \geq \frac{N_W}{2} \right) = 1,$$

$$\beta (\text{Re}_\theta < 100) = 1,5, \quad \beta (\text{Re}_\theta \geq 100) = 1,35, \quad l_{\text{char}} = \frac{\pi}{2} d_A$$

Dabei sind die geometrischen Größen  $s_1$ ,  $s_2$  und  $e$  der Abbildung A2 zu entnehmen. Die Länge  $L_{\text{UB}}$  beschreibt den Abstand zwischen den Umlenkblechen und  $L_E$  die Summe der kürzesten Rohrabständen  $e$ . Die Größe  $N_F$  beschreibt die Anzahl der Rohre außerhalb des Umlenkbleches (Fenster),  $N_{\text{oBR}}$  die Anzahl der Rohre ohne Blindrohre,  $N_S$  die Anzahl an Abdichtungsstreifen und  $N_W$  die Anzahl der Hauptwiderstände.

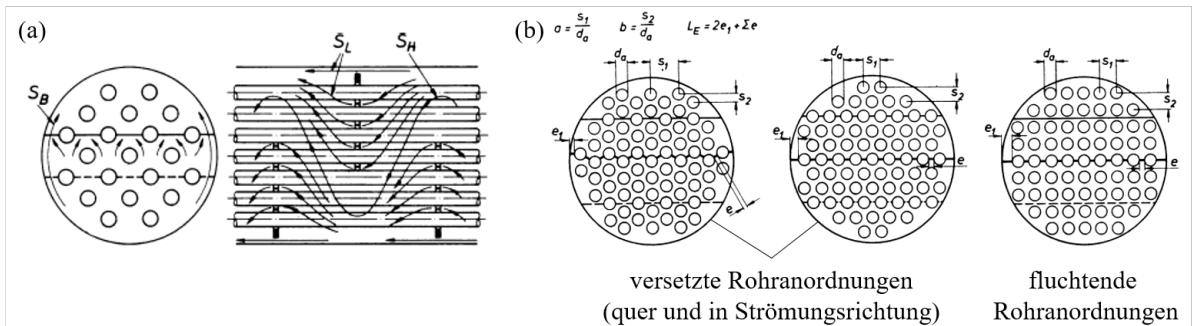


Abbildung A2: Strömungsformen des mantelseitigen Fluids (a) und Definition der Rohranordnungs-Möglichkeiten des RBs (b) nach Gaddis und Gnielinski (2019).

### Korrelationen nach Martin (2013):

Die Nusselt-Korrelation zur Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha$  für Platten mit einer Winkel-Wellen-Prägung, wie in Abbildung A3 dargestellt (Winkel  $\varphi$ , Wellenamplitude  $\hat{a}$ ), ist:

$$\text{Nu} = 1,615 \left[ \frac{\xi \text{Re}_{d_h}}{64} \text{Re}_{d_h} \text{Pr}_{d_h} \frac{d_h}{L} \right]^{1/3},$$

$$d_h = \frac{4\hat{a}}{1,22}, \quad \frac{1}{\sqrt{\xi}} = \frac{\cos(\varphi)}{\sqrt{0,18 \tan(\varphi) + 0,36 \sin(\varphi) + \frac{64}{\text{Re} \cos(\varphi)}}} + \frac{1 - \cos(\varphi)}{\sqrt{\xi_1}},$$

$$(\text{Re}_{d_h} < 2000) : \xi_1 = \frac{597}{\text{Re}_{d_h}} + 3,85,$$

$$(\text{Re}_{d_h} \geq 2000) : \xi_1 = \frac{39}{\text{Re}_{d_h}^{0,289}}$$

Dabei stellt  $\xi$  den Druckverlustbeiwert dar.

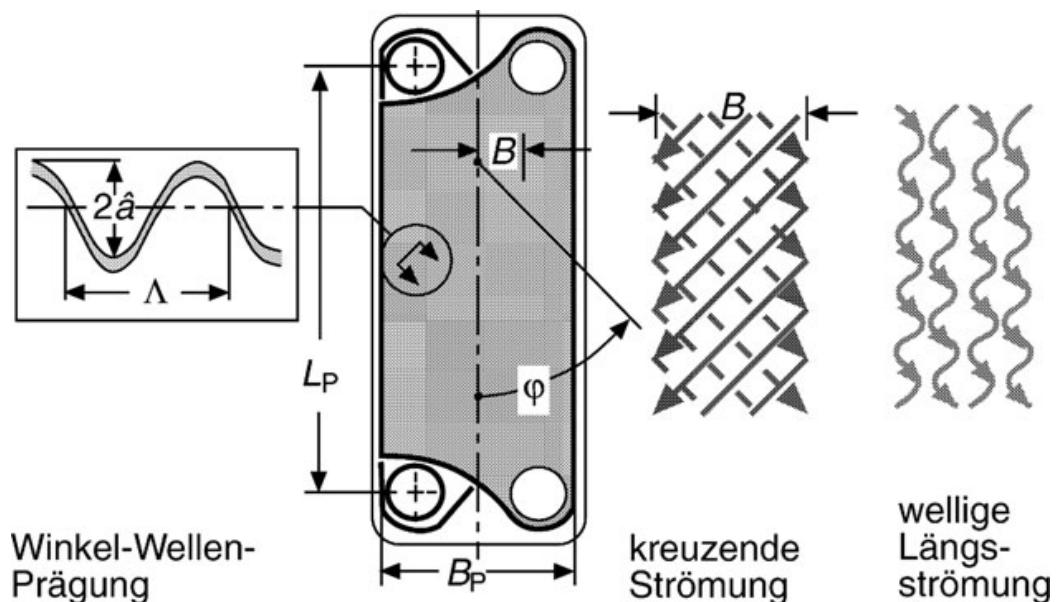
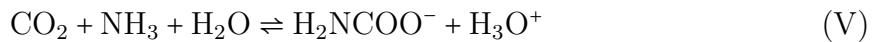
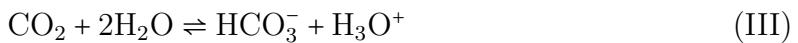
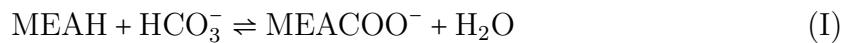


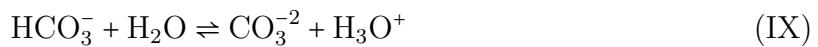
Abbildung A3: Platte mit Winkel-WellenPrägung nach Martin (2013).

## B Reaktionskinetiken und -gleichgewichte

Zur Beschreibung der zwei in dieser Arbeit betrachteten Reaktionssysteme der Rauchgaswäsche und Koksofengasreinigung sind folgende, kinetisch kontrollierten Reaktionen:



und instantan ablaufenden Reaktionen notwendig:



Die zugehörigen Reaktionsgleichgewichtskonstanten lassen sich für verschiedene Stoffgrößen definieren. Für verdünnte LM wird am häufigsten die Angabe über die in Molaritäten ausgedrückten Aktivitäten verwendet:

$$K_a = \prod_{i=1}^{NC^L} a_i^{\nu_i} = \prod_{i=1}^{NC^L} (m_i \gamma_i)^{\nu_i}$$

Die Parameter zur Berechnung der auf Aktivitäten basierten Reaktionsgleichgewichtskonstanten nach:  $\ln(K_a) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T$ , sind in folgender Tabelle gegeben. Für die Reaktionen IV bis VI sind direkt keine Korrelationswerte in der Literatur verfügbar. Allerdings lassen sich diese Reaktionen aus Kombinationen anderer Reaktionen bilden, z.B. resultiert Reaktion IV aus der Summe der Edukte und Produkte von Reaktion I und III. Die Reaktionskinetik der Gesamtreaktion ist linear von den Einzelreaktionen abhängig und so lassen sich die Parameter A bis D dementsprechend aus der Summe ermitteln (von Harbou et al., 2014).

Reaktion	A	B	C	D	T [K]	Quelle
I	-5,9680	2888,6	0	0	293 – 333	*(1)
II	-8,5994	2895,65	0	0	293 – 333	*(2)
III	447,143	-17966,4	-73,4372	0,0567249	280 – 400	*(1)
IV	441,175	-15077,8	-73,4372	0,0567249	293 – 333	I + III
V	438,5436	-15070,75	-73,4372	0,0567249	293 – 333	II + III
VI	306,211	-4520,5	-50,9599	0,0567249	298 – 573	III - VII
VII	140,932	-13445,9	-22,4773	0	298 – 573	*(1)
VIII	-1,73782	-6092,85	0	0,001157	273 – 398	*(1)
IX	303,745	-13997,7	-50,9971	0,0334136	280 – 400	*(1)
X	2,76	-3335,7	1,4971	-0,0370566	273 – 498	*(2)
XI	218,5989	-12995,4	-33,5471	0	275 – 423	*(2)
XII	26,9191	-9945,53	0	-0,0495786	-	*(2)

\*(1): von Harbou et al. (2014); \*(2): Maurer (1980)

Um die in Molalitäten ausgedrückten Reaktionsgleichgewichtskonstanten auf Basis der Zusammensetzung  $x_i$  direkt nutzen zu können, werden diese abhängig von den Reaktionsgleichungen umgerechnet. Für ideal verdünnte Elektrolytlösungen lassen sich die Aktivitäten über die Verwendung eines normalisierten Aktivitätskoeffizienten

$$\lim_{x_{\text{Elek}} \rightarrow 0} \gamma_i^* = 1$$

wie folgt ausdrücken (Maurer, 1980):

$$a_i (i \neq LM) = m_i \cdot \gamma_i^* = \frac{n_i}{m_{LM}} \cdot x_{LM} \cdot \gamma_i = \frac{x_i}{M_{LM}} \cdot \gamma_i, \quad a_{LM} = x_{LM} \cdot \gamma_{LM}, \quad i = 1, \dots, NC^L$$

In beiden betrachteten Reaktionssystemen ist das verwendete LM Wasser. Die Umrechnung, beispielhaft für Reaktion VII gezeigt, erfolgt nach:

$$K_{a,7} = \frac{a_{H_3O^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}^2} = \frac{\frac{x_{H_3O^+} x_{OH^-}}{M_{H_2O}^2} \gamma_{H_3O^+} \gamma_{OH^-}}{x_{H_2O}^2 \cdot \gamma_{H_2O}^2} = \frac{1}{M_{H_2O}^2} K_{x,7}$$

Wendet man den Logarithmus an, um die oben gegeben Form der Korrelation zu erhalten, folgt für Reaktion VII und analog für die übrigen Reaktionen:

$$\begin{aligned}\ln(K_{x,1}) &= \ln(K_{a,1}) - \ln(M_{H_2O}) \\ \ln(K_{x,2}) &= \ln(K_{a,2}) - \ln(M_{H_2O}) \\ \ln(K_{x,3}) &= \ln(K_{a,3}) + \ln(M_{H_2O}) \\ \ln(K_{x,4}) &= \ln(K_{a,4}) \\ \ln(K_{x,5}) &= \ln(K_{a,5}) \\ \ln(K_{x,6}) &= \ln(K_{a,6}) - \ln(M_{H_2O}) \\ \ln(K_{x,7}) &= \ln(K_{a,7}) + 2\ln(M_{H_2O}) \\ \ln(K_{x,8}) &= \ln(K_{a,8}) + \ln(M_{H_2O}) \\ \ln(K_{x,9}) &= \ln(K_{a,9}) + \ln(M_{H_2O}) \\ \ln(K_{x,10}) &= \ln(K_{a,10}) + \ln(M_{H_2O}) \\ \ln(K_{x,11}) &= \ln(K_{a,11}) + \ln(M_{H_2O}) \\ \ln(K_{x,12}) &= \ln(K_{a,12}) + \ln(M_{H_2O})\end{aligned}$$

Mit der Molmasse von Wasser:  $M_{H_2O} \approx 0,018 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ , ergeben sich so andere Werte für den Parameter A in der oben angegebenen Tabelle.

Für die kinetisch kontrollierten Reaktionen werden zusätzlich zur Reaktionsgleichgewichtskonstante Korrelationen zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion benötigt. In dieser Arbeit wurden folgende Korrelationen verwendet:

Reaktion	$\log(k_{r,hin})$	Quelle
III	$329,85 - 110,541 \log(T) - \frac{17265,4}{T}$	Danckwerts und Sharma (1966)
IV	$10,99 - \frac{2152}{T}$	Pinsent et al. (1956a)
V	$11,13 - \frac{2530}{T}$	Pinsent et al. (1956b)
VI	$13,635 - \frac{2895}{T}$	Pinsent et al. (1956a)

Eine weitere Korrelation zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante  $k_{r,hin,5}$  der Reaktion V unter Verwendung des termolekularen Ansatzes nach Liu et al. (2011) ist:

$$\begin{aligned}k_{r,hin,5} &= k_{NH_3}^T [NH_3] + k_{H_2O}^T [H_2O], \\ \text{mit } k_{NH_3}^T &= 4,69 \cdot 10^7 \cdot e^{(\frac{-3793}{T})}, \quad k_{H_2O}^T = 4,36 \cdot 10^6 \cdot e^{(\frac{-3847}{T})}\end{aligned}$$

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{r,back}$  der Rückreaktionen erfolgt über die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nach Gleichung 3.59.

## C Gitterunabhängigkeitsstudien

Für das rate-based Modell mit kinetisch kontrollierten Reaktionen, d.h. bei tiefen Temperaturen ( $\approx 60^\circ\text{C}$ ), wird sowohl die Stufenanzahl als auch die Anzahl an Filmsegmenten mit zugehörigem Verteilungskoeffizient parallel ermittelt. Für das Vorgehen bei der Gitterunabhängigkeitsstudie wird zunächst eine relativ hohe Anzahl an Filmsegmenten bei einem geschätztem Verteilungskoeffizienten verwendet, um die Stufenanzahl in axiale Richtung zu ermitteln. Diese werden in den nachfolgenden Abbildungen zur Ermittlung der Stufenanzahl mit aufgeführt. Nach Wahl der gitterunabhängigen Stufenanzahl wird die Anzahl an Filmsegmenten ermittelt bei gleichzeitiger Bestimmung des Verteilungskoeffizienten. Die letztendliche Wahl des Gitters ist dann der Abbildung zur Ermittlung der Filmsegment-Anzahl und des Verteilungskoeffizienten zu entnehmen. Für die weiteren Modellansätze ist die Wahl der Stufenanzahl durch rote Linien gegeben.

Die Betriebsbedingungen, die bei den Gitterunabhängigkeitsstudien eingestellt wurden, entsprechen bei den Kolonnen (rate-based Modell) denen der zugehörigen Experimente, während für die Wärmeübertrager (1D Wärmevertransport Modell) die Eintrittstemperaturen des heißen Fluids zu  $100^\circ\text{C}$  und des kalten Fluids zu  $20^\circ\text{C}$  eingestellt wurden.

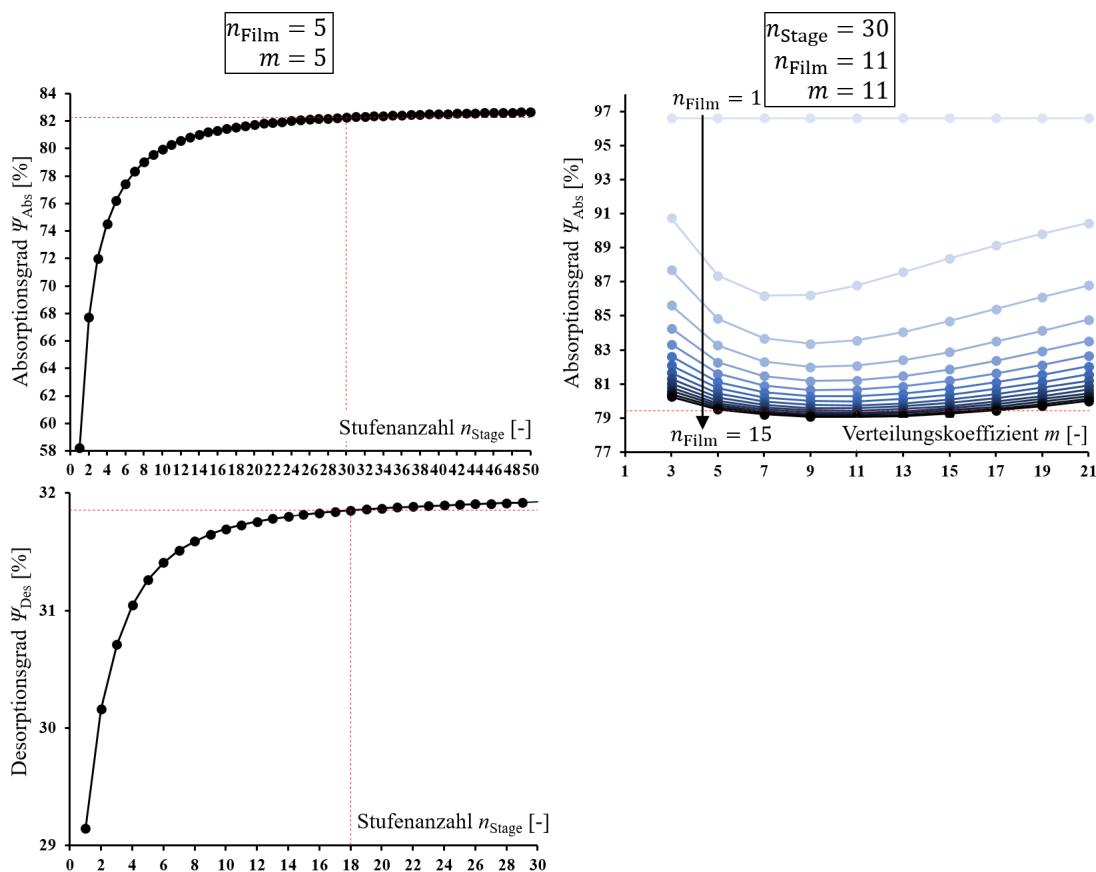


Abbildung A4: Ermittlung der Stufenanzahl, Anzahl an Filmsegmenten und Verteilungskoeffizient für die Anwendung des rate-based Modells bei Betrachtung der verwendeten Absorptions- und Desorptionskolonne in der Arbeit von Notz (2013).

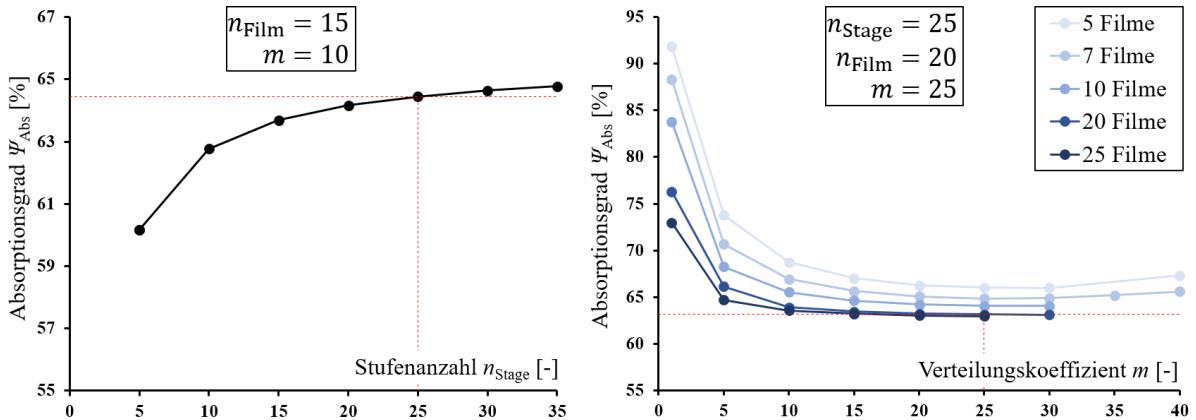


Abbildung A5: Ermittlung der Stufenanzahl, Anzahl an Filmsegmenten und Verteilungskoeffizient für die Anwendung des rate-based Modells bei Betrachtung der verwendeten Absorptionskolonne in der Arbeit von Kvamsdal et al. (2009).

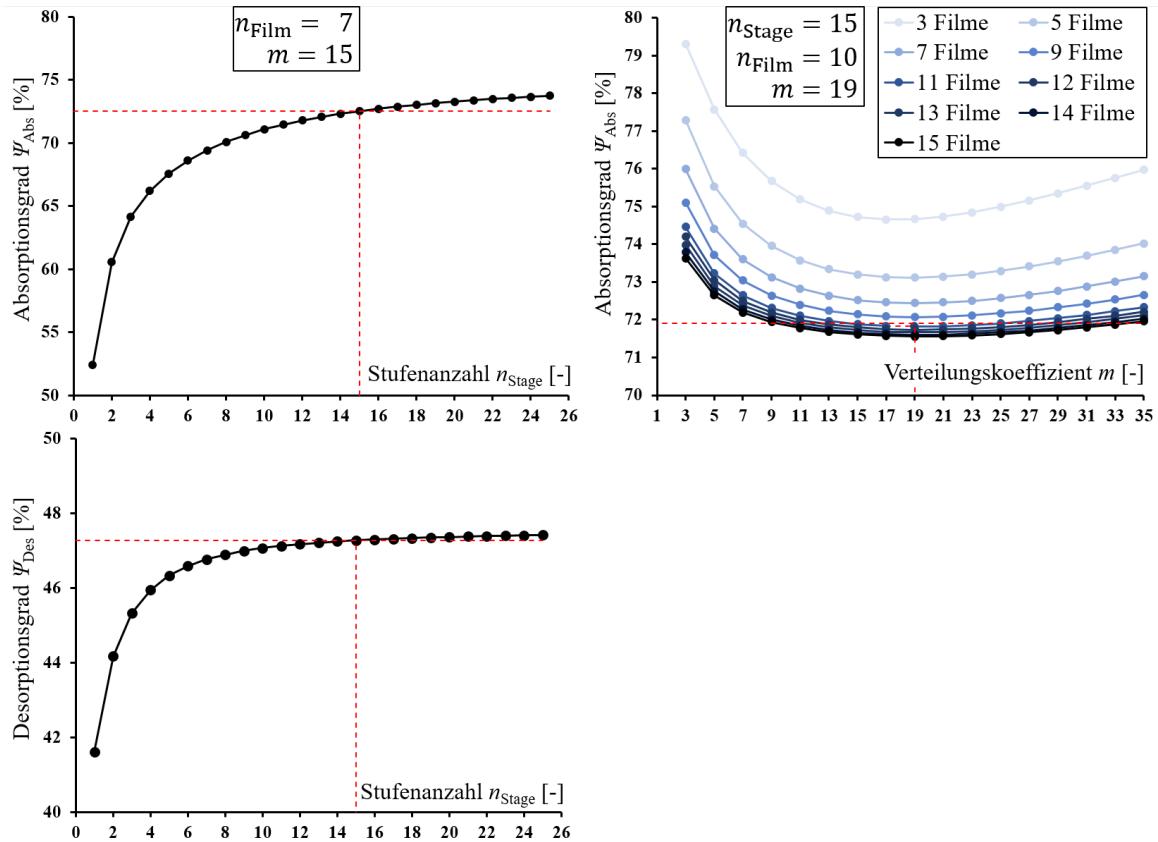


Abbildung A6: Ermittlung der Stufenanzahl, Anzahl an Filmsegmenten und Verteilungskoeffizient für die Anwendung des rate-based Modells bei Betrachtung der verwendeten Absorptions- und Desorptionskolonne in der Arbeit von Faber et al. (2011).

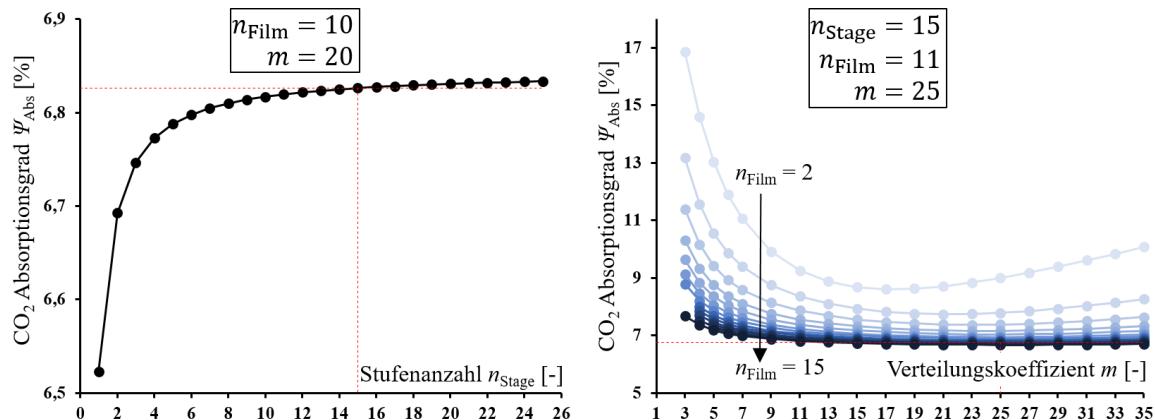


Abbildung A7: Ermittlung der Stufenanzahl, Anzahl an Filmsegmenten und Verteilungskoeffizient für die Anwendung des rate-based Modells bei Betrachtung der verwendeten Absorptionskolonne in der Arbeit von Mayer (2002).

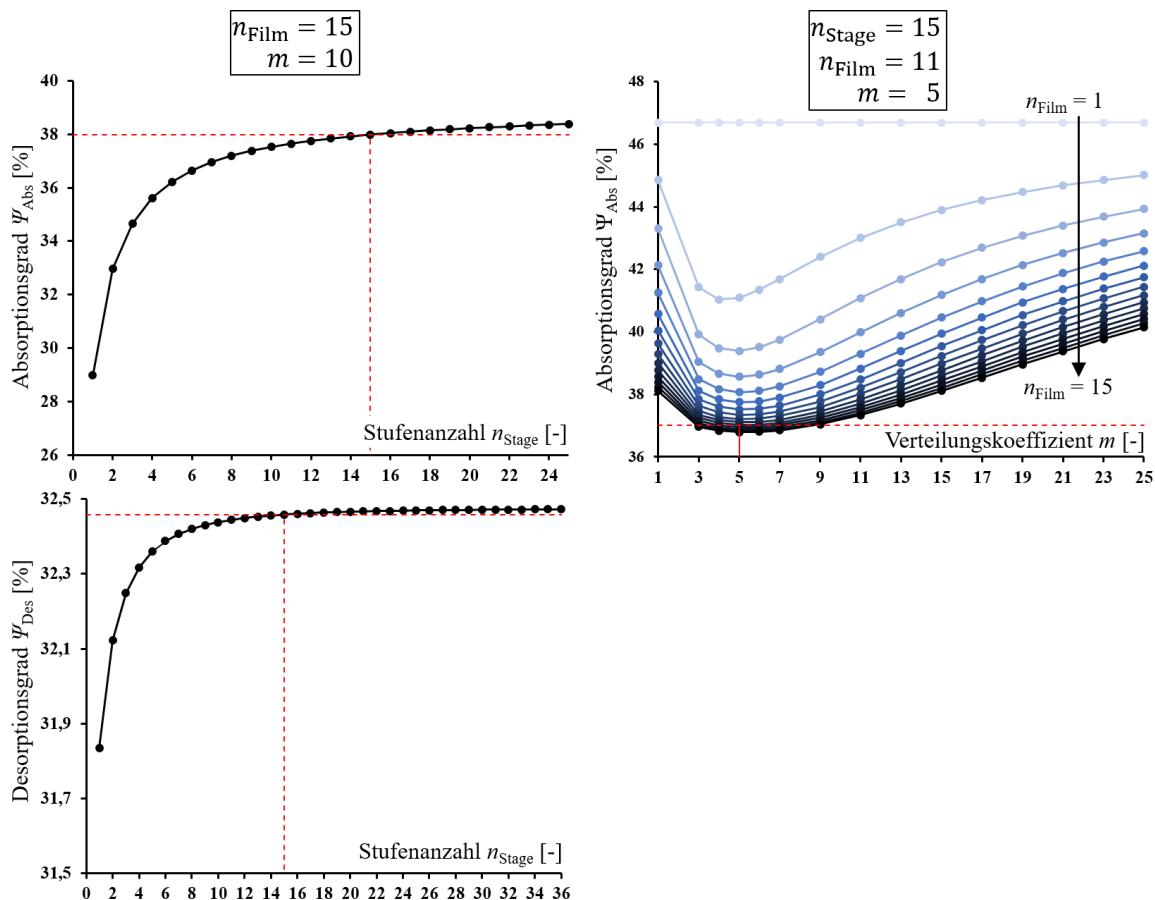


Abbildung A8: Ermittlung der Stufenanzahl, Anzahl an Filmsegmenten und Verteilungskoeffizient für die Anwendung des rate-based Modells bei Betrachtung der verwendeten Absorptions- und Desorptionskolonne der eigenen Technikumsanlage.

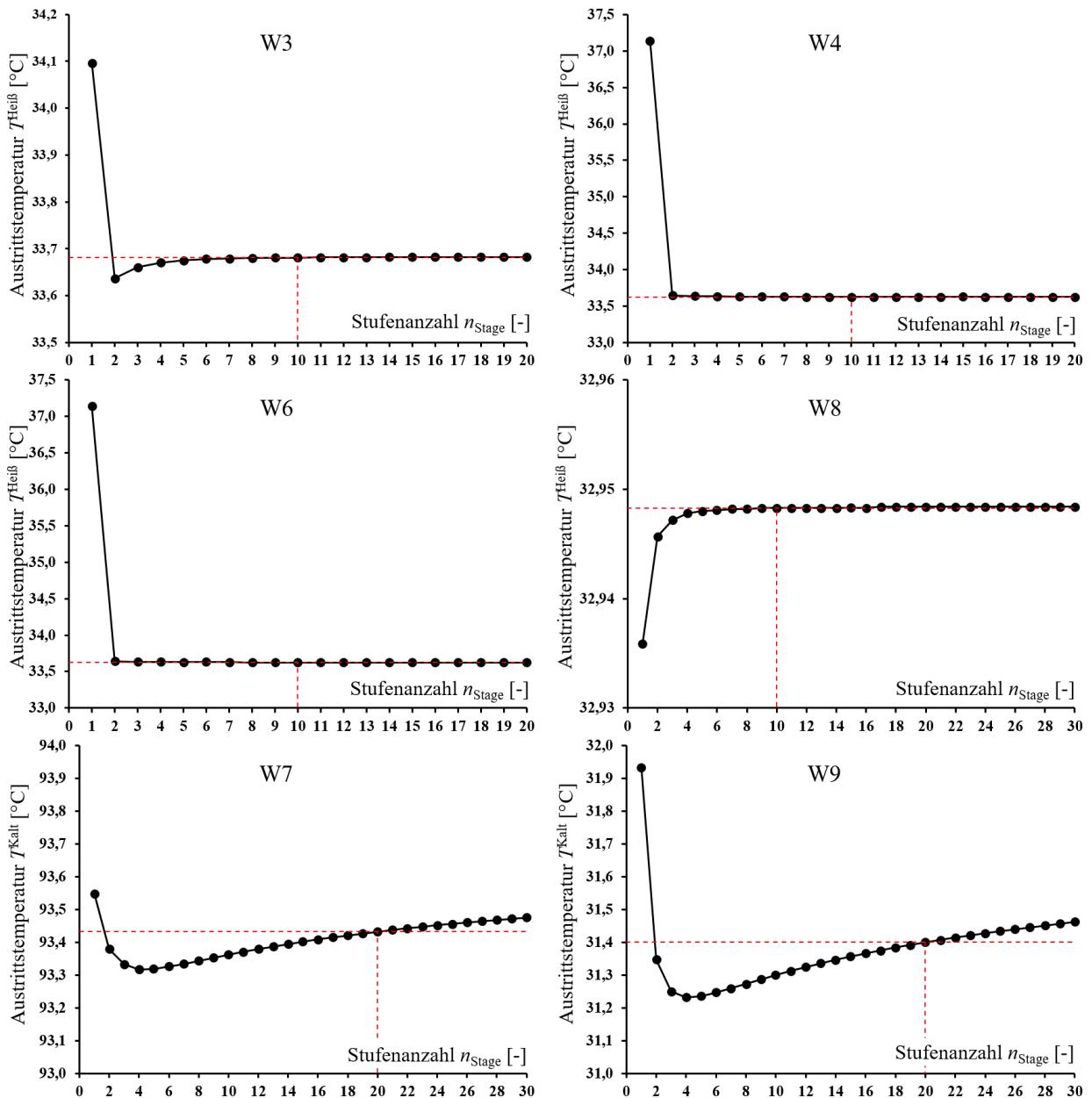


Abbildung A9: Ermittlung der Stufenanzahl für die Anwendung des 1D-Wärmetransport Modells bei Betrachtung der verwendeten Wärmeübertrager der eigenen Technikumsanlage.

## D Mess- und Simulationsergebnisse

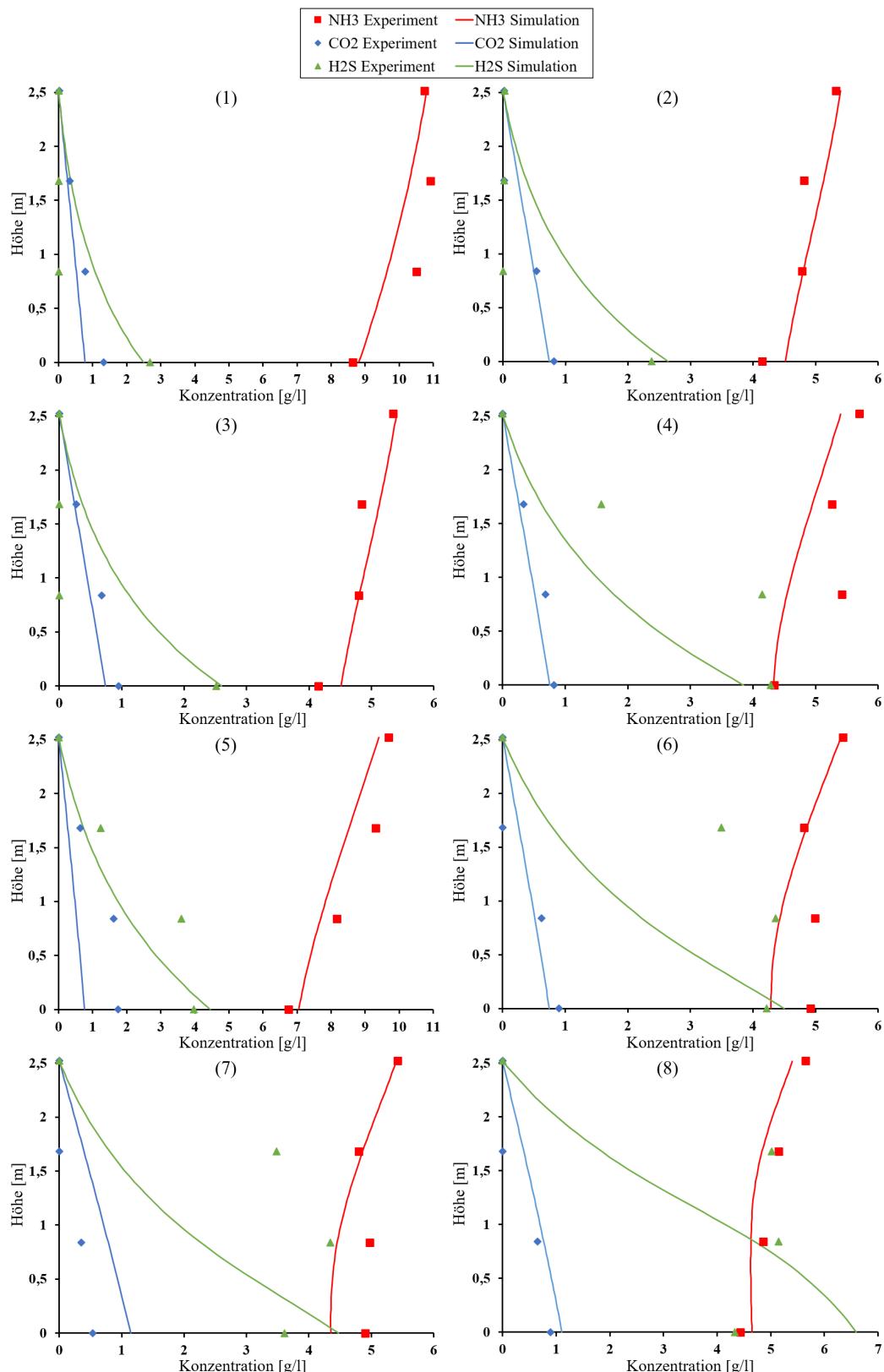


Abbildung A10: Vergleich der Messergebnisse von Mayer (2002) und Simulationsergebnisse der Konzentrationsprofile der Flüssigkeitskomponenten für die Experimente 1-8.

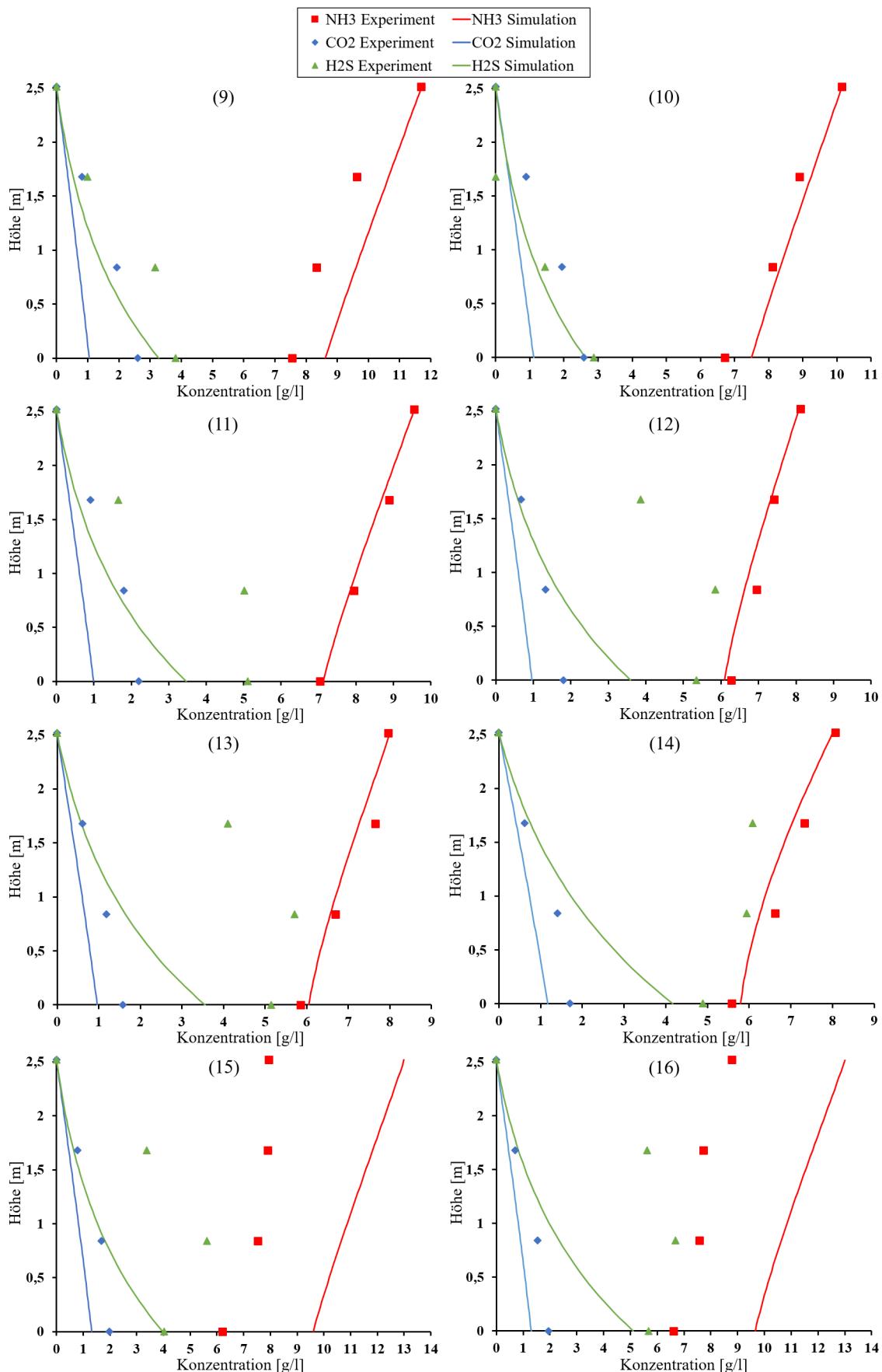


Abbildung A11: Vergleich der Messergebnisse von Mayer (2002) und Simulationsergebnisse der Konzentrationsprofile der Flüssigkeitskomponenten für die Experimente 9-16.



Abbildung A12: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A1.

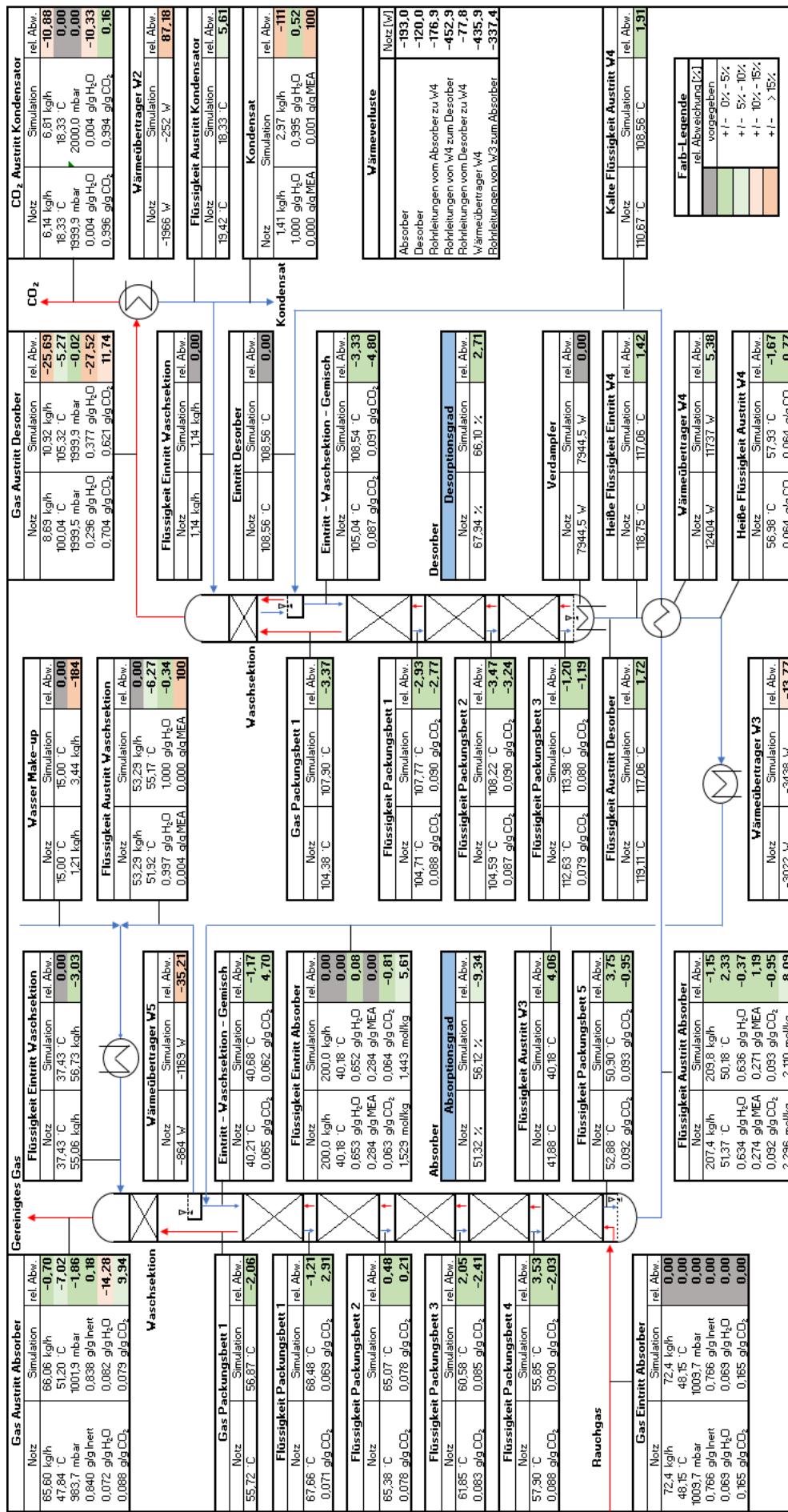


Abbildung A13: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A2.

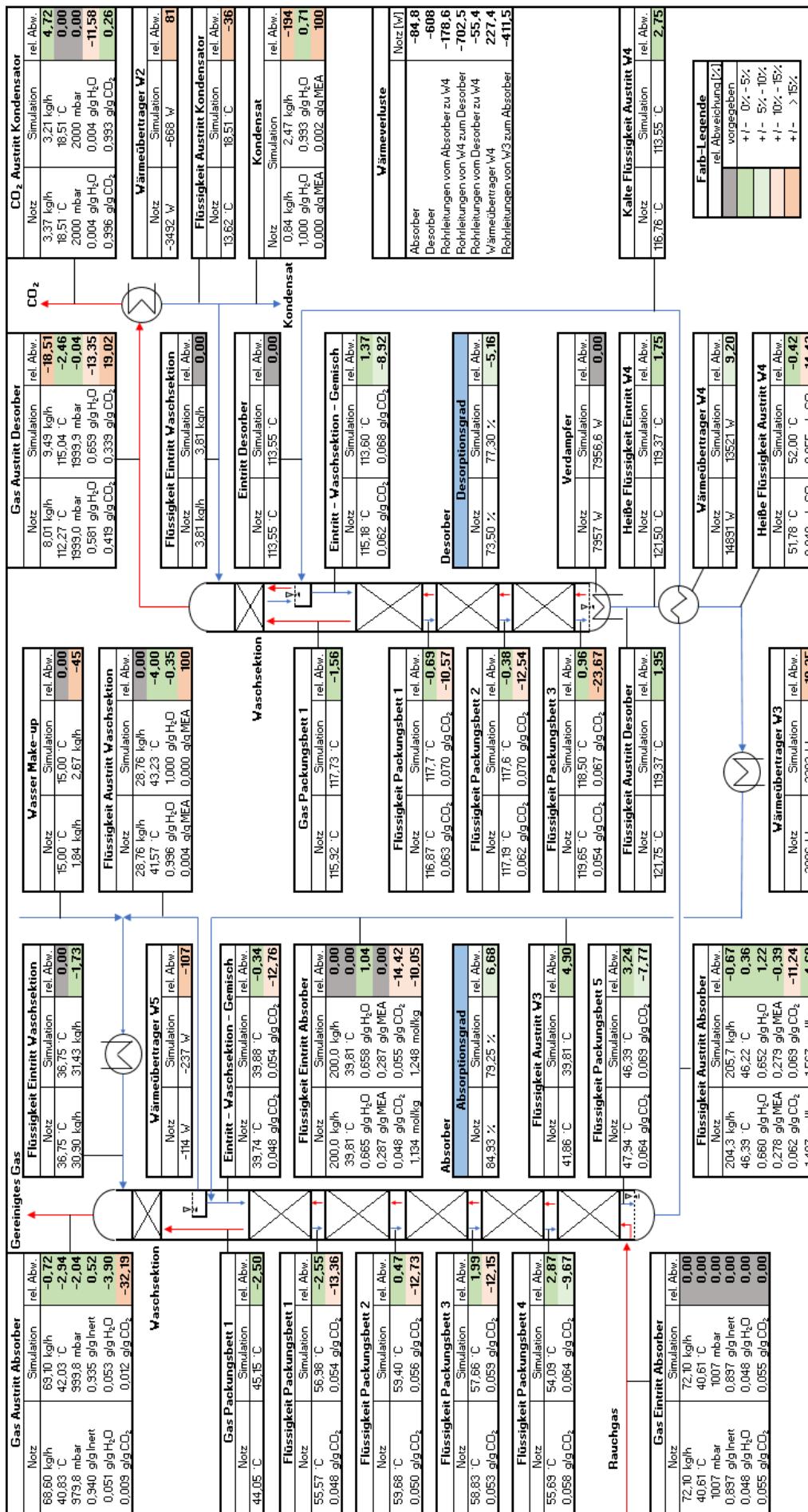


Abbildung A14: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A3.

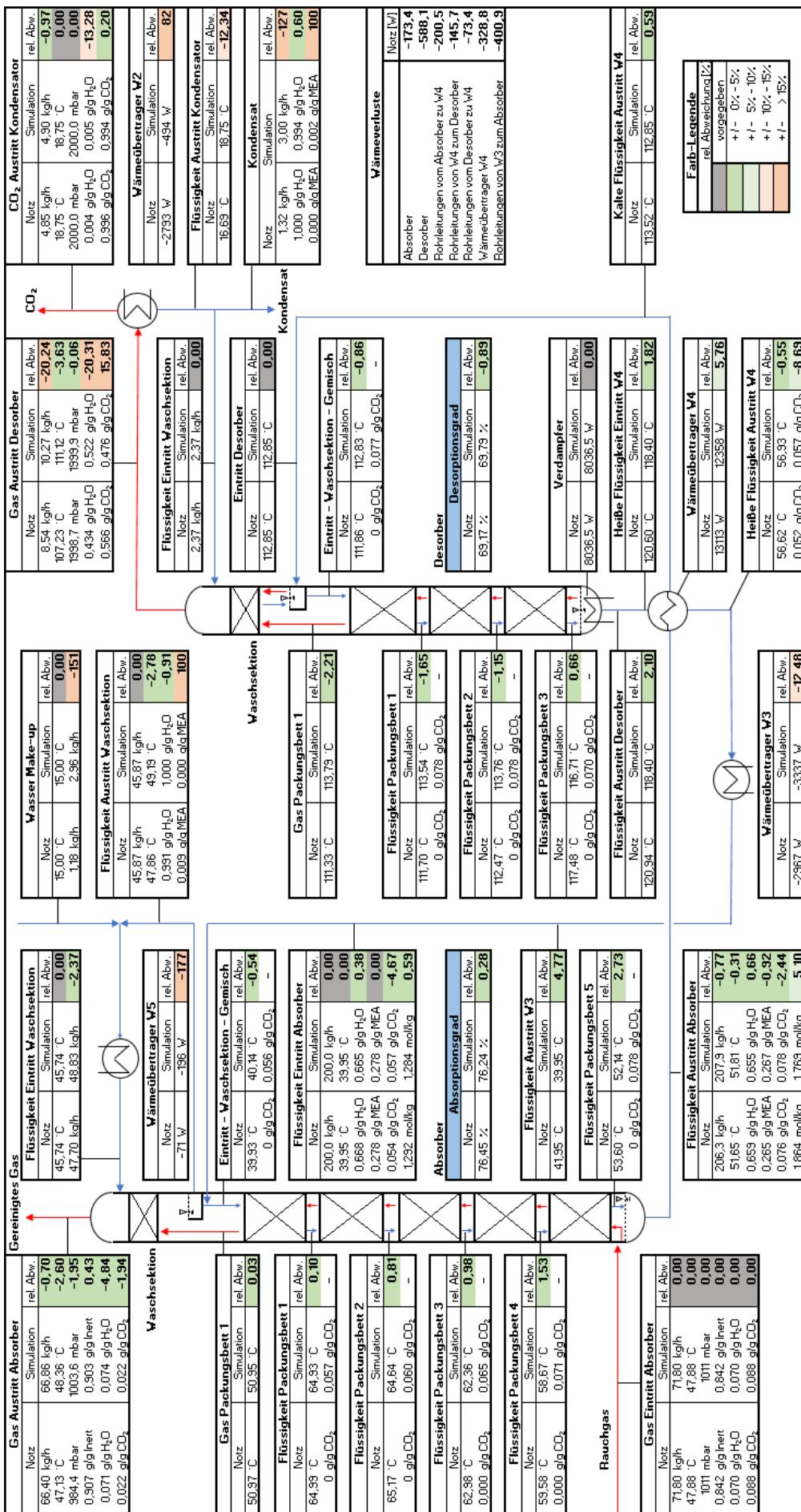


Abbildung A15: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A4.

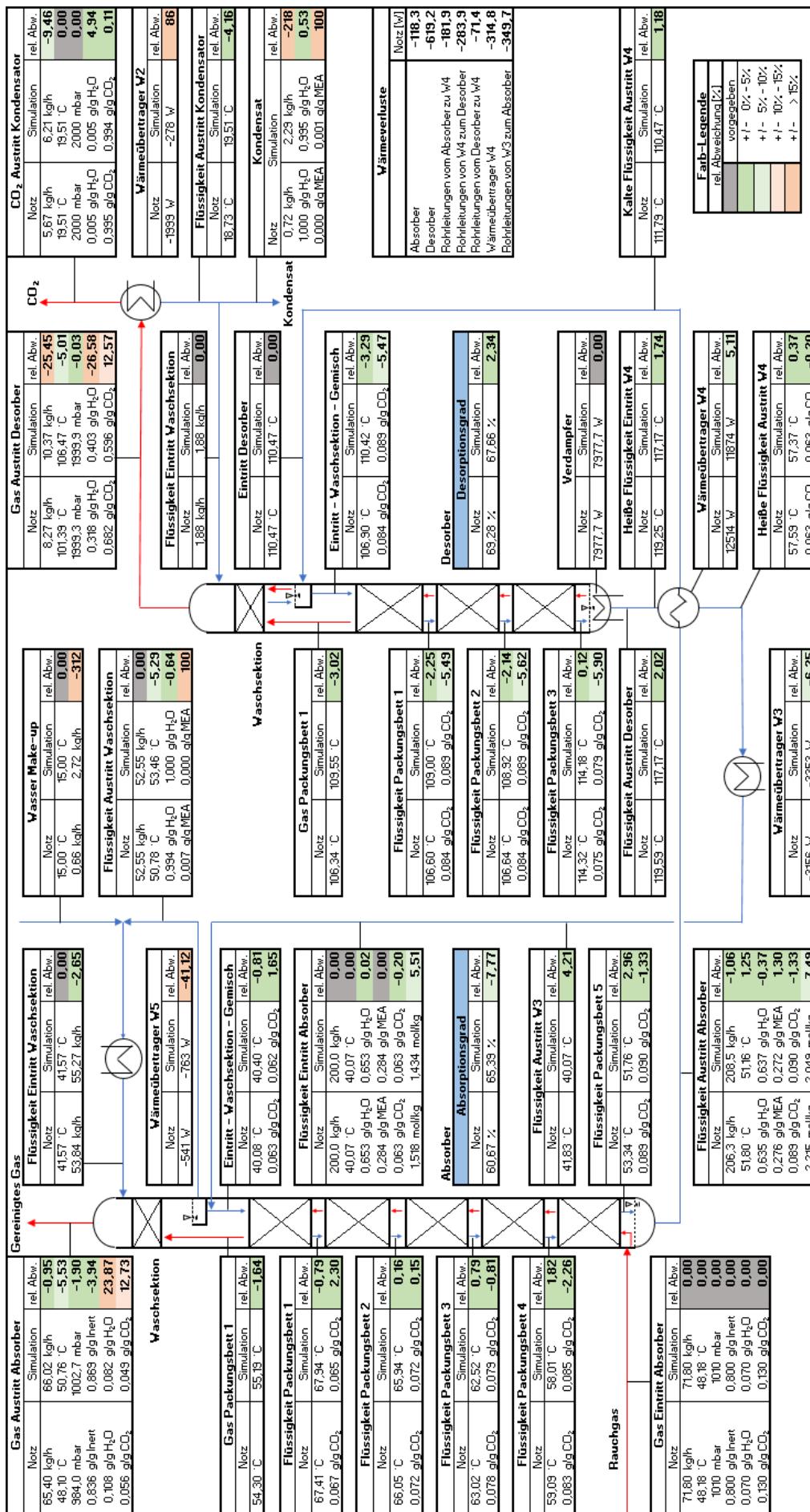


Abbildung A16: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A5.



Abbildung A17: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A6.

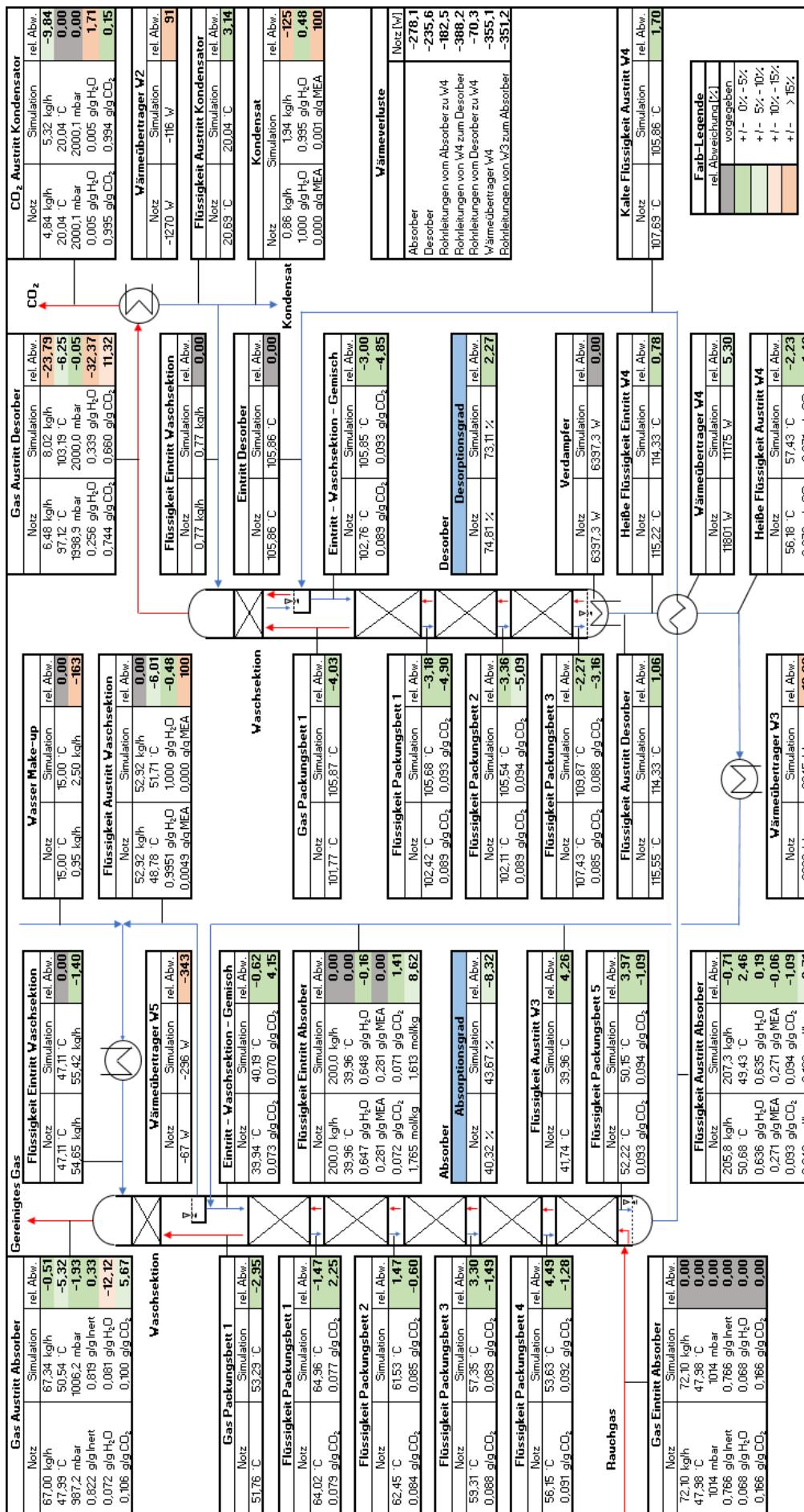
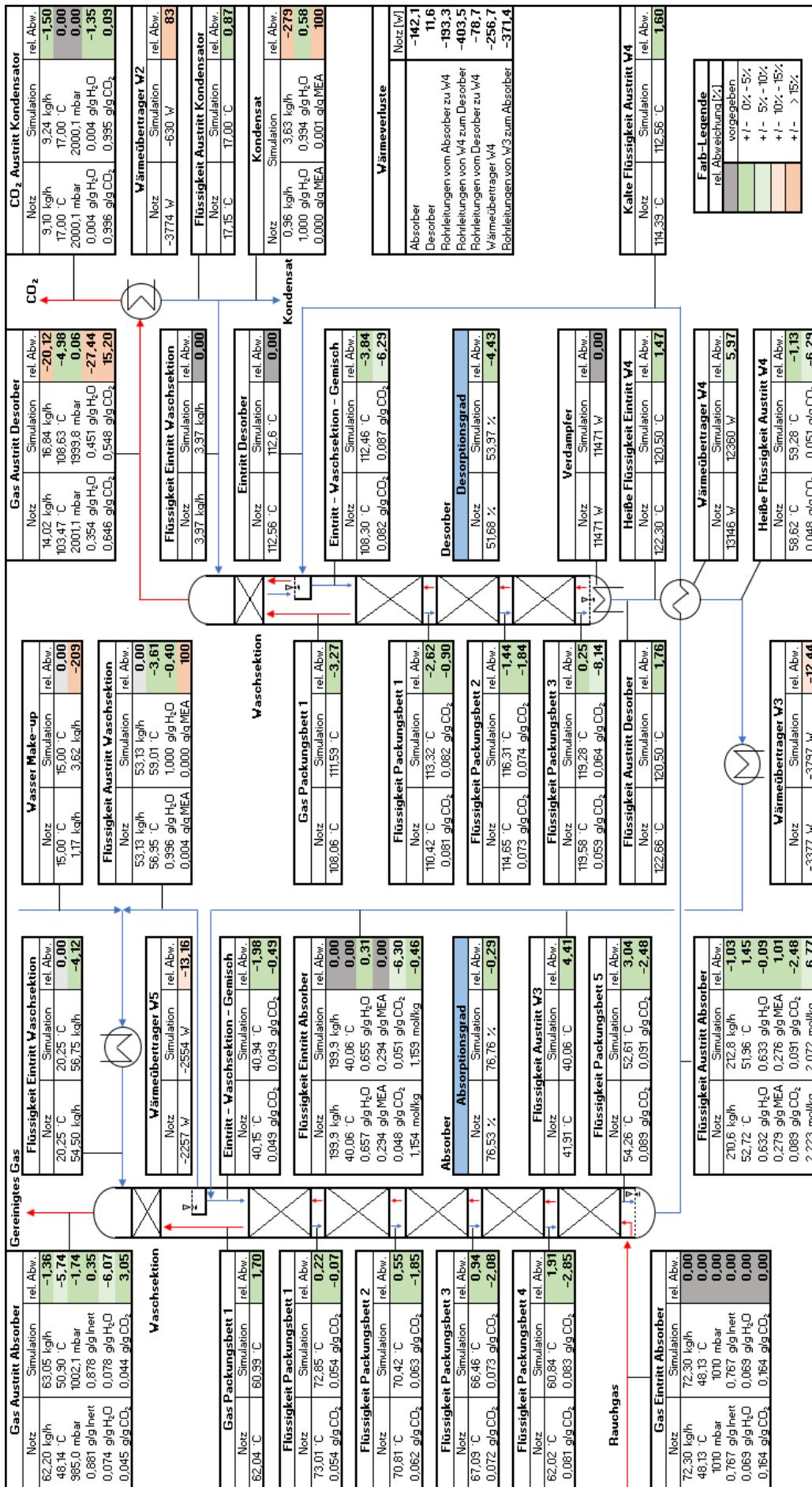


Abbildung A18: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A7.



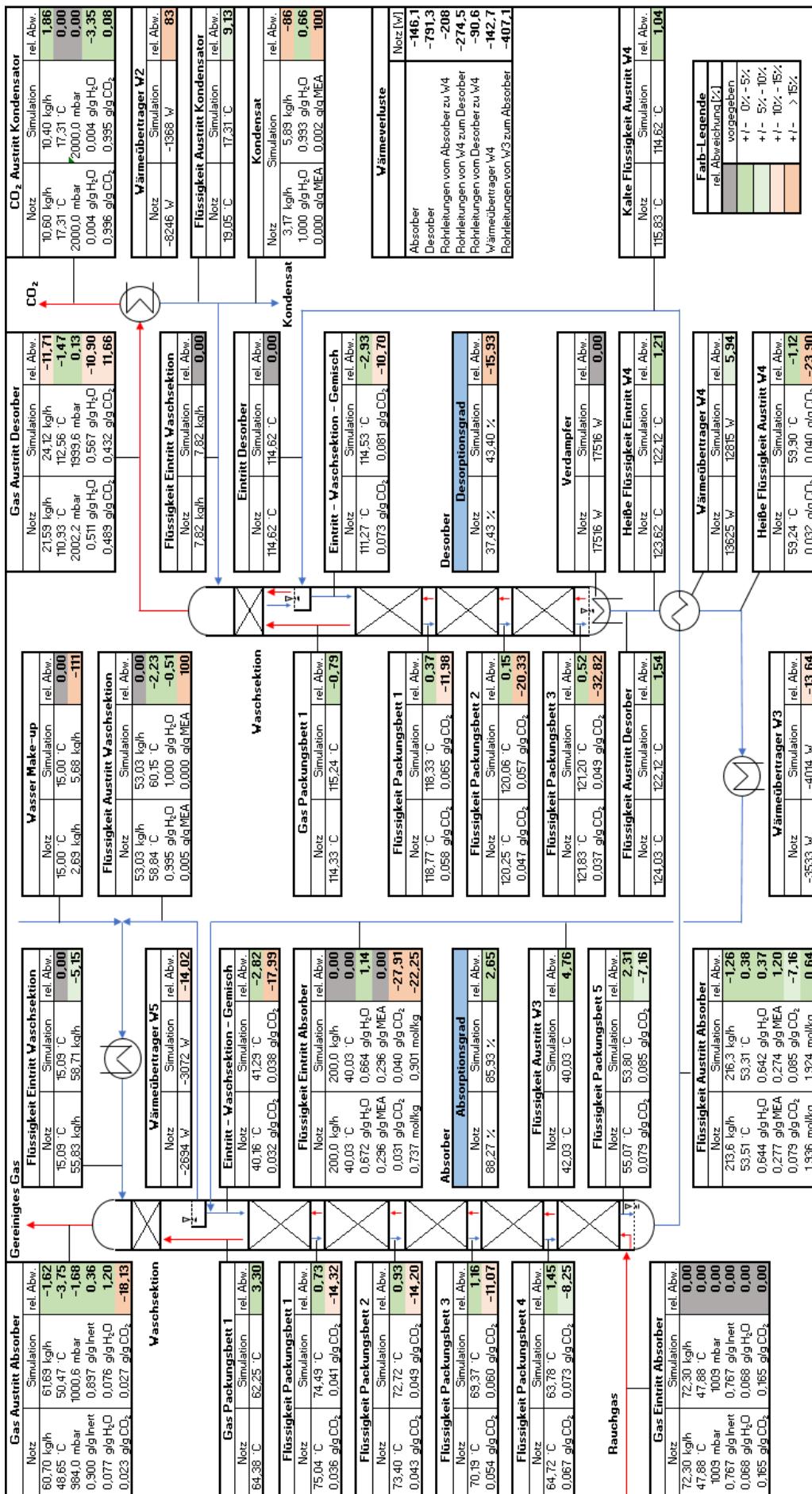


Abbildung A20: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A9.



Abbildung A21: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A10.



Abbildung A22: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A11.

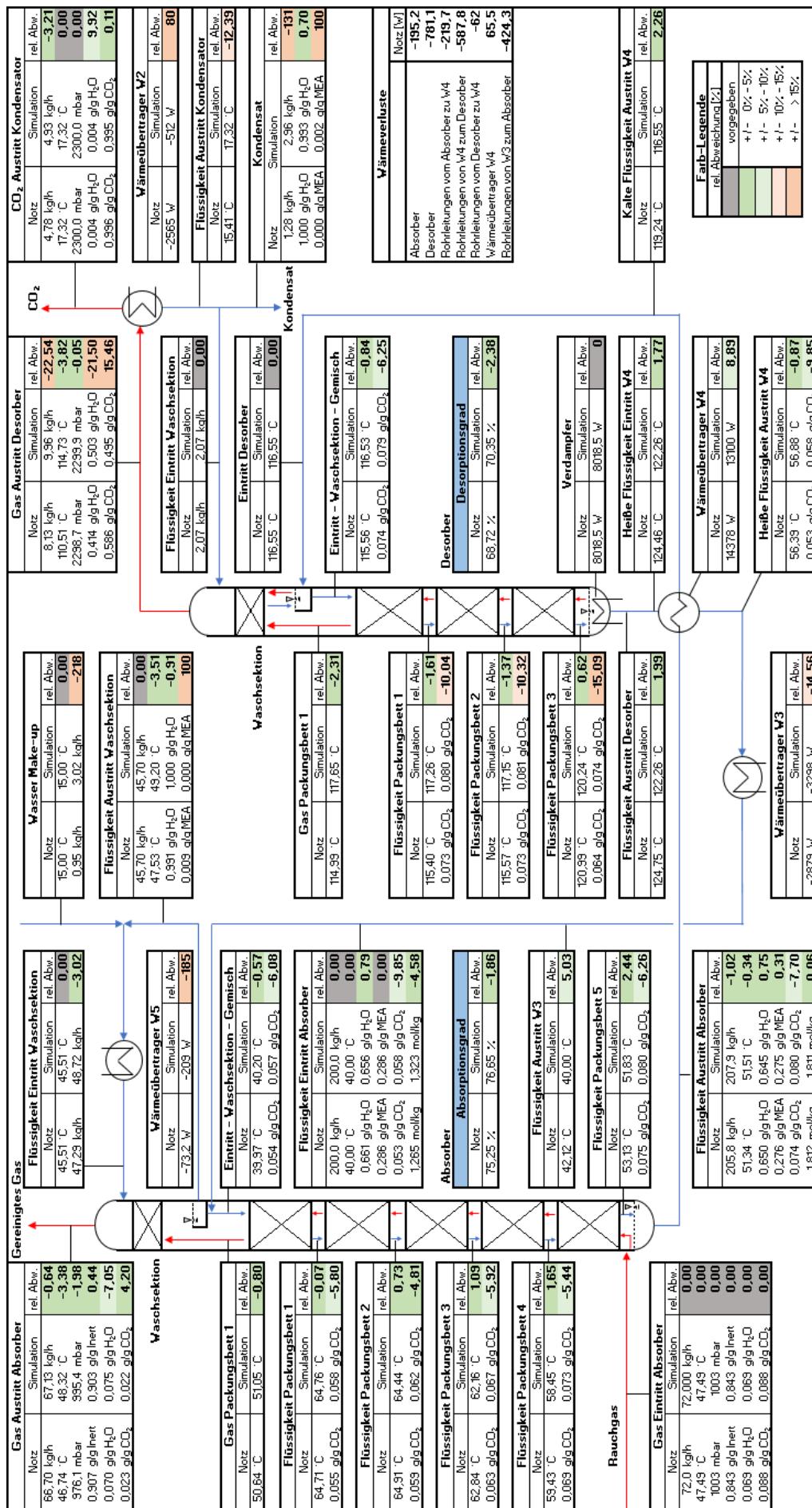


Abbildung A23: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A12.

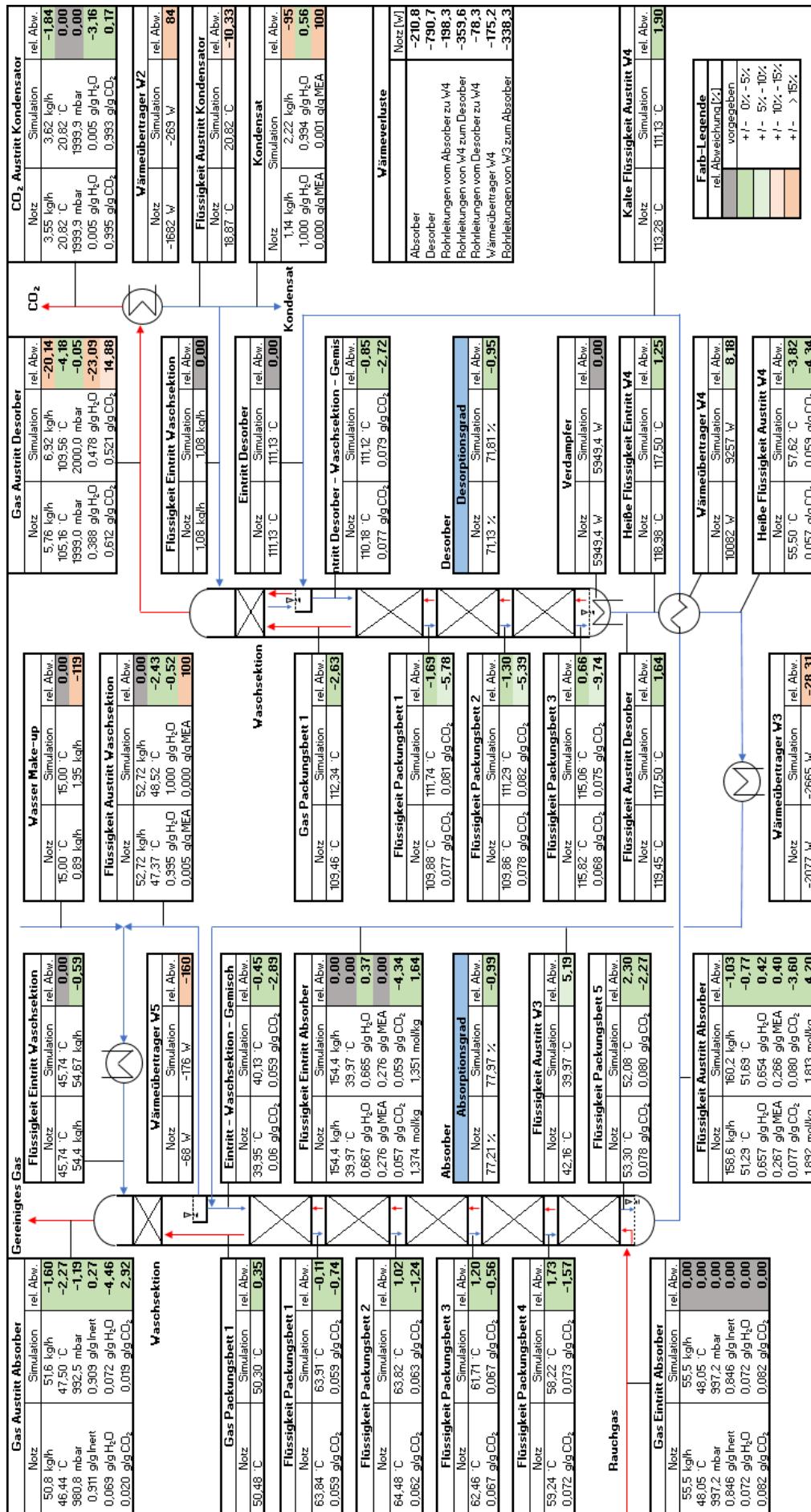


Abbildung A24: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A13.

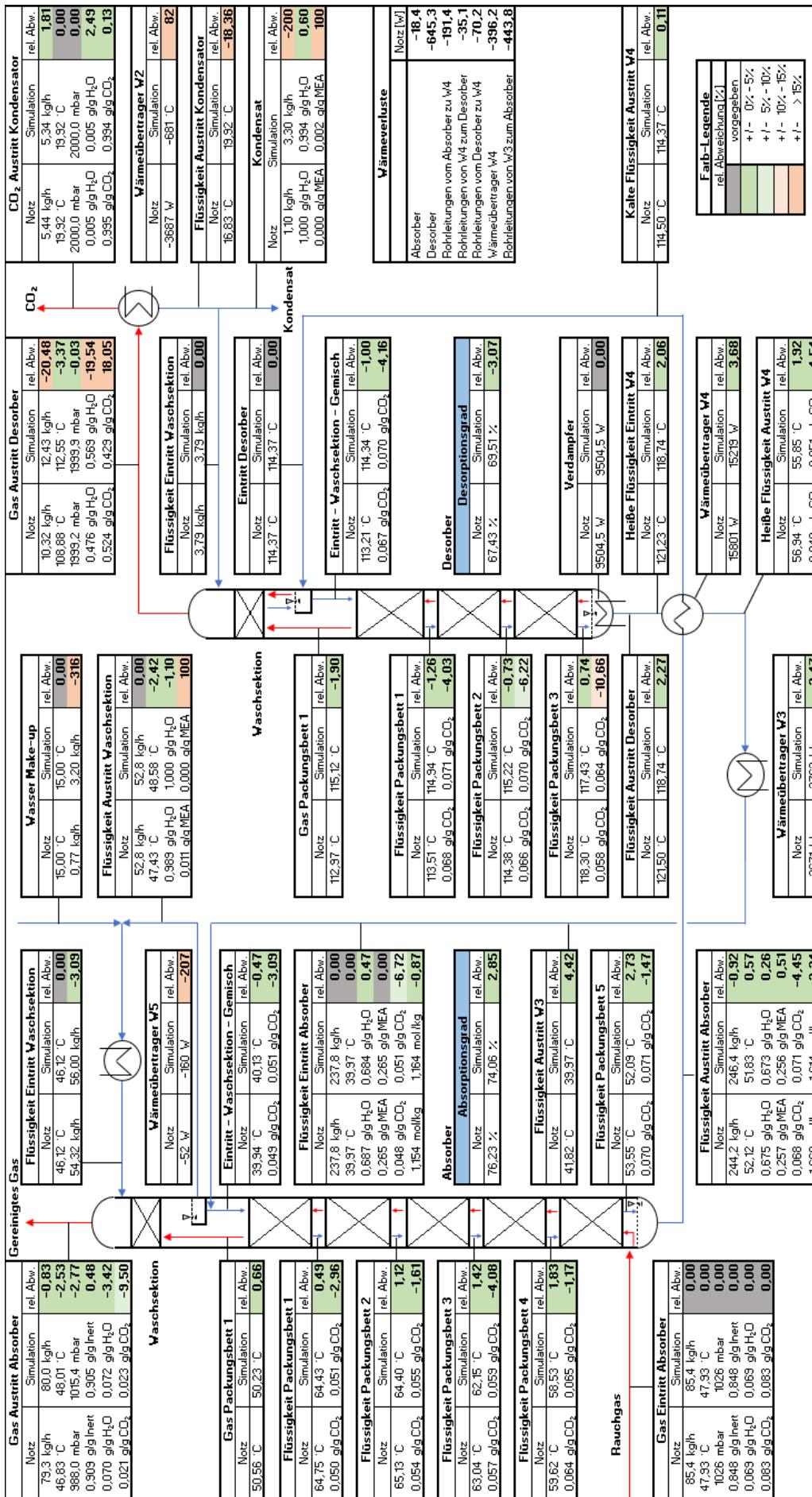


Abbildung A25: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A14.

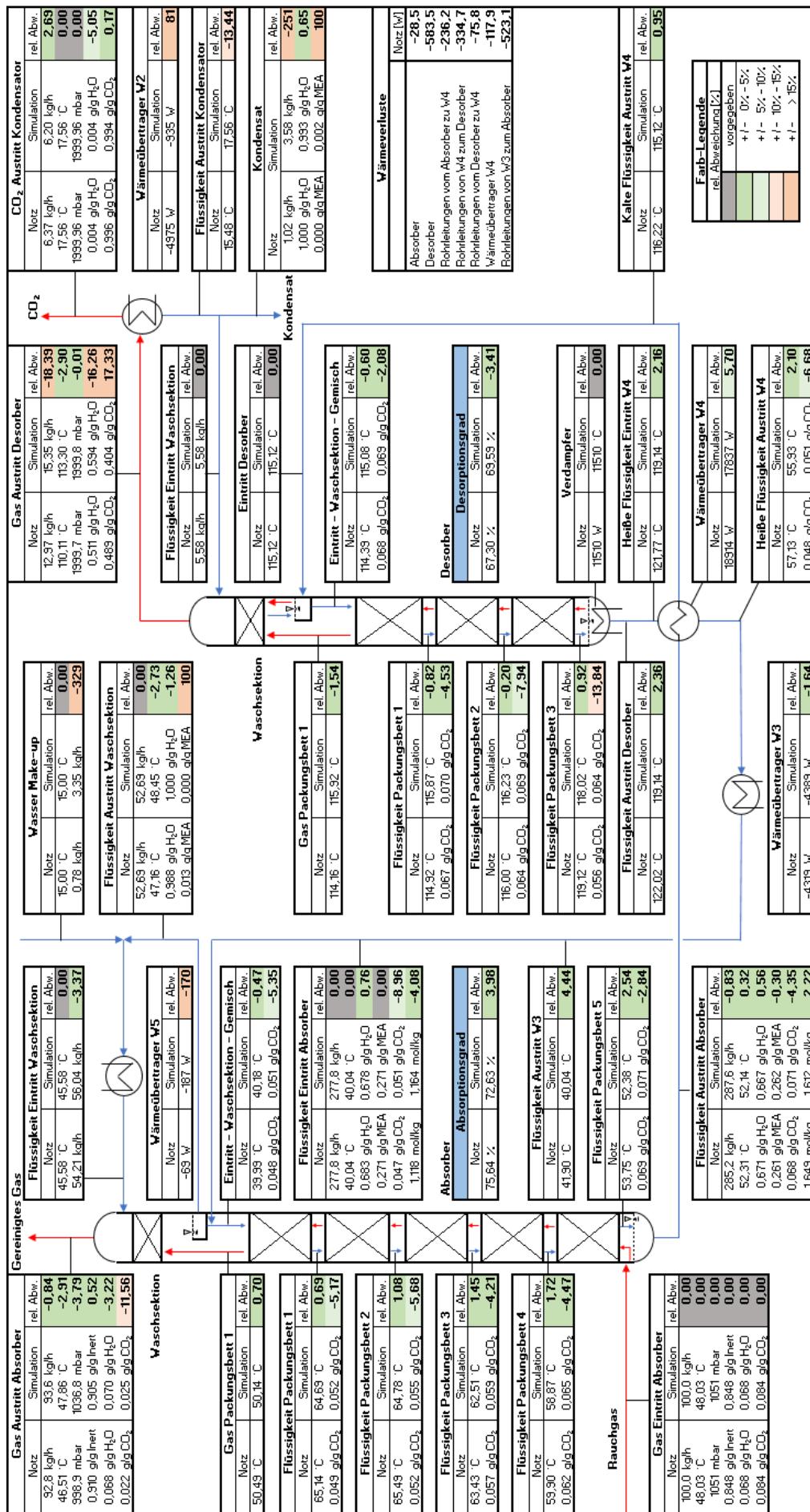


Abbildung A26: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A15.

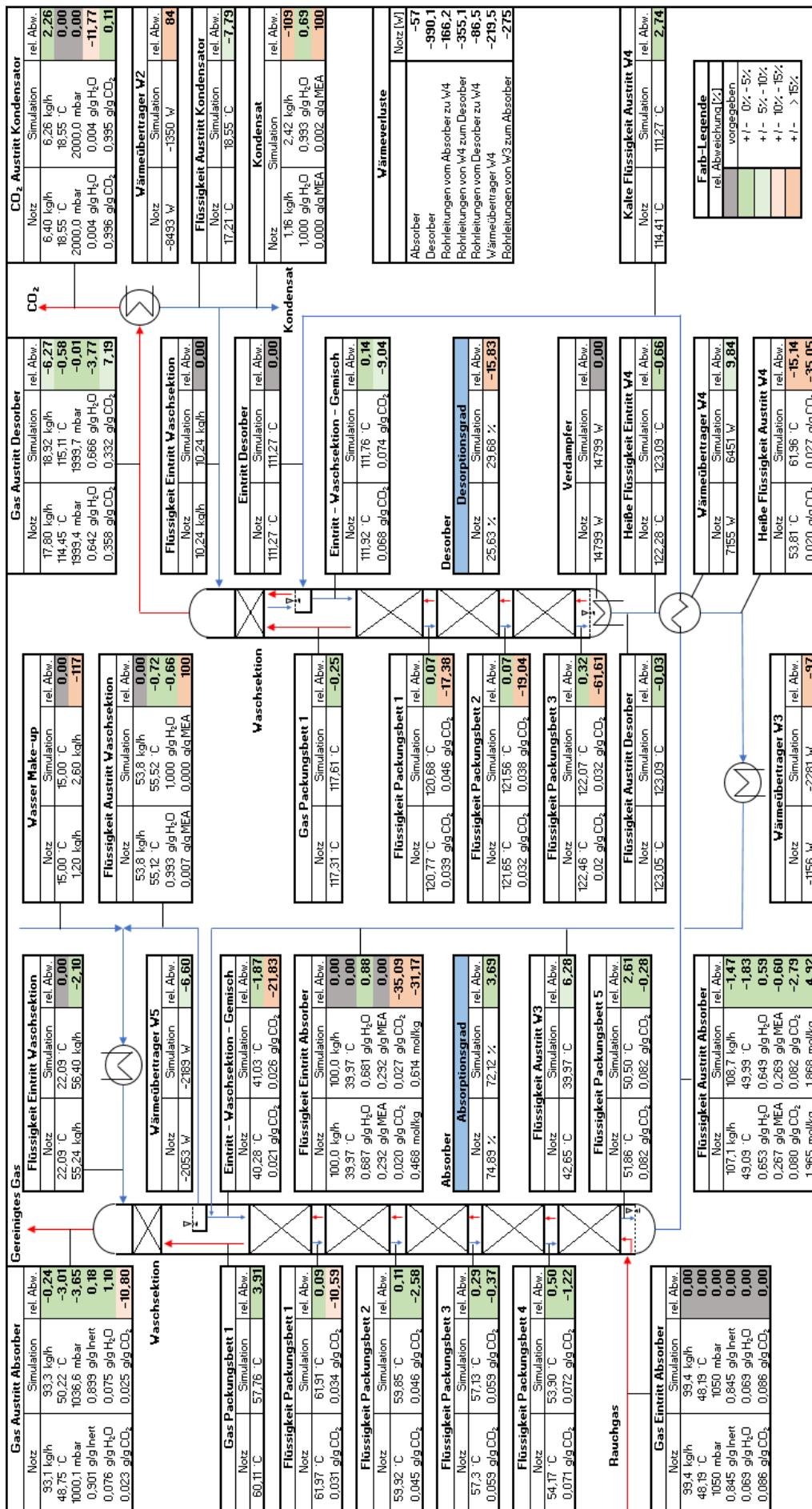


Abbildung A27: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A16.

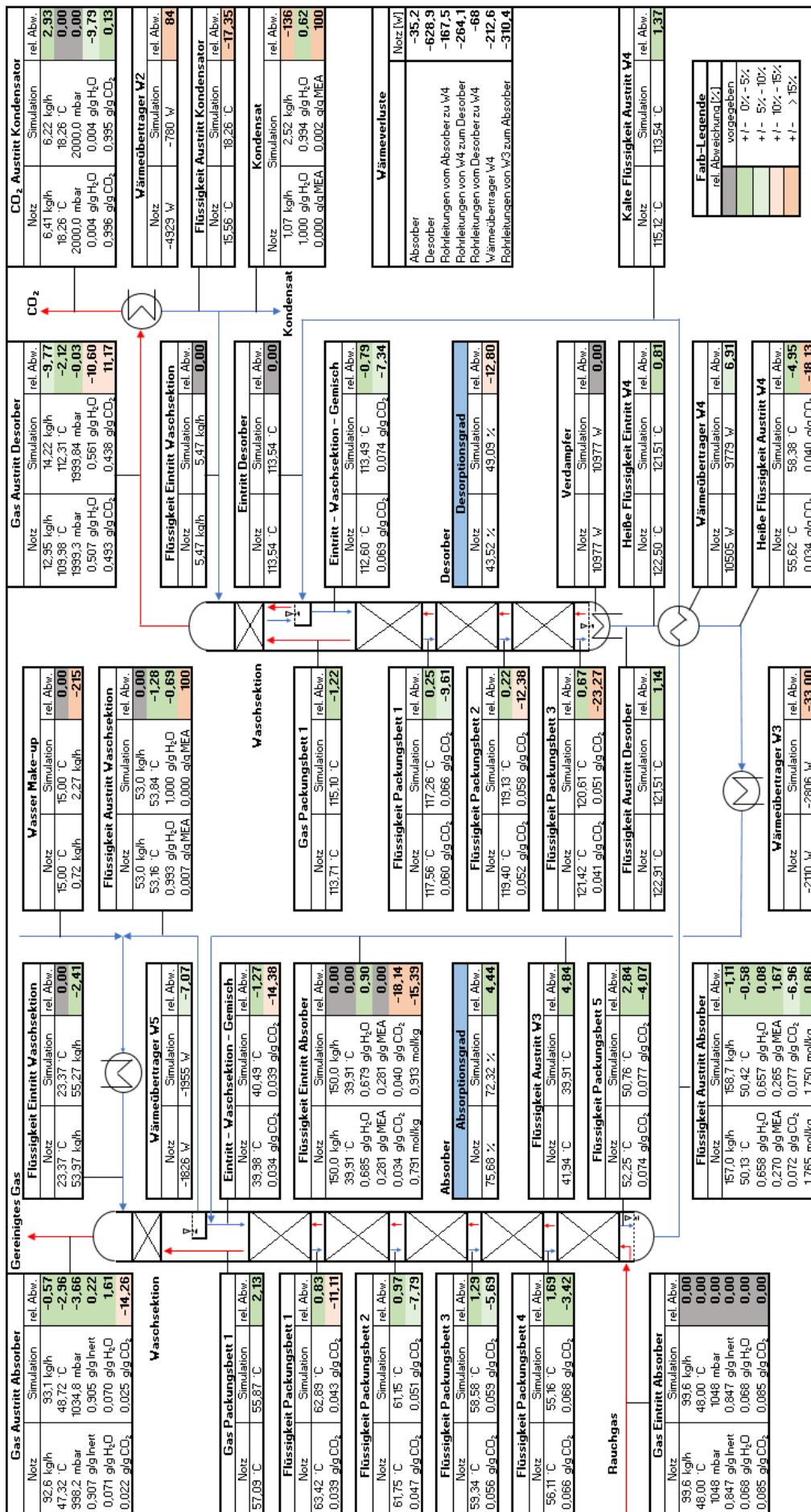


Abbildung A28: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A17.

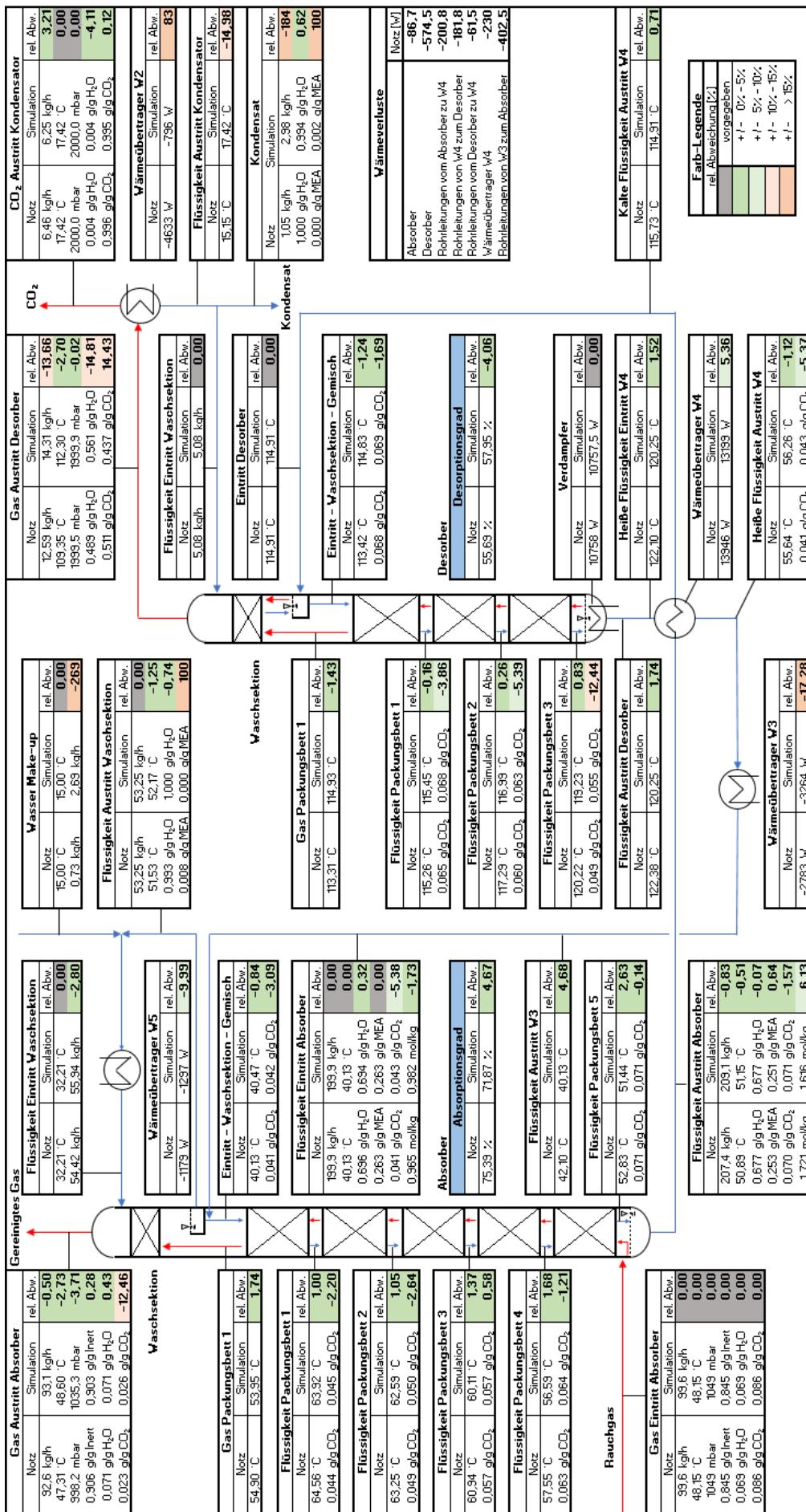


Abbildung A29: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A18.

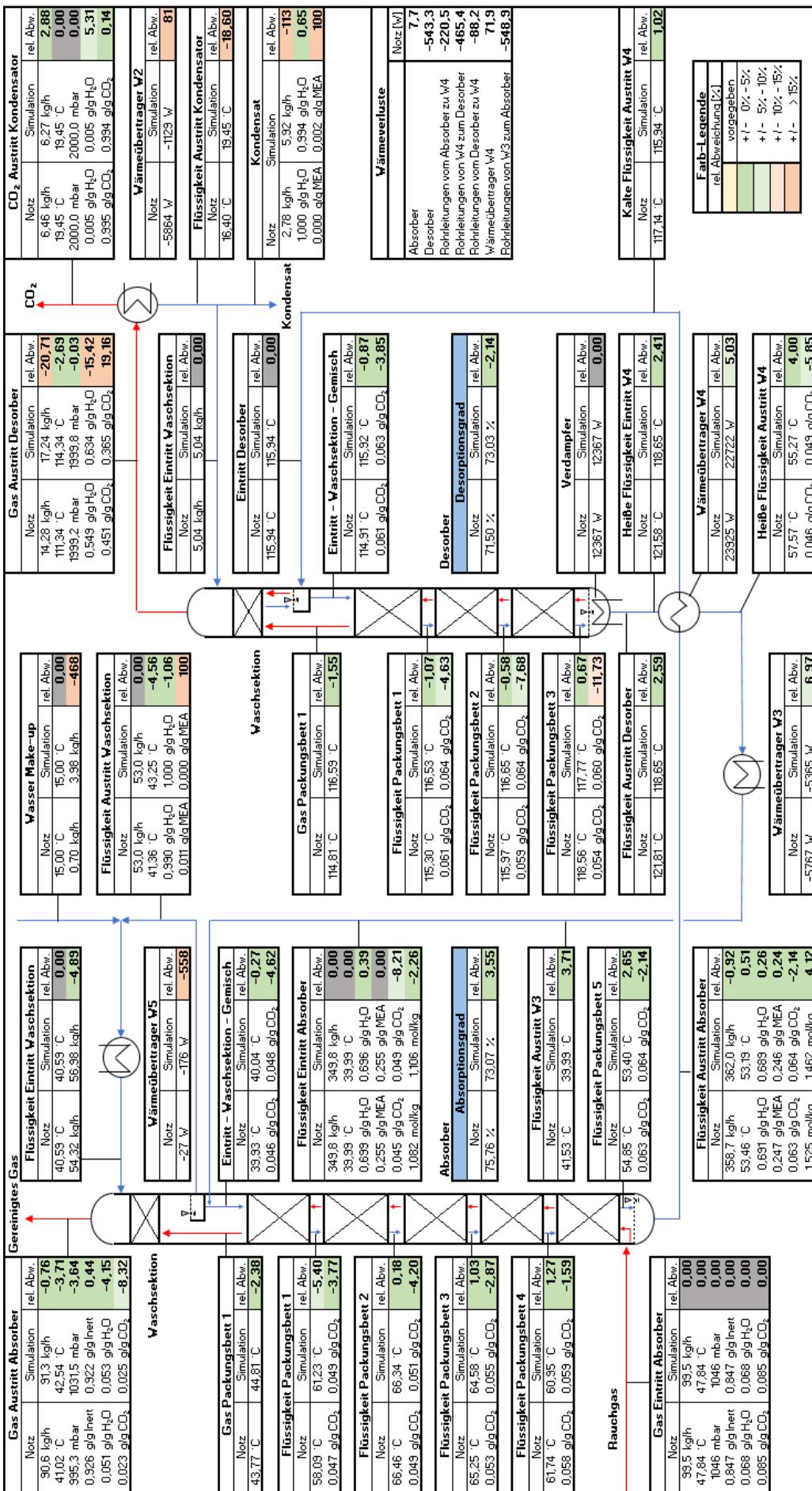
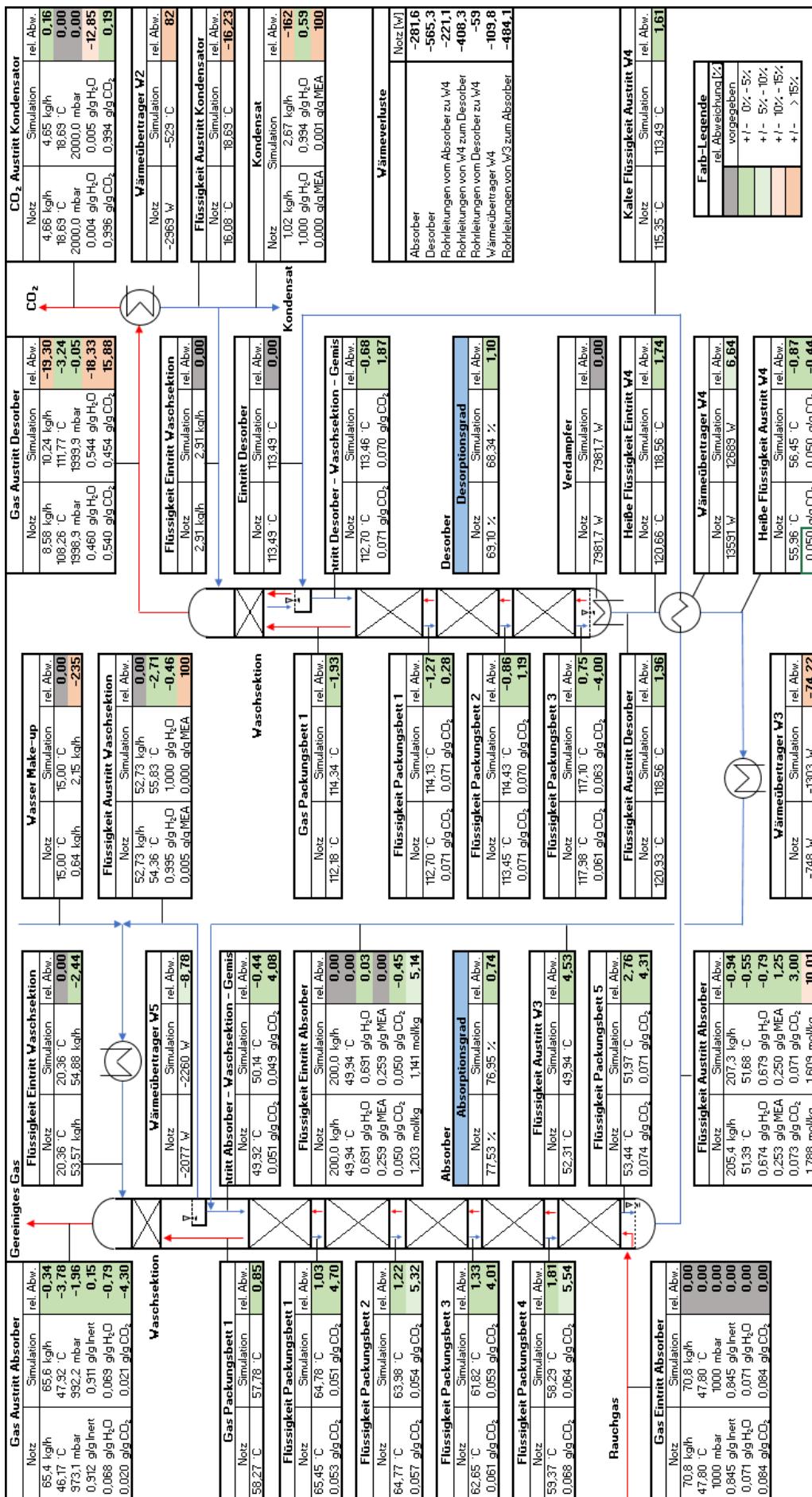


Abbildung A30: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A19.



Abbildung A31: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A20.



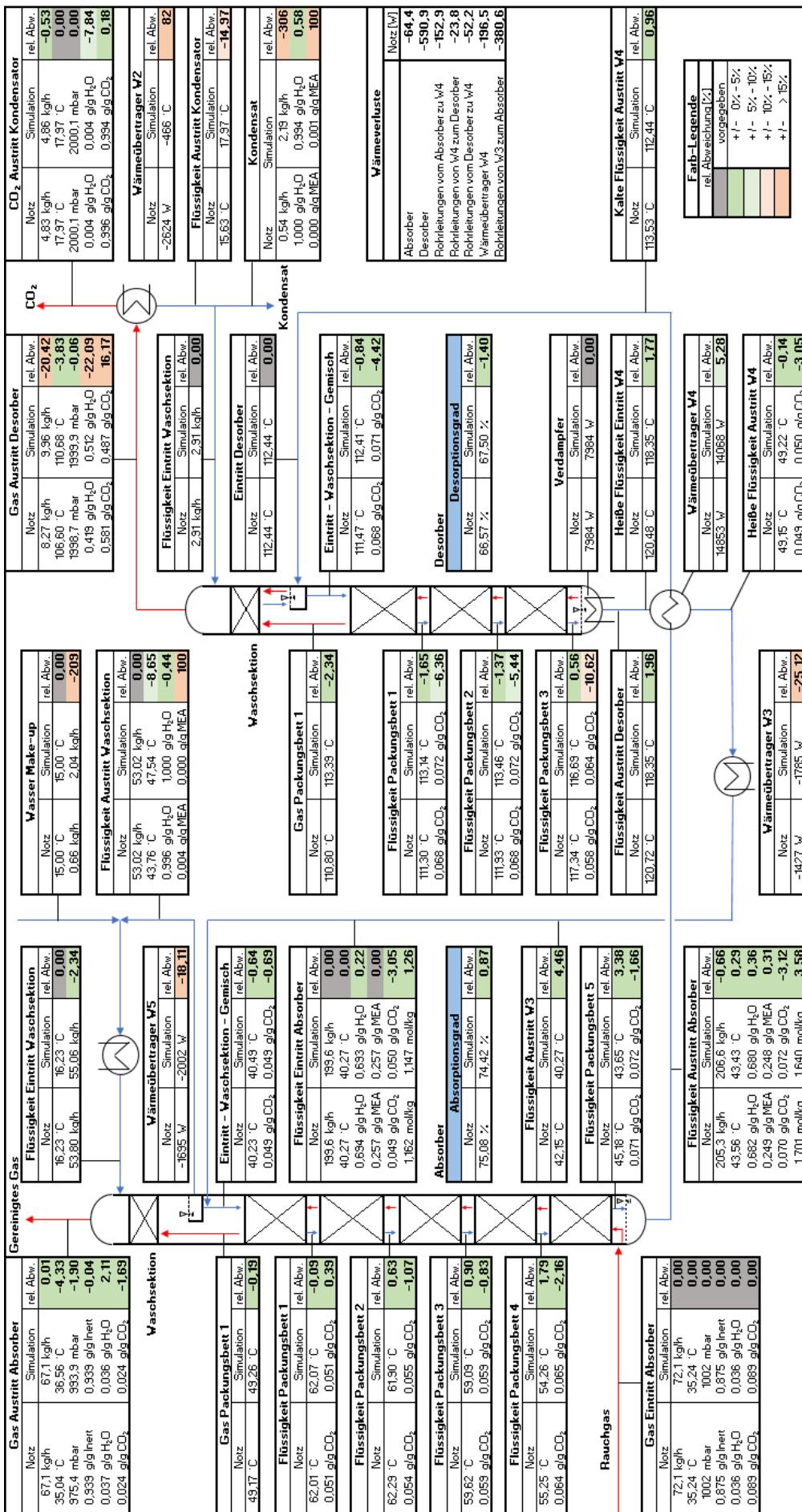


Abbildung A33: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A22.

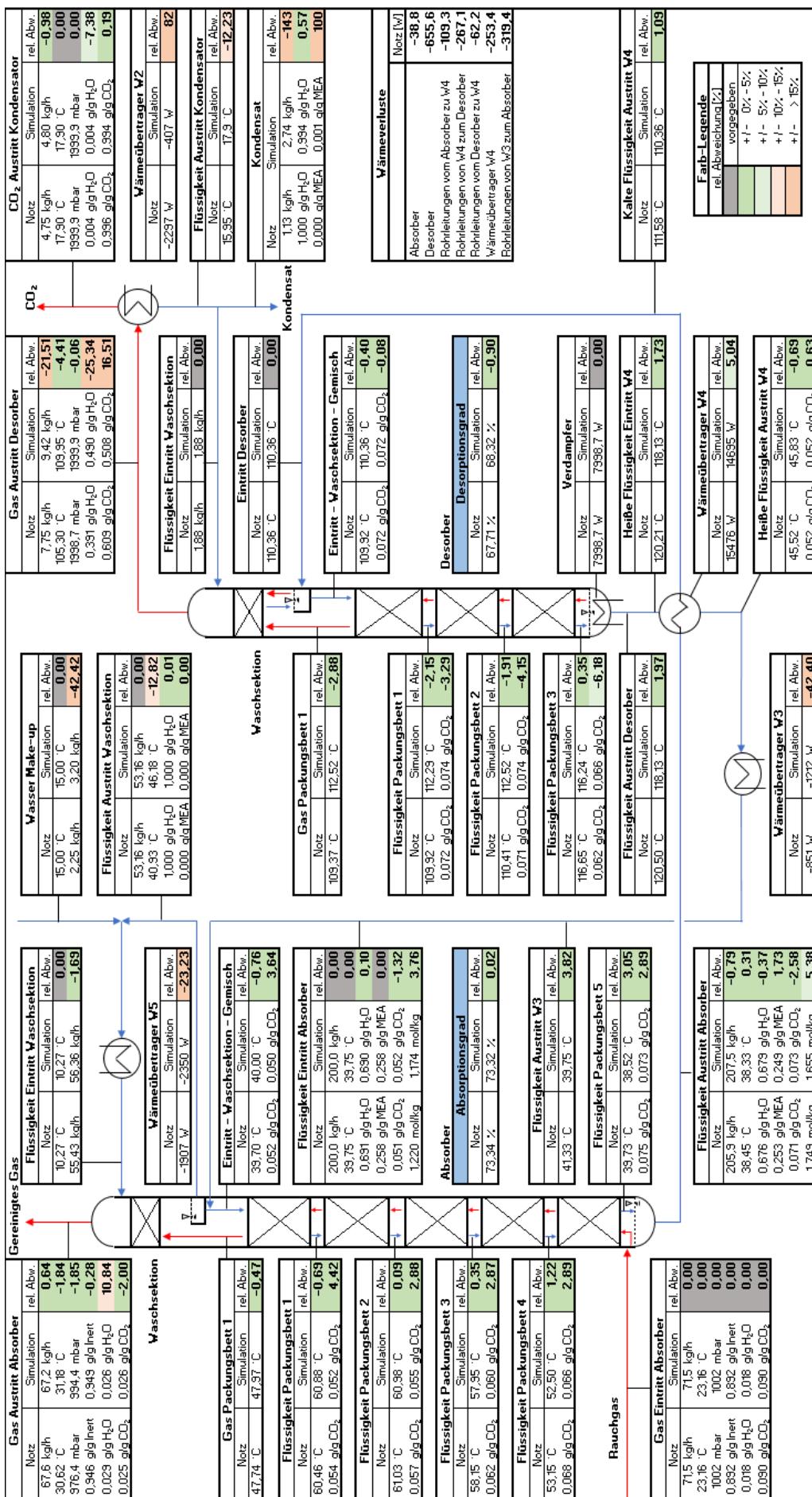


Abbildung A34: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A23.

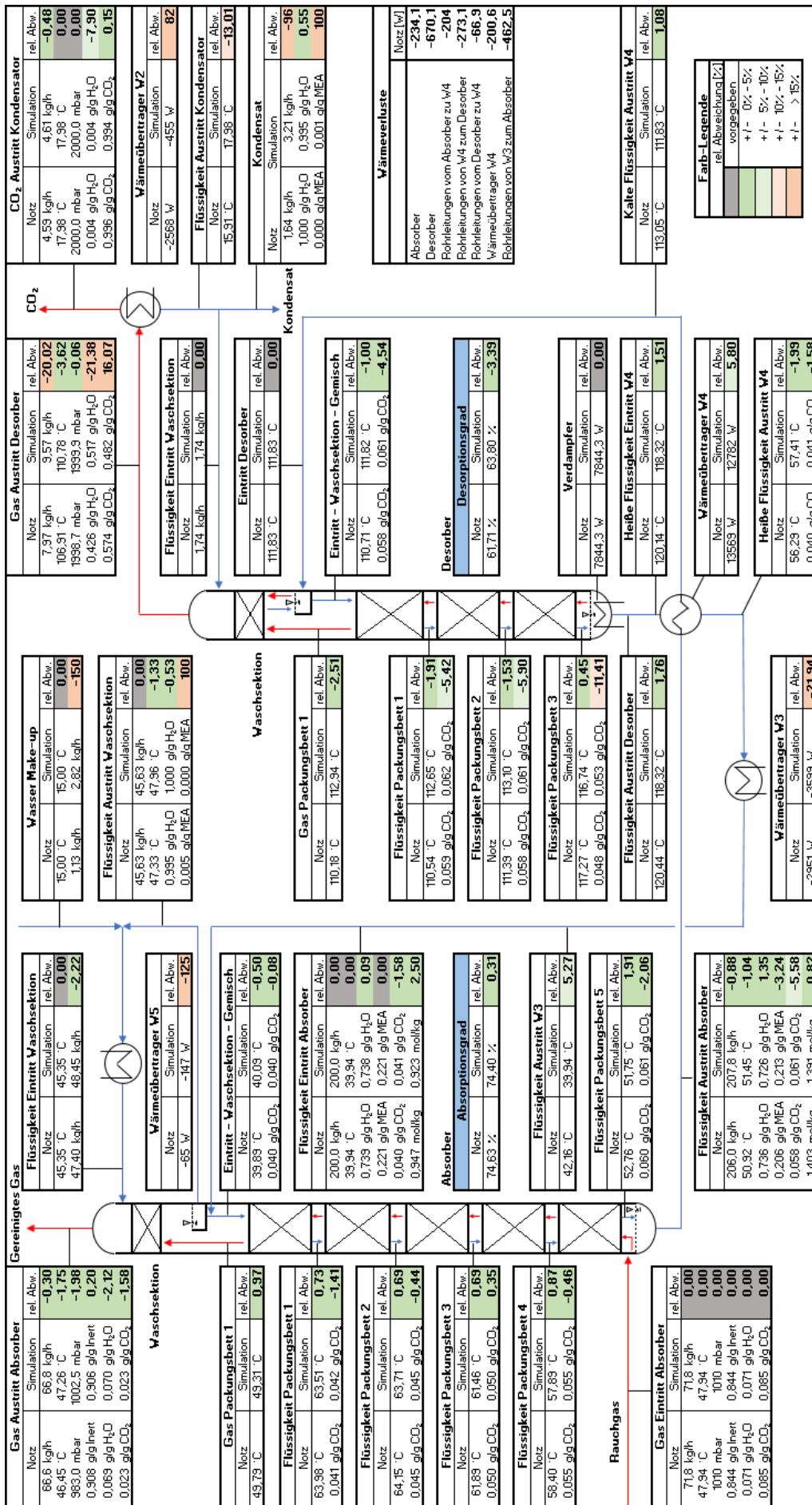


Abbildung A35: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A24.



Abbildung A36: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zughörigen Simulationsergebnisse für Experiment A25.

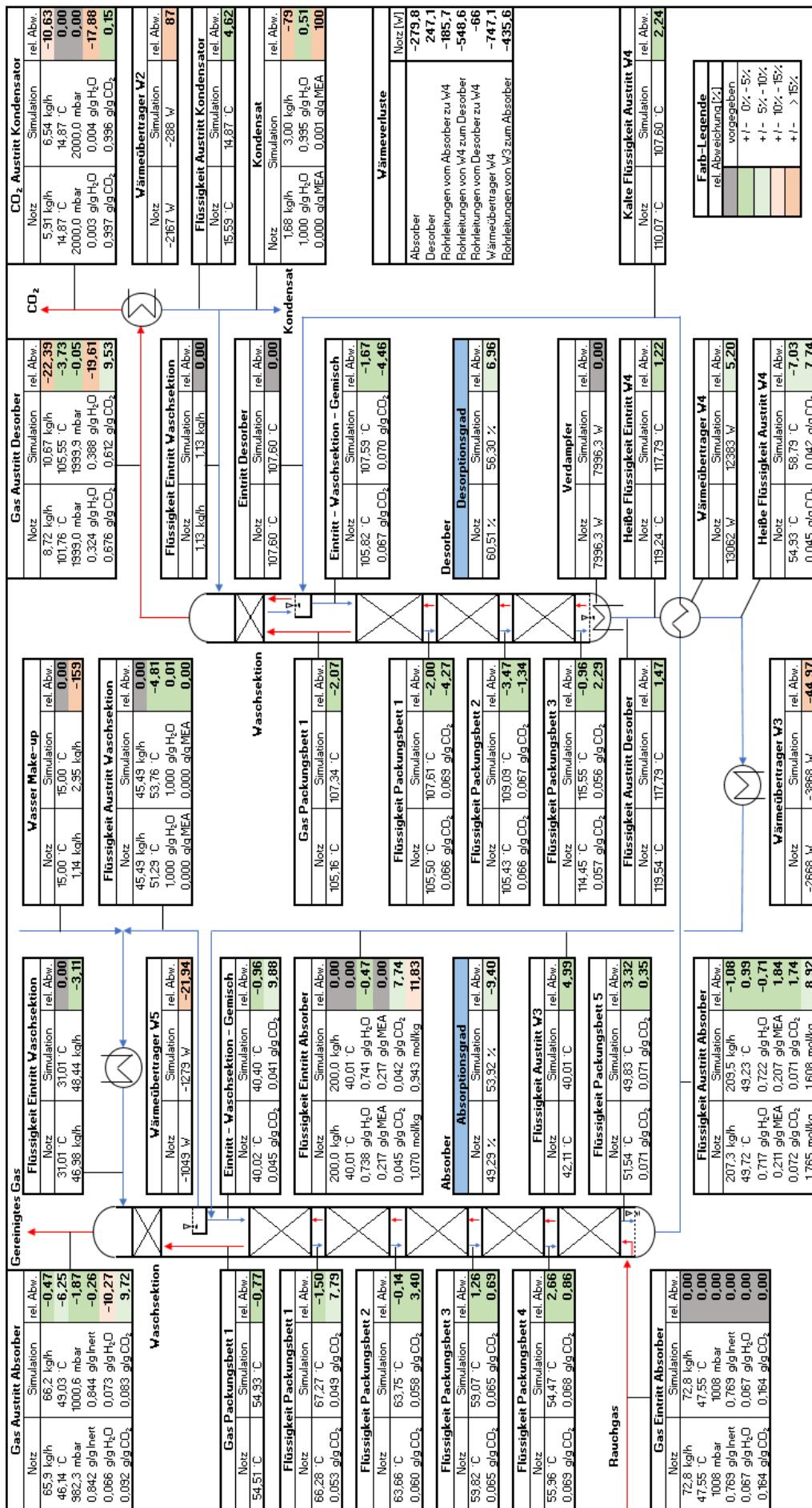


Abbildung A37: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A26.

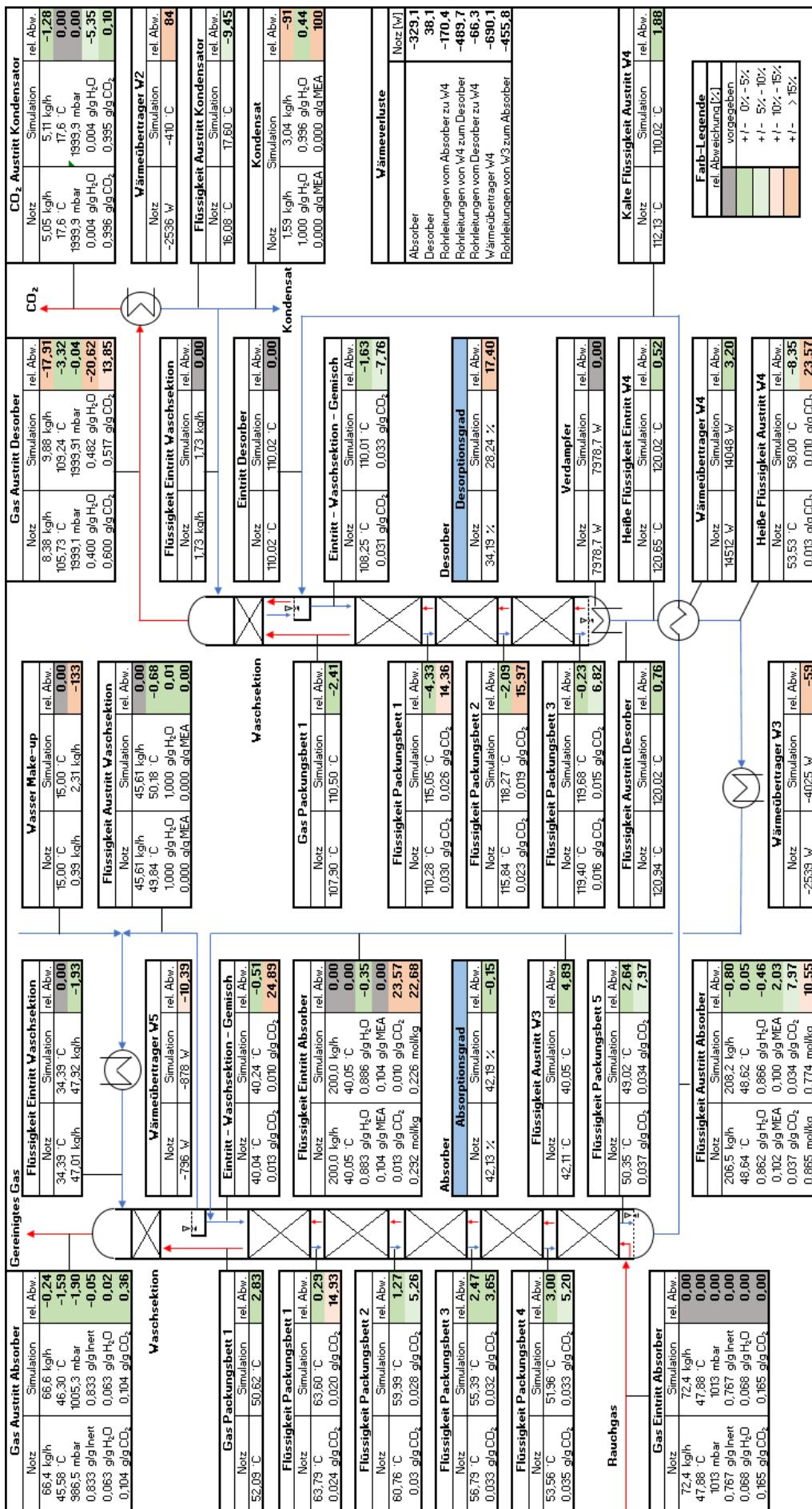


Abbildung A38: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A27.

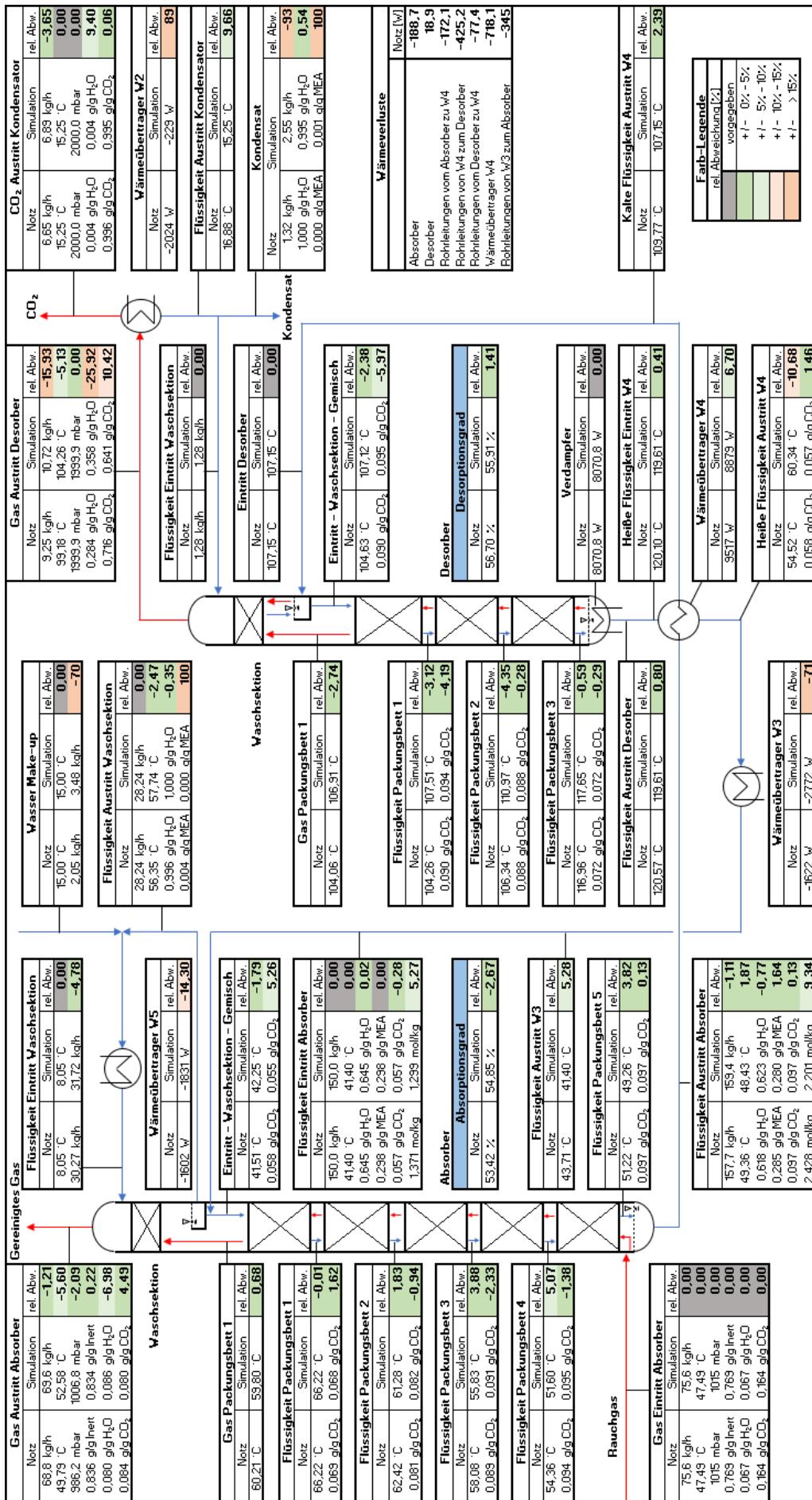


Abbildung A39: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A28.

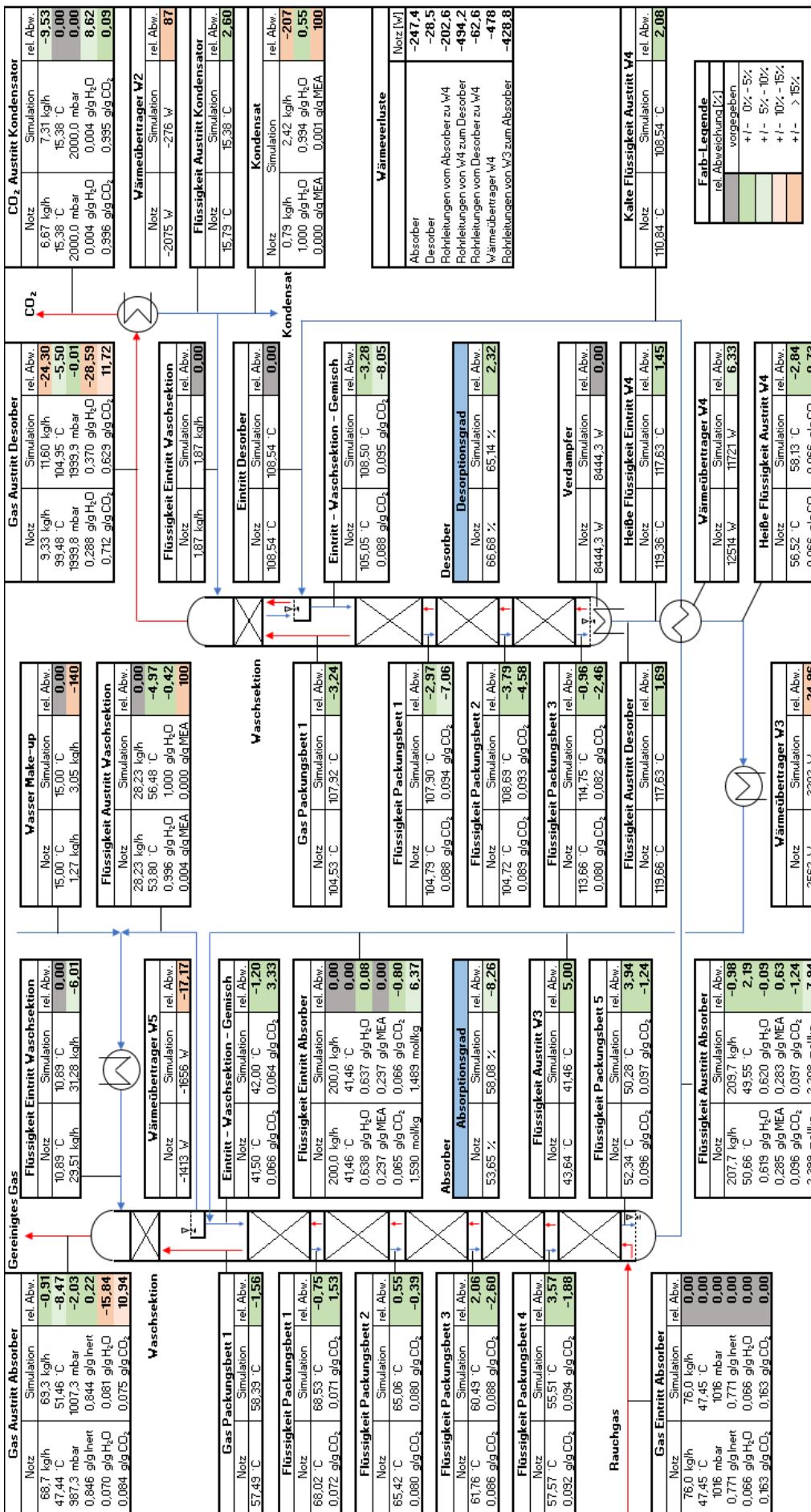


Abbildung A40: Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zughörigen Simulationsergebnisse für Experiment A29.

## E Fließbilder und technische Zeichnungen

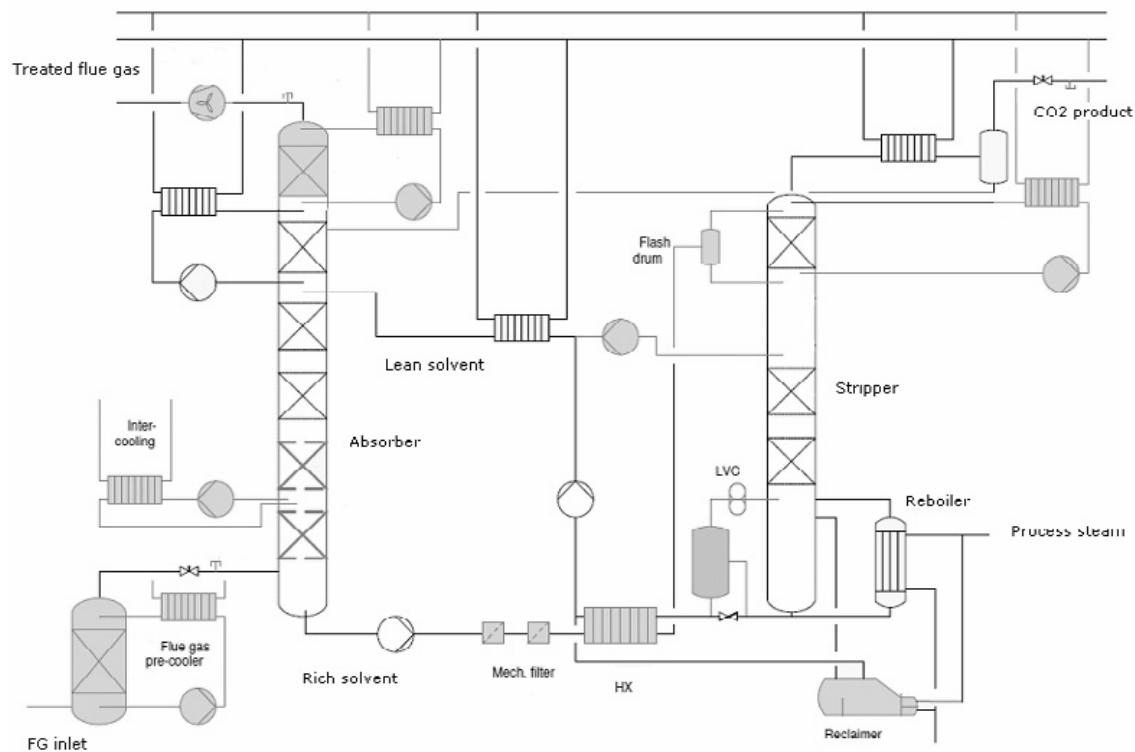


Abbildung A41: Vereinfachtes Fließbild der Pilotanlage aus der Arbeit von Faber et al. (2011); Intercooling, LVC und Reclaimer waren während Experimente außer Betrieb.

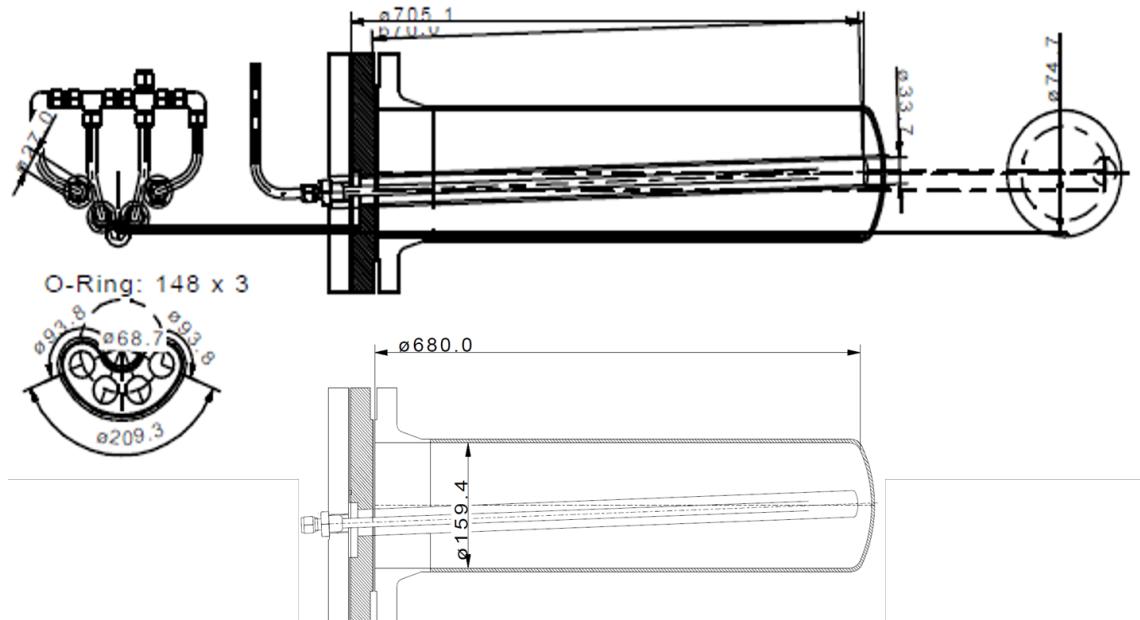


Abbildung A42: Technische Zeichnung des Verdampfers der Technikumsanlage an der Universität Paderborn.

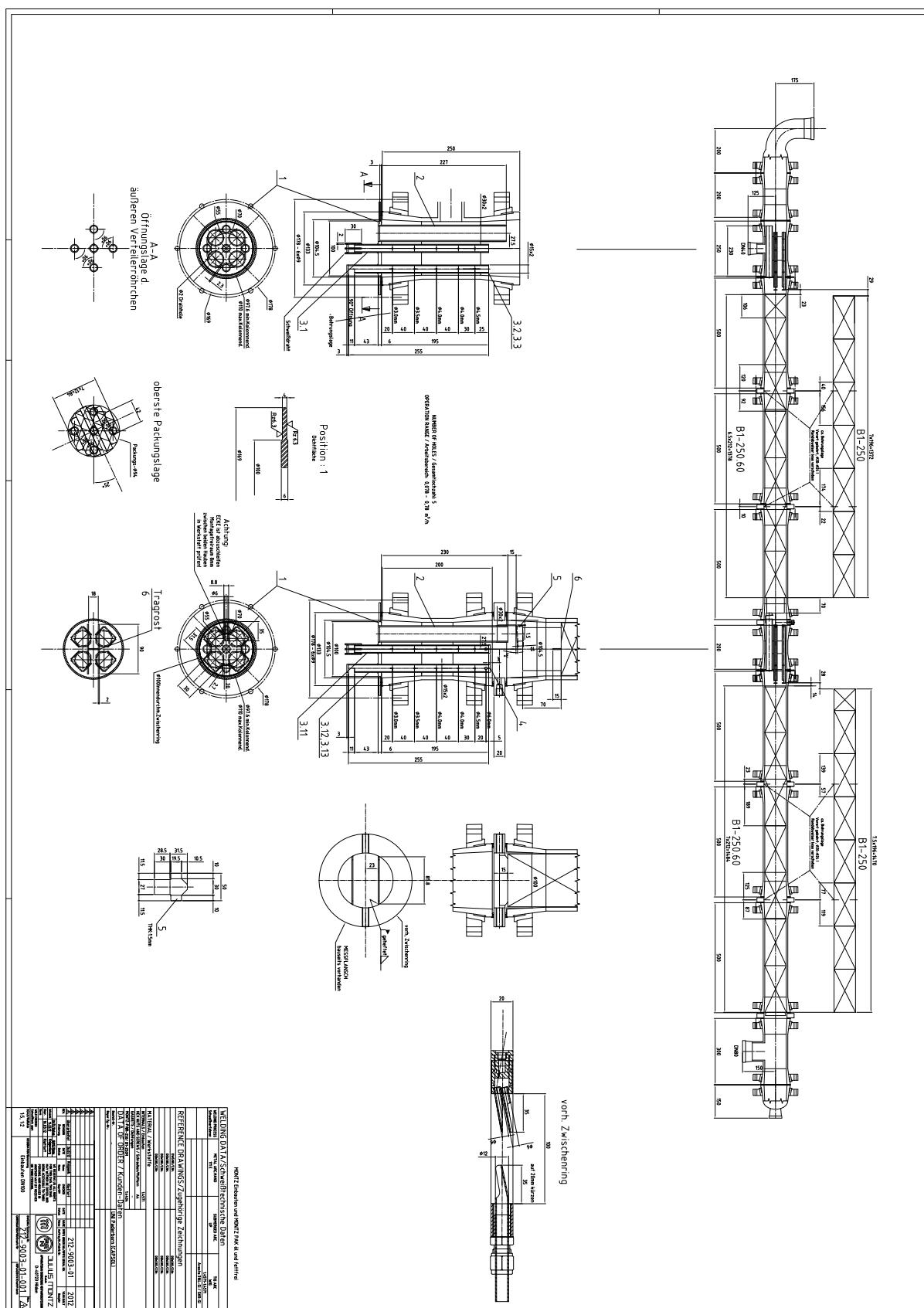


Abbildung A43: Zeichnung der kleineren Kolonne (DN100) mit zugehörigem Flüssigkeitsverteiler der Technikumsanlage an der Universität Paderborn (Hüser, 2017).

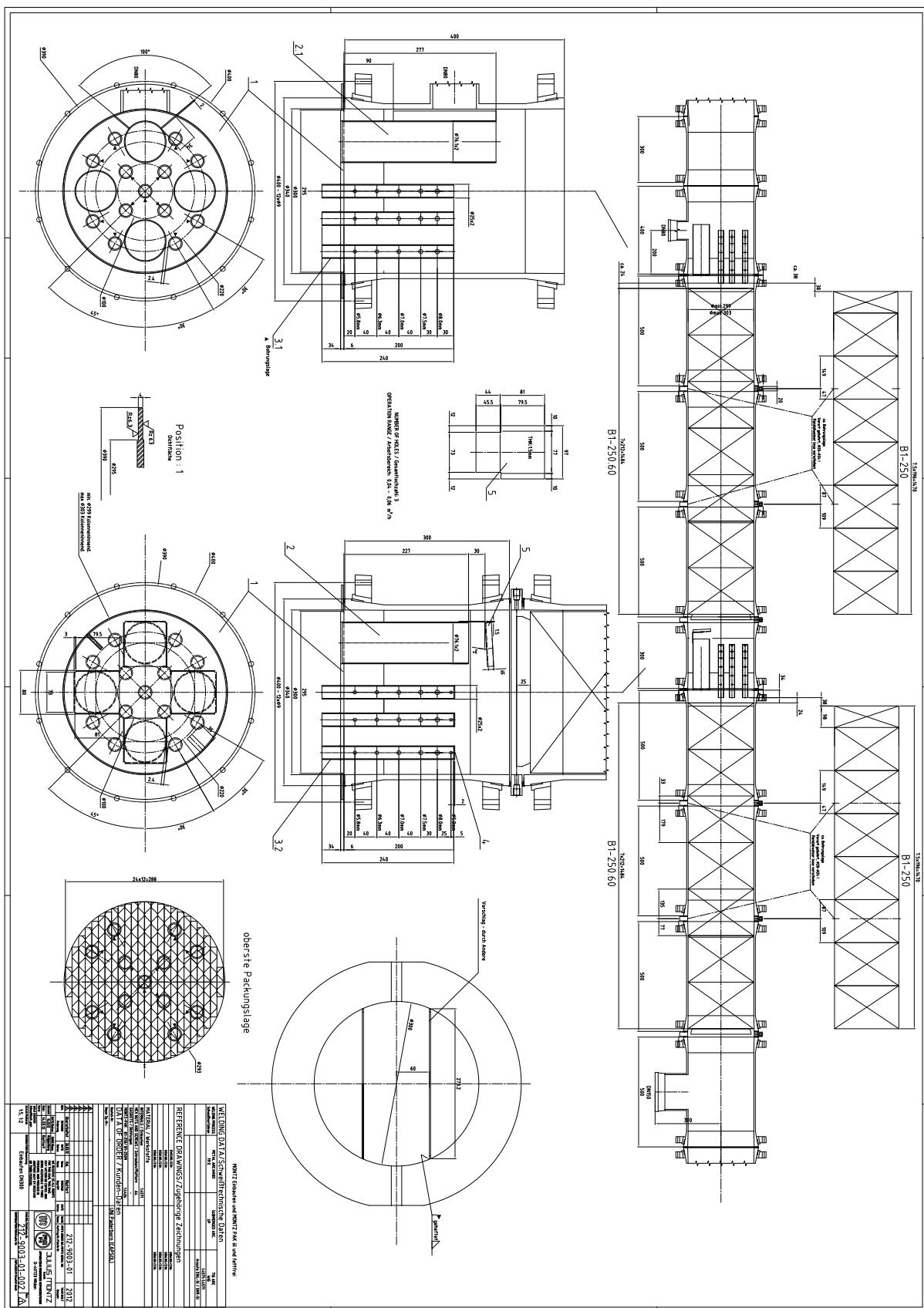


Abbildung A44: Zeichnung der größeren Kolonne (DN300) mit zugehörigem Flüssigkeitsverteiler der Technikumsanlage an der Universität Paderborn (Hüser, 2017).

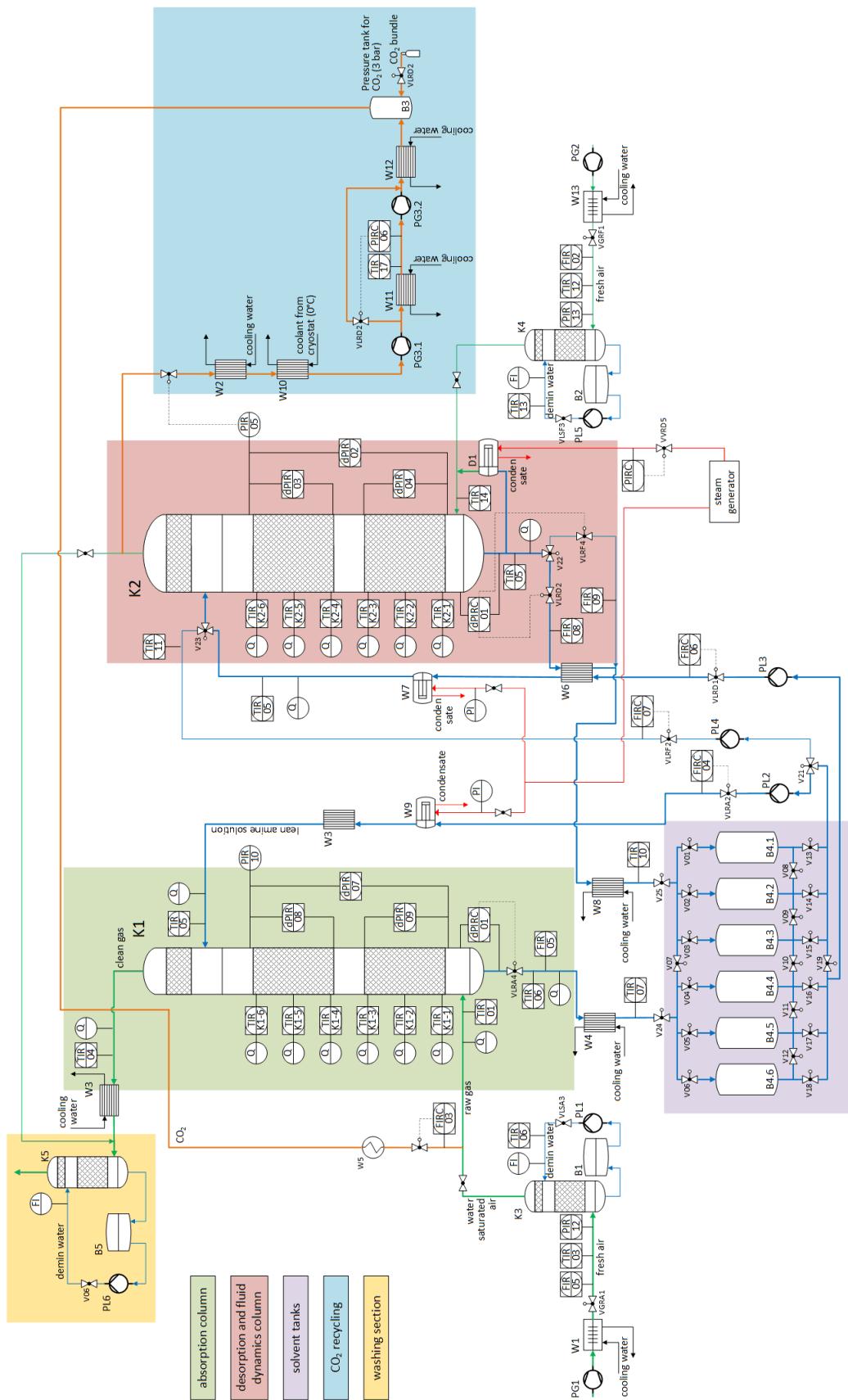


Abbildung A45: R&I-Fließbild der Technikumsanlage an der Universität Paderborn (Hüser, 2017).

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Typische Gleichgewichtslinien für die physikalische und chemische Absorption nach Hochgesand (1968). . . . .	2
1.2	Vereinfachtes Fließbild des Grundgerüsts einer typischen Anlage für Absorptionsprozesse. . . . .	3
1.3	Trennwirksame Kolonneneinbauten mit Vor- und Nachteilen. . . . .	4
1.4	FSV Systeme in Abhängigkeit des Kolonnendurchmessers und der Flüssigkeitsbelastung (a) sowie der zugehörigen, schematischen Darstellung (b), entnommen aus einem Produktkatalog der Firma Sulzer Chemtech Ltd. (2023). . . . .	5
1.5	Vereinfachte Darstellung des P-WTs, RB-WTs und DR-WTs mit einigen Vor- und Nachteilen, entnommen aus einer Produktübersicht der Firma G.U.N.T. Gerätebau GmbH (2023); rote Pfeile: heißes Fluid, blaue Pfeile: kaltes Fluid. . . . .	6
1.6	AS-Kreislaufwäsche (Still-Otto, Patent 20 58 709.1), basierend auf der Arbeit von Schneider (2001). . . . .	8
2.1	Modellansätze reaktiver Trennprozesse mit unterschiedlicher Komplexität der Beschreibung von Stoffaustausch und chemischer Reaktion (R), basierend auf der Arbeit von Schneider et al. (1999). . . . .	12
3.1	Schematische Darstellung einer strukturierten Packung (links) und einer Stufe mit Zwei-Film-Theorie (rechts), basierend auf der Arbeit von Schneider et al. (1999). . . . .	17
3.2	Geschraubter P-WT (a) mit schematischer Darstellung der Strömungswege (b) und eines einzelnen Strömungskanals (c) (G.U.N.T. Gerätebau GmbH, 2023). . . . .	21
3.3	Drei Beispiele eines P-WTs mit unterschiedlicher Strömungsführung. . . . .	23
3.4	DR-WT (a) mit schematischer Darstellung der Strömungsrichtungen (b) und der Strömungskanäle (c). . . . .	26
3.5	Beispiele für RB-WT mit unterschiedlichen Strömungsführungen des Fluids im Rohr (rote Pfeile) und im Mantel (blaue Pfeile). . . . .	28
3.6	Zellenkettenmodell für einen 1-2 Gegenstrom RB-WT mit schematischer Darstellung einer Zelle, basierend auf der Arbeit von Gaddis und Schlünder (1979). . . . .	30
3.7	Schematische Darstellung eines CSTRs (a) und einer Kaskade von drei CSTR (b) mit Ein- und Austrittsgrößen. . . . .	33

3.8 Sogenannter <i>VKR PW</i> (a), entnommen aus einem Produktkatalog der Firma Sulzer Chemtech Ltd. (2023), und Veranschaulichung der Vorgehensweise bei der Modellierung (b). . . . .	35
4.1 Einteilung von Reaktionen in Gas-Flüssig-Stoffsystmen nach ihrer Ha-Zahl und Einfluss auf das Konzentrationsprofil im Film (a) (Westerterp et al., 1984) sowie Einfluss des Verteilungskoeffizienten $m$ auf die Filmdiskretdicke $\delta_j$ (b). . . . .	39
4.2 Beispiel eines Flowsheets im Softwaretool ACM zur Simulation eines geschlossenen Absorptionsprozesses. . . . .	41
4.3 Beispiel eines Flowsheets im Softwaretool gPROMS zur Simulation eines geschlossenen Absorptionsprozesses. . . . .	42
4.4 Beispiele der Sprungfunktionen für einen Anfangswert von 2 und einer Erhöhung bzw. Verringerung des Wertes um 1 in Abhängigkeit der einstellbaren Parameter für die Exponentialfunktion (a) und für den Ansatz nach Carreau-Yasuda (b). . . . .	44
4.5 Vergleich der real benötigten Zeit zur Simulation der Prozessdynamik eines Absorptionsprozesses mit den Softwaretools ACM und gPROMS. . . . .	45
5.1 Verschiedene Beispiele (a) bis (f) zur Unterscheidung von systematischen Abweichungen und Abweichungen in der Prozessdynamik. . . . .	48
5.2 Die von Notz (2013) verwendete Absorptions- und Desorptionskolonne zur experimentellen Untersuchung des stationären Prozessverhaltens. . . . .	49
5.3 Paritätsdiagramme für den Absorptionsgrad (a) und die Absorber-Austrittstemperaturen des Gases und der Flüssigkeit (b); Experimente von Notz (2013). . . . .	50
5.4 Paritätsdiagramme für den Desorptionsgrad (a) und die Desorber-Austrittstemperaturen des Gases und der Flüssigkeit (b); Experimente von Notz (2013). . . . .	51
5.5 Die von Kvamsdal et al. (2011) verwendete Absorptionskolonne zur experimentellen Untersuchung des dynamischen Prozessverhaltens (a) sowie zugehörige Mess- und Simulationsergebnisse zur Dynamik des Prozesses (b). . . . .	52
5.6 Die von Mayer (2002) verwendete Absorptionskolonne zur experimentellen Untersuchung des stationären und dynamischen Prozessverhaltens mit technischer Zeichnung der eingebauten Kaminböden (Mayer, 2024). . . . .	54
5.7 Paritätsdiagramme für den $\text{CO}_2$ -Absorptionsgrad (a) und den $\text{H}_2\text{S}$ -Absorptionsgrad (b); Experimente von Mayer (2002). . . . .	56
5.8 Messergebnisse von Mayer (2002) und Simulationsergebnisse der Konzentrationsprofile in der flüssigen Phase für Experiment 1 (a) und Experiment 8 (b). . . . .	58

---

5.9	Messergebnisse von Mayer (2002) und Simulationsergebnisse des ersten (a) und zweiten Experiments (b) zur Prozessdynamik. . . . .	59
5.10	Messergebnisse von Mayer (2002) und Simulationsergebnisse erzielt mit dem gesamten und reduzierten Modell des ersten (a) und zweiten Experiments (b) zur Prozessdynamik. . . . .	61
5.11	Die von Michel und Kugi (2014) verwendeten P-WT zur experimentellen Untersuchung des dynamischen Prozessverhaltens. . . . .	62
5.12	Vergleich der experimentellen Ergebnisse von Michel und Kugi (2014) mit Simulationsergebnissen des 1D Wärmetransport Modells. . . . .	63
5.13	Der von Correa und Marchetti (1987) verwendeter RB-WT zur experimentellen Untersuchung des dynamischen Prozessverhaltens. . . . .	63
5.14	Vergleich der experimentellen (Correa und Marchetti, 1987) mit den simulierten Ergebnissen des in dieser Arbeit beschriebenen Zellenkettenmodells.	64
5.15	Der von Botsch (1997) verwendeter DR-WT, eingesetzt als Kondensator, zur Untersuchung des dynamischen Prozessverhaltens. . . . .	65
5.16	Vergleich der experimentellen Ergebnisse von Botsch (1997) mit Simulationsergebnissen des in dieser Arbeit beschriebenen Modells zur Filmkondensation. . . . .	66
5.17	Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und Simulationsergebnisse für das Experiment A1. . . . .	69
5.18	Paritätsdiagramme für den Absorptionsgrad (a), den Absorber-Austrittstemperaturen (b), den Desorptionsgrad (c) und den Desorber-Austrittstemperaturen (d). . . . .	70
5.19	Skizze der von Faber et al. (2011) verwendeten Pilotanlage mit Anlagenspezifikationen und Foto des FSV Systems von Knudsen et al. (2008) derselben Arbeitsgruppe. . . . .	71
5.20	Vergleich der Messergebnisse von Faber et al. (2011) mit den Simulationsergebnissen für Experiment 1 (a), Experiment 2 (b) und Experiment 3 (c).	74
5.21	Simulationsergebnisse des reduzierten Modells im Vergleich zu den Simulationsergebnissen des vollständigen dynamischen Modells und den Messergebnissen des zweiten Experiments. . . . .	77
5.22	Sensitivitätsanalyse des Einflusses der nicht-trennwirksamen Kolonneneinbauten auf die Prozessdynamik (alle Kurven liegen übereinander in der Abbildung unten links). . . . .	78
5.23	Sensitivitätsanalyse des Peripherie-Einflusses auf die Prozessdynamik. . .	79
6.1	Vereinfachte Darstellung der eigenen Technikumsanlage mit Anlagenspezifikationen, angepasst von Hüser (2017). . . . .	81

6.2	Schematische Darstellung des in der Technikumsanlage installierten FSV Systems für den Absorber (a) und den Desorber (b). . . . .	82
6.3	Momentaufnahme aus einem der aufgenommenen Videos zur Füllstandsänderung im FSV System des (hier) Absorbers. . . . .	83
6.4	Ergebnisse des Vorversuchs für den FSV des Absorbers (a) und Messwerte der stationären Zustände (b). . . . .	84
6.5	Vergleich zwischen Mess- und Simulationsergebnis mit Vorgabe des Massenstroms (a) und Ergebnisse des Füllstands mit relativen Abweichungen (b). . . . .	85
6.6	Sprungantworten der gemessenen CO <sub>2</sub> -Konzentrationen am Absorberaustritt in den fünf Wiederholungen des ersten Experiments. . . . .	87
6.7	Sprungantworten der gemessenen Flüssigphasen-Temperaturen in den fünf Wiederholungen des ersten Experiments. . . . .	88
6.8	Sprungantworten der gemessenen CO <sub>2</sub> -Konzentrationen am Absorberaustritt in den fünf Wiederholungen des zweiten Experiments. . . . .	89
6.9	Sprungantworten der gemessenen Flüssigphasen-Temperaturen in den fünf Wiederholungen des zweiten Experiments. . . . .	90
6.10	Sprungantworten der gemessenen CO <sub>2</sub> -Konzentrationen am Absorberaustritt in den drei Wiederholungen des dritten Experiments. . . . .	91
6.11	Sprungantworten der gemessenen Flüssigphasen-Temperaturen in den drei Wiederholungen des dritten Experiments. . . . .	92
6.12	Schematische Darstellung des DR-WTs: getrennte Rohre im zerlegten Zustand (a) und zusammengebautes System mit Strömungsrichtungen (b). . .	95
6.13	Dynamische Profile der Mess- und Simulationsergebnisse der CO <sub>2</sub> -Gaskonzentration am Absorberaustritt zusammen mit den entsprechenden Abweichungen für Experiment 1 (a), Experiment 2 (b) und Experiment 3 (c). . . . .	96
6.14	Gemittelte Mess- und simulierte dynamische Profile der Flüssigphasen-Temperaturen am Ein- und Ausgang beider Kolonnen zusammen mit den entsprechenden Abweichungen für Experiment 1. . . . .	100
6.15	Gemittelte Mess- und simulierte dynamische Profile der Flüssigphasen-Temperaturen am Ein- und Ausgang beider Kolonnen zusammen mit den entsprechenden Abweichungen für Experiment 2. . . . .	101
6.16	Gemittelte Mess- und simulierte dynamische Profile der Flüssigphasen-Temperaturen am Ein- und Ausgang beider Kolonnen zusammen mit den entsprechenden Abweichungen für Experiment 3. . . . .	102
6.17	Die Simulationsergebnisse des vollständigen dynamischen Modells und der reduzierten Modellen unter Verwendung des ersten Experiments. . . . .	103

---

7.1	Simulationsbeispiel für eine unzureichende Absorption infolge einer Verringerung der Verdampferleistung. . . . .	106
A1	Maße eines Packungselements nach Tsai et al. (2011). . . . .	113
A2	Strömungsformen des mantelseitigen Fluids (a) und Definition der Rohranordnungs-Möglichkeiten des RBs (b) nach Gaddis und Gnielinski (2019). . . . .	115
A3	Platte mit Winkel-WellenPrägung nach Martin (2013). . . . .	116
A4	Ermittlung der Stufenanzahl, Anzahl an Filmsegmenten und Verteilungskoeffizient für die Anwendung des rate-based Modells bei Betrachtung der verwendeten Absorptions- und Desorptionskolonne in der Arbeit von Notz (2013). . . . .	120
A5	Ermittlung der Stufenanzahl, Anzahl an Filmsegmenten und Verteilungskoeffizient für die Anwendung des rate-based Modells bei Betrachtung der verwendeten Absorptionskolonne in der Arbeit von Kvamsdal et al. (2009). . . . .	121
A6	Ermittlung der Stufenanzahl, Anzahl an Filmsegmenten und Verteilungskoeffizient für die Anwendung des rate-based Modells bei Betrachtung der verwendeten Absorptions- und Desorptionskolonne in der Arbeit von Faber et al. (2011). . . . .	121
A7	Ermittlung der Stufenanzahl, Anzahl an Filmsegmenten und Verteilungskoeffizient für die Anwendung des rate-based Modells bei Betrachtung der verwendeten Absorptionskolonne in der Arbeit von Mayer (2002). . . . .	122
A8	Ermittlung der Stufenanzahl, Anzahl an Filmsegmenten und Verteilungskoeffizient für die Anwendung des rate-based Modells bei Betrachtung der verwendeten Absorptions- und Desorptionskolonne der eigenen Technikumsanlage. . . . .	122
A9	Ermittlung der Stufenanzahl für die Anwendung des 1D-Wärmetransport Modells bei Betrachtung der verwendeten Wärmeübertrager der eigenen Technikumsanlage. . . . .	123
A10	Vergleich der Messergebnisse von Mayer (2002) und Simulationsergebnisse der Konzentrationsprofile der Flüssigkeitskomponenten für die Experimente 1-8. . . . .	124
A11	Vergleich der Messergebnisse von Mayer (2002) und Simulationsergebnisse der Konzentrationsprofile der Flüssigkeitskomponenten für die Experimente 9-16. . . . .	125
A12	Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A1. . . . .	126
A13	Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A2. . . . .	127

A14 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A3. . . . .	128
A15 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A4. . . . .	129
A16 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A5. . . . .	130
A17 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A6. . . . .	131
A18 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A7. . . . .	132
A19 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A8. . . . .	133
A20 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A9. . . . .	134
A21 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A10. . . . .	135
A22 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A11. . . . .	136
A23 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A12. . . . .	137
A24 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A13. . . . .	138
A25 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A14. . . . .	139
A26 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A15. . . . .	140
A27 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A16. . . . .	141
A28 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A17. . . . .	142
A29 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A18. . . . .	143
A30 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A19. . . . .	144
A31 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A20. . . . .	145
A32 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A21. . . . .	146

A33 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A22. . . . .	147
A34 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A23. . . . .	148
A35 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A24. . . . .	149
A36 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A25. . . . .	150
A37 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A26. . . . .	151
A38 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A27. . . . .	152
A39 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A28. . . . .	153
A40 Vergleich der Messergebnisse von Notz (2013) und der zugehörigen Simulationsergebnisse für Experiment A29. . . . .	154
A41 Vereinfachtes Fließbild der Pilotanlage aus der Arbeit von Faber et al. (2011); Intercooling, LVC und Reclaimer waren während Experimente außer Betrieb. . . . .	155
A42 Technische Zeichnung des Verdampfers der Technikumsanlage an der Universität Paderborn. . . . .	155
A43 Zeichnung der kleineren Kolonne (DN100) mit zugehörigem Flüssigkeitsverteiler der Technikumsanlage an der Universität Paderborn (Hüser, 2017). . . . .	156
A44 Zeichnung der größeren Kolonne (DN300) mit zugehörigem Flüssigkeitsverteiler der Technikumsanlage an der Universität Paderborn (Hüser, 2017). . . . .	157
A45 R&I-Fließbild der Technikumsanlage an der Universität Paderborn (Hüser, 2017). . . . .	158

# Tabellenverzeichnis

1.1	Zusammensetzung des Rauchgases für ein Kohle- und Gaskraftwerk (Rolker und Arlt, 2006). . . . .	7
1.2	Zusammensetzung des Koksofengases (Mayer, 2002). . . . .	7
2.1	Übersicht der numerischen Studien zur Dynamik von Absorptionsprozessen.	15
3.1	Modellansätze für die Anlagenkomponenten mit zugehöriger Referenz. . . . .	16
4.1	Rechenleistung der für die Simulationen verwendeten Computer. . . . .	45
5.1	Übersicht der wichtigsten Prozessparameter während der Experimente an der TU-Berlin Pilotanlage (Mayer, 2002). . . . .	55
5.2	Die von Notz (2013) durchgeführte Variationsstudien. . . . .	68
5.3	Angenommene Werte für die fehlenden Daten der Anlage aus der Arbeit von Faber et al. (2011). . . . .	73
6.1	Stationäre Ausgangszustände für jedes Experiment. . . . .	86
6.2	Messergebnisse der stationären Ausgangszustände (die zur Mittelung verwendeten, wiederholten Experimente sind fett gedruckt). . . . .	94

# 9 Literaturverzeichnis

Åkesson, J., Laird, C. D., Lavedan, G., Prölß, K., Tummescheit, H., Velut, S., Zhu, Y., **2012**: Nonlinear Model Predictive Control of a CO<sub>2</sub> Post-Combustion Absorption Unit, *Chemical Engineering & Technology*, 35(3), 445–454.

Aspen Technology, **2001**: Aspen Physical Property System: Physical Property Methods and Models 11.1.

Biliyok, C., Lawal, A., Wang, M., Seibert, F., **2012**: Dynamic modelling, validation and analysis of post-combustion chemical absorption CO<sub>2</sub> capture plant, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 9, 428–445.

Billet, R., Schultes, M., **1999**: Prediction of Mass Transfer Columns with Dumped and Arranged Packings, *Chemical Engineering Research and Design*, 77(6), 498–504.

Bohnet, M. (Editor), **2004**: *Mechanische Verfahrenstechnik*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1st edition, ISBN 3-527-31099-1.

Botsch, T. W., **1997**: *Modelle zur Beschreibung des stationären und des dynamischen Verhaltens von Rohrbündelkondensatoren*: Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 1997 (Nicht für den Austausch), volume 101 of *Fortschritt-Berichte VDI Reihe 19, Wärmetechnik, Kältetechnik*, VDI-Verl., Düsseldorf, als ms. gedr edition, ISBN 318310119X.

Bui, M., Gunawan, I., Verheyen, V., Feron, P., Meuleman, E., **2016**: Flexible operation of CSIRO's post-combustion CO<sub>2</sub> capture pilot plant at the AGL Loy Yang power station, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 48, 188–203.

Correa, D. J., Marchetti, J. L., **1987**: Dynamic Simulation of Shell-and-Tube Heat Exchangers, *Heat Transfer Engineering*, 8(1), 50–59.

Danckwerts, P. V., Sharma, M. M., **1966**: The absorption of carbon dioxide into solutions of alkalis and amines (with some notes on hydrogen sulphide and carbonyl sulfide), *Chemical Engineering*, CE244–CE280.

Enaasen Flø, N., Knuutila, H., Kvamsdal, H. M., Hillestad, M., **2015**: Dynamic model validation of the post-combustion CO<sub>2</sub> absorption process, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 41, 127–141.

Faber, R., Köpcke, M., Biede, O., Knudsen, J. N., Andersen, J., **2011**: Open-loop step responses for the MEA post-combustion capture process: Experimental results from the Esbjerg pilot plant, *Energy Procedia*, 4, 1427–1434.

Fedorov, A., Frei, H., Bothe, M., Lutters, N., Kenig, E. Y., **2020**: Development of Real-Time Models for Chemical Absorption/Desorption Loops, *Chemie Ingenieur Technik*, 92(12), 1962–1967.

Frankfurter Allgemeine Zeitung, **2017**: Weiterer Toter nach BASF-Explosionsunglück (<https://www.faz.net/aktuell/gesellschaft/unglecke/bASF-explosionsunglueck-weiterer-toter-15184563.html>, zuletzt abgerufen am 25.10.2023).

Gaddis, E. S., Gnielinski, V., **2019**: G8 Wärmeübertragung bei erzwungener Konvektion: Außenraum von Rohrbündel-Wärmeübertragern mit Umlenkblechen, in: Stephan, P., Kabelac, S., Kind, M., Mewes, D., Schaber, K., Wetzel, T. (Editors), *VDI-Wärmeatlas*, Springer Reference Technik, Springer, Berlin, Heidelberg, ISBN 978-3-662-52988-1, pp. 849–888.

Gaddis, E. S., Schlünder, E. U., **1979**: Temperature Distribution and Heat Exchange in Multipass Shell-and-Tube Exchangers with Baffles, *Heat Transfer Engineering*, 1(1), 43–52.

Gáspár, J., Cormos, A.-M., **2011**: Dynamic modeling and validation of absorber and desorber columns for post-combustion CO<sub>2</sub> capture, *Computers & Chemical Engineering*, 35(10), 2044–2052.

Gnielinski, V., **2019a**: G1 Wärmeübertragung bei erzwungener Konvektion: Durchströmte Rohre, in: Stephan, P., Kabelac, S., Kind, M., Mewes, D., Schaber, K., Wetzel, T. (Editors), *VDI-Wärmeatlas*, Springer Reference Technik, Springer, Berlin, Heidelberg, ISBN 978-3-662-52988-1, pp. 803–811.

Gnielinski, V., **2019b**: G2 Wärmeübertragung bei erzwungener Konvektion: Konzentrischer Ringspalt und ebener Spalt, in: Stephan, P., Kabelac, S., Kind, M., Mewes, D., Schaber, K., Wetzel, T. (Editors), *VDI-Wärmeatlas*, Springer Reference Technik, Springer, Berlin, Heidelberg, ISBN 978-3-662-52988-1, pp. 813–822.

Gnielinski, V., **2019c**: G7 Wärmeübertragung bei erzwungener Konvektion: Querdurchströmte Rohrreihen und Rohrbündel, in: Stephan, P., Kabelac, S., Kind, M., Mewes, D., Schaber, K., Wetzel, T. (Editors), *VDI-Wärmeatlas*, Springer Reference Technik, Springer, Berlin, Heidelberg, ISBN 978-3-662-52988-1, pp. 843–848.

Goedecke, R. (Editor), **2011**: *Fluidverfahrenstechnik: Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1st edition, ISBN 978-3-527-33270-0.

G.U.N.T. Gerätebau GmbH, **2023**: Basiswissen Wärmeübertrager.

Haar, A. v. d., Trapp, C., Wellner, K., Kler, R. d., Schmitz, G., Colonna, P., **2017**: Dynamics of Postcombustion CO<sub>2</sub> Capture Plants: Modeling, Validation, and Case Study, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(7), 1810–1822.

- Harun, N., Nittaya, T., Douglas, P. L., Croiset, E., Ricardez-Sandoval, L. A., **2012**: Dynamic simulation of MEA absorption process for CO<sub>2</sub> capture from power plants, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 10, 295–309.
- Hochgesand, G., **1968**: Anwendung von Absorptionsverfahren für die CO<sub>2</sub>-Entfernung aus Natur- und Synthesegasen, *Chemie Ingenieur Technik*, 40(9-10), 432–440.
- Huepen, B., Kenig, E. Y., **2010**: Rigorous Modeling and Simulation of an Absorption–Stripping Loop for the Removal of Acid Gases, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(2), 772–779.
- Hüser, N., **2017**: *Untersuchung der Abscheidung von Kohlenstoffdioxid mit Alkanolaminen*, Verfahrenstechnik, Verlag Dr. Hut, München, ISBN 9783843932509.
- Hüser, N., Kenig, E. Y., **2014**: A New Absorption-Desorption Pilot Plant for CO<sub>2</sub> Capture, *Chemical Engineering Transactions*, 39, 1417–1422.
- Ji, L., Miksche S. J., Rimpf L. M., Farthing G. A., **2009**: CO<sub>2</sub> Chemical Solvent Screening.
- Kenig, E. Y., Kucka, L., Górkak, A., **2003**: Rigorous Modeling of Reactive Absorption Processes, *Chemical Engineering & Technology*, 26(6), 631–646.
- Knudsen, J. N., Vilhelmsen, P.-J., Jensen, J. N., Biede, O., **2008**: Performance Review of CASTOR Pilot Plant at Esbjerg.
- Kooijman, H. A., Taylor, R., **1995**: A nonequilibrium model for dynamic simulation of tray distillation columns, *AICHE Journal*, 41(8), 1852–1863.
- Kucka, L., Müller, I., Kenig, E. Y., Górkak, A., **2003**: On the modelling and simulation of sour gas absorption by aqueous amine solutions, *Chemical Engineering Science*, 58(16), 3571–3578.
- Kvamsdal, H. M., Jakobsen, J. P., Hoff, K. A., **2009**: Dynamic modeling and simulation of a CO<sub>2</sub> absorber column for post-combustion CO<sub>2</sub> capture, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48(1), 135–144.
- Kvamsdal, H. M., Chikukwa, A., Hillestad, M., Zakeri, A., Einbu, A., **2011**: A comparison of different parameter correlation models and the validation of an MEA-based absorber model, *Energy Procedia*, 4, 1526–1533.
- Lewis, W. K., Whitman, W. G., **1924**: Principles of Gas Absorption, *Industrial & Engineering Chemistry*, 16(12), 1215–1220.
- Liu, J., Wang, S., Qi, G., Zhao, B., Chen, C., **2011**: Kinetics and mass transfer of carbon dioxide absorption into aqueous ammonia, *Energy Procedia*, 4, 525–532.

Martin, H., **2013**: *N6 Druckverlust und Wärmeübergang in Plattenwärmeübertragern*: in: VDI e. V., *VDI-Wärmeatlas*, Springer, Berlin, ISBN 978-3-642-19980-6.

Maurer, G., **1980**: *On the Solubility of Volatile Weak Electrolytes in Aqueous Solutions*: in: Newman, S. A., Barner, H. E., Klein, M., Sandler, S. I., 1980: *Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications*, volume 133, American Chemical Society, Washington D. C., ISBN 9780841205697.

Mayer, J., **2002**: *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur chemischen Absorption am Beispiel der Koksofengasreinigung*: Zugl.: Berlin, Techn. Univ., Diss., 2002, Logos-Verl., Berlin, ISBN 3-89722-862-9.

Mayer, J., **2024**: Technische Zeichnung der verwendeten Kaminböden in der TU-Berlin Pilotanlage: private Kommunikation.

Mezger, T., **2016**: *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, Farbe und Lack Bibliothek, Vincentz Network, Hannover, 5th edition, ISBN 978-3-74860-012-1.

Michel, A., Kugi, A., **2014**: Model based control of compact heat exchangers independent of the heat transfer behavior, *Journal of Process Control*, 24(4), 286–298.

Nirschl, H., **2019**: L1.2 Druckverlust in durchströmten Rohren, in: Stephan, P., Kabelac, S., Kind, M., Mewes, D., Schaber, K., Wetzel, T. (Editors), *VDI-Wärmeatlas*, Springer Reference Technik, Springer, Berlin, Heidelberg, ISBN 978-3-662-52988-1, pp. 1355–1361.

Notz, R. J., **2013**: *CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen mittels Reaktivabsorption*: Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2009, Logos-Verl., Berlin, 2nd edition, ISBN 9783832523862.

Numrich, R., Müller, J., **2019**: J1 Filmkondensation reiner Dämpfe, in: Stephan, P., Kabelac, S., Kind, M., Mewes, D., Schaber, K., Wetzel, T. (Editors), *VDI-Wärmeatlas*, Springer Reference Technik, Springer, Berlin, Heidelberg, ISBN 978-3-662-52988-1, pp. 1097–1116.

Olujić, Ž., Behrens M., Colli, L., Paglanti, A., **2004**: Predicting the Efficiency of Corrugated Sheet Structured Packings with Large Specific Surface Area, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 18(2), 89–96.

Pinsent, B. R. W., Pearson, L., Roughton, F. J. W., **1956a**: The kinetics of combination of carbon dioxide with ammonia, *Transactions of the Faraday Society*, 52, 1594.

Pinsent, B. R. W., Pearson, L., Roughton, F. J. W., **1956b**: The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions, *Transactions of the Faraday Society*, 52, 1512.

- Pinto, D. D., Knuutila, H., Fytianos, G., Haugen, G., Mej dell, T., Svendsen, H. F., **2014**: CO<sub>2</sub> post combustion capture with a phase change solvent. Pilot plant campaign, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 31, 153–164.
- Qin, F., Wang, S., Hartono, A., Svendsen, H. F., Chen, C., **2010**: Kinetics of CO<sub>2</sub> absorption in aqueous ammonia solution, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(5), 729–738.
- Reuter, M., Zacher, S., **2004**: *Regelungstechnik für Ingenieure: Analyse, Simulation und Entwurf von Regelkreisen ; mit 77 Beispielen und 34 Aufgaben*, Viewegs Fachbücher der Technik, Vieweg, Wiesbaden, 11th edition, ISBN 3528050047.
- Rolker, J., Arlt, W., **2006**: Abtrennung von Kohlendioxid aus Rauchgasen mittels Absorption, *Chemie Ingenieur Technik*, 78(4), 416–424.
- Schneider, R., **2001**: *Modelloptimierung für die dynamische Simulation der reaktiven Absorption und Rektifikation: Zugl.: Dortmund, Univ., Diss.*, 2001, volume 689 of *Fortschrittberichte VDI Reihe 3, Verfahrenstechnik*, VDI-Verl., Düsseldorf, als ms. gedr. edition, ISBN 3183689030.
- Schneider, R., Kenig, E. Y., Góral, A., **1999**: Dynamic Modelling of Reactive Absorption with the Maxwell-Stefan Approach, *Chemical Engineering Research and Design*, 77(7), 633–638.
- Stephan, P., Kabelac, S., Kind, M., Mewes, D., Schaber, K., Wetzel, T. (Editors), **2019**: *VDI-Wärmeatlas*, Springer Reference Technik, Springer, Berlin, Heidelberg, ISBN 978-3-662-52988-1.
- Stolten, D. (Editor), **2011**: *Process engineering for CCS power plants*, Wiley-VCH-Verl., Weinheim, ISBN 978-3-527-33002-7.
- Sulzer Chemtech Ltd., **2023**: Internals for packed columns. (Produktkatalog).
- Taylor, R., Krishna, R., **1993**: *Multicomponent mass transfer*, Wiley series in chemical engineering., Wiley, New York, ISBN 978-0-471-57417-0.
- Theodore, L., **2011**: *Heat transfer applications for the practicing engineer*, Wiley series of essential engineering calculations, Wiley, Hoboken, NJ, ISBN 9780470643723.
- Tsai, R. E., Seibert, A. F., Eldridge, R. B., Rochelle, G. T., **2011**: A dimensionless model for predicting the mass-transfer area of structured packing, *AICHE Journal*, 57(5), 1173–1184.

von Harbou, I., Imle, M., Hasse, H., **2014**: Modeling and simulation of reactive absorption of CO<sub>2</sub> with MEA: Results for four different packings on two different scales, *Chemical Engineering Science*, 105, 179–190.

Walters, M. S., Lin, Y.-J., Sachde, D. J., Edgar, T. F., Rochelle, G. T., **2016**: Control Relevant Model of Amine Scrubbing for CO<sub>2</sub> Capture from Power Plants, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(6), 1690–1700.

Westerterp, K. R., Beenackers, A. A. C. M., van Swaaij, W. P. M., **1984**: *Chemical reactor design and operation*, Wiley, Chichester, 2nd edition, ISBN 0471901830.

Wu, X., Wang, M., Liao, P., Shen, J., Li, Y., **2020**: Solvent-based post-combustion CO<sub>2</sub> capture for power plants: A critical review and perspective on dynamic modelling, system identification, process control and flexible operation, *Applied Energy*, 257, 113941.

# Erklärung zur Zitation von Inhalten aus studentischen Arbeiten

In Ergänzung zu meinem Antrag auf Zulassung zur Promotion in der Fakultät für Maschinenbau der Universität Paderborn erkläre ich gemäß §11 der Promotionsordnung und unter Beachtung der Regelung zur Zitation studentischer Arbeiten:

Die von mir vorgelegte Dissertation habe ich selbstständig verfasst, **und ich habe keine anderen** als die dort angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Es sind **keine Inhalte** studentischen Ursprungs (studentische Arbeiten) in dieser Dissertation enthalten.

*Ich habe die verwendeten Arbeiten entsprechend der Regelung „Zitation aus studentischen Arbeiten in Dissertationen“ zitiert.*

Kamen, 01.07.2024:

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Mike Weber".

Mike Weber, geb. Bothe