

Entwicklung neuer Absorbentien für die Aufreinigung von Biogas auf Erdgasqualität

Der Technischen Fakultät der
Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades Dr. Ing.

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Johannes Völkl
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von
der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

17.04.2014

Vorsitzende des Promotionsorgans:
Gutachter

Prof. Dr.-Ing. habil. Marion Merklein
Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Arlt
Prof. Dr.-Ing. Andreas Paul Fröba

Danksagung

Zunächst möchte ich besonders meinem Doktorvater Professor Wolfgang Arlt danken, der mir die Möglichkeit gegeben hat, dieses spannende Projekt selbstständig zu bearbeiten und die Ergebnisse national und international zu präsentieren. Darüber hinaus bedanke ich mich für das entgegen gebrachte Vertrauen, auch in weiteren interessanten Projekten wie IL-Wind mitwirken zu dürfen.

Des Weiteren gilt mein Dank Herrn Professor Andreas Paul Fröba für die Übernahme des 2. Gutachtens sowie Herrn Professor Axel König für die Übernahme des Vorsitzes des Prüfungsausschusses.

Herrn Professor Jürgen Schatz möchte ich zum einen für die Teilnahme als fachfremder Prüfer an der Promotionsprüfung, aber vor allem für die sehr gute Zusammenarbeit im Rahmen des Biogas-Projektes danken. Dies gilt ebenso für Nadja Wunderlich. Danke für die vielen Päckchen mit Ionischer Flüssigkeit!

Auch Hasso von Zychlinski von Unavera sowie Uwe Jordan und Stephan Engelke von MT Biomethan gilt mein Dank für die gute Zusammenarbeit in unserem Projekt.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei der Werkstatt, dem Laborteam sowie dem Sekretariat für die Unterstützung und die Hilfe bei vielen Problemen und Fragen!

Auch meinen Studenten, die ich in ihren Abschlussarbeiten betreuen durfte und die wesentlich zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben, gilt ein großer Dank. Andreas, Katharina, Ellen, Erika, Max, Markus, Dominik, Richard, Pepe und Daniel – Vielen Dank!

Unvergessen und unerreicht bleibt natürlich auch die gute Stimmung am Lehrstuhl! Sei es mit den „Altvorderen“ Flo, Alex, Martin, Lissi und Susa, der „goldenen Generation“ mit Kiara, Karsten, Alex G., den Bürokollegen Uli, Ben, Sebastian und Katharina oder den „Jung-Doktoranden“ Jo, Hannes und Andy, es gab immer genug zu lachen, zu diskutieren und zu feiern. Das gilt ausnahmslos, auch für alle nicht namentlich Erwähnten!

Ohne die Unterstützung und das Vertrauen meiner Familie und Freunde hätte ich die Zeit während der Promotion nicht so erfolgreich meistern können, vielen Dank dafür! Besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Freundin Lisa, die mir während meiner Promotion eine große Hilfe und ein großer Rückhalt war und mich dabei immer zum Lachen bringen konnte!

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS	IV
SYMBOLVERZEICHNIS	VII
KURZFASSUNG.....	XI
ABSTRACT.....	XII
1 EINLEITUNG	1
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....	2
2.1 Komplexe Fluide	2
2.1.1 Hyperverzweigte Polymere.....	2
2.1.2 Ionische Flüssigkeiten	4
2.2 Thermodynamische Grundlagen und verwendete Modelle.....	6
2.2.1 Grundlagen aus der chemischen Thermodynamik	6
2.2.2 Grundlagen von Gasaufbereitungsverfahren	10
2.2.2.1 Absorption.....	10
2.2.2.2 Membranverfahren.....	15
2.2.3 Gruppenbeitragsmethoden für die Vorhersage von thermophysikalischen Reinstoffeigenschaften	19
2.2.4 Quantenchemische Methoden für die Vorhersage von thermophysikalischen Eigenschaften.....	20
2.3 Verwertung und Aufarbeitung von Biogas.....	22
2.3.1 Nicht-absorptive Verfahren zur CO ₂ -Abtrennung.....	25
2.3.2 Absorptive Verfahren zur CO ₂ -Abtrennung	27
2.3.2.1 Physisorptive Lösungsmittel	27
2.3.2.2 Chemische Lösungsmittel	28
2.4 Zielsetzung	35
3 MATERIALIEN UND METHODEN	37
3.1 Verwendete Stoffe	37
3.1.1 Ionische Flüssigkeiten	37
3.1.2 Hyperverzweigte Polymere.....	38
3.1.3 Gase und Lösungsmittel.....	38
3.2 Messung von hydrodynamischen Eigenschaften.....	39
3.3 Messung von Gas-Flüssig-Gleichgewichten.....	40
3.4 Vorhersage thermophysikalischer Daten.....	44
3.4.1 Vorhersage mit Gruppenbeitragsmethoden	44
3.4.2 Vorhersage von Aktivitätskoeffizienten mit COSMO-RS	46
3.4.3 Vorhersage des Reaktionsgleichgewichtes mit quantenchemischen Methoden.....	49
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	52
4.1 Integrierte Optimierung von Lösungsmittel und Prozess.....	52

4.2	Validierung der Vorhersagemethoden von prozessrelevanten Stoffdaten.....	54
4.2.1	Schmelzpunkt.....	54
4.2.2	Wärmekapazität.....	55
4.2.3	Physisorptive Löslichkeit von Gasen und Lösungsmitteln	56
4.2.4	Chemische Löslichkeit von CO ₂	61
4.2.5	Zusammenfassung	67
4.3	Ergebnisse der Prozessmodellierung der CO₂-Entfernung	68
4.3.1	Entwicklung und Validierung eines Prozessmodelles für die Absorption mit Lösungsmittelregeneration in Aspen Plus	68
4.3.2	Entwicklung und Validierung eines Gaspermeationsmodells in Aspen Plus	73
4.3.3	Validierung der Anwendbarkeit von Vorhersagemethoden als Grundlage für Prozesssimulationen	79
4.3.4	Zusammenfassung	84
4.4	Ableitung eines Anforderungsprofils an potentielle Lösungsmittel	85
4.4.1	Qualifizierung und Quantifizierung relevanter Einflüsse von Stoffdaten auf die Prozessperformance in der Absorption	85
4.4.1.1	Qualifizierung und Quantifizierung relevanter Einflüsse bei physisorptiven Lösungsmitteln.....	86
4.4.1.2	Qualifizierung und Quantifizierung relevanter Einflüsse bei reaktiven Lösungsmitteln	94
4.4.2	Entwicklung von Short-Cut-Methoden für die Absorption.....	100
4.4.3	Zusammenfassung	109
4.5	Screening alternativer Lösungsmittel	110
4.5.1	Screening von physisorptiven Lösungsmitteln	110
4.5.1.1	Screening von physisorptiven ionischen Flüssigkeiten.....	110
4.5.1.2	Screening von physisorptiven hyperverzweigten Polymeren	114
4.5.2	Screening von reaktiven ionischen Flüssigkeiten	116
4.5.3	Zusammenfassung	124
4.6	Experimentelle Charakterisierung von synthetisierten Lösungsmitteln	125
4.6.1	Experimentelle Charakterisierung der Gaslöslichkeit.....	125
4.6.2	Experimentelle Charakterisierung der Viskosität	130
4.7	Bewertung alternativer Lösungsmittel und Verfahrenskonzepte	132
4.7.1	Bewertung von Membranverfahren in der Biogasaufbereitung	132
4.7.1.1	Prozessperformance von reinen Membranverfahren zur Biogasaufbereitung.....	133
4.7.1.2	Prozessperformance von hybriden Membranverfahren zur Biogasaufbereitung...	140
4.7.1.3	Zusammenfassung der Konzepte mit Membranverfahren	144
4.7.2	Technische Bewertung innovativer Lösungsmittelsysteme und deren optimalen Prozessbedingungen	145
4.7.2.1	Bewertung physisorptiver Lösungsmittel	145
4.7.2.2	Bewertung reaktiver Lösungsmittel.....	147

4.7.2.3	Zusammenfassung der Bewertung innovativer Lösungsmittelsysteme	150
4.8	Ökonomische Bewertung neuer Lösungsmittel und Verfahrenskonzepte	150
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	155
6	LITERATURVERZEICHNIS	159
7	ANHANG	175

SYMBOLVERZEICHNIS**Lateinische Symbole**

Zeichen	Bedeutung	Einheit
\hat{H}	Hamiltonoperator	
a	Aktivität	
a	Gruppenbeitrag	
A	Absorptionsfaktor	
A	Fläche	m ²
c	Konzentration	mol·m ⁻³
c _p	Wärmekapazität	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
d	Dicke	m
D	Diffusionskoeffizient	m ² ·s ⁻¹
E	Eigenwert	
E	Energie	J
f	Fugazität	bar
g	bezogene freie Gibbsche Enthalpie	J·mol ⁻¹
G	Molenstrom der gasförmigen Phase	mol·s ⁻¹
h	bezogene Enthalpie	J·mol ⁻¹
H	Enthalpie	J
H _{i,j}	Henrykoeffizient der Komponente i in Stoff j	bar
k	angepasster Parameter	
K _f	Gleichgewichtskonstante einer Reaktion	
L	Molenstrom der flüssigen Phase	mol·s ⁻¹
M	molare Masse	g·mol ⁻¹
n	Molmenge	mol
n	Normalenvektor	
N	Anzahl	
P	Druck	Pa
P	Permeabilität	Nm ³ ·m·m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹
q	bezogene Wärme	J·mol ⁻¹
Q	Polydispersität	
Q	Wärme	J
Q	Permeanz	Nm ³ ·m·m ⁻³ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹
r	Ortsvektor	
S	Entropie	J·K ⁻¹
S	Methanschluß	
S	Sorptionskoeffizient	mol·m ⁻³ ·bar ⁻¹
S _{i,j}	Selektivität zwischen Komponente i und j	
t	Zeit	s
T	Temperatur	K

t_A	Parameter Gruppenbeitragsmethode	
t_C	Parameter Gruppenbeitragsmethode	
U	innere Energie	J
V	Volumen	m^3
x	Molenbruch in der Flüssigphase	
X	Beladung in der Flüssigphase	
y	Molenbruch in der Gasphase	
z	Koordinate	

Griechische Symbole

Zeichen	Bedeutung	Einheit
Δ	Differenz	
μ	chemisches Potential	$J \cdot mol^{-1}$
Ψ	Wellenfunktion	
v	molares Volumen	$m^3 \cdot mol^{-1}$
ν	stöchiometrischer Koeffizient	
Π	Poynting-Faktor	
γ	Aktivitätskoeffizient	
ε	Dielektrizitätskonstante	$C^2 \cdot J^{-1} \cdot m^{-1}$
ξ	Konzentrationsmaß	
ρ	Dichte	$kg \cdot m^{-3}$
σ	Ladungsdichte	$e \cdot \text{\AA}^{-2}$
φ	Fugazitätskoeffizient	
ω	azentrischer Faktor	

Hochgestellte Indizes

Zeichen	Bedeutung
*	Referenzzustand unendliche Verdünnung
eq	Equilibrium
gas	in der Gasphase
LV	bei Siedebedingung
r	reduziert
α	Phase
β	Phase
0	Referenzzustand

Tiefgestellte Indizes

Zeichen	Bedeutung	
0	Reinstoff	
a	Kontaktfläche	m^2
Abs	Absorption	
b	am Normalsiedepunkt	

c	kritisch	
corr	Korrekturenergie	
elec	bezogen auf elektrische Energie	
F	Feed	
Gr	bezogen auf den Gasraum	
hb	bezogen auf die Energie von Wasserstoffbrückenbindungen	
i,j	Komponente	
J	bezogen auf die Wechselwirkungsenergie zwischen Elektronen	
k	Stufe	
LM	Lösungsmittel	
m	molar	
M	Membran	
misfit	bezogen auf die Misfit-Energie	
Mz	bezogen auf die Messzelle	
n	bezogen auf das Zahlenmittel	
N	normierte Größe	
P	Häufigkeitsverteilung	
Perm	Permeat	
r	reduziert	
Ref	bezogen auf Referenz	
Ret	Retentat	
rev	reversibel	
S	bezogen auf ein Segment	
T	bezogen auf kinetische Energie	
tot	bezogen auf gesamten Anteil	
V	bezogen auf potentielle Energie	
W	bezogen auf das Massenmittel	
XC	bezogen auf die Austausch-Korrelations-Energie	
Konstanten		
Zeichen	Bedeutung	Wert
R	allgemeine Gaskonstante	8,3144 J·mol ⁻¹ K ⁻¹
Abkürzungen		
Zeichen	Bedeutung	
COSMO	Conductor like Screening Model	
COSMO-RS	Conductor like Screening Model for Real Solvents	
D	dendritische Einheit	
DB	Verzweigungsgrad (degree of branching)	
DFT	Dichtefunktionaltheorie	
FAU	Friedrich-Alexander-Universität	

L	lineare Einheit
T	terminale Einheit

KURZFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Ansatz zur Entwicklung neuer Absorbentien für die CO₂-Absorption aus Biogas erarbeitet. Anhand von Kriterien aus der praktischen Anwendung sollen neue Lösungsmittel gezielt ausgewählt, synthetisiert und charakterisiert werden, die diese Anforderungen erfüllen. Dabei standen Moleküle aus den Stoffklassen der Ionischen Flüssigkeiten und hypervernetzten Polymere im Fokus. Zur Vorauswahl wurden computergestützte Methoden genutzt, um geeignete Kandidaten zu identifizieren und den experimentellen Aufwand zu minimieren. Die Arbeit gliederte sich in 5 Themenkomplexe:

1. Für die Vorhersage von thermophysikalischen Eigenschaften der betrachteten Stoffe wurden entsprechende Methoden identifiziert. Für Reinstoffeigenschaften, wie die Wärmekapazität, sind dies Gruppenbeitragsmethoden. Zur Berechnung von Wechselwirkungseigenschaften, wie die Löslichkeit von Wasser oder Gasen in den Lösungsmitteln, wurde das Modell COSMO-RS verwendet. Zur Verbesserung der Vorhersage der absoluten Werte mit diesem Modell wurde das Konzept der relativen Löslichkeit eingeführt und angewendet. Durch die Anwendung von quantenmechanischen Methoden konnte die Gleichgewichtslage und Wärmetönung von chemischen Reaktionen mit CO₂ vorhergesagt werden.
2. Für den Gesamtprozess der CO₂-Absorption und Lösungsmittelregeneration wurden Prozessmodelle in Aspen Plus für physisorptive und reaktive Lösungsmittel aufgestellt und validiert. Darüber hinaus wurde ein Modell zur Modellierung von Gaspermeationsprozessen durch Membranen erstellt. Damit sollen Membranverfahren und absorptive Verfahren miteinander verglichen werden können.
3. Die Vorhersagemethoden und die Prozessmodellierung wurden in einem Screening zusammengefasst. Dazu sind zuerst die thermophysikalischen Einflussgrößen auf das Prozessverhalten durch Variation dieser Daten in entsprechenden Simulationen quantifiziert und qualifiziert worden. In einem Screening wurde eine große Anzahl von realen und hypothetischen, d.h. noch nicht synthetisierten, Lösungsmittel untersucht. Dabei wurden sowohl physisorptive als auch reaktive Absorbentien berücksichtigt. Für jede Verbindung wurden die thermophysikalischen Eigenschaften vorhergesagt und damit das Prozessverhalten mit entsprechenden Prozessmodellen abgeschätzt. Als Prozessmodelle wurden dazu speziell entwickelte Short-Cut-Methoden verwendet. Für physisorptive Lösungsmittel ergeben sich keine geeigneten Kandidaten, der abgeschätzte Wärmebedarf und Methanverlust ist zu hoch. Für reaktive Ionische Flüssigkeiten werden vielversprechende Strukturen identifiziert. Für die Membranverfahren wurden ein- und mehrstufige Verfahren sowie Hybridverfahren in Kombination mit der Absorption evaluiert.
4. In Kooperation mit dem Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg wurden die geeignetsten Ionischen Flüssigkeiten synthetisiert und im Rahmen dieser Arbeit experimentell charakterisiert. Darüber hinaus wurden von der Firma Dendritech neue hypervernetzte Polymere zur Verfügung gestellt. Zur Bestimmung der Gaslöslichkeit wurde eine Apparatur verwendet, die nach dem isochoren Messprinzip arbeitet. Daneben wurden hydrodynamische Eigenschaften wie die Dichte oder Viskosität untersucht.
5. Abschließend wurden mit den experimentellen Daten die Prozessmodelle neu ausgewertet und die Prozessparameter optimiert. Ausgehend von den simulierten Werten für den Wärme- und Strombedarf sind die untersuchten Verfahren der physisorptiven Wäsche (drucklos und druckgetrieben), der chemischen Wäsche, der zweistufigen Membranverfahren und der Hybridverfahren in ihren Betriebskosten miteinander verglichen worden. Dabei weisen die in dieser Arbeit neu entwickelten reaktiven Ionischen Flüssigkeiten die niedrigsten Kosten bei der höchsten Produktgasqualität auf.

ABSTRACT

In the present work a new approach for the development of novel absorbents for the absorption of CO₂ from biogas was designed. On the basis of criteria from the practical application novel solvents should be selected, synthesised and characterised specifically to fulfil these specifications. The focus was on Ionic Liquids and hyperbranched polymers. For the preselection computer aided methods were used to identify suitable candidates and minimize the experimental efforts. Five different aspects were investigated:

1. For the prediction of thermophysical properties of the considered solvents corresponding methods were identified. Pure component data like the heat capacity were calculated with group contribution methods. For the prediction of interaction properties like the solubility of water or gases in the solvents the model COSMO-RS was used. To improve the quantitative prediction the concept of relative solubility was introduced and applied. With the application of quantum mechanical methods, the chemical equilibrium as well as the heat of reaction could be described.
2. For the process of CO₂-absorption and solvent regeneration models in Aspen Plus for physical and reactive solvents were developed and validated. Additionally a model for the simulation of gas permeation processes by membranes was compiled. Thereby membrane processes and absorption should be compared.
3. The prediction methods and the modelling were combined in a screening. First the influence of the thermophysical data on the process behaviour was quantified and qualified by varying these data in corresponding simulations. In a screening approach a large number of existing and hypothetical absorbents were investigated. Therefore physical as well as reactive solvents were considered. For each molecule the thermophysical data is predicted and with these data their process behaviour is estimated with corresponding models. For the modelling novel developed short cut methods were used. No physical solvent was found to be a suited candidate: the estimated heat demand and methane losses are too high. For reactive Ionic liquids promising structures were identified. The membrane processes were evaluated as one stage and two stage processes as well as in combination with absorption in hybrid processes.
4. In cooperation with the Chair of Organic Chemistry, the University Erlangen-Nürnberg, the most suitable Ionic Liquids were synthesised and experimental characterised in the present work. Additionally the company Dendritech provided novel hyperbranched polymers. For the determination of the gas solubility an apparatus was used, which is working based on the isochoric principle. Additionally, the hydrodynamic properties like density and viscosity were investigated.
5. Using the experimental data the simulations were updated and the process parameters were optimised. Based on the calculated values for the heat and electricity demand the investigated process of the physical absorption (without pressure and pressure driven), the chemical absorption, the two stage membrane process and the hybrid processes were compared by their cost of operation. The reactive Ionic Liquids, which were developed in the present work, are showing the lowest cost combined with the highest product gas quality.

1 EINLEITUNG

Hervorgerufen durch globale klimatische Veränderungen sowie steigende Rohstoffpreise und die Abhängigkeit von Rohstoffimporten aus politisch labilen Regionen herrscht eine besondere politische und gesellschaftliche Sensibilität für energiepolitische Fragen. Dabei besteht ein Konsens, die Energieversorgung künftig regenerativ und autark zu gestalten. Technisch ergibt sich hier das Problem einer grundlastsichernden Energieversorgung, da viele regenerative Energiequellen wie Sonne oder Wind jahres- und tageszeitlichen Schwankungen unterliegen. Hier nimmt Biogas eine besondere Rolle ein. Sowohl die Produktion als auch Verwertung ist konstant und ohne Unterbrechungen möglich.

Biogas wird durch die Fermentation verschiedener biogener und regenerativer Substrate gewonnen. Damit liegt eine schwankende Gaszusammensetzung vor. Die Hauptkomponente, die auch energetisch genutzt werden kann, ist Methan. Die Verwertung ist auf verschiedenen Wegen möglich. Die ökonomisch und verfahrenstechnisch sinnvollste Variante ist die Einspeisung in das öffentliche Erdgasnetz. Dazu ist eine Aufarbeitung des Gases auf eine gesetzlich festgelegte Zusammensetzung notwendig. Die Hauptverunreinigung stellt CO_2 mit einem Anteil von 40 Vol-% bis 60 Vol-% im Rohgas dar. Es können dabei verschiedene Verfahren gewählt werden, die sich im Energiebedarf und den Methanverlusten und damit in den Kosten zur Aufreinigung unterscheiden. Bei der Variante der Absorption von CO_2 hängen diese Größen vom gewählten Lösungsmittelsystem ab. Die Auswahl dieses Systems bestimmt maßgeblich die Performance des Prozesses.

In aktuellen Forschungen werden für neue Lösungsmittelklassen, wie ionische Flüssigkeiten und hyperverzweigte Polymere, prozessbestimmende Eigenschaften wie die Gaslöslichkeit oder die Wärmekapazität experimentell bestimmt, die denen konventioneller Lösungsmittel überlegen sind. So sind diese Stoffklassen auch für die Biogasaufarbeitung interessant. Sie bieten darüber hinaus die Möglichkeit, durch Änderungen der molekularen Struktur die Eigenschaften gezielt einzustellen und sie so für den Einsatz als CO_2 -Absorbens zu optimieren.

In der vorliegenden Arbeit wird ein neuer Ansatz entwickelt und angewendet, um für die CO_2 -Absorption aus Biogas ein neues Lösungsmittel auf Basis neuartiger komplexer Fluide zu entwickeln. Dabei werden explizit hypothetische Lösungsmittelsysteme in den Auswahlprozess mit einbezogen. Dies wird erreicht durch die Verwendung von computergestützten Methoden. Mit diesen werden die thermophysikalischen Eigenschaften sowie deren Auswirkung auf das Prozessverhalten abgeschätzt, so dass geeignete und nicht geeignete Kandidaten für die industrielle Anwendung unterschieden werden können. Die so entwickelten geeigneten Substanzen werden synthetisiert und charakterisiert. Damit soll der experimentelle und zeitliche Aufwand und damit die Kosten für die Lösungsmittelentwicklung minimiert werden. Am Ende soll ein Lösungsmittel mit besseren Prozesseigenschaften als die in der aktuellen Anwendung gefunden werden.

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Komplexe Fluide

2.1.1 Hyperverzweigte Polymere

Polymere setzen sich allgemein aus Monomeren zusammen, die aufgrund reaktiver Gruppen zur Polymerisation gebracht werden. Die Synthesewege laufen dabei über radikalische Polymerisation, Polyinsertation, katalytische Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation ab (Mortimer 2003). Als technisch wichtige Polymere sind hierbei u.a. Polyurethane, Polyvinylchloride oder Polyethylene zu nennen. Die Gestaltung des Produktes in einer bestimmten Molmassenverteilung, die über die Polydispersität ausgedrückt wird, die Art und Lage der funktionellen Gruppe und die Aufreinigung stellen eine große Herausforderung an die Verfahrenstechnik dar. Eine der neuesten Entwicklungen in der Polymerchemie sind Dendrimere (vgl. Abbildung 2.1). Dabei handelt es sich um monodisperse Polymere mit einer verzweigten dreidimensionalen Struktur.

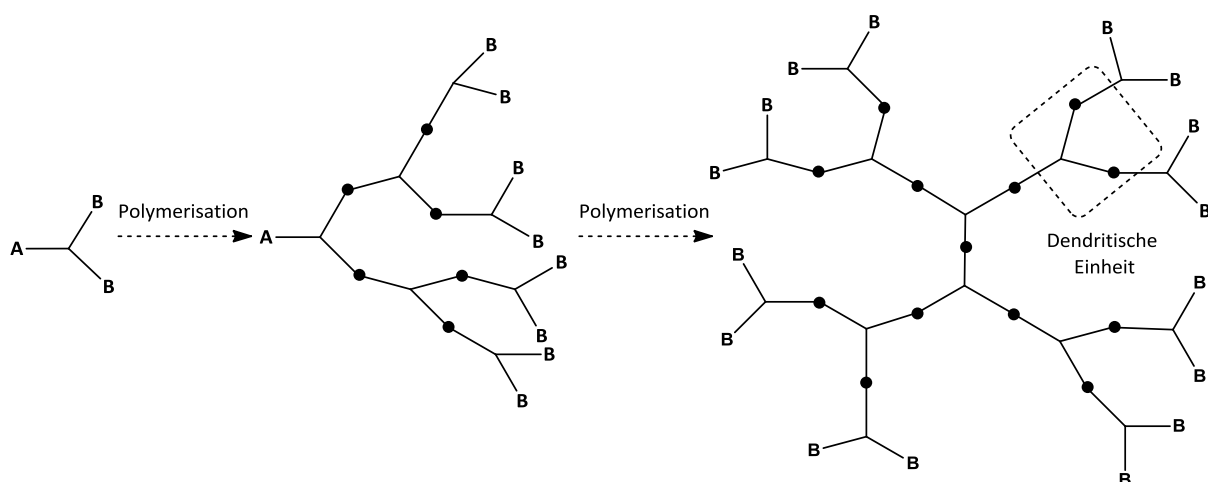


Abbildung 2.1: Synthese und Aufbau von Dendrimern nach (Malmström 1997). (•): Polymerisierte Bindung von A mit B

Die Dendrimere werden aus AB_x -Monomeren in verschiedenen Schichten aufgebaut (Malmström 1997). Es reagiert dabei nur A mit B und alle B-Funktionalitäten weisen dieselbe Reaktivität auf. Die Anzahl der so gebildeten dendritischen Einheiten wird als Generationszahl bezeichnet. Die Synthese kann von außen nach innen („convergent growth“) oder von innen nach außen („divergent growth“), wie in Abbildung 2.1 dargestellt, laufen (Denkewalter 1981, Frechet 1994). Durch wiederholte Aktivierungs- und Desaktivierungsschritte sowie der Aufarbeitung zwischen den Generationen kann eine sehr enge Molmassenverteilung und damit sehr spezifische Produkteigenschaften erreicht werden. Dies macht die Substanzen teuer und so nur für spezielle Anwendungen interessant. Die Entwicklungen von Ein-Schritt-Synthesen führen zu der Gruppe von hyperverzweigten Polymeren, die 1952 von Flory aus theoretischen Überlegungen vorgeschlagen wurden (vgl. Abbildung 2.2) (Flory 1953, Kim 1990, Malmström 1997, Seiler 2004a, Seiler 2006).

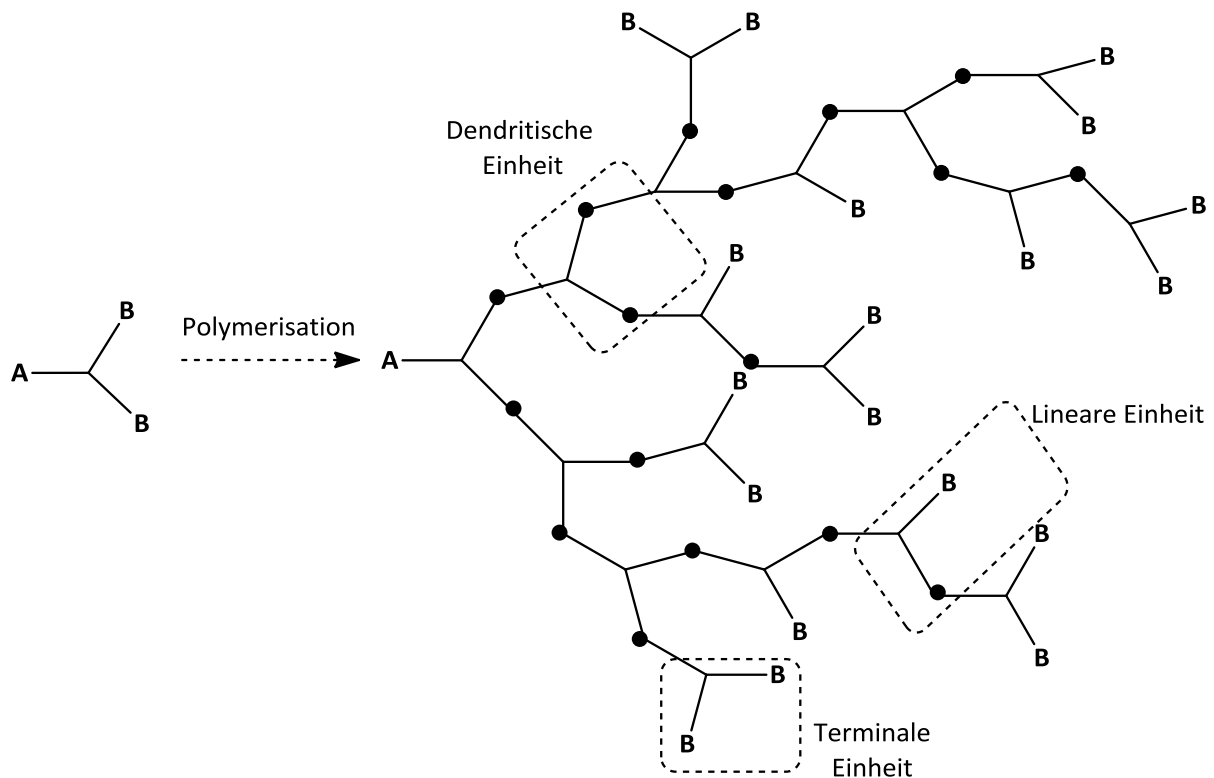


Abbildung 2.2: Synthese und Aufbau von hypervernetzten Polymeren nach (Malmström 1997) . (•): Polymerisierte Bindung von A mit B

Die Synthese über die Polymerisation von AB_x -Monomere läuft entsprechend wie bei Dendrimeren. Während der Ein-Schritt-Synthese treten neben den dendritischen Einheiten, an denen jede reaktive Gruppe B polymerisiert ist, auch lineare Einheiten mit freiem B auf. Nach außen abgeschlossen sind die Polymere durch entsprechende Endgruppen. Der Polymerisationsfortschritt wird analog zu den Dendrimeren als Generationszahl bezeichnet. Die Ein-Schritt-Synthese erweitert die Anwendung der verzweigten Polymere, da der Synthesaufwand und die damit verbundenen Kosten reduziert werden können. Wichtige Parameter zur Charakterisierung der polymeren Struktur ist die Polydispersität Q (vgl. Gleichung (1)) und der Verzweigungsgrad, bezeichnet als „degree of branching“ DB , die nach der Definition von Hawker et al. bzw. Hölder et al. in der Literatur gefunden werden (vgl. Gleichung (2) und (3)) (Hawker 1991, Hölder 1997).

$$Q = \frac{M_w}{M_n} \quad (1)$$

$$DB = \frac{D + T}{D + T + L} \quad (2)$$

$$DB' = \frac{2D}{2D + L} \quad (3)$$

Dabei ist M_w das Gewichtsmittel in der Molmassenverteilung des Produktes, M_n das Zahlenmittel. Die Variablen D , L und T beschreiben die Anzahl an dendritischen, linearen und terminalen Einheiten. Eine höhere Aussagekraft bei niedrigen molaren Massen hat die

Berechnung des Verzweigungsgrad nach Gleichung (3), bei der die Endgruppen nicht berücksichtigt und die dendritischen Gruppen höher gewichtet werden. Nach Definition der Parameter liegen die Werte für Q und DB bei Dendrimeren bei 1. Die Werte bei hyperverzweigten Polymeren liegen bei $Q = 2-10$ bzw. $DB = 0,4-0,8$ (Rolker 2009). Weiterführende Informationen zu Chemie und Synthese von Dendrimeren und hyperverzweigten Polymeren finden sich in zahlreichen Reviews (Tomalia 1990, Voit 1995, Voit 2000, Fréchet 2001, Voit 2003, Seiler 2006).

In der Verfahrenstechnik gibt es verschiedene Anwendungen von hyperverzweigten Polymeren, z.B. in der Membrantechnik, der Extraktion und Extraktivrektifikation oder der Darreichung von Wirkstoffen (Fang 2000, Seiler 2002, Seiler 2003, Seiler 2004b, Kanehashi 2010, Wei 2011).

Für diese Arbeit besonders interessant ist die Anwendung von Dendrimeren und hyperverzweigten Polymeren in der Absorption (Seiler 2004c, Rolker 2007b, Rolker 2009). Die Viskosität liegt durch die verzweigte Struktur niedriger als bei den linearen Analogen und ist nicht linear von der Generationenzahl abhängig (Malmström 1997). Durch den kaum messbaren Dampfdruck ist ein Verlust von Polymer über die Gasphase zu vernachlässigen. Es werden auch gute Löslichkeiten für Wasser und CO_2 gefunden (Rolker 2009). Dies macht die hyperverzweigten Polymere in Stoffübergangsprozessen wie der Absorption interessant. Da durch die Wahl der Monomere sowie möglicher Funktionalisierungen während oder nach der Synthese die Eigenschaften weiter geändert werden können, sind diese Polymere potentielle „designer solvents“.

2.1.2 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten sind definiert als Salze, deren Schmelzpunkt bei unter 100 °C liegen (Wasserscheid 2001, Wasserscheid 2003). Sie werden dabei als „room temperature Ionic Liquids“ bezeichnet, wenn diese bei Raumtemperatur flüssig sind. Es sind also keine Salze in Lösung sondern Salzschnmelzen. Im Gegensatz zu klassischen Salzschnmelzen sind die Schmelztemperaturen durch die höhere Komplexität und Größe der Ionensorten sehr viel geringer. Sie setzen sich aus organischen Kationen und organischen bzw. anorganischen Anionen zusammen. Die Klassifizierung orientiert sich am Kation. Es ist eine Einteilung der Ionischen Flüssigkeiten in drei Generationen aufgrund der Historie der Synthese und der verwendeten Ionen möglich (Gorke 2010). Typische Kationen und Anionen sind in Abbildung 2.3 zusammengefasst.

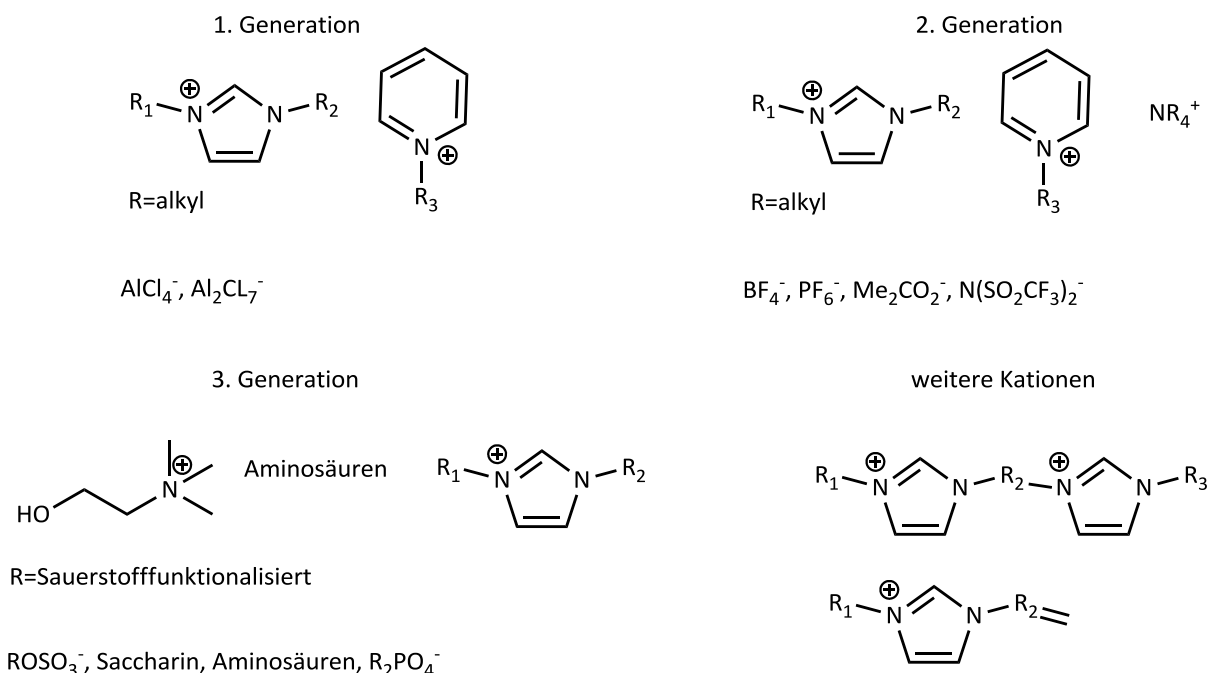


Abbildung 2.3: Typische Kationen und Anionen von Ionischen Flüssigkeiten und Einteilung nach Generationen

Die erste Ionische Flüssigkeit wurde 1914 als Ethylammonium Nitrat mit einem Schmelzpunkt von 12 °C beschrieben (Walden 1914). Daraus leitet sich die erste Generation ab, die vor allem aus Dialkylimidazoliumkationen mit Aluminiumchloriden als Anionen besteht (Wilkes 1982). Diese Generation wurde in den 1990er Jahren von halogenhaltigen, aluminiumfreien bzw. schwach koordinierenden Anionen der zweiten Generation abgelöst (Wasserscheid 2003). Sie sind im Gegensatz zur ersten Generation stabil gegen Wasser und Luft. Diese Ionischen Flüssigkeiten stellen die am meisten untersuchten Vertreter der Stoffklasse dar. Die letzte Entwicklung dieser Klassifizierung ist die dritte Generation. Hierbei handelt es sich um halogenfreie Kationen und Anionen, die auch über halogenfreie Syntheserouten zugänglich sind. Dadurch sinken die Toxizität und die Gefahr von Korrosion in der Anwendung beträchtlich. Die Ausgangsedukte wie Zucker, Aminosäuren oder organische Säuren sind einfacher verfügbar und damit günstiger als hochfluorierte Ionen der zweiten Generation. Die Herstellung der Ionischen Flüssigkeiten der dritten Generation kann in Mehrschrittsynthesen durchgeführt werden. Dabei wird ein Grundkörper alkyliert bzw. funktionalisiert und das entsprechende Halogenidsalz hergestellt. Ein Anionenaustausch des Halogenids mit dem Anion der dritten Generation schließt die Synthese ab. Die Herstellungskosten eines solchen Verfahrens liegen dann über denen für ein einfaches Halogenidsalz aber noch unter denen für z.B. hochfunktionalisierte Fluoride. Durch die Anionen der dritten Generation ergibt sich eine allgemein höhere Wasserlöslichkeit und biologische Abbaufähigkeit. Wie in Abbildung 2.3 zu sehen ist, existieren neben den Vertretern dieser Einteilung in Generationen noch viele andere Klassen von Kationen und Anionen, die unterschiedlich funktionalisiert werden können. Dabei ist auch die Verwendung von zwei- oder mehrfachgeladenen Ionen möglich, die dann durch die entsprechende Stöchiometrie des Gegenions ausgeglichen werden (Anderson 2004, Payagala 2007, Kärnä

2010, Ma 2011, Shirota 2011). Diese Verbindungen sind für die verfahrenstechnische Anwendung interessant, da bei ihnen eine Verschiebung zu höheren Zersetzungstemperaturen im Vergleich zu einkernigen Kationen beobachtet wurde (Shirota 2011, Wunderlich 2013). Ein weiterer neuer Ansatz ist die Entwicklung von polymerisierten ionischen Flüssigkeiten aus entsprechenden Monomeren und deren verfahrenstechnischer Einsatz (Ohno 1998, Yoshizawa 2002, Tang 2005). Das Monomer weist dann z.B. in der Seitenkette eine Doppelbindung auf, über die die Polymerisation durchgeführt werden kann. Ionische Flüssigkeiten haben einige relevante Eigenschaften, die sie für die industrielle Anwendung interessant machen. Sie weisen einen vernachlässigbaren Dampfdruck in der Größenordnung von Eisen auf (Wasserscheid 2003). So sind Verluste über die Gasphase sehr gering. Darüber hinaus sind ionische Flüssigkeiten im Allgemeinen nicht brennbar, thermisch stabil und wenig toxisch. Sie sind geeignet für Anwendungen in der Elektrochemie, der Trenntechnik, der Katalyse, der Verfahrenstechnik, Biotechnologie, Werkstoffwissenschaft, Sensorik und anderen Gebieten (Suarez 1997, Schofer 2001, Wasserscheid 2003, Scovazzo 2004b, Wang 2004, Baltus 2005, Birbilis 2007, Fukushima 2007, MacFarlane 2007, Farag 2008, Shiddiky 2011). Gerade dem Gebiet der Lösung von Gasen, vor allem CO₂ und Methan, wird in der Literatur eine große Aufmerksamkeit geschenkt (Blanchard 2001, Anthony 2002c, Bates 2002, Cadena 2004, Bara 2009). Durch die Wahl der kombinierten Kationen und Anionen sowie gezielten Funktionalisierungen können ionische Flüssigkeiten maßgeschneidert werden (Jork 2005, Jork 2006). Diese strukturelle Flexibilität und die Optimierung der Prozesseigenschaften durch die Optimierung der molekularen Struktur ist auch die Grundlage für diese Arbeit.

2.2 Thermodynamische Grundlagen und verwendete Modelle

2.2.1 Grundlagen aus der chemischen Thermodynamik

Die Grundlagen der chemischen Thermodynamik werden durch Hauptsätze beschrieben. Es gilt, dass die Energie eines Systems nicht vernichtet oder ex nihilo erschaffen, sondern nur in andere Energieformen umgewandelt werden kann (Gmehling 1992, Prausnitz 1999, O'Connell 2005). Dies drückt der 1. Hauptsatz (vgl. Gleichung (4)) bzw. dessen differentielle Formulierung (vgl. Gleichung (5)) für geschlossene Systeme aus. Die Energie ist hierbei über die innere Energie U , die Wärme Q und die Arbeit W beschrieben.

$$\Delta U = Q + W \quad (4)$$

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (5)$$

Ist für den Anteil der Arbeit die Beschreibung der reversiblen Volumenarbeit ausreichend, so folgt Gleichung (6) als Formulierung des 1. Hauptsatzes.

$$dU = dQ - PdV \quad (6)$$

Die Aussage über die Richtung freiwillig ablaufender Prozesse ist durch den 2. Hauptsatz möglich (vgl. Gleichung (7)). Dabei wird die Entropie S als neue Zustandsgröße eingeführt.

$$dS \equiv \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (7)$$

Die Kombination von Gleichung (6) und Gleichung (7) führt zu Gleichung (8).

$$dU = TdS - PdV \quad (8)$$

In Gleichung (8) sind keine Aussagen über Materieaustausch oder Mischungsvorgänge möglich, da keine Zustandsgrößen wie Mengen oder Konzentrationen enthalten sind (Gmehling 1992). Gibbs führt hierzu die Molmenge n_i einer Komponente i als Zustandsvariable ein und es ergibt sich die Gibbsche Fundamentalgleichung Gleichung (9).

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (9)$$

Das chemische Potential μ_i einer Komponente i ist nach Gleichung (10) definiert.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} \quad (10)$$

Aus Gleichung (9) und (10) lässt sich die Gibbs-Duhem-Gleichung herleiten (vgl. Gleichung (11)) (Prausnitz 1999). Diese zeigt, dass die Zahl der frei wählbaren unabhängigen Zustandsvariablen begrenzt ist (Gmehling 1992, Prausnitz 1999).

$$SdT - VdP + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (11)$$

Für ein ideales Gas als Reinstoff hat Lewis aus Gleichung (11) die isotherme Änderung des chemischen Potentials von Druck P^0 auf Druck P hergeleitet (vgl. Gleichung (12)).

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (12)$$

Durch die Einführung der Fugazität f hat Lewis die Aussage aus Gleichung (12) generalisiert (vgl. Gleichung (13)) (Lewis 1901). Sie kann für isotherme Änderungen einer beliebigen

Komponenten in einem beliebigen System (gasförmig, flüssig, Reinstoff oder Mischung) angewendet werden.

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (13)$$

Dabei müssen μ_i^0 und f_i^0 im selben Referenzzustand definiert sein.

Das Gleichgewicht einer Komponenten i zwischen zwei Phasen α und β wird über die Gibbschen Gleichgewichtsbedingungen ausgedrückt (vgl. Gleichung (14) bis Gleichung (16))

$$T^\alpha = T^\beta \quad \text{thermisches Gleichgewicht} \quad (14)$$

$$P^\alpha = P^\beta \quad \text{mechanisches Gleichgewicht} \quad (15)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad \text{stoffliches Gleichgewicht} \quad (16)$$

Die Kombination aus Gleichung (13) und Gleichung (16) liefert das Isotugazitätskriterium für eine Komponente i im Phasengleichgewicht (vgl. Gleichung (17)).

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (17)$$

Um die Fugazität über messbare Größen wie Druck, Temperatur und Konzentration auszudrücken, werden die Hilfsgrößen Aktivitätskoeffizient γ_i und Fugazitätskoeffizient φ_i eingeführt (vgl. Gleichung (18) und Gleichung (19)).

$$\gamma_i \equiv \frac{f_i}{\xi_i f_i^0} \quad (18)$$

$$\varphi_i \equiv \frac{f_i}{\xi_i P} \quad (19)$$

Das beliebig wählbare Konzentrationsmaß ξ_i wird oft über die Molanteile in der Flüssigphase x_i bzw. in der Dampfphase y_i ausgedrückt. Für die Fugazität ergibt sich dann Gleichung (20) und Gleichung (21).

$$f_i = x_i \gamma_i f_i^0 \quad (20)$$

$$f_i = y_i \varphi_i P \quad (21)$$

Wird für den Referenzzustand der Standardfugazität f_i^0 die reine Flüssigkeit gewählt, ist das Phasengleichgewicht einer Komponente i zwischen Dampf und Flüssigkeit über Gleichung (22) ausdrückbar (Gmehling 1992).

$$x_i \gamma_i \varphi_{0i}^{LV} P_{0i}^{LV} \Pi_{0i} = y_i \varphi_i P \quad (22)$$

Dabei ist φ_{0i}^{LV} der Fugazitätskoeffizient des Reinstoffes bei Siedebedingungen, P_{0i}^{LV} der Dampfdruck der Komponenten i und Π_{0i} der Poynting-Faktor, für den gilt: $\Pi_{0i} = \exp \frac{v_{0,i}(P - P_{0i}^{LV})}{RT}$. Bei Drücken $P < 10$ bar sowie bei Systemendrücken, die sehr viel höher als der Dampfdruck der Komponente liegen, gilt Gleichung (23) als vereinfachtes Dampf-Flüssig-Gleichgewicht.

$$x_i \gamma_i P_{0i}^{LV} = y_i P \quad (23)$$

Bei der Betrachtung von Gas-Flüssig-Gleichgewichten kann für die gasförmige Komponente kein Dampfdruck formuliert werden, da die Systemtemperatur über der kritischen Temperatur liegt. Hierfür wird der Henrykoeffizienten $H_{i,j}$ als Standardfugazität eingeführt (vgl. Gleichung (24)).

$$H_{i,j} = \lim_{\substack{x_i \rightarrow 0 \\ x_j \rightarrow 1}} \frac{f_i}{x_i} \quad (24)$$

Die Anwendung von Gleichung (24) führt zu einer Definition des Aktivitätskoeffizienten γ_i^* (vgl. Gleichung (25)).

$$\gamma_i^* = \frac{f_i^L}{x_i H_{i,j}(P, T)} \quad (25)$$

Ergibt sich für die Standardfugazität reine Flüssigkeit eine symmetrische Normierung (vgl. Gleichung (26)), ist diese für den Henrykoeffizienten asymmetrisch (vgl. Gleichung (27)).

$$\gamma_i = 1 \text{ für } x_i = 1 \quad (26)$$

$$\gamma_i^* = 1 \text{ für } x_i = 0 \quad (27)$$

Liegt ein Gas in unendlicher Verdünnung in der Flüssigphase gelöst vor, kann das Phasengleichgewicht über die vereinfachte Form des Henrygesetzes beschrieben werden (vgl. Gleichung (28)).

$$x_i H_{i,j} = y_i P \quad (28)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Henrykoeffizienten wird über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung in Abhängigkeit der Absorptionsenthalpie ΔH_{Abs} ausgedrückt (vgl. Gleichung (29)).

$$\frac{\partial(\ln H_{i,j})}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta H_{\text{Abs}}}{R} \quad (29)$$

Die Beschreibungen des Phasengleichgewichts und des Henrykoeffizienten in Gleichung (28) und Gleichung (29) sind für die betrachteten Gaslöslichkeiten von CO₂ und Methan in dieser Arbeit die wesentlichen Aspekte.

2.2.2 Grundlagen von Gasaufbereitungsverfahren

Für die Trennung von Gasgemischen gibt es eine Vielzahl von möglichen Verfahren. In den folgenden Unterkapiteln sollen die thermodynamischen und begrifflichen Grundlagen zur Absorption und zu Membranverfahren gelegt werden. Diese werden in der weiteren Arbeit näher betrachtet, so dass die Einführung für eine bessere Verständlichkeit und einheitliche Definition der Bezeichnungen dienen soll.

2.2.2.1 Absorption

Bei der Absorption wird ein Gas mit einer Flüssigkeit, dem Absorbens bzw. Lösungsmittel, in Kontakt gebracht, um selektiv bestimmte Gaskomponenten auszuwaschen (Seader 2006). Die in die Flüssigphase übertretenden Komponenten sind die Absorbate. Das Gegenteil der Absorption ist die Desorption, bei der gelöste Gase aus der Flüssigkeit entfernt werden. In technischen Anwendungen gibt es einen geschlossenen Lösungsmittelkreislauf, bei dem Absorption und Desorption kombiniert werden. Eine Skizze eines solchen Prozesses ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Zwischen dem beladenen und regenerierten Lösungsmittelstrom ist ein Wärmeübertrager zur Vorwärmung des entsprechenden Stromes integriert, um die externe Wärmezufuhr bzw. -abfuhr zu minimieren. Diese externen Wärmequellen sind in der Skizze nicht enthalten.

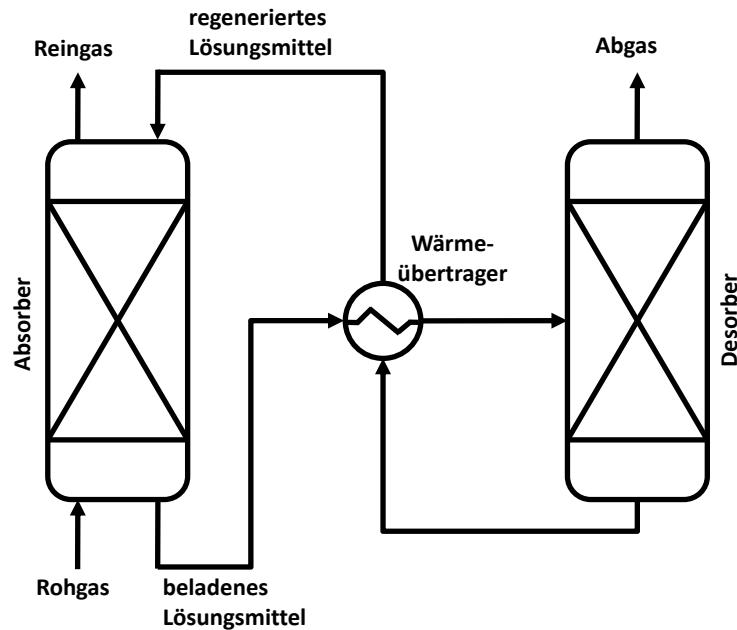


Abbildung 2.4: Skizze einer Gasabsorption mit Lösungsmittelregeneration

Die Zielkomponenten aus dem Gasstrom können entweder Wertprodukte sein, die für eine weitere Nutzung isoliert werden sollen, oder Störkomponenten bzw. Schadstoffe, die abgetrennt werden müssen. Das Lösungsmittel tritt nach der Desorption mit einer gewissen Restbeladung in die Absorption ein. Die Menge an Gas, die durch den umlaufenden Flüssigkeitsstrom entfernt wird, ist der Arbeitshub. Er bestimmt sich durch die unterschiedliche Kapazität des Lösungsmittels bei Absorption und Desorption. Je nach Mechanismus der Bindung von den Gaskomponenten in der Flüssigkeit liegt Physisorption oder Chemisorption vor. Bei der Physisorption wird das Gas durch die physikalischen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel, wie z.B. van der Waals Kräfte, gelöst. Bei der Chemisorption geht das physikalisch gelöste Gas eine chemische Reaktion mit entsprechenden reaktiven Gruppen der Flüssigkeit ein. Die Kinetik und die Gleichgewichtslage der Reaktion haben dabei einen wichtigen Einfluss auf die Gesamtkapazität. In Abbildung 2.5 ist ein qualitatives P - x -Diagramm für die Physisorption bzw. die Chemisorption dargestellt.

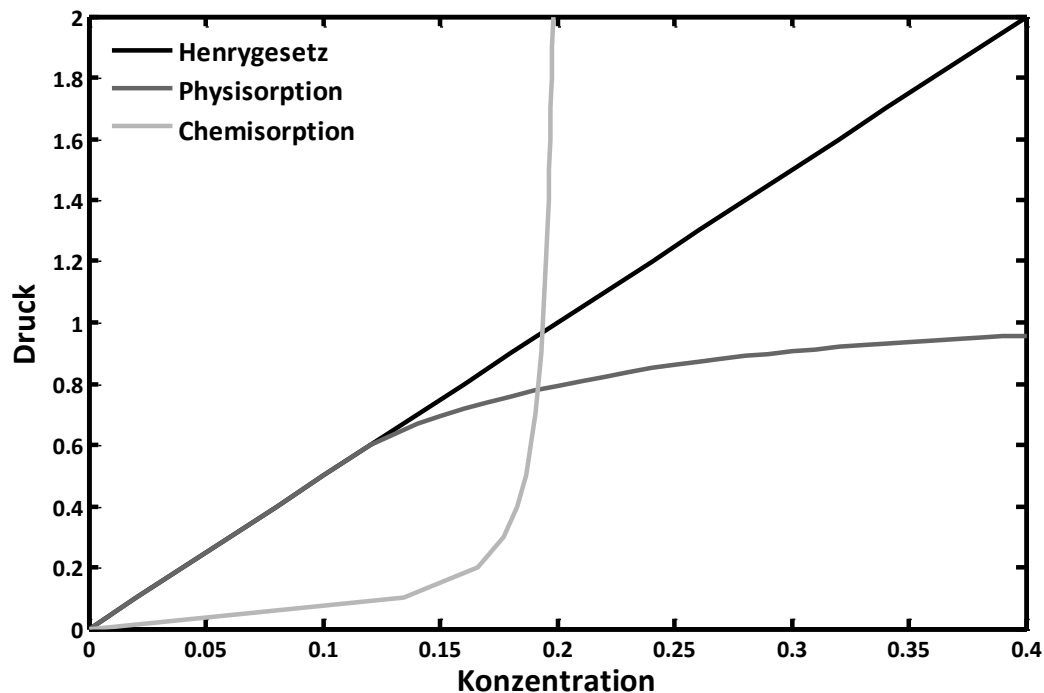


Abbildung 2.5: Prinzipskizze eines P - x -Diagramms für Physisorption und Chemisorption

Bei niedrigen Partialdrücken kann mit reaktiven Lösungsmitteln eine höhere Beladung mit den zu lösenden Gaskomponenten erreicht werden. Durch die Reaktion ist darüber hinaus eine große Selektivität erzielbar. Sind alle reaktiven Gruppen abgereagert, steigt die gelöste Menge Gas mit dem Partialdruck nur noch durch die physisorptive Löslichkeit an. Die zur Regeneration des chemisch gebundenen Gases notwendige zuzuführende Reaktionsenthalpie kann zu einem insgesamt hohen Wärmebedarf der Chemisorption führen. Bei der Lösungsmittelauswahl ist daher eine Abwägung des Regenerationsaufwandes und der Kapazität notwendig. Dabei sind Prozessvorgaben zu berücksichtigen. In der folgenden Aufzählung sind grundsätzliche Kriterien für die Lösungsmittelauswahl zusammengefasst (Fitzer 1995, Seiler 2006, Ohle 2009, Stark 2010).

- Niedrige Absorptionsenthalpie für eine Regeneration unter niedrigem Wärmeaufwand
- Hohe Kapazität für die Zielkomponente für eine Minimierung des notwendigen Lösungsmittelstroms
- Hohe thermische Stabilität, um Zersetzung zu vermeiden
- Chemische Stabilität gegen alle Gasbegleitkomponenten zur Erhaltung der Lösungsmittelwirkung
- Niedriger Dampfdruck zur Vermeidung von Lösungsmittelverlusten über die Gasphase
- Hohe Selektivität, um die Produktspezifikationen zu garantieren und die Wertstoffverluste gering zu halten

- Niedrige Viskosität für gute Stoffübergangseigenschaften und ein einfaches Handling im Prozess
- Niedrige Lösungsmittelkosten
- Keine korrosive Wirkung des Lösungsmittels

Bei beiden Mechanismen wird der Arbeitshub durch den Unterschied der Löslichkeiten bei Absorptions- und Desorptionsbedingungen bestimmt. Es sollen daher in der Absorption Bedingungen für eine hohe Löslichkeit und in der Desorption für eine niedrige Löslichkeit herrschen. Dies kann durch die entsprechende Variation der Temperaturen beider Prozessschritte erreicht werden. Abhängig, ob der Lösungsvorgang endotherm oder exotherm abläuft, nimmt die Löslichkeit mit der Temperatur zu bzw. ab. Ein hoher Partialdruck begünstigt die Aufnahmekapazität eines Lösungsmittels für ein Gas. In der Desorption wird der Partialdruck der Zielkomponenten entsprechend erniedrigt. Dies kann z.B. auch isobar durch das Strippen mit einem Inertgas geschehen.

Die Auslegung und Modellierung der Absorption ist mit Hilfe verschiedener Ansätze möglich (Seader 2006). Im Stufenmodell wird die Absorptionskolonne über n theoretische Trennstufen beschrieben. Dies ist in Abbildung 2.6 skizziert.

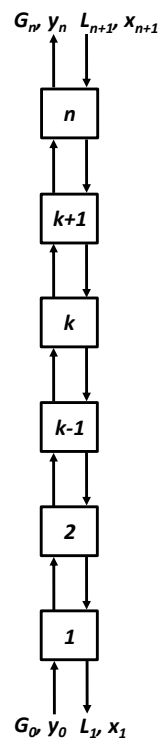


Abbildung 2.6: Stufenmodell einer Absorptionskolonne

Die Komponentenbilanz einer Komponente i auf Stufe k ergibt Gleichung (30).

$$L_{k-1} \cdot x_{i,k-1} + G_{k+1} \cdot y_{i,k+1} = L_k \cdot x_{i,k} + G_k \cdot y_{i,k} \quad (30)$$

Dabei sind L_k und G_k die Lösungsmittel- bzw. Gasströme in der Stufe k , $x_{i,k}$ und $y_{i,k}$ entsprechen der molaren Konzentration der Komponente i auf Stufe k . Es gilt dabei die Annahme, dass auf jeder Stufe Komponente i im Phasengleichgewicht steht. Dies wird jeweils mit dem linearen Henrygesetz beschrieben (vgl. Gleichung (31)).

$$H_{i,LM} \cdot x_{i,k} = y_{i,k} \cdot P \quad (31)$$

Die Kombination aus Gleichung (30) und Gleichung (31) liefert einen Ausdruck für den Molenbruch $x_{i,k}$ einer Komponente i auf Stufe k in der Flüssigkeit (vgl. Gleichung (32)).

$$x_{i,k} = \frac{L_{k-1} \cdot x_{i,k-1} + \frac{G_{k+1} \cdot H_{i,LM} \cdot x_{i,k+1}}{P}}{L_k + \frac{G_k \cdot H_{i,LM}}{P}} \quad (32)$$

Aus Gleichung (32) resultieren $n+1$ Gleichungen für die Molenbrüche der Komponente i auf jeder Stufe. Für die Zusammensetzung am Absorberaustritt in der Flüssigphase ergibt sich unter Anwendung einer geometrischen Reihenentwicklung die Kremser-Gleichung für $x_{i,n}$ (vgl. Gleichung (33)) (Kremser 1930, Schulte 2012).

$$x_{i,n} = \left(\frac{1 - A^n}{1 - A^{n+1}} \right) \cdot \left(\frac{y_{i,n+1}}{m} - x_{i,0} \right) + x_{i,0} \quad (33)$$

mit

$$m = \frac{H_{i,LM}}{P_i} \quad (34)$$

$$A = \frac{L}{mG} \quad (35)$$

wobei A den Absorptionsfaktor bezeichnet. Dabei gilt die Annahme, dass die Flüssigkeits- und Gasströme über die Kolonne konstant bleiben (vgl. Gleichung (36) und Gleichung (37)).

$$L_0 = L_k = L_{n+1} \quad (36)$$

$$G_0 = G_k = G_{n+1} \quad (37)$$

Die Werte $y_{i,n+1}$ und $x_{i,0}$ ergeben sich aus der Rohgaszusammensetzung bzw. der Zusammensetzung des Lösungsmittels bei Eintritt in den Absorber. In Gleichung (38) bis Gleichung (40) ist gezeigt, wie der Wärmebedarf q_{Tot} pro abgetrennten kg CO₂ aus der

abgetrennten Menge CO_2 $n_{\text{Abs},\text{CO}_2}$ abgeleitet werden kann. In Gleichung (41) ist die Berechnungsvorschrift für den Methanschlupf S formuliert.

$$n_{\text{Abs},\text{CO}_2} = L(X_{\text{CO}_2,n+1} - X_{\text{CO}_2,0}) \quad (38)$$

$$n_{\text{Abs},\text{CH}_4} = L(X_{\text{CH}_4,n+1} - X_{\text{CH}_4,0}) \quad (39)$$

$$q_{\text{Tot}} = \frac{\dot{m}_{\text{LM}}}{n_{\text{Abs},\text{CO}_2} \cdot M_{\text{CO}_2}} \cdot c_{p,\text{LM}} \cdot \Delta T + q_{\text{Abs},\text{CO}_2} \quad (40)$$

$$S = \frac{\text{Methan im Abgas}}{\text{Methan im Rohgas}} = \frac{n_{\text{Abs},\text{CH}_4}}{n_{\text{Abs},\text{CH}_4,0}} \quad (41)$$

Dabei ist \dot{m}_{LM} der Massenstrom des umlaufenden Lösungsmittelstroms, $c_{p,\text{LM}}$ die Wärmekapazität des Lösungsmittels und ΔT die Temperaturdifferenz, um die das Lösungsmittel erwärmt wird. Die zur Berechnung benötigte Absorptionsenthalpie $q_{\text{Abs},\text{CO}_2}$ ergibt sich aus Gleichung (29).

2.2.2.2 Membranverfahren

Die Trennung eines Gasgemisches über eine Membran wird Gaspermeation genannt. In Abbildung 2.7 ist dieser Vorgang in einer Prinzipskizze dargestellt.

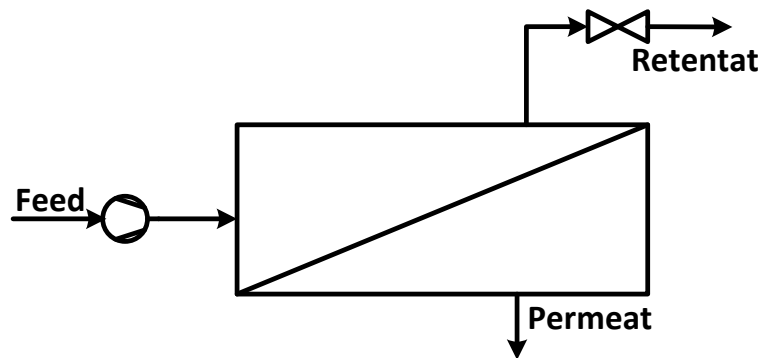


Abbildung 2.7: Prinzipskizze einer Gaspermeation

Das Feedgas mit dem zu trennendem Gasgemisch wird in ein Membranmodul geleitet. Die Bestandteile, die nicht durch die Membran treten, werden als Retentat zurückgehalten. Das Permeat bezeichnet den Teil des Gases, das über die Membran getreten ist (Seader 2006, Melin 2010). Die Membran soll dabei selektiv bestimmte Komponenten zurückhalten bzw. passieren lassen, um die gewünschten Produktgaszusammensetzungen zu erzielen. Dabei darf der Membranwerkstoff nicht mit einem Gasbestandteil reagieren und muss mechanisch bei Betriebsdruck und -temperatur stabil bleiben. Die Unterteilung der Membranen und der Verfahren ist einerseits nach dem Werkstoff und andererseits nach dem Trennmechanismus möglich. Dabei wird zwischen organischen und anorganischen Membranen unterschieden (Nunes 2007). Typische Vertreter anorganischer Membranen sind Keramiken oder

Kohlenstoffmolekularsiebe, bei organischen Verbindungen dominieren Polymermembrane (Nunes 2007, Melin 2010). Die Trennung kann wie bei Siebprozessen über Größenausschluss erfolgen. Kleine Moleküle permeieren über die Membran, während große Moleküle zurückgehalten werden. Dagegen werden in den meisten Fällen in der Gastrennung sogenannte dichte Membranen eingesetzt. Dabei lösen sich die Gase in der Membran und diffundieren dann durch diese hindurch. Bei Polymeren bestimmt der Zustand des Werkstoffes, welcher der beiden Vorgänge der für die Trennung bestimmende Schritt ist. Bei gummiartigen Polymeren ist die Diffusion von Gasen und Dämpfen sehr hoch (Behling 1989, Ghosal 1996, Melin 2010). Es dominiert also der Einfluss der Löslichkeit. Bei glasartigen Polymeren ist das Verhalten genau umgekehrt. Die Diffusion ist um Größenordnungen geringer als bei gummiartigen Polymeren und somit bestimmend für die Trennung. Im selben Maße nimmt dafür die Selektivität aufgrund der Löslichkeit für Gase zu (Ho 1992, Ghosal 1996, Melin 2010). Für Gaspermeationsprozesse werden daher glasartige Polymere bevorzugt.

Für die Gastrennung können nicht nur ein Membranmodul, sondern auch mehrstufige Verschaltungen verwendet werden. In Abbildung 2.8 sind zweistufige Verfahren in der Stripper- bzw. der Enricherverschaltung dargestellt. Ziel hierbei ist es wieder, die beiden austretenden Stoffströme aus dem System auf die gewünschte Zusammensetzung zu reinigen.

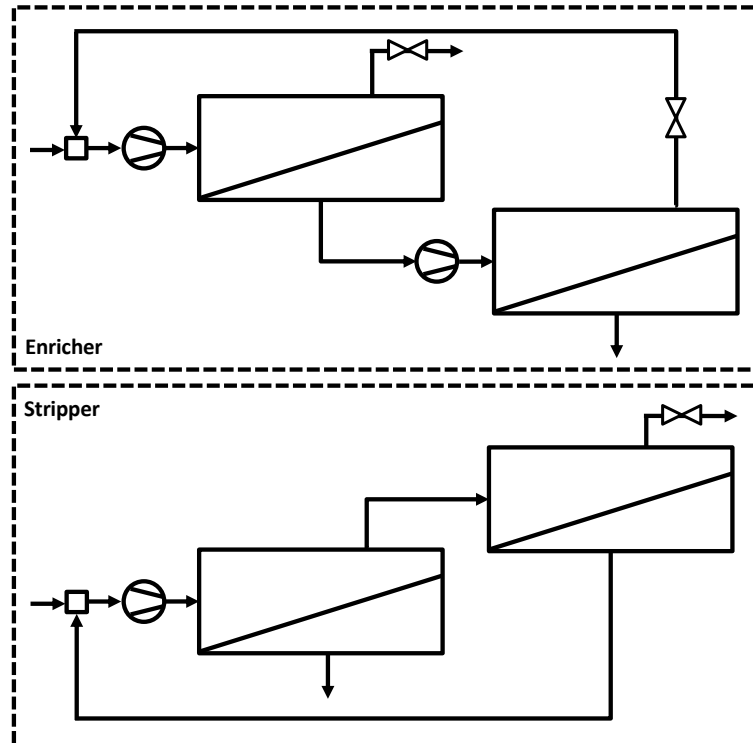


Abbildung 2.8: Prinzipskizze der Enricher- und Stripperschaltung

Bei einer Enricherverschaltung wird in der ersten Stufe das Retentat auf die gewünschte Gaszusammensetzung gebracht. Das Permeat wird verdichtet und über die Enricherstufe geleitet. Das Permeat dieser Stufe besitzt dann ebenfalls die gewünschte Zusammensetzung.

Das Retentat wird wieder zurück in die erste Stufe geleitet. In der Stripperverschaltung liegt der umgekehrte Fall vor. Das erste Membranmodul ist so ausgelegt, dass zuerst das Permeat angereichert wird und den Prozess verlässt. Das Retentat wird über die Stripperstufe geleitet und muss dazu nicht mehr verdichtet werden, wenn die Annahme gilt, dass das Membranmodul keinen Druckverlust aufweist. Nach dieser zweiten Stufe liegt im Retentat die gewünschte Reinheit vor, das Permeat wird zusammen mit dem Rohgas in den Kompressor geleitet und in die erste Membranstufe geführt. Darüber hinaus sind auch Verschaltungen mit weiteren Modulen möglich (Baker 2008). Daraus ergeben sich, je nach Prozessanforderung und Randbedingungen, entsprechende Werte für die Anzahl an Membranmodulen, die Membranfläche und die Anzahl an Kompressoren. Bei der Auslegung muss das ökonomische und verfahrenstechnische Optimum ermittelt werden.

Der Fluss durch die Membran bei Lösungs-Diffusionsmodellen kann allgemein über Gleichung (42) in Worten beschrieben werden. Dabei kann als Maß für den Fluss einer Komponente i durch die Membran M die Permeabilität P_i über den aus der Löslichkeit abgeleiteten Sorptionskoeffizienten der Komponente i in der Membran $S_{i,M}$, sowie dem Diffusionskoeffizienten $D_{i,M}$ der Komponente i in der Membran definiert werden (vgl. Gleichung (43)). Die auf die Membrandicke d_M bezogene Permeabilität ist die Permeanz Q_i (vgl. Gleichung (44)).

$$\text{Fluss durch die Membran} = \text{Konzentration} \cdot \text{Beweglichkeit} \cdot \text{Triebkraft} \quad (42)$$

$$P_i = S_{i,M} \cdot D_{i,M} \quad (43)$$

$$Q_i = \frac{P_i}{d_M} S_{i,M} \cdot D_{i,M} \quad (44)$$

Für eine industrielle Anwendung sollen Selektivität und Permeabilität maximal sein. Bei der Auswertung verschiedener polymerbasierter Werkstoffe haben Robeson et al. festgestellt, dass diese beiden Effekte gegenläufig sind (Robeson 1991, Robeson 2008). Bei der Wahl einer selektiven Membran kann die Permeanz durch eine Reduzierung der Membrandicke erhöht werden. Um die mechanische Stabilität zu gewährleisten, kann eine poröse Stützschiicht integriert werden.

In Abbildung 2.9 ist der Fluss der Komponente i über die Membran skizziert.

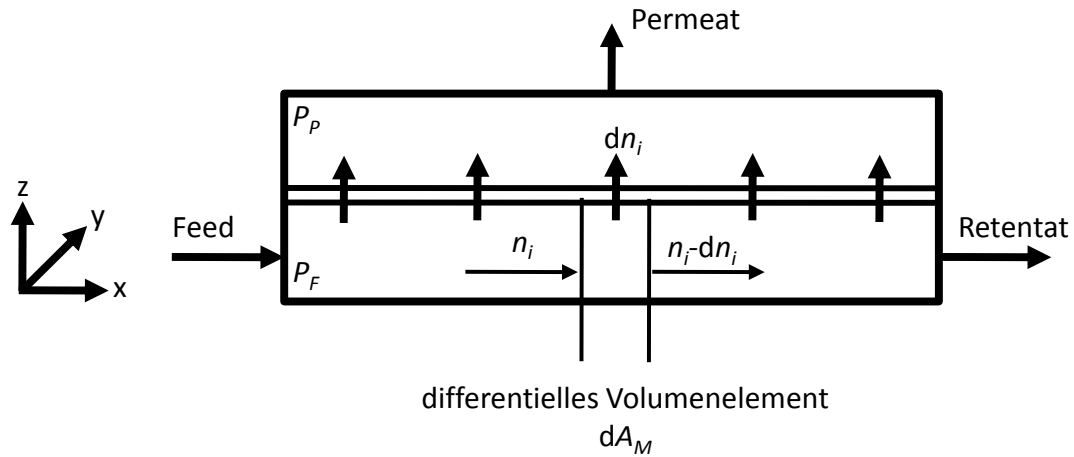


Abbildung 2.9: Fluss über eine im Kreuzstrom angeströmte Membran

Der Gasstrom tritt mit dem Feeddruck P_F über den Feed in die Membran ein. Der Transmembranfluss in z -Richtung ist durch die Diffusions- und Lösungsvorgänge und dem Permeatdruck P_P bestimmt. Die Betrachtung über ein differenzielles Volumenelement dA_M in x -Richtung teilt den eintretenden Komponentenstrom n_i in den differentiellen Permeatstrom dn_i und Retentatstrom $n_i - dn_i$. Die Gesamtheit der Vorgänge liefert dann den Gesamtpermeat- und retentatstrom. Für die Modellierung des Stofftransports n_i kann aus Abbildung 2.9 und Gleichung (42) die Gleichung (45) abgeleitet werden (Melin 2010).

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -c_{i,M} \cdot A_M \frac{D_{iM,0}}{RT} \cdot \frac{\partial \mu_{i,M}}{\partial z} \quad (45)$$

Dabei ist $c_{i,M}$ die Konzentration der Komponente i in der Membran, A_M die Membranfläche und $\mu_{i,M}$ das chemische Potential der Komponente i innerhalb der Membran. Die Löslichkeit in der Membran wird über einen linearen Sorptionsansatz beschrieben (vgl. Gleichung (46)). Aus der Definition des chemischen Potentials und der Aktivität folgt Gleichung (47) bzw. Gleichung (48).

$$c_i = S_{i,M} \cdot P_i \quad (46)$$

$$\mu_{i,M} = \mu_{i,0} + R \cdot T \cdot \ln(a_i) \quad (47)$$

$$a_i = \frac{f_i}{f_{i,0}} = \frac{P_i \cdot \varphi_i}{f_{i,0}} \quad (48)$$

Aus Gleichung (45) bis Gleichung (48) kann Gleichung (49) hergeleitet werden. Dabei gilt die Annahme des idealen Gases mit dem Fugazitätskoeffizienten $\varphi_i = 1$.

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -S_{i,M} \cdot D_{i,M} \cdot A_M \cdot \frac{\partial P_i}{\partial z} \quad (49)$$

2.2.3 Gruppenbeitragsmethoden für die Vorhersage von thermophysikalischen Reinstoffeigenschaften

Für die Modellierung und Simulation von Prozessen ist eine mathematische Beschreibung von Reinstoff- und Wechselwirkungseigenschaften notwendig. Für Stoffe, deren Eigenschaften nicht experimentell vermessen sind, ist darüber hinaus die Vorhersage von thermophysikalischen Daten interessant. Eine Möglichkeit zur Realisierung dieser beiden Punkte ist die Verwendung von Gruppenbeitragsmethoden, aus denen diese Eigenschaften berechnet werden können. Das Prinzip dieses Ansatzes ist im Folgenden kurz skizziert.

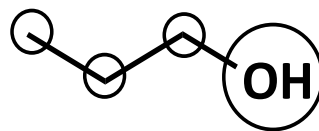


Abbildung 2.10: Einteilung von 1-Propanol in Strukturgruppen

Bei Gruppenbeitragsmethoden werden Moleküle in bestimmte Cluster eingeteilt. In Abbildung 2.10 ist dies für 1-Propanol demonstriert. Die Verbindungen werden also durch Art und Anzahl der auftretenden strukturellen Elemente charakterisiert. In Gleichung (50) ist eine allgemeine Berechnung der Stoffeigenschaft aus den Gruppenbeiträgen aufgeführt.

$$Eigenschaft = f(N_i, a_i, k_i) \quad (50)$$

Die thermophysikalischen Daten sind eine Funktion der Anzahl der auftretenden Strukturgruppen N_i , einem zugeordneten Gruppenbeitrag a_i sowie angepasster Parameter k_i . Die mathematische Struktur ist dabei beliebig kompliziert und kann z.B. um Terme zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit erweitert werden. In der Form von Gleichung (50) spricht man von Gruppenbeitragsmethoden erster Ordnung. Die molekulare Clusterung berücksichtigt dabei nicht die chemische Natur der nächsten Nachbarn. Bei der Entwicklung solcher Methoden wird in einem ersten Schritt für eine Vielzahl von Stoffen, für die die zu berechnende Eigenschaft aus Experimenten bekannt ist, eine Zerlegung in Gruppen vorgenommen. Die Gruppenbeiträge sowie weitere Parameter werden an die gewählte Struktur der Gleichung (50) angepasst. Für eine Vorhersage der Stoffeigenschaft bzw. für die mathematische Beschreibung steht diese Gleichung dann für Stoffe aus dem Set der angepassten Verbindungen sowie für alle anderen Moleküle zur Verfügung. Voraussetzung

ist, dass die Strukturgruppen enthalten sind, für die die Anpassung durchgeführt wurde. Die Herausforderung besteht also darin, die Methode auf eine große Anzahl verschiedener Moleküle mit guter Genauigkeit anwenden zu können. Dazu ist eine große und qualitativ hochwertige Datenbasis sowie die richtige mathematische Form für Gleichung (50) notwendig. In der Literatur finden sich viele verschiedene Gruppenbeitragsmethoden für Reinstoffeigenschaften und Wechselwirkungseigenschaften wie den Aktivitätskoeffizienten (Simon 1956, Fredenslund 1975, Fredenslund 1977, Joback 1987, Nannoolal 2007). Für die in dieser Arbeit untersuchten Stoffe aus den Klassen der hyperververzweigten Polymere bzw. Ionischen Flüssigkeiten ist die Anzahl an Modellen geringer. Die Begründung liegt in einer kleineren Datenbasis sowie der komplexen chemischen Struktur von langkettigen Molekülen bzw. ionischen Systemen sowie im Einfluss der Entropie.

2.2.4 Quantenchemische Methoden für die Vorhersage von thermophysikalischen Eigenschaften

Die Quantenchemie ist die Anwendung der Quantenmechanik auf chemische Probleme. Dabei sind Eigenschaften wie die Energie von Molekülen oder Wechselwirkungen von Molekülen untereinander prinzipiell nur aus Naturkonstanten ohne empirische Parameter ableitbar. Dies macht derartige Methoden für universale Modelle in thermodynamischen Fragestellungen interessant. Dazu ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung zu lösen (vgl. Gleichung (51)) (Schrödinger 1926). Diese ist ausreichend, um stationäre Zustände und die daraus abgeleiteten Eigenschaften wie Kernkonfiguration oder Bildungsenergien zu beschreiben (Spuhl 2006).

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (51)$$

In Gleichung (51) steht $\Psi(\mathbf{r})$ für die Wellenfunktion, in der mit den Ortskoordinaten r_i der N Teilchen des Systems und der Zeit die vollständige Zustandsinformation enthalten ist. E ist der dazugehörige Eigenwert der Funktion und enthält die Energie des durch $\Psi(\mathbf{r})$ beschriebenen Systems. Der Hamiltonoperator \hat{H} ist der Operator der Gesamtenergie des Systems. Eine exakte Lösung von Gleichung (51) ist nur für sehr einfache Probleme möglich, für die eine Formulierung der Wellenfunktion gefunden werden kann. Es sind daher Vereinfachungen und Näherungen notwendig. Ein wesentlicher Ansatz ist dabei die Born-Oppenheimer-Approximation (Born 1927). Hier wird mit der Annahme der sehr viel höheren Masse des Atomkerns im Vergleich zu den Elektronen die Bewegung dieser beiden Molekülbestandteile separiert. Damit sind Eielektronensysteme exakt lösbar. Für Mehrteilchensysteme können ab-initio-Methoden, also Methoden ohne empirische Parameter, oder semi-empirische Methoden verwendet werden, die auf diesen Grundlagen beruhen. Wichtige ab-initio Verfahren sind die Hartree-Fock-Näherung (HF) sowie post-HF-Näherungen mit nachgeschalteten Korrekturalgorithmen zur Berücksichtigung der

Korrelationsbewegung von Elektronen (Spuhl 2006). Wichtige semiempirische Methoden sind MNDO, AM1 und PM3 (Dewar 1977, Dewar 1985, Bartlett 1989, Dymek 1989, Szabó 1989, Roos 1992).

Im Hohenberg-Kohn-Theorem von 1964 wird gezeigt, dass die Energie eines quantenchemischen Systems über die Elektronendichte im Grundzustand des Atoms oder Moleküls ausgedrückt und als Funktional der Elektronendichte dargestellt werden kann (Koch 2002). Dieses Funktional kann durch die Kohn-Sham-Methode angenähert werden. Die Gesamtenergie ist dann letztlich in Gleichung (52) definiert.

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (52)$$

Dabei ist E_T die kinetische Energie, E_V die potentielle Energie der Kern-Elektron-Wechselwirkung und der Kern-Kern-Abstoßung, E_J die Wechselwirkung der Elektronen untereinander sowie E_{XC} die Austausch-Korrelations-Energie (Eschenbacher 2012). Diese Herangehensweise zur Lösung von quantenmechanischen Problemen wird in der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zusammengefasst (Dreizler 1990). Für die Beschreibung der Energieanteile und die Lösung der Funktionale sind wiederum Vereinfachungen und Näherungslösungen notwendig. Dabei hat sich die DFT-Methode als Standard für die Berechnung von Molekülgeometrien und Elektronendichten durchgesetzt.

Mit den gezeigten Methoden lassen sich Eigenschaften von einzelnen Molekülen im Vakuum oder der Gasphase berechnen. Für Beschreibungen von kondensierten Phasen sind Erweiterungen notwendig. Dazu können so genannte „Continuum Solvation Models“ (CSM) verwendet werden, die auf den Arbeiten von Born, Kirkwood und Onsager basieren (Born 1920, Kirkwood 1934, Onsager 1936, Klamt 1995). Hier wird das in einem Fluid gelöste Molekül in ein dielektrisches Kontinuum mit der Dielektrizitätskonstante ε eingebettet. Daraus ergibt sich eine Kavität an der Fläche zwischen Molekül und Kontinuum. Mit der Annahme des unendlich ausgedehnten Kontinuums und einem gelösten Teilchen in unendlicher Verdünnung ist nur diese Grenzfläche relevant. Die Ladungsdichteverteilung kann aus der Ladungsdichte $\sigma(r)$ am Punkt r durch Gleichung (53) beschrieben werden.

$$4 \cdot \pi \cdot \sigma(r) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \cdot n(r) \cdot E(r) \quad (53)$$

Dabei ist ε die Dielektrizitätskonstante, $n(r)$ der Normalenvektor und $E(r)$ die elektrische Feldstärke. Klamt und Schüürmann liefern mit dem Conductor-like Screening Model COSMO eine mathematische Vereinfachung zur Lösung von Gleichung (53) (Klamt 1993). Hierbei wird das Kontinuum als perfekter Leiter mit $\varepsilon = \infty$ betrachtet. Die Erweiterung dieses

Modells ist das Conductor-like Screening Model for Real Solvents COSMO-RS (Klamt 1995). Damit können Wechselwirkungen zwischen Molekülen beschrieben und über den Aktivitätskoeffizienten thermodynamisch fassbar gemacht werden (Maaßen 1995, Spuhl 2006). Dazu werden die Wechselwirkungen der Oberflächensegmente durch COSMO-Rechnungen bestimmt. Aus der Häufigkeitsverteilung ergibt sich das σ -Profil als ein individueller „Fingerabdruck“ für ein Molekül. Mit Methoden der statistischen Thermodynamik können die Wechselwirkungen zwischen den Segmenten gemäß ihrer Ladungsdichte und Häufigkeit ausgewertet werden. Das pseudochemische Potential $\mu_S^*(\sigma)$ eines Segments ergibt sich aus Gleichung (54).

$$\mu_S^*(\sigma) = -\frac{RT}{a_{\text{eff}}} \ln \left\{ \int P_S(\sigma') \exp \left[\frac{a_{\text{eff}}}{RT} (\mu_S^*(\sigma') - E_{\text{misfit}}(\sigma, \sigma') + E_{\text{hb}}(\sigma, \sigma')) \right] d\sigma' \right\} \quad (54)$$

E_{misfit} ist die Misfit-Energie, die notwendig ist, um den idealen Leiter zwischen zwei Segmenten zu entfernen. E_{hb} ist ein Energieterm für Wasserstoffbrückenbindungen. $P_S(\sigma')$ ist das σ -profil der Mischung aus der gewichteten Summe der Einzelprofile. Daraus ergibt sich das σ -Potential μ_i^* einer Mischung (vgl. Gleichung (55)).

$$\mu_i^* = \mu_{i,C}^* + \int P_i(\sigma) \mu_S^*(\sigma) d\sigma \quad (55)$$

Der kombinatorische Anteil des pseudochemischen Potentials $\mu_{i,C}^*$ berechnet sich nach Klamt (Klamt 2000). Der Aktivitätskoeffizient γ_i einer Komponente i ergibt sich dann aus dem pseudochemischen Potential der Komponente i μ_i^* in der Mischung und dem entsprechenden pseudochemischen Potential der Komponente i im gewählten Referenzzustand μ_{0i}^* (vgl. Gleichung (56)).

$$\gamma_i = \exp \left(\frac{\mu_i^* - \mu_{0i}^*}{RT} \right) \quad (56)$$

2.3 Verwertung und Aufarbeitung von Biogas

Biogas entsteht durch die Fermentation von organischen Materialien in einem mikrobiellen anaeroben Abbau. Das Hauptprodukt dieser Gärung ist Methan, das energetisch verwertet werden kann. Dies macht Biogas als regenerative Energiequelle interessant, da die Fermentation und die anschließende Verwertung als kontinuierlicher Prozess ausgeführt werden und so keinen tages- oder jahreszeitlichen Schwankungen unterliegen. Für das Jahr

2011 gibt der Fachverband Biogas e.V. eine Gesamtzahl von 7320 Biogasanlagen mit einer installierten elektrischen Leistung von 2997 MW an. Für 2013 wird eine Steigerung auf 7874 Anlagen mit einer Leistung von 3364 MW prognostiziert. Dies entspricht einem Anteil am Stromverbrauch von 3,09 bzw. 3,73 %. Für die mittel- und langfristige Entwicklung ist aufgrund der politisch und gesellschaftlich gewünschten Energiewende mit weiteren Zuwächsen zu rechnen. Diese Entwicklung ist gerade für den Freistaat Bayern von besonderem Interesse, da dort aktuell schon 1/3 aller in Deutschland installierten Anlagen vorhanden sind. Die Produktion und Verwertung von Biogas nimmt also eine wichtige Position für den zukünftigen Energiemix ein und ist aus energiepolitischer wie auch ökonomischer Sicht ein bedeutender Faktor.

Die typischen Schritte von der Fermentation über die Gasaufbereitung und -nutzung ist in Abbildung 2.11 skizziert.

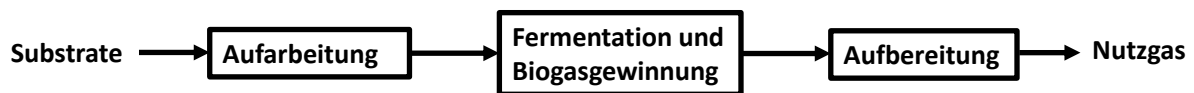


Abbildung 2.11: Verfahrensschritte der Biogasgewinnung zur Nutzung und Verwertung

Die Substrate werden angeliefert und für die Fermentation vorbereitet. Diese reichen von Energiepflanzen, Gülle, organische Abfälle bis zu Klärschlämmen (FNR 2006). In der Fermentation werden über einen Abbau in vier Schritten durch verschiedene Bakterien die organischen Verbindungen in kleinere Moleküle zersetzt. Die Zusammensetzung des Produktgases ist in Tabelle 2.1 zusammengefasst (Cerbe 2008, Krayl 2009). Die genauen Anteile hängen u.a. vom verwendeten Substrat und den mikrobiologischen Stämmen ab.

Tabelle 2.1: Typische Zusammensetzung von Biogas und Einspeisevoraussetzung (Cerbe 2008, Krayl 2009)

Komponente	Symbol	Biogas	DVGW-Richtwerte G 260/262
Methan	CH ₄	55-70 Vol-%	gem. Brennwert
Wasserstoff	H ₂	k.A.	< 5 Vol-%
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	30-45 Vol-%	< 6 Vol-%
Stickstoff	N ₂	< 2 %	k.A.
Sauerstoff	O ₂	< 0,5 Vol-%	0,5 %
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	bis 1000 mg·m ⁻³	< 5 mg·Nm ⁻³
Kohlenwasserstoffe	C _x H _y	< 100 ppm	< Kondensationspunkt
Wasser	H ₂ O	gesättigt	< Kondensationspunkt
Brennwert	H _{s,N}	6-7,5 kWh·m ⁻³	8,4-13,1 kWh·Nm ⁻³

Abhängig von der Art der weiteren Verwertung schließt sich nach der Fermentation die Gasaufbereitung an. In Tabelle 2.2 sind die vier prinzipiell möglichen Nutzungspfade von Biogas sowie die erreichbare Endenergie aus der gewichteten Summe aus Strom und Wärme zusammengefasst (Mühlenhoff 2011).

Tabelle 2.2: Übersicht über Nutzungspfade von Biogas (Mühlenhoff 2011)

Nutzungspfad	Beschreibung	Endenergie / kWh
Blockheizkraftwerk (BHKW) mit Kraft-Wärme-Kopplung (KWK)	Biogas wird am Entstehungsort in einem Blockheizkraftwerk verstromt und die erzeugte Wärme zu 60% genutzt (z.B. Fernwärme).	19750
Einspeisung ins öffentliche Erdgasnetz	Biogas wird aufbereitet und in das öffentliche Erdgasnetz eingespeist. Die Verwertung erfolgt dann in zentralen BHKW mit KWK.	19710
Nutzung in einem Erdgaskessel	Aus der thermischen Verwertung in einem Erdgaskessel wird nur die Wärme genutzt.	11647
BHKW ohne Nutzung der Wärme	Aus der Verwertung wird nur der Strom genutzt.	15089

Eine Verwertung ohne die kombinierte Nutzung von Strom und Wärme ist aus energetischer Sicht nicht sinnvoll. Eine Verwendung in Blockheizkraftwerken mit Kraft-Wärme-Kopplung (BHKW mit KWK) ist der Einspeisung ins öffentliche Erdgasnetz energetisch leicht überlegen. Dabei müssen aber auch andere Gesichtspunkte berücksichtigt werden. Für die Verwertung des lokal erzeugten Strom und der Wärme müssen Abnehmer und eine entsprechende Infrastruktur vorhanden sein. Gerade bei größeren Anlagen ist dies nicht immer gewährleistet. Darüber hinaus wird die Einspeisung in das Erdgasnetz durch das Erneuerbare Energien Gesetz (EEG) vergütet und bietet somit auch wirtschaftliche Anreize. Die energetischen Nachteile im Vergleich zur sofortigen Nutzung in BHKW mit KWK können durch optimierte Aufreinigungsprozesse egalisiert werden. Dies ist das Ziel der vorliegenden Arbeit. Deshalb werden die Voraussetzungen zur Einspeisung und die Gasaufbereitung näher beschrieben. In Tabelle 2.1 sind die gesetzlichen Anforderungen an Biomethan zusammengefasst, die die Zusammensetzung von Gasen zur Einspeisung in das Erdgasnetzen regeln. Diese finden sich im Arbeitsblatt G 260 und G 262 des Deutschen Verbandes für Gas und Wasser (DVGW 2004, DVGW 2008). Aus dem Vergleich zwischen der typischen Rohgaszusammensetzung und den Anforderungen wird deutlich, dass die Abtrennung von Wasser, Sauerstoff und Schwefelverbindungen wichtige Prozessschritte darstellen. Diese sind in diversen Literaturstellen gut zusammengefasst (Reppich 2009, Urban 2009b). Die mengenmäßig größte Verunreinigung stellt CO₂ dar. Dafür können verschiedene Verfahren gewählt werden, die ihre spezifischen Vor- und Nachteile sowie Anforderungen aufweisen. Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung und Evaluation neuartiger Absorptionsmittel für die CO₂-Abtrennung, um die notwendigen Aufreinigungsschritte zur Biogasverwertung zu optimieren. Deshalb werden in Abschnitt 2.3.1 nicht-absorptive Verfahren näher erläutert, um diese Techniken im Vergleich zur Absorption einordnen zu können. In Abschnitt 2.3.2

wird auf die Absorption und dabei besonders auf die Lösungsmittelsysteme näher eingegangen.

2.3.1 Nicht-absorptive Verfahren zur CO₂-Abtrennung

Im Folgenden werden die thermodynamischen Prinzipien und Verfahrensbeschreibungen zu den jeweiligen industriellen Umsetzungen von nicht-absorptiven Verfahren zur CO₂-Abtrennung diskutiert.

Druckwechseladsorption

Die Druckwechseladsorption (engl. Pressure-Swing Adsorption PSA) basiert auf dem unterschiedlichen Adsorptionsverhalten von Methan und CO₂ auf dem Adsorbens. In Abbildung 2.12 ist eine Prozessskizze hierzu abgebildet.

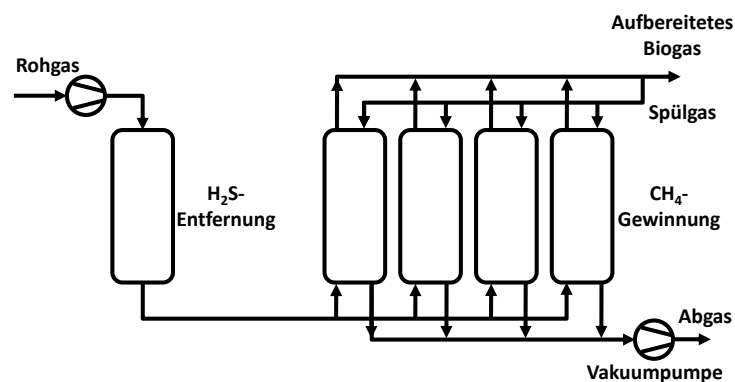


Abbildung 2.12: Verfahrensfliessbild einer PSA-Anlage

Das Rohgas durchläuft eine Vorentschwefelung und Trocknung und tritt dann unter erhöhtem Druck in den Adsorber ein. Dort bindet CO₂ selektiv am Adsorbens, für den in der Biogasaufbereitung vor allem Kohlenstoffmolekularsiebe eingesetzt werden (Reppich 2009, Urban 2009b). Diese bieten eine theoretisch unendliche Standzeit, wenn mit dem Rohgas keine Störkomponenten wie Kohlenwasserstoffe oder Öltropfen eingetragen werden. Die Betriebsdrücke während der Adsorption betragen zwischen 5 und 14 bar. Das aufbereitete Biogas steht dann für weitere Konditionierungen bzw. die Einspeisung bereit. Die Regeneration erfolgt durch Druckabsenkung im Adsorber und Spülen mit Spül- bzw. Roh- oder Produktgas. Zur Gewährleistung eines kontinuierlichen Betriebes werden deshalb parallel 4 bis 6 Adsorber betrieben, die jeweils wechselseitig adsorbieren bzw. desorbieren. Durch das Herabsenken des Partialdruckes für die adsorbierten Gase gehen diese wieder in die Gasphase über. Die Drücke liegen dabei bei etwa 100 mbar, so dass sowohl der Einsatz von Kompressoren für die Adsorption als auch von Vakuumpumpen für die Desorption notwendig ist. Für den Betrieb von PSA-Anlagen in der Biogasaufbereitung existiert eine große Betriebserfahrung. Sie kann für Rohgasmengen von 5 bis 5000 Nm³·h⁻¹ angewendet werden und erzielt Methanreinheiten von über 96 Vol-% ohne den Anfall von Abwasser oder anderen Chemikalien. Die Methanverluste liegen mit 3 % relativ hoch. Für das Abgas wird eine Nachbehandlung notwendig.

Membranverfahren

Wie in Abschnitt 2.2.2.2 detailliert beschrieben können Membranen zur Gastrennung eingesetzt werden. In der kommerziellen Anwendung kommen diese erst seit neueren Entwicklungen bei Membranwerkstoffen zum Einsatz (Priske 2009, Balster 2012). Die Selektivität und Permeabilität des Materials bestimmt die Modulgröße und den spezifischen Energiebedarf. Allgemein wird das Rohgas auf 10 bis 20 bar verdichtet und über mehrstufige, miteinander verschaltete Membranmodule geleitet. Wie in Abbildung 2.8 gezeigt, werden Ströme so zurückgeführt, dass die Produktreinheit erreicht und gleichzeitig der Methanverlust minimiert wird. Da es sich um sehr neue Entwicklungen handelt sind nur wenige Daten öffentlich zugänglich. Die Firma Evonik als Hersteller der Membran spricht von Methanreinheiten > 97 Vol-% bei Methanverlusten $< 1\%$, eine Nachverbrennung ist nicht notwendig (Priske 2009, Balster 2012). Dabei soll eine Verschaltung mit einem Kompressor verwendet werden, also mutmaßlich die Stripperverschaltung aus Abbildung 2.8. Die Firma MT-Biomethan als Vertreiber der Gesamttechnologie mit den Membranen von Evonik gibt bei der Verfahrensbeschreibung einen dreistufigen Prozess mit 2 Kompressoren an. Die Methanreinheiten sollen bei 98 Vol-% und die Methanverluste $< 0,5\%$ liegen. Hier ist jedoch eine Nachverbrennung des Abgases aufgrund des Methangehalts notwendig. Allgemein bieten Membranverfahren bei entsprechenden Werkstoffeigenschaften den Vorteil eines einfach zu regelnden Verfahrens, das ohne Wärmebedarf betrieben werden kann. Nachteile liegen im hohen Strombedarf, den, je nach Werkstoffeigenschaften, hohen Methanverlusten und den noch fehlenden Erfahrungen im Betrieb sowie der Lebensdauer der Membranmaterialien. Aktuelle Entwicklungen von Werkstoffen und Membranverfahren wie von MT-Biomethan scheinen die Methanverluste minimieren zu können.

Kryogene Verfahren

Unter kryogenen Verfahren werden Methoden zur Trennung von CO_2 und Methan zusammengefasst, die bei sehr niedrigen Temperaturen ablaufen. Dies ist zum einen die Tieftemperaturrektifikation, die beide Komponenten aufgrund des unterschiedlichen Siedeverhaltens trennt. CO_2 fällt dabei als flüssiges Sumpfprodukt an. Zum anderen bezeichnet die Tieftemperaturtrennung das Ausfrieren von festem CO_2 (Reppich 2009, Urban 2009b, Wesselak 2009). Beide Verfahren bedienen sich klassischer Gasverflüssigungstechniken. Technisch umgesetzt existiert keine der beiden Varianten für die Biogasaufbereitung. Es können zwar sowohl CO_2 als auch Methan in hohen Reinheiten von 99,95 Vol-% erhalten werden. Die Trennverfahren sind aber technisch anspruchsvoll und benötigen einen hohen Aufwand an Investitionen und Betriebskosten. Für die Einspeisung von Biogas sind diese nicht gerechtfertigt.

2.3.2 Absorptive Verfahren zur CO₂-Abtrennung

Die Abtrennung von CO₂ durch Absorption läuft allgemein nach dem Fließbild in Abbildung 2.4 ab. Je nach verwendetem Lösungsmittel und Prozessbedingungen wird das Verfahren durch entsprechende Pumpen, Kompressoren, Wärmeintegration oder mehrstufige Regenerationen erweitert. Das Lösungsmittel bestimmt maßgeblich die Kenngrößen wie Wärme- und Energiebedarf sowie den Methanverlust. Grundsätzlich wird zwischen physisorptiven und chemischen Lösungsmitteln unterschieden. Dabei kann es sich um einen Reinstoff oder eine Mischung verschiedener Komponenten handeln. Die gebräuchlichsten Lösungsmittel sowie die Charakteristiken des jeweiligen Prozesses werden im Folgenden diskutiert.

2.3.2.1 Physisorptive Lösungsmittel

Ein verbreiteter Prozess ist die Druckwasserwäsche mit Wasser als Lösungsmittel (Kohl 1997, Reppich 2009). Das Absorbens ist ungiftig und sehr preiswert, was den Prozess sehr interessant macht. Das Rohgas wird unter Druck bei 7 - 15 bar in den Absorber geleitet und dort sowohl CO₂ als auch Ammoniak ausgewaschen. Die Regeneration läuft über eine mehrstufige Entspannung, um die Methanverluste zu minimieren (Kohl 1997, Reppich 2009). Dabei muss keine Wärmeenergie zur Verfügung gestellt werden. Eine Vorreinigung des Rohgases ist für diesen Prozess nicht notwendig. Nachteilig sind die geringe CO₂-Kapazität und damit hohe Umlaufmengen, die hohen Betriebsdrücke und damit höhere Betriebskosten für die Kompression und Verdichtung sowie höhere Methanverluste als bei chemischen Lösungsmitteln.

Weitere wichtige Prozesse mit physisorptiven Lösungsmitteln sind die unter den Handelsnamen vertriebenen Prozesse Fluor Solvent, Selexol, Purisol und Rectisol (Kohl 1997). Das von Fluor Daniel lizenzierte Verfahren Fluor Solvent Prozess nutzt das Waschmittel Propylencarbonat. Es ist ungiftig und nicht korrosiv (Newman 1985). Von Union Carbide wird Selexol als eine Mischung aus Dimethylethern und Polyethylenglykol angeboten. Es ist chemisch stabil, nicht giftig und weist eine relativ hohe Beladungskapazität für CO₂ und H₂S auf. Darüber hinaus sind durch den niedrigen Dampfdruck nur geringe Waschmittelverluste zu erwarten (Sweny 1970). Im Purisol Prozess von Lurgi kommt N-Methyl-2-Pyrrolidon als Lösungsmittel zum Einsatz. Es hat einen relativ hohen Dampfdruck, so dass hohe Waschmittelverluste auftreten und eine Nachwäsche mit Wasser notwendig ist. Der Rectisol-Prozess der Lizenzgeber Lurgi und Linde arbeitet mit Methanol als Lösungsmittel. Wegen des hohen Dampfdrucks wird das Methanol vor dem Absorber auf -60 bis -75 °C abgekühlt und erwärmt sich in der Absorption auf -20 °C (Herbert 1956). Dadurch nimmt die CO₂-Kapazität zwar stark zu, so dass hohe Reingasreinheiten erzielt werden können. Für die Erzeugung der niedrigen Temperaturen ist jedoch eine Kältemaschine notwendig, was zu höheren Investitions- und Betriebskosten für den Prozess führt. Daneben existieren Hybridwaschmittel, die aus einer Mischung von physisorptiven Lösungsmitteln und reaktiven Komponenten bestehen. So kann sowohl bei hohen als auch niedrigen CO₂-

Partialdrücken eine gute Gesamtkapazität erreicht werden. Sufinol von Shell setzt sich aus Monoethanolamin (MEA), Diisopropanolamin, Sulfolan und Wasser zusammen. Amisol von Lurgi ist eine Mischung aus MEA, Diethanolamin (DEA), Methanol sowie anderen Additiven. Wie im Purisol-Prozess ist eine Rückgewinnung der Methanoldämpfe im Reingas nach der Biogasaufbereitung notwendig. Durch die Kombination mit den reaktiven Aminen ist eine hohe Beladung erzielbar. An der TU Dresden ist mit dem Absorptionsmittel Genosorb ein Molekül entwickelt worden, in dem sowohl reaktive Gruppen als auch eine hohe physisorptiven Löslichkeit vorliegen (Ohle 2009, Ohle 2010). Die Mischung besteht zu über 95 % aus dem sekundären Amin Bis(methyldiglykol)amin. Die Aminogruppe sorgt für die Reaktion mit CO₂, die Methyldiglykolgruppe bewirkt eine gute physisorptive Löslichkeit.

In neuen Forschungsarbeiten wird die prinzipielle Eignung komplexer Fluide, wie hyperverzweigter Polymere oder Ionischer Flüssigkeiten, als CO₂-Absorbentien für die Abtrennung aus Rauchgasen und anderen Gasströmen gezeigt. Für hyperverzweigte Polymere sind für eine Reihe unterschiedlicher Grundkörper Gaslöslichkeiten vermessen worden (Seiler 2004c, Rolker 2007b, Rolker 2009). Simulationsstudien zeigen einen relativ niedrigen Wärmebedarf in der Biogasaufbereitung (Stark 2010). Botero und Rolker weisen in ihrer Arbeit nach, dass mit einem Polyamidoamin als Modellpolymer die Wirkungsgradeinbußen in der Rauchgaswäsche von 11,5 % auf 6 %-Punkte im Vergleich zu einer Rauchgaswäsche mit einer MEA-Lösung gesenkt werden können (Rolker 2007a, Rolker 2007b). Für Ionische Flüssigkeiten finden sich in der Literatur viele experimentelle Daten für die Löslichkeit verschiedener Gase (Anthony 2002c, Cadena 2004, Camper 2004, Jacquemin 2006b, Finotello 2007, Bara 2009). Die Kapazität liegt dabei höher als bei anderen organischen Lösungsmitteln. In Bezug auf Methan kann eine Selektivität >30 erzielt werden (Anthony 2002c). In einer anderen Arbeit werden die thermophysikalischen Eigenschaften einer Ionischen Flüssigkeit skizziert, die notwendig sind, um chemische Lösungsmittel ersetzen zu können (Anthony 2004). Allgemein können die bereits untersuchten Strukturen der komplexen Fluide Ausgangspunkt für die Entwicklung von maßgeschneiderten CO₂-Absorbentien sein.

Die niedrigen Kapazitäten von physisorptiven Lösungsmitteln machen einen Betrieb bei erhöhtem Druck bzw. niedrigeren Absorptionstemperaturen notwendig. Dies wirkt sich nachteilig auf die Investitions- und Betriebskosten aus. Die Regeneration selbst läuft dann ohne oder nur mit sehr geringem Wärmebedarf ab. Die Methanverluste liegen mit 2 % bei der Druckwasserwäsche oder dem Genosorbverfahren bis 7 % bei anderen Prozessen im Vergleich zu chemischen Lösungsmitteln sehr hoch (Reppich 2009).

2.3.2.2 Chemische Lösungsmittel

Chemische Lösungsmittel besitzen Moleküle mit entsprechenden Strukturgruppen, die eine chemische Reaktion mit CO₂ eingehen bzw. in wässriger Lösung zu einer solchen führen.

Die Kapazität für CO₂ und die Selektivität ist dadurch höher als bei physisorptiven Lösungsmitteln (vgl. Abbildung 2.5, (Reppich 2009, Rolker 2009, Urban 2009b, Ohle 2010)).

Für die Regeneration ist die Umkehrung dieser Reaktion notwendig. Dies kann je nach Lösungsmittel hohe Temperaturen und eine hohe einzubringende Wärmemenge erfordern. Die Optimierung der Waschlösung hat damit ein sehr hohes Potential zur Prozessverbesserung. Im Folgenden werden typische chemische Lösungsmittel und die zugrunde liegenden Reaktionen diskutiert und abschließend verglichen.

Die wichtigsten chemischen Lösungsmittel sind die Alkanolamine. Sie wurden erstmals 1930 für die CO₂-Absorption patentiert (Ohle 2009). Sie können in primäre, sekundäre und tertiäre Amine eingeteilt werden, was von der Anzahl an Substituenten an der Aminogruppe abhängig ist. Typische Vertreter, die als CO₂-Absorbens eingesetzt werden, sind in Abbildung 2.13 zusammengefasst.

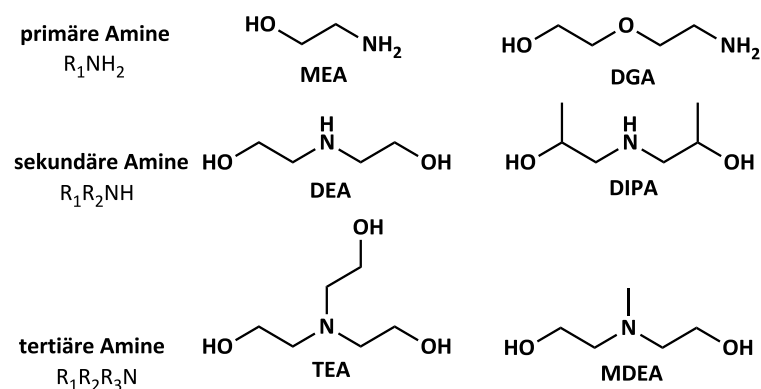


Abbildung 2.13: Übersicht über primäre, sekundäre und tertiäre Amine für die CO₂-Absorption

Prinzipiell können die in Gleichung (57) bis Gleichung (63) aufgeführten Reaktionen im System Amin-CO₂-Wasser ablaufen (Botero 2007, Ohle 2009, Stark 2010, Bougie 2012).

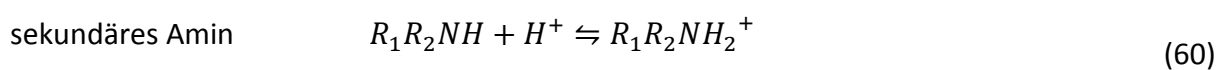
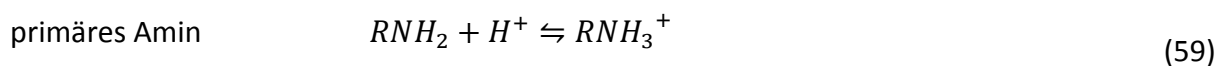
Dissoziation von Wasser

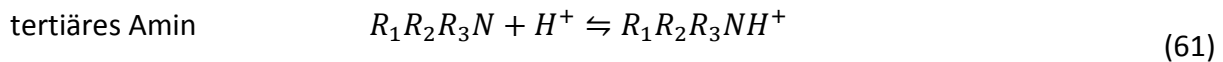
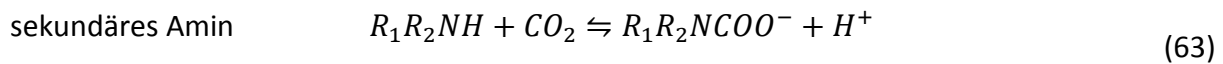


Bildung von Hydrogencarbonat

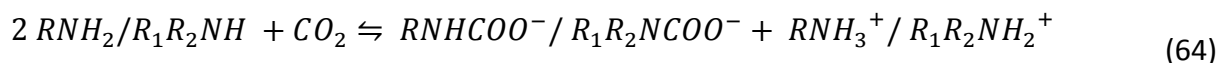
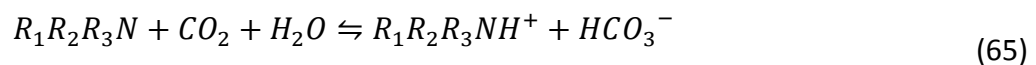


Protonierung des Amins



**Bildung von Carbamat**

Das Carbamat kann nur von primären und sekundären Aminen gebildet werden, da tertiäre Amine keine Protonendonatoren sind. Es ergeben sich die Nettoreaktionsgleichungen in Gleichung (64) bzw. Gleichung (65). Dabei gilt die Annahme, dass die Carbamatbildung sehr viel schneller abläuft als die Reaktion zum Hydrogencarbonat.

primäres und sekundäres Amin**tertiäres Amin**

Aus den Nettoreaktionsgleichungen folgt, dass für primäre und sekundäre Amine nur eine Maximalbeladung von 0,5 mol CO₂ pro mol Amin erreichbar ist. Mit tertiären Aminen kann dagegen 1 mol CO₂ pro mol Amin gebunden werden. Dafür liegt bei diesen eine sehr viel langsamere Kinetik vor, so dass Piperazin oder andere Aktivatoren zur Beschleunigung der Hydrogencarbonatbildung und damit der Gesamtreaktion dazugegeben werden müssen (Kohl 1997). In Abbildung 2.14 sind die Eigenschaften der Amine zusammengefasst (Tontiwachwuthikul 1997, Rolker 2009).

Amin		
primär	sekundär	tertiär
Reaktionsenthalpie		
hoch	←	niedrig
Verdampfungsenthalpie		
hoch	←	niedrig
Reaktionsgeschwindigkeit		
hoch	←	niedrig
Korrosion		
hoch	←	niedrig

Abbildung 2.14: Eigenschaften und qualitative Einordnung von Aminsyste men für die CO₂-Absorption

Mit Aminverfahren gibt es eine lange Betriebserfahrung. Mit diesen Substanzen können auch bei der Biogasaufbereitung hohe CO₂-Reinheiten bei Methanverlusten < 0,2 % erreicht werden (Reppich 2009). Für die Regeneration sind hohe Temperaturen und hohe Wärmemengen in der Desorption notwendig, um die Reaktionsprodukte wieder zu spalten und das CO₂ auszutreiben. Dies wird durch die Stabilität der Produkte sowie der Reaktionsenthalpie der Nettoreaktion bestimmt. Darüber hinaus kann es durch das eingelöste CO₂ und Reaktionsprodukte wie HCO₃⁻/H₃O⁺ zu Korrosion kommen (Ohle 2009). Im Betrieb ist auch mit Lösungsmittelverlusten zu rechnen. Neben Verdunstungsverlusten über die Gasphase sind dies Deaktivierungsreaktionen der Amine bzw. stabile Salze als Reaktionsprodukte, die nicht mehr regeneriert werden können. Aus diesem Grund sind verschiedene Aminsyste me sowie Mischungen verschiedener Amine und Aktivatoren auf ihre Eignung für die CO₂-Absorption untersucht worden (Kohl 1997, Ohle 2009, Stark 2010, Mangalapally 2012). Von Sartori und Savage werden sterisch gehinderte Amine für die CO₂-Absorption vorgeschlagen (Sartori 1983). Nach Definition sind dies primäre Amine, bei denen die Aminogruppe an einem tertiären Kohlenstoff sitzt oder sekundäre Amine, die an mindestens einem sekundären oder tertiären Kohlenstoff gebunden sind. In Abbildung 2.15 sind Beispiele für diese Stoffklasse gezeigt (Bougie 2012).

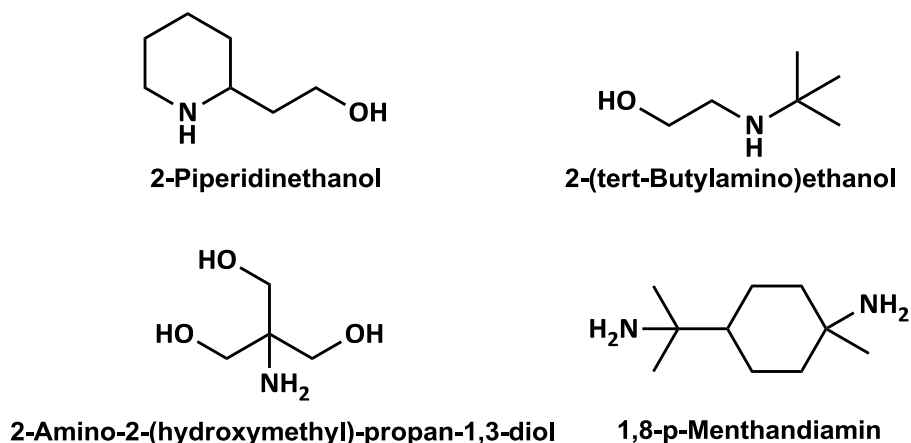
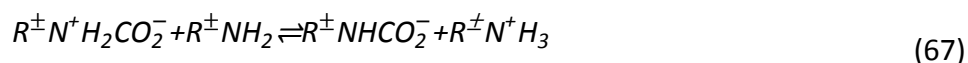


Abbildung 2.15: Übersicht von sterisch gehinderten Aminen (Bougie 2012)

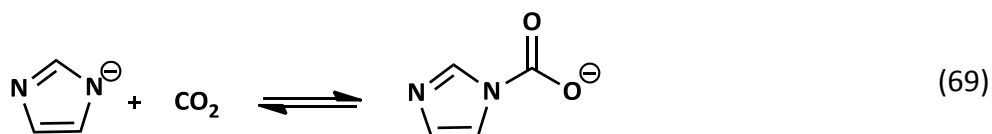
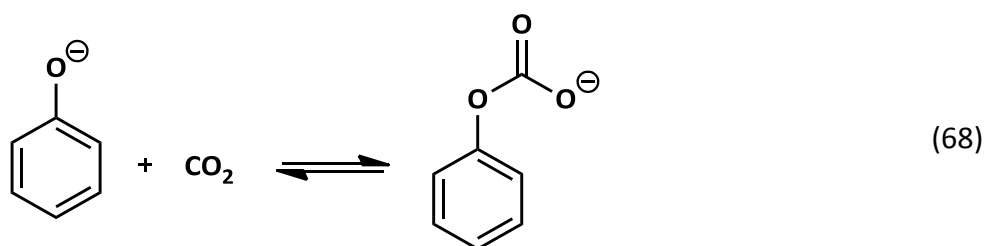
Diese Verbindungen bilden sehr instabile Carbamate. Dies führt zu einer verstärkten Bildung von Hydrogencarbonat, so dass für sterisch gehinderte, wie auch für tertiäre Amine, eine Nettoaufnahme von 1 mol CO₂ pro mol Amin möglich ist (Bougie 2012). Die Reaktionsgeschwindigkeit für diese Verbindungen ist allerdings vergleichsweise gering.

Neben Aminen finden sich in der Literatur auch andere reaktive Systeme. Vor allem komplexe Fluide in der Verwendung als „designer solvents“ werden als mögliche neue Lösungsmittelsysteme untersucht (Seiler 2006, Bara 2009). Diese weisen durch einen vernachlässigbaren Dampfdruck sehr geringe Lösungsmittelverluste auf. Die Änderung der reaktiven Gruppe sowie der übrigen Strukturelemente kann zu einer Optimierung der Kapazität und des Regenerationsaufwandes führen. Hyperverzweigte Polymere können eine große Anzahl verschiedener Aminogruppen aufweisen (vgl. Tabelle 3.2). Für diese Verbindungen wurde die CO₂-Aufnahmekapazität in Form des Henrykoeffizienten vermessen (Rolker 2007b, Rolker 2009). Die Ausführung der Experimente zur Bestimmung der Reaktion mit CO₂ ist bis jetzt nicht in der Literatur dokumentiert. Hier stellt diese Arbeit den ersten dem Autor bekannten Versuch dar, dieses Verhalten zu untersuchen (vgl. Abschnitt 4.6). Die zugrunde liegenden Reaktionen sind nicht bestimmt. Mutmaßlich orientieren sie sich an den Schemata aus Gleichung (57) bis Gleichung (63). Eine entsprechend hohe Anzahl an Aminogruppen pro Polymer kann also zu einer größeren Menge gebundenem CO₂ pro mol Polymer führen. Einen Einfluss darauf hat die 3-dimensionale Struktur und Anordnung der Polymerketten, da sich daraus sterische Hinderungen für die Reaktion ergeben können. Auf diesem Gebiet gibt es noch Defizite im Stand des Wissens.

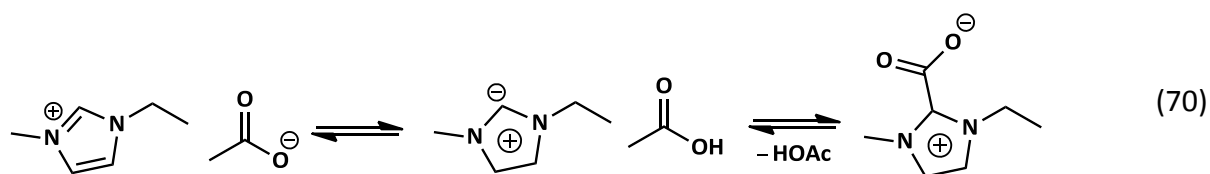
Die Reaktion von Ionischen Flüssigkeiten mit CO₂ ist breiter erforscht. In diesem Zusammenhang wird von „task-specific Ionic Liquids“ gesprochen, da die Funktionalisierungen gezielt in das Kation oder Anion eingebracht werden. Bates et al. haben 2001 eine Aminogruppe in ein Kation einer Ionischen Flüssigkeit eingebracht und eine entsprechende Reaktion mit CO₂ beobachtet (Bates 2002). Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus ist in Gleichung (66) und Gleichung (67) gezeigt.



Die Reaktion am Kation läuft in einer 1:2 Stöchiometrie. Aus experimentellen und theoretischen Betrachtungen folgt, dass mit der Aminofunktionalisierung am Anion Gleichung (67) sehr stark unterdrückt und so eine 1:1-Stöchiometrie erreichbar ist (Gurkan 2010b). Dadurch werden vor allem aus Aminosäuren abgeleitete Ionische Flüssigkeiten interessant (Fukumoto 2005). Diese haben relativ niedrige Herstellungskosten und sind halogenfreie Ionische Flüssigkeiten der dritten Generation (vgl. Abschnitt 2.1.2). Ein großer Nachteil von aminofunktionalisierten Ionischen Flüssigkeiten ist der dramatische Anstieg der Viskosität nach der Reaktion mit CO_2 (Soutullo 2007, Goodrich 2011b). Dies ist auf die Ausbildung von Salzbrücken und stabiler Netzwerke zurückzuführen (Gutowski 2008). Dieser Effekt kann durch die Verwendung von aprotischen Ionen vermieden werden. Eine weitere wichtige Gruppe von Reaktionen ist die Bindung von CO_2 an deprotonierten Sauerstoff- oder Stickstoffatomen (Gurkan 2010a, Wang 2010a, Wang 2011, Wang 2012). Die Reaktionsgleichungen sind in Gleichung (68) und Gleichung (69) gezeigt. Das Ion, in das die reaktiven Gruppen eingebaut sind, ist beispielhaft gewählt. Eine Substituierung und Änderung der Struktur ist grundsätzlich möglich, was zu einer Beeinflussung der Kapazität und der Reaktionsenthalpie führen kann.

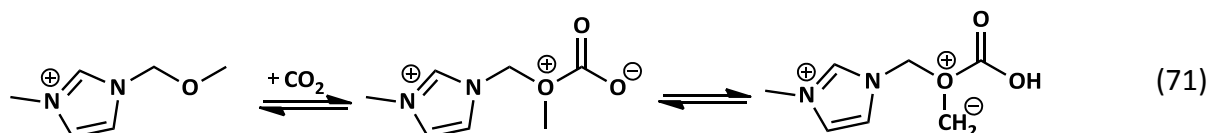


Ähnlich verlaufen Reaktionen von Carbenen. Diese können in-situ aus Imidazoliumkationen durch die Anwesenheit von Carboxylatanionen gebildet werden. In Gleichung (70) ist der entsprechende Mechanismus gezeigt (Tommasi 2006, Blath 2012).



An einer anderen Stelle wird die Bildung des Carbens und die anschließende Reaktion mit CO_2 in einer 1:2-Stöchiometrie diskutiert (Gurau 2011). Bei diesen Experimenten wurde die gebundene CO_2 -Menge allerdings nicht quantifiziert. Es wird jedoch der Einfluss von Wasser beschrieben, der sich negativ auf die Kapazität auswirkt.

Darüber hinaus wird von der Reaktion von CO_2 an einem etherfunktionalisiertem Kation berichtet. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus ist in Gleichung (71) gezeigt (Sharma 2012).



Gemein ist diesen Reaktionen die Bindung von CO_2 an freien Elektronenpaaren von O-, N- oder C-Atomen. In den entsprechenden Literaturstellen wird von hohen CO_2 -Kapazitäten berichtet. Für die reaktiven Anionen, sowie die carboxylat-unterstützte Reaktion am Imidazoliumkation, ist der charakteristische Viskositätsanstieg wie bei Aminoionen nicht zu beobachten. Diese Gruppen scheinen ein interessanter Ansatz zur Entwicklung neuer Lösungsmittel mit optimierten Eigenschaften zu sein. Dabei ist eine vielfältige Variation der molekularen Strukturen aus den zitierten Literaturstellen denkbar. Die Reaktionsenthalpien für die vermessenen Systeme liegen mit etwa $1140 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ CO}_2$ niedriger als für die Amine in Abbildung 2.13. Auch konnte die Regenerierung bei niedrigen Temperaturen nachgewiesen werden (Gurkan 2010a, Wang 2010a, Wang 2011, Blath 2012, Sharma 2012, Wang 2012). Erfahrungen mit der Langzeitstabilität im Prozess, sowie mögliche Interaktionen mit anderen Gasbestandteilen von Rohbiogas, sind für komplexe Fluide nicht zu finden. Dies macht Aussagen über die Übertragbarkeit der experimentellen Daten der Löslichkeitsmessungen auf reale Anwendung nicht möglich.

Der Vergleich der Methoden zur CO_2 -Abtrennung teilt die Verfahren in physikalische Prozesse wie Adsorption, Membranverfahren oder Absorption mit physisorptiven Lösungsmitteln und reaktive Verfahren mit chemischen Lösungsmitteln in der Absorption ein. Die physikalischen Verfahren weisen einen sehr niedrigen Wärmebedarf auf oder kommen ganz ohne Prozesswärme aus. Zur Erhöhung der thermodynamischen Triebkraft und der Kapazität sind dafür jedoch oft hohe Betriebsdrücke notwendig. Die Form der zuzuführenden Energie ist elektrischer Strom. Reaktive Verfahren auf der anderen Seite haben eine hohe Kapazität für die Zielkomponente CO_2 . Die Regeneration bei erhöhter Temperatur macht die Zufuhr von Wärme notwendig. Dabei hängen die Menge sowie das Temperaturniveau dieser zugeführten Wärme von der Reaktionscharakteristik des jeweiligen Lösungsmittels ab. Hier ist also thermische Energie die hauptsächliche Energieform. Die Prozessanforderungen und Standortbedingungen bestimmen nun über das zu wählende Verfahren. Die Hauptnachteile der physisorptiven Verfahren liegen in den relativ hohen Methanverlusten sowie hohen umlaufenden Lösungsmittelströmen bei niedriger CO_2 -

Kapazität. Bei drucklosen Absorptionsverfahren, bei denen die Regeneration thermisch realisiert wird, führt dies zu einem hohen Wärmebedarf. Die größten Nachteile reaktiver Verfahren sind das Temperaturniveau und der hohe Wärmebedarf bei stabilen Reaktionsprodukten. Dabei ist ebenfalls eine Kapazitätssteigerung durch entsprechende reaktive Gruppen wünschenswert. Die Nachteile aller Varianten können durch die Optimierung der verwendeten Trennmaterialien, z.B. ein entsprechender Membranwerkstoff, überwunden werden. Für die Absorption stellen komplexe Fluide sowohl als physisorptiven als auch als reaktive Absorbentien ein großes Potential dar. Durch geeignete molekulare Strukturen kann die Selektivität und Kapazität der physisorptiven Löslichkeit gesteigert werden. Auch sind die Verbesserung der Reaktivität und die Minimierung der Reaktionswärme über die Optimierung der Struktur und Funktionalisierung möglich. Daraus leitet sich die Zielsetzung dieser Arbeit in Abschnitt 2.4 ab.

2.4 Zielsetzung

Aus der Gruppe der komplexen Fluide wie Ionischen Flüssigkeiten und hyperverzweigten Polymeren sollen die Strukturen identifiziert werden, die in Bezug auf prozessrelevante Daten, wie den Wärmebedarf oder den Methanverlust, die besten Ergebnisse liefern. Dazu werden computergestützte Methoden in einem Screening einer großen Anzahl an Verbindungen angewendet. Dadurch können die thermophysikalischen Daten, und damit das Prozessverhalten, sowohl für bereits existierende, als auch noch nicht synthetisierte Kandidaten abgeschätzt werden. Das dieser Arbeit zugrunde liegende Projekt ist eine Kooperation aus akademischen und industriellen Partnern. Aus den verfahrenstechnischen und ökonomischen Erfahrungen der praktischen Anwendung lassen sich Kriterien zur Differenzierung unterschiedlicher Lösungsmittel auf quantitativer Ebene ableiten. Sie sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

Tabelle 2.3: Vorgaben für ein neues Lösungsmittel und der resultierenden Prozessperformance

Prozessparameter	Anforderung
Wärmebedarf	$< 1800 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ abgetrenntem CO_2
Strombedarf	$< 0,5 \text{ kWh} \cdot \text{Nm}^{-3}$ Rohgas
Methangehalt Reingas	$> 99\%$
Methanverlust	$< 0,2 \%$
T_{Max} Desorption	$< 100^\circ\text{C}$
Viskosität Lösungsmittel bei 40°C	$< 5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$
Schmelzpunkt	$< 0^\circ\text{C}$
Wassergehalt Reingas	$< 50 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$

Wie aus Tabelle 2.3 hervorgeht, soll auch eine integrierte Wasserabtrennung während der CO_2 -Absorption untersucht werden. Eine Festlegung auf reaktive oder nicht-reaktive Lösungsmittel gibt es nicht. Die Regenerierung soll unterhalb von 100°C durchgeführt

werden, so dass gebildete Reaktionsprodukte bei diesem Niveau rückreagieren müssen. Für physisorptiven Lösungsmittel gilt die Einschränkung, dass die Absorption nicht unter Druck betrieben werden soll. Der notwendige Unterschied in der Löslichkeit bei Absorptions- und Desorptionsbedingungen wird entsprechend durch Temperaturunterschiede erreicht. Die Desorption darf dagegen unter erhöhtem Druck ablaufen. Diese Vorgaben orientieren sich an drucklosen Aminwäscheverfahren, die aktuell in der industriellen Praxis zur Biogasaufreinigung angewendet werden. Damit kann ein neu entwickelter Kandidat direkt in realen Prozessen eingesetzt werden. Zur Identifizierung potentieller Lösungsmittelsysteme werden computergestützte Methoden entwickelt, mit deren Hilfe der experimentelle Aufwand minimiert werden kann. Diese Strukturen sollen dann gezielt synthetisiert und experimentell charakterisiert werden.

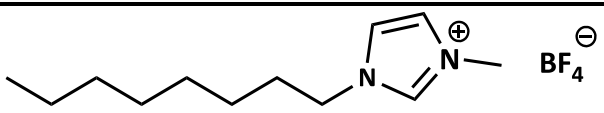
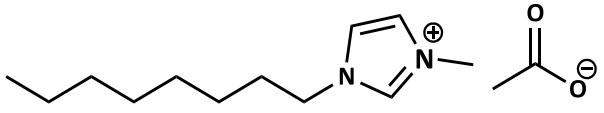
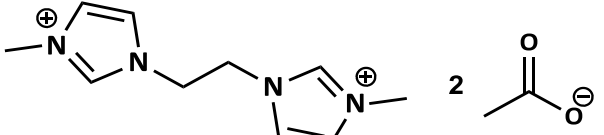
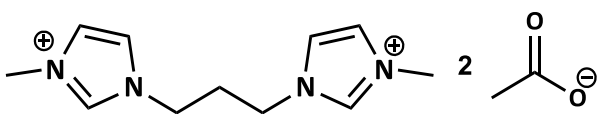
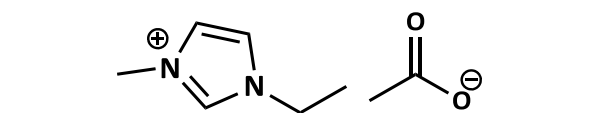
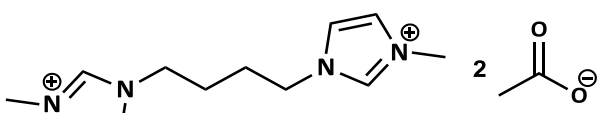
3 MATERIALIEN UND METHODEN

3.1 Verwendete Stoffe

3.1.1 Ionische Flüssigkeiten

Die in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Ergebnisse beziehen sich auf Strukturen, die von der Organischen Chemie der FAU Erlangen über Anionenaustausch synthetisiert worden sind. Angaben zur Synthese sowie Strukturcharakterisierungen sind entsprechenden Arbeiten zu entnehmen (Wunderlich 2013). Die Bereitstellung erfolgt jeweils in wässriger Lösung. In Tabelle 3.1 sind die Substanzen sowie charakteristische Größen zusammengefasst. Für die Bezeichnungen der Kationen und Anionen werden zur besseren Darstellung und Verständlichkeit statt dem vollständigen chemischen Namen Abkürzungen verwendet, die in Tabelle 3.1 dargestellt sind.

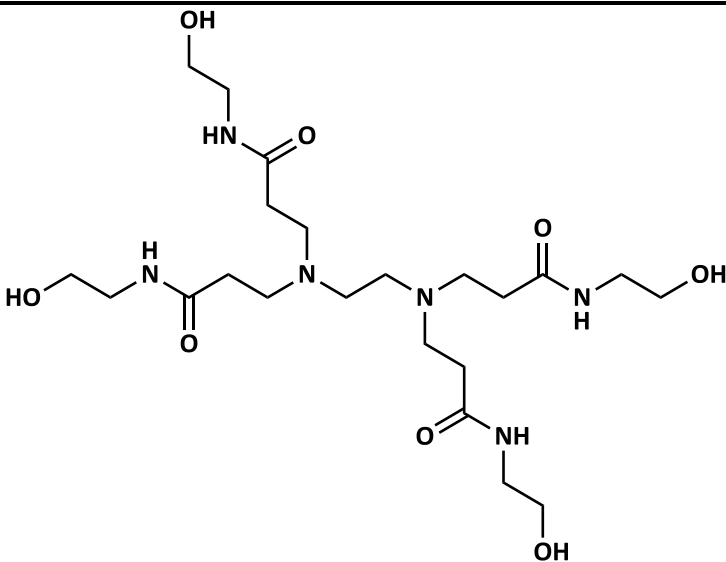
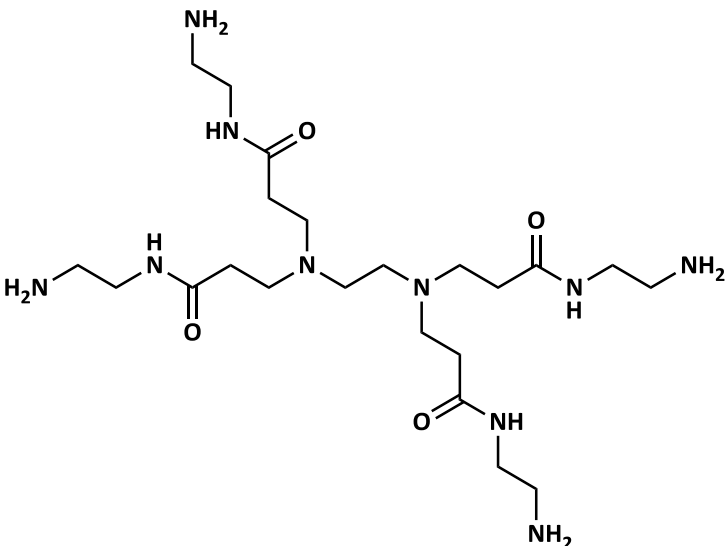
Tabelle 3.1: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Ionischen Flüssigkeiten

Kation	Anion	molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Struktur
[OMIM] ⁺	[BF ₄] ⁻	282,13	 BF_4^-
[OMIM] ⁺	[Ac] ⁻	254,37	 CH_3COO^-
[A1] ²⁺	[Ac] ⁻	310,35	 2 CH_3COO^-
[A13] ²⁺	[Ac] ⁻	324,38	 2 CH_3COO^-
[EMIM] ⁺	[Ac] ⁻	170,21	 CH_3COO^-
[WU115] ²⁺	[Ac] ⁻	352,43	 2 CH_3COO^-

3.1.2 Hyperververzweigte Polymere

Die in dieser Arbeit vermessenen hyperververzweigten Polymere wurden von der Firma Dendritech zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um Polyamidoamine der PAMAM-Familie. Diese haben eine Generationszahl 0 und sind mit vier Aminogruppen bzw. vier OH-Gruppen an den terminalen Einheiten abgesättigt. Die Daten und die Strukturen sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Übersicht über die in dieser Arbeit vermessenen hyperververzweigten Polymere

Bezeichnung	theoretische molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Struktur
PAMAM-OH	521	
PAMAM-NH ₂	517	

3.1.3 Gase und Lösungsmittel

Für wässrige Lösungen wurde entionisiertes Wasser verwendet. Die CO₂-Löslichkeitsversuche wurden mit CO₂ der Firma Linde mit einer Reinheit $\geq 99,7$ Vol-% durchgeführt.

3.2 Messung von hydrodynamischen Eigenschaften

Zur Bestimmung der Gaslöslichkeit über die isochore Methode muss die Dichte in Abhängigkeit der Temperatur für die Lösungsmittel bekannt sein. Die Dichte wird mit einem Dichtemessgerät DMA 5000 der Firma Anton Paar gemessen. In Tabelle 3.3 sind Daten zum Messgerät zusammengefasst. Pro Temperaturstufe wird die Dichte drei bis fünfmal gemessen und anschließend der Mittelwert gebildet.

Tabelle 3.3: Übersicht der Betriebsdaten des Dichtemessgeräts DMA 5000

Messgerät Hersteller	Messbereich	max. Ungenauigkeit	Auflösung
DMA 5000	0...90 °C	0,01 °C	0,001 °C
Anton Paar	0...3 g·cm ⁻³	10 ⁻⁵ g·cm ⁻³	10 ⁻⁶ g·cm ⁻³

Die Messung wird in einem Biegeschwinger durchgeführt. Die Probe wird hierzu in ein U-Rohr aus Glas gefüllt, das elektronisch zu Schwingungen angeregt wird. Das Rohr schwingt in Abhängigkeit der Masse und damit der Dichte bei konstanter Amplitude mit der Eigenfrequenz. Daraus lässt sich die Dichte der Probensubstanz bestimmen.

Die zu vermessenden Substanzen werden vor dem Einfüllen in den Biegeschwinger mindestens 24 Stunden entgast. Dazu werden diese in einen Kolben gefüllt, der mit einem Ventilaufsatz verschlossen wird. An diesem Ventil wird ein Schlauch befestigt, der mit einer Vakuumpumpe verbunden ist. Das Becherglas selber wird in ein Ultraschallbad gestellt. Durch den Unterdruck und die Ultraschallwellen werden gelöste Gase und volatile Verunreinigungen, wie Wasser, entfernt. Nach der Entgasung wird mittels Karl-Fischer-Titration der Restwassergehalt bestimmt. Für die Vermessung einer wässrigen Lösung wird entionisiertes Wasser entsprechend eingewogen. Dieses wird ebenfalls davor im Ultraschallbad und mit Vakuum entgast. Die Entgasung erfolgt dabei im „Schleusenbetrieb“, d.h. das Ventil zur Vakuumpumpe wird immer nur einige Sekunden geöffnet, um die Gasphase mit den volatile Verunreinigungen abzusaugen aber nicht zu viel Wasser selbst zu entfernen.

Zur Bestimmung der dynamischen Viskosität wird das Rheometer PHYSICA MCR 100 der Firma Anton Paar mit einer Wiederholbarkeit < 3,5 % in Bezug auf die dynamische Viskosität verwendet. Die Probenvorbereitung erfolgt analog zu den Experimenten zur Dichtebestimmung.

Das Prinzip basiert auf dem Kegel/Platte-Messsystem. Die Probe wird auf eine feststehende Platte aufgebracht. Von oben erzeugt ein kegelförmiger Messkörper einen definierten Messspalt. Durch die Rotation des Messkörpers wird die Probe geschert und eine Schubspannung erzeugt. Die Berechnung der dynamischen Viskosität erfolgt in Abhängigkeit der Schubspannung und der Scherrate. Für newtonische Fluide wie hypervernetzte Polymere oder ionische Flüssigkeiten ist die Viskosität unabhängig von der Schubspannung, so dass in der Messung eine Scherrate ausreicht. Das Kegel/Platte-Messsystem ist

temperierbar. Dabei wurde eine Haube über die Messstelle gezogen werden, um im Probenraum eine gradientenfreie Temperatur einzustellen. So ist die temperaturabhängige Messung der Viskosität möglich. Für jede Temperatur werden 240 Datenpunkte mit einer Scherrate von 120 s^{-1} aufgenommen und die Viskosität aus dem Mittelwert dieser Messpunkte bestimmt.

3.3 Messung von Gas-Flüssig-Gleichgewichten

Zur Bestimmung der Gaslöslichkeit wurde im Rahmen dieser Arbeit eine isochore Messapparatur ausgelegt, aufgebaut und in Betrieb genommen. Das Anlagenschema ist in Abbildung 3.1 skizziert.

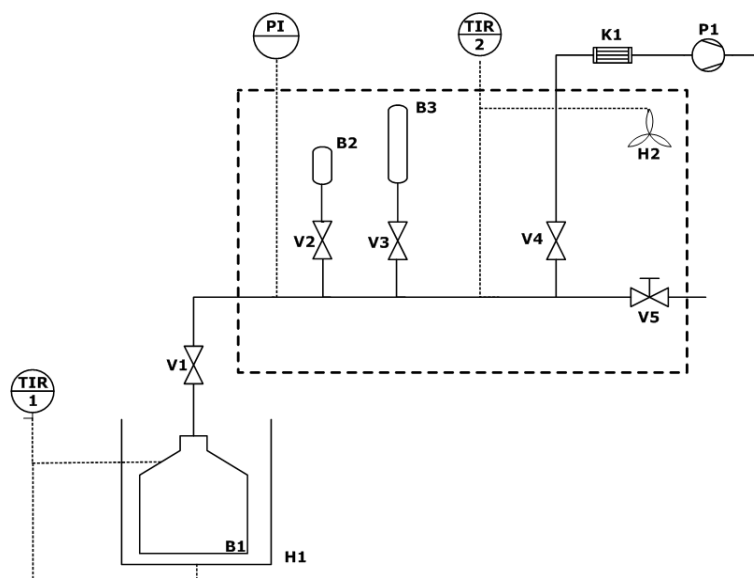


Abbildung 3.1: Fließbild der Gaslöslichkeitsapparatur

Die Apparatur besteht aus den beiden Teilen Messzelle B1 und Gasraum (gestrichelte Box). Die Messzelle ist in einem doppelwandigen Gefäß zur Temperierung eingebracht. Dieses doppelwandige Gefäß ist mit einem Thermostat verbunden, das die Temperierflüssigkeit entsprechend umpumpt (H1). Die Regeltemperatur wird innerhalb der Messzelle gemessen (TIR1). Über Ventil V1 kann die Messzelle vom Gasraum getrennt werden. Im Gasraum dienen die Gasvorlagebehälter B2 und B3 der Vergrößerung des Gasraumvolumens. Eine größere Menge an vorzulegendem Gas führt zu einer größeren Menge an gelöstem Gas im Lösungsmittel und damit zu einem ausgeprägterem Druckunterschied zwischen Zustand 0 und 1. Dies reduziert den experimentellen Fehler. Der Gasraum selbst befindet sich in einem abgeschlossenen Plexiglasbehälter, welcher durch eine elektrische Heizung und einem Umluftgebläse temperiert wird (H2). Die Regelgröße ist dabei die Temperaturmessstelle (TIR2) im Gasraum. Der Druck wird innerhalb des Gassystems gemessen und an einem Computer aufgezeichnet. Mit V4 bzw. V5 ist der Gasraum über eine Kühlfalle K1 mit der Vakuumpumpe P1 bzw. der Vorrichtung zum Befüllen mit Gas verbunden. Der Befüllung der Messzelle mit Lösungsmittel geht die in Abschnitt 3.2 beschriebene

Probenvorbereitungsprozedur voraus. In Tabelle 3.4 sind die Daten der Gaslöslichkeitsapparatur zusammengefasst. Eine detaillierte Beschreibung der Inbetriebnahme und Bestimmung wichtiger Parameter finden sich in den Arbeiten von Janeba bzw. Knauer (Janeba 2011, Knauer 2012).

Tabelle 3.4: Parameter der Gaslöslichkeitsapparatur

Parameter	
Temperatur	30...100 °C
Druck	0...200 bar
Gasraumvolumen	239,22 ml
Messzellenvolumen	49,27 ml

Für eine Messung wird zu Beginn das Lösungsmittelsystem in der Messzelle vorgelegt und die Messzelle evakuiert. Das Ventil V1 zum Gasraum ist geschlossen. In den Gasraum wird das zu vermessende Gas vorgelegt (Zustand 0). Durch die Messung des Drucks und der Temperatur kann über eine Zustandsgleichung aus diesen Zustandsgrößen bei bekanntem Volumen die Molzahl an eingefülltem Gas bestimmt werden. Der Gasraum ist während des Versuchs nach außen abgeschlossen, die Gasmenge bleibt also konstant. Im zweiten Schritt wird das Ventil zwischen Messzelle und Gasraum geöffnet (Zustand 1). Der Druck im Gesamtsystem sinkt aufgrund des größeren Gesamtvolumens. Darüber hinaus geht ein Teil des Gases in Lösung. Dieser Stoffübergang wird durch Rühren des Lösungsmittels in der Messzelle beschleunigt. Der Lösungsvorgang führt ebenfalls zu einer Abnahme des Drucks. Bleiben der Druck und die Temperaturen in Messzelle und Gasraum für einen Zeitraum von mindestens 4 Stunden konstant, wird angenommen, dass der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die Differenz der Gasmenge im Gasraum in Zustand 0, der Gasmenge im Gasraum in Zustand 1 und der Gasmenge über dem Lösungsmittel in Zustand 1, berechnet über eine Zustandsgleichung, liefert die Gasmenge, die nun gelöst vorliegt. Dazu müssen die Volumina von Gasraum und Messzelle bekannt sein. Aus der Dichte des Lösungsmittels und der Versuchstemperatur berechnet sich das freie Gasvolumen. Für ionische Flüssigkeit wurde festgestellt, dass auch das Einlösen einer großen Menge Gas nicht zu einer Expansion führt (Blanchard 2001, Aki 2004). Es gilt daher für die Auswertung die Annahme, dass das Flüssigvolumen und das Gasvolumen in der Messzelle mit konstanter Temperatur ebenfalls konstant bleiben und nicht von der eingelösten Gasmenge abhängen. Nach dem ersten Messpunkt stehen für physisorptive und chemische Lösungsmittel unterschiedliche Strategien für die weiteren Experimente zur Verfügung. Unter der Annahme des Henrygesetzes bei physisorptiven Lösungsmitteln hängt die eingelöste Gasmenge proportional vom Gaspartialdruck über der Lösung ab. Der Proportionalitätsfaktor ist der Henrykoeffizient und kann nach Gleichung (28) aus den Messgrößen berechnet werden. So ist für die temperaturabhängige Bestimmung der Gaslöslichkeit pro Temperatur die Messung bei einer Druckstufe ausreichend. Nach Erreichen des Gleichgewichts ist das Anfahren der

nächsten Temperatur in der Messzelle direkt möglich. Für chemische Lösungsmittel ist die eingelöste Gasmenge sowohl vom Druck als auch der Temperatur abhängig. In Abbildung 2.5 ist zu erkennen, dass kleine Änderungen im Partialdruck zu erheblichen Unterschieden in der Beladung führen können. Das experimentelle Vorgehen muss entsprechend angepasst werden. Nach Einstellen von Zustand 1 wird deshalb die Temperatur konstant gehalten. Das Ventil zwischen Messzelle und Gasraum wird geschlossen. In den Gasraum wird eine neue Menge Gas zudosiert bzw. abgelassen. Aus dem Druck und Temperatur ist die neue Gasmenge im Gasraum bestimmbar. Außerdem ist durch die vorhergehende Auswertung die Gasmenge in der Messzelle bekannt. Mit den neu eingestellten Verhältnissen im Gasraum wird das Ventil geöffnet und es stellt sich ein neuer Gleichgewichtsdruck ein. Aus den Informationen ist die eingelöste Gasmenge berechenbar. Der Messaufwand für eine Temperatur liegt damit für reaktive Lösungsmittel sehr viel höher.

Allgemein erfolgt die Auswertung der Löslichkeit über Datenreduktion aus gemessenen Prozessvariablen wie dem Druck und der Temperatur, also ohne quantitative und qualitative Analyse der Gas- oder Flüssigphase. Dies reduziert den apparativen und experimentellen Aufwand. Bei der Vermessung eines Gasgemisches ist jedoch keine Unterscheidung der gelösten Gasmenge möglich, wenn die Löslichkeiten aller Gaskomponenten unbekannt sind. Weisen vorgelegte Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelbestandteile, also z.B. wässrige Lösungen von komplexen Fluiden, einen nicht vernachlässigbaren Dampfdruck auf, ist dieser Anteil der Gasphase zu berücksichtigen. Für Reinstoffe ergibt sich dieser aus dem Dampfdruck bei Messzellentemperatur. Für Mischungen berechnet sich der Partialdruck der dampfförmigen Komponente aus dem Phasengleichgewicht. Für die Druckbereiche der durchgeführten Versuche ist die Verwendung der vereinfachten Phasengleichgewichtsbeziehung in Gleichung (23) möglich. Die Aktivitätskoeffizienten sind in Vorversuchen zu bestimmen. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wird dazu auch auf vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten mit COSMO-RS zurückgegriffen. Die Ergebnisse der Gaslöslichkeiten bleiben damit hinreichend genau, da der Einfluss der flüchtigen Komponente nur sehr gering ist. Für die Gasphase werden keine Wechselwirkungen angenommen, der Gesamtdruck setzt sich also rein additiv aus dem Partialdrücken der einzelnen Stoffe zusammen.

Wie bereits diskutiert kann die gelöste Gasstoffmenge aus den Stoffmengen des Gases im Gasraum bzw. der Messzelle in Zustand i berechnet werden (vgl. Gleichung (74)). Für die Berechnung des molaren Volumens v_m wird die nach dem zweiten Glied abgebrochene Virialgleichung verwendet (vgl. Gleichung (72) und Gleichung (73)). Es ergibt sich damit Gleichung (75) zur Bestimmung der gelösten Gasstoffmenge n_{Gas} .

$$\frac{Pv_m}{RT} = 1 + \frac{B_2(T)}{v_m} \quad (72)$$

$$v_{m,i} = \frac{RT_i + RT_i \sqrt{1 + \left(\frac{4P_i B_i}{RT_i}\right)^2}}{2P_i} \quad (73)$$

$$n_{\text{Gas}} = \frac{V_{\text{Gr}}}{\underbrace{v_{\text{m},0,\text{Gr}}}_{\text{Gasstoffmenge im Gasraum in Zustand 0}}} - \frac{V_{\text{Gr}}}{\underbrace{v_{\text{m},1,\text{Gr}}}_{\text{Gasstoffmenge im Gasraum in Zustand 1}}} - \frac{V_{\text{Mz}} - \frac{m_{\text{LM}}}{\rho_{\text{LM}}}}{\underbrace{v_{\text{m},1,\text{Mz}}}_{\text{Gasstoffmenge in der Messzelle in Zustand 1}}} \quad (74)$$

$$n_{\text{Gas}} = \frac{V_{\text{Gr}}}{\frac{RT_0 + RT_0 \sqrt{1 + \left(\frac{4P_0 B_{0,\text{Gr}}}{RT_0}\right)^2}}{2P_0}} - \frac{V_{\text{Gr}}}{\frac{RT_1 + RT_1 \sqrt{1 + \left(\frac{4P_1 B_{1,\text{Gr}}}{RT_1}\right)^2}}{2P_1}} - \frac{V_{\text{Mz}} - \frac{m_{\text{LM}}}{\rho_{\text{LM}}}}{\frac{RT_{1,\text{Mz}} + RT_{1,\text{Mz}} \sqrt{1 + \left(\frac{4P_1 B_{1,\text{Mz}}}{RT_{1,\text{Mz}}}\right)^2}}{2P_1}} \quad (75)$$

Die Indices „Gr“ bzw. „Mz“ bezeichnen jeweils den Zustand im Gasraum bzw. der Messzelle. Ohne Nachdosierung kann Gleichung (75) direkt für physisorptive Lösungsmittel verwendet werden. Die charakteristische Größe zur Beschreibung der Gaslöslichkeit ist der Henrykoeffizient. Dieser wird aus der gelösten Gasmenge aus Gleichung (75), der Menge an eingesetztem Lösungsmittel und dem Partialdruck bei Gleichgewicht über Gleichung (28) nach dem linearem Henrygesetz berechnet. Bei der Nachdosierung sind für die Gesamtmenge an gelöstem Gas im n -ten Schritt $n_{\text{Gas},n}$ die zudosierten bzw. entnommenen Gasmenigen im Gasraum der vorhergehenden Schritte zu berücksichtigen (vgl. Gleichung (76)).

$$n_{\text{Gas},n} = \frac{V_{\text{Gr}}}{\underbrace{v_{\text{m},0,\text{Gr}}}_{\text{Gasstoffmenge im Gasraum in Zustand 0}}} - \frac{V_{\text{Gr}}}{\underbrace{v_{\text{m},n,\text{Gr}}}_{\text{Gasstoffmenge im Gasraum in Zustand n}}} - \frac{V_{\text{Mz}} - \frac{m_{\text{LM}}}{\rho_{\text{LM}}}}{\underbrace{v_{\text{m},n,\text{Mz}}}_{\text{Gasstoffmenge in der Messzelle in Zustand n}}} - \sum \underbrace{\frac{V_{\text{Gr}}}{v_{\text{m},\text{Dos},\text{Gr}}} - \frac{V_{\text{Gr}}}{v_{\text{m},n-1,\text{Gr}}}}_{\text{zudosierte Gasmenge}} \quad (76)$$

Die Fehlerrechnung erfolgt nach dem linearen Fortpflanzungsgesetz. Die maximale Unsicherheit Δy einer Größe y in Abhängigkeit der Messgrößen a und b und den jeweiligen Messunsicherheiten Δa bzw. Δb wird demnach über Gleichung (77) berechnet.

$$\Delta y = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial a} \Delta a\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b} \Delta b\right)^2} \quad (77)$$

Mit der Anwendung von Gleichung (77) auf Gleichung (75) bzw. Gleichung (76) kann der Fehler der gelösten Gasmengen berechnet werden. Die dafür notwendigen Differenzierungen der Bestimmungsgleichung nach den jeweiligen Einflussgrößen führen zu komplizierten Ausdrücken, die hier nicht aufgeführt werden. Die Berechnung erfolgt in einem Matlab-Programm. Für die CO₂-Löslichkeiten ergeben sich experimentelle Fehler kleiner 5 %. In Tabelle 3.5 sind die Messgeräte und ihre Messungenauigkeiten zusammengefasst.

Tabelle 3.5: Übersicht über die Messtechnik und Messungenauigkeiten der Gaslöslichkeitsapparatur

Messgröße	Hersteller	Messbereich	Messungenauigkeit	Auflösung
Temperatur	Conatex	232...673 K	0,015 K absolut	0,01 K
Druck	WIKA	0...10 bar	0,005 bar	0,0001 bar
Masse	Mettler-Toledo	0...6100 g	0,1 g	0,001 g
Gasraumvolumen			3,345 ml	
Messzellenvolumen			0,71 ml	
Dichte			5 kg·m ⁻³	

3.4 Vorhersage thermophysikalischer Daten

3.4.1 Vorhersage mit Gruppenbeitragsmethoden

Wie in Abschnitt 2.2.3 diskutiert, bieten Gruppenbeitragsmethoden eine gute Möglichkeit zur mathematischen Beschreibung von Stoffeigenschaften. Für die Berechnung des Schmelzpunktes von Ionischen Flüssigkeiten hat Lazzus eine Gruppenbeitragsmethode entwickelt, die sich aus getrennten Beiträgen für Kation Δt_{C_i} und Anion Δt_{A_j} zusammensetzt (Lazzús 2012). In Gleichung (78) ist die entsprechende Berechnung gezeigt.

$$T_m(K) = 288,7 + \sum_{i=1}^{31} n_i \Delta t_{C_i} + \sum_{j=1}^{36} n_j \Delta t_{A_j} \quad (78)$$

Es sind 31 Kationengruppen und 36 Anionengruppen angepasst. Dabei sind verschiedene Kationengruppen wie Imidazolium, Pyridinium, etc. enthalten. Nach der Anpassung an Schmelzpunkte von 200 Ionischen Flüssigkeiten wird die Methode an 200 weiteren Ionischen Flüssigkeiten getestet. Die durchschnittliche relative Abweichung für alle 400 Substanzen liegt bei 7 %. Die Methode bietet mit den vielen verschiedenen angepassten Gruppen eine hohe Flexibilität für die Anwendung auf verschiedene Stoffe und gleichzeitig eine gute Qualität der Ergebnisse.

In einer Arbeit von Ge et al. wird ein Ansatz nach der Joback-Methode zur Berechnung der Wärmekapazität auf Ionische Flüssigkeiten angewendet (Joback 1987, Poling 2001, Ge 2008).

Mit der Anwendung des Korrespondenzprinzips kann die Wärmekapazität aus der Wärmekapazität des idealen Gases bestimmt werden. Dazu ist die Berechnung von Normalsiedetemperaturen T_b , der kritischen Temperatur T_c und dem kritischen Druck P_c sowie dem azentrischen Faktor ω von Ionischen Flüssigkeiten notwendig. Dies ist mit einer modifizierten Lydersen-Joback-Reid Gruppenbeitragsmethode aus der Arbeit von Valderama und Robles möglich (Valderrama 2007). Die Methode lässt sich aufgrund fehlender experimenteller Daten nicht direkt für die Siedetemperaturen und kritische Daten validieren. Die Autoren haben deshalb die vorhergesagten Daten des Modells in einer Vorhersagemethode für die Dichte verwendet und können so mit experimentellen Daten dieser Größe das Vorgehen validieren. Die Gleichungen sind in Gleichung (79) bis Gleichung (83) zusammengefasst. Über Gleichung (84) wird dann die Wärmekapazität berechnet.

$$C_P^0(T) = \left[\sum_k n_k A_{Cpk} - 33,97 \right] + \left[\sum_k n_k B_{Cpk} + 0,21 \right] T + \left[\sum_k n_k C_{Cpk} - 3,91 \cdot 10^{-4} \right] T^2 + \left[\sum_k n_k D_{Cpk} + 2,06 \cdot 10^{-7} \right] T^3 \quad (79)$$

$$T_b = 198,2 + \sum_k n_k \Delta T_{bMk} \quad (80)$$

$$T_c = \frac{T_b}{A_M + B_M \sum_k n_k \Delta T_{Mk} - (\sum_k n_k \Delta T_{Mk})^2} \quad (81)$$

$$P_c = \frac{M}{[C_M + \sum_k n_k \Delta P_{Mk}]^2} \quad (82)$$

$$\omega = \frac{(T_b - 43)(T_c - 43)}{(T_c - T_b)(0,7T_c - 43)} \log \left[\frac{P_c}{P_b} \right] - \frac{(T_c - 43)}{(T_c - T_b)} \log \left[\frac{P_c}{P_b} \right] + \log \left[\frac{P_c}{P_b} \right] - 1 \quad (83)$$

$$\frac{c_P^r}{R} = \frac{c_P - c_P^0}{R} = 1,586 + \frac{0,49}{1 - T_r} + \omega \left[4,2775 + \frac{6,3(1 - T_r)^{1/3}}{T_r} + \frac{0,4355}{1 - T_r} \right] \quad (84)$$

Dabei sind A_{Cpk} , B_{Cpk} , C_{Cpk} , D_{Cpk} , ΔT_{bMk} und ΔT_{Mk} angepasste Gruppenbeiträge, n_k die Anzahl der jeweiligen Gruppe und A_M , B_M und C_M feste Parameter. Die Methode ist an 961 Datenpunkte von 53 verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten angepasst und hat dabei eine relative absolute Abweichung von 2,91 %. Damit bietet sie eine genaue und variabel verwendbare Möglichkeit zur Berechnung der Wärmekapazität von Ionischen Flüssigkeiten. Entsprechende Gruppenbeitragsmethoden oder andere Berechnungsmethoden wurden für hypervverzweigte Polymere nicht gefunden und stehen daher in der vorliegenden Arbeit nicht zur Verfügung. Für die Anpassung einer eigenen Methode sind nicht genügend Reinstoffdaten vorhanden.

3.4.2 Vorhersage von Aktivitätskoeffizienten mit COSMO-RS

In dieser Arbeit werden Aktivitätskoeffizienten zur Beschreibung der Nichtidealitäten in der flüssigen Phase mit dem Modell COSMO-RS berechnet. Die Grundlagen hierzu sind in Abschnitt 2.2.4 diskutiert. In Abbildung 3.2 sind die einzelnen Schritte und die jeweils verwendete Software aufgeführt, die notwendig sind, um diese Rechnungen umzusetzen.

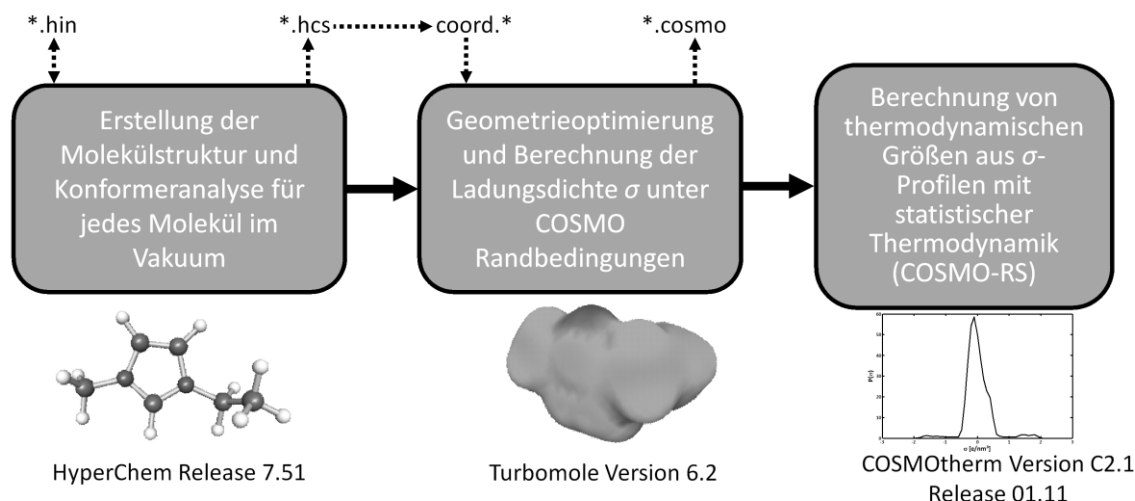


Abbildung 3.2: Flussdiagramm der Schritte für die Durchführung von Rechnungen mit COSMO-RS

Zuerst wird die molekulare Struktur erstellt und eine Konformersuche im Vakuum mit der Software Hyperchem (Hyperchem Release 7.51, Hypercube Inc., USA) durchgeführt. Es ergeben sich Dateien im Format *.hin bzw. *.hcs. Die Geometrieoptimierung der einzelnen Konformere unter COSMO-Randbedingungen erfolgt in der Software Turbomole (Version 6.2, COSMOlogic, Leverkusen). Dazu ist eine Umwandlung der Dateien in das coord.*-Format notwendig. Es ergeben sich *.cosmo-Dateien aus den Rechnungen in Turbomole. Die Methoden der statistischen Thermodynamik zur Berechnung der Wechselwirkungseigenschaften wie dem Aktivitätskoeffizienten γ_i werden in COSMOtherm (Version C2.1 Release 01.11, COSMOlogic, Leverkusen) durchgeführt. In COSMOtherm kann die Zusammensetzung und die Temperatur der zu berechnenden Stoffgemische eingegeben werden.

Bei der Berechnung von Ionischen Flüssigkeiten werden Kation und Anion in COSMOtherm als eigene Komponente behandelt. Es ergibt sich also ein ternäres System CO_2 -Kation-Anion bei der Betrachtung der Löslichkeit von CO_2 in der Ionischen Flüssigkeit. In Abhängigkeit des stöchiometrischen Auftretens der Ionensorte im Molekül muss die Ionenkonzentration bei der Berechnung entsprechend angegeben werden, so dass die Lösung elektroneutral ist. Die Gaslöslichkeit selbst wird über den Henrykoeffizient $H_{\text{Gas,IL}}$ ausgedrückt. Dieser berechnet sich aus dem Aktivitätskoeffizienten des Gases in der Ionischen Flüssigkeit bei unendlicher Verdünnung aus COSMO-RS $\gamma_{\text{Gas,COSMO-RS}}^\infty$ und der Standardfugazität des quasiflüssigen Zustandes $f_{0,\text{Gas}}$ nach einem Ansatz von Prausnitz und Shair (Prausnitz 1961). Diese Annahme ist für Gase notwendig, da diese nicht kondensiert werden können und so kein realer Dampfdruck zur Berechnung des Phasengleichgewichts existiert. Aufgrund der

Behandlung als ternäres Systems in COSMOtherm muss der Aktivitätskoeffizient aus den Berechnungen noch mit den stöchiometrischen Koeffizienten des Kations ν_A und Anions ν_B korrigiert werden (Eckert 2010). Es ergibt sich damit die Berechnungsvorschrift in Gleichung (85).

$$H_{\text{Gas,IL}} = \frac{\gamma_{\text{Gas,IL,COSMO-RS}}^{\infty}}{\nu_A + \nu_B} \cdot f_{0,\text{gas}} \quad (85)$$

Damit kann der Henrykoeffizient qualitativ sehr gut vorhergesagt werden. Die absoluten Werte weichen dabei zwischen Vorhersage und experimentellen Wert deutlich ab. Mit dem Ansatz der relativen Löslichkeit kann dies korrigiert werden (Völkl 2012). Dies ist in Gleichung (86) dargestellt.

$$\frac{H_{\text{Gas,IL,exp}}}{H_{\text{Gas,ref,exp}}} = \frac{H_{\text{Gas,IL,COSMO-RS}}}{H_{\text{Gas,ref,COSMO-RS}}} \quad (86)$$

Es wird dabei angenommen, dass das Verhältnis des experimentellen Henrykoeffizienten eines Gases in einer beliebigen Ionischen Flüssigkeit bei definierter Temperatur $H_{\text{Gas,IL,exp}}$ und des experimentellen Henrykoeffizienten eines Gases in einem Referenzsystem $H_{\text{Gas,ref,exp}}$ genauso groß ist wie das Verhältnis der entsprechenden vorhergesagten Henrykoeffizienten $H_{\text{Gas,IL,COSMO-RS}}$ bzw. $H_{\text{Gas,ref,COSMO-RS}}$. Der Ausdruck in Gleichung (86) kann dann nach dem experimentellen Henrykoeffizienten $H_{\text{Gas,IL,exp}}$ umgeformt werden. Dies ist der Wert, der in der Realität erwartet wird. Es folgt Gleichung (87).

$$H_{\text{Gas,IL,exp}} = \underbrace{\frac{H_{\text{CO}_2,\text{ref,COSMO-RS}}}{H_{\text{CO}_2,\text{ref,exp}}}}_k \cdot H_{\text{CO}_2,\text{IL,COSMO-RS}} \quad (87)$$

Aus dieser Umformung folgt ein konstanter Korrekturfaktor k aus dem Verhältnis des experimentellen und vorhergesagten Henrykoeffizienten des Referenzsystems. Mit diesem kann der vorhergesagte Henrykoeffizient skaliert und korrigiert werden. Er ist fest für eine Gassorte und nimmt somit beispielsweise für CO_2 oder Methan unterschiedliche Werte an. Zudem ist er temperaturunabhängig. Die Anpassung an einen experimentellen Punkt ist entsprechend ausreichend, da damit das Verhältnis für k in Gleichung (87) gebildet werden kann. Mit diesem semi-empirischen Ansatz bleibt der Vorhersagecharakter der COSMO-RS-Methode substantiell erhalten.

Soll die Löslichkeit einer Komponente in endlicher Verdünnung in einer Ionischen Flüssigkeit bestimmt werden, ist aufgrund der Behandlung der Ionen als eigene Komponente eine Umrechnung des berechneten Aktivitätskoeffizienten notwendig. Der „experimentelle“ Aktivitätskoeffizient $\gamma_{i,E}$ bestimmt sich nach Gleichung (88) aus dem Aktivitätskoeffizienten

aus COSMO-RS $\gamma_{i,\text{COSMO-RS}}$, dem Molenbruch der Komponente in den COSMOtherm-Rechnungen $x_{i,\text{COSMO-RS}}$ und dem „experimentellen“ Molenbruch $x_{i,E}$ (Wille 2010, Wille 2011). Die Umrechnung der Molenbrüche erfolgt über die stöchiometrischen Koeffizienten ν_i des Kations bzw. Anions und dem „experimentellen“ Molenbruch $x_{\text{IL},E}$ der Ionischen Flüssigkeit.

$$\gamma_{i,E} = \gamma_{i,\text{COSMO-RS}} \frac{x_{i,\text{COSMO-RS}}}{x_{i,E}} = \gamma_i^c \frac{1}{1 + \sum (\nu_i - 1) \cdot x_{\text{IL},E}} \quad (88)$$

Durch die hohe Anzahl an Atomen ist die Konformeranalyse und Moleküloptimierung für hyperverzweigte Polymere sehr zeitaufwendig und abhängig von der Version der verwendeten quantenchemischen Software wie Turbomole nicht möglich (vgl. Abschnitt 2.2.4) (TURBOMOLE, Eckert 2010). Für solche Fälle ist die Verwendung von so genannten Metafiles in COSMOtherm möglich. Hierbei wird die Grundstruktur des großen Moleküls in kleinere Fragmente aufgeteilt und dann für jedes der Teile die Schritte aus Abbildung 3.2 durchgeführt. Die daraus resultierenden *.cosmo-Dateien werden in *.mcos-Dateien zusammengesetzt. Jedes Atom kann dabei gewichtet werden. Eine Gewichtung von Null deaktiviert die jeweiligen Atomgruppen, was den Zusammenbau an diesen Stellen simuliert. Für 1-Hexadecanol ist die Fragmentierung und das anschließende Zusammensetzen in Abbildung 3.3 skizziert.

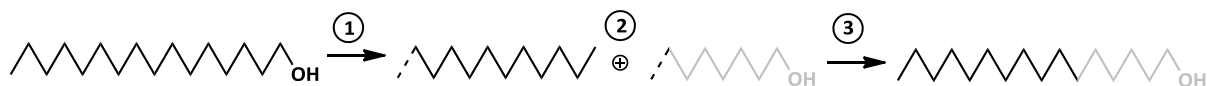


Abbildung 3.3: Beschreibung von 1-Hexadecanol über mcos-Dateien

In Schritt 1 wird 1-Hexadecanol über Dodecan und 1-Dodecanol dargestellt. Für diese Verbindungen folgt in Schritt zwei eine Optimierung und Erstellung von *.cosmo-Dateien. Für die Zusammensetzung von 1-Hexadecanol in dem entsprechenden .mcos-file werden die gestrichelten Atomgruppen durch die Gewichtung deaktiviert. Die Anteile der beiden kleineren Moleküle in der großen Verbindung sind durch schwarz bzw. grau dargestellt (vgl. Abbildung 3.3). Die Wahl der Fragmente und der deaktivierten Atomgruppen ist dabei frei. Aus Vorarbeiten von Buggert und Hinweisen durch den Hersteller und Vertreiber von COSMOtherm sowie eigenen Vorarbeiten ist bekannt, dass die Fragmente möglichst groß gewählt werden sollten (Buggert 2003, Eckert 2010). So werden die besten Ergebnisse für die thermophysikalischen Berechnungen erzielt, da mehr intramolekulare Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Bei der Deaktivierung der Atomgruppen durch die Gewichtung ist für das Beispiel in Abbildung 3.3 eigentlich ein entsprechendes Ausschalten eines Wasserstoffatoms an den endständigen C-H-Bindungen ausreichend. Bessere Ergebnisse werden jedoch erzielt, wenn die deaktivierte Atomgruppe der chemischen Natur entspricht, dessen Zusammenfügen in der Metadatei simuliert wird. In Abbildung 3.4 ist das

σ -Profil der Metadatei sowie des direkt berechneten 1-Hexadecanolmoleküls als „Fingerabdruck“ der Verbindungen miteinander verglichen.

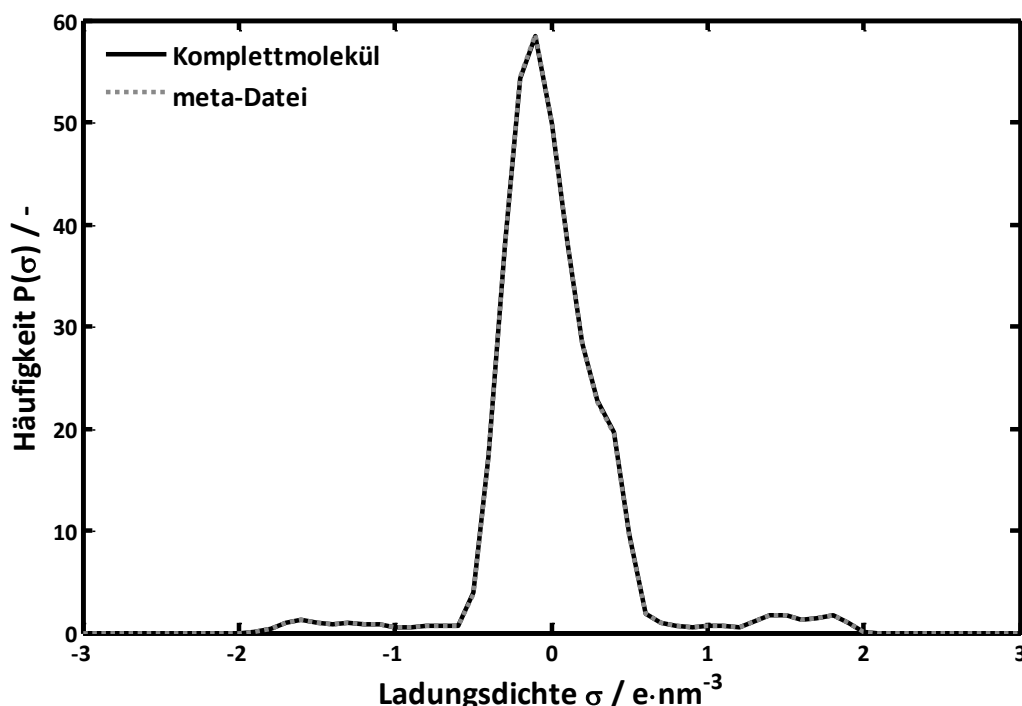


Abbildung 3.4: σ -Profil von 1-Hexadecanol aus der Komplettoptimierung und aus der Beschreibung über eine *.mcos-Datei

Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Der Metadateiansatz bietet also eine gute Möglichkeit zur Beschreibung von großen Molekülen wie hyperverzweigten Polymeren. Treten viele repetitive Einheiten oder sich wiederholende Strukturelemente wie die Seitenarme an einem Kernmolekül auf, muss dieser Molekülteil nur einmal strukturoptimiert werden und kann in der *.mcos-Datei entsprechend der Anzahl im Molekül eingebaut werden. Ein Nachteil des Metadateienkonzeptes ist die nur schwer umsetzbare Konformergewichtung in den COSMOtherm-Rechnungen (Buggert 2003, Hübner 2009). Diese muss manuell durch Anwendung einer entsprechenden Gewichtungsfunktion implementiert werden. Darüber hinaus werden die intramolekularen Wechselwirkungen durch das Clustern in kleinere Einheiten nicht mehr berücksichtigt. Die Fragmente müssen daher groß sein.

3.4.3 Vorhersage des Reaktionsgleichgewichtes mit quantenchemischen Methoden

Wie in Abschnitt 2.2.4 dargestellt wurde, ist es aus quantenchemischen Ansätzen möglich, Energiezustände von Molekülen im Vakuum bzw. Gasphase zu berechnen. Damit kann für eine Reaktion die Lage des Gleichgewichts aus der Änderung der freien Gibbschen Reaktionsenthalpie bestimmt werden, wenn die Einzelenergien der Reaktanden bekannt sind. Auch die Wärmetönung aus der Änderung der Reaktionsenthalpie ist mit diesem Ansatz berechenbar. In Abbildung 3.5 sind die einzelnen durchzuführenden Schritte für derartige Berechnungen zusammengefasst.

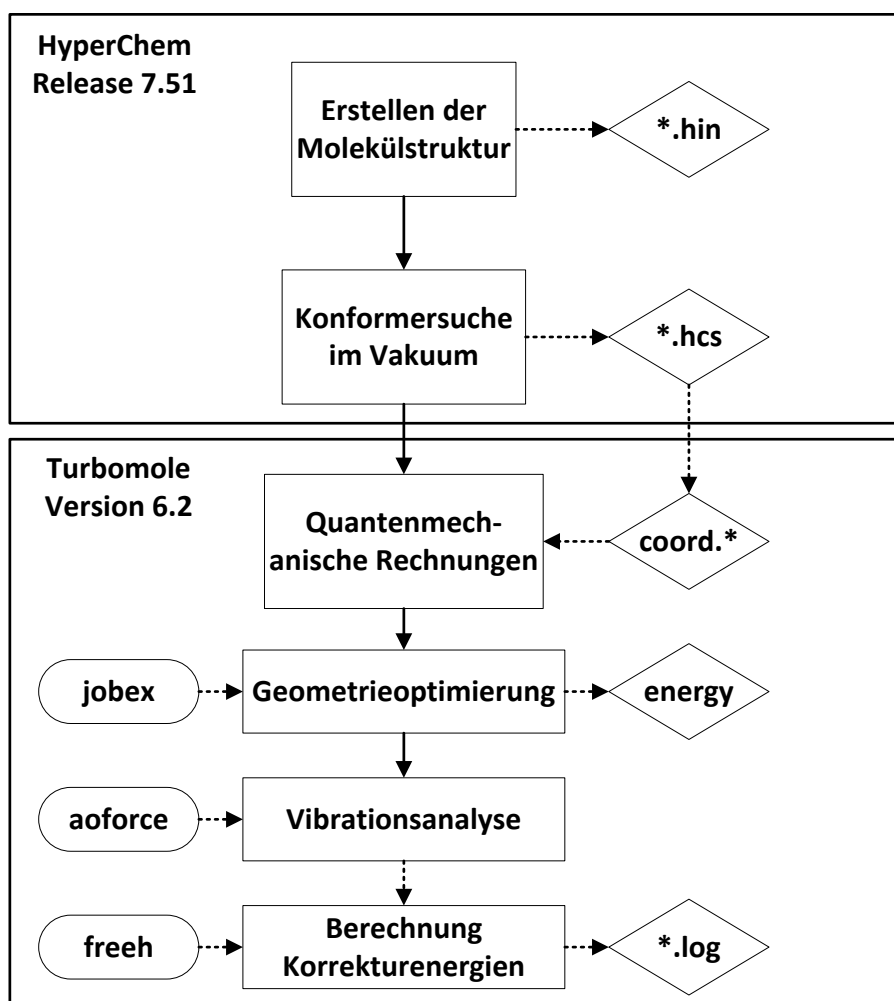


Abbildung 3.5: Flussdiagramm für die Schritte zur Vorausberechnung der Gleichgewichtslage und Wärmetönung von Reaktionen

Analog zu den COSMOtherm-Rechnungen werden zuerst die Molekülstrukturen der Reaktanden erstellt und eine Konformeranalyse im Vakuum durchgeführt. Anschließend folgt die Moleküloptimierung mit quantenchemischen Methoden. Die Datei „energy“ enthält dann die elektronische Energie des Moleküls in der Born-Oppenheimer-Näherung. Dies umfasst die kinetische und potentielle Energie der Elektronen sowie die Kern-Kern-Abstoßung. Diese Energie ist bei $T = 0\text{ K}$ gültig. Für endliche Temperaturen und endliche Drücke ist eine Korrektur durch die Berechnung von Molekülschwingungen in der Näherung des harmonischen Oszillators mit dem Modul „aoforce“ notwendig. Mit „freeh“ werden die Werte bestimmt, die zu der elektronischen Energie addiert werden müssen. Die Änderung der freien Gibbschen Reaktionsenthalpie $\Delta^R g^{\text{gas}}$ bzw. die Wärmetönung $\Delta^R h^{\text{gas}}$ berechnet sich über Gleichung (89) und Gleichung (90).

$$\Delta^R g^{\text{gas}} = \sum_i v_i \cdot (E_{\text{Elec},i} + E_{\text{corr},1,i}) \quad (89)$$

$$\Delta^R h^{\text{gas}} = \sum_i v_i \cdot (E_{\text{Elec},i} + E_{\text{corr},2,i}) \quad (90)$$

Dabei ist v_i der stöchiometrische Koeffizient von Komponente i , $E_{\text{Elec},i}$ die elektrische Energie aus der Geometrieoptimierung (vgl. Abbildung 3.5) und $E_{\text{corr},1,i}$ bzw. $E_{\text{corr},2,i}$ die Energiekorrektur aus der Vibrationsanalyse. Für die Geometrieoptimierung und Vibrationsanalyse können verschiedene Basissätze und Methoden zur Berechnung gewählt werden (vgl. Abbildung 3.5). Der Basissatz gibt an, mit welchen und mit wie vielen Funktionen die Valenzelektronenschalen beschrieben werden. Er ist die Gesamtheit der Linearkombination der Einelektronenfunktionen. Die Methode bestimmt, welche Austausch- und Korrelationsfunktionale verwendet werden. Der Einfluss der Methode und des Basissatzes auf die Ergebnisse wird in Abschnitt 4.2.4 näher diskutiert.

Mit diesem Vorgehen kann die Änderung der freien Gibbschen Reaktionsenthalpie bzw. der Reaktionsenthalpie in der Gasphase beschrieben werden. Die Gleichgewichtskonstante K_j der Reaktion j berechnet sich aus Gleichung (91).

$$K_j = \exp\left(-\frac{\Delta^R g^{\text{gas}}}{RT}\right) \quad (91)$$

Mit dem Referenzzustand des idealen Gases kann die Gleichgewichtskonstante über die Fugazität der Komponente i f_i beschrieben werden (vgl. Gleichung (92)).

$$K_{f,j} = \prod_i f_i^{v_{i,j}} \quad (92)$$

In Abschnitt 2.2.1 wurde in Gleichung (17) das Isofugazitätskriterium eingeführt, das die Gleichheit der Fugazität einer Komponente in der Gas- und Flüssigphase beschreibt, wenn das System im Phasengleichgewicht ist. Diese Gleichung kann mit Gleichung (92) zu Gleichung (93) kombiniert werden, wobei die Reaktion mit CO_2 betrachtet wird.

$$K_{f,j} = f_{\text{CO}_2}^{v_{\text{CO}_2,j}} \cdot \prod_{i \neq \text{CO}_2} (x_i \gamma_i P_{0i}^{\text{LV}})^{v_i} \quad (93)$$

Mit der Annahme einer ausschließlich aus CO_2 bestehenden Gasphase ist die Fugazität von CO_2 nur vom Systemdruck abhängig. Durch die Lösung von Gleichung (93) ist die chemisch und physisorptiv gebundene CO_2 -Menge parallel bestimmbar (Völkl 2012). Das physisorptiv gelöste Gas wird dabei mit COSMO-RS und dem in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Verfahren berechnet.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Integrierte Optimierung von Lösungsmittel und Prozess

In Abschnitt 2.4 wurde die Zielsetzung für diese Arbeit formuliert. Sie leitet sich aus den Möglichkeiten neuartiger Lösungsmittel zur Optimierung der molekularen Struktur und der Notwendigkeit zur Optimierung der Biogasaufreinigung ab. Es sollen also beide Aspekte kombiniert werden, um das am besten geeignete Lösungsmittel zu finden. Dazu ist in dieser Arbeit ein neues Verfahren zur integrierten Optimierung von Lösungsmittel und Prozess entwickelt worden. Es soll allgemein folgende Fragen beantworten:

- Was ist die zu optimierende Zielgröße im Prozess?
- Welche thermophysikalischen Eigenschaften wirken sich auf diese Zielgröße aus?
- Wie groß ist diese Auswirkung?
- Welche Eigenschaften bieten Optimierungspotential, welche können vernachlässigt werden?
- Wie können die wichtigen Eigenschaften vorhergesagt werden?
- Wie kann der Prozess schnell und genau modelliert werden?

Die erste Frage lässt sich aus den Vorgaben aus Abschnitt 2.4 beantworten. Diese sind im wesentlichen ein Wärmebedarf von $< 1800 \text{ kJ kg}^{-1}$ abgetrenntem CO_2 und ein Methanverlust $< 0,2 \%$. Für das übrige Vorgehen wird ein Schema entwickelt, das in Abbildung 4.1 in einem Flussdiagramm dargestellt ist.

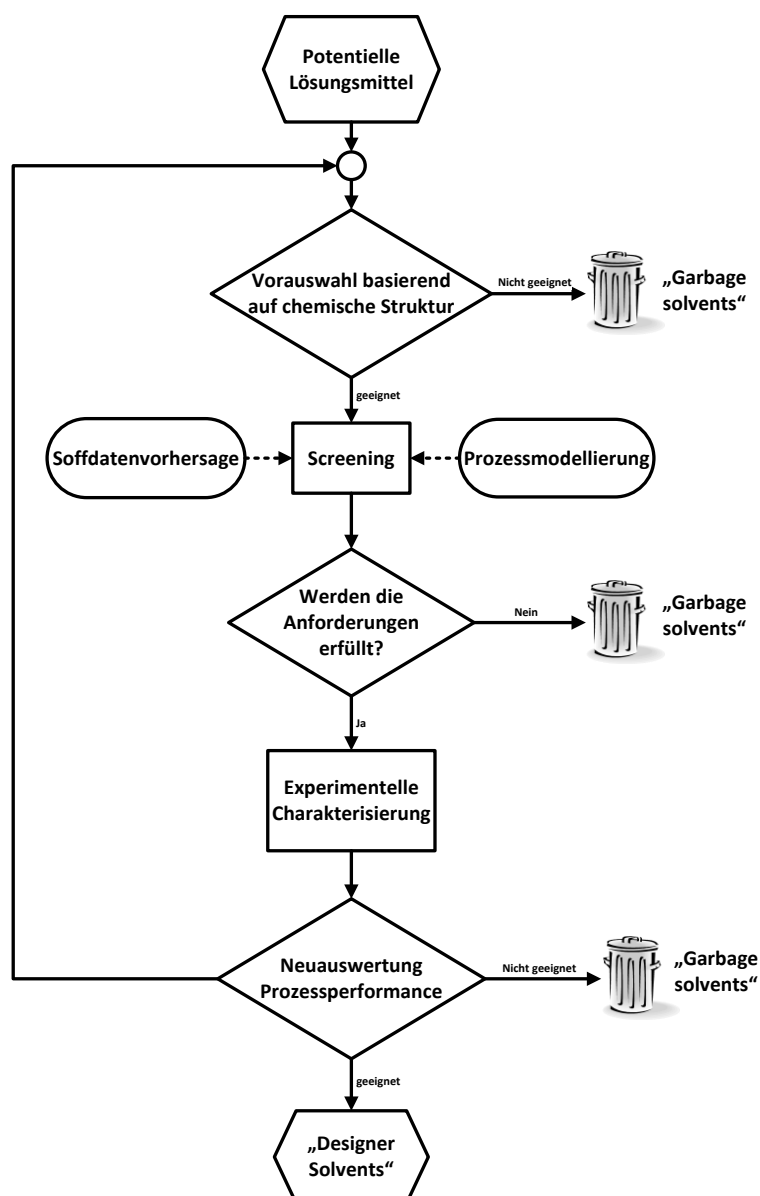


Abbildung 4.1: Flussdiagramm zur Lösungsmittelauswahl

Ausgehend von allen potentiellen Lösungsmitteln wird basierend auf der chemischen Struktur eine Vorauswahl getroffen. Hier spielen Kriterien wie Stabilität, Toxizität und Synthesekosten eine Rolle und können zwischen den spezifischen Anwendungsfällen variieren. Nicht geeignete Kandidaten werden als so genannte „Garbage solvents“ aus der Lösungsmittelauswahl ausgeschlossen. Für die geeigneten werden in einem frühen Zeitpunkt der Lösungsmittelauswahl computergestützte Methoden genutzt. Mit Stoffdatenvorhersagemethoden können die thermophysikalischen Eigenschaften sowohl von real existierenden als auch hypothetischen Substanzen abgeschätzt werden. Damit ist die Beschreibung des kompletten relevanten Stoffdatensatzes einer Komponente a-priori möglich. Die Entwicklung entsprechender Prozessmodelle soll das Zusammenspiel der Stoffdaten auf die Prozessparameter abbilden. Beide computergestützte Methoden werden in einem Screeningansatz kombiniert, um eine große Anzahl von verschiedenen Lösungsmitteln zu betrachten. Durch die Vorhersage und Verwendung von Prozessmodellen

ist es möglich, die untersuchten Stoffe nach Auswahlkriterien aus Tabelle 2.3 wie den Gesamtwärmebedarf oder den Methanverlust zu sortieren. Substanzen, deren prognostizierte Prozessperformance nicht den Anforderungen entspricht, werden als „Garbage Solvents“ nicht weiter betrachtet. Nur die vielversprechendsten Kandidaten werden experimentell charakterisiert. Für neu entworfene Lösungsmittel ist es notwendig, eine Syntheseroute zur Darstellung zu entwickeln. Nach der experimentellen Validierung kann wiederum eine Einschätzung der Prozesseignung getroffen und die Zahl an Kandidaten weiter verringert werden. Dazu werden die entwickelten Prozessmodelle nicht mehr mit den vorhergesagten, sondern experimentell bestimmten Stoffdaten ausgewertet. Die Simulationen können auch zur Optimierung der Betriebsbedingungen verwendet werden, um ausgehend von den Screeningergebnissen die jeweils besten Betriebsdaten zu ermitteln. Damit ergeben sich „Designer solvents“. Die gemessenen thermophysikalischen Eigenschaften und das prognostizierte Prozessverhalten zeigen positive Ergebnisse. Die Kandidaten stellen eine vielversprechende Alternative zu bestehenden Lösungsmittelsystemen dar. Aus den Ergebnissen der experimentellen Charakterisierung und der Prozesssimulation können Informationen über den Zusammenhang von Struktur und Prozesseigenschaft gewonnen werden. Diesen werden in der Vorauswahl der Lösungsmittelkandidaten basierend auf der chemischen Struktur genutzt. Findet sich für eine bestimmte Strukturgruppe z.B. ein positiver Effekt auf die Gaslöslichkeit ist die Kombination mit anderen strukturellen Merkmalen in einem hypothetischen Lösungsmittel möglich, das mit den computergestützten Methoden ausgewertet werden kann. Der Ansatz bietet damit die Möglichkeit, auch hypothetische Stoffe in das Screening mit einzubeziehen. Gerade bei der Betrachtung von komplexen Fluiden wie Ionischen Flüssigkeiten oder hyperverzweigten Polymeren ist dies ein entscheidender Punkt. Durch die Vorauswahl an potentiellen Kandidaten werden der experimentelle Aufwand und damit die Kosten für die Entwicklung maßgeschneiderter Lösungsmittelsysteme reduziert. Im Folgenden wird dieser Ansatz für die CO₂-Absorption aus Biogas durchgeführt. Darüber hinaus ist die Übertragung des Schemas aus Abbildung 4.1 auf die Lösungsmittelauswahl bei anderen verfahrenstechnischen Problemstellungen jedoch ebenfalls möglich.

4.2 Validierung der Vorhersagemethoden von prozessrelevanten Stoffdaten

4.2.1 Schmelzpunkt

Bei der Verwendung von Ionischen Flüssigkeiten ist der Schmelzpunkt eine wichtige Eigenschaft. Soll der Stoff als Reinstoff eingesetzt werden muss er bei Prozessbedingungen flüssig vorliegen. Die Vorgabe für den untersuchten Prozess der Biogasaufreinigung ist ein Schmelzpunkt von kleiner 0 °C (vgl. Abschnitt 2.4). Wie in Abschnitt 2.2.3 diskutiert, bieten Gruppenbeitragsmethoden für diese Reinstoffeigenschaft eine gute Möglichkeit, eine schnelle Berechnung der Stoffeigenschaften für viele, in ihrer Struktur unterschiedlicher Stoffe durchzuführen und können daher für ein Screening verwendet werden. Dazu müssen

entsprechende Gruppenbeiträge an experimentelle Werte angepasst werden. In der Literatur findet man dazu eine Arbeit von Lazzus (Lazzús 2012) (vgl. Abschnitt 3.4.1). In Abbildung 4.2 ist der Vergleich von experimentell bestimmtem und vorhergesagtem Wert gezeigt.

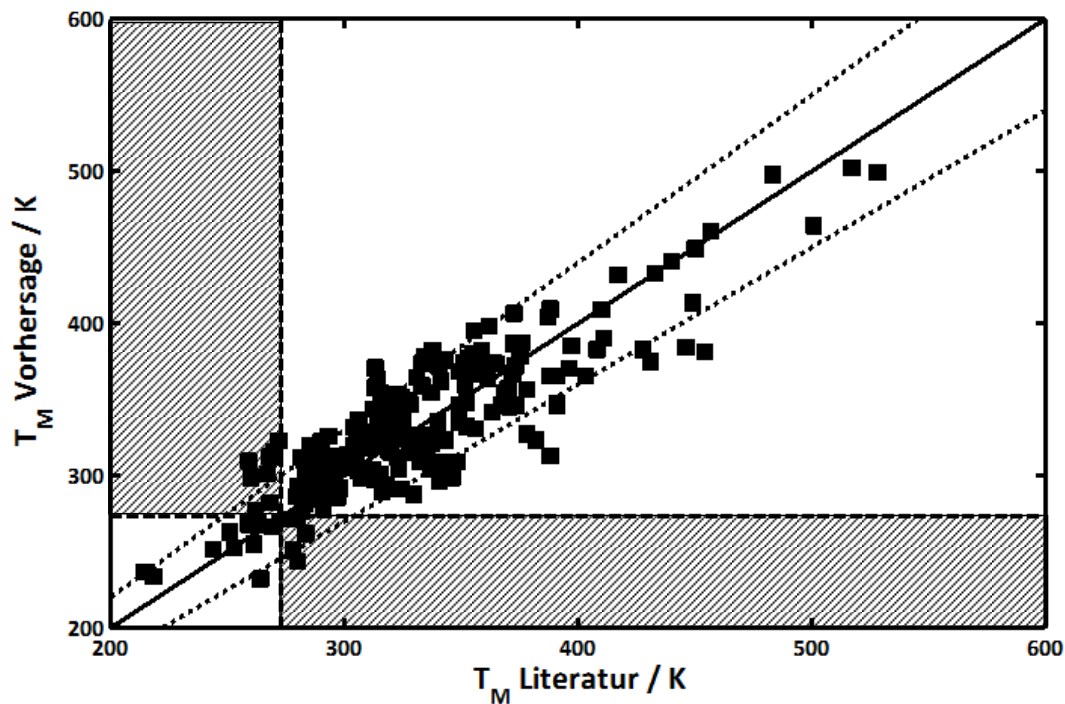


Abbildung 4.2: Vergleich von experimentellen und vorhergesagten Schmelzpunkten Ionischer Flüssigkeiten nach (Lazzús 2012). Gestrichelte Linie: Abweichung um $\pm 10\%$

Die mittlere Abweichung der vorhergesagten Schmelztemperatur beträgt $\Delta T = 20,7\text{ °C}$. Das ist im Vergleich zu anderen Gruppenbeitragsmethoden für den Schmelzpunkt von Ionischen Flüssigkeiten ein guter Wert (Lazzús 2012). Für die Anwendbarkeit in der Lösungsmittelauswahl im Biogasaufreinigungsprozess ist es darüber hinaus wichtig, wie gut die Vorhersagequalität beim entscheidenden Temperaturniveau ist. In Abbildung 4.2 sind die Bereiche grau schraffiert, bei denen die Gruppenbeitragsmethode schlechte Ergebnisse für den Bereich um 0 °C liefert. Hier wird der Schmelzpunkt entweder über- bzw. unterschätzt und führt zu einer falschen Aussage, ob ein Stoff bei der Temperaturgrenze fest oder flüssig vorliegt. Aus der Auftragung geht hervor, dass nur wenige Ionischen Flüssigkeiten aus der untersuchten Datenbasis in diesem Bereich liegen. Sie machen nur einen Anteil von etwa $6,5\%$ aus. Dies rechtfertigt die Anwendung der Gruppenbeitragsmethode für das Screening und kann, vor allem wenn der vorhergesagte Wert weit von 0 °C abweicht, als gutes Beurteilungskriterium für den Aggregatzustand verwendet werden.

4.2.2 Wärmekapazität

Die Wärmekapazität des umlaufenden Lösungsmittels bestimmt maßgeblich den Wärmebedarf, der für die Erwärmung des Stroms von Absorptions- auf

Desorptionstemperatur notwendig ist. Für diese Reinstoffeigenschaft findet sich in der Literatur für Ionische Flüssigkeiten eine Gruppenbeitragsmethode von Ge et al. ((Ge 2008). Dazu wird von den Autoren ein Joback-Modell erweitert und entsprechend angepasst (vgl. Abschnitt 3.4.1). Die Auftragung der vorhergesagten Wärmekapazität gegen die experimentellen Werte ist in Abbildung 4.3 gezeigt.

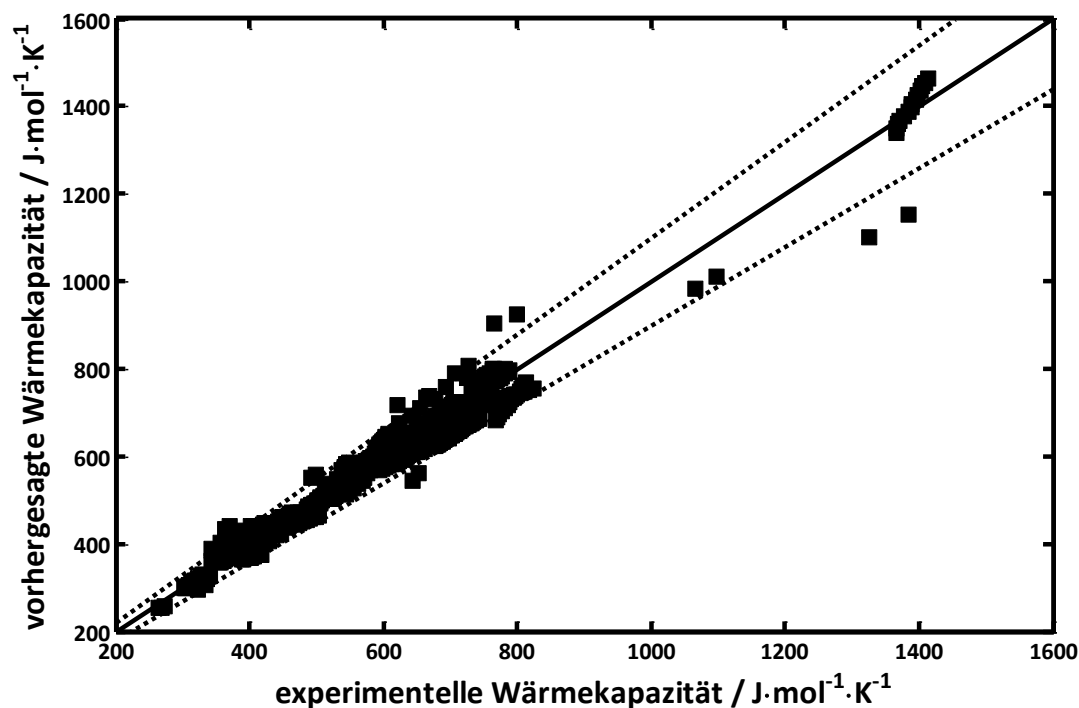


Abbildung 4.3: Vergleich von experimentellen und vorhergesagten Wärmekapazitäten Ionischer Flüssigkeiten nach (Ge 2008). Gestrichelte Linie: Abweichung um $\pm 10\%$

Die relative Abweichung für alle betrachteten 1038 Datenpunkte beträgt 4,24 %. Die Wärmekapazität kann damit sehr gut vorhergesagt werden. Die Methode wird in dieser Arbeit im Screening der Ionischen Flüssigkeiten angewendet.

4.2.3 Physisorptive Löslichkeit von Gasen und Lösungsmitteln

Zur Vorausberechnung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten bzw. Gas-Flüssig-Gleichgewichten müssen zur Berücksichtigung von Nichtidealitäten entsprechende thermodynamische Modelle angewendet werden (vgl. Abschnitt 2.2). In dieser Arbeit wird dazu das Aktivitätskoeffizientenmodell COSMO-RS benutzt. Dieses Modell benötigt als Inputinformation neben den molekularen Strukturen der beteiligten Komponenten keine weiteren Daten und kann so sehr schnell auch auf noch nicht vermessene Systeme bzw. auf hypothetische Komponenten angewendet werden. In Abschnitt 3.4.2 wurde das Vorgehen der Berechnungen gezeigt sowie das Konzept der relativen Löslichkeit eingeführt. Dieses wird im Folgenden mit experimentellen Daten für Systeme von Ionischer Flüssigkeit bzw. hypervernetzten Polymeren mit CO_2 , CH_4 und Wasser validiert.

In Abbildung 4.4a ist der vorhergesagte Henrykoeffizient für CO₂ in verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen gegen den entsprechenden experimentellen Wert aufgetragen (Cadena 2004, Camper 2005, Camper 2006, Jacquemin 2006a, Carvalho 2010). Eine qualitative Vorhersage ist für dieses System sehr gut möglich und die Temperaturabhängigkeit wird gut wiedergegeben. Die Abweichung der absoluten Werte ist allerdings hoch. Entsprechend den Beschreibungen in Abschnitt 3.4.2 kann über das Konzept der relativen Löslichkeit ein Korrekturfaktor k gefunden werden. Dieser wird an alle untersuchten Datenpunkte angepasst, um als integraler Wert den Einfluss von verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten und Temperaturen zu berücksichtigen. Der korrigierte vorhergesagte Henrykoeffizient ist in Abbildung 4.4b gegen die experimentellen Werte aufgetragen.

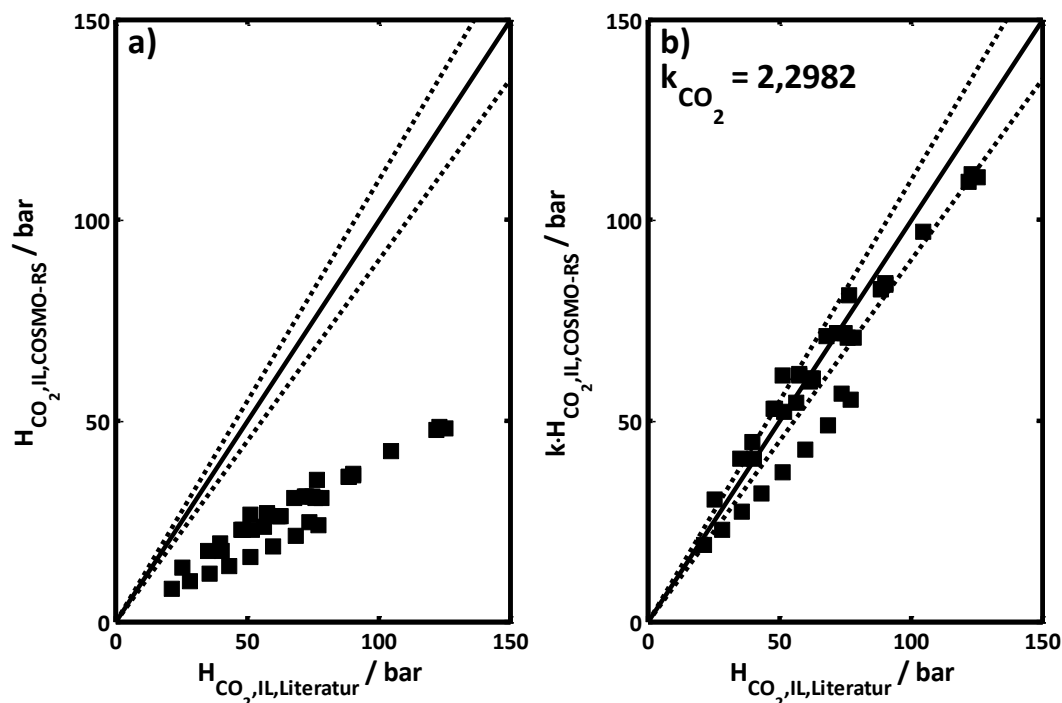


Abbildung 4.4: Vergleich von experimentellen und vorhergesagten Henrykoeffizienten von CO₂ in verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen. a) ohne Korrekturfaktor, b) mit Korrekturfaktor. Gestrichelte Linie: Abweichung um +/- 10 %

Mit Hilfe des Korrekturfaktors kann die quantitative Aussagekraft mit COSMO-RS stark verbessert werden. Dieser Faktor ist auf andere Systeme von IL-CO₂ bei allen Temperaturen übertragbar und schränkt somit den a-priori-Charakter von COSMO-RS nicht substantiell ein. Für das System CO₂-IL ergibt sich $k_{\text{CO}_2} = 2,2982$.

Für die Löslichkeit von CH₄ in verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten ist eine entsprechende Auftragung der absoluten und relativen Löslichkeit in Abbildung 4.5a und Abbildung 4.5b gezeigt (Morgan 2005, Jacquemin 2006a, Jacquemin 2006b, Anderson 2007, Kumefan 2007).

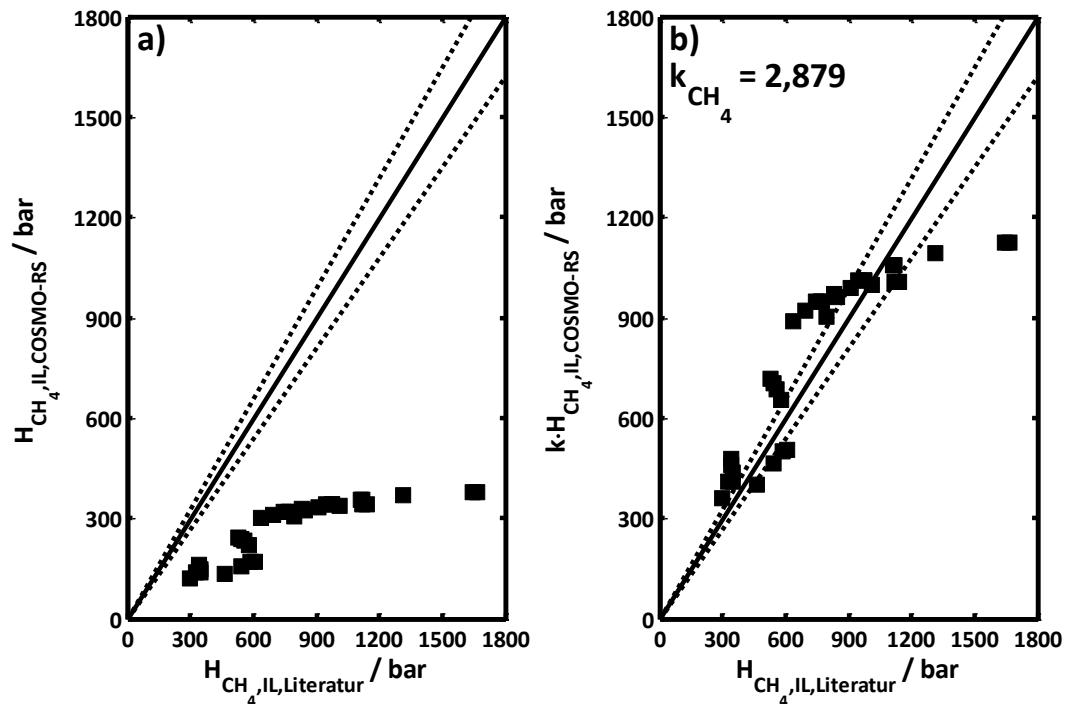


Abbildung 4.5: Vergleich von experimentellen und vorhergesagten Henrykoeffizienten von CH₄ in verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen. a) ohne Korrekturfaktor, b) mit Korrekturfaktor. Gestrichelte Linie: Abweichung um +/- 10 %

Für CH₄-IL kann ebenfalls ein Korrekturfaktor gefunden werden, um die Qualität der Vorhersage zu verbessern. Auch die Methanlöslichkeit ist insgesamt gut vorhersagbar. Für das System CH₄-IL ergibt sich $k_{CH_4} = 2,8790$. Die Qualität der Vorhersage ist im Bereich niedriger Methanlöslichkeiten, also entsprechend bei hohen Werten für den Henrykoeffizienten, niedrig. Dies muss bei abgeleiteten Größen aus der Löslichkeit, wie der Selektivität oder dem Methanverlust, berücksichtigt werden.

Das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht von Wasser-IL spielt ebenfalls eine wichtige Rolle für die Prozessperformance der Biogasaufreinigung. Zur Validierung der Vorhersage dieses Gleichgewichts wird der Partialdruck von Wasser über der Salzlösung nach Gleichung (22) berechnet. Der Dampfdruck von Wasser ist der Literatur entnommen (Haar 1984), der Aktivitätskoeffizient wird mit COSMO-RS bestimmt. Der vorhergesagte Partialdruck von Wasser kann dann mit Literaturwerten verglichen werden (vgl. Abbildung 4.6) (Kato 2005, Sumartschenkowa 2006, Constantinescu 2007, Shekaari 2007, Wang 2007, Calvar 2009, Shekaari 2009, Simoni 2010, Wang 2010b, Shen 2011, Guo 2012).

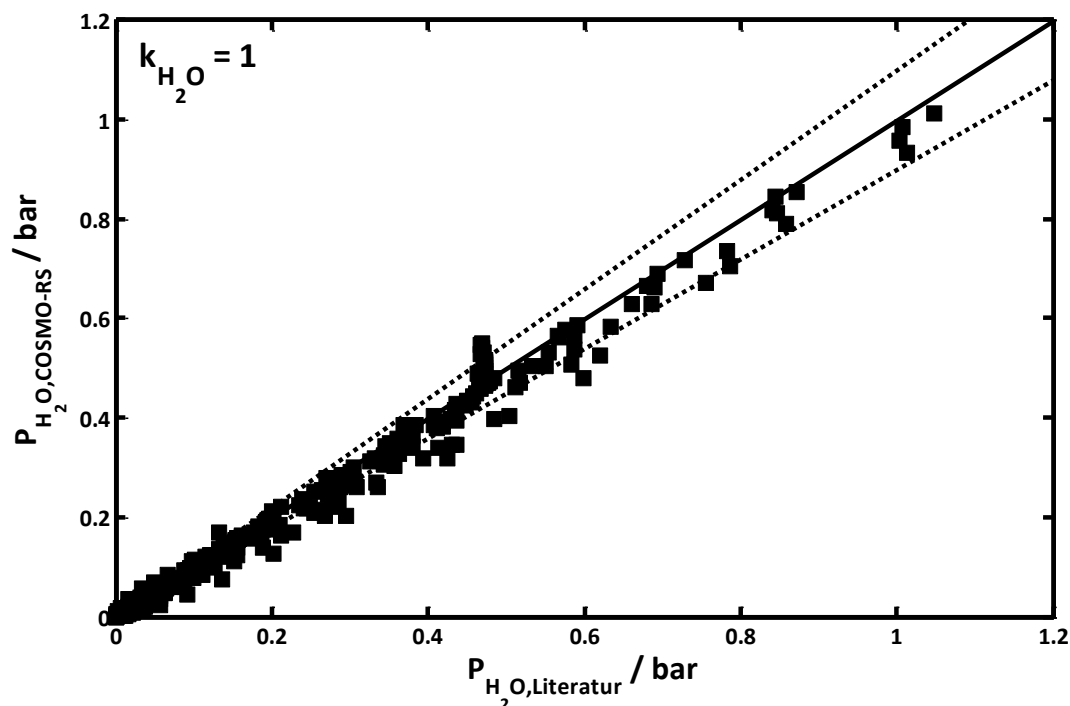


Abbildung 4.6: Vergleich von experimentellen und vorhergesagten Wasserlöslichkeiten in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen. Gestrichelte Linie: Abweichung um $\pm 10\%$

Die vorhergesagten Werte liegen für verschiedene ionische Flüssigkeiten und Temperaturen im Bereich einer Abweichung von 10 % von den experimentellen Werten. Für die Löslichkeit von Wasser ist also ein Korrekturfaktor $k_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ notwendig, diese wird durch das ursprüngliche Modell hinreichend gut beschrieben. Die Ursache dafür kann an der Unterschiedlichkeit der sich lösenden Stoffe liegen. Es handelt sich auf der einen Seite um nicht kondensierbare Gase wie CO_2 (bei einer Temperatur $> 31^\circ\text{C}$) und CH_4 , auf der anderen Seite um Wasser als Dampf. Für die Berechnung der Löslichkeit müssen für Gase weitere Annahmen bezüglich des Standardzustandes im quasi flüssigen Zustand getroffen und weitere Modelle, wie das nach Prausnitz und Shair, verwendet werden, was die Vorhersagequalität beeinträchtigt.

Für die Vorhersage der CO_2 -Löslichkeit in hypervernetzten Polymeren kann ebenfalls COSMO-RS verwendet werden. Wie in Abschnitt 3.4.2 dargestellt ist dabei die Verwendung von mcos-Dateien notwendig, wenn die Polymere zu groß für eine Geometrieoptimierung der Gesamtstruktur sind. Aus eigenen Ergebnissen und anderen Vorarbeiten ist bekannt, dass diese Abschnitte für .mcos-Dateien möglichst lang sein sollen, um die besten Ergebnisse zu liefern (Buggert 2003). In Tabelle A.1 im Anhang sind die Strukturen für das Gesamtmolekül bzw. der einzelnen Teile der .mcos-Dateien, die für die Berechnungen verwendet werden, zusammengefasst. Für wasserfreie Polymere wird in Abbildung 4.7a der berechnete Henrykoeffizient gegen experimentelle Werte aufgetragen (Rolker 2009).

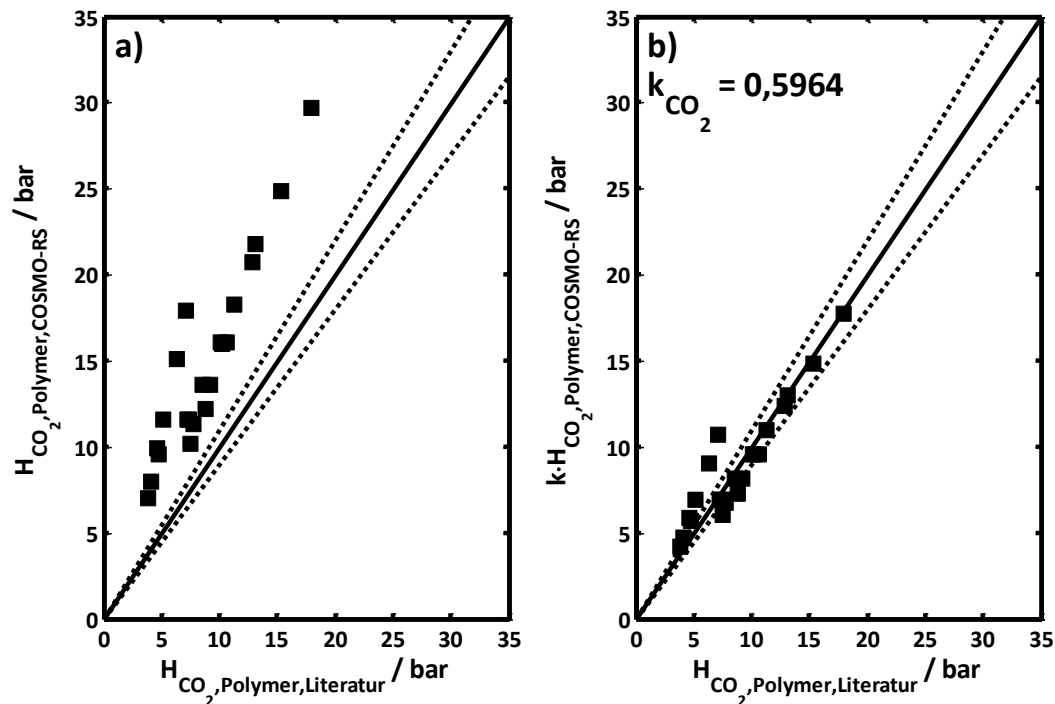


Abbildung 4.7: Vergleich von experimentellen und vorhergesagten Henrykoeffizienten von CO₂ in verschiedenen hypervverzweigten Polymeren bei verschiedenen Temperaturen. a) ohne Korrekturfaktor, b) mit Korrekturfaktor. Gestrichelte Linie: Abweichung um $\pm 10\%$

Im Gegensatz zu den Vorhersagen bei ionischen Flüssigkeiten wird bei hypervverzweigten Polymeren die CO₂-Löslichkeit unterschätzt. Dennoch kann in Analogie zu den bisherigen Ergebnissen ein Korrekturfaktor k gefunden werden, um die Ergebnisse zu korrigieren. Die Auftragung des korrigierten Henrykoeffizienten gegen experimentelle Werte ist in Abbildung 4.7b gezeigt. Für das System CO₂-Polymer bestimmt sich $k_{\text{CO}_2} = 0,596$.

Der vorhergesagte Henrykoeffizient für wässrige Lösungen von Polymeren ist in Abbildung 4.8a gegen die entsprechenden experimentellen Werte aufgetragen.

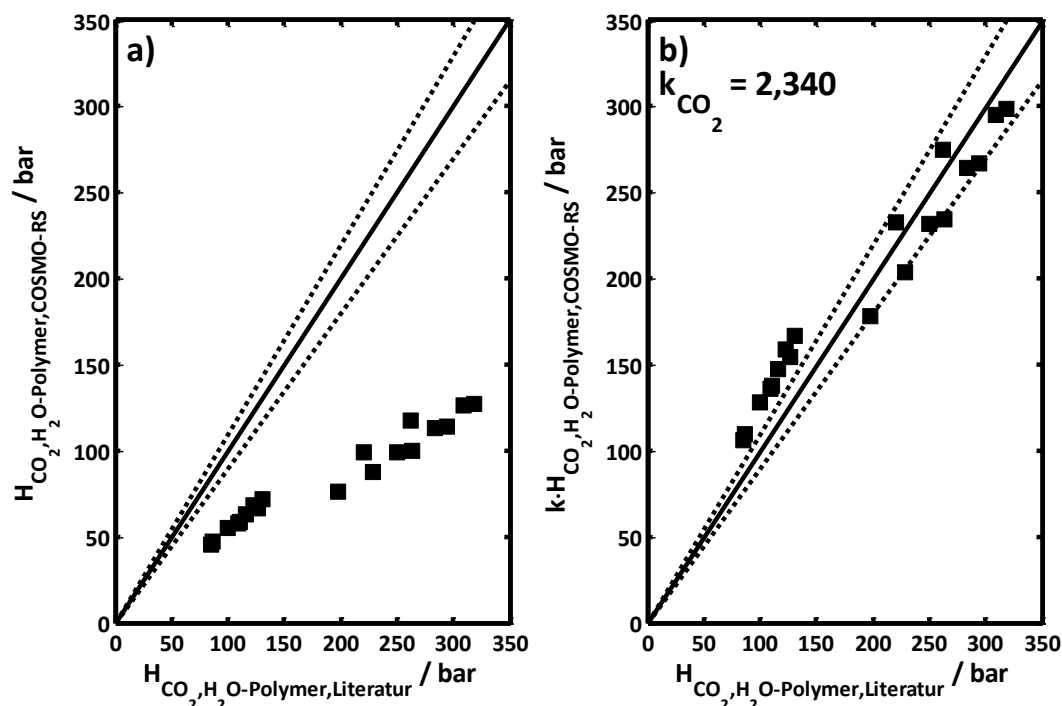


Abbildung 4.8: Vergleich von experimentellen und vorhergesagten Henrykoeffizienten von CO₂ in verschiedenen hypervverzweigten Polymeren in wässriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen. a) ohne Korrekturfaktor, b) mit Korrekturfaktor. Gestrichelte Linie: Abweichung um +/- 10 %

Bei diesen Berechnungen wird die CO₂-Löslichkeit durch die Vorhersagemethode anders als bei trockenen hypervverzweigten Polymeren überschätzt. Es findet sich ein Korrekturfaktor k , um die Ergebnisse zu skalieren. In Abbildung 4.8b ist der korrigierte Henrykoeffizient gegen experimentelle Werte aufgetragen. Es gibt eine gute Übereinstimmung der absoluten Werte. Für das System CO₂-H₂O-Polymer ergibt sich $k_{\text{CO}_2} = 2,340$.

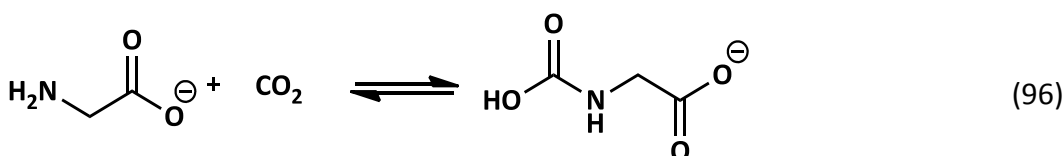
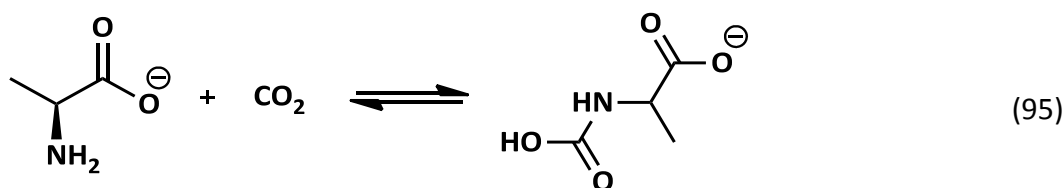
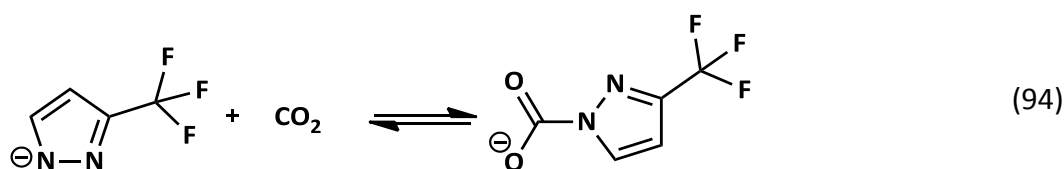
Der Vergleich mit experimentellen Daten zeigt, dass die Löslichkeit von CO₂, CH₄ und Wasser qualitativ gut mit COSMO-RS vorhergesagt werden kann. Die Anwendung von Korrekturfaktoren für Systeme mit CO₂ bzw. CH₄ erhöht dabei die Qualität der Ergebnisse, ohne den a-priori Charakter zu sehr einzuschränken. Im Weiteren wird der Ansatz der relativen Löslichkeit für Gase und die direkte Vorhersage für die Wasserlöslichkeit im Screening potentieller Lösungsmittel angewendet.

4.2.4 Chemische Löslichkeit von CO₂

Charakteristische Daten der Reaktionsthermodynamik lassen sich mit Hilfe von quantenchemischen Methoden vorhersagen (vgl. Abschnitt 3.4.3). Die Wahl des Basissets und der Methode für die zugrunde liegenden Berechnungen bestimmt die Qualität der Ergebnisse sowie die notwendige Rechendauer und -kapazität. Dieser Ansatz wurde im Rahmen dieser Arbeit für die Anwendung auf ingenieurwissenschaftliche Probleme adaptiert. Für die Absorption von CO₂ kann dadurch die Reaktion von CO₂ mit einer entsprechenden funktionellen Gruppe am Lösungsmittelmolekül beschrieben werden. Im Fall von Ionischen Flüssigkeiten können die reaktiven Gruppen am Kation, am Anion oder an

beiden Ionen lokalisiert sein. Im folgenden Vergleich von vorhergesagten und experimentell bestimmten aufgenommenen Menge an CO_2 durch reaktive Ionische Flüssigkeiten soll die grundsätzliche Anwendbarkeit des Ansatzes auf hochmolekulare, ionische Systeme untersucht sowie der Einfluss des Basissets und der Methode auf die Ergebnisse bestimmt werden, um daraus ein möglichst allgemeingültiges Vorgehen für ein Screening abzuleiten.

Die reaktionsspezifischen Daten, wie die Gleichgewichtskonstante und die Reaktionsenthalpie, werden aus den Reinstoffdaten der beteiligten Reaktanden sowie den stöchiometrischen Koeffizienten berechnet. Dies trifft auch bei der Anwendung quantenchemischer Modelle zu (vgl. Abschnitt 3.4.3). Für eine korrekte Beschreibung müssen also alle beteiligten Stoffe sowie Reaktionen bekannt sein. Für die folgenden Betrachtungen werden drei Modellsysteme von Ionischen Flüssigkeiten mit reaktiven Anionen ausgewählt. Das Kation ist jeweils $[\text{P}_{66614}]^+$. Die entsprechenden Literaturstellen führen eine 1:1-Reaktion des Anions mit CO_2 zur Beschreibung des Mechanismus an (Gurkan 2010a, Goodrich 2011b). In Gleichung (94) bis Gleichung (96) sind die entsprechenden Reaktionen von 3-(trifluoromethyl)pyrazolid, Alaninat, und Glyzinat gezeigt.



Aus den experimentellen Daten der gebundenen CO_2 -Menge bei entsprechenden Partialdruck kann über Gleichung (91) und Gleichung (93) die Änderung der freien Reaktionsenthalpie bei Reaktionstemperatur bestimmt werden. Der Henrykoeffizient von CO_2 in der Ionischen Flüssigkeit wird mit COSMO-RS vorhergesagt. In den Literaturquellen wird die physisorptiv und chemisch gebundene Menge von Kohlenstoffdioxid nicht unterschieden, so dass daraus kein Henrykoeffizient abgeleitet werden kann. Die Daten sind für die drei Reaktionen in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Angepasster Wert für $\Delta^R g$ für die Reaktion des Anions mit CO_2 aus Gleichung (94) bis Gleichung (96)

reaktives Anion	$\Delta^R g / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Alaninat	-1,76
3-(trifluoromethyl)pyrazolid	-4,85
Glycinat	-19,92

Die Änderung der freien Reaktionsenthalpie in der Gasphase kann mit quantenchemischen Methoden nach Gleichung (89) berechnet werden. In Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse für verschiedene Basissets und Methoden sowie aus den experimentellen Daten abgeleiteten Werte zusammengefasst. Nähere Beschreibungen zu Basisset und Methode findet sich in der Beschreibung zu Turbomole (TURBOMOLE).

Tabelle 4.2: Vorhergesagter und angepasster Wert für $\Delta^R g$ für die Reaktion des Anions mit CO_2 aus Gleichung (94) bis Gleichung (96)

Basis-Set/Methode	$\Delta^R g / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		
	Alaninat	3-(trifluoromethyl)pyrazolid	Glycinat
BP/6-311++G**	-6,05	-10,55	-11,27
B3LYP/6-311++G**	2,74	-9,04	-1,22
B3LYP/def2-TZVPP	1,44	-3,28	-2,97
an experimentelle Daten			
angepasster Wert	-1,76	-4,85	-19,92

Die absoluten Werte, die sich aus den unterschiedlichen Ansätzen ergeben, sind alle in derselben Größenordnung wie die der experimentellen Daten. Sie liegen im Rahmen des zu erwartenden Fehlers mit quantenmechanischen Ansätzen, die in den notwendigen Vereinfachungen und Annahmen in den mathematischen Umsetzungen der quantenmechanischen Theorie liegen. Für die Beschreibung der Gleichgewichtszusammensetzung und die Bewertung der Ergebnisse hat dies aber enorme Auswirkungen. Es ist in Tabelle 4.2 zu erkennen, dass das Vorzeichen der Änderung der freien Gibbschen Reaktionsenthalpie für unterschiedliche Basis-Sets und Methoden wechselt. Exemplarisch ist dazu in Abbildung 4.9 die Beladung im 3-(trifluoromethyl)pyrazolid-System als Funktion des Partialdrucks von CO_2 für die Kombination von Basis-Set und Methode mit dem kleinsten bzw. größten Wert für $\Delta^R g$ mit den experimentellen Daten verglichen (vgl. Tabelle 4.2). Für die Vorhersagen wird das Phasen- und Reaktionsgleichgewicht gekoppelt (vgl. Abschnitt 3.4.3).

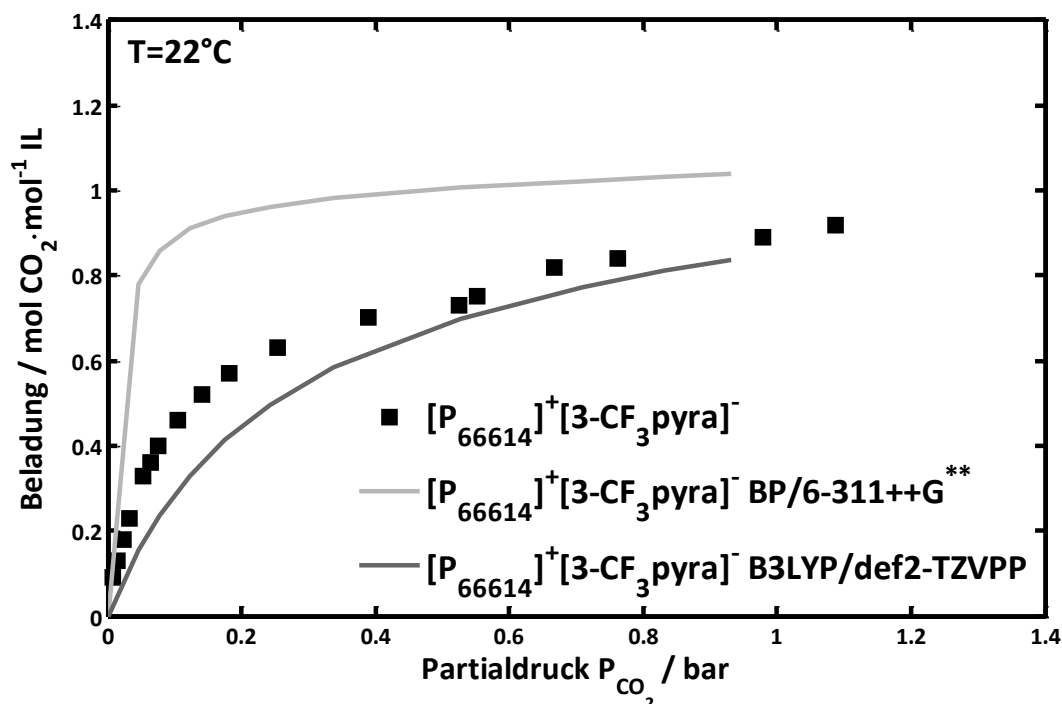


Abbildung 4.9: CO₂-Beladung von [P₆₆₆₁₄]⁺[3-CF₃pyra]⁻ als Funktion des CO₂-Partialdrucks. Punkte: experimentelle Daten nach (Gurkan 2010a, Goodrich 2011b), durchgezogene Linie: vorhergesagte Werte

Je nach verwendeten Basisset und verwendeter Methode ergeben sich sehr unterschiedliche Verläufe der aufgenommenen CO₂-Menge. Dies kann auf die unterschiedliche Eignung dieser Beschreibungen für die unterschiedlichen beteiligten Stoffe zurückzuführen sein. Ein symmetrisches, kleines Molekül wie CO₂ verhält sich anders als ein geladenes Ion mit einer höheren Molekülmasse und Atomanzahl. Eine Möglichkeit dies zu überprüfen ist den Korrekturterm für die elektronische Energie aus der Vibrationsanalyse von CO₂ mit einem anderem Basisset und Methode zu berechnen. In Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse zusammengefasst, wenn diese Korrektur auf B3LYP/def2-TZVPP-Niveau berechnet wird. Die Berechnung der elektronischen Energie von CO₂ sowie alle quantenmechanischen Berechnungen der Reaktanden werden mit den in der Tabelle angegebenen Basissets und Methoden durchgeführt.

Tabelle 4.3: Vorhergesagter und angepasster Wert für $\Delta^R g$ für die Reaktion des Anions mit CO₂ aus Gleichung (94) bis Gleichung (96) mit kombinierten Basis-Sets und Methoden

Basis-Set/Methode		$\Delta^R g / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Reaktanden	Alaninat	3-(trifluoromethyl)pyrazolid	Glycinat
BP/6-311++G**	-1,27	-5,77	-6,49
B3LYP/6-311++G**	2,74	-9,04	-1,22
B3LYP/def2-TZVPP	1,44	-3,28	-2,97
an experimentelle			
Daten angepasster	-1,76	-4,85	-19,92
Wert			

Von den untersuchten Kombinationen liefert eine Berechnung auf BP/6-311++G^{**}-Niveau in Verbindung mit der Berechnung des Korrekturterms für CO₂ auf B3LYP/def2-TZVPP -Niveau die besten Ergebnisse. In Abbildung 4.10 sind für die drei betrachteten Reaktionen die experimentellen und vorhergesagten CO₂-Beladungen als Funktion des CO₂-Partialdruckes aufgetragen.

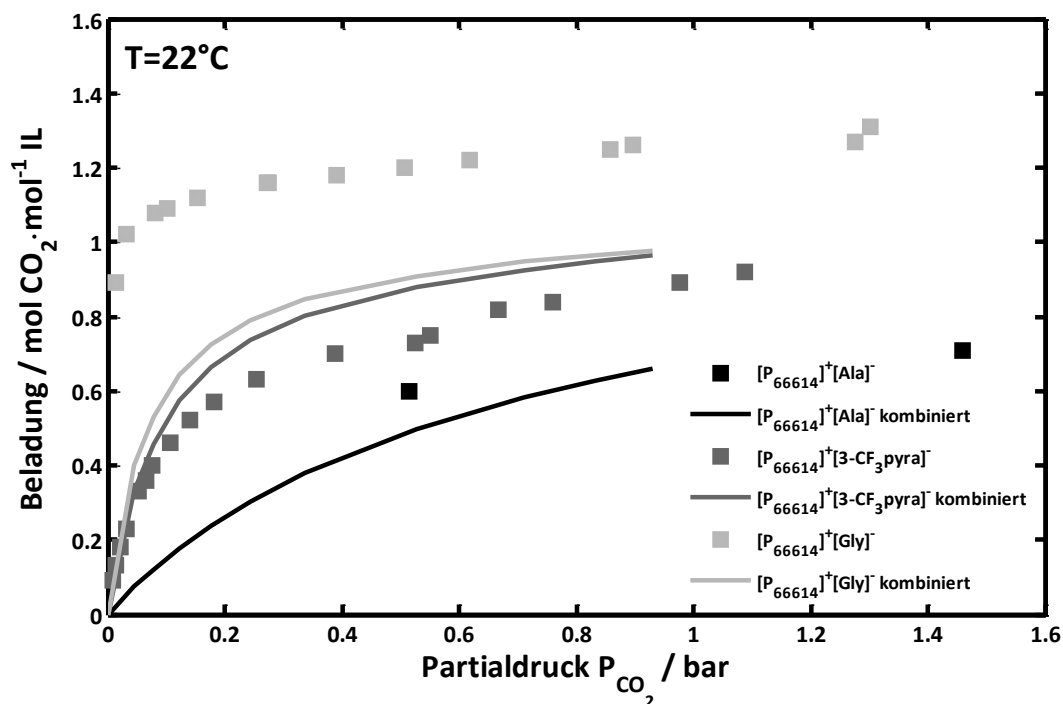


Abbildung 4.10: CO₂-Beladung als Funktion des CO₂-Partialdrucks. Punkte: experimentelle Daten, durchgezogene Linie: vorhergesagte Werte

Die Vorhersagequalität nimmt mit diesem Ansatz zu. Die experimentellen Verläufe werden durch die Vorausberechnung besser wiedergegeben. Allerdings weicht diese für das System mit dem Glyzination noch stark ab. Der Grund hierfür kann zum einen an der Anzahl der Atome des reaktiven Ions liegen. Mit steigender Anzahl an Atomen von 3-(trifluoromethyl)pyrazolid zu Glycinat nimmt die Genauigkeit ab. Die quantenchemischen Modelle können die Moleküleigenschaften nicht mehr gut genug beschreiben. Eine weitere Optimierung der verwendeten Basissets und Methoden kann hier zu einer Verbesserung führen. Auf der anderen Seite müssen auch die experimentellen Vergleichsdaten kritisch gesehen werden. Obwohl Alaninat und Glyzinat als reaktive Ionen sehr ähnliche molekulare Strukturen aufweisen sind die Unterschiede in den experimentellen Daten ausgeprägt. Die Autoren führen diese Beobachtung auf eine Vorsättigung der Alaninat-Probe mit CO₂ vor Versuchsbeginn zurück (Goodrich 2011b). Es ist deshalb ein anderer realer Verlauf der Isothermen in Abbildung 4.10 zu erwarten. Darüber hinaus ist für Reaktionen von CO₂ mit Aminogruppen bekannt, dass die Viskosität der Lösung nach der Reaktion drastisch ansteigt (Gutowski 2008). Dies kann sich auf die experimentelle Bestimmung der gelösten CO₂-Menge auswirken. Es wird darüber hinaus von der in Gleichung (66) beschriebenen Reaktion

ausgegangen. Andere Reaktionen, die auftreten können, vor allem im Zusammenspiel mit möglichem Wasser im System, bleiben unberücksichtigt. Es kann also neben unzureichender Beschreibung der Vorgänge durch die quantenchemischen Modelle noch andere Fehlerquellen geben.

Die in Tabelle 4.3 und Abbildung 4.10 dargestellte Vorausberechnung der Werte $\Delta^R g$ folgt aus einer Mischung verschiedener Basis-Sets und Methoden in den quantenchemischen Methoden. Dieses Vorgehen führt in den untersuchten Fällen zu einer Verbesserung der Vorhersagequalität, obwohl das Vorgehen in den verwendeten Modellen nicht konsistent ist. Daher können die Aussagen nicht verallgemeinert werden. Dies macht die Ableitung einer belastbareren Screeningmethode des chemischen Gleichgewichts mit quantenmechanischen Methoden mit dem derzeitigen Wissensstand nicht möglich.

In Tabelle 4.4 sind die Ergebnisse für die Vorhersage der Reaktionsenthalpie $\Delta^R h$ für die betrachteten Reaktionen zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Vorhergesagter Wert für $\Delta^R h$ für die Reaktion des Anions mit CO_2 aus Gleichung (94) bis Gleichung (96)

Basis-Set/Methode	$\Delta^R h / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
Reaktanden	Alaninat	3-(trifluoromethyl)pyrazolid	Glycinat
BP/6-311++G**	-46,03	-47,62	-48,02
B3LYP/6-311++G**	-41,87	-40,98	-44,39
B3LYP/def2-TZVPP	-43,62	-40,39	-46,18

Die Reaktionsenthalpie schwankt zwischen den gewählten Basissets und Methoden um einen ähnlichen absoluten Energiebetrag, wie bei den Berechnungen der Änderung der freien Gibbschen Reaktionsenthalpie. Es ändert sich aber nicht das Vorzeichen, so dass unabhängig von der gewählten theoretischen Grundlage in den quantenmechanischen Rechnungen Aussagen über die Wärmetönung gewonnen werden können.

Die Vorhersage reaktionsthermodynamischer Daten mit quantenchemischen Methoden im Vergleich zu experimentellen Daten zeigt, dass eine Berechnung stark von den gewählten Annahmen und Grundlagen abhängt. Ein eindeutiges Vorgehen lässt sich aus den bisherigen Ergebnissen noch nicht ableiten, um quantitativ belastbare Resultate zu erlangen. Für ein breites Screening ist dieses Instrument noch nicht ausgereift genug. Neue, hypothetische reaktive Gruppen lassen sich damit nicht identifizieren. Es ist jedoch möglich, die quantenchemischen Methoden zur qualitativen Abschätzung und Beurteilung von reaktiven Gruppen zu verwenden, von denen der Reaktionsmechanismus bekannt ist. Wie aus Abbildung 4.10 und Tabelle 4.3 zu erkennen ist, kann mit Hilfe der Vorhersage das Ion mit der größten Änderung der freien Gibbschen Reaktionsenthalpie und damit der größten Fähigkeit für die Aufnahme an CO_2 sowie die Wärmetönung abgeschätzt werden. Für ein Ion mit einer reaktiven Gruppe, wie im 3-(trifluoromethyl)pyrazolid -Molekül, kann beispielsweise durch Variation von Art und Anzahl von Seitenketten deren Einfluss auf die

Reaktivität und Reaktionsenthalpie untersucht werden, um eine optimale Struktur vorzuschlagen.

4.2.5 Zusammenfassung

Mit den in Abschnitt 3.4.1 eingeführten Gruppenbeitragsmethoden lassen sich die entsprechenden thermophysikalischen Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten gut vorhersagen. Für den Schmelzpunkt liefern diese Methoden eine gute Aussage darüber, ob ein Stoff bei 0 °C fest oder flüssig ist. Nur in 6,5 % der untersuchten Stoffe war diese Feststellung falsch. Damit ist man in der Lage zu beurteilen, ob ein neues Lösungsmittel bei Betriebsbedingungen als Flüssigkeit vorliegt.

Die Vorhersage der Wärmekapazität ist für Ionische Flüssigkeiten sehr gut möglich. Bei den untersuchten Stoffen liegt die relative Abweichung bei 4,24 %.

Mit COSMO-RS lassen sich die physikalische Löslichkeit von CO₂, CH₄ und Wasser in Ionischen Flüssigkeiten sowie hypervverzweigten Polymeren qualitativ sehr gut vorhersagen. Um quantitative Aussagen zu erhalten wird das Konzept der relativen Löslichkeit eingeführt und angewendet. Daraus ergibt sich ein Korrekturfaktor k , der für jedes System temperaturunabhängig die Vorhersagequalität verbessert. In Tabelle 4.5 sind diese Faktoren zusammengefasst

Tabelle 4.5: Zusammenfassung der Korrekturfaktoren für die Vorhersage von Löslichkeiten mit COSMO-RS

System	Korrekturfaktor k
IL/CO ₂	2,2982
IL/CH ₄	2,879
IL/H ₂ O	1
Hyp. Pol./CO ₂	0,5964
Hyp. Pol./H ₂ O/CO ₂	2,340

Mit quantenchemischen Methoden ist die Vorhersage der Änderung der freien Gibbschen Reaktionsenthalpie $\Delta^R g$ qualitativ möglich. Die besten Ergebnisse liefert die Mischung von Modellen für die Ionen bzw. CO₂. Ein solches Vorgehen ist nicht konsistent und daher für eine Verallgemeinerung anwendbar. Die Vorhersage der Reaktionsgleichgewichte bringt daher nur Aufschluss über ein prinzipielles Ablaufen einer Reaktion und der Größenordnung der Gleichgewichtslage. Ein Screeningansatz kann mit dem derzeitigen Kenntnisstand nicht abgeleitet werden. Die gleichen Aussagen können für die Vorhersage der Reaktionsenthalpie $\Delta^R h$ getroffen werden. Für beide Größen ergibt sich ungefähr ein konstanter absoluter Fehler der Energie.

4.3 Ergebnisse der Prozessmodellierung der CO₂-Entfernung

4.3.1 Entwicklung und Validierung eines Prozessmodelles für die Absorption mit Lösungsmittelregeneration in Aspen Plus

Für die Bewertung neuer Lösungsmittel für die Absorption kann der Prozess in einer entsprechenden Simulation abgebildet und berechnet werden. In dieser Arbeit wird dazu das Programm Aspen Plus verwendet (Version 7.3, Aspen Technology, Inc., Burlington, USA). Ein solches Prozessmodell muss in der Lage sein, die Vorgänge möglichst korrekt abzubilden. Dazu sind zum einen hinreichend genaue thermodynamische Modelle für die Beschreibung von Reinstoff- und Mischungseigenschaften notwendig. Diese müssen sowohl für Stoffe aus der Datenbank der Simulationssoftware als auch für darin nicht enthaltene Substanzen anwendbar sein. Zum anderen soll die Modellierung der einzelnen Verfahrensschritte, wie Absorption oder Wärmeübertragung, dem realen Prozessverhalten entsprechen.

Am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik konnte die CO₂-Wäsche aus Rauchgas in Kombination mit einem Kraftwerksprozess unter Einbeziehung von reaktiven herkömmlichen Lösungsmittel sowie mit neuartigen Verbindungen erfolgreich in Aspen Plus abgebildet werden (Botero 2007). Die Ergebnisse dieser Simulation wurden durch den Vergleich mit Daten aus einem bestehenden Kraftwerk validiert. Auf den Erkenntnissen in Bezug auf die Modellierung reaktiver Lösungsmittelgemische sowie den Verfahrensschritten kann eine Simulation für die Biogasaufreinigung erstellt werden.

Zunächst soll die Biogasaufreinigung in Orientierung an das von MT-Biomethan lizenzierte BCM-Verfahrens abgebildet werden, um die Simulationsergebnisse mit Daten aus einem realen Prozesses, die von der Firma MT-Biomethan zur Verfügung gestellt werden, zu vergleichen. Allgemein zeichnet sich das Verfahren durch einen geringen Verlust an Wasser aus. Die Regeneration läuft unter erhöhtem Druck ab, so dass weniger Wasser verdampft und der spezifische Energiebedarf für die Abtrennung von CO₂ geringer ausfällt. Das erarbeitete Simulationsschema ist in Abbildung 4.11 gezeigt und wurde am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik entwickelt (Stark 2010).

ein Rohgasstrom von $500 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ simuliert. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 4.6 aufgeführt. Es wird dabei von einem schwefelfreien Rohgas ausgegangen.

Tabelle 4.6: Zusammensetzung des Rohbiogases in der BCM-Simulation

Komponente	Anteil y_i / mol-%
CO ₂	49
CH ₄	49
H ₂ O	1
N ₂	0,8
O ₂	0,2

In Abbildung 4.12 sind die simulierten und die durch MT-Biomethan zur Verfügung gestellten Prozessvariablen, wie sie an verschiedenen charakteristischen Punkten im Prozess auftreten, gegenübergestellt. Die Skalierung der Achsen ist dabei nicht sichtbar, um Betriebsgeheimnisse zu wahren.

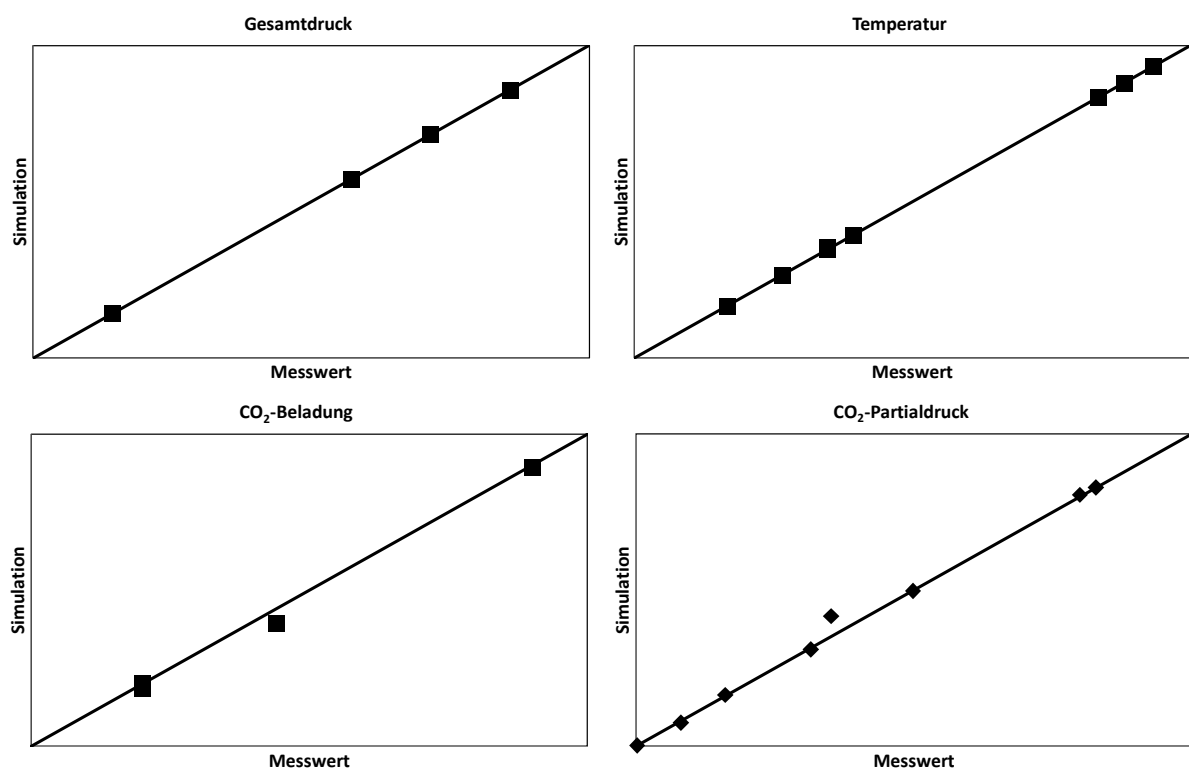


Abbildung 4.12: Validierung des simulierten BCM-Verfahrens

Die simulierten Werte decken sich sehr gut mit den experimentellen Werten. Für die Temperatur und den Gesamtdruck beträgt die absolute Abweichung für alle betrachteten Punkte $< 3 \%$. Auch die CO₂-Beladungen und Partialdrücke werden sehr gut wiedergegeben. Es kommt innerhalb der Regenerationskaskade zu kleineren Abweichungen, die Werte nach der gesamten Regeneration in der Simulation stimmen mit den experimentellen Werten

allerdings überein. Die Biogaswäsche in einem Absorber mit anschließender Lösungsmittelregeneration kann also mit Aspen Plus gut simuliert werden.

Für neuartige Lösungsmittel wie Ionische Flüssigkeiten oder hyperverzweigte Polymere gibt es wenig belastbare Prozessdaten, die eine Validierung ermöglichen. Die verwendeten Prozess- und Stoffdatenmodelle für die Simulation von herkömmlichen Systemen können auch für diese Stoffgruppen verwendet werden, so dass eine gute Qualität der Simulationsergebnisse erwartet werden kann. Die verwendeten Gleichungen zur Berechnung von Stoffdaten, die für einen neuartigen Stoff nicht in der Aspendatenbank enthalten aber für die Simulation notwendig sind, werden im Anhang zusammengefasst. Das Verfahrensfließbild, das für neuartige physisorptive Lösungsmittel verwendet wird, ist in Abbildung 4.13 gezeigt.

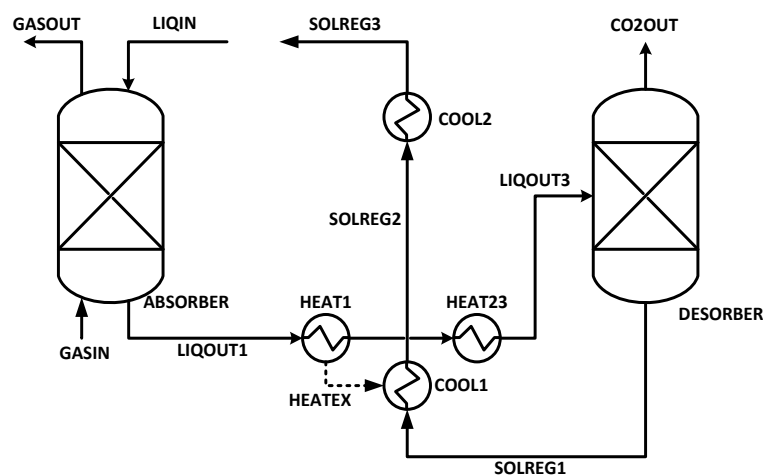


Abbildung 4.13: Simulationsfließbild für die Physisorption

Das Rohgas im Strom GASIN und das regenerierte Lösungsmittel LIQUIN werden im Gegenstrom in den Absorber eingeleitet. Das Gas tritt gereinigt als GASOUT wieder aus. Das beladene Lösungsmittel wird in eine Wärmeübertragerkaskade HEAT1 und HEAT23 gebracht. Das kalte beladene Lösungsmittel wird in HEAT1 erst auf eine Temperatur von 10 K unter Desorptionstemperatur durch Nutzung von Abwärme (HEATEX) des regenerierten Lösungsmittelstrom SOLREG1 erwärmt. Die Zufuhr der Wärme einer externen Quelle für die verbleibende Temperatursteigerung findet in HEAT23 statt. Der Desorber wird als Flash simuliert. Der Flash und der Wärmeübertrager HEAT23 sind bewusst in zwei getrennten Schritten dargestellt, um zwischen dem Wärmebedarf der Erwärmung und dem Wärmebedarf der Regeneration unterscheiden zu können. Über CO2OUT tritt der abgetrennte CO₂-reiche Gasstrom aus, das regenerierte Lösungsmittel wird über SOLREG1 durch die Wärmeübertrager COOL1 und COOL2 auf Absorptionstemperatur gebracht und zurückgeführt. Um Probleme bei der Konvergenz der Simulation zu verhindern, ist der Lösungsmittelkreislauf nicht direkt geschlossen, der Strom LIQUIN wird über Calculatorblocks in der Aspen Plus Simulation dem Strom SOLREG3 gleichgesetzt.

Die Simulation neuartiger reaktiver Lösungsmittel läuft analog. Das Verfahrensfliessbild ist in Abbildung 4.14 gezeigt. Anstatt des Flash wird in der Simulation ein Reaktormodell verwendet. Auch im Absorptionsblock sind Reaktionsdaten enthalten.

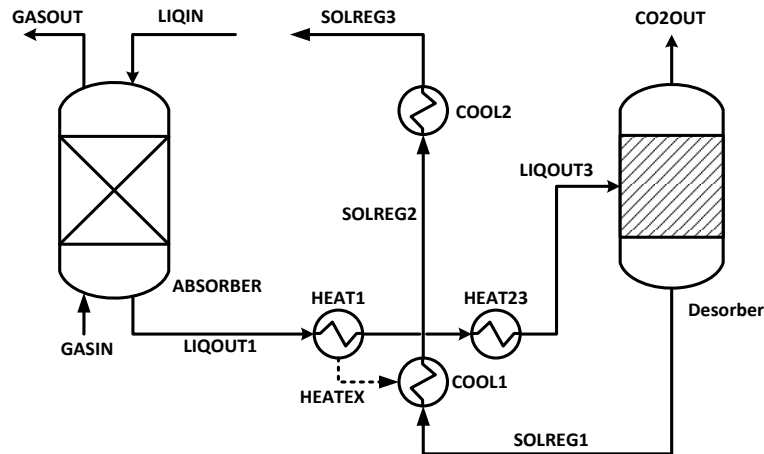


Abbildung 4.14: Simulationsflussbild für die Chemiesorption

Zusätzlich zu den Angaben für physisorptive Lösungsmittel müssen für reaktive Systeme auch reaktionsspezifische Daten angegeben werden. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante erfolgt über ein Polynom in Abhängigkeit der Temperatur (vgl. Anhang). Diese wird dann im Block ABSORBER und DESORBER berücksichtigt. Für die neuartigen Lösungsmittelsysteme sind die temperaturabhängigen Größen für die Reinstoffbildungsenthalpien $H_{i,\text{fl}}^f(T)$ und die freien Gibbsche Reinstoffenthalpien $G_{i,\text{fl}}^f(T)$ nicht bekannt, so dass die Reaktionsenthalpie nicht aus diesen Größen bestimmt werden kann. Die Simulation wird stattdessen so konfiguriert, dass diese Größe aus der Bildungsenthalpie $H_{i,\text{gas}}^f$ bei 25 °C in der Gasphase, der Verdampfungsenthalpie ΔH_i^{LV} bei 25 °C und der Wärmekapazität nach Gleichung (97) berechnet wird.

$$H_{i,\text{fl}}^f(T) = H_{i,\text{gas}}^f(298,15\text{K}) - \Delta H_i^{\text{LV}} + c_{p,i,\text{fl}}(298,15\text{K}) \cdot (T - 298,15\text{K}) \quad (97)$$

Die Werte für die Enthalpie sind hypothetisch und orientieren sich in ihrer Größenordnung an bekannten Stoffdaten vermessener ionischer Flüssigkeiten. Für jede Reaktion mit entsprechender Reaktionsenthalpie werden diese dann angepasst, um aus den jeweiligen Daten für die Wärmekapazität eine korrekte Beschreibung der Reaktionsenthalpie zu erhalten. Eine detaillierte Beschreibung der Anpassung findet sich in (Hovestadt 2012). Das Reaktionsgleichgewicht und die Wärmetönung werden also nicht thermodynamisch konsistent auf Basis der Reinstoffeigenschaften berechnet. Aufgrund der komplizierten Parametrisierung in Aspen Plus wird stattdessen jeweils ein eigener Berechnungsweg für diese Größen verwendet.

Der Desorber ist in der Simulation als Reaktor ausgelegt, in dem gleichzeitig das Phasen- und Reaktionsgleichgewicht rechnerisch gelöst wird. Der Kreislauf wird zur Unterstützung der Konvergenz nicht direkt, sondern über Calculatorblocks geschlossen.

Weitere Details zur Art der Simulationen und die Übertragung von Reinstoff- und Mischungsdaten der beteiligten Stoffe in Aspen Plus sind in Vorarbeiten näher beschrieben (Stark 2010, Hovestadt 2012). Das Vorgehen kann sowohl für Daten aus Literaturquellen als auch aus a-priori Berechnungen angewendet werden. Die Bedingungen für Temperatur- und Druckstufen orientieren sich, wenn nicht anders angegeben, an den Vorgaben, die in Abschnitt 4.1 diskutiert worden sind.

4.3.2 Entwicklung und Validierung eines Gaspermeationsmodells in Aspen Plus

Wie in Abschnitt 2.2.2.2 dargelegt, stellen Membranverfahren eine interessante Alternative für die Biogasaufarbeitung dar. Um dieses Verfahren mit neuen Lösungsmitteln in der Absorption vergleichen zu können, wird in dieser Arbeit ein Prozessmodell für Aspen Plus entwickelt. Als Modellierungsgrundlage dient ein Lösungs-Diffusionsmodell. Dabei gilt als prinzipieller Ansatz Gleichung (49). Diese Gleichung kann dann über die Membrandicke d_M integriert werden und liefert Gleichung (98).

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -S_{i,M} \cdot D_{i,M} \cdot A_M \cdot \frac{\partial P_i}{\partial z} \quad (49)$$

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{S_{i,M} \cdot D_{i,M}}{d_M} \cdot A_M \cdot (y_i \cdot P_{\text{Feed}} - y_i P_{\text{Permeat}}) \quad (98)$$

Dabei werden der Sorptionskoeffizient und der Diffusionskoeffizient als konstant über die Membrandicke angenommen. Das Produkt aus beiden ist definiert als die Permeabilität P_i . Die auf die Membrandicke bezogene Permeabilität ist die Permeanz Q_i . Gleichung (98) kann dann über Gleichung (99) formuliert werden.

$$\frac{dn_i}{dt} = Q_i \cdot A_M \cdot (y_i \cdot P_{\text{Feed}} - y_i P_{\text{Permeat}}) \quad (99)$$

Bei der Membrantrennung zur Aufreinigung von Biogas kommen in der Regel Hohlfasermodule zum Einsatz. In Abbildung 4.15 ist der Querschnitt der Membran skizziert.

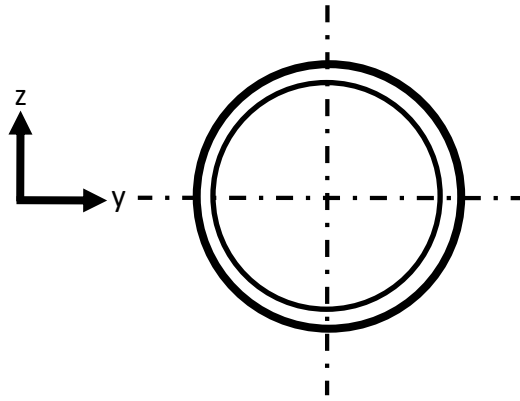


Abbildung 4.15: Skizze eines Hohlfasermoduls

Für die Modellierung wird die Annahme getroffen, dass die Speziesverteilung im Querschnitt der Hohl- oder Membranfaser bis zur Membranoberfläche ohne Gradient verläuft. Außerdem soll keine Konzentrationspolarisation vorliegt. Mit den getroffenen Annahmen werden der Einfluss der Geometrie und die Dimensionierung nicht berücksichtigt. Für die Änderung der Aktivität bzw. der Konzentration in der Raumkoordinate y gilt dann: $\frac{\partial c_i}{\partial y} = 0$. In der Biogasaufbereitung wird das Hohlfasermodul meist im Kreuzstrom angeströmt. Wie in Abschnitt 2.2.2.2 diskutiert und in Abbildung 2.9 dargestellt kann dieser Vorgang als die Wiederholung von Stoffübergängen in differentiell kleinen Volumen- bzw. Flächenelementen betrachtet werden. Damit ist die Modellierung über ein Zellenmodell möglich. Ein Schema dieser Vorstellung ist in Abbildung 4.16 gezeigt.

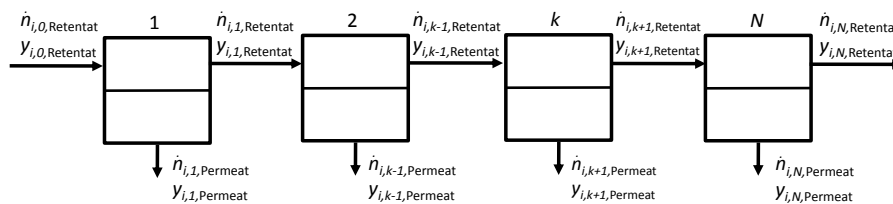


Abbildung 4.16: Zellenmodell Membran

Die Länge des Membranmoduls wird in der Modellierung in $k = 1 \dots N$ Zellen unterteilt. Jede dieser Zelle stellt das differentielle Flächenelement aus Abbildung 2.9 dar. Daraus kann der Molstrom von Komponente i über die Membran für jede Zelle berechnet werden. Als zusätzliche Gleichung werden über eine Zelle die Massen- und Komponentenbilanzen gebildet. In z -Richtung ändert sich die Konzentration innerhalb einer Zelle nicht. Es ergeben sich Gleichung (100) bis Gleichung (103):

$$\dot{n}_{k,Perm} = \dot{n}_{k-1,Ret} - \dot{n}_{k,Ret} \quad (100)$$

$$\dot{n}_{k,Perm} \cdot y_{i,k,Perm} = \dot{n}_{k-1,Ret} \cdot y_{i,k-1,Ret} - \dot{n}_{k,Ret} \cdot y_{i,k,Ret} \quad (101)$$

$$\dot{n}_{k,Perm} \cdot y_{i,k,Perm} = Q_i \cdot A_k \cdot (y_{i,k,Ret} \cdot P_{k,Ret} - y_{i,k,Perm} P_{k,Perm}) \quad (102)$$

$$A_k = \frac{A_M}{N} \quad (103)$$

Die Fläche A_k der Membran in jedem Element erhält man über die Gesamtfläche A_M und die Anzahl an Zellen im Modell N . Dabei wird die Fläche einer Faser A_{Faser} aus der Zylinderfläche über den Faserdurchmesser d_{Faser} und die Faserlänge l_{Faser} berechnet. Eine Multiplikation mit der Anzahl an verwendeten Fasern N_{Faser} liefert die Gesamtmembranfläche A_M (vgl. Gleichung (104) und Gleichung (105)).

$$A_{Faser} = \pi \cdot d_{Faser} \cdot l_{Faser} \quad (104)$$

$$A_M = N_{Faser} \cdot A_{Faser} \quad (105)$$

Mit dem Aspen Custom Modeler (ACM) (Version 23.0, Aspen Technology, Inc., Burlington, USA) können die Gleichungen zur Modellierung der Membran hinterlegt werden. Damit ist die Erstellung einer Grundoperationseinheit möglich, die dann für Simulationen in Aspen Plus zur Verfügung steht, wo der Block mit Stoffströmen mit anderen Verfahrensschritten verbunden wird. Die Differentialgleichungen werden von Aspen Plus mit entsprechenden Methoden gelöst.

Die Annahmen des Modells sind in folgender Aufzählung zusammengefasst:

- Konstanter Feed- und Permeatdruck
- Frei abfließendes Permeat
- Konstante Permeabilität bzw. Permeanz in Bezug auf Temperatur, Druck und Gaszusammensetzung
- Vernachlässigung der Konzentrationspolarisation

Eine ausführliche Diskussion der Vereinfachungen und ihre Konsequenzen findet sich in (Tan 2012). Im Folgenden wird das Modell mit Hilfe experimenteller Daten für Membrantrennungen aus der Literatur validiert und die Anwendbarkeit des Modells auf die Betrachtung von Biogasaufarbeitungsprozesse demonstriert.

Rodrigues et al. veröffentlichten Daten für die Trennung eines binären CO_2/CH_4 -Gemisches in einem einstufigen Membranmodul (Rodrigues 2009). Die für die Modellierung relevanten Daten sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Tabelle 4.7: Experimentelle Daten eines Membranprozesses nach (Rodrigues 2009)

Prozessvariable	Wert	Einheit
Feedstrom	3,7 – 12,2	$\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$
Feedzusammensetzung	65 (CH_4) 35 (CO_2)	mol-%
Permeanz CO_2	0,1854	$\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$
Permeanz CH_4	0,004483	$\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$
Membranfläche	0,38	m^2
Druck Feed	10	bar
Druck Permeat	1,983	bar

In Abbildung 4.17 und Abbildung 4.18 sind die Simulationsergebnisse des ACM-Modells mit den experimentellen Daten verglichen.

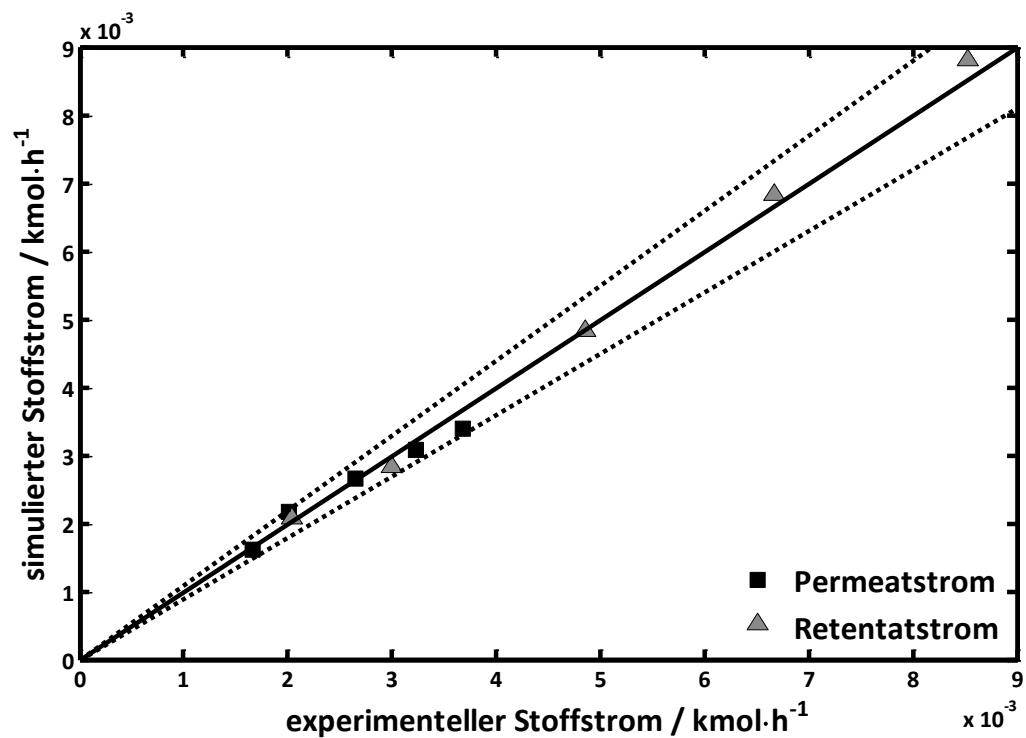


Abbildung 4.17: Vergleich von experimentellen und simulierten Stoffströmen nach (Rodrigues 2009).
Gestrichelte Linie: Abweichung um $\pm 10\%$

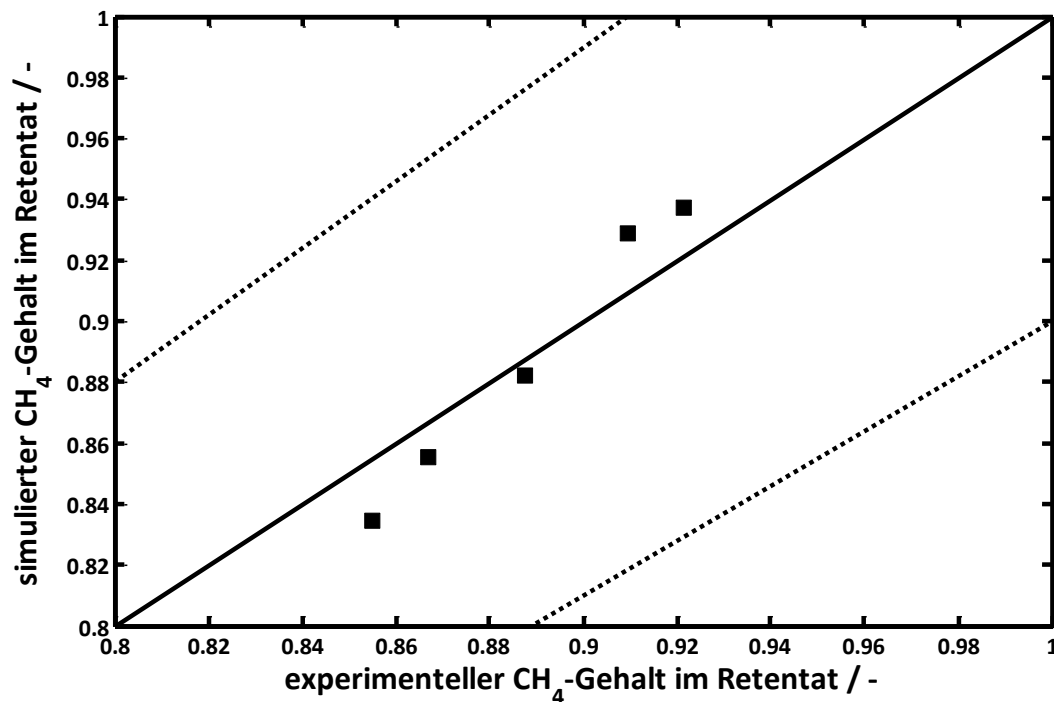


Abbildung 4.18: Vergleich von experimentellen und simulierten CH₄-Gehalten im Retentat nach (Rodrigues 2009). Gestrichelte Linie: Abweichung um +/- 10 %

Die Ströme und die Zusammensetzungen des Gases im Permeat und Retentat werden durch das Modell sehr gut wiedergegeben. Die Abweichungen von höchstens 8 % liegen in der Größenordnung des experimentellen Fehlers.

Scholz et al. entwickeln in ihrer Arbeit ein Modell zur Beschreibung der Gaspermeation, das reale Effekte wie Fugazitätskoeffizienten der Gase, den Joule-Thompson-Effekt oder Konzentrationspolarisation berücksichtigt. Sie validieren dies mit experimentelle Daten (Scholz 2012). Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Modellierung und experimentellen Werten. Mit diesen Daten soll das entwickelte Zellenmodell verglichen werden. Die Daten für die Modellierung sind in Tabelle 4.8 aufgeführt.

Tabelle 4.8: Experimentelle Daten eines Membranprozesses nach (Scholz 2012)

Prozessvariable	Wert	Einheit
Feedstrom	0,013 – 0,0803	kmol·h ⁻¹
Feedzusammensetzung	50 (CO ₂) 50 (Propan)	mol-%
Permeanz CO ₂	0,5481	m ³ ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹ ·m ⁻²
Permeanz Propan	0,000621	m ³ ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹ ·m ⁻²
Membranfläche	0,881	m ²
Druck Feed	3	bar
Druck Permeat	1	bar

In Abbildung 4.19 und Abbildung 4.20 sind die Modellierungsergebnisse dieser Arbeit mit den experimentellen Ergebnissen nach Scholz verglichen.

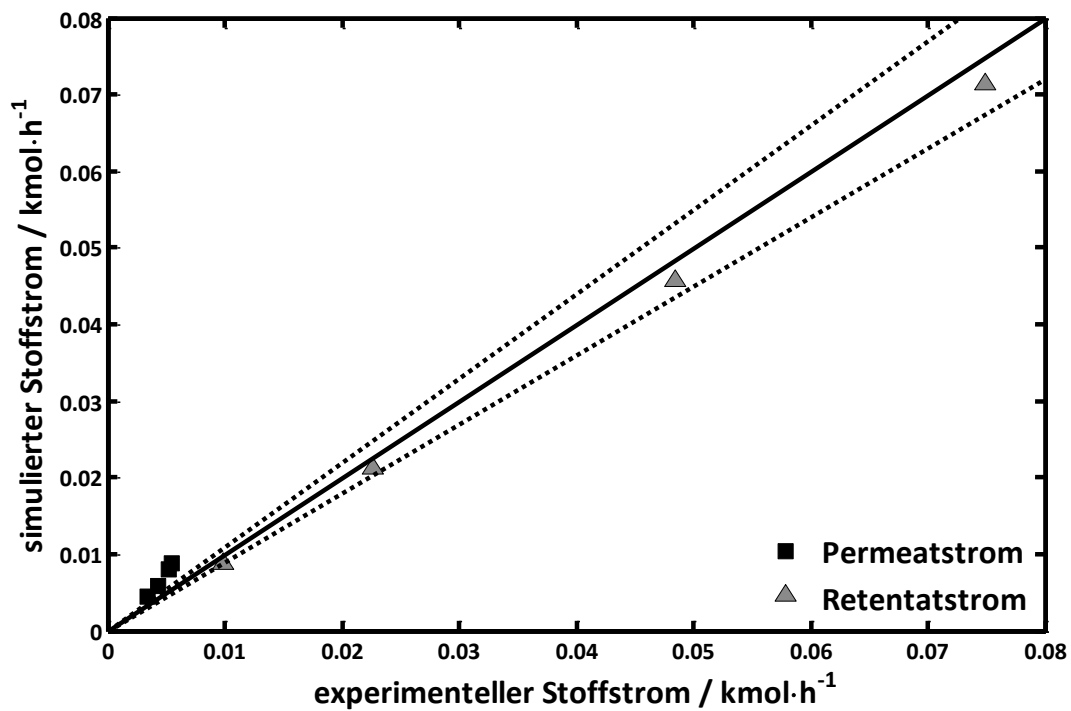


Abbildung 4.19: Vergleich von experimentellen und simulierten Stoffströmen nach (Scholz 2012). Gestrichelte Linie: Abweichung um $\pm 10\%$

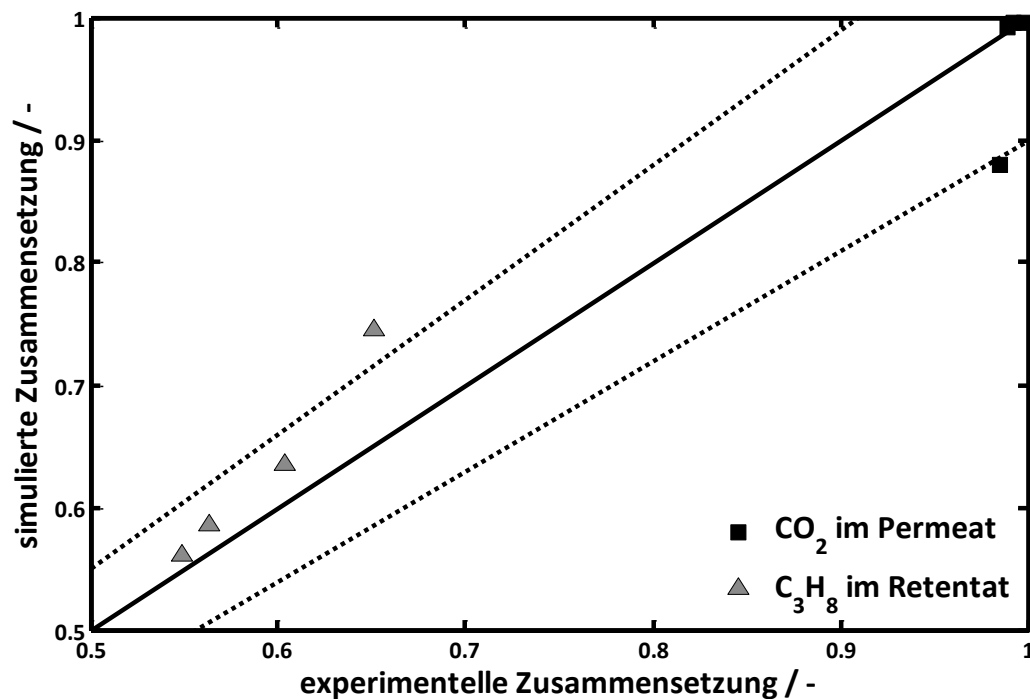


Abbildung 4.20: Vergleich von experimentellen und simulierten Zusammensetzungen nach (Scholz 2012). Gestrichelte Linie: Abweichung um $\pm 10\%$

Der Vergleich zeigt, dass mit dem Zellenmodell und den getroffenen Vereinfachungen die experimentellen Daten hinreichend gut beschrieben werden können. Die Ergebnisse des physikalisch komplexeren Modells nach Scholz weisen bei niedrigen Feedkonzentrationen eine höhere Qualität auf. Für die zu betrachtenden Trennprobleme und die Identifikation wichtiger Einflüsse auf die Trennung mit Membranverfahren ist das entwickelte Zellenmodell jedoch ausreichend gut geeignet und wird für die folgenden Untersuchungen verwendet. Weitere Vergleiche des Zellenmodells mit experimentellen Daten und eine Auseinandersetzung mit der Anwendbarkeit des Modells findet sich in (Tan 2012).

4.3.3 Validierung der Anwendbarkeit von Vorhersagemethoden als Grundlage für Prozesssimulationen

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung neuer Lösungsmittel auf Basis von computergestützten Methoden. Dazu sollen Modelle zu Vorhersagen von Stoffeigenschaften mit der Prozessmodellierung verbunden werden. Dabei stellt sich die Frage, ob die Simulationsergebnisse die notwendige Qualität aufweisen, wenn vorhergesagte Stoffdaten als Inputinformationen genutzt werden. In Abbildung 4.22 ist der Wärmebedarf von verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten aufgetragen, die CO_2 physisorptiv binden. Der Reingasstrom wird für jedes betrachtete System auf einen Restgehalt von 4 mol-% CO_2 aufgereinigt. In Abbildung 4.21 sind die dazugehörigen Strukturen gezeigt. Alle Simulationen für die Absorption sind mit fixierten Randbedingungen berechnet worden, die in Tabelle 4.9 zusammengefasst sind.

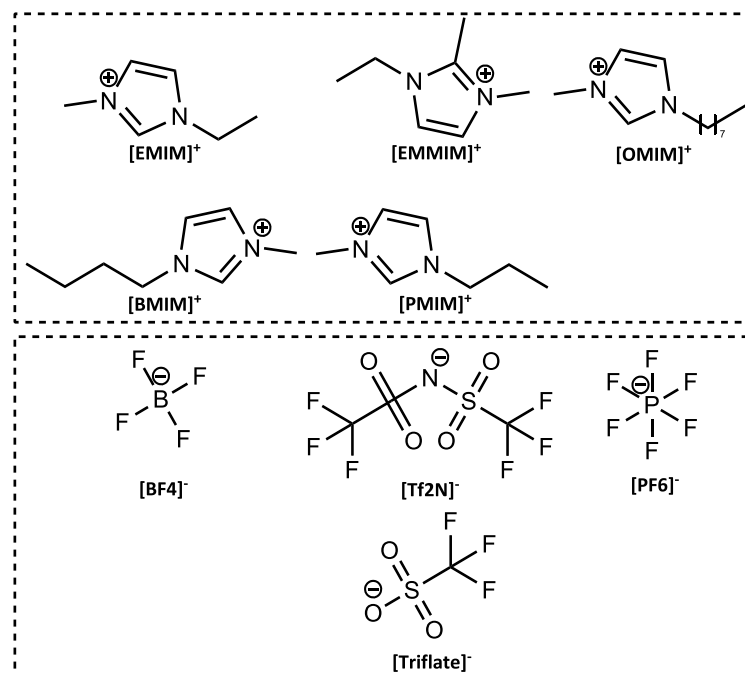


Abbildung 4.21: Strukturen der simulierten Ionischen Flüssigkeiten

Tabelle 4.9: Fixierte Prozessparameter für die Validierung von vorhergesagten Stoffdaten in Prozesssimulationen

Prozessvariable	Wert	Einheit
Rohgasstrom	7,58	kmol·h ⁻¹
Rohgaszusammensetzung	49,9 (CO ₂)	mol-%
	49,9 (CH ₄)	
	0,01 (H ₂ O)	
Temperatur Rohgas	30	°C
Temperatur Lösungsmittel	30	°C
Absorption		
Temperatur Desorption	100	°C
Druck Absorption	1	bar
Druck Desorption	0,1	bar

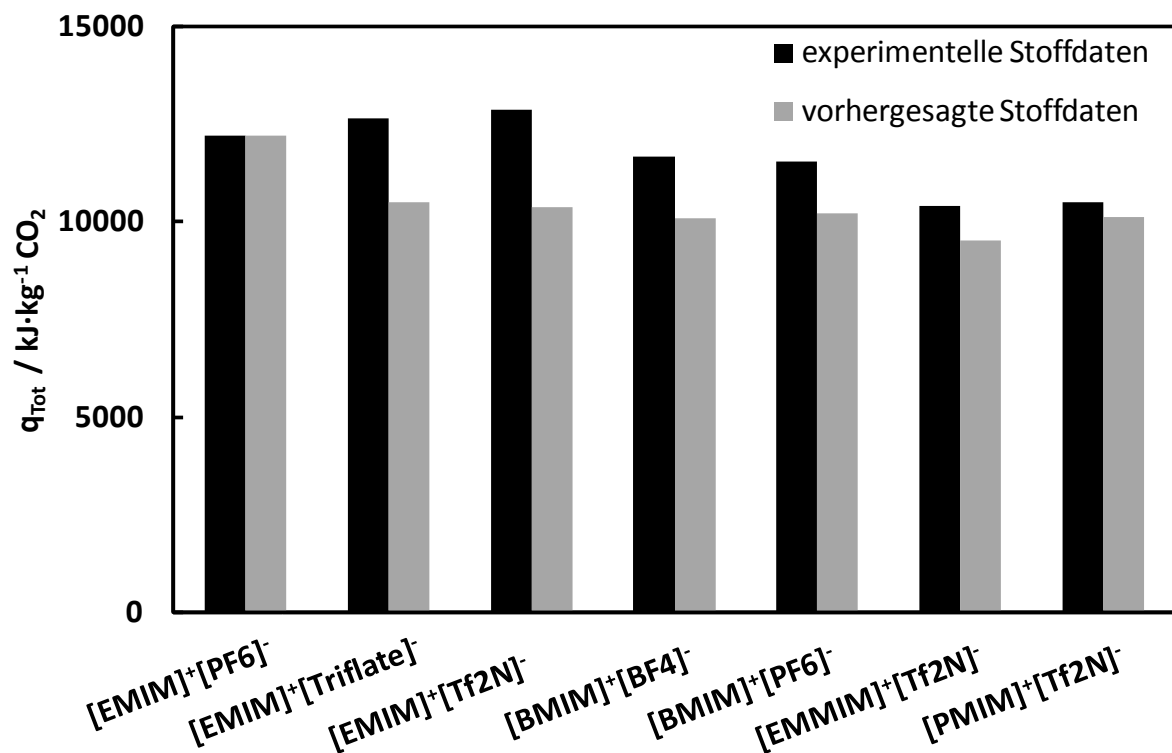


Abbildung 4.22: Vergleich des simulierten Wärmebedarfs bei Verwendung von experimentellen bzw. vorhergesagten Stoffdaten

Mit den schwarzen Balken sind die Simulationsergebnisse für die CO₂-Absorption aus Aspen Plus bei Verwendung von experimentellen Stoffdaten aufgetragen (Anthony 2002a, Anthony 2002b, Husson-Borg 2003, Kamps 2003, Aki 2004, Baltus 2004, Cadena 2004, Camper 2004, Scovazzo 2004a, Anthony 2005, Camper 2005, Kim 2005, Kroon 2005, Shariati 2005, Shiflett 2005, Camper 2006, Jacquemin 2006a, Jacquemin 2006b, Shiflett 2006, Zhang 2007, Shin 2008, Soriano 2008, Aghosseini 2009, Carvalho 2009, Soriano 2009, Ren 2010). Mit grauen Balken sind die Ergebnisse der Simulationen abgebildet, bei denen für die Berechnung der zugrunde liegenden Stoffdaten die entsprechenden Vorhersagemodelle aus Abschnitt 3.4

verwendet worden sind. Die untersuchten Systeme von Ionischen Flüssigkeiten, für die Stoffdaten in der Literatur gefunden werden können, weisen alle einen ähnlichen Wärmebedarf auf. Diese Werte werden auch bei der Verwendung von vorhergesagten Stoffdaten getroffen. Es ist also bei den Prozesssimulationen und daraus abgeleiteten Kriterien keine Abweichung zu erwarten, die zu qualitativ anderen Ergebnissen führen, wenn Vorhersagemethoden zur Berechnung der Inputparameter für physisorptive Lösungsmittel verwendet werden.

Wie in Abschnitt 4.2.3 diskutiert, ist die Vorhersage der Methanlöslichkeit von geringerer Qualität. In Abbildung 4.23 ist die Auswirkung auf den berechneten Methanverlust aus der Prozesssimulation gezeigt.

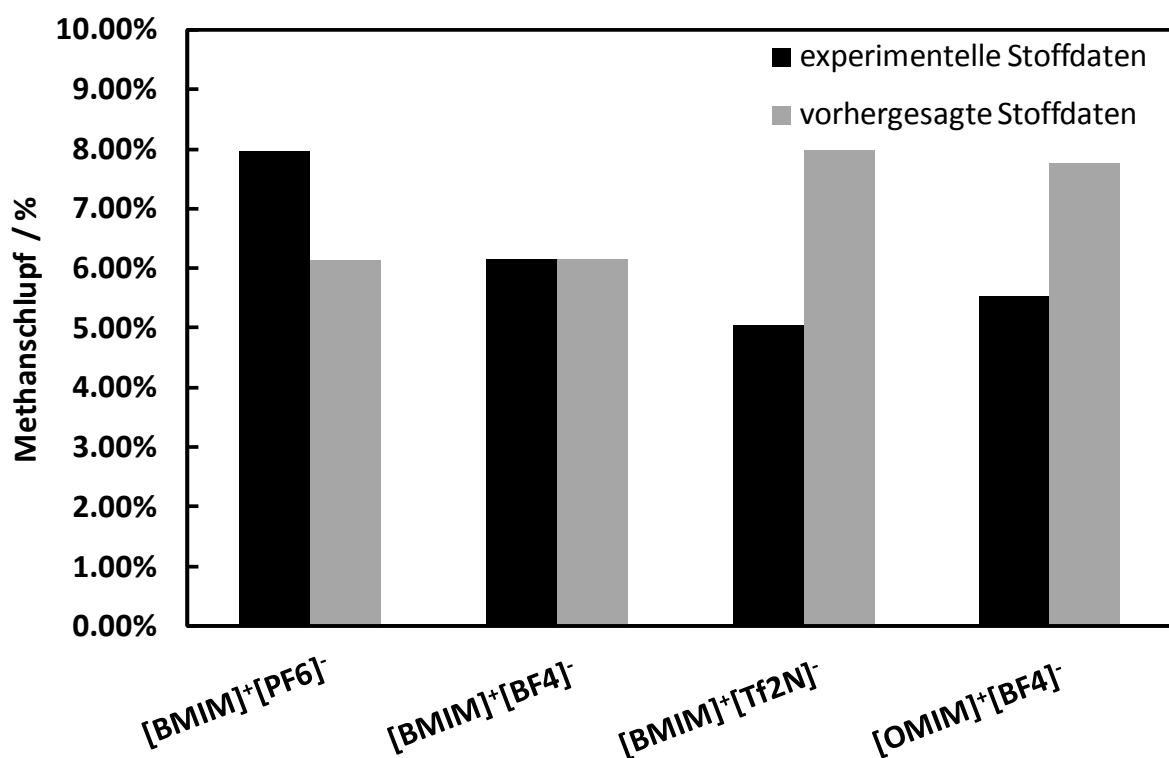


Abbildung 4.23: Vergleich des simulierten Methanschlupfs bei Verwendung von experimentellen bzw. vorhergesagten Stoffdaten

Insgesamt folgt aus den Simulationen mit den vorhergesagten Stoffdaten ein Methanschlupf in der richtigen Größenordnung. Es kann kein Trend zugeordnet werden, ob der Methanschlupf unter- oder überschätzt wird. Weicht der Wert für den Methanschlupf stark vom geforderten Bereich kleiner 0,2 % ab, kann dies aber zur Abschätzung der Eignung eines Lösungsmittels verwendet werden. Auch die Simulation mit experimentellen Werten für die Methanlöslichkeit würde dann nicht die gewünschten Werte ergeben.

Die Ergebnisse des Restwassergehalts im Reingas aus Simulationen mit experimentellen bzw. vorhergesagten Stoffdaten sind in Abbildung 4.24 dargestellt.

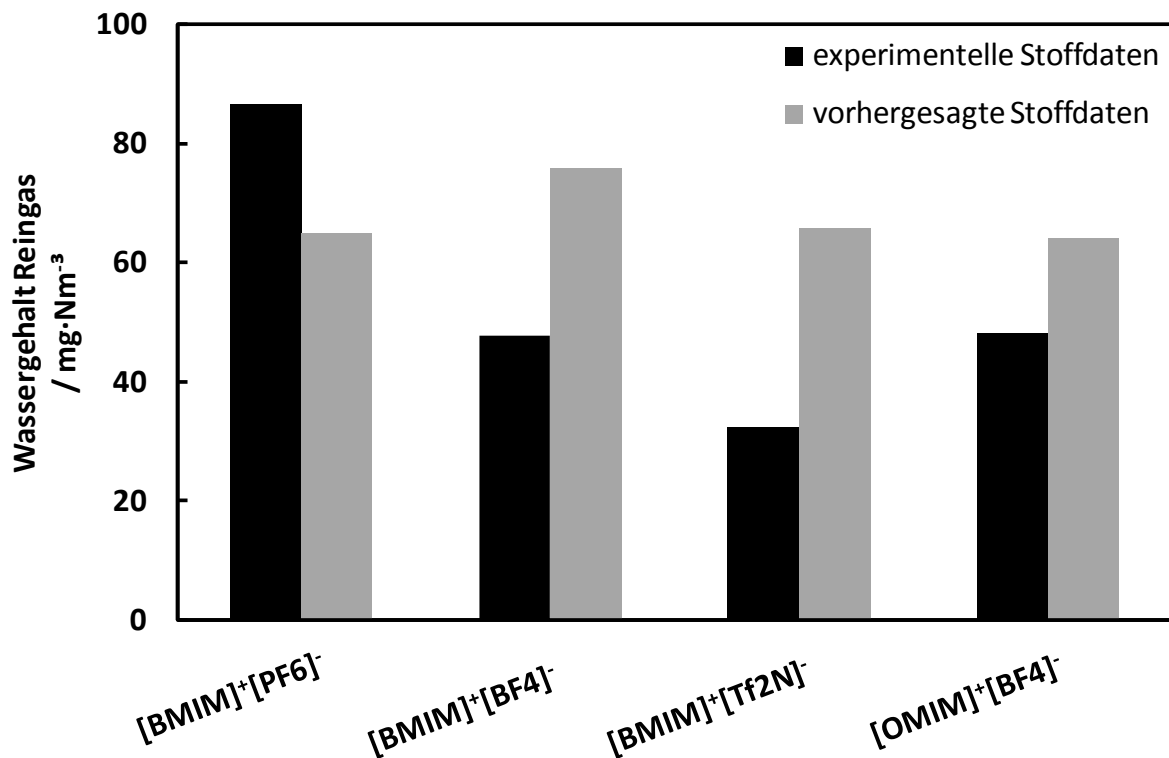


Abbildung 4.24: Vergleich des simulierten Wassergehalts bei Verwendung von experimentellen bzw. vorhergesagten Stoffdaten

Im Vergleich der simulierten Wassergehalte sind größere Abweichungen zu erkennen. Die Größenordnung des zu erwartenden Wasserrestgehalts und damit die prinzipielle Eignung der Ionischen Flüssigkeit zur Trocknung kann mit der Vorhersagemethode jedoch abgeschätzt werden.

Bei dem Vergleich zwischen den Ergebnissen für den Methanschluß und den Restwassergehalt mit experimentellen bzw. vorhergesagten Stoffdaten als Inputinformation für die Simulation ist zu berücksichtigen, dass der Lösungsmittelstrom so angepasst wird, dass der CO₂-Gehalt im Reingas 4 mol-% beträgt. Ist aufgrund der Abweichung der CO₂-Löslichkeit aus den Vorhersagemethoden eine höhere Lösungsmittelmenge notwendig als für den realen Fall, kommen die Abweichungen in Abbildung 4.23 und Abbildung 4.24 auch aus diesen Unterschieden zu Stande und tragen zusätzlich zum beobachteten Fehler bei.

Mit einem analogen Vorgehen kann die Verwendung von Vorhersagemethoden für reaktive Systeme untersucht werden. In Abschnitt 4.2.4 sind für drei verschiedene Ionische Flüssigkeiten, die eine Reaktion mit CO₂ eingehen, experimentelle Daten mit vorhergesagten Reaktionsgleichgewichten verglichen. Für diese Systeme können allerdings keine weiteren experimentellen Stoffdaten wie die physisorptive Löslichkeit oder die Wärmekapazität gefunden werden. Sie werden mit den entsprechenden Methoden vorhergesagt. Der mit der Prozesssimulation berechnete Wärmebedarf bei einem Restgehalt von 4 mol-% CO₂ im Reingasstrom ist in Abbildung 4.26 dargestellt. In Abbildung 4.25 sind die entsprechenden Strukturen der Ionen dargestellt.

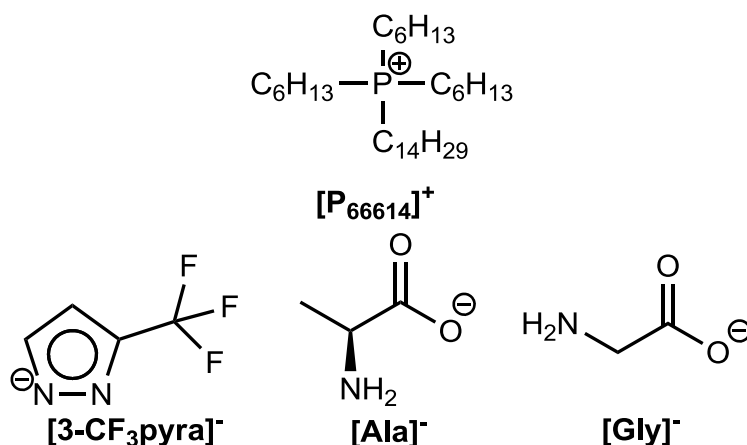


Abbildung 4.25: Strukturen der simulierten Ionischen Flüssigkeiten

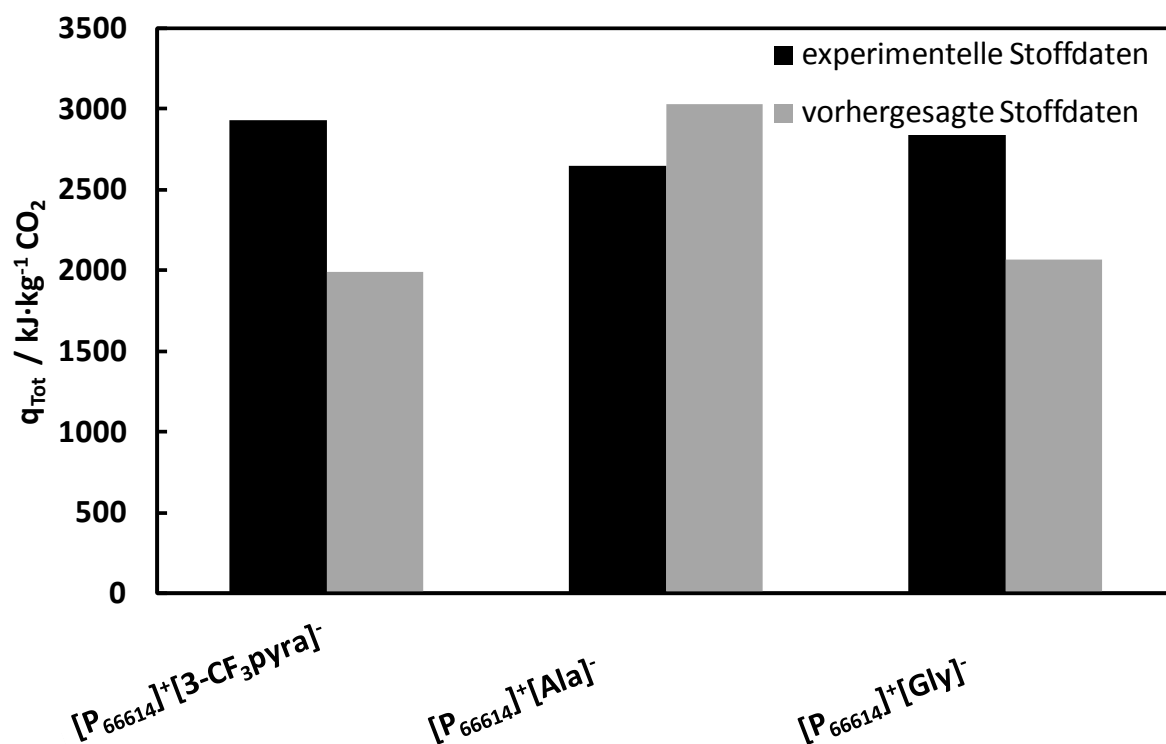


Abbildung 4.26: Vergleich des simulierten Wärmebedarfs bei Verwendung von experimentellen bzw. vorhergesagten Stoffdaten für reaktive Systeme

Die absolute Abweichung des Wärmebedarfs ist für jedes untersuchte System deutlich ausgeprägt. Abhängig von der Vorhersage der Änderung der freien Gibbschen Reaktionsenthalpie liegen die Ergebnisse der Simulationen mit experimentellen Daten höher oder niedriger. Für die untersuchten Systeme liefert die Simulation mit vorhergesagten Werten die richtige Größenordnung, aber der Trend untereinander wird nicht richtig beschrieben. Die vorhergesagten Reaktionsgleichgewichte eignen sich also nur sehr eingeschränkt für die Bewertung von reaktiven Systeme. Dabei reicht die Information aus der Vorhersage des Gleichgewichts nur dafür aus, zu bewerten, ob prinzipiell eine Reaktion

abläuft. Für quantitativ belastbarere Aussagen aus einer Prozesssimulation sind experimentelle Daten notwendig.

4.3.4 Zusammenfassung

Anhand von Prozessdaten, die von MT-Biomethan zur Verfügung gestellt worden sind, konnte ein Aspen Plus Model validiert werden. Sowohl die verwendeten Stoffdatenmodelle als auch die Simulation der einzelnen Prozessschritte liefern sehr gute Ergebnisse.

Auf dieser Basis können Fließbilder und ein Vorgehen zur Einbindung und Beschreibung physisorptiver und reaktiver Lösungsmittel etabliert werden, die so nicht in der Datenbank von Aspen implementiert sind. So kann die Prozesssimulation auch auf diese Stoffklassen ausgedehnt werden.

Zur Beschreibung der Gaspermeation über eine Membran wird ein eigenes Model mit dem Aspen Custom Modeller erstellt. Damit ist die Einbindung in eine herkömmliche Aspen Plus Simulation möglich. Das Model kann mit experimentellen Daten erfolgreich validiert werden. Für neuartige Lösungsmittelsysteme werden thermophysikalische Stoffdaten zum einen aus experimentellen Daten entnommen, zum anderen mit entsprechenden Methoden vorhergesagt. Mit beiden Datensätzen wird jeweils eine Prozesssimulation durchgeführt und so die Anwendbarkeit von vorhergesagten Stoffdaten in derartigen Modellierungen überprüft. Dabei ist die umlaufende Lösungsmittelmenge so angepasst, dass sich für alle Simulationen derselbe CO₂-Gehalt im Reingas ergibt.

Bei physisorptiven Lösungsmitteln ist der Wärmebedarf für den Prozess aus den Simulationen mit vorhergesagten Stoffdaten in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen mit experimentellen Stoffdaten. Sowohl für den Methanschlupf als auch für den Restwassergehalt im Reingas ergeben sich Abweichungen, eine Reihung der Lösungsmittel in diesen Eigenschaften ist nicht möglich. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass der CO₂-Gehalt im Reingas als Vergleichsparameter fixiert wird. So werden nicht dieselben Lösungsmittelmengen miteinander verglichen. Abweichungen bei der Vorhersage der CO₂-Kapazität wirken sich damit auch auf die anderen Eigenschaften aus.

Auch bei reaktiven Systemen wird mit vorhergesagten Stoffdaten die richtige Größenordnung für den Wärmebedarf in der Simulation getroffen. Der Trend der Stoffe untereinander wird jedoch nicht richtig wiedergegeben. Die Vorhersage ist in dieser Form also nur eingeschränkt für ein Screening verwendbar, es können nur stark unterschiedliche Stoffe voneinander unterschieden sowie die Größenordnung der Prozessperformance bestimmt werden.

4.4 Ableitung eines Anforderungsprofils an potentielle Lösungsmittel

4.4.1 Qualifizierung und Quantifizierung relevanter Einflüsse von Stoffdaten auf die Prozessperformance in der Absorption

Für die Optimierung des Gesamtprozesses soll das Lösungsmittel gefunden werden, mit dessen Stoffdaten die beste Prozessperformance erzielt werden kann. Um die Einflüsse der thermophysikalischen Daten quantifizieren zu können, müssen zunächst die beeinflussenden Eigenschaften identifiziert werden. Dazu wird zuerst eine Sensitivitätsanalyse der Stoffeigenschaften durchgeführt. Die zu untersuchende Eigenschaft wird variiert und der Einfluss auf die Prozessperformance durch eine Prozesssimulation berechnet. Neben dem Wärmebedarf für die CO₂-Abtrennung sollen noch der Methanschlupf (vgl. Gleichung (41)) und der Wasserrestgehalt im Reingas untersucht werden. Folgende Reinstoff- bzw. Mischungseigenschaften werden dabei betrachtet:

- Absorptionsenthalpie von CO₂ bei Desorptionstemperatur
- Absorptionsenthalpie von Wasser bei Desorptionstemperatur
- Gleichgewichtskonstante K_f für die Reaktion von CO₂ mit Lösungsmittel bei Absorptionstemperatur
- Henrykoeffizient von CH₄ im Lösungsmittelsystem bei Absorptionstemperatur $H_{\text{CH}_4, \text{IL}}$ und die dadurch bestimmte Selektivität $S_{\text{CO}_2, \text{CH}_4}$
- Henrykoeffizient von CO₂ im Lösungsmittelsystem bei Absorptionstemperatur $H_{\text{CO}_2, \text{IL}}$
- Löslichkeit von Wasser im Lösungsmittel
- molare Masse M_w
- Reaktionsenthalpie $\Delta^R h$ bei Desorptionstemperatur
- Wärmekapazität des Lösungsmittels c_p

Die untersuchten Lösungsmittel können in zwei Kategorien eingeteilt werden. Auf der einen Seite werden als "trockene" Lösungsmittel solche Systeme bezeichnet, die als Reinstoff und nicht in Lösung verwendet werden. Auf der anderen Seite werden "nasse" Lösungsmittel als Systeme in wässriger Lösung benannt. So wird die Auswirkung der Verdünnung mit Wasser auf die Prozessperformance untersucht. Eine solche Verdünnung kann notwendig werden, um den gewünschten Schmelzpunkt $T_m = 0\text{ °C}$ sowie die geforderte Viskosität bei Absorptionstemperatur einzustellen. Darüber hinaus kann sich durch den Wassergehalt des Rohgases in Abhängigkeit der Prozessparameter eine gewisse Wasseranreicherung im Lösungsmittel einstellen, die die thermophysikalischen Eigenschaften beeinflussen. Ausgehend von dieser Einteilung (Reinstoff oder wässrige Lösung) ist noch die Unterscheidung zwischen physisorptiven und reaktiven Lösungsmittelsystemen möglich. Die vorgegebenen Prozessparameter sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst. Wenn nicht anders angegeben, werden diese Werte in der Simulation verwendet. Das dafür zugrunde liegende Simulationsschema und die verwendeten Modelle sind in Abschnitt 4.3.1 beschrieben. Der gewählte Restgehalt CO₂ im Reingas ist höher als die Zielgröße von 1 mol-%. Dies liegt zum einem an einem besseren Konvergenzverhalten der Prozesssimulation, wenn der Gehalt

einer Komponente nicht auf zu niedrige Werte gesetzt wird. Daneben besitzt der zu erreichende Restgehalt CO_2 im Reingas einen minimalen Grenzwert, der nicht bzw. nur unter sehr hohem Energieaufwand unterschritten werden kann. Wie im Folgenden gezeigt wird liegt der Grund hierfür im erreichbaren Arbeitshub eines Lösungsmittels, der vom Unterschied im Löslichkeitsverhalten bei Absorptions- und Desorptionsbedingungen abhängt. Um für diese Lösungsmittelsysteme dennoch eine quantifizierbare Aussage für den Wärmebedarf treffen zu können, wird ein größerer Restgehalt im Reingas zugelassen. Wie in Tabelle 2.1 gezeigt, wäre die Einspeisung von Biomethan mit einem Gehalt von 4 mol-% CO_2 möglich. Darüber hinaus können die Aussagen über die Abhängigkeit des notwendigen Wärmebedarfs bei diesem höherem Restgehalt auch auf das Verhalten bei niedrigeren Gehalten übertragen werden, da eine Verschiebung in der Reihenfolge der Ergebnisse der Lösungsmittel untereinander nicht erwartet wird.

Tabelle 4.10: Randbedingungen für die Sensitivitätsanalyse von Stoffdaten auf die Prozessperformance

Prozessvariable	Wert	Einheit
Rohgasstrom	7,58	$\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$
Rohgaszusammensetzung	49,9 (CO_2)	mol-%
	49,9 (CH_4)	
	0,01 (H_2O)	
Restgehalt CO_2 Reingas	4	mol-%
Temperatur Rohgas	30	$^{\circ}\text{C}$
Temperatur Lösungsmittel Absorption	30	$^{\circ}\text{C}$
Temperatur Desorption	100	$^{\circ}\text{C}$
Druck Absorption	1	bar
Druck Desorption	0,1	bar

4.4.1.1 Qualifizierung und Quantifizierung relevanter Einflüsse bei physisorptiven Lösungsmitteln

Die Einflüsse von Stoffdaten auf trockene, physisorptive Lösungsmittelsystem werden mit einem methodischen Ansatz untersucht. Dazu wird für ein Referenzsystem der Wärmebedarf pro kg abgetrenntem CO_2 für die Aufreinigung auf den gewünschten Restgehalt von CO_2 im Reingasstrom mit der Prozesssimulation berechnet. Dieser Wert $q_{\text{Tot,Ref}}$ wird als Referenzwert verwendet. Darauf aufbauend wird in einem ersten Schritt eine Reinstoff- bzw. Wechselwirkungseigenschaft des Referenzsystems verdoppelt bzw. halbiert, während die übrigen Eigenschaften konstant bleiben. Der daraus resultierende Wärmebedarf q_{Tot} aus der Prozesssimulation wird dann auf $q_{\text{Tot,Ref}}$ bezogen und so ein relativer Wärmebedarf q_N berechnet (vgl. Gleichung (106)):

$$q_N = \frac{q_{\text{Tot}}}{q_{\text{Tot,Ref}}} \quad (106)$$

Durch diese Evaluation wird der Einfluss von Stoffdaten mit großem bzw. mit nur geringem Einfluss auf den Wärmebedarf bestimmt. Damit werden Stoffgrößen identifiziert, deren Optimierung ein großes Potential bietet. Die Stoffdaten des Referenzsystems sind in Tabelle 4.11 zusammengefasst.

Tabelle 4.11: Stoffdaten des physisorptiven Referenzsystems

Eigenschaft	Wert
$H_{\text{CO}_2,\text{Ref}}(T_{\text{Abs}})$	20 bar
$c_{\text{P,Ref}}(T_{\text{Abs}})$	1,8 kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
$M_{\text{w,Ref}}$	200 g·mol ⁻¹
$\Delta h_{\text{Abs,Ref}}$	-15,4 kJ·mol ⁻¹ CO ₂
$q_{\text{Tot,Ref}}$	4053 kJ·kg ⁻¹ CO ₂

Für den relativen Wärmebedarf ergeben sich in Abhängigkeit der Variation der Stoffeigenschaften die in Tabelle 4.12 gezeigten Werte. X_N ist dabei der relative Wert für die Stoffeigenschaft und berechnet sich nach Gleichung (107). Es ist dann jeweils der Referenzwert für den Henrykoeffizienten von CO₂ bzw. die anderen Daten aus Tabelle 4.11 einzusetzen.

$$X_N = \frac{X}{X_{\text{Ref}}} \quad (107)$$

Tabelle 4.12: Relativer Wärmebedarf bei Variation einer thermophysikalischen Eigenschaft

varierte Eigenschaft	q_N für $X_N=0,5$	q_N für $X_N=2$
$H_{\text{CO}_2}(T_{\text{Abs}})$	0,53	1,88
$c_{\text{P}}(T_{\text{Abs}})$	0,55	1,88
M_{w}	0,56	1,89
Δh_{Abs}	1,03	1,03

Anhand der Werte ist zu erkennen, dass für trockene physisorptive Lösungsmittel die Absorptionseenthalpie für die physisorptive CO₂-Absorption nur eine untergeordnete Rolle spielt. In Abbildung 4.27 ist für die Variation der Absorptionseenthalpie von CO₂ der prozentuale Anteil des Wärmebedarfs in der Desorption am Gesamtwärmebedarf als Funktion des CO₂-Restgehalts im Reingas aufgetragen. Dies entspricht dem Wärmeanteil für den isothermen Phasenübergang der gelösten Komponenten.

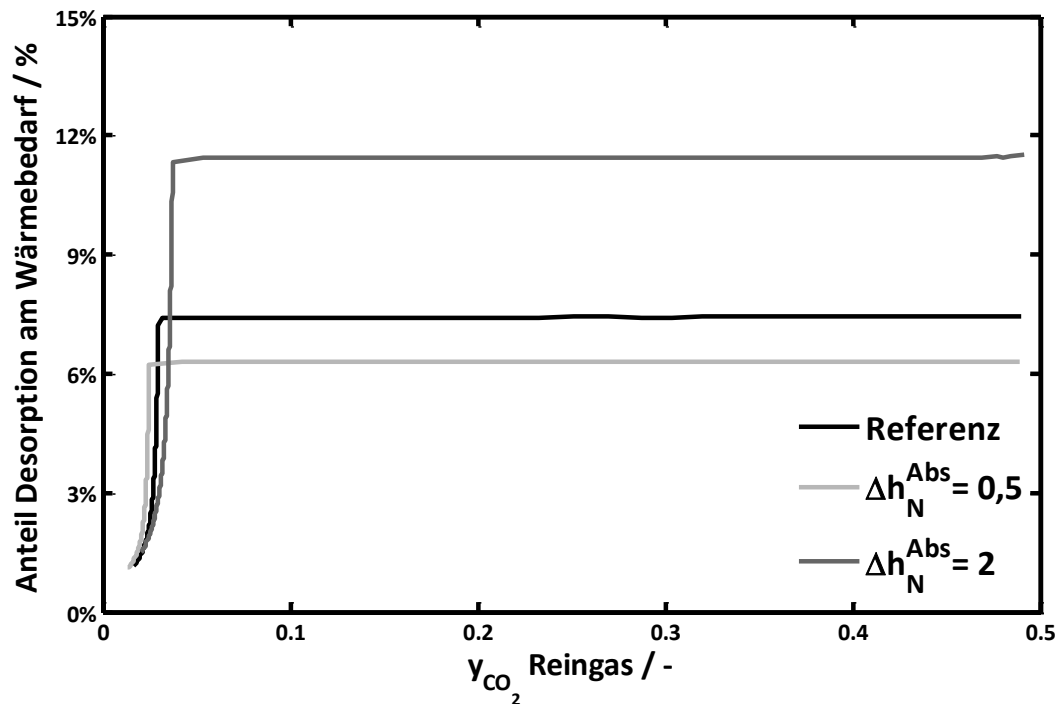


Abbildung 4.27: Anteil der Desorption am Gesamtwärmebedarf des Prozesses in Abhängigkeit der CO_2 -Reingaskonzentration für verschiedene Absorptionsenthalpien

Der Anteil des Wärmebedarfs der Desorption ist gering. Für die Lösungsmittelauswahl ist daher weder die Optimierung dieser Stoffgröße relevant, noch kann ein Lösungsmittel aufgrund dieses Stoffwertes für weitere Betrachtungen ausgeschlossen werden. Im Folgenden wird die Absorptionsenthalpie daher für die Bewertung des Wärmebedarfs nicht weiter berücksichtigt. Die anderen Eigenschaften wirken sich stärker auf den Wärmebedarf aus. Eine hohe Wärmekapazität, eine niedrige CO_2 -Löslichkeit - ausgedrückt über einen großen Henrykoeffizienten - und ein großes molekulares Gewicht führen zu größeren Werten von q_N und sind somit negativ für die Prozessperformance. Für das gewünschte Lösungsmittelsystem sollen diese Werte also minimiert werden. Für reale System ist zu erwarten, dass eine Erniedrigung bestimmter Werte mit einer Erhöhung eines anderen Stoffwertes einhergeht.

Um zu untersuchen, in wie weit sich diese Stoffeigenschaften gegenseitig beeinflussen, werden zur Berechnung von q_N nicht nur einzelne, sondern mehrere Stoffwerte variiert. Es ergeben sich Variationsmatrizen, wie sie in Tabelle 4.13 für die parallele Änderung von zwei Eigenschaften dargestellt ist.

Tabelle 4.13: Variationsmatrix für die parallele Änderung von zwei Stoffparametern in der physisorptiven CO₂-Absorption

	Referenz	$H_{\text{CO}_2, \text{N}=0,5}$	$H_{\text{CO}_2, \text{N}=2}$	$c_{\text{P}, \text{N}=0,5}$	$c_{\text{P}, \text{N}=2}$	$M_{\text{w}, \text{N}=0,5}$	$M_{\text{w}, \text{N}=2}$
Referenz	1	0,53	1,88	0,55	1,88	0,56	1,89
$H_{\text{CO}_2, \text{N}=0,5}$	0,53	-	-	0,35	0,98	0,37	0,98
$H_{\text{CO}_2, \text{N}=2}$	1,88	-	-	1	3,66	1,01	3,7
$c_{\text{P}, \text{N}=0,5}$	0,55	0,35	1	-	-	0,36	1
$c_{\text{P}, \text{N}=2}$	1,88	0,98	3,66	-	-	1	3,66
$M_{\text{w}, \text{N}=0,5}$	0,56	0,37	1,01	0,36	1	-	-
$M_{\text{w}, \text{N}=2}$	1,89	0,98	3,7	1	3,66	-	-

In der ersten Zeile bzw. Spalte finden sich die Ergebnisse aus Tabelle 4.12. Aus den anderen Einträgen kann die gegenseitige Beeinflussung von Stoffgrößen abgelesen werden. Für einen hypothetischen Stoff mit einer doppelt so hohen Wärmekapazität, aber einem halbierten Wert für den Henrykoeffizienten im Vergleich zum Referenzsystem, ergibt sich ein q_N von 0,98. Der negative Einfluss der erhöhten Wärmekapazität wird durch die größere Gaslöslichkeit ausgeglichen. Ein ähnliches Verhalten findet sich bei den anderen Stoffeigenschaften. Für physisorptive Lösungsmittel hängt der Wärmebedarf linear von den untersuchten Stoffdaten ab. Mit Hilfe der Werte für das Referenzsystem und dem korrespondierenden Wärmebedarf kann bei Kenntnis der beschreibenden Stoffeigenschaften der zu erwartende Wärmebedarf sehr schnell abgeschätzt werden. Da diese Eigenschaften wie in Abschnitt 4.2 gezeigt auch a-priori zugänglich sind, kann dieser Ansatz auch in einem Screening angewendet werden. Dabei werden unter anderem auch hypothetische Lösungsmittel berücksichtigt. Diese Anwendung wird in Abschnitt 4.5.1 diskutiert.

Mit einem ähnlichen Ansatz kann der Einfluss der Methanlöslichkeit auf den Schlupf im Prozess untersucht werden. Dazu werden für hypothetische Stoffe in den Prozesssimulationen die Henrykoeffizienten von Methan variiert. In Abbildung 4.28 ist der entsprechend berechnete Methanschlupf als Funktion der Selektivitäten bei Absorptionstemperatur (vgl. Gleichung (41)) abgebildet. Dabei beträgt der CO₂-Gehalt im Reingas jeweils 4 mol-%.

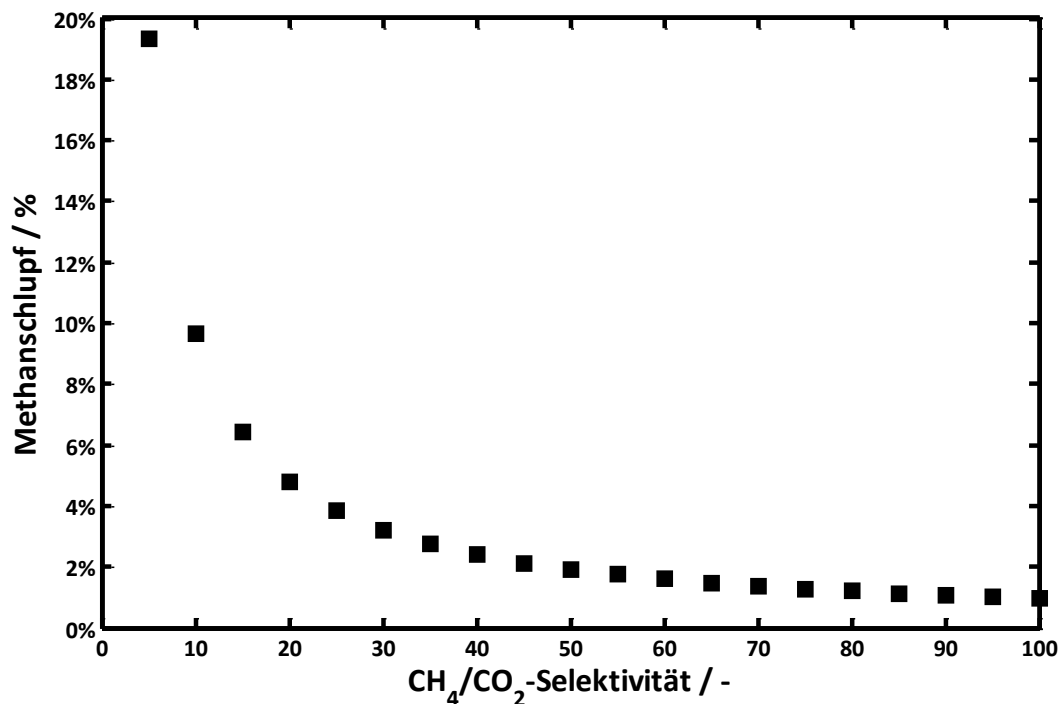


Abbildung 4.28: Abhängigkeit des Methanschlupfs von der Selektivität

Es ergibt sich ein hyperbelförmiger Verlauf. Eine Erhöhung der Selektivität führt bei Werten ab etwa 50 nicht mehr zu einer großen Erniedrigung des absoluten Methanschlupfs. Der im Projektziel formulierte zulässige Wert für die Verluste von 1 % wird für die untersuchte Zusammensetzung des Rohgases bei einem Wert für die Selektivität von etwa 100 erreicht. Aus Simulationen mit steigendem Anteil an CO₂ im Rohgas ergeben sich für die Erreichung des geforderten Methanschlupfs höhere Selektivitäten. Mit der erhöhten Menge CO₂, die ausgewaschen werden muss, geht ein größerer Anteil Methan verloren. In Bezug auf das Niveau der CO₂-Löslichkeit ist der Methanschlupf nicht sensibel. Diese Verluste hängen nur vom relativen Unterschied in den Gaslöslichkeiten von CO₂ und CH₄ ab, nicht von den absoluten Werten. Der Druck der Absorption wirkt sich ebenfalls nicht auf den Schlupf aus, da die Partialdrücke der Komponenten im selben Verhältnis steigen.

Auch bei „trockenen“ Lösungsmittelsystem, also ohne das Lösungsmittel selbst in Lösung zu bringen, wird auf Grund des feuchten Rohgases Wasser in das System gebracht. Der Einfluss der Löslichkeit von Wasser im Lösungsmittel (als Ausdruck der Hydrophilie) auf die Prozessperformance kann durch Variation der entsprechenden Parameter für die Beschreibung der Wechselwirkungen in der Prozesssimulation untersucht werden. Für zwei Systeme ist die Siedelinie im *P*-*x*-Diagramm bei 40°C in Abbildung 4.29 dargestellt.

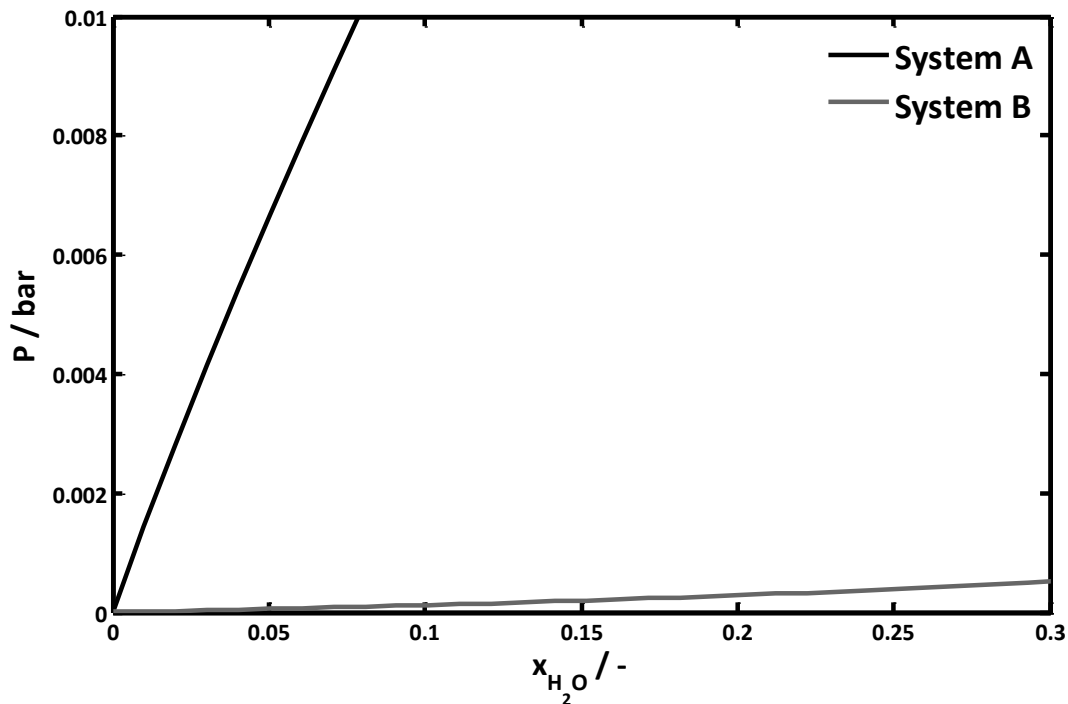


Abbildung 4.29: Ausschnitt aus einem P - x -Diagramm von zwei Wasser-IL-Systemen mit unterschiedlicher Wasserlöslichkeit

System B weist einen flacheren Verlauf der Siedelinie auf. Es hat somit eine größere Wasserlöslichkeit als System A. In Tabelle 4.14 sind die Prozesskennzahlen aus den entsprechenden Simulationen zusammengefasst.

Tabelle 4.14: Einfluss der Wasserlöslichkeit auf das Prozessverhalten von trockenen Lösungsmitteln

System	Wärmebedarf / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \text{CO}_2$	Methanschluß / %	Restgehalt Wasser / $\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$
System A	11814	6,38	35
System B	12482	6,27	24

Die sich ergebenden Prozesseigenschaften von System A und System B sind ähnlich. Damit spielt die Wasserlöslichkeit für das Prozessverhalten eine untergeordnete Rolle. System B weist einen höheren Wärmebedarf auf, dagegen ist sowohl der Methanschluß als auch der Restgehalt an Wasser im Reingas niedriger. Für die Auswahl neuer Lösungsmittel ist eine kleinere Wasserlöslichkeit zu bevorzugen. Hervorzuheben ist, dass durch den Einsatz beider Systeme der Wassergehalt auf den geforderten Wert abgesenkt wird. Die Absorption kann also auch zu einer in-situ Trocknung genutzt werden. Die Daten in Tabelle 4.14 sind dabei einer Simulation im stationären Zustand entnommen, in dem das eingelöste Wasser in der Desorption wieder entfernt wird.

Die Durchführung einer drucklosen Desorption bzw. sogar unter einem gewissen Überdruck wirkt sich positiv auf die Gestaltung des Prozesses und die damit verbundenen Betriebskosten aus. Die Realisierung von Vakuum und die damit verbundenen apparativen

Anpassungen entfallen und auch die Abgasnachbehandlung unter Überdruck verläuft einfacher. Trockene physisorptive Lösungsmittel reagieren auf den Desorptionsdruck sehr sensibel. Während die bisher durchgeführten Simulationen bei 0,1 bar im Regenerationsschritt durchgeführt wurden, führt eine Erhöhung dieses Druckes dazu, dass der gewünschte Gehalt von 4 % CO₂ im Reingas nicht erreicht wird. Der erzielte Arbeitshub des Lösungsmittels, also der Unterschied der Löslichkeit zwischen Absorption und Desorption, ist zu gering. Die Regeneration muss also entweder bei Unterdruck oder mit einem Strippgasstrom realisiert werden.

Für Lösungsmittelsysteme in wässriger Lösung können die meisten Aussagen für trockene Lösungsmittel übertragen werden. In Tabelle 4.15 sind die Ergebnisse aus den Prozesssimulationen zusammengefasst, die für Systeme A und B aus Tabelle 4.14 erhalten werden, wenn diese als wässrige Lösung eingesetzt sind. Im Vergleich zu den Werten aus den Simulationen für die trockenen Systeme kann der generelle Einfluss von Wasser auf das Verhalten untersucht werden.

Tabelle 4.15: Einfluss der Wasserlöslichkeit auf das Prozessverhalten von Lösungsmitteln in wässriger Lösung

System	Wärmebedarf / kJ·kg ⁻¹ CO ₂	Methanschlupf / %	Restgehalt Wasser / mg·Nm ⁻³
System A	11814	6,38	35
System B	12482	6,27	24
System A, 5 Gew-% in Wasser	91505	5,48	12190
System B, 5 Gew-% in Wasser	20765	5,67	251

Die Verwendung von Lösungsmitteln in wässriger Lösung führt zu einem starken Anstieg im Wärmebedarf. In der Desorption wird neben den Gasen auch Wasser ausgetrieben. Diese Verdampfungsenthalpie muss dem Prozess zusätzlich zugeführt werden. Beim Vergleich von System A und System B in wässriger Lösung zeigt sich, dass eine größere Löslichkeit von Wasser bzw. eine höhere Dampfdruckdepression durch das Lösungsmittel eine positive Auswirkung auf den Wärmebedarf hat. Während der Desorption wird weniger Wasser freigesetzt. Zusätzlich kann mit diesen Systemen ein geringerer Wasserrestgehalt im Reingas erzielt werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Stoffe mit einer geringen Wasserlöslichkeit während der Absorption nur wenig Wasser aufnehmen können, in der Desorption aber fast komplett getrocknet werden. Neben dem höheren Wärmebedarf und einer geringeren Trocknungswirkung ist mit einem höheren Bedarf an externem Prozesswasser zu rechnen, um den eingestellten Wassergehalt in der Absorption zu erhalten.

In Bezug auf die Methanverluste können diese durch Verdünnung mit Wasser leicht gesenkt werden. Die untersuchten Systeme A und B haben eine CH₄/CO₂-Selektivität von 16, dem gegenüber steht eine Selektivität von etwa 24 für reines Wasser (Götz 2011). Eine Mischung aus beiden löst daher weniger Methan ein als das reine Lösungsmittel ohne Wasser. Für

wässrige Lösungen von Stoffen mit einer höheren Selektivität wird ein gegenläufiger Effekt erwartet.

Wie bei trockenen Lösungsmittel diskutiert bietet die Desorption unter Druck prinzipielle Vorteile. Zusätzlich kann für wässrige Systeme der Übergang von Wasser in die Gasphase dadurch reduziert werden, was sich positiv auf den Wärmebedarf auswirkt. Es zeigt sich in den Simulationen jedoch, dass sich durch eine Erhöhung des Regenerationsdrucks auch bei wässrigen Lösungen der erforderliche Arbeitshub nicht erzielen lässt, um die geforderte CO₂-Reinheit im Reingas zu erreichen.

Die Zugabe von Wasser wirkt sich auf fast alle relevanten Prozessmerkmale negativ aus. Der Einsatz von wässrigen Systemen wird notwendig, wenn die Viskosität des reinen Lösungsmittels zu hoch liegt. Eine Optimierung dieses Merkmals ist der Verdünnung in jedem Fall vorzuziehen. Dabei können auch negative Auswirkungen auf die thermophysikalischen Eigenschaften wie Wärmekapazität oder Gaslöslichkeit toleriert werden, die mit einer entsprechenden Modifikation der molekularen Struktur einhergehen kann, wenn diese die Zugabe von Wasser minimiert.

4.4.1.2 Qualifizierung und Quantifizierung relevanter Einflüsse bei reaktiven Lösungsmitteln

Nach den Betrachtungen von physisorptiven Systemen sollen nun die Einflüsse der thermophysikalischen Stoffdaten auf die Prozessperformance bei reaktiven System untersucht werden. In Abbildung 4.30 ist der prinzipielle Verlauf des Wärmebedarfs in Abhängigkeit der CO₂-Konzentration im Reingas abgebildet.

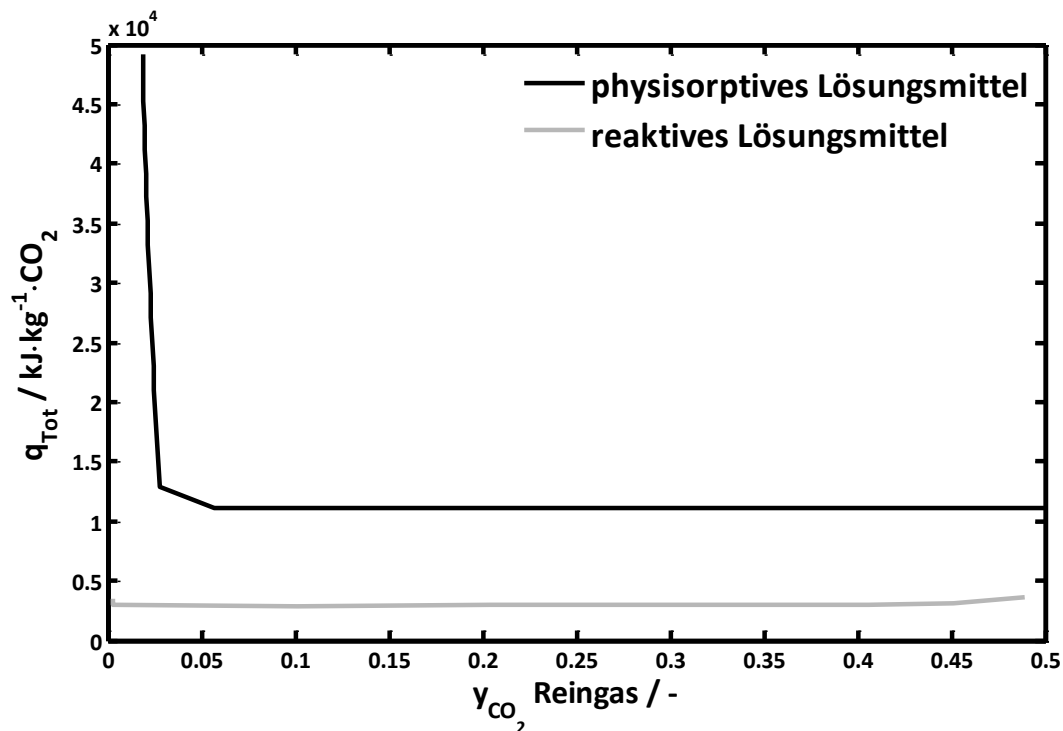


Abbildung 4.30: Wärmebedarf für ein physisorptives und reaktives Lösungsmittel als Funktion des CO₂-Gehalts im Reingas

Es ist aus Abbildung 4.30 zu erkennen, dass mit reaktiven Lösungsmitteln eine sehr viel höhere Methanreinheit erreicht werden kann. Der starke Anstieg im Wärmebedarf bei einem Grenzwert der erreichbaren CO₂-Konzentration aufgrund des Arbeitshubs wird erst bei niedrigen Werten des CO₂-Anteils bemerkbar. Für das in Abbildung 4.30 dargestellte reaktive Lösungsmittel wird dies bei CO₂-Gehalten $\ll 1$ mol-% erreicht. Im Bereich zwischen 4 mol-% CO₂ und 1 mol-% CO₂ ist der Verlauf des Wärmebedarfs linear und nahezu konstant. Aussagen auf die angestrebten niedrigen CO₂-Konzentrationen können demnach von diesen höheren Werten übertragen werden. Dies ist hilfreich, wenn Prozesssimulationen bei kleinen CO₂-Gehalten im Reingas Probleme in der Konvergenz zeigen und daher nicht oder nur unter Vorbehalt durchgeführt werden können.

Mit einem Vorgehen, das analog zu dem bei physisorptiven Lösungsmitteln verläuft, wird der relative Wärmebedarf q_N nach Gleichung (108) in Bezug auf ein Referenzsystem für trockene reaktive Lösungsmittel bestimmt. Für die Reaktion wird Verlauf nach Gleichung (66)

angenommen, deren Gleichgewichtslage mit der Reaktionsgleichgewichtskonstante K_f berechnet werden kann.

$$q_N = \frac{q_{Tot}}{q_{Tot,Ref}} \quad (108)$$

Um den Einfluss dieser Gleichgewichtslage auf die Prozessperformance zu untersuchen, werden für die Referenzsysteme zwei unterschiedliche Werte für K_f gewählt. Das Lösungsmittel mit einem hohen Wert für K_f von 10,93 weist eine höhere CO₂-Kapazität auf als das Lösungsmittel mit einem K_f von 0,479. Die in den Simulationen verwendeten Stoffdaten sind in Tabelle 4.16 zusammengefasst.

Tabelle 4.16: Stoffdaten der reaktiven Referenzsysteme

Eigenschaft	Wert
$H_{\text{CO}_2,\text{Ref}}(T_{\text{Abs}})$	12 bar
$c_{\text{P,Ref}}(T_{\text{Abs}})$	1,8 kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
$M_{\text{w,Ref}}$	180 g·mol ⁻¹
$K_{\text{f,Ref}}(T_{\text{Abs}})$	10,93 / 0,479
$\Delta^R h_{\text{Ref}}$	-50 kJ·mol ⁻¹ CO ₂
$q_{\text{Tot,Ref}}$	1572 kJ·kg ⁻¹ CO ₂ / 1948 kJ·kg ⁻¹ CO ₂

Die berechneten Werte für den relativen Wärmebedarf q_N finden sich in Tabelle 4.17. Der Restgehalt von CO₂ im Reingas beträgt bei den Rechnungen jeweils 1 Mol-%. Dieser niedrigere Wert als bei physisorptiven Lösungsmittel wird bei reaktiven Systemen durch die höhere Kapazität für CO₂ möglich.

Tabelle 4.17: Relativer Wärmebedarf bei Variation von jeweils einer thermophysikalischen Eigenschaft

variierte Eigenschaft	$K_f=10,93$		$K_f=0,479$	
	X_N	q_N	X_N	q_N
$H_{\text{CO}_2}(T_{\text{Abs}})$	0,5	1,05	0,5	1,19
$H_{\text{CO}_2}(T_{\text{Abs}})$	2	1,08	2	1,02
$c_{\text{P}}(T_{\text{Abs}})$	0,5	0,93	0,5	0,9
$c_{\text{P}}(T_{\text{Abs}})$	2	0,99	2	1,09
M_{w}	2	1,1	2	1,10
M_{w}	3	1,1	3	1,22
$\Delta^R h$	0,5	0,61	0,5	1,04
$\Delta^R h$	1,5	1,46	1,5	1,24

Im Gegensatz zu physisorptiven Systemen verläuft bei reaktiven Systemen der Wärmebedarf nicht proportional zu den einzelnen Stoffparametern. Eine höhere molare Masse führt für beide CO_2 -Kapazitäten zu einer Erhöhung des Wärmebedarfs. Für den Einfluss der physisorptiven Löslichkeit, ausgedrückt über den Henrykoeffizienten, ergibt sich für das System mit einer großen CO_2 -Kapazität keine signifikante Abhängigkeit. Bei den Simulationen mit einer niedrigeren CO_2 -Kapazität führt eine bessere physisorptive Gaslöslichkeit in der Absorption zu einer Zunahme des Wärmebedarfs. Dies begründet sich im Herabsetzen des Arbeitshubs durch das Zusammenspiel von Reaktion und physisorptiver Lösung von CO_2 . Die Rückreaktion von Reaktionsgleichung (66) während der Regeneration setzt CO_2 in der Lösung frei. Bei einem entsprechend hohem physisorptiven Lösungsvermögen des Lösungsmittels wird nur ein geringer Anteil dieses CO_2 in die Gasphase abgegeben. Während der Reaktion in der Absorption reagiert erst dieser Restgehalt und löst weniger Kohlendioxid aus dem Rohgas nach. Für die Trennung auf dieselbe Reinheit im Reingas ist dann eine höhere umlaufende Menge Lösungsmittel notwendig. Dies führt zu einem Anstieg im Wärmebedarf.

Die Abhängigkeit der Prozessperformance von der Wärmekapazität und der Reaktionsenthalpie ist in Abbildung 4.31a und Abbildung 4.31b graphisch aufbereitet. Auf der y-Achse wird dabei jeweils der absolute Wärmebedarf aufgetragen.

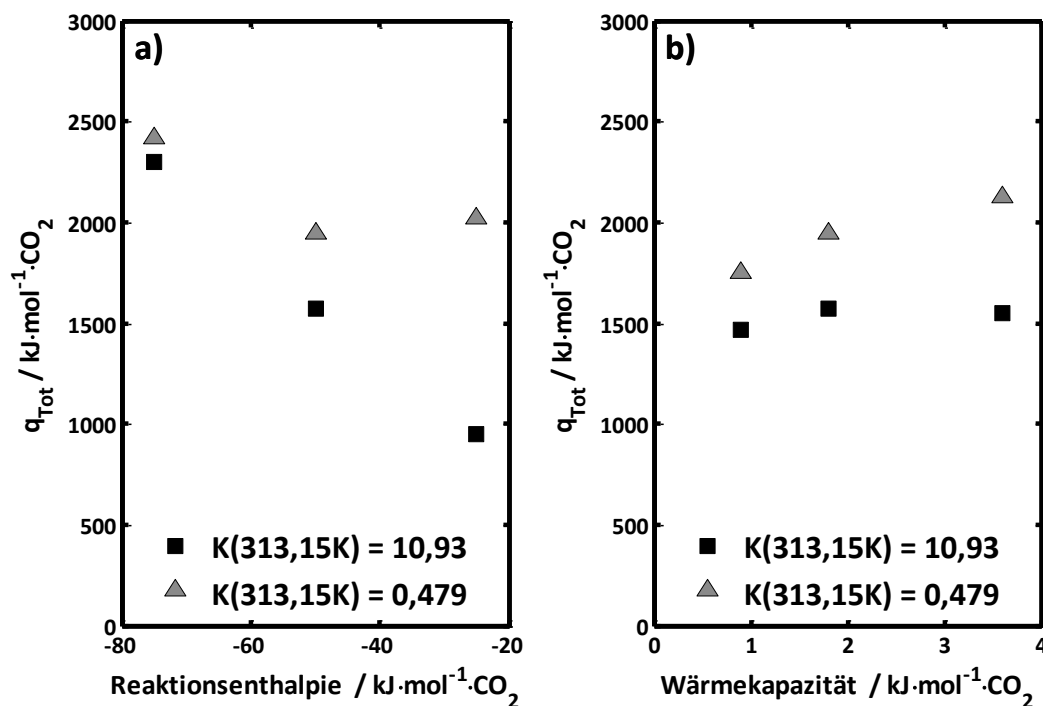


Abbildung 4.31: Relativer Wärmebedarf als Funktion der a) Reaktionsenthalpie b) Wärmekapazität

Hier werden deutliche Unterschiede zu physisorptiven Lösungsmitteln sowie zwischen den verschiedenen CO_2 -Kapazitäten deutlich. Eine hohe Wärmekapazität führt bei physisorptiven Systemen immer auch zu hohen Wärmebedarfen. Bei reaktiven Systemen ist dies nicht der Fall, der Wärmebedarf pendelt sich auf einem bestimmten Niveau ein. Für die Abhängigkeit

von der Reaktionsenthalpie wird für kleine Beträge der Enthalpie auch ein geringerer Wärmebedarf erwartet. Dies deckt sich auch mit den Ergebnissen für das reaktive System mit einer hohen CO_2 -Kapazität. Bei einer kleineren Kapazität durchläuft der Wärmebedarf ein Minimum bei einer Reaktionsenthalpie von etwa $-50 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ CO}_2$. Um diese konterintuitiv erscheinenden Phänomene zu erklären, wird in Abbildung 4.32 das Prozessfließbild mit den Einflüssen auf den Wärmebedarf erweitert. Die Pfeile bei den Prozessparametern geben jeweils an, ob die Eigenschaft zur Reduzierung des Wärmebedarfs erhöht bzw. gesenkt werden muss.

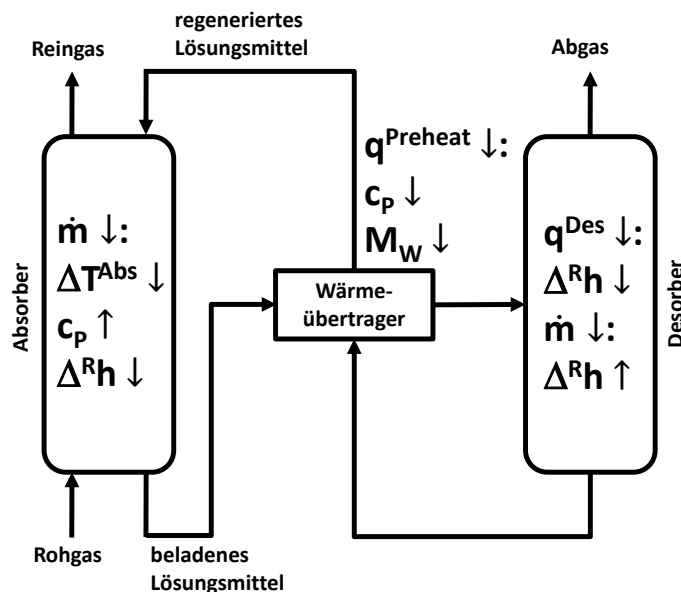


Abbildung 4.32: Prozessfließbild mit Einflussgrößen auf die Prozessperformance bei reaktiven Systemen

Der Energiebedarf des Prozesses setzt sich aus der notwendigen Wärme für die Erwärmung des Lösungsmittelstroms sowie der Regenerierung in der Desorption zusammen. Für eine Minimierung des Wärmebedarfs zur Aufheizung auf Desorptionstemperatur ist ein geringer umlaufender Lösungsmittelstrom anzustreben. In Bezug auf die Stoffdaten wirken sich eine niedrige Wärmekapazität sowie eine geringe molare Masse positiv aus. In der Desorption müssen die kovalenten Bindungen zwischen Lösungsmittel und CO_2 gelöst und die Reaktion umgekehrt werden. Dabei ist der notwendige Wärmeeintrag minimal, wenn die Reaktionsenthalpie einen möglichst geringen Wert aufweist. Für einen niedrigen Lösungsmittelstrom muss der Arbeitshub der Waschlösung hoch sein. Dies wird erreicht, wenn ein großer Unterschied in der Löslichkeit zwischen Absorption und Desorption besteht. Für eine definierte Temperaturdifferenz, wie sie im untersuchten Prozess durch die getroffenen Annahmen vorliegt, soll die Reaktion stark temperaturabhängig sein. Thermodynamisch drückt sich das über einen großen Betrag der Reaktionsenthalpie aus. Während der Absorption kommt es durch die exotherme Reaktion mit CO_2 zu einer Erwärmung des Lösungsmittelstroms. Dieser Temperaturanstieg setzt die Kapazität des Lösungsmittels durch die Absenkung der Gleichgewichtskonstante herab und soll daher so gering wie möglich ausfallen. Dies wird durch einen kleinen Betrag der Absorptionsenthalpie

bzw. einen großen Wert der Wärmekapazität erreicht. Die Betrachtungen zeigen gegenläufige Auswirkungen von Stoffeigenschaften auf das Prozessverhalten, so dass keine eindeutige Zuordnung der optimalen thermophysikalischen Daten möglich ist. Abhängig vom Niveau der einzelnen Eigenschaften und dem Zusammenspiel können sich Effekte ausgleichen oder verstärken. Es ergibt sich ein Optimierungsproblem. In Abschnitt 4.5.2 ist gezeigt, wie dieses Verhalten dennoch mit quantifizierbaren Kriterien beschrieben werden kann.

Der Einfluss der Wasserlöslichkeit sowie des Desorptionsdrucks auf die Prozesseigenschaften von trockenen und wässrigen Lösungen reaktiver Systeme wird im Folgenden analog zum Vorgehen bei physisorptiven Lösungsmitteln untersucht. Für die Wechselwirkung zwischen Wasser und Lösungsmittel wird ein Verhalten wie bei den beiden Systeme aus Abbildung 4.29 angenommen. In Tabelle 4.18 sind die Ergebnisse aus den Simulationen bei einem Restgehalt von 4 mol-% CO₂ im Reingas zusammengefasst.

Tabelle 4.18: Einfluss des Desorptionsdrucks auf die Prozessperformance von trockenen reaktiven Lösungsmitteln. System A: geringe Wasserlöslichkeit, System B: hohe Wasserlöslichkeit

System	Druck Desorption P_{Des} / bar	Wärmebedarf q_{Tot} / kJ·kg ⁻¹ ·CO ₂	Methanschlupf S / %	Restgehalt Wasser / mg·Nm ⁻³
System A	0,1	1780	0,51	85
System A	0,5	1831	0,53	379
System B	0,1	1785	0,46	68
System B	0,5	1844	0,3	300

Die Druckabhängigkeit von trockenen reaktiven Systemen ist nur gering. Im Gegensatz zu physisorptiven Lösungsmitteln kann also auch unter Überdruck in der Regeneration gefahren werden, ohne den Wärmebedarf oder die erreichbare Reinheit wesentlich zu beeinflussen. Auch die Wasserlöslichkeit spielt in den untersuchten Fällen keine Rolle. Der Methanschlupf ist im Vergleich zu physisorptiven Systemen sehr gering. Eine bessere Wasserlöslichkeit deutet einen positiven Effekt für die Methanverluste an. Bei höheren Regenerationsdrücken sinkt der Methanschlupf für System B sogar weiter ab. Der erreichbare Restgehalt Wasser im Reingas kann mit hydrophileren Lösungsmittel minimiert werden. Mit steigendem Druck in der Desorption steigt auch der Wassergehalt im Reingas.

In Tabelle 4.19 ist der Einfluss des Druckes und der Wasserlöslichkeit auf die Systeme A und B in wässriger Lösung dargestellt.

Tabelle 4.19: Einfluss des Desorptionsdrucks auf die Prozessperformance bei wässrigen Lösungen

System	Druck Desorption P_{Des} / bar	Wärmebedarf q_{Tot} / $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{CO}_2$	Methanschluß S / %	Restgehalt Wasser / $\text{mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$
System A 5 Gew-% Wasser	0,1	4762	0,092	28624
System A 5 Gew-% Wasser	0,5	3573	0,097	27228
System A 5 Gew-% Wasser	1	1957	0,1	24125
System B 5 Gew-% Wasser	0,1	2755	0,069	2815
System B 5 Gew-% Wasser	0,5	2019	0,076	2500
System B 5 Gew-% Wasser	1	1988	0,08	2385

In wässriger Lösung ist ein höherer Wärmebedarf für den Prozess erforderlich. Der Anstieg im Vergleich von trockenen zu feuchten Systemen ist bei reaktiven Systemen geringer als bei physisorptiven Systemen. Bei System A wird während der Absorption Wasser an den Rohgasstrom abgegeben und somit nimmt der Wassergehalt im Reingas zu. Darüber hinaus kommt es auch in der Desorption zur Austreibung des gelösten Wasser, so dass die Verdampfungswärme zusätzlich aufgewendet werden muss. Mit System B ist eine Trocknung des Rohgases möglich. In der Lösungsmittelregenerierung ist der Anteil an ausgetriebenem Wasser aber nicht so hoch wie bei hydrophoberen Systemen. Der energetische Mehraufwand durch die Verdampfung des Wassers ist weniger stark ausgeprägt. Die Erhöhung des Drucks in der Desorption wirkt sich bei beiden Systemen positiv auf den Wärmebedarf aus. Bei größeren Drücken als in der Tabelle 4.19 aufgeführt, nimmt dieser Bedarf wieder zu. Die Reduzierung der zuzuführenden Wärme durch einen geringeren Anteil an verdampfenden Wasser wird dann durch den Mehrbedarf an umlaufenden Lösungsmittel ausgeglichen. Dieser erhöhte Strom ergibt sich aus dem abnehmenden Arbeitshub bei höheren Regenerationsdrücken. Dieser Anstieg ist gering, so dass die Desorption unter erhöhtem Druck einer drucklosen Regeneration bzw. unter Vakuum in jedem Fall vorzuziehen ist. In Bezug auf den Methanschluß weisen wässrige Lösungen einen kleineren Wert auf als trockene Lösungsmittel. Er nimmt mit steigendem Regenerationsdruck leicht zu. Eine allgemeine Aussage auf die Abhängigkeit des Schlupfes vom Regenerationsdruck ist jedoch nur schwer möglich. Es spielen verschiedene Effekte wie die Beeinflussung der

Methanlöslichkeit im System Wasser-Lösungsmittel durch den Wassergehalt, die Regeneration in der Desorption sowie die umlaufende Lösungsmittelmenge zusammen und überlagern sich.

4.4.2 Entwicklung von Short-Cut-Methoden für die Absorption

Wie in Abschnitt 4.4.1 gezeigt, wird die Prozessperformance nicht durch eine Eigenschaft allein sondern durch das Zusammenspiel aller thermophysikalischer Daten bestimmt. Dazu ist zur Auswertung und Quantifizierung des Prozessverhaltens die Modellierung des Gesamtprozesses notwendig. Damit ein solches Prozessmodell in einem Screening einer großen Anzahl verschiedener Lösungsmittelsysteme eingesetzt werden kann, muss dieses sowohl robust, schnell als auch hinreichend genau sein. Die Simulationen mit Aspen Plus aus den vorherigen Kapiteln können dabei als Referenzmodellierung gesehen werden, die Ergebnisse liefern, die am besten mit der Realität übereinstimmen. Bei der Verwendung von nicht in Aspen Plus parametrisierter Stoffe, wie Ionische Flüssigkeiten, ist die Durchführung von einer großen Anzahl an Simulationen nur langsam und aufwendig möglich. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit Short-Cut-Methoden entwickelt und angewendet, um ausgehend von den thermophysikalischen Eigenschaften, die mit den in Abschnitt 4.2 beschriebenen Methoden vorhergesagt werden können, prozessrelevante Daten wie den Methanschlupf oder den Wärmebedarf schnell und genau ermitteln zu können.

Für physisorptive Lösungsmittel sind zwei Konzepte in der Short-Cut-Methodenentwicklung verfolgt worden. Wie in Abschnitt 4.4.1 beschrieben, lassen sich die Einflüsse von Stoffdaten auf den Wärmebedarf über das Konzept des relativen Wärmebedarfs q_N in Bezug auf ein Referenzsystem beschreiben. Dabei wird das relative Verhalten von Stoffgrößen wie der Wärmekapazität oder der Gaslöslichkeit eines Stoffes im Vergleich zu den Eigenschaften des Referenzsystems mit dem sich daraus ergebenden Prozessverhalten in Beziehung gesetzt. Dies kann zur Ableitung einer empirischen Gleichung zur Berechnung des relativen Wärmebedarfs q_N bzw. des absoluten Wärmebedarfs q_{Tot} verwendet werden. Die verwendete Struktur einer solchen Gleichung findet sich in Gleichung (109) bzw. Gleichung (110).

$$q_N = K_1 \cdot (c_{P,N} \cdot H_{CO_2,LM,N} \cdot M_{W,N})^{K_2} \quad (109)$$

$$q_{Tot} = K_1 \cdot (c_{P,N} \cdot H_{CO_2,LM,N} \cdot M_{W,N})^{K_2} \cdot q_{Tot,Ref} \quad (110)$$

Die normierte Wärmekapazität $c_{P,N}$, der normierte Henrykoeffizient von CO_2 im Lösungsmittel $H_{CO_2,LM,N}$ und die normierte molare Masse $M_{W,N}$ wird nach Gleichung (111) bis Gleichung (113) aus den entsprechenden Stoffdaten des untersuchten Lösungsmittels und des Referenzsystems bestimmt.

$$c_{P,N} = \frac{c_P(T = T_{\text{Abs}})}{c_{P,\text{Ref}}(T = T_{\text{Abs}})} \quad (111)$$

$$H_{\text{CO}_2,\text{LM},N} = \frac{H_{\text{CO}_2,\text{LM}}(T = T_{\text{Abs}})}{H_{\text{CO}_2,\text{LM},\text{Ref}}(T = T_{\text{Abs}})} \quad (112)$$

$$M_{w,N} = \frac{M_w(T = T_{\text{Abs}})}{M_{w,\text{Ref}}(T = T_{\text{Abs}})} \quad (113)$$

Die Faktoren K_1 und K_2 aus Gleichung (109) können an die Ergebnisse in Abschnitt 4.4.1 angepasst werden. Es ergeben sich Werte, die in Tabelle 4.20 zusammengefasst sind.

Tabelle 4.20: Angepasste Parameter für die empirische Gleichung zur Abschätzung des Wärmebedarfs

Faktor	Zahlenwert
K_1	0,987032467
K_2	0,956046106

Die empirische Gleichung ist für die Ergebnisse aus Aspen Plus in Abbildung 4.33 validiert.

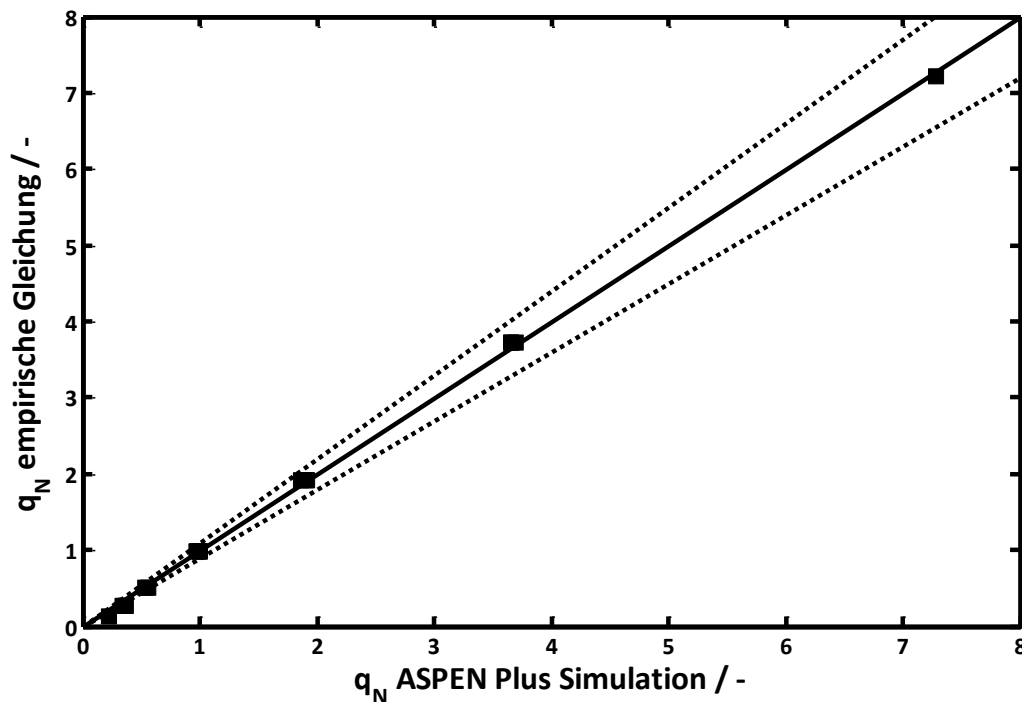


Abbildung 4.33: Vergleich des relativen Wärmebedarfs aus der empirischen Gleichung und Aspen Plus Simulationen. Gestrichelte Linie: Abweichung um $\pm 10\%$

In Abbildung 4.33 ist der normierte Wärmebedarf q_N aus der empirischen Gleichung gegen den normierten Wärmebedarf aus den Simulationen mit Aspen Plus für 20 Systeme aufgetragen. Wie in Abschnitt 4.4.1 diskutiert gilt dieser Wärmebedarf bei einem CO_2 -Restgehalt im Reingas von 4 mol-%. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der empirischen Gleichung und den Prozesssimulationen. Gleichung (110) kann also als schnelle Short-Cut-Methode zur Abschätzung des Wärmebedarfs von physisorptiven

Lösungsmitteln bei dem genannten Restgehalt CO_2 verwendet werden. Die Kombination der Short-Cut-Beschreibung mit den Vorhersagemethoden in einem Screening ist einfach. In Abbildung 4.28 auf Seite 90 ist der Methanschlupf als Funktion der Selektivität bei Absorptionstemperatur dargestellt. Für die Verwendung als Short-Cut-Methode kann eine Exponentialfunktion durch die Punkte gelegt werden, um den Methanverlust abschätzen zu können. Die entsprechende Gleichung und die angepassten Parameter sind in Gleichung (114) zu finden.

$$\text{Schlupf} = 96,833 \cdot \left(\frac{H_{\text{CH}_4, \text{LM}}}{H_{\text{CO}_2, \text{LM}}} \right)^{-1,002} \quad (114)$$

Die Kombination von Gleichung (110) und Gleichung (114) stellt eine Short-Cut-Methodik zur Abschätzung des Wärmebedarfs und des Methanverlustes aus vorhergesagten Stoffdaten dar.

Für eine weitere Möglichkeit zur schnellen Modellierung des Prozesses wurde ein erweitertes Kremser-Verfahren entwickelt (vgl. Abschnitt 2.2.2.1, Gleichung (33)). Die Absorptionskolonne wird dabei über n theoretische Trennstufen beschrieben. Dies ist in Abbildung 4.34 skizziert.

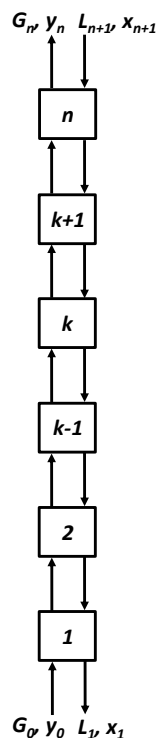


Abbildung 4.34: Stufenmodell einer Absorptionskolonne als Grundlage für die erweiterte Kremsergleichung

Die Komponentenbilanz einer Komponenten i auf Stufe k ergibt Gleichung (115):

$$L_{k-1} \cdot x_{i,k-1} + G_{k+1} \cdot y_{i,k+1} = L_k \cdot x_{i,k} + G_k \cdot y_{i,k} \quad (115)$$

Auf jeder Stufe steht Komponente i im Phasengleichgewicht. Dies wird jeweils mit dem linearen Henrygesetz beschrieben (vgl. Gleichung (116)).

$$H_{i,LM} \cdot x_{i,k} = y_{i,k} \cdot P \quad (116)$$

Die Kombination aus Gleichung (115) und Gleichung (116) liefert einen Ausdruck für den Molenbruch $x_{i,k}$ einer Komponente i auf Stufe k in der Flüssigkeit (vgl. Gleichung (117)).

$$x_{i,k} = \frac{L_{k-1} \cdot x_{i,k-1} + \frac{G_{k+1} \cdot H_{i,LM} \cdot x_{i,k+1}}{P}}{L_k + \frac{G_k \cdot H_{i,LM}}{P}} \quad (117)$$

Aus Gleichung (117) ergeben sich $n+1$ Gleichungen für die Molenbrüche der Komponente i auf jeder Stufe. Damit kann ein Gleichungssystem in einer $n + 1 \times n + 1$ Matrix aufgestellt werden (vgl. Gleichung (118)).

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ a & 1 & b & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a & 1 & b & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & a & 1 & b \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_{i,1} \\ x_{i,2} \\ x_{i,3} \\ \vdots \\ x_{i,n} \\ x_{i,n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{i,in} \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \frac{G_{in} \cdot y_{i,in}}{L_k + \frac{G_k \cdot H_{i,LM}}{P}} \end{pmatrix} \quad (118)$$

mit

$$a = -\frac{L_{k-1}}{L_k + \frac{G_k \cdot H_{i,LM}}{P}} \quad (119)$$

$$b = -\frac{\frac{G_{k+1} \cdot H_{i,LM}}{P}}{L_k + \frac{G_k \cdot H_{i,LM}}{P}} \quad (120)$$

Die Werte $y_{i,in}$ und G_{in} ergeben sich aus der Rohgaszusammensetzung bzw. dem Rohgasstrom, die in der Modellierung verwendet wird. Die Werte für $x_{i,in}$ bestimmen sich aus der Anfangsbeladung des Lösungsmittels bei Eintritt in den Absorber und werden demnach durch die Regeneration festgelegt. Die Modellierung der Regeneration ist durch

eine Flashrechnung möglich. Mit bekanntem Lösungsmittelstrom $L_{Des,in}$ und der Eintrittszusammensetzung z_{CO_2} , z_{CH_4} und z_{LM} kann Gleichung (121) bis Gleichung (127) iterativ für den austretenden Lösungsmittelstrom $L_{des,out}$, den Gasstrom $G_{des,out}$ und die Zusammensetzungen der Ströme x_{CO_2} , x_{CH_4} und x_{LM} bzw. y_{CO_2} und y_{CH_4} gelöst werden.

$$L_{des,in} \cdot z_{CO_2} - L_{des,out} \cdot x_{CO_2} - G_{des,out} \cdot y_{CO_2} = 0 \quad (121)$$

$$L_{des,in} \cdot z_{CH_4} - L_{des,out} \cdot x_{CH_4} - G_{des,out} \cdot y_{CH_4} = 0 \quad (122)$$

$$L_{des,in} \cdot z_{LM} - L_{des,out} \cdot x_{LM} = 0 \quad (123)$$

$$y_{CO_2} - \frac{x_{CO_2} \cdot H_{CO_2,LM}}{P_{Des}} = 0 \quad (124)$$

$$y_{CH_4} - \frac{x_{CH_4} \cdot H_{CH_4,LM}}{P_{Des}} = 0 \quad (125)$$

$$1 - x_{CO_2} - x_{CH_4} - x_{IL} = 0 \quad (126)$$

$$1 - y_{CO_2} - y_{CH_4} = 0 \quad (127)$$

Die Ein- bzw. Austrittsströme und -zusammensetzungen des Lösungsmittels sind die jeweiligen Aus- bzw. Eintrittsströme und -zusammensetzungen bei Ab- und Desorption. Durch die Wiederholung der beiden Unit Operations ergeben sich die Prozessströme im stationären Zustand. In einer Erweiterung des klassischen Kremserverfahrens erfolgt die Lösung des Gleichungssystems in Gleichung (118) nicht über eine geometrische Reihenentwicklung, sondern durch eine explizite Lösung. Darüber hinaus wird die Änderung der Gas- und Flüssigkeitsströme durch das Einlösen der Gase auf jeder Stufe über Gleichung (128) und Gleichung (129) berücksichtigt:

$$L_k = L_{k-1} + n_{abs,CO_2,k} + n_{abs,CH_4,k} \quad (128)$$

$$G_k = G_{k-1} - n_{abs,CO_2,k} - n_{abs,CH_4,k} \quad (129)$$

Aus Gleichung (38) bis Gleichung (41) werden dann die Daten für die Prozessperformance ermittelt. Mit dieser Erweiterung können bessere Ergebnisse erzielt werden. In Abbildung 4.35 und Abbildung 4.36 ist die Modellierung von unterschiedlichen Ionischen Flüssigkeiten mit den verschiedenen Ansätzen (Aspen Plus, erweitertes Kremserverfahren, klassisches Kremserverfahren) verglichen. Das Modell für das klassische Kremserverfahren ist dabei der Arbeit von Schulte entnommen (Schulte 2012). Die Strukturen der Ionischen Flüssigkeiten sind in Abbildung 4.21 auf Seite 79 dargestellt.

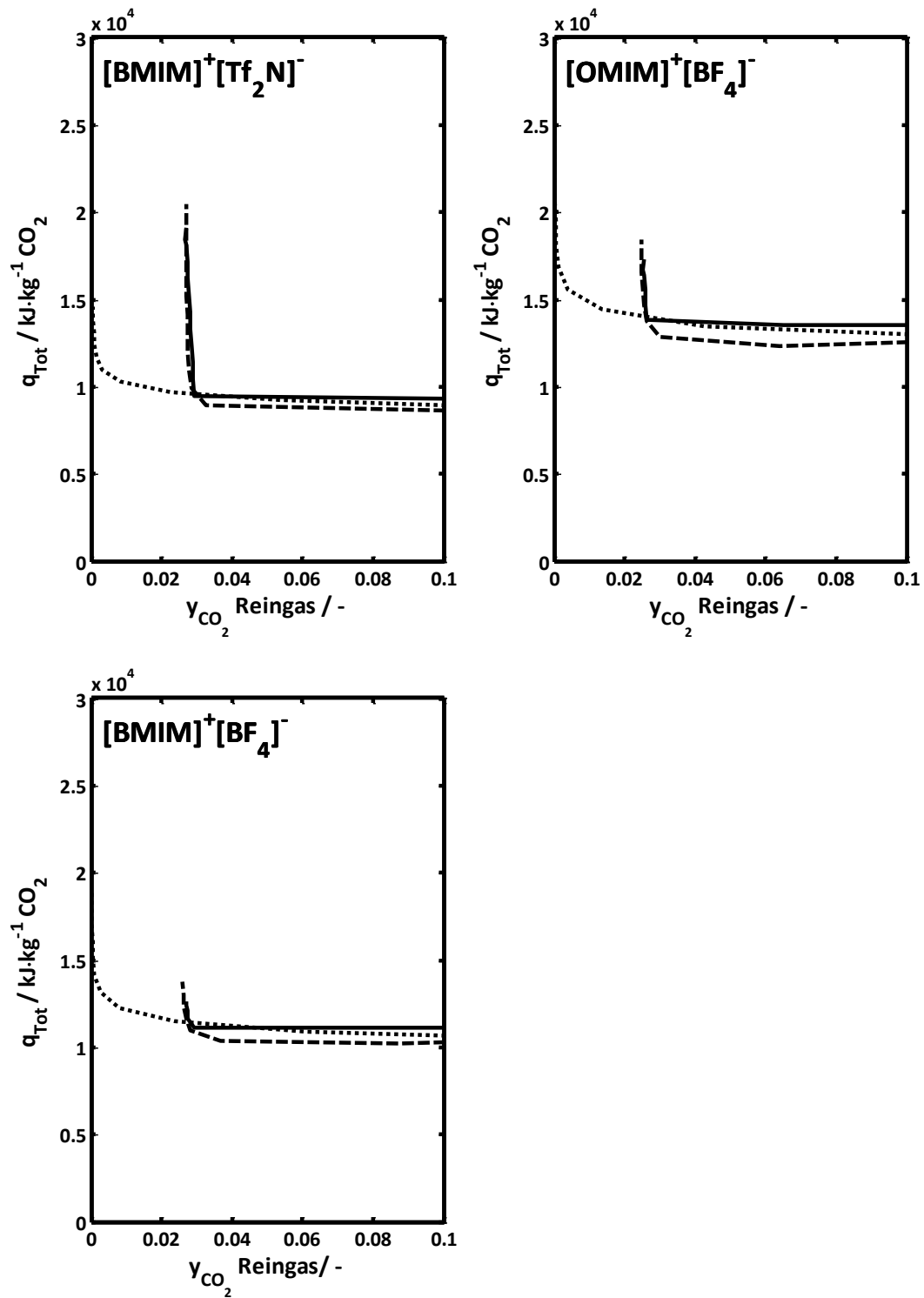


Abbildung 4.35: Vergleich des Wärmebedarfs aus (—) Aspen Plus Simulationen, (····) Kremsergleichung, (---) erweiterte Kremsergleichung, für drei Ionische Flüssigkeiten

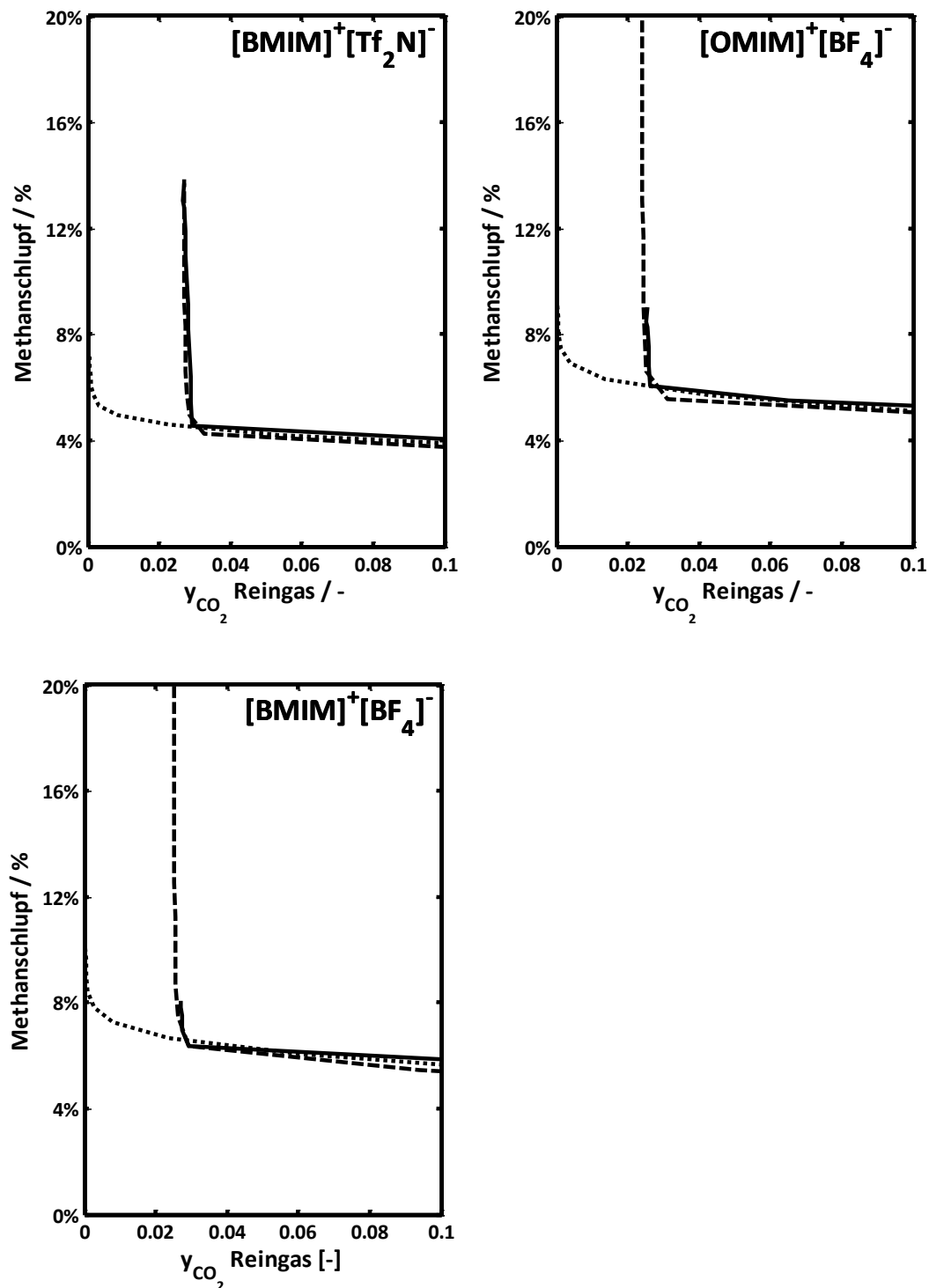


Abbildung 4.36: Vergleich des Methanschlupfs aus (—) Aspen Plus Simulationen, (•••) Kremsergleichung, (---) erweiterte Kremsergleichung, für drei Ionische Flüssigkeiten

In Abbildung 4.35 ist der Wärmebedarf als Funktion des Restgehaltes CO₂ im Reingas dargestellt. Für alle untersuchten Systeme ist ein starker Anstieg des Wärmebedarfs bei einem Grenzwert für den zu erreichenden Restgehalt zu erkennen. Die Modellierung mit Aspen Plus und der erweiterten Kremsergleichung gibt dieses Verhalten sehr gut wieder, in diesem Bereich gibt es eine sehr große Übereinstimmung beider Modelle. Im linear verlaufenden Bereich des Wärmebedarfs bei größeren Restgehalten CO₂ im Reingas ist das

klassische Kremserverfahren in besserer Übereinstimmung mit Aspen Plus als das erweiterte Verfahren. In Abbildung 4.36 ist der Methanschlupf in Abhängigkeit des CO₂-Restgehalts im Reingas gezeigt, wie er mit den verschiedenen Modellierungsansätzen berechnet wird. Hier weisen die Simulationen in Aspen Plus und das erweiterte Kremserverfahren die größte Übereinstimmung auf. In einem Kompromiss zwischen Geschwindigkeit und Genauigkeit der Modellierung gibt das erweiterte Kremserverfahren die besten Ergebnisse. Der Wärmebedarf für sehr kleine Restgehalte wird richtig beschrieben und auch im Bereich davor wird im Vergleich verschiedener Lösungsmittel miteinander die richtige Reihung wiedergegeben, so dass zwischen geeigneten und nicht geeigneten Kandidaten unterschieden werden kann.

Für die Abschätzung des Prozessverhaltens von reaktiven Lösungsmittelsystemen soll auch die Möglichkeit zur Verwendung einer Short-Cut-Methode untersucht werden. In Tabelle 4.17 in Abschnitt 4.4.1 sind für trockene reaktive Systeme thermophysikalische Daten systematisch variiert und der Wärmebedarf mit Simulationen in Aspen Plus bestimmt worden. Analog zum beschriebenen Vorgehen für physisorptive Lösungsmittel kann der Ansatz zur Entwicklung einer empirischen Gleichung angewendet werden. Die entwickelte Formel ist in Gleichung (130) bzw. Gleichung (131) zu finden.

$$q_N = \left(K_1 \cdot c_{P,N}^{K_2} + K_3 \cdot M_{W,N}^{K_4} + K_5 \cdot \Delta^R h_N^{K_6} + K_7 \cdot K_{f,N}^{K_8} \right)^{K_9} \quad (130)$$

$$q_{\text{Tot}} = \left(K_1 \cdot c_{P,N}^{K_2} + K_3 \cdot M_{W,N}^{K_4} + K_5 \cdot \Delta^R h_N^{K_6} + K_7 \cdot K_{f,N}^{K_8} \right)^{K_9} \cdot q_{\text{Tot,Ref}} \quad (131)$$

Die normierte Wärmekapazität $c_{P,N}$ bei Absorptionstemperatur, die normierte molare Masse $M_{W,N}$, die normierte Reaktionsenthalpie $\Delta^R h_N$ bei Desorptionstemperatur und die normierte Reaktionsgleichgewichtskonstante $K_{f,N}$ bei Absorptionstemperatur werden nach Gleichung (132) bis Gleichung (135) berechnet.

$$c_{P,N} = \frac{c_P(T = T_{\text{Abs}})}{c_{P,\text{Ref}}(T = T_{\text{Abs}})} \quad (132)$$

$$M_{W,N} = \frac{M_W}{M_{W,\text{Ref}}} \quad (133)$$

$$\Delta^R h_N = \frac{\Delta^R h_{\text{LM}}(T = T_{\text{Des}})}{\Delta^R h_{\text{LM,Ref}}(T = T_{\text{Des}})} \quad (134)$$

$$K_{f,N} = \frac{K_{f,\text{LM}}(T = T_{\text{Abs}})}{K_{f,\text{LM,Ref}}(T = T_{\text{Abs}})} \quad (135)$$

Die physisorptive Löslichkeit in Form des Henrykoeffizienten von CO₂ im Lösungsmittelsystem wird in der empirischen Gleichung nicht berücksichtigt, da dieser nur einen sehr geringen Einfluss hat. Die Werte des Referenzsystems finden sich in Tabelle 4.16. In Tabelle 4.21 werden die an die Ergebnisse aus Abschnitt 4.4.1 angepassten Parameter K_1

bis K_9 zusammengefasst. Im Gegensatz zu der empirischen Gleichung für physisorptive Systeme gelten die berechneten Werte q_N bzw. q_{Tot} bei reaktiven Systemen für einen CO_2 -Restgehalt im Reingas von 1 mol-%.

Tabelle 4.21: Angepasste Parameter für die empirische Gleichung zur Abschätzung des Wärmebedarfs für reaktive Lösungsmittel

Faktor	Zahlenwert
K_1	4,06377326
K_2	0,00896226
K_3	0,08866899
K_4	0,58874952
K_5	0,07422756
K_6	1,34695895
K_7	-3,24727454
K_8	0,01018171
K_9	2,8941253

In Abbildung 4.37 ist der relative Wärmebedarf q_N der empirischen Gleichung gegen den relativen Wärmebedarf q_N aus den Ergebnissen der Aspen Plus Simulationen aufgetragen.

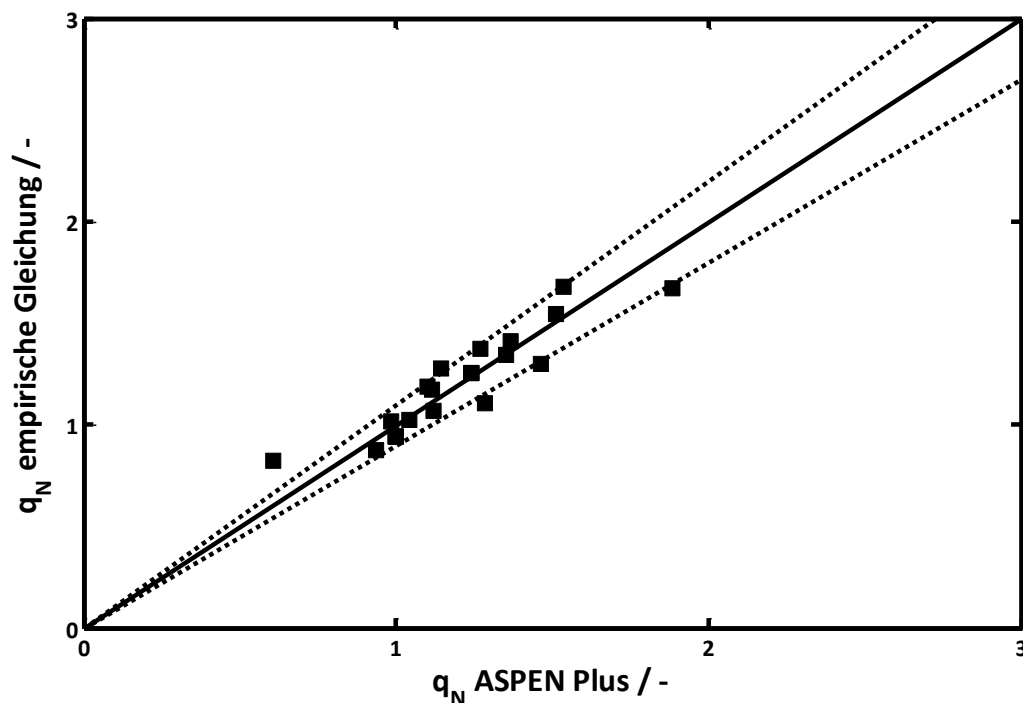


Abbildung 4.37: Vergleich des relativen Wärmebedarfs aus der empirischen Gleichung und Aspen Plus Simulationen für reaktive Lösungsmittel. Gestrichelte Linie: Abweichung um +/- 10 %

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung im relativen Wärmebedarf. Die gezeigte empirische Gleichung kann also an Stelle einer Aspen Plus Simulation verwendet werden, um das entsprechende Prozessverhalten abzuschätzen.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Alternativen zu rigorosen Prozessmodellierungen sind im Anspruch an Geschwindigkeit und Genauigkeit der Ergebnisse als Varianten in der Lösungsmittelbewertung zu verwenden. Für einen festen Restgehalt CO_2 im Reingas können empirische Gleichungen für trockene physisorptive und reaktive Lösungsmittel in Bezug auf ein Referenzsystem entwickelt werden. Diese Modelle sind keine physikalisch fundierten Abbildungen der zugrunde liegenden Prozesse, sondern sollen nur als schnelle Abschätzmethode verwendet werden. Für physisorptive Lösungsmittel bietet ein weiterentwickeltes Kremserverfahren die Möglichkeit einer robusteren und dennoch hinreichend genauen Prozessmodellierung im Vergleich zu Aspen Plus. Dabei sind die Aussagen nicht auf einen bestimmten Betriebspunkt limitiert, sondern es können auch Effekte von Prozesstemperaturen und -drücken berücksichtigt werden. Die Abtrennung von Wasser sowie der Einfluss wässriger Lösungsmittelsysteme kann mit den vorgestellten Modellierungsvarianten nicht abgebildet werden. Es ist daher eine Übertragung der Aussagen in Bezug auf trockene Lösungsmittel unter Berücksichtigung der beschriebenen Effekte in Abschnitt 4.4.1 notwendig.

4.4.3 Zusammenfassung

Durch die Variation von Stoffeigenschaften als ein Vielfaches eines Referenzlösungsmittels werden mit Prozesssimulation systematisch die Einflüsse auf die Prozessperformance untersucht.

Bei physisorptiven Lösungsmittel spielt die Absorptionenthalpie nur eine untergeordnete Rolle für den Wärmebedarf. Der Henrykoeffizient $H_{\text{CO}_2, \text{LM}}$, die Wärmekapazität $c_{p, \text{LM}}$ sowie die molare Masse $M_{w, \text{LM}}$ wirken sich dagegen nahezu linear auf diesen Prozessparameter aus. Bei der Verwendung als trockenes Lösungsmittel hat die Wasserlöslichkeit keine ausgeprägte Auswirkung auf den Wärmebedarf. Mit physisorptiven Lösungsmitteln ist die Trocknung des Rohgases möglich.

Physisorptive Lösungsmittel in wässriger Lösung weisen einen sehr viel höheren Wärmebedarf im Vergleich zu trocknen auf. Durch die Verdünnung ist ein sehr viel höherer Lösungsmittelumlauf und damit Regenerationsaufwand notwendig. Eine hohe Wasserlöslichkeit wirkt sich günstig auf die Prozessperformance aus. Der Wärmebedarf in der Desorption wird durch das Entlösen von Wasser weiter erhöht. Eine Erhöhung des Desorptionsdrucks kann diesem Effekt nicht gegensteuern, da damit die CO_2 -Regenerierung vermindert und damit der Lösungsmittelstrom erhöht wird.

Für reaktive Lösungsmittel wird ein analoges Vorgehen angewendet, um den Einfluss von Stoffdaten auf das Prozessverhalten zu untersuchen. Eine hohe CO_2 -Kapazität wirkt sich positiv auf den Wärmebedarf aus. Bei allen anderen Eigenschaften kommt es zu überlagerten und gegenläufigen Effekten. Die auf die Prozessperformance durchschlagenden

Effekte hängen dann vom Niveau und dem Zusammenspiel der einzelnen Eigenschaften ab. Die Verwendung von reaktiven Lösungsmitteln in wässrigen Lösungen wirkt sich weniger stark auf den Wärmebedarf aus als bei physisorptiven Lösungsmitteln. Durch die Erhöhung des Desorptionsdruckes kann die sich entlösende Menge Wasser in der Regeneration und damit der Gesamtaufwand minimiert werden.

Ausgehend von den Variationen der Stoffeigenschaften und der Auswertung ihrer Auswirkung auf das Prozessverhalten werden Short-Cut-Methoden zur Berechnung des Wärmebedarfs entwickelt. Für physisorptive und reaktive Lösungsmittel liefert die Anpassung der Ergebnisse der Stoffeigenschaftsvariation empirische Gleichungen, die den Wärmebedarf für einen bestimmten CO₂-Restgehalt im Reingas berechnen. Für physisorptive Lösungsmittel wird darüber hinaus die Kremser-Gleichung erweitert, so dass mit dieser Methode auch reale Lösungsmittelströme sowie ein geschlossener Kreislauf berechnet werden kann. Diese Short-Cut-Methoden bieten den Vorteil, dass sie in Umgebungen wie Matlab oder Excel verwendet werden können. Damit stehen sie für eine schnelle Auswertung zur Verfügung. Eingangsparameter sind vorhersagbare Stoffeigenschaften. Diese Kombination macht ein schnelles Screening einer großen Gruppe unterschiedlicher Lösungsmittelkandidaten möglich.

4.5 Screening alternativer Lösungsmittel

4.5.1 Screening von physisorptiven Lösungsmitteln

Durch die Kombination der Vorhersagemethoden aus Abschnitt 4.2 mit den Short-Cut-Methoden für die Prozesssimulation aus Abschnitt 4.4.2 ist die Auswertung des zu erwartenden Prozessverhaltens für physisorptive Lösungsmittel möglich. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse für ionische Flüssigkeiten und hypervernetzten Polymere dargestellt und diskutiert.

4.5.1.1 Screening von physisorptiven ionischen Flüssigkeiten

Für ionische Flüssigkeiten werden verschiedene Kationen und Anionen zu hypothetischen und realen Substanzen zusammengesetzt und die Reinstoff- und Wechselwirkungseigenschaften mit den jeweiligen Vorhersagemethoden berechnet. Insgesamt werden in diesem Screening etwa 20000 ionische Flüssigkeiten untersucht. Die Strukturen sowie die berechneten Werte sind der Übersicht wegen in den der Arbeit beiliegenden Materialien zusammengefasst. In Abschnitt 4.2 ist diskutiert, wie die computergestützten Methoden eine korrekte physikalische Beschreibung der jeweiligen thermophysikalischen Effekte mit einer entsprechenden zugrunde liegenden Theorie bzw. einer guten Parametrisierung liefern. Daneben muss die erforderliche Eingabe der Inputinformationen, die Durchführung der Rechnungen sowie Auswertung und Verarbeitung der Ergebnisse an die jeweiligen Softwareumgebungen angepasst werden. Im Hinblick auf

die Menge der untersuchten ionischen Systeme sind die Geschwindigkeit der Berechnungen und die Datenmenge, die verarbeitet werden muss, ein zu beachtender Faktor.

Die Screeningparameter für die Prozessmodellierung sind in Tabelle 4.22 zusammengefasst. Die Temperatur des Lösungsmittels bei Absorbereintritt sowie der Restgehalt an CO₂ im Reingas führen zu kleineren Wärmebedarfen und zu einer niedrigeren Reingasqualität als in der industriellen Praxis. So können jedoch alle Kandidaten ausgewertet werden und der Vergleich der Ergebnisse führt zur selben Reihung der Lösungsmittel.

Tabelle 4.22: Prozessparameter für das Screening von Ionischen Flüssigkeiten als physisorptive Lösungsmittel

Prozessvariable	Wert	Einheit
Rohgasstrom	7,57	kmol·h ⁻¹
Rohgaszusammensetzung	49,9 (CO ₂)	mol-%
	49,9 (CH ₄)	
	0,01 (H ₂ O)	
Restgehalt CO ₂ Reingas	4	mol-%
Temperatur Rohgas	30	°C
Temperatur Lösungsmittel	25	°C
Absorptionseintritt		
Temperatur Lösungsmittel	100	°C
Desorptionseintritt		
Druck Absorption	1	bar
Druck Desorption	0,1	bar

Aus dem Screening werden halogenhaltige Ionen ausgeschlossen. Solche Substanzen können durch die Halogenide potentiell zu Korrosion im Betrieb führen und kommen daher für die Anwendung nicht in Frage. Die Auswertung der Ergebnisse des Screenings zeigt, dass keine Substanz alle Anforderungen in Bezug auf Wärmebedarf, Methanschlupf und Schmelzpunkt einhält. Es gibt also keinen direkten Kandidaten. In Tabelle 4.23 sind die Daten und Ergebnisse einer Auswahl an Lösungsmittel mit den besten Prozesseigenschaften zusammengefasst. Die Strukturen dieser Kandidaten sind in Abbildung 4.38 dargestellt.

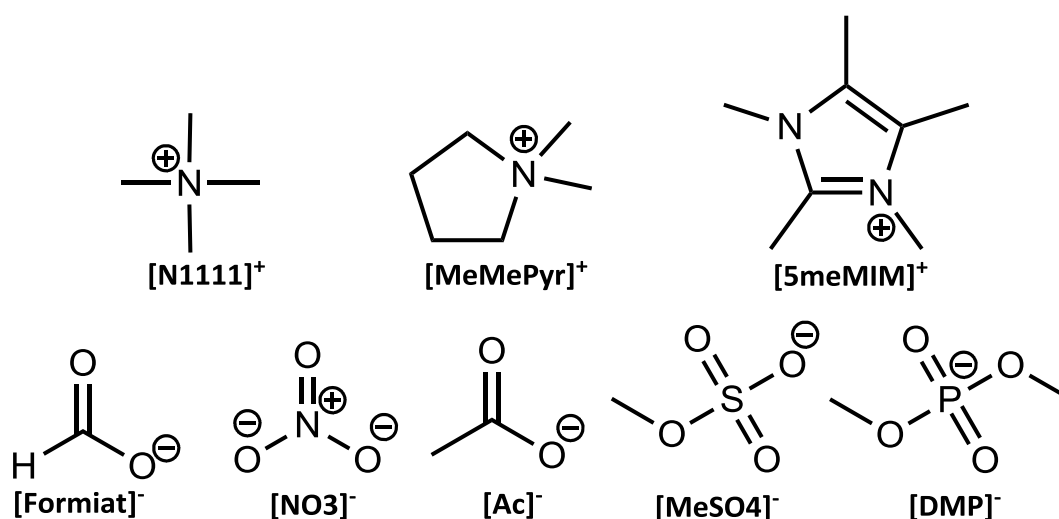


Abbildung 4.38: Strukturen der Auswahl der besten Kandidaten aus dem Screening physikalischer Ionischer Flüssigkeiten

Tabelle 4.23: Auswahl an physisorptiven Lösungsmittelkandidaten mit den besten Ergebnissen für die Prozessperformance aus dem Screening

Bezeichnung	c_p / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	M_w / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$H_{\text{CO}_2, \text{IL}}$ / bar	T_S / $^{\circ}\text{C}$	q_{Tot} / $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1} \text{CO}_2$	Schlupf / %
$[N1111]^+[Formiat]^-$	2,1	119	8	103	1,6	8
$[N1111]^+[NO3]^-$	2,27	136	14,7	119	2,57	5,9
$[N1111]^+[Ac]^-$	2,33	133	15,1	39	2,66	7,4
$[MeMePyr]^+[NO3]^-$	1,9	162	20	-	3,6	5,5
$[5meMIM]^+[MeSO4]^-$	1,9	234	14	60	3,6	5,6
$[5meMIM]^+[DMP]^-$	1,9	264	16,5	-53	4,6	5,8

$[N1111]^+[Formiat]^-$ weist einen Wärmebedarf auf, der unter dem geforderten Wert von 1,8 MJ/kg CO_2 liegt. Allerdings ist eine vorhergesagte Schmelztemperatur von 103 $^{\circ}\text{C}$ zu hoch, um als reines Lösungsmittel in Betracht zu kommen. Alle anderen Kombinationen haben zwar eine für physisorptive Lösungsmittel niedrigen Wärmebedarf, der aber über den Anforderungen liegt und daher im Vergleich zu aktuellen reaktiven Lösungsmittelsystemen nicht kompetitiv ist. Insgesamt ist der Methanschlupf bei allen untersuchten Kombinationen sehr hoch. Modifikationen in der Struktur, die zu einer Erhöhung der CO_2 -Kapazität führen, scheinen sich auch positiv auf die Methanlöslichkeit auszuwirken, so dass sich die Selektivität nicht auf die gewünschten Werte steigern lässt. Bei der Beurteilung des Ergebnisses des Screenings müssen die Fehler und Annahmen der verwendeten Modelle beachtet werden. Wie in Abschnitt 4.3.3 gezeigt weichen Vorhersagen der Reinstoff- und Wechselwirkungseigenschaften von den realen Werten ab, was zu anderen Ergebnissen in der Prozessmodellierung führt. In Abbildung 4.22 wird der Wärmebedarf bei Verwendung von prädiktiv bestimmten Stoffdaten unterschätzt. Die Fehler in den Berechnungen der

CO₂-Löslichkeit und der Wärmekapazität führen also eher zu einer zu positiven Bewertung der Lösungsmittel in einem Screening. Die Abweichungen der vorausberechneten Methanlöslichkeiten führen in der Selektivität zu keiner eindeutigen Aussage des Verhaltens in Bezug zu realen Werten für den Methanschlupf (vgl. Abbildung 4.23). Es kann ein Fehler von ± 4 %-Punkten bei den Methanverlusten eingerechnet werden. Das erweiterte Kremser-Verfahren liefert im Vergleich zu Aspen Plus Simulationen einen niedrigeren Wert im Wärmebedarf (vgl. Abbildung 4.35). Diese Schwächen in den Modellen und Vorhersagemethoden lassen für reale Werte des Wärmebedarfs im Vergleich zu denen aus dem Screening also eine schlechtere Prozessperformance erwarten. Die Kandidaten, die ohnehin schon nicht das gewünschte Niveau aufweisen, werden also noch weniger geeignet sein. Auch die vorhergesagten Methanverluste liegen sehr hoch, so dass auch mit der Berücksichtigung des Fehlers kein entsprechend selektives Lösungsmittel im Screening gefunden werden kann. Die verwendeten Methoden und Modelle gehen von Gleichgewichtszuständen aus und berücksichtigen daher keine Transporteigenschaften wie Viskosität, Wärmeleitfähigkeit oder Absorptionskinetik. Diese Parameter wirken sich auf die Dimensionierung der Apparate und die effektiv erreichbaren Reinheiten und Temperaturen aus. In einem wirklichen Prozess werden die Werte für den Wärmebedarf höher liegen, das vorhergesagte Prozessverhalten gibt nur einen Anhaltspunkt, was im Idealfall möglich ist. Ein Stoff, der im Screening nicht die erforderliche Performance aufweist, ist also auch in der realen Anwendung ungeeignet.

In Tabelle 4.24 sind für die vorhergesagten Stoffdaten und die Größen aus der Prozessmodellierung der jeweils größte und kleinste Wert aufgeführt, der insgesamt im Screening bei einer Komponente aufgetreten ist. So kann die Bandbreite der Eigenschaften angegeben werden, die sich bei der Untersuchung der etwa 20000 Kombinationen ergibt.

Tabelle 4.24: Schwankungsbreite gescreenter thermophysikalischer Eigenschaften physisorptiver Lösungsmittel

Eigenschaft	Einheit	minimaler Wert	maximaler Wert
$H_{\text{CO}_2, \text{IL}}(293, 15\text{K})$	bar	6,8	14618
$H_{\text{CH}_4, \text{IL}}(293, 15\text{K})$	bar	86	716673
Selektivität	-	5,6	125
$c_p(293, 15\text{K})$	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0,48	3,03
M_w	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	77,1	1259
Methanschlupf	%	3	70
q_{tot}	$\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{CO}_2$	1,6	10972851

Sowohl die thermophysikalischen Eigenschaften als auch die Prozessergebnisse weisen sehr große Unterschiede auf. Das Screening und die darin untersuchten Stoffe decken also einen großen Bereich im Prozessverhalten ab. Keine der 20000 Kombinationen weist die erforderlichen Kriterien auf, um reaktive Systeme zu ersetzen. Eine Vergrößerung der Anzahl der betrachteten Substanzen wird keine substantiell anderen Ergebnisse liefern. Vielmehr

kann festgestellt werden, dass ionische Flüssigkeiten als physisorptive Lösungsmittel in der drucklosen Absorption nicht geeignet sind, die aktuell eingesetzten reaktiven Referenzsysteme zu ersetzen.

4.5.1.2 Screening von physisorptiven hypervverzweigten Polymeren

Für hypervverzweigte Polymere findet sich keine geeignete Vorhersagemethode für die Wärmekapazität. Die Berechnung und Abschätzung des Gesamtwärmebedarfs ist daher nicht möglich. Durch die Vorhersage der physisorptiven Löslichkeit mit COSMO-RS, basierend auf dem mcos-Datei-Konzept, kann der prinzipielle Einfluss der chemischen Struktur auf die Eigenschaften der Polymere untersucht werden (vgl. Abschnitt 3.4.2). In Tabelle 4.25 sind die Henrykoeffizienten von CO_2 in Polymer $H_{\text{CO}_2, \text{Polymer}}$ bei $T=312 \text{ K}$ für verschiedene Stoffe, sowohl Molenbruch- als auch Massenbruchbezogen und die molare Masse zusammengefasst. Ausgangssubstanz ist jeweils ein hypervverzweigter Polyether hyperPE1 (vgl. Abbildung 4.39). Variiert werden jeweils die repetitiven Einheiten der Äste an der Kerngruppe der Verbindung, die in Abbildung 4.40 dargestellt sind.

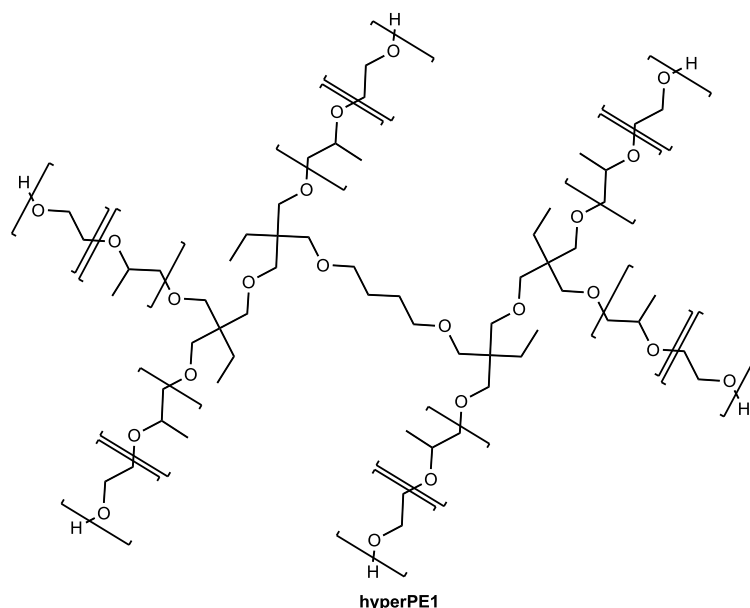


Abbildung 4.39: Struktur des hypervverzweigten Polyethers hyperPE1

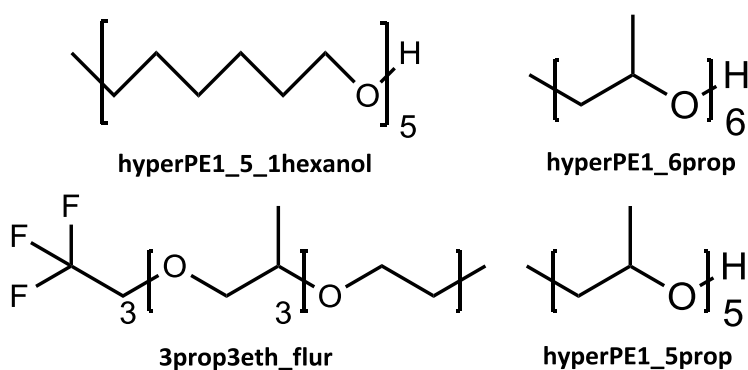


Abbildung 4.40: Strukturen der variierten repetitiven Einheiten im hypervverzweigten Polyether hyperPE1

Tabelle 4.25: Vorhergesagte thermophysikalischer Daten realer und hypothetischer hypervverzweigter Polymere

repetitive Einheit	molare Masse / g·mol ⁻¹	$H_{\text{CO}_2, \text{molar}}$ / bar	$H_{\text{CO}_2, \text{masse}}$ / bar
hyperPE1	2161	14	646
hyperPE1_5_1hexanol	3560	10	687
3prop3eth_flur	3808	8	617
hyperPE1_6prop	2648	11	595
hyperPE1_5prop	2298	12	566

Aus Tabelle 4.25 geht hervor, dass die molare Löslichkeit durch geeignete Modifikationen der repetitiven Einheit gesteigert werden kann. Dabei ist aber möglich, dass die molare Masse stärker ansteigt und so die massenbezogene Löslichkeit abnimmt. Die Prozessperformance wäre damit ebenfalls niedriger. Für Strukturen wie hyperPE1_5prop oder 3prop3eth_flur ist auch die massenbezogene CO₂-Löslichkeit höher. Eine genaue Quantifizierung des Wärmebedarfs ist aufgrund der fehlenden Wärmekapazität nicht möglich. Aus den Ergebnissen aus Abschnitt 4.4.1 ist bekannt, dass ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen den relevanten thermophysikalischen Eigenschaften wie molare Masse, Henrykoeffizient für CO₂ und Wärmekapazität und dem Wärmebedarf besteht. Für eine Abschätzung kann für die Wärmekapazität der Polymere aus Tabelle 4.25 der Wert des Referenzsystems der Ionischen Flüssigkeit aus Tabelle 4.11 gesetzt werden. Der Wärmebedarf berechnet sich dann nach Gleichung (109) bzw. Gleichung (110) und ist in Tabelle 4.26 zusammengefasst.

Tabelle 4.26: Abgeschätzter relativer Wärmebedarf realer und hypothetischer hypervverzweigter Polymere

repetitive Einheit	q_N / -	q_{tot} / MJ·kg ⁻¹ ·CO ₂
hyperPE1	7	28
hyperPE1_5_1hexanol	8	32
3prop3eth_flur	7	28
hyperPE1_6prop	7	27
hyperPE1_5prop	6	25

Aus dieser Auswertung ergibt sich ein sehr hoher Wärmebedarf für hypervverzweigte Polymere aufgrund der hohen molaren Masse und der gleichzeitig nicht ausreichend großen CO₂-Kapazität. Die entsprechende Wärmekapazität müsste sehr niedrig sein, um diese Effekte auszugleichen. Davon kann nicht ausgegangen werden. Wie Ionische Flüssigkeiten sind hochmolekulare hypervverzweigte Polymere als rein physisorptives Lösungsmittel aktuellen Referenzsystemen in der Prozessperformance unterlegen. Die Anzahl der untersuchten Systeme ist für Polymere allerdings geringer als für Ionische Flüssigkeiten, so dass zu einer Absicherung dieser Hypothese noch weitere Vorausberechnungen für kleinere

Polymere und andere funktionelle Gruppen in den repetitiven Einheiten sowie andere Typen von hyperverzweigten Polymeren durchgeführt werden sollten.

4.5.2 Screening von reaktiven Ionischen Flüssigkeiten

Sowohl Ionische Flüssigkeiten als auch hyperverzweigte Polymere zeigen in einem Screening als rein physisorptive Lösungsmitteln, dass die geforderte Prozessperformance nicht erreicht wird. Die Untersuchung wird daher auf reaktive Systeme ausgedehnt. Da für hyperverzweigte Polymere keine experimentellen Daten zu ihrer chemischen CO₂-Kapazität existieren und damit die Ableitung eines Zusammenhangs zwischen molekularer Struktur und Reaktivität mit CO₂ nicht möglich ist werden im Screening reaktiver Systeme nur Ionische Flüssigkeiten betrachtet.

In Abschnitt 3.4.3 wird diskutiert, wie Reaktionskenngößen wie $\Delta^R g$ oder $\Delta^R h$ vorhergesagt werden können. Diese Methoden sind mit einem großen Fehler im Vergleich zu experimentellen Daten verbunden. Darüber hinaus ist die Prozedur der einzelnen Schritte der Berechnungen lang und aufwendig. Ein Screening des Einflusses der molekularen Struktur auf das Reaktionsverhalten oder das Ermitteln neuartiger reaktiver Gruppen ist daher nicht möglich. Die in Abschnitt 4.4.2 gezeigte Short-Cut-Methode kann jedoch zur Optimierung der Gesamtstruktur von Ionischen Flüssigkeiten verwendet werden. Dazu wird angenommen, dass die Reaktivität und die daraus abgeleiteten Parameter, wie die Lage des Gleichgewichts oder die Reaktionsenthalpie, nur durch das entsprechend reagierende Ion bestimmt sind. Durch die Änderung des Gegenions werden thermophysikalische Eigenschaften wie die Wärmekapazität oder die molare Masse beeinflusst. In einem Screening durch die Verbindung der Vorhersage der Stoffdaten mit der Auswertung durch Gleichung (130) kann die optimale Struktur gefunden werden. Die Anwendung dieses Ansatzes und die Ergebnisse werden im Folgenden diskutiert.

In Abbildung 4.42 sind für verschiedene Ionische Flüssigkeiten experimentelle Daten für die Reaktion mit CO₂ aufgetragen (Gurkan 2010a, Goodrich 2011a, Goodrich 2011b). In Abbildung 4.44 sind die entsprechenden Strukturen der in diesen Abschnitt besprochenen Kationen und Anionen dargestellt.

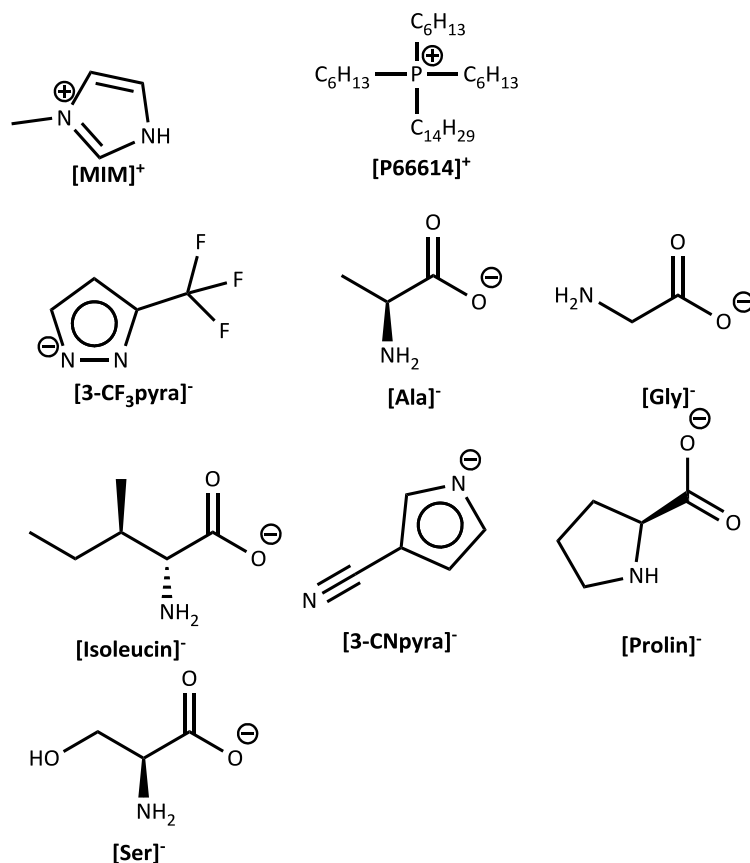


Abbildung 4.41: Übersicht der betrachteten Kationen und Anionen

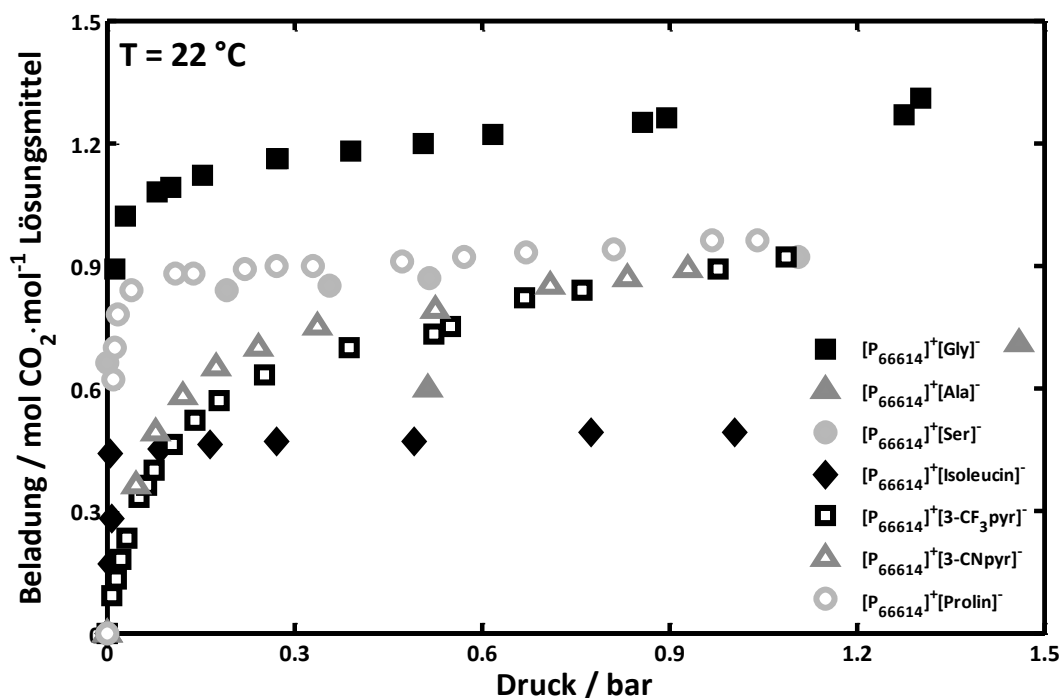


Abbildung 4.42: Experimentelle Daten von reaktiven Ionischen Flüssigkeiten nach (Gurkan 2010a, Goodrich 2011a, Goodrich 2011b)

Aus diesen Daten und unter Berücksichtigung der jeweiligen Reaktionsenthalpie ist die Anpassung des Temperaturverlaufs der Reaktionsgleichgewichtskonstante K_f möglich. Mit

diesen Werten und den thermophysikalischen Eigenschaften der Verbindung, kann für jedes System aus Abbildung 4.42 eine Aspen Plus Simulation durchgeführt werden. Sind die Stoffdaten nicht experimentell vermessen werden diese mit den Methoden aus Abschnitt 3.4 vorhergesagt. Wird die Reaktionsenthalpie in den Literaturstellen nicht bestimmt und ist nicht angegeben, kann diese für die Simulationen und die Anpassung auf einen Wert von -50 kJ/mol CO_2 gesetzt werden. Dies ist ein mittlerer Wert, den die Auswertung vieler vermessener Ionischer Flüssigkeiten liefert. Abhängig, ob die Reaktion der Substanzen in Abbildung 4.42 am Anion oder Kation stattfindet, wird das Gegenion jeweils durch ein Ion aus der Auswahl in Abschnitt 4.5.1 ersetzt und die thermophysikalischen Eigenschaften vorhergesagt. Die Auswertung der Prozessperformance mit Gleichung (130) liefert die besten Kandidaten. Anhand der Werte für den Wärmebedarf und dem höchsten Wert der Henrykoeffizienten von Methan in der Ionischen Flüssigkeit aus der Vorhersage wird die beste Verbindung ausgewählt. Mit dem vorhergesagten Stoffdatensatz sowie den Werten von K_f der ursprünglichen Komponente, da das reaktive Ion konstant bleibt, kann die Prozessperformance in einer Aspen Plus Simulation bestimmt werden. Die Ergebnisse der Simulationen der Ausgangssubstanz sowie der optimierten Ionischen Flüssigkeiten sind in Tabelle 4.27 zusammengefasst. Die Ergebnisse der Vorhersage der thermophysikalischen Daten sind der Übersicht wegen auf dem der Arbeit beigefügten Datenträger zu finden. Die Ergebnisse gelten jeweils für einen CO_2 -Restgehalt im Reingas von 1 mol-%.

Tabelle 4.27: Vergleich der Prozessperformance ursprünglicher und optimierter reaktiver Ionischer Flüssigkeiten

System	q_{tot} / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \text{CO}_2$	Methanschlußf / %	Restwassergehalt / $\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$
[P66614] ⁺ [Glycin] ⁻	1928	0,43	54
[MIM] ⁺ [Glycin] ⁻	1504	0,09	84
[P66614] ⁺ [Alanin] ⁻	3088	1,57	31
[MIM] ⁺ [Alanin] ⁻	2189	0,33	48
[P66614] ⁺ [Serin] ⁻	1752	0,37	149
[MIM] ⁺ [Serin] ⁻	1458	0,04	146
[P66614] ⁺ [Isoleucin] ⁻	2544	1,1	32
[MIM] ⁺ [Isoleucin] ⁻	1971	0,22	66
[P66614] ⁺ [3CF ₃ -Pyra] ⁻	1996	0,74	47
[MIM] ⁺ [3CF ₃ -Pyra] ⁻	1715	0,08	113
[P66614] ⁺ [3CN-Pyra] ⁻	2763	1,82	68
[MIM] ⁺ [3CN-Pyra] ⁻	2292	0,11	57
[P66614] ⁺ [Prolin] ⁻	1642	0,26	45
[MIM] ⁺ [Prolin] ⁻	1482	0,06	183

In Abbildung 4.43 bis Abbildung 4.45 sind die Daten aus Tabelle 4.27 grafisch aufbereitet, um den Einfluss des optimierten Gegenions auf die Prozessperformance deutlicher zu machen.

Dabei ist auf der x-Achse jeweils das reaktive Ion aufgetragen. Das Kation in den ursprünglichen Systemen ist jeweils $[P66614]^+$, in den optimierten Systemen jeweils $[MIM]^+$.

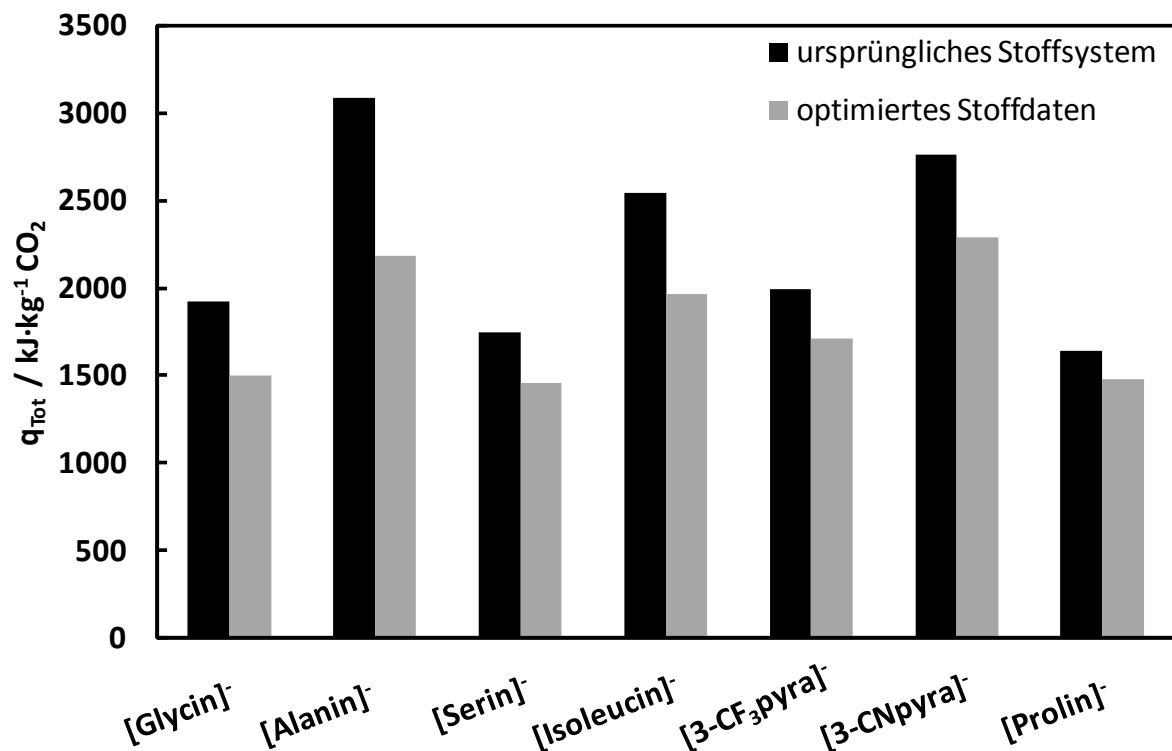


Abbildung 4.43: Vergleich des Wärmebedarfs reaktiver und optimierter Ionischer Flüssigkeiten

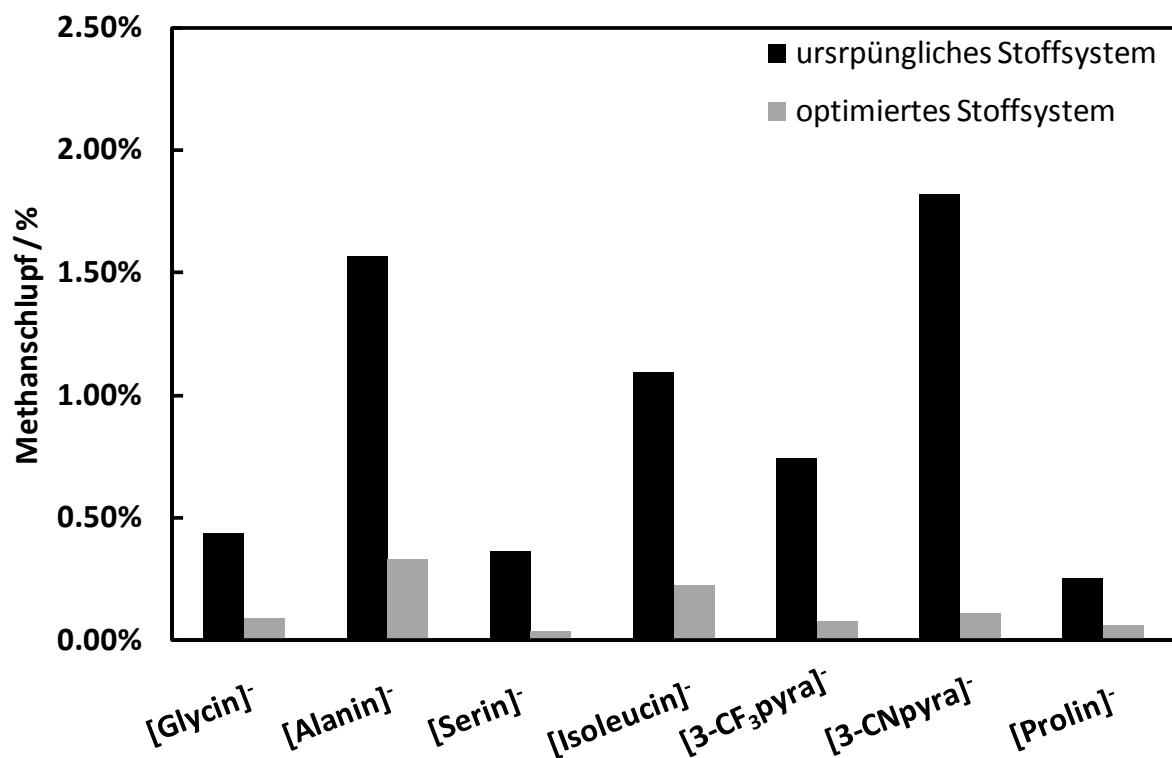


Abbildung 4.44: Vergleich des Methanschlupfs reaktiver und optimierter Ionischer Flüssigkeiten

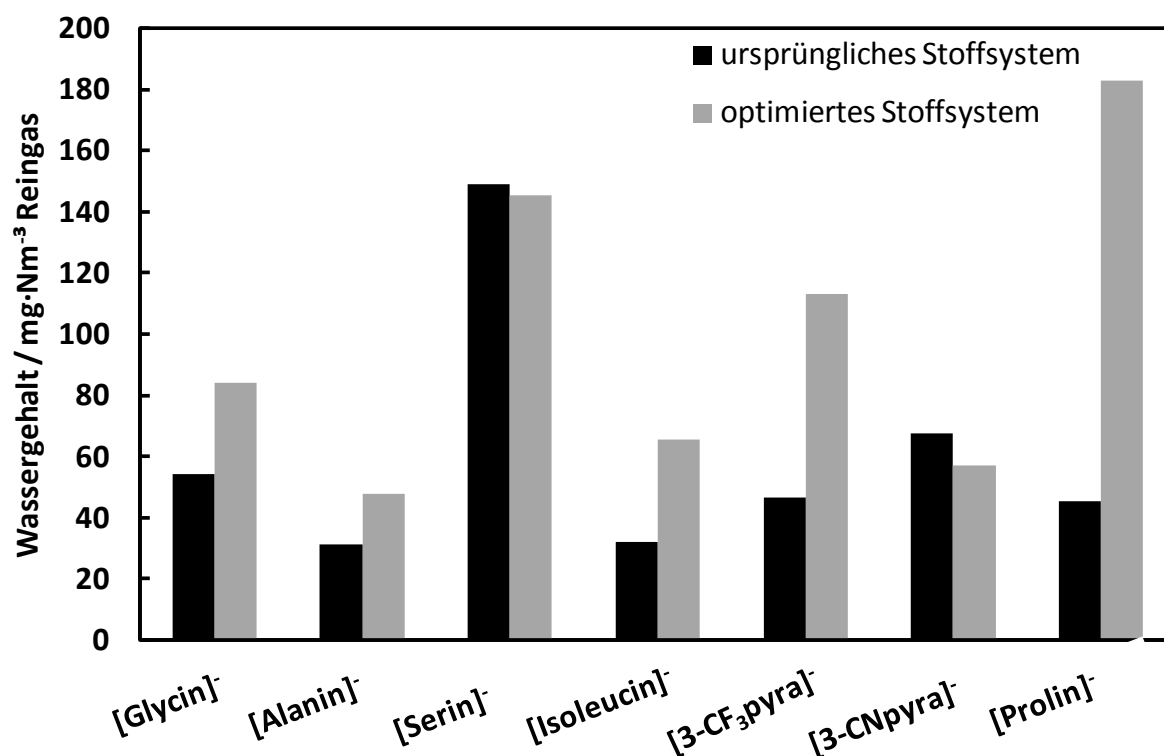


Abbildung 4.45: Vergleich des Restwassergehalts im Reingas von reaktiven und optimierten Ionischer Flüssigkeiten

Für die untersuchten Stoffsysteme ergibt sich als bestes Gegenion aus dem Screening jeweils 1-Methylimidazolium [MIM]⁺. Dies ist ein kleines Kation, das die Stoffwerte wie die molare Masse, Wärmekapazität oder Methanolöslichkeit der Ionischen Flüssigkeit in Kombination mit dem reaktiven Anion positiv beeinflusst. Die Optimierung des Gegenions verringert den simulierten Wärmebedarf zwischen 10 und 30 % (vgl. Tabelle 4.27 und Abbildung 4.43). Die Prozessperformance kann also deutlich erhöht werden. Die Einflüsse der thermophysikalischen Eigenschaften neben dem eigentlichen Reaktionsverhalten sind nicht zu vernachlässigen und können durch die Wahl der Gegenionen gezielt beeinflusst werden. Die Methanverluste in den optimierten Stoffsystemen liegen zwischen 75 und 90 % unter den Werten der ursprünglichen Systeme. Dies liegt am Einfluss des Gegenions auf die Methanolöslichkeit. Die vorhergesagten Henrykoeffizienten für CH₄ unterscheiden sich für die ursprünglichen und optimierten Systeme in einem Faktor zwischen 5 und 45. Der Methanverlust nimmt dadurch entsprechend ab.

Der Wechsel des Gegenions wirkt sich auch auf die Wasserlöslichkeit und demzufolge auch auf den erreichbaren Restgehalt Wasser im Reingas aus (vgl. Tabelle 4.27 und Abbildung 4.45). In den untersuchten Systemen senkt das optimierte Ion die Wasserlöslichkeit in den meisten Fällen herab, so dass der Wasserrestgehalt ansteigt. Dieser Wert ist aber dennoch sehr niedrig und auch die verbesserten Systeme können für eine Trocknung bzw. Vortrocknung des Rohgases vor der Einspeisung verwendet werden.

Aufgrund einer Obergrenze für die Viskosität bei Prozessbedingungen werden auch die reaktiven Ionischen Flüssigkeiten in der industriellen Anwendung wahrscheinlich in wässriger

Lösung eingesetzt. In Tabelle 4.28 sind die entsprechenden Simulationsergebnisse für die ursprünglichen und optimierten Systeme zusammengefasst. Der Wassergehalt beträgt jeweils 5 Gew-%.

Tabelle 4.28: Vergleich der Prozessperformance ursprünglicher und optimierter reaktiver Ionischen Flüssigkeiten mit 5 Gew-% Wasser

System	q_{tot} / $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{CO}_2$	Methanschluß / %	Restwassergehalt / $\text{mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$
[P66614] ⁺ [Glycin] ⁻	2698	0,02	3642
[MIM] ⁺ [Glycin] ⁻	1689	0,03	1105
[P66614] ⁺ [Alanin] ⁻	6062	0,07	2258
[MIM] ⁺ [Alanin] ⁻	2597	0,15	601
[P66614] ⁺ [Serin] ⁻	3113	0,02	14522
[MIM] ⁺ [Serin] ⁻	1838	0,02	5111
[P66614] ⁺ [Isoleucin] ⁻	4695	0,05	2002
[MIM] ⁺ [Isoleucin] ⁻	2464	0,08	775
[P66614] ⁺ [3CF ₃ -Pyr] ⁻	6053	0,04	12554
[MIM] ⁺ [3CF ₃ -Pyr] ⁻	3610	0,04	4716
[P66614] ⁺ [3CN-Pyr] ⁻	12116	0,12	17874
[MIM] ⁺ [3CN-Pyr] ⁻	5666	0,07	5051
[P66614] ⁺ [Prolin] ⁻	2514	0,01	2690
[MIM] ⁺ [Prolin] ⁻	1730	0,02	1491

Wie schon in Abschnitt 4.4.1 diskutiert kommt es bei wässrigen Lösungen zu einer Zunahme im entsprechenden Wärmebedarf, während die Methanverluste im Vergleich zu trockenen Systemen abnehmen. Die Zugabe von Wasser wirkt sich nicht bei allen Systemen gleich aus, die Reihenfolge in der Höhe des Wärmebedarfs ändert sich beim Übergang von trockenen zu wässrigen Systemen (vgl. Tabelle 4.27 und Tabelle 4.28). Die Übertragung der Ergebnisse ist also nicht direkt möglich. Das optimierte Gegenion hat einen positiven Einfluss auf den Wärmebedarf. Dieser fällt mit Werten zwischen 31 und 57 % stärker aus als bei den trockenen Systemen. Für den Methanverlust und des Wasserrestgehalts im Reingas drehen sich die Tendenzen im Vergleich zu den trockenen Systemen um. Bei wässrigen Lösungen bleibt der Schlupf in den optimierten Systemen gleich oder steigt leicht an, während für alle untersuchten Stoffe der erzielte Wasserrestgehalt stark gesenkt werden kann. In den wässrigen optimierten und nicht optimierten Systemen liegen dieselben Massenanteile von Wasser vor, aufgrund der unterschiedlichen molaren Masse ändert sich jedoch die molare Konzentration. Dies wirkt sich dann auf die ausgewaschene Menge Methan aus. Ein niedriger Methanverlust geht bei den Ergebnissen in Tabelle 4.27 und Tabelle 4.28 mit einem höheren Wasserrestgehalt einher. Dieser gegenläufige Effekt folgt aus der notwendigen umlaufenden Lösungsmittelmenge, der notwendig ist, um einen CO₂-Restgehalt von 1 mol-% im Reingas einzustellen. Je höher dieser umlaufende Strom ausfällt, desto mehr Methan wird auch

ausgetragen, was zu einem Anstieg der Methanverluste führt. Gleichzeitig wird auch mehr Wasser ausgewaschen und so der Restgehalt im Reingas gesenkt. Die quantitative Ausprägung hängt dann von den Werten für die Methan- und Wasserlöslichkeit bei Absorptions- und Desorptionsbedingungen ab. Diese Kombination führt zu einer Änderung des Verhaltens von ursprünglichen und optimierten Strukturen beim Übergang von trockenen zu wässrigen Systemen. Der Methanschluß bleibt dennoch sehr niedrig, so dass dies nicht gegen die Verbesserung des Gesamtsystems spricht.

Die diskutierten Betrachtungen treffen zu, wenn das Reaktionsverhalten durch die Änderung des Gegenions beeinflusst wird. Wie in Abschnitt 2.3.2.2 gezeigt, kann eine Reaktion von CO₂ am Imidazoliumring eines Kations bei Vorhandensein eines Carboxylatanions wie Acetat stattfinden. Grundsätzlich sind diese Systeme interessant, da die molare Masse der gesamten Ionischen Flüssigkeit durch das kleine Anion gering ausfällt und die Reaktion einfach umkehrbar und die Regenerierung damit wenig wärmeintensiv ist (Blath 2012). Die Wahl des Carboxylatanions sowie die mögliche Substituenten am Imidazoliumring beeinflussen die Reaktivität und so die CO₂-Kapazität und die Prozessperformance. Damit kann der in den Absätzen vorher diskutierte Screeningansatz nicht verwendet werden. Im Rahmen des Projektes haben sich doppelkernige Imidazoliumkationen als neuartige Struktur als potentielle Kandidaten in der CO₂-Absorption herausgestellt. Sie bieten aus chemischer Sicht eine Verbesserung der thermischen Stabilität von Ionischen Flüssigkeiten mit Carboxylatanionen und sind gleichzeitig relativ einfach herzustellen (Shirota 2011). Darüber hinaus kann die Hypothese aufgestellt werden, dass durch die repetitive Verwendung auch die stöchiometrische Kapazität für CO₂ nach Reaktionsgleichung Gleichung (70) erhöht wird. Um die Auswahl an geeigneten Kationen mit computergestützten Methoden zu unterstützen wird die physisorptive CO₂-Löslichkeit als Screeningparameter verwendet. Dies soll einen ersten Hinweis darauf geben, durch welche Kombination die Aufnahmefähigkeit gesteigert werden kann. In Tabelle 4.29 sind dazu die vorhergesagten Henrykoeffizienten von CO₂ in Ionischen Flüssigkeiten mit verschiedene Carboxylatanionen und Imidazoliumkationen sowie die entsprechenden molaren Massen zusammengefasst. Die entsprechenden Strukturen der Kationen sind in Abbildung 4.47 dargestellt.

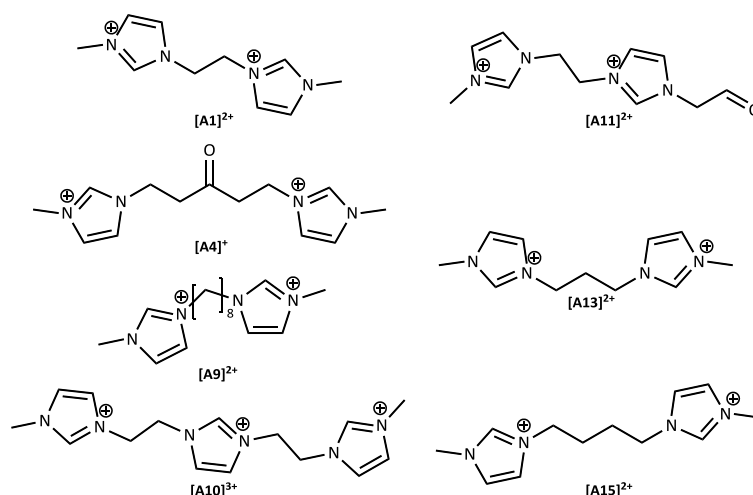


Abbildung 4.46: Übersicht der ausgewählten zweikernigen Kationen

Tabelle 4.29: Screening von Ionischen Flüssigkeiten mit Imidazoliumkationen und Carboxylatanionen

System	$H_{\text{CO}_2, \text{IL}} / \text{bar}$	$M_w / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$[\text{A1}]^{2+}[\text{Ac}]^{-}_2$	22	251
$[\text{A1}]^{2+}[\text{Formiat}]^{-}_2$	14	237
$[\text{A4}]^{2+}[\text{Ac}]^{-}_2$	20	307
$[\text{A4}]^{2+}[\text{Formiat}]^{-}_2$	16	293
$[\text{A10}]^{2+}[\text{Ac}]^{-}_2$	21	346
$[\text{A10}]^{2+}[\text{Formiat}]^{-}_2$	13	332
$[\text{A11}]^{2+}[\text{Ac}]^{-}_2$	36	279
$[\text{A11}]^{2+}[\text{Formiat}]^{-}_2$	26	265
$[\text{A9}]^{2+}[\text{Ac}]^{-}_2$	20	336
$[\text{A9}]^{2+}[\text{Formiat}]^{-}_2$	19	321
$[\text{A13}]^{2+}[\text{Ac}]^{-}_2$	17	265
$[\text{A13}]^{2+}[\text{Formiat}]^{-}_2$	11	251
$[\text{A15}]^{2+}[\text{Ac}]^{-}_2$	16	279
$[\text{A15}]^{2+}[\text{Formiat}]^{-}_2$	13	265

Die physisorptive Löslichkeit nimmt allgemein in den Formiat-Systemen zu. Dies geht mit einer Reduzierung der molaren Masse im Vergleich zu Ionischen Flüssigkeiten mit einem Acetatanion einher. Beides hat potentiell positive Auswirkung auf die CO_2 -Kapazität und die Prozessperformance.

Anhand der Auswahl an Strukturen in Tabelle 4.29 kann der Einfluss des molekularen Aufbaus der Kationen auf die physisorptive Löslichkeit und die Prozesseignung diskutiert werden. Im Kation wird eine Carbonyl- bzw. eine Aldehydgruppe in der Kette zwischen den Imidazoliumkernen bzw. an einer Seitenkette eingebracht (Kation $[\text{A4}]^{2+}$ und $[\text{A11}]^{2+}$). Die Funktionalisierung in der Verbindung der Kerne hat einen positiven Effekt auf die Löslichkeit. Kation $[\text{A15}]^{2+}$ weist im Vergleich zu $[\text{A11}]^{2+}$ dieselbe molare Masse auf, trägt dafür aber keine funktionelle Gruppe. Die physisorptive Löslichkeit ist in der Ionischen Flüssigkeit ohne

funktionalisiertem Kation bedeutend höher. Das Einbringen von chemischen Strukturen rechtfertigt, bezogen auf den Henrykoeffizienten von CO_2 in der Ionischen Flüssigkeit $H_{\text{CO}_2, \text{IL}}$, nicht den zusätzlichen Aufwand in der Synthese und etwaige Mehrkosten der Ausgangssubstanzen. In Kation $[\text{A10}]^{3+}$ ist ein dritter Imidazoliumkern eingebracht, der jeweils über Ethylketten verbunden ist. Im Vergleich zu $[\text{A1}]^{2+}$ steigt die molare Masse deutlich an während die physisorptive Löslichkeit nahezu gleich bleibt. Eine weitere Erhöhung der Anzahl der Kerne ist bezogen auf diese Stoffeigenschaften negativ für die Prozessperformance. Von $[\text{A1}]^{2+}$ über $[\text{A13}]^{2+}$, $[\text{A15}]^{2+}$ zu $[\text{A9}]^{2+}$ erhöht sich die Anzahl der C-Atome in der verbindenden Kette zwischen beiden Kernen. Die Kationen sind jeweils nicht funktionalisiert. Es kommt zu einem Minimum der physisorptiven Löslichkeit bei einer Propylkette ($[\text{A13}]^{2+}[\text{Formiat}]^-$) bzw. einer Butylkette ($[\text{A15}]^{2+}[\text{Ac}]_2^-$). Dieser Hinweis aus den computergestützten Methoden macht die experimentelle Untersuchung des Effektes interessant. Zusammen mit den anderen Berechnungen für die doppelkernigen Kationen sollen unfunktionalisierte Kationen mit Methylresten an den Imidazoliumringen und einer verbindenden Kette unterschiedlicher Länge synthetisiert und experimentell charakterisiert werden (vgl. Abschnitt 4.6).

4.5.3 Zusammenfassung

Durch die Kombination von Prozessmodellierungsansätzen und Vorhersagemethoden für thermophysikalische Eigenschaften werden etwa 20000 physisorptive Ionische Flüssigkeiten gescreent. Dabei ergeben sich in den einzelnen Stoffeigenschaften sowie in der Prozessperformance deutliche Unterschiede in Abhängigkeit der molekularen Struktur. Im Vergleich zu den Vorgaben neuer Lösungsmittel für die Biogasaufarbeitung zeigt sich jedoch, dass keine Kombination alle Anforderungen erfüllt. Für das Screening physisorptiver hyperververzweigter Polymere ergeben sich die gleichen Schlussfolgerungen.

Um auch reaktive Ionische Flüssigkeiten zu screenen wird der Ansatz angepasst. Es gilt die Annahme, dass die chemische Bindung von CO_2 nur durch das Ion mit der reaktiven Gruppe abhängt. Mit konstanter Reaktionscharakteristik wird dann das Gegenion variiert und so die thermophysikalischen Eigenschaften optimiert. Durch dieses Vorgehen ergeben sich vielversprechende Verbindungen, die eine gute Prozessperformance aufweisen. Dieses vielversprechende Prozessverhalten kann auch in Simulationen der neuen Lösungsmittelkandidaten in wässriger Lösung bestätigt werden. Dies ist interessant, wenn die Verdünnung mit Wasser notwendig wird, um den Schmelzpunkt bzw. die Viskosität bei Absorptionsbedingungen anzupassen. Damit ergeben sich aus dem Screening neue Stoffe, die für gezielte Synthesen in Frage kommen.

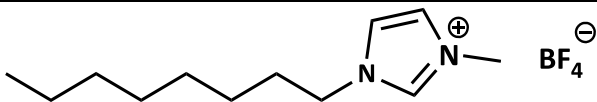
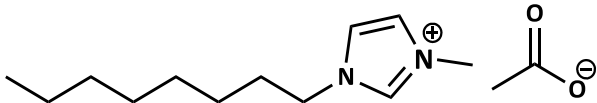
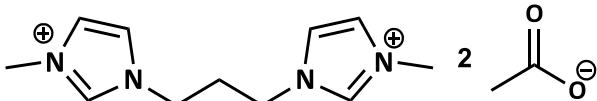
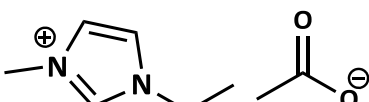
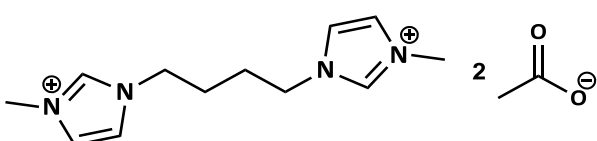
4.6 Experimentelle Charakterisierung von synthetisierten Lösungsmitteln

Die synthetisierten Lösungsmittelkandidaten sollen in ihren hydrodynamischen und thermophysikalischen Eigenschaften charakterisiert werden. Die Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten dargestellt.

4.6.1 Experimentelle Charakterisierung der Gaslöslichkeit

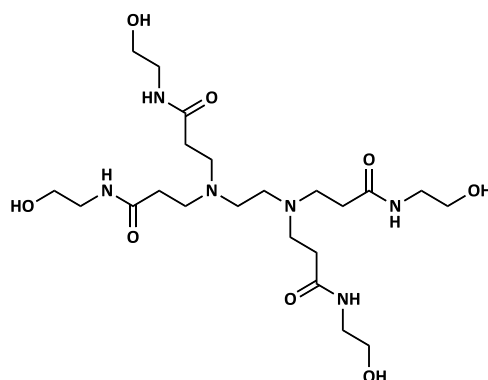
Für die Vermessung der Gaslöslichkeit steht die Anlage aus Abschnitt 3.3 zur Verfügung, es wird dem dort beschriebenen Ablauf entsprechend vorgegangen. Die Dichte der vermessenen Systeme, als Reinstoff oder in wässriger Lösung, wird mit einem Biegeschwinger bestimmt (vgl. Abschnitt 3.2). Die Messwerte finden sich im Anhang. In Tabelle 4.30 sind die untersuchten Systeme, die Struktur und die in den folgenden Diskussionen verwendeten Kurzbezeichnungen zusammengefasst.

Tabelle 4.30: Übersicht der experimentell untersuchten Systeme

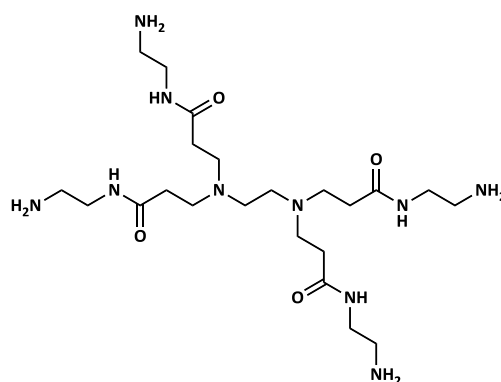
Bezeichnung	molare Masse / g·mol ⁻¹	Struktur
[OMIM] ⁺ [BF ₄] ⁻	282,13	
[OMIM] ⁺ [Ac] ⁻	254,37	
[A13] ²⁺ [Ac] ⁻ ₂	324,38	
[EMIM] ⁺ [Ac] ⁻	170,21	
[WU115] ²⁺ [Ac] ⁻ ₂	352,43	

PAMAM-OH

521

PAMAM-NH₂

517



In Abbildung 4.47 sind die Ergebnisse der CO₂-Löslichkeitsmessungen bei 40 °C für die Systeme mit den Imidazoliumkationen und Carboxylatanionen abgebildet. Alle Systeme sind im Rahmen des Projektes, in dem die wesentlichen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit erzielt wurden, vom Projektpartner des Lehrstuhls für Organischen Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg synthetisiert worden (Wunderlich 2013).

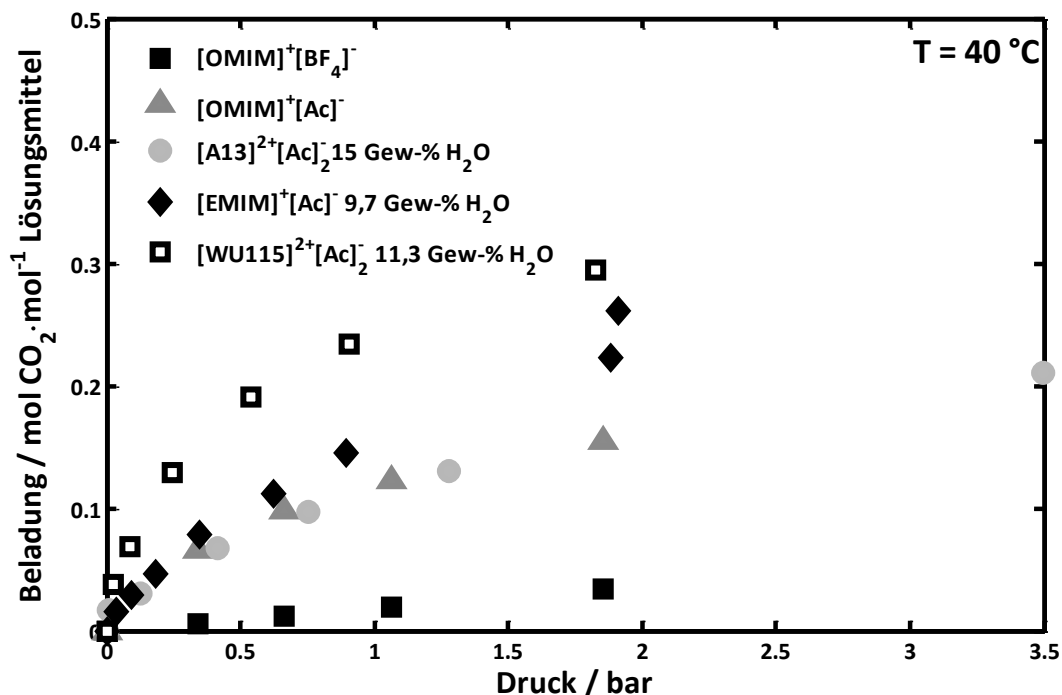
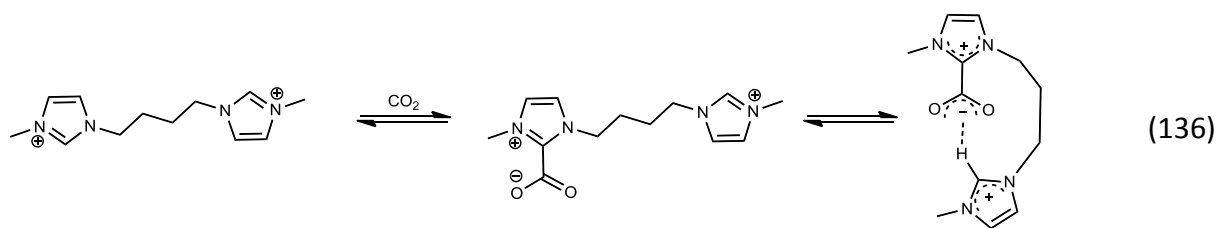


Abbildung 4.47: Experimentell bestimmte molare Löslichkeit der vermessenen Imidazoliumsysteme

In Abbildung 4.47 wird die CO_2 -Beladung pro mol Lösungsmittel in Abhängigkeit des CO_2 -Partialdrucks im Experiment aufgetragen. Das System $[\text{OMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ repräsentiert ein physisorptives System, das exemplarisch vermessen wurde. In diesem Fall gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen der Beladung und dem Partialdruck. Insgesamt ist die Kapazität immer niedriger als für reaktive Systeme. Für die vermessenen Imidazolium/Carboxylatsysteme zeigt sich ein typischer Verlauf einer Reaktion. Bei hohen Partialdrücken ist die Stöchiometrie der Reaktion erreicht und die CO_2 -Aufnahme steigt aufgrund der physisorptiven Löslichkeit nur noch leicht. Es wird jedoch bei keinem der Systeme eine 1:1-Reaktion mit CO_2 erreicht, wie es aus dem postulierten Reaktionsweg folgen würde. Da alle Systeme in wässriger Lösung vorliegen, wirkt sich Wasser anscheinend auf den Reaktionsmechanismus aus. Die Systeme mit $[\text{OMIM}]^+$, $[\text{EMIM}]^+$ und $[\text{A13}]^{2+}$ als Kation weisen einen ähnlichen Verlauf auf. Hier ist kein Unterschied zwischen ein- oder zweikernigen Ionen zu erkennen. Die Hypothese, dass die Stöchiometrie nach Reaktionsgleichung (70) erhöht werden kann, trifft hier nicht zu. Beim Vergleich der Ergebnisse von $[\text{A13}]^{2+}$ und $[\text{WU115}]^{2+}$ wird der Einfluss der Kettenlänge zwischen den Imidazoliumringen bei zweikernigen Kationen auf die Löslichkeit erkennbar. $[\text{WU115}]^+$ weist eine deutlich höhere CO_2 -Kapazität als $[\text{A13}]^{2+}$ auf. Die längere Butylkette zwischen den Kernen wirkt sich positiv auf die Löslichkeit aus. Eine 1:1 oder 2:1-Aufnahme von CO_2 nach Gleichung (70) wird nicht erreicht. Für den Reaktionsmechanismus von zweikernigen Imidazoliumkationen wird von Wunderlich et al. folgendes Verhalten vorgeschlagen (vgl. Gleichung (136)):



Die Bildung eines gesamtmolekularen Ringes zur Stabilisierung des Reaktionsprodukts begünstigt dessen Bildung. Dieser Gesamtring selbst wird dann stabil, wenn die verbindende Kette zwischen den Imidazoliumringen lang und flexibel genug ist, so dass keine sterischen Spannungen auftreten. Mit einer Propylkette wie in $[A13]^{2+}$ ist die Spannung zu groß, die Butylkette in $[WU115]^{2+}$ dagegen ist flexibel genug. Diese mechanistischen Betrachtungen decken sich mit den experimentellen Beobachtungen. Auch die Ergebnisse der computergestützten Methoden in Abschnitt 4.5.2, die für das System $[WU115]^{2+}$ die größte physisorptive Löslichkeit vorhersagen, stimmen mit den Versuchsdaten überein. Die in diesem Zusammenhang behandelten Formiatanionen als Carboxylatanionen konnten experimentell nicht vermessen werden. Die entsprechende synthetisierte Ionische Flüssigkeit bzw. ein Zersetzungsprodukt hat einen zu hohen eigenen Dampfdruck. Bei der Vorbehandlung der Substanz durch Anlegen von Unterdruck zur Entfernung von Lösungsmittel und anderen Verunreinigungen geht ein erheblicher Teil der Ionischen Flüssigkeit in die Kühlfalle der Vakuumpumpe über. Der Einsatz eines solchen Systems in der industriellen Anwendung ist nicht erwünscht, da der Vorteil nur sehr geringer Lösungsmittelverluste über die Gasphase und die damit nicht notwendige Nachbehandlung der Gasströme zur Lösungsmittelabtrennung nicht mehr gegeben ist. Die Substanz ist deshalb nicht charakterisiert worden. Für spätere Untersuchungen sind ggf. Modifikationen an der Gaslöslichkeitsapparatur vorzunehmen, damit die Ionische Flüssigkeit, die aufgrund des nicht zu vernachlässigenden Dampfdruckes auch in die Gasphase übergeht und so auch im Gasraum der Anlage auftritt, nicht zu unerwünschten Materialwechselwirkungen führt und die Anlage auch nach den Versuchen entsprechend ausreichend gereinigt werden kann. Von der Firma Dendritech sind zwei hyperververzweigte Polymere zur Verfügung gestellt worden (vgl. Tabelle 3.2). In der Literatur finden sich zu diesen hyperververzweigten Polymeren nur Gaslöslichkeitsmessungen, die nicht speziell das Reaktionsverhalten durch die Variation des CO_2 -Partialdrucks bei isothermen Bedingungen untersuchen (Rolker 2007b, Rolker 2009). Dies wurde in der vorliegenden Arbeit jedoch berücksichtigt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4.48 gezeigt. Die Darstellung der Achsen entspricht dabei der in Abbildung 4.47.

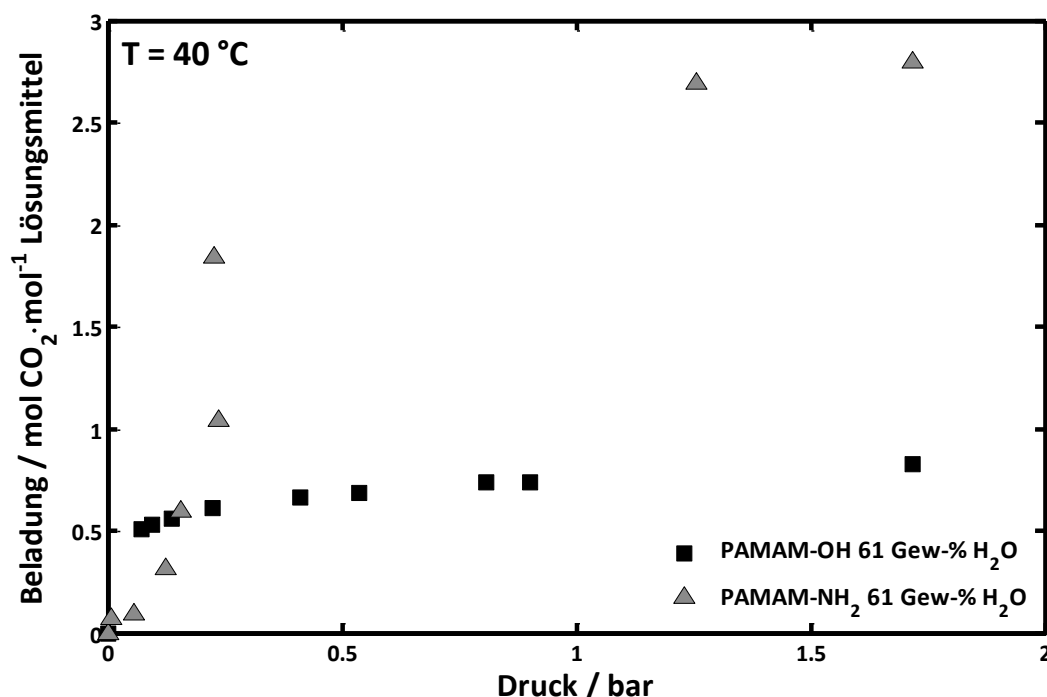


Abbildung 4.48 Experimentell bestimmte molare Löslichkeit der vermessenen hypervverzweigten Polymere

Es ist ein klares reaktives Verhalten in den Ergebnissen der Löslichkeitsmessungen zu erkennen. Bei geringen Partialdrücken kommt es zu einer starken Änderung der aufgenommenen CO₂-Menge und weist bei höheren Partialdrücken eine Sättigung auf. In PAMAM-OH sind vier sekundäre und zwei tertiäre Amine enthalten. Insgesamt kommt es zu einer Reaktion von maximal 0,6 mol CO₂ pro mol Polymer. Würde jede Aminogruppe nach dem in Abschnitt 2.3.2.2 beschriebenen Schemata reagieren, wäre die Beladung höher. PAMAM-NH₂ ist endständig mit vier primären Aminen abgesättigt. Die erreichbare Beladung von fast 3 mol CO₂ pro mol Polymer setzt sich annähernd aus dem Wert von PAMAM-OH sowie einer 1:2-Stöchiometrie der Reaktion der primären Amine zusammen. Die terminalen Gruppen scheinen also komplett an der Reaktion teilzunehmen, während für die übrigen Gruppen eine sterische Hinderung vorzuliegen scheint. Die Beobachtungen können an dieser Stelle noch nicht in Übereinstimmung gebracht werden. Für eine bessere Beschreibung der Effekte muss der zugrunde liegende Reaktionsmechanismus aufgeklärt werden. Dabei ist auch der Einfluss von Wasser zu berücksichtigen, das in diesen wässrigen Lösungen in großen Mengen vorliegt. Insgesamt ist aber eine Beschreibung des Polymers als physisorptives Lösungsmittel nicht ausreichend.

In Abbildung 4.49 sind die Ergebnisse mit experimentellen Daten einer 30 %igen MEA-Lösung als Referenzsystem aktuell eingesetzter Aminwaschlösungen verglichen (Jou 1995). Dabei wird auf der y-Achse die gelöste Masse CO₂ pro Gramm Lösungsmittel aufgetragen. Die massenbezogene Löslichkeit zeigt an, wie viel Lösungsmittel im Prozess eingesetzt werden muss, woraus der zu erwartende Wärmebedarf abgeleitet werden kann.

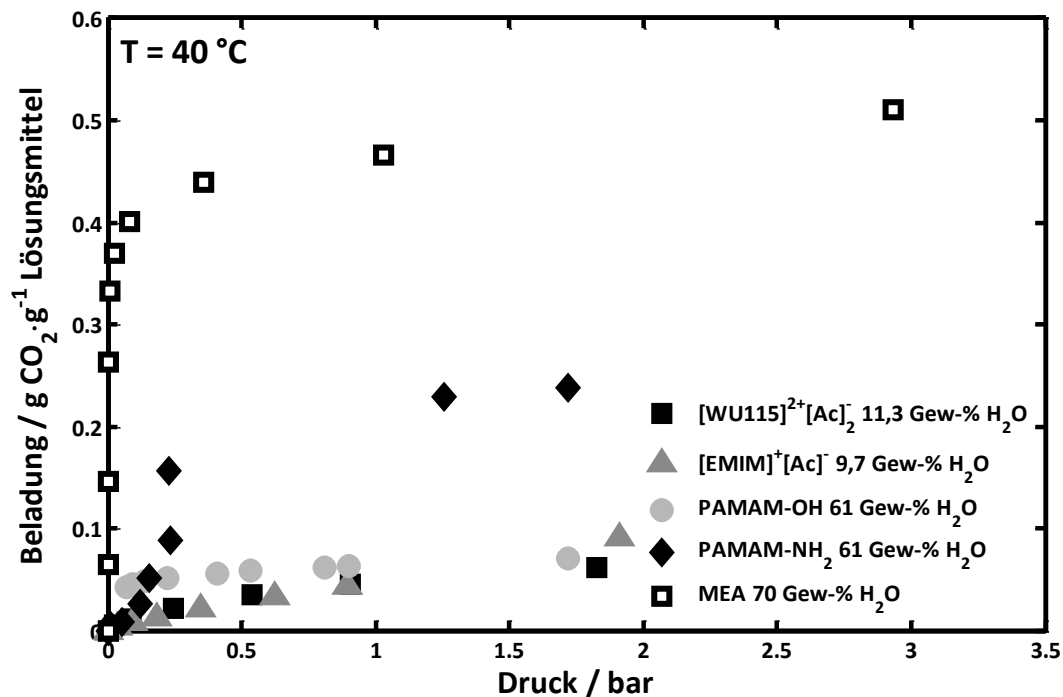


Abbildung 4.49: Experimentell bestimmte massenbasierte Löslichkeit ausgewählter vermessener Lösungsmittel im Vergleich mit einer 30 Gew-% MEA-Lösung

In der MEA-Lösung kann, bezogen auf die Masse Lösungsmittel, deutlich am meisten CO_2 gebunden werden. Im Vergleich zu den anderen Strukturen ist das Monoethanolamin die kleinste Verbindung und hat somit die geringste molare Masse. Die Ionischen Flüssigkeiten lösen alle in etwa dieselbe Masse CO_2 . Die Polymere heben sich in ihrer Kapazität etwas ab, liegen aber noch unter der MEA-Lösung. Basierend auf diesen Ergebnissen für die CO_2 -Löslichkeit scheinen die neuen Substanzen den aktuellen Systemen unterlegen. Die Einflüsse anderer thermophysikalischer Eigenschaften und ihr Zusammenspiel sind dabei jedoch noch unberücksichtigt. Dies soll in Abschnitt 4.7.2 mit Hilfe von Prozesssimulationen weiter diskutiert werden.

4.6.2 Experimentelle Charakterisierung der Viskosität

Die durchgeführten Gaslöslichkeitsmessungen sind für die reaktiven Systeme bei 40 °C und Partialdrücken bis 3 bar durchgeführt worden. Da die Versuche für eine Voruntersuchung der Eigenschaften der neu synthetisierten Stoffe verwendet werden sollen, bewegen sich die Experimente in diesem beschränkten Rahmen. Die vielversprechendsten Kandidaten können dann später noch vollständig vermessen werden. Dabei spielt die Wasserkonzentration eine wichtige Rolle. Wie in Abbildung 4.47 zu sehen wirkt sich Wasser auf den Reaktionsweg aus und senkt die CO_2 -Kapazität. Auf der anderen Seite ist ein gewisser Wasseranteil notwendig, um die Viskosität der Waschlösung auf den geforderten Wert von 5 mPa·s bei 40 °C zu senken. Für die hypervernetzten Polymere und die Ionische Flüssigkeit $[\text{WU115}]^{2+}[\text{Ac}]^{-}$ als Systeme mit der größten Löslichkeit ist die Viskosität bei verschiedenen Wassergehalten vermessen worden. Dazu wird das Viskosimeter Physica MCR 100 verwendet und nach dem

in Abschnitt 3.2 beschriebenen Schema vorgegangen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.50 dargestellt.

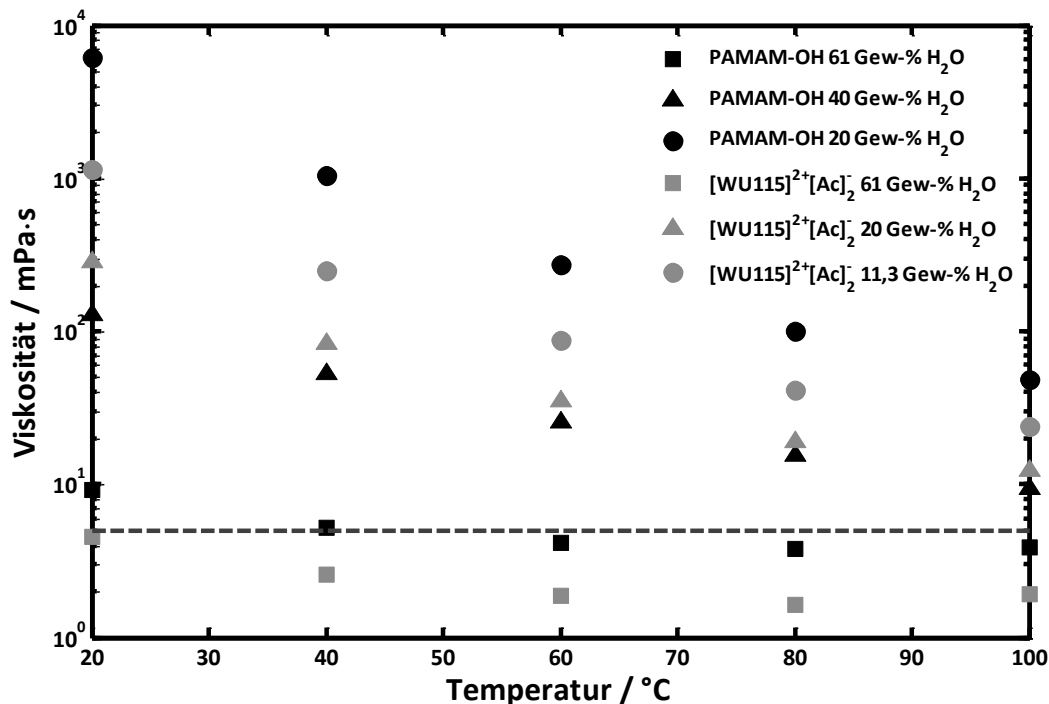


Abbildung 4.50: Experimentell bestimmte Viskosität vermessener wässriger Lösungsmittelsysteme

Auf der y-Achse wird die Viskosität gegen die Temperatur auf der x-Achse aufgetragen. Mit der gestrichelten Linie ist der vorgegebene Wert von 5 mPa·s eingezeichnet. Für die untersuchten Systeme ist ein hoher Anteil Wasser notwendig, um diesen Wert bei 40 °C zu erreichen. Die Ionische Flüssigkeit hat bei gleichem Wassergehalt eine kleinere Viskosität als die Polymere. Die bei den Gaslöslichkeitsmessungen verwendete Mischung mit 11,3 Gew-% Wasser erreicht die Vorgabe allerdings nicht. Der Wasseranteil muss deutlich auf einen Wert zwischen 20 Gew-% und 61 Gew-% erhöht werden. Die PAMAM-OH-Lösung, die auch bei den Gaslöslichkeitsmessungen eingesetzt wurde, weist bei 40 °C die geforderte Viskosität von 5 mPa·s auf. Eine weitere Reduzierung des Wasseranteils ist jedoch nicht möglich. In Bezug auf die Gaslöslichkeit bedeutet dies, dass die Kapazität der Lösungen mit der erforderlichen Viskosität im Vergleich zu den Ergebnissen in Abbildung 4.47 und Abbildung 4.48 noch weiter abnehmen wird. Damit nimmt die Prozessperformance ebenfalls ab. In der Entwicklung neuer Substanzen muss dieser Umstand berücksichtigt werden. Die Gestaltung der Strukturen sollte die Viskosität der ursprünglichen Komponente minimieren, so dass möglichst wenig oder sogar gar kein Wasser zugegeben werden muss.

4.7 Bewertung alternativer Lösungsmittel und Verfahrenskonzepte

4.7.1 Bewertung von Membranverfahren in der Biogasaufbereitung

In dieser Arbeit werden mehrere Verfahrenskonzepte unter Verwendung von Membranen betrachtet und auf die Anwendung in der Biogasaufbereitung untersucht. Zum einen sind dies klassische Membranverschaltungen mit einem bzw. mehreren Modulen, die nach dem Enricher- oder Stripperprinzip miteinander verbunden werden können (vgl. Abschnitt 2.2.2.2). Zum anderen gibt es die Möglichkeit eines Hybridverfahrens durch Kombination von Membrantrennung und Absorption. Geeignete Prozessmodelle können zeigen, ob sich die jeweiligen Vorteile der Verfahren ergänzen oder die Nachteile überwiegen. In den Betrachtungen wird Wasser im Rohgas vernachlässigt. Es ist allerdings aus der Literatur bekannt, dass Wasser eine hohe Permeabilität für die Membranwerkstoffe aufweist, die auch in der Biogasaufbereitung zum Einsatz kommen. Zusätzlich können die Membranverfahren also auch zur Trocknung des Rohgases verwendet werden.

Für die Bewertung von Membranprozessen ist zu beachten, dass hier keine thermische Energie zur Regenerierung eines Betriebsmittels notwendig ist. Für den Stofftransport ist die Einstellung der thermodynamischen Triebkraft durch den Unterschied der chemischen Potentiale der Komponenten auf beiden Seiten der Membran erforderlich. Dies wird durch die Verdichtung des Rohgases erreicht, was mit einem entsprechenden Bedarf an elektrischer Energie im Kompressor verbunden ist. Die Vergütung nach dem Erneuerbaren Energien Gesetz sieht eine Bonuszahlung für eingespeistes Biogas nur bei einem maximalen Strombedarf von $P_{el} = 0,5 \text{ kWh}_{el} \cdot \text{Nm}^{-3}$ Rohgas vor. An diesem Wert müssen sich Membranverfahren und die Hybridverfahren orientieren.

Zur Untersuchung der Membranprozesse werden die Daten von zwei unterschiedlichen Membranwerkstoffen in den Simulationen verwendet. Celluloseacetat (CA) ist eines der ersten industriell verfügbaren Membranwerkstoffe zur Gastrennung. Es ist daher sehr gut dokumentiert und in der Erdgasaufbereitung in industriellen Anwendungen im Einsatz (Freeman 2010). Die verwendeten Daten beziehen sich auf eine Arbeit von Houde et al. (Houde 1996). CA zeichnet sich dabei durch hohe Permeabilität für CO_2 , aber gleichzeitig durch niedrige CH_4/CO_2 -Selektivitäten aus. BTDA-TDI/MDI Co-Polyimid (P84) ist ein glasartiges Polymer, das in der Verwendung als Membran zu einer sehr viel geringeren Plastifizierung neigt als CA. Es weist eine sehr gute CH_4/CO_2 -Selektivität auf. Unter dem Namen P84 Sepuran wird ein Polyimid als Hohlfasermembran von Evonik für die Biogasaufbereitung vertrieben und stellt somit einen kommerziell nutzbaren Membranwerkstoff dar. Die Parameter von CA und P84, wie sie für die Simulationen verwendet werden, sind in Tabelle 4.31 zusammengefasst.

Tabelle 4.31: Parameter der untersuchten Modellmembranen nach (Houde 1996, Tin 2004)

Parameter	CA	P84	Einheit
Permeabilität CO ₂	3,44	1,2	Barrer
Permeabilität CH ₄	0,146	0,024	Barrer
angenommene Membrandicke	0,5	0,5	µm
Permeanz CO ₂	6,88	2,4	GPU
Permeanz CH ₄	0,292	0,048	GPU
Selektivität CO ₂ /CH ₄	23,6	50	-

Die den Daten in Tabelle 4.31 zugrunde liegenden Materialien sind ausdrücklich kein Vorschlag für verbesserte Werkstoffe zum Einsatz in industriellen Membranprozessen, sondern sollen einen prinzipiellen Eindruck des Prozessverhaltens in Abhängigkeit der Stoffparameter der Membran liefern. Die Daten der kommerziellen und durch die Firma Evonik vertriebenen Sepuran-Membran für die Biogasaufarbeitung sind nicht bekannt. Aus den Angaben der erreichten Trennleistungen in offen zugänglichen Quellen lassen sich diese aber abschätzen und mit den in den Simulationsstudien gewonnenen Erkenntnissen vergleichen.

Im Folgenden sind die Ergebnisse für reine Membranverfahren sowie von Hybridverfahren, in denen Membrantrennung und Absorption kombiniert werden, dargestellt und diskutiert.

4.7.1.1 Prozessperformance von reinen Membranverfahren zur Biogasaufbereitung

In Abbildung 2.7 ist ein Membranprozess mit einem Membranmodul gezeigt. Aufgrund der höheren Permeabilität reichert sich das Wertprodukt CH₄ im Retentat an, während CO₂ bevorzugt über die Membran tritt und die Hauptkomponente im Permeat bildet. In Abbildung 4.51 sind die Retentat- und Permeatzusammensetzung in Abhängigkeit der Membranfläche für eine P84-Membran aus den Simulationen gezeigt. Die Simulationsparameter sind in Tabelle 4.32 zusammengefasst.

Tabelle 4.32: Randbedingungen der Membransimulationen in Aspen Plus

Parameter		Einheit
Feedstrom	100	m ³ ·h ⁻¹
Feedanteil CO ₂	50	mol-%
Feedanteil CH ₄	50	mol-%
Feeddruck	20	bar
Permeatdruck	1	bar

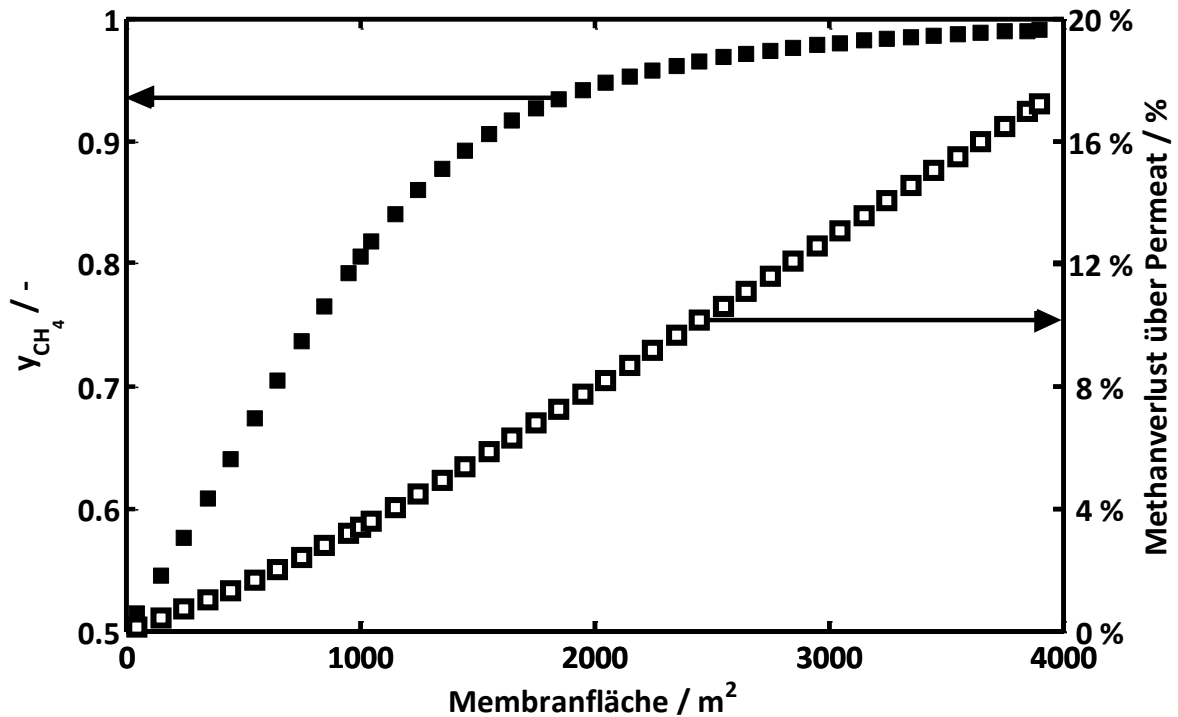


Abbildung 4.51: Retentatreinheit und Methanverluste als Funktion der Membranfläche

Die CH_4 -Reinheit im Retentat kann durch die Erhöhung der Membranfläche und der damit ansteigenden permeierenden CO_2 -Menge erreicht werden. Damit geht jedoch auch ein entsprechender Stofftransport von Methan durch die Membran einher, was zu hohen Methanverlusten führt. Die Membranfläche muss also auf der einen Seite groß genug sein, um genug CO_2 abzutrennen, darf aber eine gewisse Größe nicht überschreiten, damit nicht zu viel Methan verloren geht. Dies drückt sich in der Ungleichung (137) aus.

$$A_{\text{Retentatreinheit}} < A_{\text{Membran}} < A_{\text{Permeatreinheit}} \quad (137)$$

Die Bedingung setzt hohe Ansprüche an den Membranwerkstoff in Bezug auf die Permeabilität und Selektivität. Für die untersuchten Fälle werden diese nicht erreicht. Auch aus der Literatur sind keine dementsprechenden Materialien bekannt. Die einstufige Membrantrennung ist daher für die Biogasaufbereitung nicht realisierbar und es müssen mehrstufige Konzepte angewendet werden.

Die zweistufigen Verfahren in der Enricher- bzw. Stripperschaltung sind nach Abschnitt 2.2.2.2 noch einmal in Abbildung 4.52 aufgeführt.

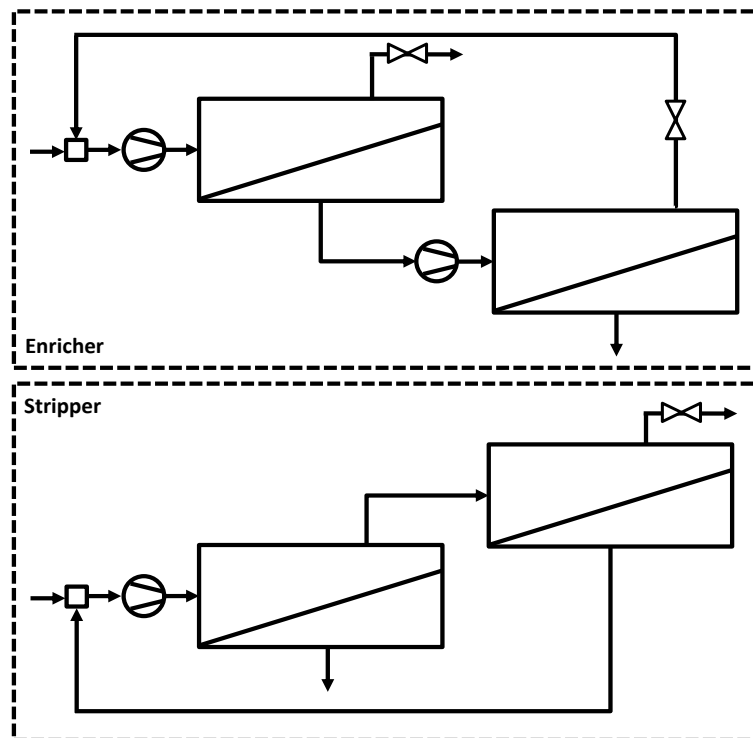


Abbildung 4.52: Prinzipskizze der Enricher- und Stripperschaltung

Die beiden Verschaltungen unterscheiden sich in der Anzahl der notwendigen Kompressoren sowie im rückgeführten Strom zum Erreichen der Gasreinheiten. Die Menge dieses Stroms, die von den Membrancharakteristiken wie Permeanz und Selektivität abhängt, bestimmt letztlich die Größe des zu verwendenden Kompressors und den spezifischen Energiebedarf. Für industrielle Verfahren ist zu beachten, dass es durch die Kompression zu einer starken Temperaturerhöhung im Gas kommt. Diese Wärme muss abgeführt werden. Da das verwendete Modell für die Gaspermeation in dieser Arbeit nicht temperaturabhängig ist, wirkt sich diese nicht auf die Ergebnisse der Simulation aus. Ein Kühlkreislauf ist deshalb nicht im Simulationsfließbild integriert.

Um aus den Simulationen vergleichbare Ergebnisse zu bekommen, werden jeweils gleiche Randbedingungen gesetzt. Dazu wird als Optimierungsziel in Aspen Plus die Minimierung des Energiebedarfs der Kompressoren gesetzt, die unter den Randbedingungen eines festen CH_4 -Gehalts im Reingas sowie eines festen Wertes für den Methanverlust erreicht werden soll. Freie Parameter sind dabei die Membranflächen der beiden Stufen. Die Vorgaben sind in Tabelle 4.33 zusammengefasst.

Tabelle 4.33: Vorgaben und Randbedingungen für die Optimierung der Membranprozesse

Parameter	
Zielfunktion	Minimierung Kompressorleistung
Randbedingung	$y_{\text{CH}_4, \text{Reingas}} > 0,99$ Schlupf $< 0,2 \%$
variierte Parameter	Membranflächen

In Abbildung 4.53 sind die entsprechenden Simulationsergebnisse der beiden untersuchten Membranwerkstoffe in Stripper- bzw. Enricherschaltung in Abhängigkeit der Rohgaszusammensetzung dargestellt. Die Parameter der Modellierung entsprechen den Angaben in Tabelle 4.31, Tabelle 4.32 und Tabelle 4.33.

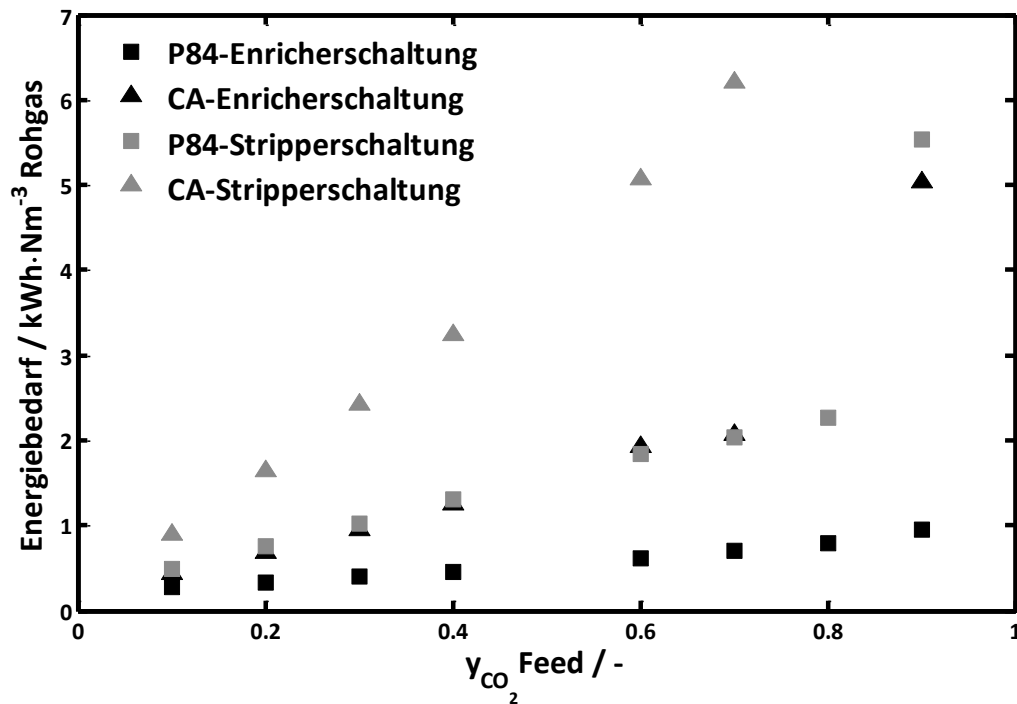


Abbildung 4.53: Energiebedarf zweistufiger Membranversaltungen in Abhängigkeit des CO_2 -Anteils im Feed

Auf der y-Achse wird der bezogene Energiebedarf pro Nm^3 Rohgas gegen den CO_2 -Gehalt im Rohgas aufgetragen. Den geringsten Energiebedarf weist die P84-Membran in der Enricherschaltung auf, den höchsten die CA-Membran in der Stripperschaltung. Die P84-Membran in der Enricherschaltung hält als einzige Variante die Vorgabe eines Energiebedarfs von $0,5 \text{ kWh}_{\text{el}} \cdot \text{Nm}^{-3}$ Rohgas bis zu einem CO_2 -Gehalt von 50 mol-% ein. Mit steigendem CO_2 -Gehalt ist die Abtrennung energetisch aufwendiger. Grundsätzlich scheint eine Enricheranordnung der Stripperanordnung in der notwendigen Kompressorleistung überlegen zu sein. Bei den hochselektiven Werkstoffen wie P84 sind die Unterschiede weniger deutlich ausgeprägt. Die Unterschiede im Energiebedarf bei ansonsten gleichen Randbedingungen liegen in den rückgeführten Strömen begründet. Dieser Kreislaufstrom ist in Abbildung 4.54 als Funktion der Rohgaszusammensetzung dargestellt und bezieht sich auf das Fließschema in Abbildung 2.8.

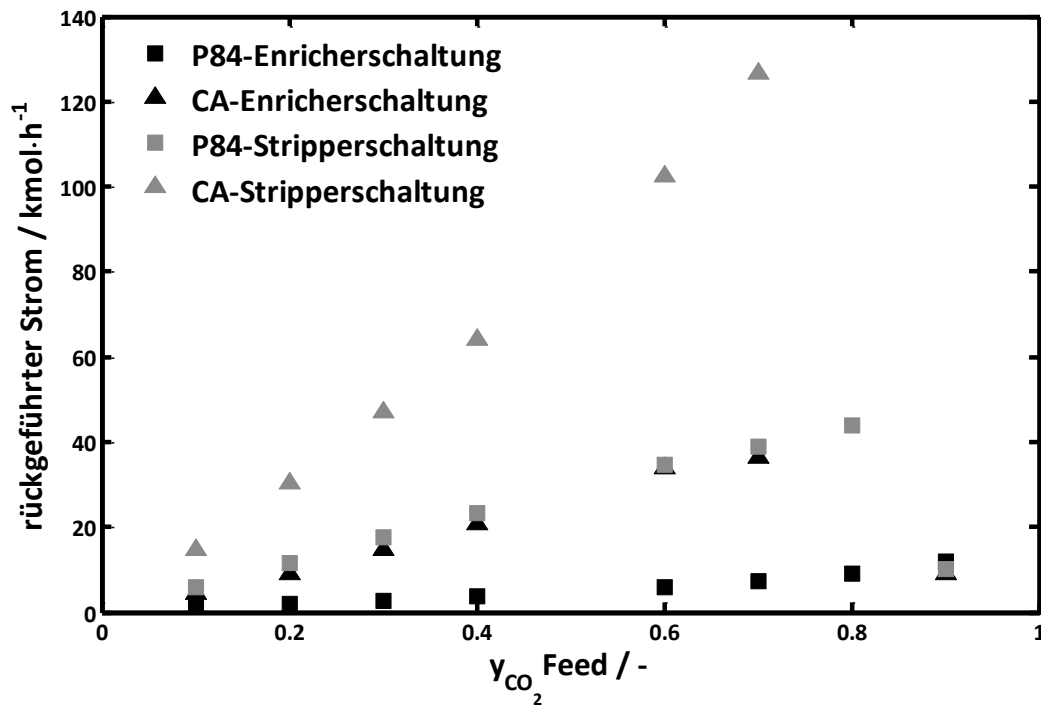


Abbildung 4.54: Rückführungsstrom zweistufiger Membranversaltungen in Abhängigkeit des CO_2 -Anteils im Feed

Zum Erreichen des geforderten Methanschlupfs ist in der Stripperschaltung ein höherer Kreislauffluss notwendig. Dieser fällt bei Materialien mit größerer Selektivität geringer aus. Bei noch höheren Werten für die Selektivität werden die Unterschiede der beiden Verfahrensvarianten geringer. In Abbildung 4.55 ist die notwendige Gesamtmembranfläche in Abhängigkeit der Rohgaszusammensetzung dargestellt.

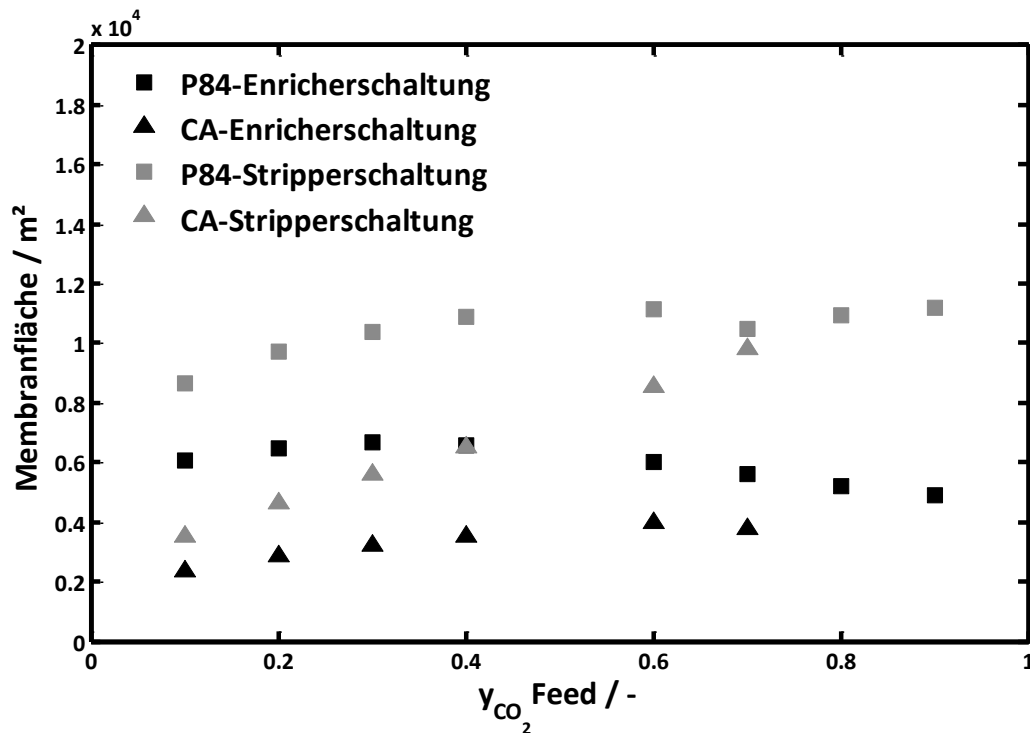


Abbildung 4.55: notwendige Gesamtmembranfläche zweistufiger Membranversaltungen in Abhängigkeit des CO_2 -Anteils im Feed

Die Flächen mit CA als Material mit hohen Permeanzen sind geringer als bei P84-Membranen. In der Stripperverschaltung sind größere Gesamtflächen notwendig, um die geforderten Prozessspezifikationen zu erreichen.

Der Einfluss der Druckdifferenz zwischen den Seiten der Membran wird in Abbildung 4.56 dargestellt. Die Rohgaszusammensetzung ist dabei auf $y_{\text{CO}_2, \text{Rohgas}} = 0,5$ und $y_{\text{CH}_4, \text{Rohgas}} = 0,5$ festgesetzt. Die anderen Parameter orientieren sich an Tabelle 4.31 und Tabelle 4.32.

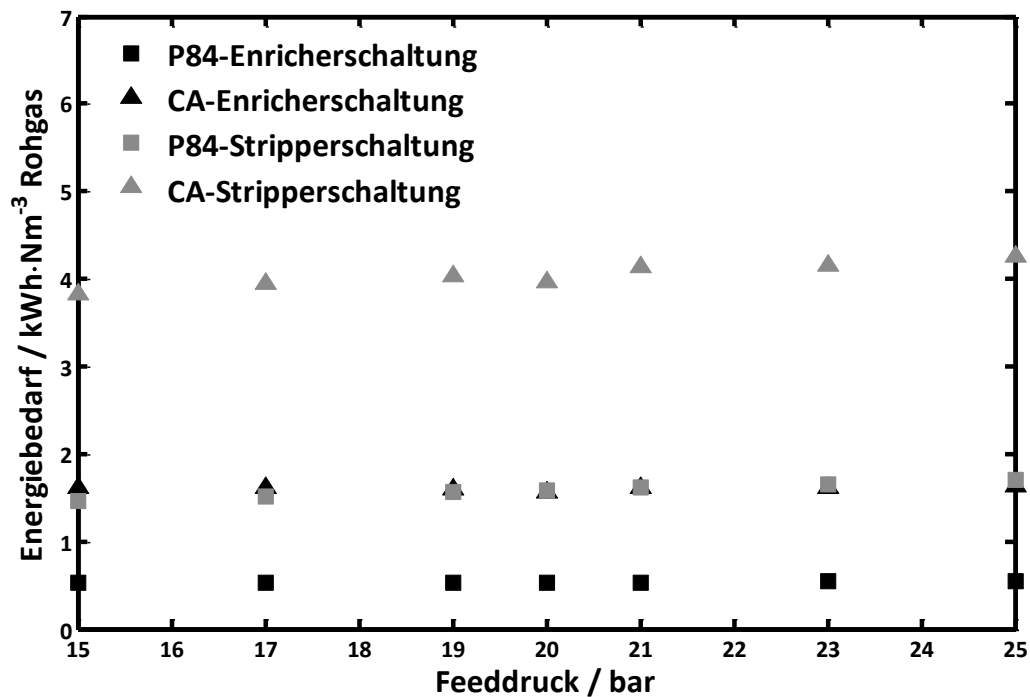


Abbildung 4.56: Energiebedarf zweistufiger Membranversaltungen in Abhängigkeit des Feeddrucks

Mit steigendem Druck nimmt der Energiebedarf für die untersuchten Materialien und Verfahrensvarianten leicht zu. Aus den Simulationen ergibt sich mit steigendem Druck und damit steigendem Energiebedarf eine sinkende notwendige Membranfläche. Die Betriebskosten in Form der bereitzustellenden Kompressorleistung laufen den Investitionskosten für die notwendige Anzahl an Hohlfasermodule entgegen. Dies muss bei der Auswahl des Verfahrens entsprechend abgewogen werden.

Der geforderte Methanschluß orientiert sich an den Werten für die Bonusvergütung aus dem EEG und den erreichbaren Werten von chemischen CO₂-Absorbentien. Er stellt damit eine sehr anspruchsvolle Vorgabe dar. In Abbildung 4.57 ist der spezifische Energiebedarf als Funktion der Rohgaszusammensetzung für P84-Membranen dargestellt. Dabei wird einmal die Randbedingung für den Schluß aus Tabelle 4.33 gewählt, zum anderem aber das Prozessverhalten bei einem höheren Methanverlust von 1 % betrachtet.

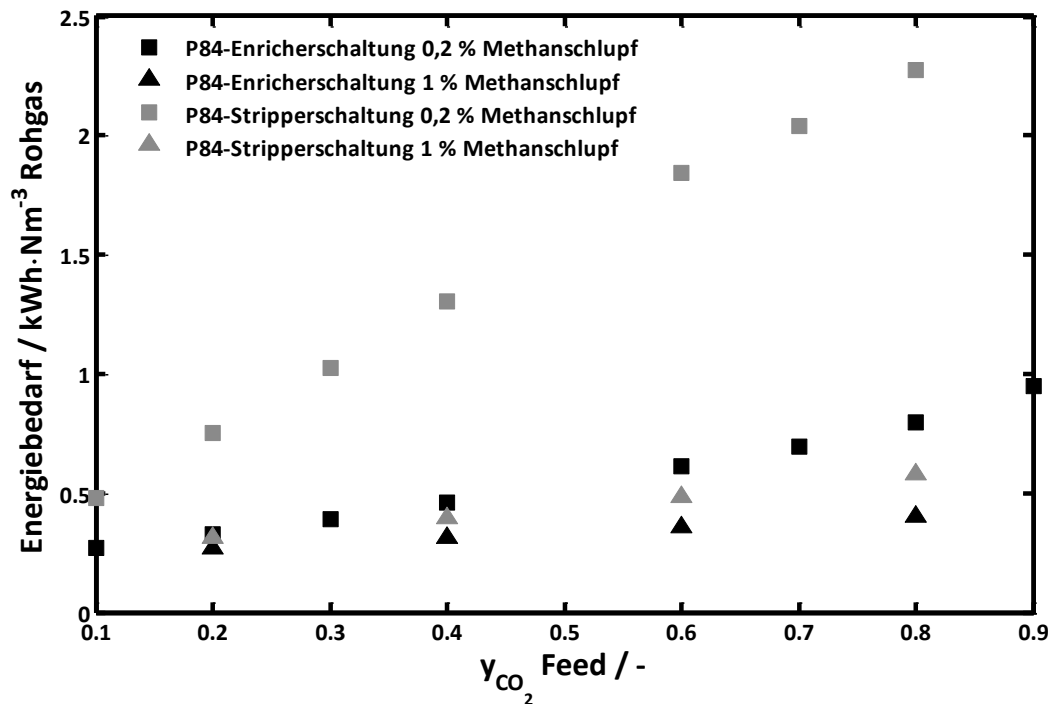


Abbildung 4.57: Energiebedarf zweistufiger Membranverschaltungen in Abhängigkeit des Feeddrucks für unterschiedliche Methanverluste

Während die Unterschiede zwischen Stripper- und Enricherverschaltung bei den niedrigen Methanverlusten sehr ausgeprägt sind sinkt er bei einem Schlupf von 1 %. Hier wird sowohl für Enricher- als auch Strippervarianten das Energiekriterium von $0,5 \text{ kWh}_{\text{el}}/\text{Nm}^3 \text{ Rohgas}$ bei CO_2 -Gehalten von bis zu 80 % erreicht. Die Enrichervariante ist immer noch energetisch günstiger. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Investition eines zweiten Kompressors sowie dessen Unterhalt und Wartung notwendig ist. Die Anpassung der Anforderungen an einen Prozess kann die Verfahrensauswahl stark beeinflussen. Die ökonomische Betrachtung wird in Abschnitt 4.7.2 vertieft.

4.7.1.2 Prozessperformance von hybriden Membranverfahren zur Biogasaufbereitung

Neben der alleinigen Verwendung von Membranen zur Gastrennung ist grundsätzlich auch ein Hybridverfahren durch Kombination mit der Absorption denkbar. Dabei gibt es potentiell vier Fälle: Die Membran kann vor oder nach dem Absorptionskreislauf und in der Stripper- oder Enricherschaltung realisiert werden. Wie nachfolgend begründet wird, sind davon nur drei Varianten praktikabel. In Abbildung 4.58 sind die entsprechenden Schemata gezeigt (Siebert 2012).

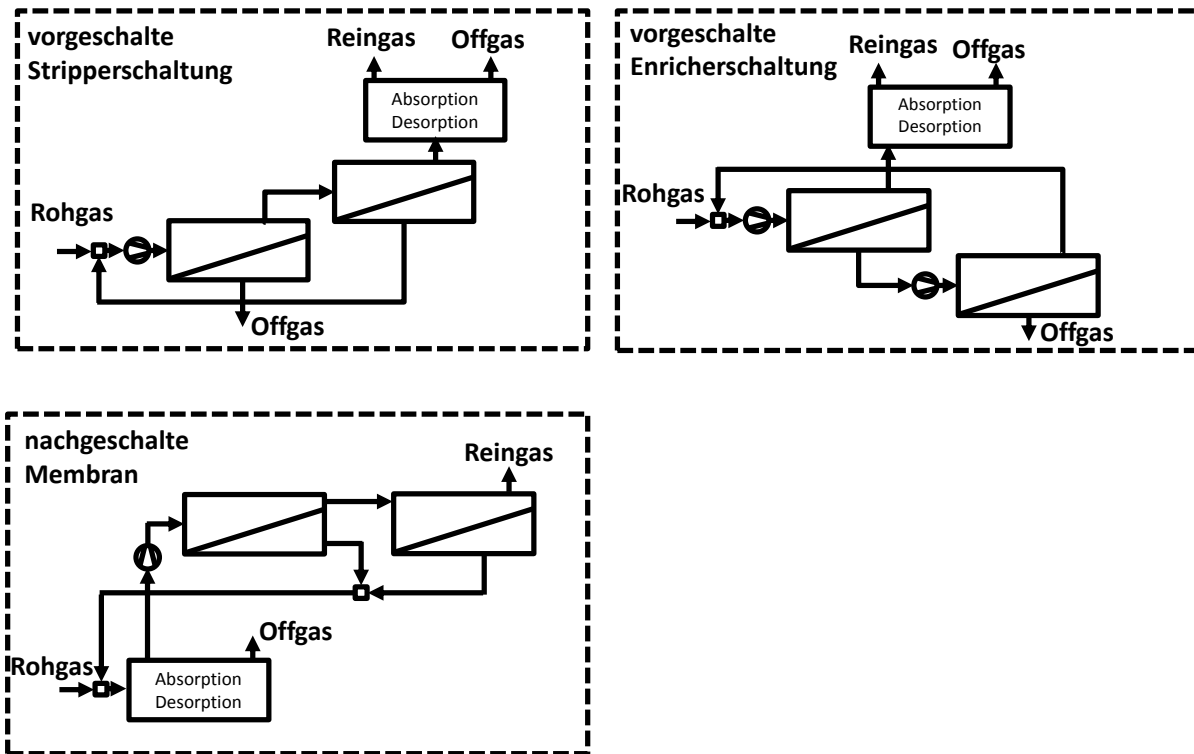


Abbildung 4.58: Übersicht der untersuchten Hybridverfahren

Bei den vorgeschalteten Membranprozessen wird der Methangehalt im Retentatstrom angereichert, der dann in die Absorption zur Feinreinigung geleitet wird. Ein CO_2 -reiches Abgas verlässt dann sowohl im Membranschritt als auch nach der Regeneration den Prozess. Je nach Stripper- oder Enricherschaltung gibt es innerhalb der Membrantrennung auch Kreislaufströme. Da das Retentat mit dem angereicherten Methan einen entsprechenden Druck aufweist wird auch die Absorption bei diesem Überdruck durchgeführt.

Bei der nachgeschalteten Membran wird die Absorption zur Erhöhung des Methananteils verwendet. Nach der Komprimierung des Reingases aus der Absorption durchläuft der Strom die zweistufige Membrantrennung. Die CO_2 -reichen Permeate werden vereint und zurück in die Absorption geleitet, um den Methanverlust zu minimieren. Das Retentat aus der zweiten Membran ist dann letztendlich das für die Einspeisung vorgesehene Biomethan. Die rückgeführten Ströme werden nicht wieder in das Membranverfahren sondern in den Absorber geleitet, um die Methanverluste zu minimieren. Bei einer nachgeschalteten Enricherschaltung wäre die Vermeidung eines Kreislaufstroms für einen Kompressor nicht möglich, so dass dieses Verfahren nicht betrachtet wird.

Ähnlich wie bei der Betrachtung der Membranprozesse soll durch Vorgabe von Randbedingungen in einer Optimierung die Vergleichbarkeit gegeben sein. Diese Randbedingungen sind in Tabelle 4.34 zusammengefasst. Der Methanverlust wird hierbei nicht als Größe vorgegeben, da nicht bei jeder Verfahrensvariante dieser Wert erreicht werden kann. Der CH_4 -Schlupf wird über die Ausbeute dargestellt, die in Gleichung (138) definiert ist.

$$\text{Ausbeute} = 1 - \text{Schlupf} \quad (138)$$

Tabelle 4.34: Vorgaben und Randbedingungen für die Optimierung der Membranprozesse

Parameter	
Zielfunktion	Maximierung Ausbeute
Randbedingung	$y_{\text{CH}_4, \text{Reingas}} > 0,99$
variierte Parameter	Membranflächen Lösungsmittelstrom

Als Lösungsmittel in der Absorption wird ein physisorptives Absorbens betrachtet. Die thermophysikalischen Parameter sind in Tabelle 4.35 zusammengefasst. Als Werkstoff wird in den Simulationen eine P84-Membran verwendet, deren Daten in Tabelle 4.31 aufgeführt sind.

Tabelle 4.35: Thermophysikalische Eigenschaften des hypothetischen physisorptiven Lösungsmittels im Hybridverfahren

Eigenschaft	Wert
$H_{\text{CO}_2, \text{IL}}(T_{\text{Abs}})$	68
$H_{\text{CH}_4, \text{IL}}(T_{\text{Abs}})$	3274
$c_p(T_{\text{Abs}})$	1,48
M_w	$284 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔH_{Abs}	$-16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ CO}_2$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.36 zusammengefasst. Zum Vergleich sind dazu die Ergebnisse der reinen Absorptions- und Membranverfahren aufgeführt. Die Absorption wird dabei bei 1 bar und bei 20 bar durchgeführt.

Tabelle 4.36: Übersicht der Ergebnisse der Hybridverfahren und Vergleich mit den Einzelverfahren

Verfahren	$y_{\text{CH}_4, \text{Reingas}}$ / -	Ausbeute / -	$Q_{\text{Wärme}}$ / MJ·kg ⁻¹ CO ₂]	P_{el} / kWh·Nm ⁻³
Absorption 1 bar	0,96	97,8	15,3	-
Absorption 20 bar	0,99	97,9	1	0,13
Enricherschaltung	0,99	99,8	-	0,53
Stripperschaltung	0,99	99,8	-	1,59
Hybrid, Enricher vorgeschaltet	0,99	96,6	0,3	0,36
Hybrid, Stripper vorgeschaltet	0,99	92,1	0,45	0,13
Hybrid, Stripper nachgeschaltet	0,99	99	8,5	0,29

Die Absorption bei 20 bar ist einer Absorption bei 1 bar beim Wärmebedarf überlegen. Dafür ist zusätzliche Energie für die Kompression von Gas und Lösungsmittel aufzuwenden. Das vorgeschaltete Enricherverfahren mit Absorption hat einen geringeren elektrischen Energiebedarf als die Enrichervariante alleine. Zusätzlich ist jedoch die thermische Energie bei der Lösungsmittelregeneration aufzuwenden. Bei der vorgelagerten Stripperschaltung ist die Reduzierung des elektrischen Energiebedarfs im Vergleich zur singulären Stripperv Verwendung sehr deutlich. Dies geht mit einem steigendem Wärmebedarf sowie einer Reduzierung in der erreichten Methanausbeute einher. Da nur ein physisorptives Lösungsmittel in der Absorption untersucht wurde, ist durch die Verbesserung des Lösungsmittels auch eine Erhöhung der Ausbeute möglich. Die nachgeschaltete Strippervariante ist eine Erweiterung der Absorption bei 1 bar. Im Vergleich dazu ist der thermische Aufwand sehr viel geringer und auch die erreichbare Reinheit und Ausbeute liegt höher. Dem stehen die Investition der Membranmodule sowie des Kompressors und dessen Betrieb gegenüber. Insgesamt lassen sich zwar der Wärme- und elektrische Energiebedarf mit den Hybridverfahren senken. Diese Einsparungen scheinen aber im Vergleich zu den notwendigen Investitionen und dem verfahrenstechnischen Mehraufwand durch den Betrieb von miteinander verschalteten Operationen nicht gerechtfertigt. Einzig die nachgeschaltete Membran kann die ursprüngliche Absorption bei 1 bar aufwerten. Der Wärmebedarf sinkt erheblich ab und auch die Methanverluste sind sehr viel geringer. Die wirtschaftliche Betrachtung unter Einbeziehung der gesparten Kosten und des Aufwands kann für diesen Fall zu einem positiven Ergebnis für das Hybridverfahren führen. Mit dieser Variante könnten auch bestehende Anlagen nachgerüstet werden. Die wirtschaftliche Betrachtung der Hybridverfahren findet sich in Abschnitt 4.7.2.

4.7.1.3 Zusammenfassung der Konzepte mit Membranverfahren

Insgesamt sind Membranprozesse eine interessante Verfahrensalternative. Es ist nur elektrische Energie zum Betrieb notwendig, was gerade für die Biogasaufbereitung, die oft dezentral und ohne entsprechende Infrastruktur ausgeführt wird, ein entscheidendes Kriterium sein kann. Die Auswahl des richtigen Membranwerkstoffs und die Standzeit dieser Module sowie die Auswahl der richtigen Prozessvariante sind wichtige Aspekte in der Auslegung von Membranprozessen.

Einstufige Verfahren sind theoretisch geeignet, die Anforderungen an den Prozess in Bezug auf den CO₂-Gehalt im Reingas, den Methanverlust über das Permeat und den dazu notwendigen Energieaufwand zu erfüllen. Die hierfür notwendigen Werkstoffeigenschaften werden jedoch von derzeitigen Materialien nicht erbracht. Auch für zukünftige Materialgenerationen ist nicht zu erwarten, derartige Eigenschaften zu besitzen, so dass einstufige Verfahren keine realistische Verfahrensoption darstellen.

Zweistufige Verfahren werden in die Stripper- bzw. Enricherverschaltung unterteilt. Mit der Enrichervariante ist bei gleichen CO₂-gehalten im Reingas und Methanverlusten ein geringerer Energieaufwand notwendig als bei der Strippervariante. Mit sinkendem zugelassenem Methanschlupf sinkt ebenfalls der Unterschied im Energiebedarf der beiden Varianten. Hier ist nun die Strippervariante vorteilhafter, da hier eine Kompressorstufe und damit Investitionsaufwand eingespart werden kann.

In Verbindung mit Absorptionsverfahren ist der Einsatz von Membranverfahren in der Biogasaufarbeitung als Hybridverfahren denkbar. Um diese Verfahrensvariante mit den beiden Einzelprozessen zu vergleichen wird die Physisorption bei 20 bar Absorptionsdruck betrachtet. Im Gegensatz zu 1 bar Absorptionsdruck ist der Prozess sehr viel weniger wärmeintensiv, benötigt jedoch eine Kompressorstufe sowie eine druckfeste Auslegung mit entsprechenden Auswirkungen auf die Investitionskosten. Darüber hinaus ist die notwendige elektrische Energie ein zusätzlicher Posten in den Betriebskosten.

Mit den Hybridverfahren lassen sich höhere Gasreinheiten als mit den Einzelverfahren erzielen. Die Anforderungen an den Methanschlupf werden jedoch nur mit einer der Physisorption nachgeschalteten Membran erreicht. Diese Variante stellt insgesamt eine Aufwertung der Absorption dar, da auch der Wärmebedarf gesenkt wird. Das in diesen Betrachtungen verwendete Lösungsmittel ist hypothetisch und nicht optimiert. In Verbindung mit besseren physisorptiven ionischen Flüssigkeiten könnte diese Verfahrensvariante also noch günstigere Prozessperformancedaten erzielen.

4.7.2 Technische Bewertung innovativer Lösungsmittelsysteme und deren optimalen Prozessbedingungen

Die in der vorliegenden Arbeit diskutierten Lösungsmittelsysteme und Verfahrenskonzepte sollen in diesem Kapitel abschließend verglichen und bewertet werden.

4.7.2.1 Bewertung physisorptiver Lösungsmittel

Wie in Abschnitt 4.5.1 gezeigt, sind physisorptive Lösungsmittel aus den Stoffklassen der Ionischen Flüssigkeiten und Hyperverzweigten Polymeren für die CO₂-Absorption nicht optimal. Der Wärmebedarf ist trotz einer guten CO₂-Löslichkeit zu hoch. Dies resultiert aus dem notwendigen hohen umlaufenden Lösungsmittelstrom. Es finden sich in einem Screening von 20000 Kombinationen von Kationen und Anionen hypothetischer Ionischer Flüssigkeiten Substanzen, die den geforderten Wärmebedarf von 1800 kJ·kg⁻¹ CO₂ unterschreiten. Diese scheiden aber auf der einen Seite aufgrund von Kriterien wie der chemischen Struktur oder dem prognostiziertem Methanverlust aus. Auf der anderen Seite werden die Werte für den Wärmebedarf mit der Verwendung vorhergesagter Stoffdaten und der Verwendung des Screeningmodells unterschätzt, so dass die real zu erwartenden Werte sehr viel höher liegen werden. Dies gilt für die Absorption bei 1 bar. Um die neuartigen Lösungsmittel mit aktuellen physisorptiven Systemen wie im Selexol-Verfahren oder Druckwasserwäsche zu vergleichen, ist die Betrachtung der Absorption bei erhöhtem Druck notwendig. In Abbildung 4.59 ist der Wärmebedarf für vier verschiedene Ionische Flüssigkeiten bei einem CO₂-Gehalt im Reingas von 4 mol-% gezeigt. Die Simulationen unterscheiden sich nur im Druck der Absorptionskolonne und beziehen sich sonst auf die Daten in Tabelle 4.22.

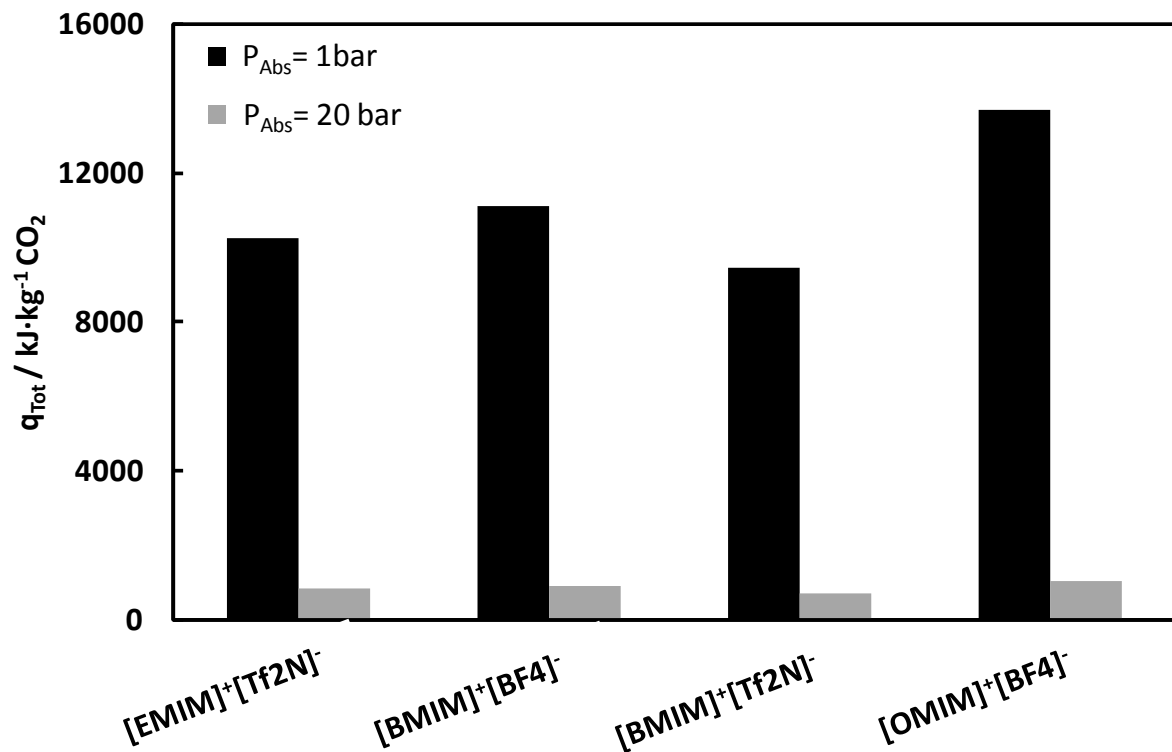


Abbildung 4.59: Wärmebedarf von physisorptiven Lösungsmitteln bei zwei Drücken in der Absorption

Der Wärmebedarf nimmt mit steigendem Absorptionsdruck ab. Es löst sich eine größere Menge CO_2 , so dass zur Erreichung des gewünschten Reinheitsgrades weniger Lösungsmittel notwendig ist. Dafür ist nun die Verdichtung des Rohgases sowie des regenerierten Lösungsmittels erforderlich. In der Bewertung sind beide Anteile zum Gesamtenergiebedarf zu berücksichtigen. Eine weitere Verfahrensalternative stellt die Verwendung einer Regeneration ohne Wärme dar. Dabei wird, analog zum Druckwasserverfahren (vgl. Abschnitt 2.3.2.1) nach der Absorption der Druck in der Regeneration stufenweise erniedrigt und so die gelösten Gase ausgetrieben. Durch die Wahl der Druckstufen bestimmt sich der Methanverlust. Zu dieser Variante wurden keine Simulationen durchgeführt. Da aber die Selektivität zwischen Methan und CO_2 in Wasser mit einem Wert von 24 höher liegt als bei den meisten untersuchten Ionischen Flüssigkeiten, ist nicht mit einer Verbesserung der Prozessperformance im Vergleich zur Druckwasserwäsche zu rechnen. Der Wechsel des günstigen und ungiftigen Lösungsmittel Wasser in einem erprobten Verfahren wie der Druckwasserwäsche zu Gunsten neuartiger, komplexer Fluide, für die es noch keine Langzeiterfahrungen gibt, ist unter diesen Gesichtspunkten nicht zu rechtfertigen. Der einzige Vorteil der neuen Substanzen ist die gezeigte Möglichkeit zur gleichzeitigen CO_2 -Abtrennung und Trocknung des Rohgases (vgl. Abschnitt 4.4.1). Dies unterscheidet diese untersuchten Stoffe sowohl von reaktiven Absorbentien wie auch von physisorptiven Lösungsmitteln wie Wasser oder Selexol. Können weitere Trennoperationen wie die Abtrennung von Schwefel- oder Stickstoffverbindungen in einem Prozessschritt aufgrund der thermophysikalischen Eigenschaften des neuen Lösungsmittels kombiniert werden, wären diese als alternative Kandidaten für den technischen Einsatz interessant.

4.7.2.2 Bewertung reaktiver Lösungsmittel

Für reaktive Systeme folgen aus den Ergebnissen in Abschnitt 4.5.2 und Abschnitt 4.7.2 Kandidaten, die den geforderten Wärmebedarf und Methanschluß liefern. Durch die Verwendung des entwickelten Screeningansatzes kann ein optimiertes Gegenion zum reaktiven Ion gefunden werden. In Abschnitt 4.6 sind zudem experimentelle Ergebnisse von reaktiven Ionischen Flüssigkeiten bzw. hyperverzweigten Polymeren gezeigt, von denen einige aufgrund ihrer CO_2 -Kapazität als Lösungsmittel geeignet scheinen. In Abbildung 4.60 ist der Wärmebedarf ausgewählter optimierter sowie vermessener Substanzen als Funktion des Desorptionsdruckes aufgetragen. Für die nicht experimentell bestimmten Stoffdaten werden für die Ionischen Flüssigkeiten die in Abschnitt 3.4 diskutierten Vorhersagemethoden verwendet. Bei dem hyperverzweigten Polymer PAMAM-OH sind die thermophysikalischen Eigenschaften für das in den Arbeiten von Botero bzw. Stark simulierte PAMAM-OH der 3. Generation eingesetzt (Botero 2007, Stark 2010). Die optimierten Ionischen Flüssigkeiten werden mit einem Wasseranteil von 5 Gew-% simuliert, um die mögliche notwendige Verwendung in wässriger Lösung aufgrund der Viskosität abzubilden. Der Wassergehalt der vermessenen Stoffe entspricht der Konzentration der entsprechenden Gaslöslichkeitsmessungen. Der CO_2 -Gehalt im Reingas beträgt jeweils 4 mol-%.

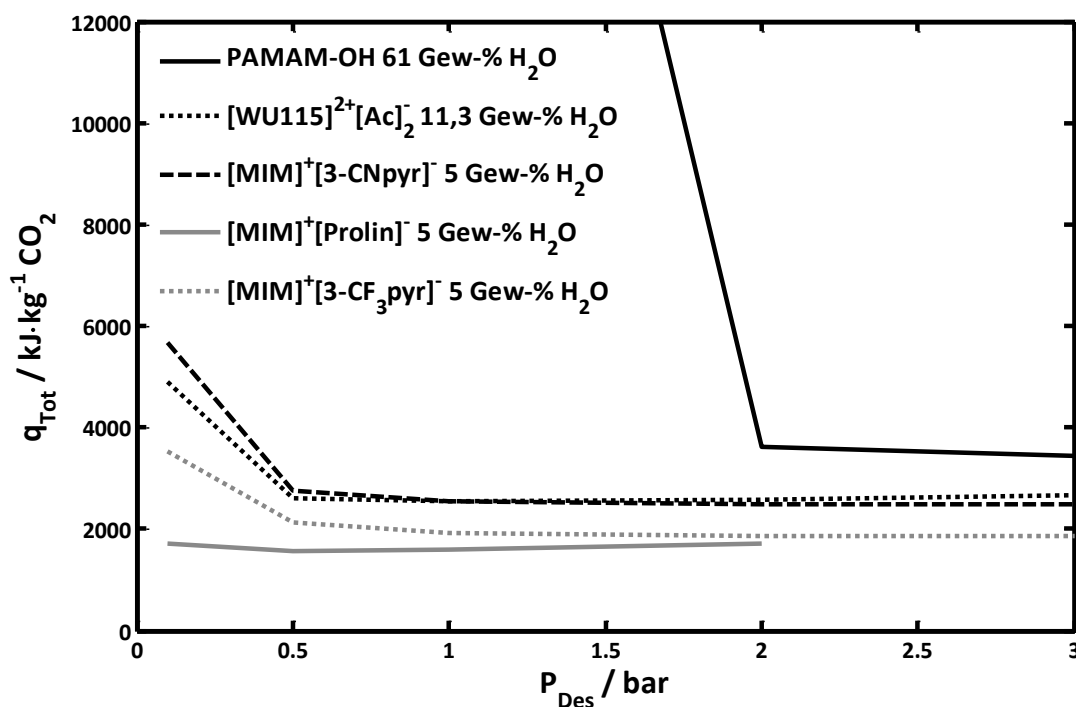


Abbildung 4.60: Simulierter Wärmebedarf wässriger Lösungen reaktiver Absorbentien als Funktion des Desorptionsdrucks

Der Wärmebedarf durchläuft mit steigendem Druck ein Minimum. Die Menge an Wasser, das in die Dampfphase übergeht, wird kleiner, womit auch die entsprechende verbrauchte Wärmemenge sinkt. In Tabelle 4.37 ist für die Simulationen mit $[\text{WU115}]^{2+}[\text{Ac}]^{-}_2$ der Wärmebedarf für die Erwärmung q_{preheat} und die Desorption q_{Des} einzeln aufgeführt sowie die notwendige Lösungsmittelmasse für die Abtrennung von 1 kg CO_2 m_{Rel} zusammengefasst.

Tabelle 4.37: Simulierter Wärmebedarf und Lösungsmittelbedarf von $[\text{WU115}]^{2+}[\text{Ac}]^{-}_2$ mit 11,3 Gew-% H_2O

Druck Desorption / bar	q_{preheat} / $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1} \text{CO}_2$	q_{Des} / $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1} \text{CO}_2$	m_{Rel} / $\text{kg Lösungsmittel}\cdot\text{kg}^{-1} \text{CO}_2$
0,1	1173	3713	50
0,5	1191	1427	51
1	1220	1321	52
2	1288	1294	55
3	1366	1306	58

Mit steigendem Desorptionsdruck nehmen auch die umlaufende Lösungsmittelmenge und damit der Wärmebedarf zur Erwärmung zu. Dies liegt in der etwas schlechteren Regenerierung in der Desorption begründet, da mit höherem Druck auch mehr CO_2 gebunden bleibt. Gleichzeitig nimmt die notwendige Wärmemenge in der Desorption ab, da weniger Wasser in die Dampfphase übergeht und damit verdampft werden muss. Diese Abnahme überkompensiert den höheren Lösungsmittelbedarf bis zu einem Druck von 2 bar. Danach überwiegt der zusätzliche Wärmebedarf der Erwärmung und der Gesamtwärmebedarf nimmt zu. Dies trifft auch für die anderen Lösungsmittel zu. Es hängt von der physisorptiven CO_2 - und Wasserlöslichkeit ab, bei welchem Desorptionsdruck das Minimum erreicht wird und wie stark die erzielten Effekte ausfallen. Dieses Verhalten spricht für die gute Integrierbarkeit der neuen Lösungsmittelsysteme in den bestehenden BCM-Prozess, der sich durch die Desorption bei erhöhtem Druck auszeichnet. Auch mit reaktiven Lösungsmittel kann das Rohbiogas getrocknet werden. Die Menge des abgetrennten Wassers bleibt in Abhängigkeit des Desorptionsdrucks relativ konstant. Mit steigendem Druck bleibt mehr Wasser gebunden, was den Arbeitshub insgesamt verkleinert. Auf der anderen Seite ist eine höhere Menge an umlaufendem Lösungsmittel vorhanden, wodurch zusätzlich auch Wasser abgetrennt wird. In Abbildung 4.61 ist der Wassertrenngrad für die untersuchten Systeme bei einem Desorptionsdruck von 1 bar aufgetragen. Der Wassertrenngrad wird dabei nach Gleichung (138) berechnet.

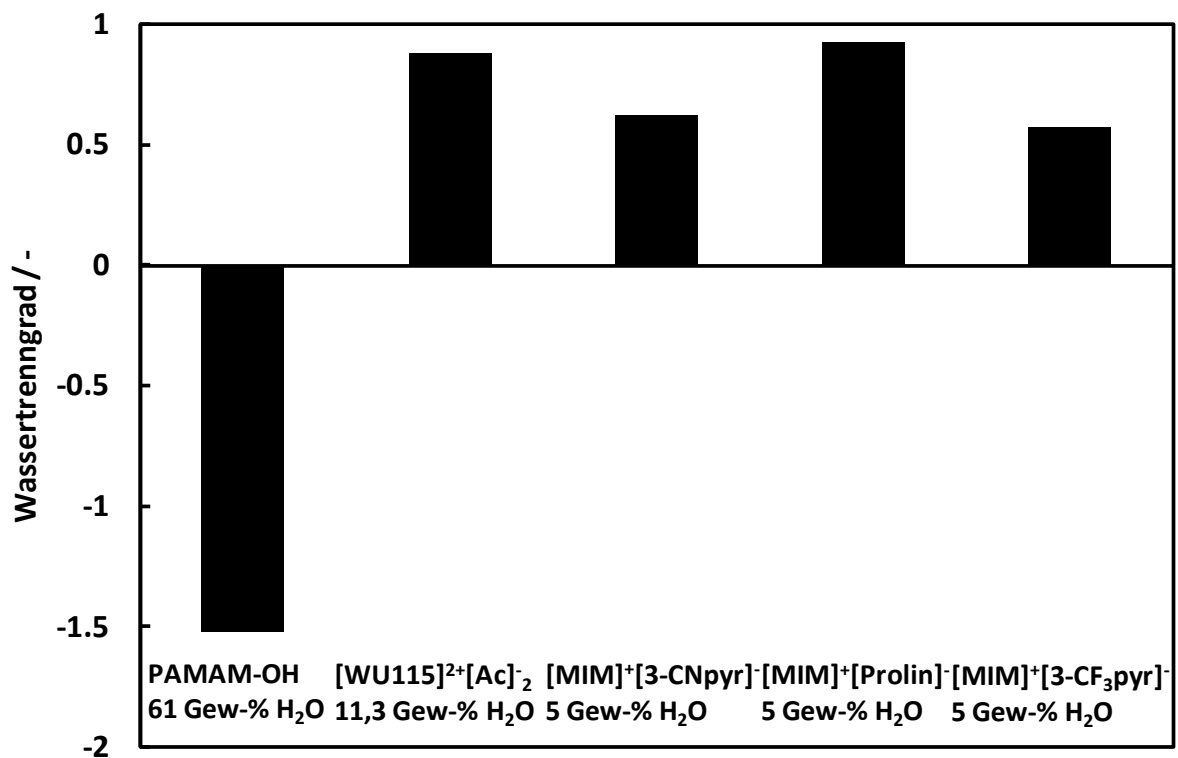


Abbildung 4.61: Simulierter Wassertrenngrad wässriger Lösungen reaktiver Absorbentien bei $P_{\text{Des}} = 1$ bar

Wie aus Abbildung 4.61 zu erkennen ist können mit hohen Wasserlöslichkeiten Wassertrenngrade von über 95 % erreicht werden. Der nachfolgende Trocknungsschritt kann entsprechend kleiner dimensioniert werden, was sich positiv auf die Gesamtkosten der Biogasaufbereitung auswirkt. Für das Polymer PAMAM-OH ergeben sich negative Abtrenngrade. Das Rohgas trocknet das wässrige Lösungsmittelsystem. Da in der Simulation nicht die thermophysikalischen Daten, u.a. für die Wechselwirkungen mit Wasser, des eigentlichen Systems verwendet wurden, kann das Prozessverhalten nicht abschließend beurteilt werden. Das Ergebnis gibt jedoch einen Hinweis darauf, dass bei hohen Wasserkonzentrationen wie für PAMAM-OH, die zur Einstellung der Viskosität notwendig sind, eine Trocknung des Rohgases nicht immer möglich ist. Auch Effekte wie die Ausbildung einer zweiten flüssigen Phasen in der Absorptionskolonne müssen berücksichtigt werden. Insgesamt deuten die Ergebnisse für das Screening und die Simulation von reaktiven Systemen darauf hin, dass für den Wärmebedarf, die Methanverluste sowie den Restwassergehalt gute Werte erzielt werden können. Diese Aussagen basieren auf der Betrachtung von Gleichgewichtszuständen. Die Absorptionskinetik sowie die notwendige Wassermenge zur Einstellung der Viskosität müssen in entsprechenden Pilotversuchen bestimmt werden.

4.7.2.3 Zusammenfassung der Bewertung innovativer Lösungsmittelsysteme

Mit den Erkenntnissen aus dem Screening physisorptiver und reaktiver Lösungsmittel (vgl. Abschnitt 4.5) sowie den experimentellen Daten tatsächlich synthetisierter Stoffe (vgl. Abschnitt 4.6) können hypothetische und reale Lösungsmittel miteinander verglichen sowie die Prozessparameter optimiert werden.

Bei physisorptiven Lösungsmitteln wirkt sich ein hoher Absorptionsdruck positiv auf den Wärmebedarf aus. Diesem Effekt steht ein Mehraufwand in Form einer Kompressorstufe sowie der druckfesten Auslegung der Apparate entgegen. Der Desorptionsdruck sollte möglichst gering sein. Eine Verdünnung mit Wasser, die durch den Wassergehalt des Rohgases bzw. die notwendige Zugabe zur Einstellung der Viskosität erfolgen kann, ist immer mit einem starken Anstieg im Wärmebedarf verbunden und sollte minimiert werden.

Reaktive Lösungsmittel zeigen im Vergleich zu physisorptiven bessere Prozessperformancedaten. Auch die Auswirkung wässriger Lösung auf den Wärmebedarf ist nicht so stark negativ ausgeprägt. Durch einen entsprechenden Desorptionsdruck kann diesem Effekt gegengesteuert und so der Wärmebedarf minimiert werden. Das reale Lösungsmittel $[\text{WU115}]^{2+}[\text{Ac}]^{-}_2$ ist auch in wässriger Lösung in der Lage, das Rohgas zu trocknen. Der geforderte Wärmebedarf wird nicht ganz erreicht, insgesamt stellt die Verbindung jedoch ein vielversprechendes neuartiges Lösungsmittel dar, das aus dem Zusammenspiel von computergestützten Methoden und gezielter Synthese entwickelt wurde.

4.8 Ökonomische Bewertung neuer Lösungsmittel und Verfahrenskonzepte

Die Entwicklung von neuen Lösungsmitteln auf Basis komplexer Fluide wirft die Frage nach dem Preis für eine solche spezielle Substanz auf. Die Wirtschaftlichkeit eines Prozesses bestimmt sich dabei durch Einsparungen aufgrund überlegener thermophysikalischer Eigenschaften der neuen Stoffen auf der einen und der Lösungsmittelkosten auf der anderen Seite. Aus diesem Grund ist eine Analyse der Kostenstruktur der Biogasaufbereitung sinnvoll. Als Kostenfaktoren werden die Lösungsmittelkosten, Methanverlustkosten, Heizkosten, Stromkosten für Pumpen sowie Kühlungskosten berücksichtigt (Stark 2010). Als Modellprozess wird die Aufreinigung von $500 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ Rohbiogas mit einer PAMAM-G3 Lösung betrachtet, für den eine Gesamtmasse von 4000 kg Lösungsmittel notwendig ist. Der betrachtete Zeitraum beträgt 2 Jahre. Mit Gleichung (139) bis Gleichung (143) werden die verschiedenen Kostenfaktoren berechnet. Q_{Ges} steht dabei für die notwendige Wärmemenge zur Abtrennung von CO_2 . Für die Kühlung bzw. die Kondensation von Wasser nach der Desorption wird mit Flusswasser gerechnet, das um eine Temperaturdifferenz von 10 K erwärmt wird. Dies führt zu einer konservativen Preisermittlung, da dies im Vergleich zu Verfahrensalternativen wie die Luftkühlung die höchsten Kosten aufweist. Gleiches trifft für die Bereitstellung der Wärme über eine Holzhackschnitzelheizung zu. Es werden die Simulationsergebnisse aus der Arbeit von Stark verwendet werden (Stark 2010). Es wird ein

Prozess ohne Lösungsmittelverluste aufgrund des sehr niedrigen Dampfdruckes des waschaktiven PAMAM-G3 angenommen.

$$\text{Lösungsmittelkosten} = \text{Preis 4000 kg Lösungsmittel} \quad (139)$$

$$\text{Stromkosten} = \text{Leistung Pumpe} \cdot \text{Strompreis} \quad (140)$$

$$\text{Wärmekosten} = Q_{\text{Ges}} \cdot \text{Preis Holzhackschnitzelheizung} \quad (141)$$

$$\text{Methanverlustkosten} = \text{Methanschluß} \cdot \text{Preis Methan} \quad (142)$$

$$\text{Kühlkosten} = \text{Flusswasserpreis} \cdot \frac{Q_{\text{Ges}}}{c_{p,\text{Flusswasser}} \cdot \Delta T} \quad (143)$$

In Tabelle 4.38 sind die verwendeten Kosten der einzelnen Beiträge zusammengefasst.

Tabelle 4.38: Übersicht der verwendeten Kostenbeiträge

Kostenart	Preis
Lösungsmittelkosten	PAMAM-G3: 10 Euro·kg ⁻¹ (Rolker 2009) Wasser: 1 Euro·t ⁻¹
Erdgaspreis	0,17 Euro·Nm ⁻³ Gas (Berger 2005)
Heizkosten	0,05 Euro·kWh ⁻¹ (Urban 2009a)
Stromkosten	0,15 Euro·kWh ⁻¹ (Urban 2009a)
Kühlwasserkosten	8 Euro·1000 t ⁻¹ (Ott 2005)

Die ermittelten Betriebskosten sowie der zugrunde liegende Wärmebedarf sind in Tabelle 4.39 zusammengefasst.

Tabelle 4.39: Berechnete Beiträge der betrachteten Kostenpunkte

	PAMAM-G3 (41 Gew-% Wasser)
Lösungsmittelkosten	11801 Euro·a ⁻¹
Methanverlust	4997 Euro·a ⁻¹
Wärmebedarf	3,69 MJ·kg ⁻¹ CO ₂ 196381 Euro·a ⁻¹
Stromkosten	1039 Euro·a ⁻¹
Kühlwasserkosten	2726 Euro·a ⁻¹
Gesamtkosten	
/ Euro·Nm ⁻³ Produktgas	0,1

Es ergibt sich mit den verwendeten Annahmen ein Preis von $0,1 \text{ Euro} \cdot \text{Nm}^{-3}$ aufbereitetes Produktgas. In Abbildung 4.62 sind die einzelnen Kostenbeiträge in einem Kreisdiagramm aufgetragen.

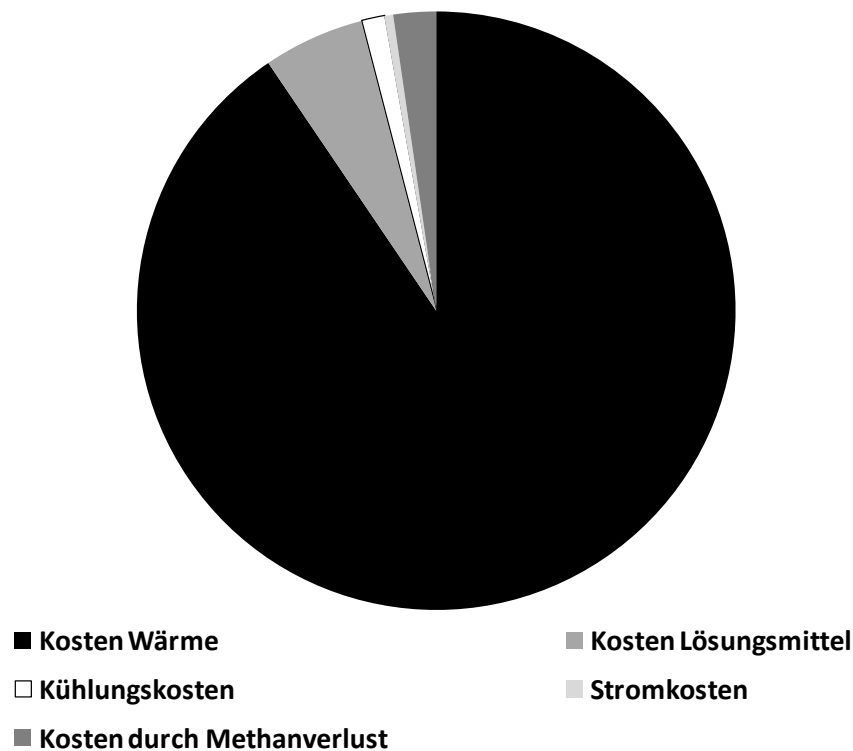


Abbildung 4.62: Grafische Darstellung der Kostenbeiträge für PAMAM-OH G3

Den mit Abstand größten Kostenanteil machen die Wärmekosten mit etwa 90 % aus. Es folgen die Lösungsmittelkosten und Stromkosten mit etwa 5 %, die aber dennoch vernachlässigbar gering sind. Das größte Kosteneinsparungspotential liegt bei der Wärmemenge. Der Preis für die Wärme und des Lösungsmittels gehen linear in die Kosten ein. Dies bedeutet, dass die Lösungsmittelkosten im gleichem Maße für ein neues Absorbens steigen darf wie die Wärmemenge durch die überlegenen thermophysikalischen Eigenschaften sinken. Die Zielvorgabe des Wärmebedarfs dieser Arbeit von $1,8 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ CO}_2$ ist im Vergleich zu dem Wärmebedarf für die PAMAM-G3-Lösung etwa um den Faktor 2 niedriger. Daraus ergibt sich ein entsprechend höherer zulässiger Lösungsmittelpreis, um die Aufarbeitungskosten zu senken.

Für die neu entwickelten Lösungsmittel für die Absorption, die zweistufigen Membranverfahren sowie für die Hybridverfahren kann ebenfalls eine Wirtschaftlichkeitsrechnung durchgeführt werden. Die Preise für die Investitionskosten, die durch den Lösungsmittelpreis, den Membranpreis sowie die Kosten für die Absorptionskolonnen und die Membranmodule inklusive notwendiger Peripherie bestimmt werden, sind unbekannt oder nur sehr schwer zu bestimmen. Deshalb soll eine reine Betriebskostenabschätzung die Verfahren miteinander vergleichen. Die Prozessparameter sowie die berechneten Preise sind in Tabelle 4.40 zusammengefasst. Dabei sind die einzelnen Kostenbeiträgen Tabelle 4.39 entnommen.

Tabelle 4.40: Übersicht der Ergebnisse für die Berechnung von Betriebskosten

Verfahren	$y_{\text{CH}_4, \text{Reingas}}$ / -	Ausbeute / -	$q_{\text{Wärme}}$ / $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ CO_2	P_{el} / $\text{kWh} \cdot \text{Nm}^{-3}$	Kosten / $\text{Euro} \cdot \text{Nm}^{-3}$ Produktgas
Absorption 1 bar	0,96	97,8	15,3	-	0,4
Absorption 20 bar	0,99	97,9	1	0,13	0,07
Absorption [WU115] ²⁺ [Ac] ⁻ ₂	0,99	99,9	2,5	-	0,07
Enricherschaltung	0,99	99,8	-	0,53	0,16
Stripperschaltung	0,99	99,8	-	1,59	0,47
Enricherschaltung 1 % Methanschlupf	0,99	99	-	0,34	0,1
Stripperschaltung 1 % Methanschlupf	0,99	99	-	0,43	0,13
Hybrid, Enricher vorgesaltet	0,99	96,6	0,3	0,36	0,12
Hybrid, Stripper vorgesaltet	0,99	92,1	0,45	0,13	0,06
Hybrid, Stripper nachgeschaltet	0,99	0,99	8,5	0,29	0,32

Die niedrigsten Betriebskosten von etwa $0,07 \text{ Euro} \cdot \text{Nm}^{-3}$ Produktgas weisen das Hybridverfahren mit dem vorgeschalteten Strippermembrankonzept sowie die reaktive Absorption mit der experimentell vermessenen Ionischen Flüssigkeit [WU115]²⁺[Ac]⁻₂ auf. Die höchsten Kosten hat das nachgeschaltete Stripperverfahren. Die Ergebnisse sollen im Folgenden eingeordnet werden. Der Betrieb der physisorptiven Absorption bei 20 bar statt bei 1 bar senkt den Wärmebedarf und damit die Betriebskosten stark herab. Die Kosten für die Kompression fallen dabei nicht in Gewicht. Bei der Absorption unter Druck ist die Kolonne und die Peripherie entsprechend auszulegen sowie ein Kompressor notwendig. Dies erhöht die Investitionskosten. Die sehr viel niedrigeren Betriebskosten rechtfertigen diese jedoch. Bestehende physisorptive Wäschen laufen mit sehr günstigen und ungiftigen Lösungsmitteln ab und stellen erprobte Verfahren dar. Ein Wechsel des Lösungsmittels ist in diesem Fall nur wahrscheinlich, wenn damit andere Abtrennschritte wie die Trocknung kombiniert werden können. Bei den Membranverfahren ist die Enricherschaltung kostengünstiger. Bei höheren zugelassenen Methanverlusten wird der Unterschied zur Stripperschaltung jedoch geringer. Die Investition für den zweiten Kompressor ist dann nicht mehr wirtschaftlich sinnvoll. Bei den Hybridverfahren gibt es eine große Spanne in den Betriebskosten von $0,06 \text{ Euro} \cdot \text{Nm}^{-3}$ Produktgas für das vorgeschaltete Stripperverfahren bis $0,32 \text{ Euro} \cdot \text{Nm}^{-3}$ Produktgas für das nachgeschaltete Stripperverfahren. Dieses nachgeschaltete Verfahren muss jedoch mit dem Absorptionsverfahren bei 1 bar verglichen

werden, da es eine Erweiterung dieser physisorptiven Wäsche ist. Hier ist zu erkennen, dass die Betriebskosten gesenkt und gleichzeitig die Produktgasqualität gesteigert werden kann. Dies stellt eine Verbesserung dar. Damit ist allerdings eine Steigerung der Komplexität durch den Einsatz eines Hybridverfahrens verbunden. Die vorgeschalteten Membranhybridverfahren können mit der physisorptiven Absorption bei 20 bar verglichen werden, da hier auch das verdichtete, vorgereinigte Gas in den Absorber tritt. Die Betriebskosten der Hybridverfahren liegen darüber oder haben einen größeren Methanverlust. Die Investition in ein Verfahren mit Membranen als auch einer Absorptionskolonne unter Druck scheint nicht gerechtfertigt. Die singulären Membranverfahren und die Absorption unter Druck sind relativ gleichwertig. Die Betriebskosten der Membranen liegen etwas höher, dafür ist ein geringerer Methanverlust möglich. Die ökonomische Auswahl hängt dann von den Investitionskosten ab. Diese alleinstehenden Verfahren sind den Hybridverfahren aber aufgrund der Einsparung eines Verfahrensschritts vorzuziehen. Die sinnvollste und kostengünstigste Variante ist die reaktive Wäsche mit dem neu entwickelten Absorbens. Die Betriebskosten sind mit $0,07 \text{ Euro} \cdot \text{Nm}^{-3}$ sehr niedrig. Dabei ist das Verfahren drucklos ausgeführt und so kein Druck oder Vakuum für die Regeneration notwendig. Wie in Abschnitt 4.5.2 diskutiert ist auch eine gleichzeitige Trocknung möglich. Der Wärmebedarf des untersuchten Lösungsmittels $[\text{WU115}]^{2+}[\text{Ac}]^{-2}$ liegt höher als das Projektziel von $1800 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ CO}_2$. Eine Fortsetzung der Lösungsmittelsuche sowie die Charakterisierung der in Abschnitt 4.5.2 entwickelten hypothetischen Lösungsmitteln sollte noch bessere Kandidaten mit niedrigeren Betriebskosten liefern. Dies stellt den vielversprechenden Charakter des in dieser Arbeit entwickelten Ansatzes zur Optimierung von Absorbentien heraus.

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Zusammenfassend konnte in der vorliegenden Arbeit ein Schema zur Auswahl von Lösungsmittelsystemen für die CO₂-Absorption aus Biogas entwickelt werden. Es wird auf die Stoffklassen der Ionischen Flüssigkeiten und hyperverzweigten Polymeren angewendet und berücksichtigt hierbei den Aspekt des molekularen Designs neuartiger Verbindungen. Dies wird mit Hilfe von computergestützten Methoden in einem frühen Stadium der Lösungsmittelauswahl erreicht. Vorhersagemethoden liefern eine Abschätzung der thermophysikalischen Daten und geben damit die Möglichkeit zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Molekülstruktur und Eigenschaften. Prozessmodellierungen wurden verwendet, um das Zusammenspiel dieser Eigenschaften auf das Prozessverhalten abbilden zu können. So soll die Auswahl eines Stoffes nicht auf ein einzelnes Merkmal beschränkt sein und der optimale Kandidat für den Gesamtprozess gefunden werden. Bewertungsgrundlagen sind Vorgaben für Prozesskennwerte, wie der Wärmebedarf oder der Methanverlust, und Lösungsmiteigenschaften, wie der Schmelzpunkt und die Viskosität. Dieser Anforderungskatalog wurde im Rahmen einer Kooperation mit akademischen und industriellen Partnern definiert und gibt so ein Profil eines neuen Absorbens vor, dass herkömmlichen und aktuell eingesetzten Systemen verfahrenstechnisch und ökonomisch überlegen ist. So wird eine Verbindung zwischen der universitären Entwicklung und der Anwendung in der Biogasaufarbeitung geschaffen. Die identifizierten Stoffe wurden synthetisiert und experimentell charakterisiert. Die wesentlichen Erkenntnisse der Arbeit stellen sich wie folgt dar:

1. Gruppenbeitragsmethoden anderer Autoren bieten eine gute Möglichkeit zur Beschreibung und Vorhersage von Reinstoffeigenschaften, wie der Wärmekapazität und des Schmelzpunkts, von Ionischen Flüssigkeiten. Die Abweichung zwischen experimentellen und modellierten Werten lag unter 10 %. Für hyperverzweigte Polymere konnte keine geeignete Methode zur Vorhersage von thermophysikalischen Eigenschaften in der Literatur gefunden werden. Darüber hinaus sind nicht genug experimentellen Daten vorhanden, um eigene Methoden für die entsprechenden Stoffeigenschaften zu entwickeln. Für die Beschreibung von Wechselwirkungseigenschaften wie die Löslichkeit von Wasser oder Gasen in Ionischen Flüssigkeiten liefert das Modell COSMO-RS gute Ergebnisse. Für das System Wasser-Ionische Flüssigkeit lag die Abweichung von vorhergesagtem und experimentellen Partialdruck Wasser über der Lösung bei unter 10 %. Zur Verbesserung der quantitativen Vorhersagequalität der Gaslöslichkeit wurde das Konzept der sogenannten relativen Löslichkeit entwickelt. Damit kann ein empirischer Korrekturfaktor bestimmt werden. Die Anpassung an einen experimentellen Datenpunkt ist ausreichend und kann dann auf alle Ionische Flüssigkeiten bei beliebigen Temperaturen angewendet werden. So wird der Vorhersagecharakter des COSMO-RS-Modells bewahrt. Mit diesem Korrekturfaktor lag die Abweichung zwischen vorhergesagtem und experimentell bestimmten Henrykoeffizienten von CO₂ in Ionischen Flüssigkeiten bei unter 10 %. Für die

vorhergesagte Methanlöslichkeit liegt die Abweichung, vor allem im Bereich niedriger Gaslöslichkeit, höher. Für die Vorhersage der Gaslöslichkeit mit COSMO-RS konnten für hyperverzweigte Polymere ähnliche Ergebnisse wie für ionische Flüssigkeiten abgeleitet werden. Zur Beschreibung der molekularen Struktur in den quantenchemischen Rechenschritten wurde das Konzept der meta-Dateien angewendet. Der Ansatz der relativen Löslichkeit konnte erfolgreich auf hyperverzweigte Polymere und deren wässrige Lösungen übertragen werden. Die Abweichung zwischen vorhergesagten und experimentellen Henrykoeffizienten ist kleiner 10 %. Zur Vorausberechnung der physisorptiven und chemischen gebundenen CO₂-Menge in reaktiven ionischen Flüssigkeiten und der Wärmetönung dieser Reaktion wurde ein Vorgehen basierend auf quantenchemischen Grundlagen entwickelt. Die Ergebnisse sind hierbei stark von den gewählten Theorien in den quantenchemischen Rechnungen abhängig. Die gebundene CO₂-Menge wurde dabei nur unzureichend genau vorhergesagt. Die Qualität der Ergebnisse für die Wärmetönung war höher. In der Anwendung in einem Screening auf eine große Anzahl möglicher reaktiver Struktur und zur Identifizierung neuer Reaktionswege ist der Ansatz nicht geeignet. Es ist nur eine Abschätzung des prinzipiellen Ablaufs einer Reaktion, der Vergleich der Kapazität verschiedener Strukturen untereinander sowie eine Abschätzung der Höhe der zu erwartenden Wärmetönung möglich.

2. Der Prozess der CO₂-Absorption mit Lösungsmittelregeneration wurde mit einem Modell in Aspen Plus abgebildet und für Prozessdaten aus einer realen Biogasaufarbeitung validiert. In der Simulation können physisorptive und reaktive Lösungsprozesse abgebildet werden. Für die Verwendung von Stoffen, für die keine Daten in der Datenbank des Simulationsprogrammes hinterlegt sind, wurde ein entsprechendes Vorgehen entwickelt. Mit der Prozesssimulation ist eine Sensitivitätsanalyse von Prozesscharakteristika, wie Wärmebedarf, Methanverlust oder Restwassergehalt, in Abhängigkeit der thermophysikalischen Eigenschaften durchgeführt worden. Für physisorptive Lösungsmittel ergibt sich in Bezug auf den Wärmebedarf eine lineare Abhängigkeit von der Wärmekapazität, CO₂-Löslichkeit und molaren Masse, die sich gegenseitig nicht beeinflussen. Als Anforderungsprofil leitet sich ab, dass ein physisorptives Lösungsmittel eine minimale Wärmekapazität und molare Masse, eine maximale CO₂-Löslichkeit, eine minimale CH₄-Löslichkeit und eine hohe Wasserlöslichkeit haben soll, um optimale Prozessergebnisse zu erzielen. Die Verdünnung mit Wasser wirkt sich stark negativ aus. Für reaktive Lösungsmittel ergibt sich kein klarer Zusammenhang von Stoffdaten und Prozessverhalten. Einzelne Eigenschaften können für den Gesamtprozess sowohl positive als auch negative Auswirkungen haben, da sie sich an unterschiedlichen Stellen im Prozess unterschiedlich auswirken. Wässrige Lösungen wirken sich bei reaktiven Lösungsmittel weniger stark negativ als bei physisorptiven Lösungsmittel. Der Wärmebedarf kann durch Erhöhung des Desorptionsdrucks wieder gesenkt werden. Um sie mit dem Absorptionsprozess vergleichen zu können, wurde ein Prozessmodell für die

Gaspermeation entwickelt und ausgewertet. Mit einstufigen Membranverfahren kann die gewünschte Produktgaszusammensetzung und Methanverlust nicht erreicht werden. Bei zweistufigen Verfahren wurde zwischen der Enricherverschaltung mit zwei Kompressoren und der Stripperverschaltung unterschieden. Die Enrichervariante ist dabei weniger energieintensiv. Dieser Unterschied zwischen der Verschaltungen nimmt mit niedrigeren CO₂-Konzentrationen im Feed oder mit höherem Methanverlust im Abgas ab.

3. Für die Berechnung der Prozessperformance von Absorptionsverfahren wurden Short-Cut-Methoden entwickelt. Dabei wurden zum einen an die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse bei physisorptiven und reaktiven Lösungsmitteln empirische Gleichungen angepasst. Zum anderen wurde das Kremser-Verfahren um eine Beschreibung der realen Gas- und Flüssigkeitsströme erweitert und in einem Matlabprogramm implementiert. Im Vergleich mit der rigorosen Simulation in Aspen Plus weisen beide Methoden Abweichungen auf, die aber die Ergebnisse nicht substantiell beeinflussen. Die Durchführung einer großen Anzahl von Simulationen mit den Short-Cut-Modellen ist sehr viel schneller und dabei gleichzeitig robuster als mit Aspen Plus möglich. Diese Methoden wurden mit den Vorhersagemethoden in einem Screening kombiniert. Für eine große Anzahl hypothetischer Stoffe wurden die thermophysikalischen Eigenschaften vorhergesagt und das Prozessverhalten abgeschätzt. Für physisorptive Lösungsmittel lieferte die Evaluation von über 20000 ionischen Flüssigkeiten keinen geeigneten Kandidaten. Der Wärmebedarf oder Methanverlust war zu hoch. Auch die Betrachtung von nicht-reaktiven hypervverzweigten Polymeren lieferte keinen Kandidaten mit entsprechenden Prozesseigenschaften. Komplexe Fluide sind als physikalische Lösungsmittel in der CO₂-Absorption nicht geeignet. Für reaktive ionische Flüssigkeiten konnte das Screening auf die Identifizierung von optimierten Gegenionen angewendet werden. Dabei wurde das reaktive Ion und damit die Reaktionscharakteristik konstant gehalten. Auf diese Weise konnten Verbindungen ermittelt werden, die die definierten Anforderungen an Methanverlust und Wärmebedarf aus den Projektzielen erreichen.
4. Basierend auf den Ergebnissen aus dem Screening wurden in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Erlangen vielversprechende reaktive ionische Flüssigkeiten synthetisiert. Dabei wurden vor allem Strukturen mit zweikernigen Imidazoliumkationen verwendet, die in Bezug auf thermische Stabilität und Reaktivität bessere Eigenschaften als herkömmliche Verbindungen versprechen. Von der Firma Dendritech wurden zwei hypervverzweigte Polymere zur Verfügung gestellt, die eine geringe molare Masse aufweisen und so eine gute massenbezogene Löslichkeit aufweisen sollen. Die Substanzen wurden in wässriger Lösung in ihren CO₂-Lösungsverhalten sowie in hydrodynamischen Eigenschaften wie Dichte und Viskosität charakterisiert. Für die Polymere wurde zum ersten Mal die Reaktion mit CO₂ bei den Messungen berücksichtigt. Für eine zweikernige ionische Flüssigkeit sowie die hypervverzweigten Polymeren wurden CO₂-Kapazitäten gemessen, die im Bereich aktueller Aminsyste-me oder sogar besser

liegen. Zur Erreichung der vorgegebenen Viskosität müssen diese in wässriger Lösung vorliegen. Die Reinstoffviskositäten liegen zu hoch.

5. Mit den Prozessmodellen wurde eine Optimierung der Parameter wie z.B. der Druck in der Desorption durchgeführt, die nicht durch die Projektziele definiert waren. Für die neu entwickelten Lösungsmittel wurden die experimentell ermittelten Stoffdaten in die Simulation integriert. Durch die Kombination der Absorptions- mit den Membranverfahren wurde die Möglichkeit eines Hybridverfahrens evaluiert. Dabei wurde ermittelt, dass mit reaktiven Absorbentien, zweistufigen Membranverfahren sowie in einem Hybridprozess mit nachgeschalteter Membran die Vorgaben im Wärmebedarf und Methanverlust eingehalten werden. Für eine wirtschaftliche Bewertung der Verfahrensvarianten wurde eine Betriebskostenabschätzung basierend auf den Simulationsergebnissen für den Wärmebedarf und der Kompressorleistung durchgeführt. Hier ergeben sich die niedrigsten Kosten bei der neu entwickelten Ionischen Flüssigkeit. Niedrige Werte weisen darüber hinaus die zweistufigen Membranverfahren sowie die Absorption mit einem physisorptiven Lösungsmittel bei 20 bar Absorberdruck auf. Hier sind dann aber Abstriche im Methanverlust hinzunehmen. Hybridverfahren sind aufgrund der Betriebs- und Investitionskosten nicht rentabel. Insgesamt ergeben sich mit den neu entwickelten reaktiven Absorbentien aussichtsreiche Kandidaten, die sowohl von der Produktqualität als auch den Kosten sehr gute Ergebnisse liefern.

Es konnte ein neu entwickelter Ansatz zur Entwicklung von CO₂-Absorbentien erfolgreich umgesetzt werden. In künftigen Arbeiten kann die Betrachtung auf die Abtrennung weiterer Gasbestandteile in Biogas ausgedehnt werden. Dies bietet die Möglichkeit ein Lösungsmittel zu finden, mit dem mehrere Abtrennschritte zu einem zusammengefügt werden. In den theoretischen Beschreibungen können Verbesserungen für die in dieser Arbeit verwendeten Modelle gefunden werden. Für hyperverzweigte Polymere sind hierzu Neuentwicklungen für die Vorhersage von Reinstoffeigenschaften notwendig. Als experimentelle Arbeit schließt sich jetzt die vollständige Charakterisierung der neu entwickelten Lösungsmittelkandidaten an, bei denen die Methanlöslichkeit oder die Wärmekapazität vermessen werden. Die Untersuchung in Technikumsversuchen unter realen Bedingungen mit realem Biogas ist erforderlich, um die Eignung der Lösungsmittel in der praktischen Anwendung und in einem längeren Zeitraum zu bewerten. Darüber hinaus kann der neue Ansatz zur Entwicklung von Absorbentien, der als computergestützte Methoden die Stoffdatenvorhersage und die Auswertung in entsprechend Prozessmodellen verbindet, auf andere Fragestellungen in der Verfahrenstechnik angewendet werden.

6 LITERATURVERZEICHNIS

- Ahosseini, A. , Ortega, E. , Sensenich, B. und Scurto, A. M. (2009): Viscosity of n-alkyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids saturated with compressed CO₂. *Fluid Phase Equilibria*, 286, 62-68.
- Aki, S. N. V. K. , Mellein, B. R. , Saurer, E. M. und Brennecke, J. F. (2004): High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 20355-20365.
- Anderson, Jared L. , Ding, Rongfang , Ellern, Arkady und Armstrong, Daniel W. (2004): Structure and Properties of High Stability Geminal Dicationic Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 593-604.
- Anderson, Jessica L. , Dixon, JaNeille K. und Brennecke, Joan F. (2007): Solubility of CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, O₂, and N₂ in 1-Hexyl-3-methylpyridinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to Other Ionic Liquids. *Accounts of Chemical Research*, 40, 1208-1216.
- Anthony, J. L. , Anderson, J. L. , Maginn, E. J. und Brennecke, J. F. (2005): Anion effects on gas solubility in ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 6366-6374.
- Anthony, J. L. , Maginn, E. J. und Brennecke, J. F. (2002a): Gas solubilities in 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Ionic Liquids*, 818, 260-269.
- Anthony, J. L. , Maginn, E. J. und Brennecke, J. F. (2002b): Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 7315-7320.
- Anthony, Jennifer L. , Aki, Sudhir N. V. K. , Maginn, Edward J. und Brennecke, Joan F. (2004): Feasibility of using ionic liquids for carbon dioxide capture. *International Journal of Environmental Technology and Management*, 4, 105-115.
- Anthony, Jennifer L. , Maginn, Edward J. und Brennecke, Joan F. (2002c): Solubilities and Thermodynamic Properties of Gases in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106, 7315-7320.
- Baker, Richard W. und Lokhandwala, Kaaeid (2008): Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 2109-2121.
- Balster, J. , Ungerank, M. , Visser, T. und Baumgarten, D. (2012): Membrane Process for Biogas Upgrading with Highly Selective SEPURAN® Membranes. *Procedia Engineering*, 44, 14-15.

- Baltus, R. E. , Culbertson, B. H. , Dai, S. , Luo, H. M. und DePaoli, D. W. (2004): Low-pressure solubility of carbon dioxide in room-temperature ionic liquids measured with a quartz crystal microbalance. *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 721-727.
- Baltus, Ruth E. , Counce, Robert M. , Culbertson, Benjamin H. , Luo, Huimin , DePaoli, David W. , Dai, Sheng und Duckworth, Douglas C. (2005): Examination of the Potential of Ionic Liquids for Gas Separations. *Separation Science and Technology*, 40, 525-541.
- Bara, Jason E. , Carlisle, Trevor K. , Gabriel, Christopher J. , Camper, Dean , Finotello, Alexia , Gin, Douglas L. und Noble, Richard D. (2009): Guide to CO₂ Separations in Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 2739-2751.
- Bartlett, Rodney J. (1989): Coupled-cluster approach to molecular structure and spectra: a step toward predictive quantum chemistry. *The Journal of Physical Chemistry*, 93, 1697-1708.
- Bates, Eleanor D. , Mayton, Rebecca D. , Ntai, Ioanna und Davis, James H. (2002): CO₂ Capture by a Task-Specific Ionic Liquid. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 926-927.
- Behling, R.D. , Ohlrogge, K. und Peinemann, K.V. (1989): Rückgewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Abluft mit Hilfe von Membranen, GKSS-Forschungszentrum, 1989.
- Berger, H. (2005): Energieeffiziente Technologien und effizienzsteigernde Maßnahmen: praxiserprobte Anwendungen und Innovationen, Umweltbundesamt.
- Birbilis, Nick , Howlett, Patrick C. , MacFarlane, Douglas R. und Forsyth, Maria (2007): Exploring corrosion protection of Mg via ionic liquid pretreatment. *Surface and Coatings Technology*, 201, 4496-4504.
- Blanchard, Lynnette A. , Gu, Zhiyong und Brennecke, Joan F. (2001): High-Pressure Phase Behavior of Ionic Liquid/CO₂ Systems. *Journal of Physical Chemistry B*, 105, 2437-2444.
- Blath, Jessica , Deubler, Natalie , Hirth, Thomas und Schiestel, Thomas (2012): Chemisorption of carbon dioxide in imidazolium based ionic liquids with carboxylic anions. *Chemical Engineering Journal*, 181–182, 152-158.
- Born, M. (1920): Volumes and heats of hydration of ions. *Z. Phys.*, 1, 45-8.
- Born, M. und Oppenheimer, R. (1927): Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389, 457-484.
- Botero, Cristina. (2007): Simulation of a post-combustion CO₂ Absorption Process: Evaluation of new Solvents and Comparison with state-of-the-art Technology. Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg.

- Bougie, Francis und Iliuta, Maria C. (2012): Sterically Hindered Amine-Based Absorbents for the Removal of CO₂ from Gas Streams. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57, 635-669.
- Buggert, Matthias. (2003): Modellierung von Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichten hyperververzweigter Polymere mit quantenchemischen Methoden. Diplomarbeit, Technische Universität Berlin.
- Cadena, Cesar , Anthony, Jennifer L. , Shah, Jindal K. , Morrow, Timothy I. , Brennecke, Joan F. und Maginn, Edward J. (2004): Why Is CO₂ so Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids? *Journal of the American Chemical Society*, 126, 5300–5308.
- Calvar, Noelia , González, Begoña , Domínguez, Ángeles und Macedo, Eugénia A. (2009): Osmotic coefficients of binary mixtures of four ionic liquids with ethanol or water at T=(313.15 and 333.15)K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41, 11-16.
- Camper, D. , Becker, C. , Koval, C. und Noble, R. (2005): Low pressure hydrocarbon solubility in room temperature ionic liquids containing imidazolium rings interpreted using regular solution theory. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 1928-1933.
- Camper, D. , Scovazzo, P. , Koval, C. und Noble, R. (2004): Gas solubilities in room-temperature ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 3049-3054.
- Camper, Dean , Becker, Collin , Koval, Carl und Noble, Richard (2006): Diffusion and Solubility Measurements in Room Temperature Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 445–450.
- Carvalho, P. J. , Alvarez, V. H. , Machado, J. J. B. , Pauly, J. , Daridon, J. L. , Marrucho, I. M. , Aznar, M. und Coutinho, J. A. P. (2009): High pressure phase behavior of carbon dioxide in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids. *Journal of Supercritical Fluids*, 48, 99-107.
- Carvalho, Pedro J. , Alvarez, Victor H. , Marrucho, Isabel M. , Aznar, Martin und Coutinho, Joao A. P. (2010): High carbon dioxide solubilities in trihexyltetradecylphosphonium-based ionic liquids. *Journal of Supercritical Fluids*, 52, 258–265.
- Cerbe, G. (2008): Grundlagen der Gastechnik: Gasbeschaffung - Gasverteilung - Gasverwendung, Hanser Fachbuchverlag.
- Constantinescu, Dana , Schaber, Karlheinz , Agel, Friederike , Klingele, Marco H. und Schubert, Thomas J. S. (2007): Viscosities, Vapor Pressures, and Excess Enthalpies of Choline Lactate + Water, Choline Glycolate + Water, and Choline Methanesulfonate + Water Systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52, 1280-1285.
- Denkewalter, Robert G. , Kolc, Jaroslav und Lukasavage, William J. (1981): Macromolecular highly branched homogeneous compound based on lysine units. Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.

- Dewar, Michael J. S. und Thiel, Walter (1977): Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. Journal of the American Chemical Society, 99, 4899-4907.
- Dewar, Michael J. S. , Zoebisch, Eve G. , Healy, Eamonn F. und Stewart, James J. P. (1985): Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. Journal of the American Chemical Society, 107, 3902-3909.
- Dreizler, Reiner M. und Gross, Eberhard K. U. (1990): Density functional theory : an approach to the quantum many-body problem, Berlin [u.a.], Springer.
- DVGW (2004): Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung. DVGW-Arbeitsblatt G 262, Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches, Bonn
- DVGW (2008): Gasbeschaffenheit. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches, Bonn.
- Dymek, Chester J. und Stewart, James J. P. (1989): Calculation of hydrogen-bonding interactions between ions in room-temperature molten salts. Inorganic Chemistry, 28, 1472-1476.
- Eckert, Frank (2010): COSMOtherm Users Manual.
- Eschenbacher, Ellen. (2012): Screening von Ionischen Flüssigkeiten mit COSMO-RS für die Anwendung in der Biogasaufbereitung. Bachelorarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg.
- Fang, Jianhua , Kita, Hidetoshi und Okamoto, Ken-ichi (2000): Hyperbranched Polyimides for Gas Separation Applications. 1. Synthesis and Characterization. Macromolecules, 33, 4639-4646.
- Farag, Hala K. und Endres, Frank (2008): Studies on the synthesis of nano-alumina in air and water stable ionic liquids. Journal of Materials Chemistry, 18, 442-449.
- Finotello, Alexia , Bara, Jason E. , Camper, Dean und Noble, Richard D. (2007): Room-Temperature Ionic Liquids: Temperature Dependence of Gas Solubility Selectivity. Industrial & Engineering Chemistry Research, 47, 3453-3459.
- Fitzer, Erich , Fritz, Werner , Emig, Gerhard und Fitzer Fritz, Emig (1995): Technische Chemie : Einführung in die chemische Reaktionstechnik ; mit 45 Tabellen und 34 Rechenbeispielen, Berlin [u.a.], Springer.
- Flory, Paul J. (1953): Polymer Chemistry, Cornell University Press.
- FNR. (2006): Biogasgewinnung und -nutzung. Studie, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.
- Frechet, Jean M. J. , Hawker, Craig J. und Wooley, Karen L. (1994): The convergent route to globular dendritic macromolecules: a versatile approach to precisely functionalized

- three-dimensional polymers and novel block copolymers. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, A31, 1627-45.
- Fréchet, Jean M. J. und Tomalia, Donald A. (2001): *Dendrimers and other dendritic polymers*, Chichester [u.a.], Wiley.
- Fredenslund, Aage , Gmehling, Jurgen und Rasmussen, Peter (1977): *Vapor-Liquid Equilibriums using UNIFAC. A Group-Contribution Method*, Elsevier.
- Fredenslund, Aage , Jones, Russell L. und Prausnitz, John M. (1975): Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, 21, 1086-1099.
- Freeman, Benny und Yampolskii, Yuri (2010): *Membrane Gas Separation*, Hoboken, John Wiley & Sons.
- Fukumoto, Kenta , Yoshizawa, Masahiro und Ohno, Hiroyuki (2005): Room Temperature Ionic Liquids from 20 Natural Amino Acids. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 2398-2399.
- Fukushima, Takanori und Aida, Takuzo (2007): Ionic Liquids for Soft Functional Materials with Carbon Nanotubes. *Chemistry – A European Journal*, 13, 5048-5058.
- Ge, Rile , Hardacre, Christopher , Jacquemin, Johan , Nancarrow, Paul und Rooney, David W. (2008): Heat Capacities of Ionic Liquids as a Function of Temperature at 0.1 MPa. Measurement and Prediction. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53, 2148-2153.
- Ghosal, K. , Chern, R. T. , Freeman, B. D. , Daly, W. H. und Negulescu, I. I. (1996): Effect of Basic Substituents on Gas Sorption and Permeation in Polysulfone. *Macromolecules*, 29, 4360-4369.
- Gmehling, Jürgen und Kolbe, Bärbel (1992): *Thermodynamik*, Weinheim [u.a.], VCH.
- Goodrich, Brett F. , de la Fuente, Juan C. , Gurkan, Burcu E. , Lopez, Zulema K. , Price, Erica A. , Huang, Yong und Brennecke, Joan F. (2011a): Effect of Water and Temperature on Absorption of CO₂ by Amine-Functionalized Anion-Tethered Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115, 9140-9150.
- Goodrich, Brett F. , La Fuente, Juan C. , Gurkan, Burcu E. , Zadigian, David J. , Price, Erica A. , Huang, Yong und Brennecke, Joan F. (2011b): Experimental Measurements of Amine-Functionalized Anion-Tethered Ionic Liquids with Carbon Dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 111–118.
- Gorke, Johnathan , Srienc, Friedrich und Kazlauskas, Romas (2010): Toward advanced ionic liquids. Polar, enzyme-friendly solvents for biocatalysis. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15, 40-53.
- Götz, Manuel , Köppel, Wolfgang , Reimert, Rainer und Graf, Frank (2011): Optimierungspotenzial von Wäschen zur Biogasaufbereitung. Teil 1 – Physikalische Wäschen

- Potential to Optimize Scrubbers for Biogas Cleaning. Part 1 – Physical Scrubbers. *Chemie Ingenieur Technik*, 83, 858-866.
- Guo, Kaihua , Bi, Yin , Sun, Li , Su, Hang und Hungpu, Lixia (2012): Experiment and Correlation of Vapor–Liquid Equilibrium of Aqueous Solutions of Hydrophilic Ionic Liquids: 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate and 1-Hexyl-3-methylimidazolium Chloride. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57, 2243-2251.
- Gurau, Gabriela , Rodríguez, Héctor , Kelley, Steven P. , Janiczek, Peter , Kalb, Roland S. und Rogers, Robin D. (2011): Demonstration of Chemisorption of Carbon Dioxide in 1,3-Dialkylimidazolium Acetate Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 12024-12026.
- Gurkan, B. , Goodrich, B. F. , Mindrup, E. M. , Ficke, L. E. , Massel, M. , Seo, S. , Senftle, T. P. , Wu, H. , Glaser, M. F. , Shah, J. K. , Maginn, E. J. , Brennecke, J. F. und Schneider, W. F. (2010a): Molecular Design of High Capacity, Low Viscosity, Chemically Tunable Ionic Liquids for CO₂ Capture. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 3494–3499.
- Gurkan, Burcu E. , de la Fuente, Juan C. , Mindrup, Elaine M. , Ficke, Lindsay E. , Goodrich, Brett F. , Price, Erica A. , Schneider, William F. und Brennecke, Joan F. (2010b): Equimolar CO₂ Absorption by Anion-Functionalized Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 132, 2116-2117.
- Gutowski, Keith E. und Maginn, Edward J. (2008): Amine-Functionalized Task-Specific Ionic Liquids: A Mechanistic Explanation for the Dramatic Increase in Viscosity upon Complexation with CO₂ from Molecular Simulation. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 14690-14704.
- Haar, L. , Gallagher, J.S. , Kell, G.S. und System, National Standard Reference Data (1984): NBS/NRC Steam Tables: Thermodynamic and Transport Properties and Computer Programs for Vapor and Liquid States of Water in SI Units, Hemisphere Publishing Corporation.
- Hawker, C. J. , Lee, R. und Frechet, J. M. J. (1991): One-step synthesis of hyperbranched dendritic polyesters. *Journal of the American Chemical Society*, 113, 4583-4588.
- Herbert, Wilhelm (1956): The Rectisol process for the purification of pressure gases. *Erdoel Kohle*, 9, 77-81.
- Ho, W. S. Winston und Sirkar, Kamalesh K. (1992): *Membrane handbook*, New York, Van Nostrand Reinhold.
- Hölter, D. , Burgath, A. und Frey, H. (1997): Degree of branching in hyperbranched polymers. *Acta Polymerica*, 48, 30-35.
- Houde, A. Y. , Krishnakumar, B. , Charati, S. G. und Stern, S. A. (1996): Permeability of dense (homogeneous) cellulose acetate membranes to methane, carbon dioxide, and their mixtures at elevated pressures. *Journal of Applied Polymer Science*, 62, 2181-2192.

- Hovestadt, Maximilian. (2012): Einfluss von Stoffeigenschaften Ionischer Flüssigkeiten auf die CO₂-Absorption aus Biogas. Bachelorarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg.
- Hübner, Hartmut. (2009): Untersuchung des Einflusses von Atom- und Ionenradien auf die Vorhersagequalität der quantenchemischen Methode COSMO-RS. Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg.
- Husson-Borg, P. , Majer, V. und Gomes, M. F. C. (2003): Solubilities of oxygen and carbon dioxide in butyl methyl imidazolium tetrafluoroborate as a function of temperature and at pressures close to atmospheric pressure. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 48, 480-485.
- Jacquemin, J. , Gomes, M. F. C. , Husson, P. und Majer, V. (2006a): Solubility of carbon dioxide, ethane, methane, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon, and carbon monoxide in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate between temperatures 283 K and 343 K and at pressures close to atmospheric. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 38, 490-502.
- Jacquemin, Johan , Husson, Pascale , Majer, Vladimir und Gomes, Margarida F. Costa (2006b): Low-pressure solubilities and thermodynamics of solvation of eight gases in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Fluid Phase Equilibria*, 240, 87-95.
- Janeba, Erika. (2011): Aufbau und Inbetriebnahme einer Apparatur zur Messung von Gaslöslichkeiten. Bachelorarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg.
- Joback, K. G. und Reid, R. C. (1987): Estimation of pure-component properties from Group-Contributions. *Chemical Engineering Communications*, 57, 233-243.
- Jork, C. , Kristen, C. , Pieraccini, D. , Stark, A. , Chiappe, C. , Beste, Y. A. und Arlt, W. (2005): Tailor-made ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.*, 37, 537-558.
- Jork, Carsten. (2006): Optimierung von Ionischen Flüssigkeiten als selektive Zusatzstoffe in der thermischen Trenntechnik. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg.
- Jou, Fang-Yuan , Mather, Alan E. und Otto, Frederick D. (1995): The solubility of CO₂ in a 30 mass percent monoethanolamine solution. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73, 140-147.
- Kamps, A. P. S. , Tuma, D. , Xia, J. Z. und Maurer, G. (2003): Solubility of CO₂ in the ionic liquid [bmim][PF₆]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 48, 746-749.
- Kanehashi, Shinji , Sato, Shuichi und Nagai, Kazukiyo. (Year): Published. Synthesis and gas permeability of hyperbranched and cross-linked polyimide membranes. (Hrsg.), 2010. John Wiley & Sons Ltd., 3-27.
- Kärnä, M. , Lahtinen, M. , Hakkarainen, P. und Valkonen, J. (2010): Physicochemical Properties of New Dicationic Ether-Functionalized Low Melting Point Ammonium Salts. *Australian Journal of Chemistry*, 63, 1122-1137.

- Kato, Ryo und Gmehling, Jürgen (2005): Measurement and correlation of vapor–liquid equilibria of binary systems containing the ionic liquids [EMIM][(CF₃SO₂)₂N], [BMIM][(CF₃SO₂)₂N], [MMIM][(CH₃)₂PO₄] and oxygenated organic compounds respectively water. *Fluid Phase Equilibria*, 231, 38-43.
- Kim, Y. S. , Choi, W. Y. , Jang, J. H. , Yoo, K. P. und Lee, C. S. (2005): Solubility measurement and prediction of carbon dioxide in ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 228, 439-445.
- Kim, Young H. und Webster, Owen W. (1990): Water soluble hyperbranched polyphenylene: "a unimolecular micelle?". *Journal of the American Chemical Society*, 112, 4592-4593.
- Kirkwood, John G. (1934): Theory of Solutions of Molecules Containing Widely Separated Charges with Special Application to Zwitterions. *The Journal of Chemical Physics*, 2, 351-361.
- Klamt, A. und Eckert, F. (2000): COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 172, 43-72.
- Klamt, A. und Schuurmann, G. (1993): COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *Journal of the Chemical Society*, 799–805.
- Klamt, Andreas (1995): Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. *Journal of Physical Chemistry*, 99, 2224–2235.
- Knauer, Dominik. (2012): Neue Lösungsmittelkonzepte auf Basis von Polyalphaolefinen und Ionischen Flüssigkeiten und deren Eignung als Technische Fluide. Bachelorarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg.
- Koch, Wolfram und Holthausen, Max C. (2002): A chemist's guide to density functional theory, Weinheim [u.a.], Wiley-VCH.
- Kohl, Arthur L. und Nielsen, Richard B. (1997): Gas purification, Gulf Professional Publishing.
- Krayl, Petra (2009): Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz - Erfahrungsberichte der ersten Biomethananlagen. *energie | wasser-praxis*, 20-26.
- Kremser, Alois (1930): Theoretical analysis of absorption process. *Natl. Pet. News*, 22, 43-9.
- Kroon, M. C. , Shariati, A. , Costantini, M. , van Spronsen, J. , Witkamp, G. J. , Sheldon, R. A. und Peters, C. J. (2005): High-pressure phase Behavior of systems with ionic liquids: Part V. The binary system carbon dioxide+1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 50, 173-176.
- Kumetan, Jacek , Pérez-Salado Kamps, Álvaro , Tuma, Dirk und Maurer, Gerd (2007): Solubility of the Single Gases Methane and Xenon in the Ionic Liquid [HMIM][Tf₂N]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 8236-8240.

- Lazzús, Juan A. (2012): A group contribution method to predict the melting point of ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 313, 1–6.
- Lewis, Gilbert Newton (1901): The Law of Physico-Chemical Change. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 37, 49-69.
- Ma, Jing-wen , Zhou, Zheng , Zhang, Feng , Fang, Cheng-gang , Wu, You-ting , Zhang, Zhi-bing und Li, Ai-min (2011): Ditetraalkylammonium Amino Acid Ionic Liquids as CO₂ Absorbents of High Capacity. *Environmental Science & Technology*, 45, 10627-10633.
- Maaßen, Siegmara , Arlt, Wolfgang und Klamt, Andreas (1995): Vorhersage von Gaslöslichkeiten und Verteilungskoeffizienten aufgrund von Molekülorbitalrechnungen (COSMO) unter Berücksichtigung des Lösungsmiteleinflusses. *Chemie Ingenieur Technik*, 67, 476-479.
- MacFarlane, Douglas R. , Forsyth, Maria , Howlett, Patrick C. , Pringle, Jennifer M. , Sun, Jiazeng , Annat, Gary , Neil, Wayne und Izgorodina, Ekaterina I. (2007): Ionic Liquids in Electrochemical Devices and Processes: Managing Interfacial Electrochemistry. *Accounts of Chemical Research*, 40, 1165-1173.
- Malmström, Eva und Hult, Anders (1997): Hyperbranched Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 37, 555-579.
- Mangalapally, Hari Prasad , Notz, Ralf , Asprion, Norbert , Sieder, Georg , Garcia, Hugo und Hasse, Hans (2012): Pilot plant study of four new solvents for post combustion carbon dioxide capture by reactive absorption and comparison to MEA. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 8, 205-216.
- Melin, T. und Rautenbach, R. (2010): *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Springer.
- Morgan, David , Ferguson, Lee und Scovazzo, Paul (2005): Diffusivities of Gases in Room-Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations Obtained Using a Lag-Time Technique. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 4815-4823.
- Mortimer, Charles E. und Müller, Ulrich (2003): *Chemie : Das Basiswissen der Chemie*, Stuttgart, Thieme.
- Mühlenhoff, Jörg und Dittrich, Kay. (2011): *Biogas-Nutzungspfade im Vergleich. Studie*, Agentur für Erneuerbare Energien.
- Nannoolal, Yash , Rarey, Jürgen und Ramjugernath, Deresh (2007): Estimation of pure component properties: Part 2. Estimation of critical property data by group contribution. *Fluid Phase Equilibria*, 252, 1-27.
- Newman, Stephen A. (1985): *Acid and sour gas treating processes : latest data and methods for designing and operating today's gas treating*, Houston [u.a.], Gulf Publ. Co.
- Nunes, Suzana Pereira und Peinemann, Klaus-Viktor (2007): *Membrane Technology : in the Chemical Industry*, Hoboken, Wiley-VCH.

- O'Connell, John Paul und Haile, J. M. (2005): Thermodynamics : fundamentals and applications, Cambridge [u.a.], Cambridge Univ. Press.
- Ohle, A. (2010): GenosorbN: Neues Absorptionsmittel für die CO₂-Entfernung aus Gasströmen. Chemie Ingenieur Technik, 82, 666-672.
- Ohle, Andrea. (2009): CO₂-Abtrennung aus Gasströmen durch Absorption in Poly(methyldiglykol)amin. Dissertation, Technische Universität Dresden.
- Ohno, Hiroyuki und Ito, Kaori (1998): Room-Temperature Molten Salt Polymers as a Matrix for Fast Ion Conduction. Chemistry Letters, 27, 751-752.
- Onsager, Lars (1936): Electric Moments of Molecules in Liquids. Journal of the American Chemical Society, 58, 1486-1493.
- Ott, Lothar. (2005): Stoffliche Nutzung von Biomasse mit Hilfe von nah- und überkritischem Wasser. Dissertation, TU Darmstadt.
- Payagala, Tharanga , Huang, Junmin , Breitbach, Zachary S. , Sharma, Pritesh S. und Armstrong, Daniel W. (2007): Unsymmetrical Dicationic Ionic Liquids: Manipulation of Physicochemical Properties Using Specific Structural Architectures. Chemistry of Materials, 19, 5848-5850.
- Poling, Bruce E. , Prausnitz, John M. und O'Connell, John Paul (2001): The properties of gases and liquids, New York, NY [u.a.], McGraw-Hill.
- Prausnitz, J. M. und Shair, F. H. (1961): A thermodynamic correlation of gas solubilities. AIChE Journal, 7, 682-687.
- Prausnitz, John Michael , Lichtenthaler, Ruediger N. und Azevedo, Edmundo Gomes de (1999): Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, Upper Saddle River, NJ [u.a.], Prentice-Hall PTR.
- Priske, Markus , Baumgarten, Goetz und Ungerank, Markus. (Year): Published. Polyimidbasierte Membranen zur Gastrennung. (Hrsg.): Praxisforum Membrantechnik, 2009 Frankfurt am Main.
- Ren, W. , Sensenich, B. und Scurto, A. M. (2010): High-pressure phase equilibria of {carbon dioxide (CO₂) + n-alkyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide} ionic liquids. Journal of Chemical Thermodynamics, 42, 305-311.
- Reppich, M. , Datzmann, S. , Li, X. , Rosenbauer, S. , Schlecht, C. und Tschepur, S. (2009): Vergleich verschiedener Aufbereitungsverfahren von Biogas zur Einspeisung in das Erdgasnetz. Chemie Ingenieur Technik, 81, 211-223.
- Robeson, Lloyd M. (1991): Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. Journal of Membrane Science, 62, 165-185.
- Robeson, Lloyd M. (2008): The upper bound revisited. Journal of Membrane Science, 320, 390-400.

- Rodrigues, D.F. (2009): Model development of a membrane gas permeation unit for the separation of Hydrogen and Carbon Dioxide. Diplomarbeit, Technische Universität Lissabon.
- Rolker, J. , Botero, C. und Arlt, W. (2007a): Modellierung der CO₂-Absorption aus Rauchgasen: Symbiose der Energie- und Verfahrenstechnik. Chemie Ingenieur Technik, 79, 1319-1319.
- Rolker, Jörn. (2009): Verzweigte Polymere: Neue Absorbentien in der Thermischen Verfahrenstechnik. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg.
- Rolker, Jörn , Seiler, Matthias , Mokrushina, Liudmila und Arlt, Wolfgang (2007b): Potential of Branched Polymers in the Field of Gas Absorption: Experimental Gas Solubilities and Modeling. Industrial & Engineering Chemistry Research, 46, 6572–6583.
- Roos, B.O. (1992): Lecture notes in quantum chemistry, Berlin [etc.], Springer-Verlag.
- Sartori, Guido und Savage, David W. (1983): Sterically hindered amines for carbon dioxide removal from gases. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 22, 239-249.
- Schofer, Sonja H. , Kaftzik, Nicole , Wasserscheid, Peter und Kragl, Udo (2001): Enzyme catalysis in ionic liquids: lipase catalysed kinetic resolution of 1-phenylethanol with improved enantioselectivity. Chemical Communications, 0, 425-426.
- Scholz, Marco , Harlacher, Thomas , Melin, Thomas und Wessling, Matthias (2012): Modeling Gas Permeation by Linking Nonideal Effects. Industrial & Engineering Chemistry Research.
- Schrödinger, E. (1926): Quantisierung als Eigenwertproblem. Annalen der Physik, 384, 361-376.
- Schulte, Markus. (2012): Short-Cut-Methode zur Lösungsmittelauswahl für die CO₂-Abtrennung aus Biogas. Bachelorarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg.
- Scovazzo, P. , Camper, D. , Kieft, J. , Poshusta, J. , Koval, C. und Noble, R. (2004a): Regular solution theory and CO₂ gas solubility in room-temperature ionic liquids. Industrial & Engineering Chemistry Research, 43, 6855-6860.
- Scovazzo, Paul , Kieft, Jesse , Finan, Daniel A. , Koval, Carl , DuBois, Dan und Noble, Richard (2004b): Gas separations using non-hexafluorophosphate [PF₆]- anion supported ionic liquid membranes. Journal of Membrane Science, 238, 57-63.
- Seader, J. D. und Henley, Ernest J. (2006): Separation process principles, Hoboken, NJ, Wiley.
- Seiler, M. (2002): Dendritic Polymers – Interdisciplinary Research and Emerging Applications from Unique Structural Properties. Chemical Engineering & Technology, 25, 237-253.
- Seiler, M. , Köhler, D. und Arlt, W. (2003): Hyperbranched polymers: new selective solvents for extractive distillation and solvent extraction. Separation and Purification Technology, 30, 179-197.

- Seiler, Matthias. (2004a): Phase Behavior and New Applications of Hyperbranched Polymers in the Field of Chemical Engineering. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg.
- Seiler, Matthias (2006): Hyperbranched polymers: Phase behavior and new applications in the field of chemical engineering. *Fluid Phase Equilibria*, 241, 155-174.
- Seiler, Matthias , Jork, Carsten , Kavarnou, Asimina , Arlt, Wolfgang und Hirsch, Rolf (2004b): Separation of azeotropic mixtures using hyperbranched polymers or ionic liquids. *AIChE Journal*, 50, 2439-2454.
- Seiler, Matthias , Rolker, Jörn , Mokrushina, LyudmilaV , Kautz, Holger , Frey, Holger und Arlt, Wolfgang (2004c): Vapor-liquid equilibria in dendrimer and hyperbranched polymer solutions: experimental data and modeling using UNIFAC-FV. *Fluid Phase Equilibria*, 221, 83-96.
- Shariati, A. und Peters, C. J. (2005): High-pressure phase equilibria of systems with ionic liquids. *Journal of Supercritical Fluids*, 34, 171-176.
- Sharma, Pankaj , Choi, Soo-Hyun , Park, Sang-Do , Baek, Il-Hyun und Lee, Gil-Sun (2012): Selective chemical separation of carbondioxide by ether functionalized imidazolium cation based ionic liquids. *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 834-841.
- Shekaari, Hemayat und Mousavi, Sedighehnaz S. (2009): Measurement and modeling of osmotic coefficients of aqueous solution of ionic liquids using vapor pressure osmometry method. *Fluid Phase Equilibria*, 279, 73-79.
- Shekaari, Hemayat und Zafarani-Moattar, Mohammed Taghi (2007): Osmotic coefficients of some imidazolium based ionic liquids in water and acetonitrile at temperature 318.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 254, 198-203.
- Shen, Chong , Lu, Ying-zhou , Li, Xue-mei und Li, Chun-xi (2011): Effect of the Ionic Liquid Triethylmethylammonium Dimethylphosphate on the Vapor Pressure of Water, Methanol, Ethanol, and Their Binary Mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56, 1933-1940.
- Shiddiky, Muhammad J. A. und Torriero, Angel A. J. (2011): Application of ionic liquids in electrochemical sensing systems. *Biosensors and Bioelectronics*, 26, 1775-1787.
- Shiflett, M. B. und Yokozeki, A. (2005): Solubilities and diffusivities of carbon dioxide in ionic liquids: [BMIM][PF₆] and [BMIM][BF₄]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 4453-4464.
- Shiflett, M. B. und Yokozeki, A. (2006): Solubility and diffusivity of hydrofluorocarbons in room-temperature ionic liquids. *Aiche Journal*, 52, 1205-1219.
- Shin, E. K. und Lee, B. C. (2008): High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Ionic Liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 53, 2728-2734.
- Shirota, Hideaki , Mandai, Toshihiko , Fukazawa, Hiroki und Kato, Tatsuya (2011): Comparison between Dicationic and Monocationic Ionic Liquids: Liquid Density,

- Thermal Properties, Surface Tension, and Shear Viscosity. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56, 2453-2459.
- Siebert, Daniel. (2012): Evaluation alternativer Lösungsmittelkandidaten und Verfahrenskonzepte für die CO₂-Abscheidung aus Biogas. Masterarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg.
- Simon, R. H. M. (1956): Estimation of critical properties of organic compounds by the method of group contributions. A. L. Lyderren. Engineering Experiment Station Report 3. College of Engineering, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin (1955). 22 pages. *AIChE Journal*, 2, 12S-12S.
- Simoni, Luke D. , Ficke, Lindsay E. , Lambert, Caitlin A. , Stadtherr, Mark A. und Brennecke, Joan F. (2010): Measurement and Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium of Aqueous 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquid Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 3893-3901.
- Soriano, A. N. , Doma, B. T. und Li, M. H. (2009): Carbon dioxide solubility in 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 41, 525-529.
- Soriano, Allan N. , Doma, Bonifacio T. und Li, Meng-Hui (2008): Solubility of Carbon Dioxide in 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53, 2550-2555.
- Soutullo, Morgan D. , Odom, Carl I. , Wicker, Benjamin F. , Henderson, Camden N. , Stenson, Alexandra C. und Davis, James H. (2007): Reversible CO₂ Capture by Unexpected Plastic-, Resin-, and Gel-like Ionic Soft Materials Discovered during the Combi-Click Generation of a TSIL Library. *Chemistry of Materials*, 19, 3581-3583.
- Spuhl, Oliver (2006): Anwendung quantenchemischer Methoden in der Thermodynamik der Stofftrennung.
- Stark, Katharina. (2010): Simulation der CO₂-Absorption in der Biogasaufreinigung mit herkömmlichen und neuartigen Lösungsmitteln. Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg.
- Suarez, Paulo A. Z. , Selbach, Vânia M. , Dullius, Jeane E. L. , Einloft, Sandra , Piatnicki, Clarisse M. S. , Azambuja, Denise S. , de Souza, Roberto F. und Dupont, Jairton (1997): Enlarged electrochemical window in dialkyl-imidazolium cation based room-temperature air and water-stable molten salts. *Electrochimica Acta*, 42, 2533-2535.
- Sumartschenkowa, Irina A. , Verevkin, Sergey P. , Vasiltsova, Tatiana V. , Bich, Eckard , Heintz, Andreas , Shevelyova, Marina P. und Kabo, Gennady J. (2006): Experimental Study of Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethyl Sulfate Using Gas-Liquid Chromatography and Transpiration Method. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51, 2138-2144.
- Sweny, John W. und Valentine, John P. (1970): Physical solvent stars in gas treatment/purification. *Chem. Eng. (New York)*, 77, 54-60.

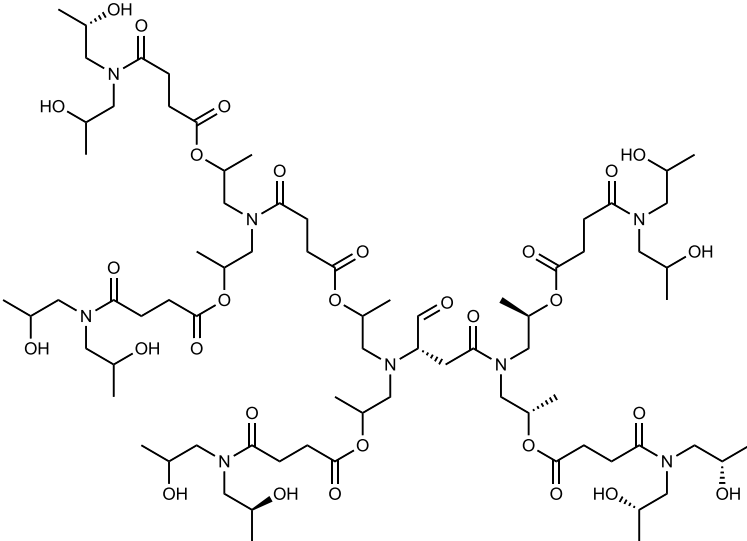
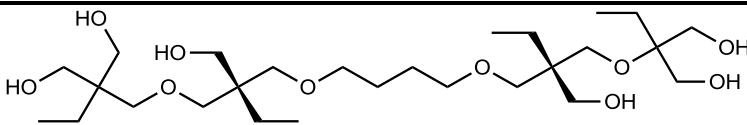
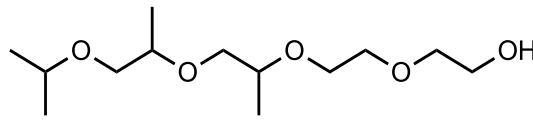
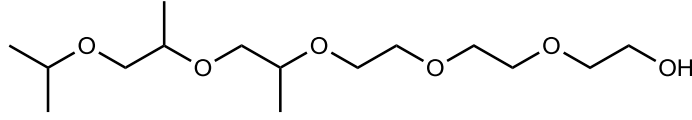
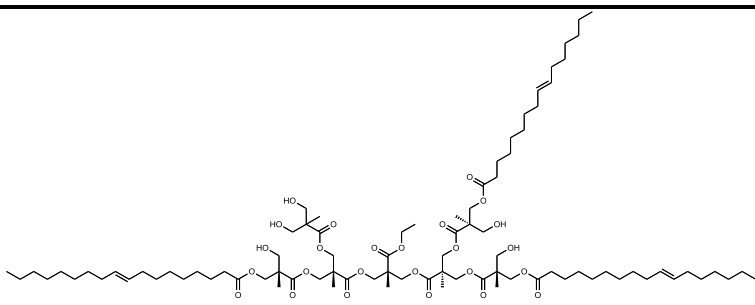
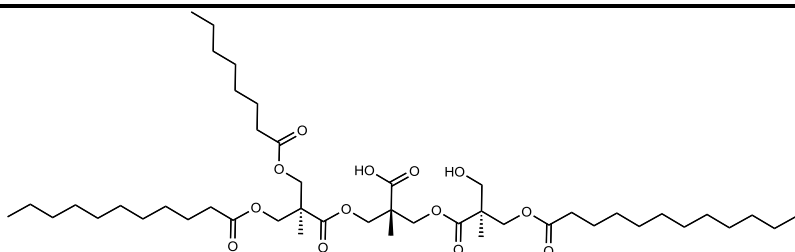
- Szabó, A. und Ostlund, N.S. (1989): Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, Dover Publications.
- Tan, Pepe. (2012): Parameterstudie von Membranprozessen mit Aspen Plus für die Aufreinigung von Biogas durch Gaspermeation. Bachelorarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg.
- Tang, Huadong , Tang, Jianbin , Ding, Shijie , Radosz, Maciej und Shen, Youqing (2005): Atom transfer radical polymerization of styrenic ionic liquid monomers and carbon dioxide absorption of the polymerized ionic liquids. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43, 1432-1443.
- Tin, P. S. , Chung, T. S. , Liu, Y. und Wang, R. (2004): Separation of CO₂/CH₄ through carbon molecular sieve membranes derived from P84 polyimide. *Carbon*, 42, 3123-3131.
- Tomalia, Donald A. , Naylor, Adel M. und Goddard, William A. (1990): Starburst Dendrimers: Molecular-Level Control of Size, Shape, Surface Chemistry, Topology, and Flexibility from Atoms to Macroscopic Matter. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 29, 138-175.
- Tommasi, Immacolata und Sorrentino, Fabiana (2006): Synthesis of 1,3-dialkylimidazolium-2-carboxylates by direct carboxylation of 1,3-dialkylimidazolium chlorides with CO₂. *Tetrahedron Letters*, 47, 6453-6456.
- Tontiwachwuthikul, Paatoon und Chakma, Amit (1997): R&D On High Efficiency CO₂ Separation Processes For Enhanced Oil Recovery At University of Regina. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 36.
- TURBOMOLE TURBOMOLE. 6.2 ed.
- Urban, Wolfgang. (2009a): Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Ergasnetz. Ergebnisse der Markterhebung 2007-2008. Studie, Fraunhofer-Institut für Umwelt- Sicherheits- und Energietechnik.
- Urban, Wolfgang , Lohmann, Heiko und Girod, Kai. (2009b): BMBF-Verbundprojekt Biogaseinspeisung. Abschlussbericht, Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik.
- Valderrama, J. O. und Robles, P. A. (2007): Critical Properties, Normal Boiling Temperatures, and Acentric Factors of Fifty Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 1338-1344.
- Voit, B. I. (1995): Dendritic polymers: from aesthetic macromolecules to commercially interesting materials. *Acta Polymerica*, 46, 87-99.
- Voit, Brigitte (2000): New developments in hyperbranched polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38, 2505-2525.
- Voit, Brigitte I. (2003): Hyperbranched polymers: a chance and a challenge. *Comptes Rendus Chimie*, 6, 821-832.

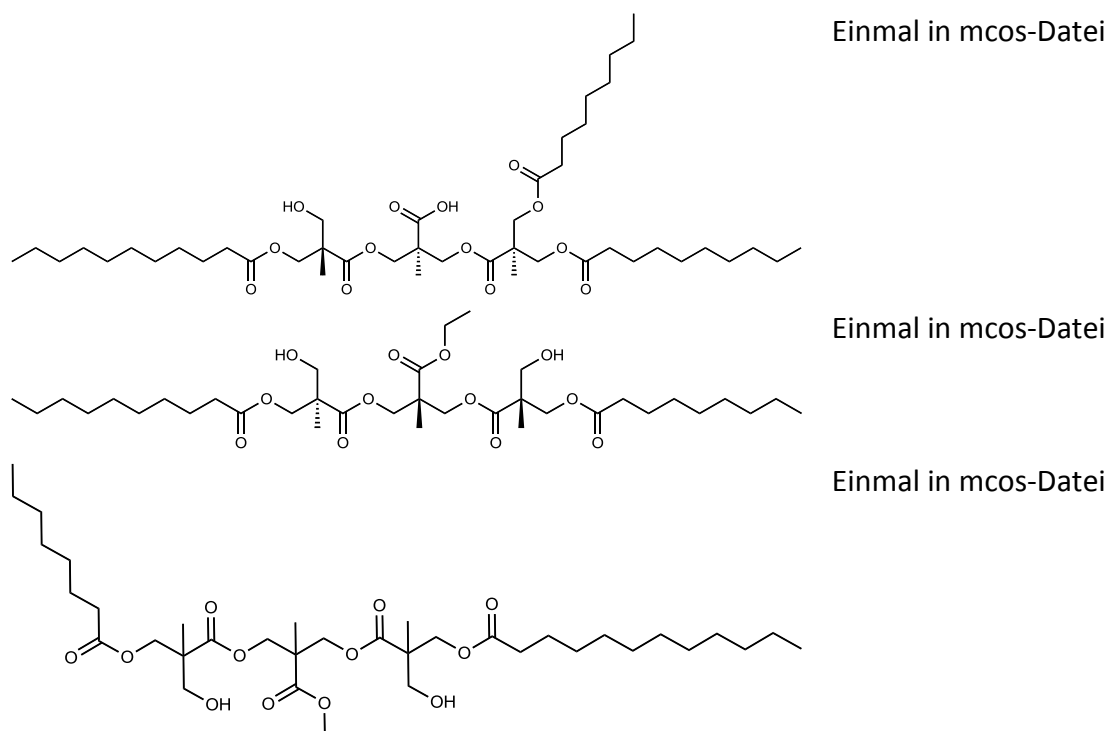
- Völkl, Johannes; , Müller, Karsten , Mokrushina, Liudmila und Arlt, Wolfgang (2012): A Priori Property Estimation of Physical and Reactive CO₂ Absorbents. *Chemical Engineering & Technology*, 35, 579-583.
- Walden, P. (1914): Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imp. Sci. St.-Petersbourg*, 405-22.
- Wang, Congmin , Luo, Huimin , Jiang, De-en , Li, Haoran und Dai, Sheng (2010a): Carbon Dioxide Capture by Superbase-Derived Protic Ionic Liquids. *Angewandte Chemie*, 122, 6114-6117.
- Wang, Congmin , Luo, Huimin , Li, Haoran , Zhu, Xiang , Yu, Bo und Dai, Sheng (2012): Tuning the Physicochemical Properties of Diverse Phenolic Ionic Liquids for Equimolar CO₂ Capture by the Substituent on the Anion. *Chemistry – A European Journal*, 18, 2153-2160.
- Wang, Congmin , Luo, Xiaoyan , Luo, Huimin , Jiang, De-en , Li, Haoran und Dai, Sheng (2011): Tuning the Basicity of Ionic Liquids for Equimolar CO₂ Capture. *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 4918-4922.
- Wang, Haizhong , Lu, Qiming , Ye, Chengfeng , Liu, Weimin und Cui, Zhaojie (2004): Friction and wear behaviors of ionic liquid of alkylimidazolium hexafluorophosphates as lubricants for steel/steel contact. *Wear*, 256, 44-48.
- Wang, Jun-Feng , Li, Chun-Xi , Wang, Zi-Hao , Li, Zi-Jia und Jiang, Yan-Bin (2007): Vapor pressure measurement for water, methanol, ethanol, and their binary mixtures in the presence of an ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate. *Fluid Phase Equilibria*, 255, 186-192.
- Wang, Junfeng , Wang, Daoguang , Li, Zhibao und Zhang, Fan (2010b): Vapor Pressure Measurement and Correlation or Prediction for Water, 1-Propanol, 2-Propanol, and Their Binary Mixtures with [MMIM][DMP] Ionic Liquid. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55, 4872-4877.
- Wasserscheid, Peter (2001): Ionic fluids - Innovative solvents. *Nachrichten aus der Chemie*, 49, 12–16.
- Wasserscheid, Peter und Welton, Thomas (2003): *Ionic liquids in synthesis*, Weinheim, Wiley-VCH.
- Wei, Xiu-zhen , Yang, Jia und Zhang, Guo-liang (2011): Application research of hyperbranched polymers in separation membrane. *Gongneng Cailiao*, 42, 202-207.
- Wesselak, Viktor und Schabbach, Thomas (2009): *Regenerative Energietechnik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Wilkes, John S. , Levisky, Joseph A. , Wilson, Robert A. und Hussey, Charles L. (1982): Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorganic Chemistry*, 21, 1263-1264.

-
- Wille, S. , Buggert, M. , Mokrushina, L. , Arlt, W. und Smirnova, I. (2010): Effect of electrolytes on octanol-water partition coefficients: Calculations with COSMO-RS. *Chemical Engineering and Technology*, 33, 1075-1082.
- Wille, S. , Mokrushina, L. , Schwarze, M. , Smirnova, I. , Schomacker, R. und Arlt, W. (2011): Partition Coefficients for Continuous Micellar Reaction Processes. *Chemical Engineering & Technology*, 34, 1899-1908.
- Wunderlich, Nadja. (2013): Chemische Fixierung von Kohlenstoffdioxid. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg.
- Yoshizawa, Masahiro , Ogihara, Wataru und Ohno, Hiroyuki (2002): Novel polymer electrolytes prepared by copolymerization of ionic liquid monomers. *Polymers for Advanced Technologies*, 13, 589-594.
- Zhang, J. , Zhang, Q. H. , Qiao, B. T. und Deng, Y. Q. (2007): Solubilities of the gaseous and liquid solutes and their thermodynamics of solubilization in the novel room-temperature ionic liquids at infinite dilution by gas chromatography. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 52, 2277-2283.

7 ANHANG

Tabelle A.1: Übersicht der Strukturen der modellierten hypervernetzten Polymere bzw. ihre Darstellung über meta-Dateien

	(berechnet als ganzes)
S1200	(berechnet als ganzes)
	Einmal in mcos-Datei
	Viermal in mcos-Datei
	Zweimal in mcos-Datei
hyperPE1	(berechnet mit mcos-Datei)
	Viermal in mcos-Datei
U3000	(berechnet mit mcos-Datei)
	Einmal in mcos-Datei



H2004

(berechnet mit mcos-Datei)

Tabelle A.2: Parameter in Aspen Plus zur Modellierung mit MDEA

Reaktion	C1	C2	C3	C4
$\text{MDEA}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MDEA} + \text{H}_3\text{O}^+$	-9,4165	-4234,98	0,0	0,0
$\text{CO}_2 + 2,0 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$	231,465	-12092,1	-36,7816	0,0
$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	216,049	-12431,7	-35,4819	0,0
$2,0 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	132,899	-13445,9	-22,4773	0,0
Henrykoeffizient				
$\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$	-213,9697455	10000,00000	32,47660310	0,015177677 6
$\text{CH}_4\text{-MDEA}$	1069,913145	10000,00000	-237,2383270	0,864710632 0
$\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$	170,71260	-8477,7110	-21,957430	0,005780748
$\text{CO}_2\text{-MDEA}$	89,452	-2934,6	-11,592	0,01644
NRTL-Parameter				
	$A_{mm'}$	$B_{mm'}$	$\alpha_{mm'}$	
$\text{MDEA-H}_2\text{O}$	0,0	0,0	0,2	
$\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$	10,0640	-3268,1350	0,2	
MDEA-CO_2	0,0	0,0	0,2	
eNRTL-Parameter				
	τ_{mi}	τ_{im}	$\alpha_{im}=\alpha_{mi}$	
$\text{H}_2\text{O-(MDEA}^+, \text{HCO}_3^-)$	26,164130	-14,351470	0,2	
$\text{MDEA-(MDEA}^+, \text{HCO}_3^-)$	8,6665880	-5,8047970	0,1	
$\text{H}_2\text{O-(H}_3\text{O}^+, \text{HCO}_3^-)$	8	-4	0,2	

H ₂ O-(H ₃ O ⁺ ,CO ₃ ²⁻)	8	-4	0,2
H ₂ O-(H ₃ O ⁺ ,OH ⁻)	8	-4	0,2
CO ₂ -(H ₃ O ⁺ ,HCO ₃ ⁻)	15	-8	0,1
CO ₂ -(H ₃ O ⁺ ,OH ⁻)	15	-8	0,1
CO ₂ -(H ₃ O ⁺ ,CO ₃ ²⁻)	15	-8	0,1

Verwendete Gleichungen für die Berechnung von thermophysikalischen Eigenschaften in Aspen Plus für nicht in der Datenbank enthaltene Stoffe

$$\text{Henrykoeffizient} \quad H_{i,j} = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T + \frac{E}{T} \quad (144)$$

$$\text{Wärmekapazität} \quad c_p = A + T \cdot B + T^2 \cdot C + T^4 \cdot D + \frac{E}{T^2} \quad (145)$$

$$\begin{array}{l} \text{chemische} \\ \text{Gleichgewichtskonstante} \end{array} \quad K_f = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T\right) \quad (146)$$

Tabelle A.3: Dichte der vermessenen Systeme

Verbindung	Dichte [kg·m ⁻³]						
	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
[OMIM] ⁺ [Ac] ⁻		1,013	1,007	1,000	0,994	0,988	0,981
[EMIM] ⁺ [Ac] ⁻	1,215	1,209	1,203	1,197	1,191		
15 Gew-% H ₂ O							
PAMAM-OH	1,086	1,081	1,076	1,070	1,063		
61 Gew-% H ₂ O							
[OMIM] ⁺ [BF ₄] ⁻	1,101	1,095	1,088	1,081	1,075	1,068	1,062