### Biodiesel – hoch siedendes Absorbens für die Abluftreinigung

JALL B.

## Kerem Bay

Cuvillier Verlag Göttingen

## Biodiesel – hoch siedendes Absorbens für die Abluftreinigung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.) genehmigt durch

Zentrum für Ingenieurwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

> von Herrn MSc Kerem Bay geb. 25.11.1977 in Izmit (Türkei)

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Joachim Ulrich Prof. Dr. Gerd Hradetzky

Verteidigungsdatum: 12.02.2007

#### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <u>http://dnb.ddb.de</u> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2007 Zugl.: Halle-Wittenberg, Univ., Diss., 2007

978-3-86727-471-5

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2007 Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen Telefon: 0551-54724-0 Telefax: 0551-54724-21 www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen. 1. Auflage, 2007 Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-471-5

#### Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verfahrenstechnik/TVT im Fachbereich Ingenieurwissenschaften an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in Halle (Saale).

Mein erster Dank gilt dem Doktorvater dieser Arbeit, Prof. Dr. Joachim Ulrich, der mich bereits im Studium an interessante Themen heranführte und mir bei der Bearbeitung des Promotionsthemas eine großzügig ausgestattete Arbeitsumgebung zur Verfügung stellte.

Die vorliegende Dissertation wäre nicht zustande gekommen, wenn ich nicht die breite Unterstützung und Hilfe von Herrn Dr. Helmut Wanko gehabt hätte. Ich bedanke mich bei Herrn Dr. Wanko für sein Engagement und vor allem für seine Freundschaft!

Neben meinem Doktorvater danke ich Herrn Prof. Dr. Hradetzky für die positive Begutachtung meiner Arbeit. Ihm und Herrn Prof. Lempe danke ich für die interessanten Diskussionen zur Thermodynamik.

Mein besonderer Dank richtet sich an die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe für die Finanzierung der Arbeit und für die Praxisnähe des Projektes.

I thank Prof. Nusret Bulutcu und Prof. Joachim Ulrich for giving me encouragement to my academic career.

Frau Christina Höser danke ich für die tatkräftige Unterstützung im Labor.

Meinen Kollegen am Institut und Freunden in Halle danke ich sehr herzlich. Dabei geht mein besonderer Dank an Matthew, Andreas, Peter, Jörg, Anke, Eric, Kathrin, Claudia, Fr. Mätsch, Hr. Möhring, Tero, Danail, Jun Jun, Ping, Torsten, Ali, Caner, Micha, Isolde, kl. Ulrich Str., Zazie, KWS, Kurt, Händel, Halle an der Saale, ... Vielen Dank auch an alle, die ich hier nicht namentlich erwähnen konnte, damit die Danksagung nicht länger wird als die gesamte Arbeit. Die vielen gemeinsamen Aktivitäten auch im privaten Rahmen werde ich vermissen.

Mein letzter Dank gilt jenen, denen ich am meisten zu verdanken habe, nämlich meiner Familie.

März, 2007

Kerem Bay

1	EINI	_EITUNG	1
2	AKT	UELLER STAND DER ABGASBEHANDLUNG	3
2.1	En	nissionen organischer Lösungsmittel	3
2.2	Ch	arakterisierung von Verfahren der Gasreinigung	5
2.3	Da	s Absorptionsverfahren	6
2.4	Ne	ue technologische Möglichkeiten mit Biodiesel	8
2.5	Zie	el der Arbeit	10
3	СНА	RAKTERISIERUNG VON BIODIESEL	11
3.1	Не	erstellungsprozess von Biodiesel	11
3.2	Bi	odieselproduktion	13
3.3	Ph	ysikalische Eigenschaften von Biodiesel	14
3	.3.1	Molmasse	14
3	.3.2	Dampfdruck	18
3	.3.3	Viskosität	20
3	.3.4	Oberflächenspannung	21
3	.3.5	Kontaktwinkel auf verschiedenen Materialen	22
3	.3.6	Dichte	23
3	.3.7	Diffusionskoeffizient	24
3.4	Sc	hlussfolgerungen	24
4	PHA	SENGLEICHGEWICHTE FÜR DIE ABSORPTION	27
4.1	Ph	asengleichgewichte	27
4	.1.1	Gas-Flüssigkeits-Phasengleichgewichte	
4.2	Me	essung der Aktivitätskoeffzienten	31
4	.2.1	Headspace – GC – Analyse (HSGC)	
	4.2.1	.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	
4	.2.2	Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (GLC)	35
	4.2.2	2.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	35
4	.2.3	Wasserabsorption	

2	4.2.3.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	37
4.3	Ergebnisse und Diskussion	37
4.3	3.1 Effekt von Zusätzen in Biodiesel	37
4.3	3.2 Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten	43
4.3	3.3 Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung - $\gamma_i^{\infty}$	45
4.3	3.4 Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Absorption	49
4.4	Schlussfolgerungen	51
5 \$	STOFFÜBERGANGSCHARAKTERISTIK VON BIODIESEL	53
5.1	Grundlagen der Stoffübertragung in Füllkörperkolonnen	53
5.2	Modellierung der Stoffübertragung	56
5.3	Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	59
5.3	3.1 Die Laboranlage zur experimentellen Untersuchung der	
Ab	sorptionscharakteristik und Bestimmung der Phasengrenzfläche	59
5.3	3.2 Technikumskolonne der Nennweite 200 mm	63
5.4	Ergebnisse und Diskussion	65
5.4	4.1 Fluiddynamik (Druckverlust)	65
5.4	4.2 Bestimmung der Phasengrenzfläche mit der Natriumsulfitmethode	) 
-		69
5.4 St	4.3 Experimentelle Ergebnisse bei der Bestimmung der	70
30	5/31 Experimentelle Ergebnisse für die Laberanlage	72
ļ	5.4.3.2 Experimentelle Ergebnisse für die kleintechnische Anlage	78
5.5	Mathematische Modellierung der Stoffubertragung	81
5.6	Schlussfolgerungen	86
6	AUSWAHL DER REGENERATION	87
6.1	Mögliche Regenerationsverfahren	87
6.2	Versuchsanlage und Versuchsdurchführung	90
6.2	Errehnicss und Diskussion	04
0.3 6 ^	Ergebnisse und Diskussion	<b>9</b> 1 01
0.0 6 (	2. Masserdamnfdestillation	91 02
0.0	ว.๔ พพลจจะเนลเทpเนะจแแลแบบ	33

6.4	Schlussfolgerungen	94
7 NU	KOPPLUNG DER STOFFLICHEN UND ENERGETISCHEN TZUNG VON BIODIESEL IM ABSORPTIONSVERFAHREN	96
7.1	Versuchsplan und Versuchsdurchführung	96
7.2	Ergebnisse und Diskussion	97
7.3	Schlussfolgerungen	99
8 DE	TECHNOLOGISCHE GESTALTUNG UND WIRTSCHAFTLIC	HKEIT 101
8.1	Optimale Verfahrensgestaltung	101
8.2	Ausgewählte Verfahrensvariante und Simulation mit ASPEN	Plus 102
8.3	Investitionskosten	106
8.4	Betriebskosten	108
8.5	Wiedergewinnungskosten	109
8.6	Schlussfolgerungen	111
9	ZUSAMMENFASSUNG	113
10	SUMMARY	115
11	SYMBOLVERZEICHNIS	117
12	LITERATUR	121
13	ANHANG	131

#### 1 Einleitung

In vielen industriellen Prozessen werden leicht flüchtige organische Lösungsmittel (VOC) eingesetzt. Damit werden beachtliche Mengen dieser Komponenten mit dem Abgas in die Umwelt emittiert. Sowohl aus wirtschaftlicher Sicht als auch wegen der zerstörenden Auswirkung der Lösungsmittel auf die Umwelt ist die Beseitigung oder die Reduzierung der Schadstoffemissionen eine zwingende Notwendigkeit.

Die Reinigung der Schadstoff belasteten Abgas- und Abluftströme ist eine wichtige verfahrenstechnische Aufgabenstellung. Ein geeignetes Verfahren ist die Absorption mit hoch siedenden Absorbentien, insbesondere bei großen Gasströmen mit komplexer Zusammensetzung, höherer Gasbeladung und hohen Anforderungen an die Reinheit der zurückgewonnenen Lösungsmittel.

Die Leistungsfähigkeit und die Wirtschaftlichkeit eines Absorptionsverfahrens werden entscheidend durch die Auswahl des Absorbens bestimmt. Die physikalische Voraussetzung für Absorbentien, kleiner Dampfdruck und gleichzeitig kleine Viskosität, erfordert die Herstellung von speziellen und aufwendigen Absorbentien. Vor dem Hintergrund der Untersuchungen alternativer günstiger Absorbentien in der chemischen Industrie, stellt der Einsatz von Biodiesel als Absorbens ein neues Anwendungsgebiet für Biodiesel (Rapsölmethylester (RME), bzw. Ölsäuremethylester) dar. Biodiesel empfiehlt sich im Markt erhältlichen Zustand wegen des günstigen Preises im Vergleich zu herkömmlichen Absorbentien und günstigen bekannten physikalischen Eigenschaften als eine neue Alternative.

Während herkömmliche Absorbentien zwangsläufig regeneriert oder aufwendig entsorgt werden müssen, kann Biodiesel energetisch genutzt werden, wofür es ohnehin zumeist vorgesehen ist. Die Kopplung von stofflicher und energetischer Nutzung des Biodiesels eröffnet interessante Möglichkeiten für die verschiedensten Verfahrensvarianten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden, angefangen von der Charakterisierung der stofflichen Eigenschaften von Biodiesel bis zur Berücksichtigung der industriellen Anforderungen, wesentliche Elemente des Absorptionsverfahrens für die Entfernung von Schadstoffen aus Abluftströmen mit dem Einsatz von Biodiesel als Absorbens untersucht. In diesem Zusammenhang wurden auch Untersuchungen zum Phasengleichgewicht, der Stoffübertragung im Labor- und halbtechnischen Maßstab und der Kopplung von stofflicher und energetischer Nutzung von Biodiesel in verschiedenen Verfahrensvarianten durchgeführt. Mit den daraus gewonnenen Modellen und Ergebnissen wird der Einsatz des Verfahrens bei variierenden betrieblichen Parametern und Kostenfaktoren für industrielle Bedingungen diskutiert.

Auf der Grundlage der erzielten Ergebnisse wird ein Leitfaden vorgestellt. Er ist als Hilfestellung für Ingenieure im Praxiseinsatz beim Design von Absorptionsprozessen mit Einsatz von Biodiesel als Absorbens konzipiert.

#### 2 Aktueller Stand der Abgasbehandlung

#### 2.1 Emissionen organischer Lösungsmittel

Jegliche Art der Abgabe von Stoffen, Energien und Strahlen an die Umgebung durch eine bestimmte Quelle wird als Emission bezeichnet. Häufig handelt es sich dabei um die Abgabe von Schadstoffen, die durch ihre chemische oder physikalische Wirkung in der Lage sind, Mensch und Umwelt zu schädigen. Jede Emission hat eine Immission (Eintrag) in ein Umweltmedium zur Folge. Manche Stoffe werden erst ab einer Mindestkonzentration zu Schadstoff, andere sind schon in kleinsten Mengen schädlich. Dabei können Schadstoffe in Rauchgasen, Abluft, Abwasser und in festen oder flüssigen Abfällen enthalten sein. Alle Gase und Stäube unterschiedlichster Arten, die bei industriellen, gewerblichen und häuslichen Produktions- und Verteilungsprozessen entstehen und über Schornsteine, Luken, Fenster oder andere diffuse Öffnungen in die Atmosphäre entweichen, werden als Abluft bezeichnet [Lah90].

Flüchtige organische Verbindungen (Abk.: VOC bzw. VOCs nach volatile organic compound[s]) ist die Sammelbezeichnung für organische Stoffe, die aufgrund ihres hohen Dampfdruckes bzw. niedrigen Siedepunktes schnell verdampfen, bzw. sich verflüchtigen. Oft wird Methan, CH<sub>4</sub>, aus der Gruppe der VOCs ausgeklammert, woraus die Sammelbezeichnung NMVOCs (non methane volatile organic compounds) resultiert [Cle03]. Sie können außer Kohlenstoff und Wasserstoff, Stickstoff oder Schwefel auch andere Elemente enthalten. VOCs werden von einer Vielzahl anthropogener und biogener Prozesse in die Umwelt emittiert. Pflanzen, Tiere, Böden und Meere sind natürliche Quellen; die industrielle Lösemittelanwendung und der Verkehr gehören zu den wichtigsten anthropogenen Quellen. Die Relation technischer zu natürlichen Emissionen ist z. B. für die Beurteilung interessant, ob anthropogene Fremdstoffe in dominierender Menge für großräumige oder globale Auswirkungen, z.B. auf das Klima, vorliegen können. In Tabelle 2-1 werden in der Industrie häufig verwendete Lösungsmittelgruppen und ihre Auswirkung dargestellt.

Schadstoff	Produktionsquelle	Typische Industrien	Auswirkung
Alkohole	als Lösungsmittel	Oberflächenbehandlung,	Benommenheit und
		Beschichtung, Drucke- reien	Atemnot
Aldehyde	Klebstoff und Binder	Nahrungsmittelindustrie, Chipherstellung	stechender, irritieren- der Geruch
Aromaten	als Lösungsmittel	Beschichtung, Drucke- reien, Lackierereien	Berauschende Wir- kung, Schleimhautirri- tation, kanzerogen
Ketone	als Lösungsmittel	Beschichtung, Drucke- reien	Benommenheit und Atemnot
CFKW	Schaumstoff, Entfetter	Schaumstoff- oder Me- tall-Industrie	Treibhausgas, greift Ozon-Schicht an

# Tabelle 2-1. Typische organische Luftschadstoffgruppen, ihre Quellen undAuswirkungen [Per00, Rip02]

Die Schadstoffemissionen führen in der Summe vor allem seit den 1950er Jahren zu einer erheblichen und andauernden Belastung der Umwelt, die sich für Menschen, Tiere und Pflanzen schädlich auswirkt. Sowohl die NMVOC als auch die Stickstoffoxide zählen zu den grenzüberschreitenden Luftschadstoffen, die in Bodennähe unter Einfluss von intensiver Sonneneinstrahlung die Bildung von photochemischen Oxidantien (Photooxidantien) wie Ozon, Stickstoffdioxiden, organischen Nitraten wie Peroxyacetylnitrat, Aldehyden und Säuren verursachen [Cle03]. In Tabelle 2-2 werden die NMVOC-Emissionen in Deutschland nach Sektoren dargestellt.

Tabelle 2-2. NMVOC-Emissionen nach Sektoren in Deutschland in kt/a (St	and:
April 2003) Szenario für 2005 – 2020 in Anlehnung an die Prognose/EWI	1999
und "Mit-Maßnahmen-Szenario" des 2.Klimaschutz-Nationalberichtes	1997
[Umw05]	

Jahr	1999	2000	2001	2005	2010	2020
Insgesamt	1 664	1 605	1 606	1 323	1 270	1 243
Lösemittelverwendung	1 000	1 000	1 000	900	900	900
Industrieprozesse	126	127	127	100	100	100
Gewinnung von Brennstof-						
fen	66	64	65	40	35	30
Straßenverkehr	347	294	297	157	111	93
Übriger Verkehr	46	45	42	52	52	52
Haushalte	58	58	60	55	54	50
Kleinverbraucher	8	4	4	5	5	4
Industriefeuerungen	7	7	7	8	8	7
Kraft- und Fernheizwerke	6	6	6	6	6	6

#### 2.2 Charakterisierung von Verfahren der Gasreinigung

Grundlage für die Luftreinhaltung ist das Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG) vom 15.03.1974, in der novellierten Fassung vom 26.09.2002. Das BImSchG berechtigt zum Erlass von Rechtsverordnungen und Verwaltungsvorschriften mit Detailregelungen zur Minderung schädlicher Umweltwirkungen. Für organische Stoffe gelten die 2., 20. und 31. Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes. Die spezifischen Immissionsund Emissionsgrenzwerte für verschiedene Stoffgruppen und Anlagenarten sind in der am 24.07.2002 zuletzt geänderten ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionsschutzgesetz TA Luft (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft) festgelegt [Kal04].

Emissionsgrenzwerte sind die Beladungen, die sich auf trockenes Gas im Normzustand beziehen (TA Luft). Emissionen sollen Umweltschäden im Einwirkungsbereich der Quelle verhindern. Die Grenzwerte sind oft Kompromisse zwischen den Gesichtspunkten Umweltschutz, Stand der Technik und Kosten von Umweltschutzinvestitionen. In der Abbildung 2-1 werden mögliche Minderungsmaßnahmen für die Schadstoffe aus Abluft dargestellt [Sch93].



#### Abbildung 2-1. Minderungsmaßnahmen für Emissionen

Es ist bekannt, dass in vielen Bereichen wie in der Grundstoff- und Chemieindustrie, Oberflächenbehandlung, Druckereien, Lackierereien und chemischen Reinigungsanlagen erhebliche Menge von VOCs eingesetzt werden und infolgedessen beachtliche Abluft- und Abgasbelastungen auftreten. Wegen umweltgerechten Verhaltens und der Gewährleistung der tendenziell steigenden Anforderungen durch die TA Luft, müssen in den erwähnten Bereichen sekundäre Maßnahmen ergriffen werden [The01].

Zur Abtrennung organischer Komponenten aus Abluft können mehrere Verfahren genutzt werden. Sie sind entweder mit einer Rückgewinnung (regenerativ) oder Vernichtung der Lösungsmittel verbunden. Lösemittel aus Abluftströmen zurück zu gewinnen ist besonders interessant, wenn diese Stoffe teuer eingekauft werden müssen und im eignen Betrieb wieder eingesetzt werden können. Können die Lösemittelregenerate nur von einer dritten Firma, einem Wiederverwerter oder Lacklieferanten verwendet werden, verschlechtert sich die Rentabilität oft durch die notwendige Zwischenlagerung und den Transport. Die möglichen Verfahren und ihre typischen Anwendungsbereiche werden in Tabelle 2-3 dargestellt [Mül91, Bör92, Sto92]. Es ist zu erkennen, dass die Absorption für eine große Palette der Abluftprobleme sehr gut geeignet ist, wobei die Emissionsgrenzwerte in den gereinigten Abluftströmen nicht überschritten werden.

Vorfahron	Abluftbelad	Abluftst	rom	regenerativ	TA	
Venamen	hoch	niedrig	hoch	niedrig		Luft
Absorption	++	-	++	+	+	+
Adsorption	-	+	+	++	+	+
Kondensation	++	+	+	-	+	-
Membrantrennung	+	-	-	+	+	+
Bioverfahren	-	+	+	+	-	-/+
Verbrennung	+	-	-	+	-	-/+
Reduktion	+	-	-	+	-	-/+

Tabelle 2-3. Typische Verfahren zur Abtrennung von VOCs aus der Abluft und ihre Anwendungsbereiche (++ sehr günstig, + geeignet, - ungünstig)

#### 2.3 Das Absorptionsverfahren

Die Absorption der leicht flüchtigen organischen Komponenten aus Abluft mit selektiv hoch siedendem Absorbens ist eine reversible Technik, die die Reinigung der Abluft und gleichzeitig Rückgewinnung der VOCs ermöglicht. Dieses Verfahren wurde in den 80er Jahren untersucht und nach der Entwicklung geeigneter Absorbentien in der Industrie angewendet [Gei89, Sch90,96, Wei90]. In Abbildung 2-2 ist ein vereinfachtes technologisches Schema des Absorptions-/Desoptionsverfahrens aufgezeigt. In der Absorptionskolonne kann Abluft im Gegenstrom zu dem Absorbens bis auf die gewünschte Konzentration nach TA Luft aufgereinigt werden. Das beladene Absorbens gelangt in die Regenerationskolonne, die in der Regel als Destillation oder Wasserdampfdestillation ausgeführt wird.



# Abbildung 2-2. Vereinfachtes technologisches Schema einer Absorption mit Regeneration des Absorbens

Die Absorption weist im Vergleich zu Konkurrenzverfahren deutliche Vorteile auf [Pil88]:

- Kontinuierlicher Prozess und somit kaum Verdrängungseffekte bei Mehrstoffgemischen.
- Absorptionswärme deutlich niedriger als Adsorptionswärme.
- Anwendbar und kostengünstig bei Gemischen und hohen Lösemittelkonzentrationen.
- Unempfindlich gegenüber Schwankungen des Gehalts und bei Gemischen – der Zusammensetzung der Lösemittel.
- Grenzwerte der TA Luft können für alle Stoffklassen eingehalten werden.

Die konkrete Gestaltung von Absorption und Regeneration wird im starken Maße von dem verwendeten Absorbens und der abzutrennenden organischen Komponente beeinflusst. Bei der Auswahl von Absorbentien sollten folgende Kriterien beachtet werden:

- Niedriger spezifischer Absorbensbedarf: Entscheidend dafür ist das Gleichgewichtsverhalten der jeweiligen Komponente im Absorbens.
- Geringer Dampfdruck: Daraus ergibt sich der Restgehalt an Absorbens in der Reinluft (sekundäre Emission und Verlust des Absorbens).
- Niedrige Viskosität: Durch die Viskosität werden die Bedingungen für die Stoffübertragung und Fluiddynamik beeinflusst.
- Günstiges Verhalten bei der Absorption von Stoffgemischen: Oftmals ist eine Abtrennung von Stoffgemischen unterschiedlicher Struktur erforderlich.
- Günstige Sicherheitskennzahlen, ungiftig bzw. umweltfreundlich.
- Ausreichende thermische Stabilität bei Betriebsbedingungen.
- Niedriger Preis.

Bei der Auswahl des Absorbens können nicht alle Forderungen im gleichen Maße erfüllt werden. Das betrifft zum Beispiel die Forderung eines geringen Dampfdrucks (große Molekularmasse) und kleine Flüssigkeitsmengen. Die Auswahl eines Absorbens wirkt sich erheblich auf die Wirtschaftlichkeit aus.

Rapsölmethylester, meistens als Biodiesel bezeichnet, empfiehlt sich aufgrund der günstigen physikalischen Eigenschaften und des geringen Preises im Vergleich zu den konventionellen Absorbentien als eine neue Alternative.

Während herkömmliche Absorbentien zwangsläufig regeneriert oder aufwendig entsorgt werden müssen, kann Biodiesel nach dem Absorptionsprozess energetisch genutzt werden. Die Kopplung der energetischen und stofflichen Nutzung eröffnet die Möglichkeit verschiedener interessanter technologischer Prozessvarianten.

#### 2.4 Neue technologische Möglichkeiten mit Biodiesel

Bei dem Einsatz von Biodiesel als Absorbens kann sowohl der gesamte beladene Biodiesel regeneriert als auch der energetischen Nutzung zugeführt werden. Im Extremfall wird der gesamte beladene Biodiesel energetisch genutzt. In dem Fall durchläuft der Biodiesel die Absorptionskolonne nur einmal und der mit Lösungsmittel beladene Biodiesel wird gleich danach in Dieselmotoren bzw. in Blockheizkraftwerken eingesetzt (siehe Abb. 2-3). Die erforderliche Menge ergibt sich dabei im Zusammenhang mit der Auslegung über die Fluiddynamik und Stoffübertragung der Kolonne. Die energetische Verfahrensstufe muss an diese Bedingungen angepasst werden.



#### Abbildung 2-3. Energetische Nutzung des gesamten beladenen Biodiesels

Bei der partiellen Regeneration wird eine bestimmte Menge Biodiesel ausgekreist und energetisch genutzt (siehe Abb. 2-4). Damit ergibt sich der Biodieselbedarf hauptsächlich aus den Verfahrensaufwendungen bezüglich Wärme-/Kälteenergie, der Förderung von Biodiesel und der im Desorber verwendeten Vakuumpumpe. Unter bestimmten Bedingungen kann das Verfahren sogar autark betrieben werden, wobei dann die Standortfragen untergeordnet sind. Die Auskreisung des Biodiesels kann im beladenen Zustand oder nach der Regeneration erfolgen. Entscheidend dafür ist sicher die Recyclefähigkeit der bei der Absorption abgetrennten Lösungsmittel.



Abbildung 2-4. Auskreisung einer bestimmten Menge Biodiesel für energetische Nutzung

#### 2.5 Ziel der Arbeit

Die kommerziellen Absorbentien sind meist hochpreisige Spezialprodukte. Im Vergleich dazu handelt es sich bei Biodiesel um ein Massenprodukt mit ähnlichen Eigenschaften, wobei es am Markt deutlich billiger gehandelt wird. Durch die mögliche Kopplung der stofflichen und energetischen Nutzung ist eine Reihe interessanter technologischer Möglichkeiten denkbar.

Das Ziel der Arbeit ist die Untersuchung des Einsatzes von Biodiesel als hoch siedendes Absorbens für die Abluftreinigung in der Industrie. Die technische Umsetzung wird überprüft und der Prozess wird optimiert.

Aus diesem Ziel ergeben sich folgende Schwerpunkte, die in dieser Arbeit untersucht werden:

- Charakterisierung von Biodiesel,
- Phasengleichgewichte,
- Stoffübergangscharakteristik,
- Auswahl des geeigneten Regenerationsverfahrens,
- Prüfung der neuen technologischen Möglichkeiten,
- Wirtschaftlichkeit des Absorptionsverfahrens bei Einsatz von Biodiesel.

Da es sich bei den einzelnen Schwerpunkten um unterschiedliche Teilprozesse mit verschiedenen theoretischen Hintergründen handelt, werden die einzelnen Punkte separat in unterschiedlichen Kapiteln zusammengefasst und diskutiert. Am Ende wird ein Leitfaden vorgestellt, der für Ingenieure im Praxiseinsatz beim Design von Absorptionsprozessen mit Einsatz von Biodiesel als Absorbens hilfreich sein kann.

#### 3 Charakterisierung von Biodiesel

Bei der Auswahl des geeigneten Absorbens sind die physikalisch/chemischen Eigenschaften und die wirtschaftlichen Aspekte entscheidend. Günstige physikalische Eigenschaften und parallele hohe Verfügbarkeit und vergleichbar niedrige Preise sind wünschenswert.

In diesem Abschnitt wird Biodiesel definiert. Die Marktentwicklung wird diskutiert. Die physikalischen Eigenschaften von Biodiesel, die wichtig für ein geeignetes Absorbens sind, werden untersucht und entsprechend dargestellt. Dadurch wird die Voraussetzung einer guten Alternative zu den herkömmlichen Absorbentien mit günstigem Preis nachgewiesen.

#### 3.1 Herstellungsprozess von Biodiesel

Alternativkraftstoffe für Dieselmotoren gewinnen zunehmend an Bedeutung aufgrund abnehmender Erdölreserven und der Umweltschädigung der Abgasemissionen des Mineraldiesels. Biodiesel empfiehlt sich als erneuerbare, leicht abbaubare und umweltfreundliche Alternative [Cal84, Var96, Sch98]. Biodiesel wird aus hochwertigen Pflanzenölen hergestellt. In Deutschland produzierter und angebotener Biodiesel wird fast immer aus dem Öl der hierzulande wichtigsten Ölpflanze - dem Raps - hergestellt, wobei in anderen Länder andere Ölsorten verwendet werden. Um aus dem reinen Pflanzenöl einen leistungsfähigen Biodiesel herzustellen, ist eine so genannte Umesterung notwendig (Abb. 3-1).



#### Abbildung 3-1. Herstellung des Biodiesels, Umesterungsreaktion von Fettmolekülen (Triglyceriden)

Öl- und Fettmoleküle, das heißt, sowohl pflanzliche als auch tierische Fette, haben immer den gleichen Aufbau. Sie bestehen aus so genannten Triglyceriden, also der Verbindung des dreiwertigen Alkohols Glycerin mit je drei Fettsäuren. Bei der Umesterung werden zum Rapsöl etwa 10 % Methylalkohol hinzugegeben. Mit Hilfe eines Katalysators (z. B. Kalilauge) wird der Prozess bei geringem Energieaufwand beschleunigt [Kom02]. Das bei dem Prozess anfallende überschüssige Methanol wird mittels einer Destillation entfernt und dem Kreislauf wieder zugeführt. Bei der Herstellung von Biodiesel gibt es praktisch keine Nebenprodukte, die nicht verwertet werden können [Fuk01]. Wertvolles Glyzerin wird als wichtigstes Nebenprodukt dieser Reaktion gewonnen. Glyzerin ist ein wertvoller Rohstoff für die Herstellung zahlreicher Produkte in der oleochemischen Industrie. Entsorgungsprobleme treten damit nicht auf. Das Rapsschrot bzw. der Rapskuchen aus der Rapssaatverarbeitung dienen als hochwertiger Eiweißlieferant in der Tierernährung.

Am Ende der Verfahrenskette steht das Hauptprodukt Biodiesel. Das Ergebnis ist ein Kraftstoff, dessen Fließeigenschaften (Viskosität) in etwa denen von Dieselkraftstoff entsprechen, was eine Voraussetzung ist für den Einsatz in modernen Einspritzpumpensystemen und Dieselmotoren. Es ist Aufgabe der Biodieselhersteller durch die Rohstoffwahl und der geeigneten Verfahrenstechnik sicherzustellen, dass ausschließlich Biodiesel nach der Norm DIN EN 14214 angeboten wird (Anhang1).

Die Auswertung von zahlreichen Messungen an unterschiedlichen Dieselmotoren ergab für die Schadstoffe ein überaus positives Ergebnis für Biodiesel im Vergleich zu mineralischem Diesel. Nachfolgend werden einige Fakten über Biodiesel dargestellt [Kar02, Kra03] :

- Biodiesel wird aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt.
- Biodiesel ist schwefelfrei (< 0,001%).
- Biodiesel senkt deutlich die Ruß-Emission bis zu ca. 50%.
- Biodiesel gibt bei der Verbrennung etwa soviel CO<sub>2</sub> ab, wie die Pflanze beim Wachstum aufgenommen hat (geschlossener CO<sub>2</sub>-Kreislauf).
- Biodiesel enthält kein Benzol und keine anderen Aromaten.
- Biodiesel verringert die Kohlenstoff-Emission (vor allem die Emission von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe PAH).
- Biodiesel ist biologisch leicht abbaubar und gefährdet bei Unfällen nicht Boden und Grundwasser.
- Biodiesel ist kein Gefahrgut.
- Biodiesel besitzt eine hohe Schmierkraft und schont den Motor.

• Biodiesel ist eine umweltfreundliche Alternative zu herkömmlichem Diesel.

Der Biodiesel gilt damit derzeit als einer der umweltverträglichsten Kraftstoffe auf dem Markt. Entsprechend abnehmender Ölreserven und Umweltproblematik ist die Zunahme der Biodieselproduktion unverzichtbar.

#### 3.2 Biodieselproduktion

Die Nutzung von alternativer Energie ist grundsätzlich eine Frage der Ökonomie, nicht der Technologie oder Verfügbarkeit. In den vergangenen Jahren konnten alternative Quellen für Bioenergie und Biokraftstoffproduktion, vorzugsweise Öle und Fette, mit Mineralkraftstoff wirtschaftlich nicht konkurrieren. Trotz der Situation hat die Biodieselproduktion durch Steuererleichterungen eine beeindruckende Kapazität von ca. 2 Millionen Tonnen pro Jahr erreicht (Abb. 3-2). Der niedrigere Preis gegenüber dem Mineraldiesel (etwa 10%) macht Biodiesel attraktiv für die Verbraucher.



#### Abbildung 3-2. Jährliche Biodieselproduktion in EU-Ländern [Ebb05]

Die Energierichtlinie der EU sieht einen erheblichen Anstieg des Biokraftstoffanteils am gesamten Kraftstoffverbrauch vor. Das Gesetz, das voraussichtlich noch in diesem Jahr verabschiedet wird, legt fest, dass der Anteil an Biokraftstoffen - Biodiesel und Bioethanol - in den Ländern der Europäischen Union bis 2010 auf insgesamt 5,75 Prozent des Gesamtenergieaufkommens steigt. Derzeit liegt er bei weniger als einem Prozent. Allein in Deutschland, dem wichtigsten Markt für Biodiesel, würde der jährliche Verbrauch von heute 600 000 Tonnen auf über 2 Millionen Tonnen im Jahr 2010 klettern. Dies bedeutet ein jährliches Wachstum von durchschnittlich mehr als 15 Prozent in den kommenden Jahren.

Laut Angaben der Hersteller werden für die Abluftreinigung Europa weit in ca. 40 Anlagen, etwa 15000 Tonnen herkömmliche hoch siedende Absorbentien eingesetzt. Werden die Abluftreinigungsanlagen mit Biodieseleinsatz betrieben, könnte der entsprechende Bedarf aufgrund der vorhergenannten Marktentwicklung unproblematisch gedeckt werden.

#### 3.3 Physikalische Eigenschaften von Biodiesel

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Biodiesel als Absorbens dargestellt. Für die Eigenschaften, die aus experimentellen Gründen nicht bestimmt werden konnten, wurde auf die Literatur und theoretische Vorausberechnungsmethoden zurückgegriffen.

Ein ökologischer Vorteil von Biodiesel ist seine schnelle Bioabbaubarkeit. Wenn Biodiesel hohen Temperaturen, stetigem Kontakt mit Sauerstoff oder intensiven UV-Strahlen ausgesetzt wird, altert er schneller als Mineraldiesel. Um den Effekt, der nur unter extremen Bedingungen vorkommt, zu vermeiden, werden Antioxidantien beigesetzt [Ped99, Pla94]. Grundsätzlich gilt auch: Biodiesel muss bis –20 <sup>o</sup>C wintertauglich sein wie der Mineraldiesel. Um das sicherzustellen werden Biodiesel, ähnlich wie dem Mineraldiesel, Winteradditive zugegeben [Dun97]. Aufgrund der zwei Typen von Biodiesel (Sommer- und Winterbiodiesel) und unterschiedlichen Herkünften des Rohstoffes (Rapsöl) im Markt, werden für die Eigenschaften unterschiedliche Biodieselsorten überprüft und effektive Werte für den Absorptionsprozess ermittelt.

#### 3.3.1 Molmasse

Biodiesel ist ein modifiziertes Naturprodukt. Das Ausgangsmaterial für Biodiesel sind Öl und Fett verschiedener Pflanzen und unterliegt deswegen Veränderungen in der Zusammensetzung [Con97, New04]. Um eine zuverlässige Molmasse ermitteln zu können, müssen die einzelnen Bausteine (FAME) von Biodiesel geprüft und quantifiziert werden.

Für die Ermittlung der FAME-Zusammensetzung wurde die Gaschromatographie genutzt. Biodiesel ist ein Gemisch von Rapsölmethylestern, welche etwa den gleichen Siedebereich besitzen. Um die einzelnen FAMEs zu trennen, wurde eine polare Säule der Firma Varian (WCOT Fused Silica 50m x 0.25 mm ID Coating CP-Select) verwendet. Die Biodieselprobe wurde 1/20 mit GC-Grad Aceton verdünnt, um bei der Injektion vollständige Verdampfung des Biodiesels zu erreichen. Als Trägergas wurde N<sub>2</sub> mit einem Vordruck von 100 kPa und ein Splitverhältnis 1/110 verwendet. Bei konstanter Ofentemperatur (190 °C) wurden die einzelnen FAME-Komponenten getrennt. Um die FAME-Zusammensetzung zu quantifizieren, ist ein vergleichbarer Standard erforderlich. Nach einer Überprüfung von möglichen Standardgemischen wurde ein FAME-Gemisch von Supelco-Sigma Aldrich/fatty acid methyl ester ausgewählt, das mit der Biodieselzusammensetzung am besten übereinstimmt. Der Standard enthält 10 FAMEs, von denen 7 auch in Biodiesel vorkommen. Die übereinstimmenden FAMEs sind Methylpalmitat (C16:0), Methylstearat (C18:0), Methyloleat (18:1), Methyllinoleat (18:2), Methyllinolenat (C18:3), Methylarachidat (C20:0) und Methylbehenat (C22:0). Diese Komponenten sind mit einem Anteil von ungefähr 97% im Biodiesel vertreten (siehe Abb. 3-3).

Die Identifizierung der Peaks wurde durch den Vergleich der Retentionszeiten der Standardsubstanz mit Biodiesel ermittelt. Unbekannte Methylester und Komponenten in sehr geringen Mengen (< 0,1%) wurden nicht betrachtet. Die Restpeakfläche betrug etwa 1,64% der totalen Peakfläche.

Die Reproduzierbarkeit wurde durch mehrfache Injektionen von Biodiesel und der Testsubstanz geprüft. Für 8 Injektionen wurde eine Standardabweichung von ±1,2% ermittelt. In Abbildung 3-4 sind die Esterzusammensetzung und die dazugehörigen Flächenprozentuale für Biodiesel dargestellt.



Retentionszeit (min)

Abbildung 3-3. Vergleich der GC-Chromatogramme des Teststandards mit Biodiesel



# Abbildung 3-4. Prozentuale Paekflächen für die Methylester in Biodiesel. (CX:Y, X = Anzahl der Kohlenstoffe in der Kette, Y = Anzahl der Doppelbindungen, unbek.= undefinierte Ester)

Für die Molmassenbestimmung wird die prozentuale molare Zusammensetzung der enthaltenen Komponenten benötigt. Da die Methylester verschiedene Kettenlängen haben, ionisieren sie unterschiedlich im FID-Detektor. Deshalb wurde eine vereinfachte relative Kalibrierung für den Standard vorgenommen. Der Kalibrierfaktor entspricht dem Verhältnis aus der mit GC gemessenen prozentualen Peakfläche A<sub>i</sub>% und dem tatsächlichen Molanteil x<sub>i</sub> des Esters (GI. 3-1). Für die FAMEs wurden die Molanteile und die dazugehörigen Peakflächen von der gesamten Peakmatrix subtrahiert und prozentual normiert (std.). Der Kalibrierfaktor erlaubt die Ermittlung des molaren Anteils aus den prozentualen Peakflächen für den untersuchten Biodiesel. Durch Gleichung 3-1 ist der Kalibrierfaktor für die 7 übereinstimmenden FAMEs definiert.

$$f_i = \frac{std.A_i}{std.x_i}$$
(Gl. 3-1)

Die relevanten Daten sind in der Tabelle 3-1 dargestellt. Die Molmasse von Biodiesel ergibt sich aus der Berechnung zu 294,86 kg/kmol. Unter Berücksichtigung von undefinierten Methylestern im Biodiesel und inhärenten Unsicherheiten der Methode kann die Genauigkeit des Wertes mit ±3,4% angege-

ben werden. Firmenangaben von Biodieselherstellern variieren in einem Bereich von 292-296 kg/kmol [Con97].

Tabelle 3-1. Vereinfachte relative Berechnung der Molmasse von Biodiesel über
einen Teststandard (tra: trans, cis: cis-lsomere)

Kalibrierung mit dem Standard							Molmassenberechnung			
FAME	Mi	<b>A</b> <sub>i</sub> %	Ma %	std. x <sub>i</sub>	std. A <sub>i</sub>	<b>f</b> <sub>i</sub>	std. A <sub>i</sub>	std. x <sub>i</sub>	<b>X</b> i	<b>x</b> <sub>i</sub> <b>M</b> <sub>i</sub>
C 14:0		4,19	4,00							
C 16:0	270,45	10,65	10,00	0,129	0,128	0,99	0,048	0,048	0,489	13,22
C 18:0	298,51	6,57	6,00	0,703	0,079	1,10	0,018	0,016	0,016	4,78
C 18:1tra		10,66	10,00							
C 18:1cis	296,49	26,68	25,00	0,295	0,321	1,08	0,638	0,592	0,598	177,44
C 18:2tra		1,89	2,00							
C 18:2cis	294,48	31,12	34,00	0,404	0,374	0,92	0,198	0,214	0,216	63,71
C 20:0	326,56	2,12	2,00	0,021	0,025	1,07	0,009	0,009	0,009	2,99
C 18:3cis	292,46	4,02	5,00	0,059	0,0483	0,81	0,086	0,107	0,1077	31,49
C 22:0	354,62	2,10	2,00	0,019	0,025	1,06	0,004	0,003	0,035	1,23
Σ Gesamt	wert	100,00	100,00	1,00	100,00		100,00	98,91	100,00	294,86

#### 3.3.2 Dampfdruck

Bei der Herstellung von Biodiesel werden die großen Ölmoleküle durch den Umesterungsprozess in kleinere Bestandteile gespalten und die mehrwertigen Alkoholketten (Glyzerin) werden durch Methanol ersetzt. Die Verkleinerung des Moleküls bewirkt neben der Reduzierung der Viskosität eine Abnahme des Siedepunktes (i.e. Dampfdruck). Die Biodieselbausteine (FAME) mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 18 C-Atomen und einer mittleren Molmasse von 294,86 kg/kmol besitzen eine große Oberfläche. Wegen der langkettigen Molekülstruktur ist ein sehr kleiner Dampfdruck bei den Absorptionstemperaturen zu erwarten.

Der Dampfdruck ist sowohl für die Absorption und als auch für die Desorption von Bedeutung. Ein geringer Dampfdruck ist unter Absorptionsbedingungen wichtig, weil der Übergang von Hochsiedern in die Reinluft weitestgehend vermieden werden soll. In der Regeneration ist ein geringer Siedepunkt wünschenswert, damit die Vakuumdestillation bei relativ geringen Temperaturen, ohne die Hochsieder thermisch übermäßig zu belasten, ausgeführt werden kann. Es handelt sich beim Biodiesel um ein Gemisch von FAMEs mit einer Kettenlänge von 16 bis 24 C-Atomen mit unterschiedlicher Anzahl und Stellung der Doppelbindungen. Der unterschiedliche Molekülaufbau erschwert natürlich die variierende Bestimmung des charakteristischen Siedepunktes, bzw. Dampfdruckes. In der Literatur wurden die einzelnen Methylester untersucht und mit entsprechenden Korrelationen und Vorausberechnungsmethoden die Dampfdrücke und Siedepunkte dargestellt [Yua05]. Die ausgewählten Daten können der Tabelle 3-2 entnommen werden.

#### Tabelle 3-2. Veröffentliche Siedepunkte bei verschiedenen Drücken für ausgewählte FAMEs.

EVWE	Dampfdruck	Tempe	Temperatur			Normalsiedepunkt			
	pi⁰ (kPa)	T <sub>s</sub> (K)			T <sub>s</sub> (K)				
C16:0	0,27	423,1 <sup>a</sup>	421,7 <sup>b</sup>	422,2 <sup>d</sup>	611,2 <sup>e</sup>	598,8 <sup>a</sup>			
C18:0	0,27	444,2 <sup>a</sup>	442,6 <sup>b</sup>	443,2 <sup>d</sup>	625,2 <sup>e</sup>	624,6 <sup>a</sup>			
C18:1	2,00	486,7 <sup>a</sup>	487 <sup>c</sup>		622,2 <sup>e</sup>	622,2 <sup>a</sup>			
C18:3	0,40	446,8 <sup>a</sup>	455 <sup>c</sup>		639,2 <sup>e</sup>	639,2 <sup>a</sup>			
C20:0	0,30	465,9 <sup>a</sup>	461 <sup>c</sup>			687,4 <sup>a</sup>			

<sup>a</sup> Vorhersagen von [Yua05], <sup>b</sup> berichtet von [Bon48], <sup>c</sup> berichtet von [Wea81], <sup>d</sup> berechnet mit Ceriani-Methode [Yua05, Cer98], <sup>e</sup> berichtet von [Gra98],

Aus der Tabelle 3-2 ist zu erkennen, dass der kleinste Fettsäuremethylester (C16:0) im Biodiesel einen Dampfdruck von 0,27 kPa erst bei ungefähr 150 °C erreicht. Biodiesel hat somit bei absorptiven Bedingungen einen sehr kleinen Dampfdruck. Die Belastung der Reinluft mit Biodieselmolekülen kann somit annähernd vernachlässigt werden.

Goodrum [God04] hat mit Thermogravimetrischer Analyse verschiedene Biodieselsorten im Temperaturbereich von 200-370 <sup>0</sup>C untersucht. Bei einer Temperatur von ca. 200 <sup>0</sup>C erreicht der Biodiesel (aus Rapsöl) einen Dampfdruck von ca. 1 kPa und der Normalsiedepunkt liegt für Biodiesel bei 642,1 K (368,95 <sup>0</sup>C). Die Siedekurve der Conneman-Ölmühle [Con97] weist aus, dass unter atmosphärischem Druck ca. 5 Ma.% von Biodiesel bis 300 <sup>0</sup>C verdampfen und die vollständige Verdampfung zwischen 330-340 <sup>0</sup>C stattfindet.

Auf die Untersuchung des Siedeverhaltens von Biodiesel wurde wegen des experimentellen Aufwandes verzichtet. Für die Vorausberechnung des Dampfdruckes wurden die Antoine-Parameter für den Hauptbestandteil des Biodiesels, Methyloleat (C18:1 mit 60%), herangezogen [Hra03]. Die berechneten Werte stimmen mit einer Abweichung von ±5% mit den publizierten Daten überein.

#### 3.3.3 Viskosität

Die in strömenden realen Flüssigkeiten auftretenden Reibungskräfte zwischen unterschiedlich schnellen, sich gegeneinander verschiebenden Fluidschichten, werden als Viskosität oder auch innere Reibung bezeichnet [Vau92]. Sie ist ein Ausdruck für den Impulstransport. Eine hohe Viskosität beeinflusst die fluiddynamischen Eigenschaften negativ und ist ein großer Widerstand für die Stoffübertragung [Nak00, Elg02, Del91]. Die Viskosität ist abhängig von der Molekülstruktur. Große Moleküle und verzweigte Strukturen implizieren hohe Viskositäten. Durch die Umesterung von Rapsöl zu Biodiesel wird die Viskosität verringert und somit eine wichtige Voraussetzung als Absorbens erfüllt.

Zur Untersuchung der Viskosität von Biodiesel als Newton'sche Flüssigkeit wurde ein Ubbelohde-Viskosimeter von Schott verwendet [Vog04]. Es wurden von verschiedenen Tankstellen gekaufte Winter- und Sommerbiodiesel und ein aus dem Herstellungsprozess ausgekreister Biodiesel (Connemann-Ölmühle, ohne Additive) untersucht. Die Proben wurden danach mit Luft gestrippt und abermals untersucht. In der Abbildung 3-5 werden die Viskositätswerte dargestellt.



Abbildung 3-5. Viskositätswerte verschiedener Biodieselsorten in Abhängigkeit von der Temperatur und nach Allen [All99]

Die Daten können, wie erwartet, als logarithmische Kurven in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben werden. Der Winterbiodiesel und der ausgekreiste Prozessbiodiesel haben kleinere Viskositäten. Winteradditive sind leicht flüchtige Komponenten, die den Stockpunkt herabsetzen, (haben eine geringe Viskosität im Vergleich zu den großen Biodieselmolekülen). Prozessbiodiesel wurde vor der endgültigen Reinigungsstufe des Herstellungsprozesses ausgekreist und enthält mehr Methanol. Deshalb hat er auch eine kleinere Viskosität. Nach der Strippung mit Luft werden die leicht flüchtigen Komponenten ausgetrieben und eine Erhöhung der Viskosität um 4-8 % wird beobachtet. Bei dem Sommerbiodiesel gab es keinen Unterschied zwischen dem gestrippten und ursprünglichen Zustand. Mit Bezug auf das herkömmliche Absorptions- und Desorptionsverfahren werden die leicht flüchtigen Komponenten nach dem ersten Zyklus in der Desorption abgetrennt. Der effektive Viskositätswert für die Absorptionsstufe stellt die regenerierte Form dar. Die Viskosität wurde deshalb aus den Mittelwerten der Viskositäten des gestrippten und Sommerbiodiesel abgeleitet (siehe Abb. 3-5). Die extrapolierten Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Herstellerangaben und den in der Literatur publizierten Daten.

#### 3.3.4 Oberflächenspannung

Die Moleküle an der Gas-Flüssigkeitsgrenzschicht unterliegen einer Spannung und streben einer minimalen Oberfläche zu. Diese Spannung wird Oberflächenspannung genannt und stellt die reversible Arbeit bei konstanter Temperatur dar, die zur Bildung von 1 m<sup>2</sup> Grenzfläche benötigt wird. Die Oberflächenspannung ist von der Temperatur, der Konzentration und der anderen Phase abhängig. Wenn sich die Oberflächenspannung über die Kolonnenhöhe ändert, können Gradienten auftreten, die zu Instabilitäten bei der Phasengrenzflächenbildung führen (Marangoni-Instabilitäten). Durch diese Einflüsse kann die Stoffübertragungsrate erhöht werden [Fuj78, Vaz00].

Die Oberflächenspannung ist somit ein Maß für die Benetzbarkeit und entscheidend für die Phasengrenzfläche. Eine kleine Oberflächenspannung ist erwünscht, damit eine große Phasengrenzfläche und eine hohe Absorptionsrate erzeugt werden [Elg02, Dij90].

Für Kohlenwasserstoffe und polare Komponenten wird die Berechnungsmethode von Sugden vorgeschlagen (siehe Gl. 3-2). Die Methode wurde ursprünglich von Macleod abgeleitet und von Sugden weiter entwickelt [Mac23, Sug24].

$$\sigma = \left\{ \frac{[P]}{1000} (\rho_F - \rho_G) \right\}^4 \quad \rho \text{ als (kmol/m}^3)$$
 (GI. 3-2)

Für die Berechnung des Parachors P kann die Inkrementenmethode nach Quayle genutzt werden [Qua53]. Die Berechnung wurde für die Hauptkomponenten in Biodiesel, die C18-Ketten (mit ein-, zwei- und dreifacher Doppelbindung), durchgeführt. Entsprechend deren Anteil im Biodiesel wurde nach Stachorsky die Oberflächenspannung des Gemisches berechnet [Per97]. Die Werte der Oberflächenspannung von Sommerbiodiesel (ohne Additive) sind in Abbildung 3-6 dargestellt.



#### Abbildung 3-6. Oberflächenspannung von Biodiesel

Aus den experimentellen Werten ist eine tendenzielle Abnahme der Oberflächenspannung mit zunehmender Temperatur erkennbar. Die Vorausberechnungsmethode von Sugden kann empfohlen werden.

#### 3.3.5 Kontaktwinkel auf verschiedenen Materialen

Füllkörper werden aus unterschiedlichen Werkstoffen ausgeführt. Metall, Kunststoff und Keramik werden hierbei am häufigsten verwendet. Der Kontaktwinkel des Absorbens auf dem Füllkörpermaterial hat einen Einfluss auf den Benetzungsgrad. Ein kleinerer Kontaktwinkel ermöglicht eine bessere Benetzbarkeit und damit eine größere Phasengrenzfläche für den Stoffaustausch [Hei71]. Es wurden Kontaktwinkel zwischen Sommerbiodiesel und verschiedenen Materialien untersucht. Dafür wurde das DROP Shape Analysis System DSA10 von Krüss verwendet. In der Tabelle 3-3 sind die Kontaktwinkel auf verschiedenen Materialien enthalten.

Material	Kontaktwinkel ( <sup>0</sup> ) mittlerer Wert
Kupferplatte	20,49
Stahlplatte (glatt)	13,79
Stahlplatte (rau)	16,22
Plastik (Polystyrol)	26,71
Glas	12,8
Keramik	0-3

Tabelle 3-3. Kontaktwinkel von Biodiesel auf verschiedenen Materialien

Keramik und Stahl empfehlen sich als Füllkörpermaterial, da sie kleine Kontaktwinkel haben und damit gut benetzbar sind. Kunststoff ist wegen der korrosiven Eigenschaften von Biodiesel als Füllkörpermaterial weniger geeignet.

#### 3.3.6 Dichte

Zur Messung wurde das Messgerät DMA 4500 von Anton Paar mit einer Messgenauigkeit von 0,0002 g/cm<sup>3</sup> verwendet. Die experimentellen Werte sind in Abbildung 3-7 dargestellt.



Abbildung 3-7. Dichte von verschiedenen Biodieselsorten

Die gemessenen Werte von verschiedenen Biodieselsorten unterscheiden sich kaum. Eine Abnahme der Dichte mit steigender Temperatur ist erkennbar. Für die Quantifizierung wurden alle weiteren Untersuchungen und die Dichteerfassung linear in Abhängigkeit von der Temperatur korreliert (siehe Abb. 3-7).

#### 3.3.7 Diffusionskoeffizient

Eine wichtige Eigenschaft für die Transportprozesse ist die Diffusivität. Diese ist ein Maß für die Stoffübertragung durch Diffusion neben der konvektiven Stoffübertragung. Für eine experimentelle Bestimmung des Diffusionskoeffizienten sind umfangreiche Apparaturen mit großem Aufwand notwendig. Deshalb wurde auf eine Vorhersagemethode zurückgegriffen (Gl. 3-3). Für den Diffusionskoeffizient für die Flüssigphase kann die Gleichung von Wilke und Chang verwendet werden [Per97]:

$$D_{F} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{\sqrt{M_{2}}T}{\eta_{2}(v_{1})^{0,6}}$$
(GL. 3-3)

Für den Diffusionskoeffizient für die Gasphase haben Slattery und Bird folgende Gleichung vorgeschlagen [Sla58]:

$$D_{\rm G} = 1,70 \cdot 10^{-8} \frac{\left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}\right)^{0.5} \left(\frac{T}{(T_{k1} T_{k2})^{0.5}}\right)^{2,334} (p_{k1} p_{k2})^{1/3} (T_{k1} T_{k2})^{5/12}}{p} \tag{Gl. 3-4}$$

Die in den Gleichungen enthaltenen kritischen Werte für die angewendeten Systeme wurden der Merseburger Datenbank [Hra03] entnommen. Für Biodiesel gelten die Eigenschaften von Methyloleat.

#### 3.4 Schlussfolgerungen

In Tabelle 3-4 werden die wichtigsten Eigenschaften von Biodiesel und herkömmlichen Absorbentien zusammengefasst. Wasser ist als Vergleichskomponente mit aufgeführt. Der Vergleich zeigt deutlich, dass sich Biodiesel als eine gute Alternative für den industriellen Einsatz empfiehlt, weil die physikalischen Eigenschaften sehr günstig sind.

	Biodiesel	DBP	PEG- DME	PEG- DBE	Silikonöl	Wasser
Molmasse (kg/kmol)	294	280	280	270	3000	18
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	0,88	1,04	1,03	0,93	0,97	1,00
Dampfdruck (Pa)	<0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2	< 0,1	2300
Oberflächenspannung bei 20 <sup>0</sup> C (mN/m)	31,4	34	33,2	34	25	73
Viskosität bei 20 <sup>0</sup> C (mPas)	7,1	21	7,4	4,7	50	1
Normalsiedepunkt ( <sup>0</sup> C)	>300	183	> 250	> 250	> 200	100
Wasseraufnahme kg/kg %		0,2	×	3	< 0,1	

Tabelle 3-4. Zusammenfassung der Eigenschaften herkömmlicher Absorbentien und Biodiesel

DBP- Dibuthylphthalat [Per97]

PEG-DME, PEG-DBE: Polyethylenglykoldimetyhlether,Polyethylenglykoldibuthylether, kommerzielle Namen: Genosorb 300, Genosorb1843 [Gen02]

Der Einsatz von Dibuthylphthalat als Absorbens ist ausgeschlossen, da es selbst gesundheitsschädlich ist. Silikonöl und andere Öle haben sehr hohe Molmassen und weisen parallel hohe Viskositätswerte auf. Diese Eigenschaften erhöhen den Bedarf an Absorptionsmittel und erschweren die Stoffübertragung. Deswegen finden sie in der Industrie nur begrenzt Anwendung.

Aktuelle marktführende Absorbentien sind Polyethylenglykolderivative. Sie werden z. B. von Clariant unter dem kommerziellen Name Genosorb vertrieben. Da es sich um spezielle Produkte handelt, haben sie im Vergleich zu Biodiesel einen mindestens 10fach höheren Preis (angenommener aktueller Biodieselpreis für Privatkauf an Tankstellen etwa 1 Euro/L).

Biodiesel und Genosorb haben ähnlich günstige Eigenschaften. Ein großer Vorteil von Biodiesel ist seine vernachlässigbare Wasseraufnahme. Im Fall von hoher Wasseraufnahme wird Wasser aus der Abluft absorbiert und es reduziert entsprechend die Aufnahmekapazität für die eigentlich abzutrennende Komponente. Wasserunlöslichkeit erlaubt auch Wasserdampfstrippen bei der Regeneration und reduziert die möglichen Abwasserprobleme.

Die in der Industrie angebotenen Absorbentien haben eine Standzeit von etwa 2-3 Jahren. Diese müssen permanent ersetzt werden, da sie sich zersetzen oder oxidieren. Bei den Oxidationsprodukten von Etherverbindungen handelt es sich um umweltschädliche Produkte, die als Sondermüll behandelt werden müssen. Hingegen kann Biodiesel nach dem Gebrauch in der Absorption immer noch als Treibstoff verwendet werden.

Biodiesel erfüllt die physikalischen und wirtschaftlichen Voraussetzungen für ein Absorbens sehr gut und hat teilweise günstigere Eigenschaften als die herkömmlichen auf dem Markt befindlichen Absorbentien.

#### 4 Phasengleichgewichte für die Absorption

Entscheidend für die Aufnahmefähigkeit des Absorbens und damit die Leistungsfähigkeit eines Absorptionsverfahrens ist das Lösungsgleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Druck sowie der Zusammensetzung von Gas- und Flüssigphase. Dabei ist diese Kenntnis im Hinblick auf die Auswahl des geeigneten Absorbens und der zuverlässigen Auslegung von Absorbern eine unabdingbare Voraussetzung.

Dieses Kapitel befasst sich mit den Lösungsgleichgewichten von organischen leicht flüchtigen Komponenten in Biodiesel. Zunächst werden die notwendigen thermodynamischen Beziehungen für Gas-Flüssig-Gleichgewichte (VLE) dargestellt, an die sich die entscheidende Größe **"Aktivitätskoeffizient** –  $\gamma_i$ , **bzw. Grenzaktivitätskoeffizient** –  $\gamma_i^{\infty}$  " der Übergangskomponenten in Absorbentien anschließt. Der Einfluss der am Markt vorhandenen Biodieselsorten in Bezug auf die sekundären Emissionen in der Reinluft bei der Absorption wird diskutiert. Die Aktivitätskoeffizienten von ausgewählten leicht flüchtigen Komponenten mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen werden dargestellt. Die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit wird erörtert. Dem folgen die Untersuchungen über die Auswirkung der Luftfeuchtigkeit auf die Absorption. Schließlich werden alle Werte zusammengefasst und die Löslichkeiten verschiedener organischen Stoffgruppen im Biodiesel mit allen Wechselwirkungsparametern charakterisiert.

#### 4.1 Phasengleichgewichte

Die Trennung homogener Stoffsysteme erfordert die gerichtete Bewegung der verschiedenartigen Teilchen in getrennte Teilräume des Systems. Die Bewegung erfolgt unter der Wirkung geeigneter Gradienten des **chemischen Potenzials**, die bei dieser Bewegung ausgeglichen werden. Der völlige Potenzialausgleich bedeutet das Gleichgewicht zwischen den Phasen. Durch die unterschiedlichen zwischenmolekularen Wechselwirkungen in den Teilräumen ergeben sich unterschiedliche Anreicherungen der Komponenten in den einzelnen Phasen. Dabei werden die Temperatur- und Druckgradienten abgebaut, so dass die Gleichgewichtsbedingungen zwischen den Phasen (p) formuliert werden können als [Näs90]:
$T^{(1)} = \dots = T^{(p)} = T$ (thermisches Gleichgewicht)(GI. 4-1) $p^{(1)} = \dots = p^{(p)} = p$ (mechanisches Gleichgewicht)(GI. 4-2) $\mu_i^{(1)} = \dots = \mu_i^{(p)} = \mu_i$ für i = 1 ..., M (stoffliches Gleichgewicht)(GI. 4-3)

Aus diesen Beziehungen lassen sich die Stoffmengenanteile der einzelnen Komponenten in den jeweiligen Phasen herleiten, deren Unterschiede die Grundlage für die Stofftrennung darstellen. Bei der Absorption werden die Variablen Druck und Temperatur häufig konstant gehalten (vorgegebene Werte für Betriebsdruck und Betriebstemperatur), und unter diesen Systembedingungen nimmt die freie Enthalpie *G* (auch Gibbsche freie Energie genannt) im Gleichgewicht einen Minimalwert an. Es zeigt sich dann, dass das chemische Potenzial einer Komponente *i* gleich seiner partiellen molaren freien Enthalpie ist. Die partielle molare freie Entalphie wird mit  $\mu_i$  bezeichnet und heißt chemisches Potenzial.

$$\mu_{i} = \left(\frac{\partial \mathbf{G}_{i}}{\partial n_{i}}\right)_{p,T,n_{j \neq i}}$$
(Gl. 4–4)

Die freien Enthalpien der Phasen können auch durch Fugazitäten ausgedrückt werden. Es gilt für das Gleichgewicht nach Lewis das Isofugazitätskriterium:

$$G_{i}(T,p) = G_{i}^{0}(T,p^{0}) + RT \ln \frac{f_{i}}{f_{i}^{0}} , \qquad (GI. 4-5)$$

$$f_i^1 = f_i^2$$
 (GI. 4-6)

Zur Berechnung von Phasengleichgewichten können die Gleichgewichtsbeziehungen (Gl. 4-4 bis Gl. 4-6) herangezogen werden, wobei die Fugaziät eine leichter vorstellbare Größe darstellt. Eine Beziehung zu messbaren Größen kann durch die Einführung sog. Hilfsgrößen (Aktivität  $a_i$  und Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i$  bzw. Fugazitätskoeffizient  $\varphi_i$ ) hergestellt werden. Die Größen sind wie folgt definiert, wobei das Konzentrationsmaß  $\zeta_i$  (in den meisten Fällen als Molanteil  $x_i$  oder  $y_i$ ) frei gewählt werden kann.

$$\gamma_i = \frac{f_i}{\zeta_i f_i^0}$$
 Aktivitätskoeffizient (Gl. 4-7)  
 $\varphi_i = \frac{f_i}{\zeta_i \rho}$  Fugazitätskoeffizient (Gl. 4-8)

### 4.1.1 Gas-Flüssigkeits-Phasengleichgewichte

Betrachtet man eine homogene Flüssigkeitsmischung, die mit ihrem Dampf im Gleichgewicht steht, gilt dann nach Gl. 4-6 für die Fugazitäten in beiden Phasen  $f_i^f = f_i^g$ . Bei Verwendung von Aktivitätskoeffizienten zur Beschreibung der Flüssigphase ergibt sich bei Wahl der Fugazität der reinen Flüssigkeit als Standardfugazität folgende Beziehung [Lüd00]:

$$\mathbf{x}_{i}\gamma_{i}\varphi_{i}^{0}\boldsymbol{P}_{i}^{0}\boldsymbol{P}_{oy_{i}}=\mathbf{y}_{i}\varphi_{i}^{g}\boldsymbol{p} \tag{GI. 4-9}$$

Mittels Poynting-Faktors *P*<sub>oy</sub> erfolgt eine Korrektur der Fugazität der reinen Flüssigkeit. Dabei wird die Änderung der Fugazität durch Expansion bzw. Kompression der reinen Flüssigkeit beim Übergang vom Sättigungsdampfdruck auf den Systemdampfdruck berücksichtigt:

$$P_{oy_i} = \exp\left(\frac{v_i^f(p - p_i^0)}{RT}\right)$$
(GI. 4-10)

 $v_i^f$  = molares Flüssigkeitsvolumen der Komponente *i* [cm<sup>3</sup>/mol]

Die Abtrennung von leicht flüchtigen Komponenten aus der Gasphase ist eine physikalische Absorption. Da die Übergangskomponenten in beiden Phasen in der gleichen molekularen Struktur vorliegen, kann man von einem nicht assoziierenden System ausgehen.

Die Absorption von leicht flüchtigen organischen Komponenten erfolgt meistens unter atmosphärischem Druck. Die Temperatur wird auch möglichst niedrig gehalten, da der Dampfdruck der Übergangskomponente klein, bzw. die Aufnahme ins Absorbens groß ist. Unter diesen Bedingungen kann man von einer idealen Gasphase ausgehen. Daraus ergibt sich, dass die Fugazität der Komponente *i* gleich dem Dampfdruck der reinen Komponente ist und der Poynting Faktor nur wenig von Eins abweicht [Kru02]. Die Gl. 4-9 vereinfacht sich dann:

$$\mathbf{x}_i \boldsymbol{\gamma}_i \boldsymbol{p}_i^0 = \mathbf{y}_i \boldsymbol{p} \tag{GI. 4-11}$$

Verteilt sich ein Stoff zwischen zwei Phasen und liegt er in beiden in der gleichen molekularen Form vor, so führt dies zu einem Phasengleichgewicht von Mischphasen, das man als Lösungsgleichgewicht bezeichnet. Die sich im Gleichgewicht einstellende Konzentration  $x_i$ , der Komponente *i* in der flüssigen Phase, ist die Löslichkeit unter den gegebenen Bedingungen (Gl. 4-11).

Die makroskopischen Eigenschaften, wie die Löslichkeit, werden auch durch die zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Teilchen mitbestimmt. Aus der Gleichung 4-11 erkennt man, dass die Gaslöslichkeit einer Komponente für eine bestimmte Gasphasenkonzentration und Temperatur entscheidend von dem Aktivitätskoeffizienten in der Flüssigphase abhängt. Der Aktivitätskoeffizient ist ein Maß für die Abweichung von der Idealität und kennzeichnet die zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Im idealen Fall, das ist zutreffend, wenn die Stoffe ähnliche Struktur haben (wie Benzol – Toluol), ist  $\gamma_i$  gleich Eins. In dem Fall gilt das Raoult/Daltonsche Gesetz.

$$\mathbf{x}_i \boldsymbol{p}_i^0 = \boldsymbol{y}_i \boldsymbol{p} \tag{GI. 4-12}$$

Entsprechend dem Aktivitätskoeffizienten ( $\gamma_i > 1$  positive Abweichung vom Raoult/Daltonsches Gesetz) wird die reale Löslichkeit kleiner als der ideal berechnete Wert oder größer als dieser ( $\gamma_i < 1$  negative Abweichung vom Raoult/Daltonsches Gesetz) sein.

Die Absorption eines Gases *i* in einer Flüssigkeit *j* ist ähnlich der Kondensation eines Gases ein exothermer Vorgang, da durch die Knüpfung von Wechselwirkungen zwischen den Teilchen eine Senkung der Energie im System auftritt. Der Unterschied zwischen beiden Prozessen besteht darin, dass bei der Kondensation Wechselwirkungen i - i auftreten, während es sich bei der Absorption um das Ausbilden von Beziehungen i - j handelt (keine Wechselwirkung i - i in der ideal verdünnten Lösung von i - j). Für diesen Fall gilt die Beziehung von Henry Gl. 4-13 und bedeutet: Die Löslichkeit eines idealen Gases, das in einer Flüssigkeit ideal verdünnt vorliegt, ist im Gleichgewicht proportional seinem Partialdruck.

$$x_i H_{i,j} = y_i p$$
 (GI. 4-13)

$$H_{i,i} \approx \gamma_i^{\infty} \varphi_i^0 p_i^0$$
 (GI. 4-14)

Bei vielen Abluftproblemen liegen die Schadstoffkonzentrationen zwischen 1 -50 g/m<sup>3</sup> und entsprechen sehr kleinen Molanteilen (in der Größenordnung 10<sup>-6</sup>–10<sup>-5</sup>) in der Luft. Unter Berücksichtigung der Flüchtigkeit der Übergangskomponente (Gl. 4-11) und dem Überschuss an Absorbens in der Praxis erreicht die Beladung x<sub>i</sub> in der Lösung bis 0,05 Molanteile. In diesem geringen Konzentrationsbereich von gelösten Komponenten ist die Henrygleichung anwendbar [Els93]. Hingegen bei den hohen Flüssigkonzentrationen von Übergangskomponenten, zutreffend bei der Regeneration, ist das Raoult/Daltonsche Gesetz bei dem typischen Verlauf (symmetrische Normierung) Die Gültigkeit verschiedener Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichtsanwendbar. beziehungen wird in der Abb. 4-1 gezeigt.



Abbildung 4-1. Schematischer Konzentrationsverlauf für den Partialdruck und Aktivitätskoeffizienten (symmetrische Normierung) für binäre Gemische mit negativer Abweichung vom Raoult/Daltonschen Gesetz, a) Gültigkeitsbereich für Henrysche Gerade, b) Gültigkeitsbereich für Raoul/Daltonsche Gerade

Der Henrykoeffizient ist eine stoffpaarenspezifische Größe. Nach Gl. 4-14 ist der Henrykoeffizient das Produkt aus Sättigungsdampfdruck und Grenzaktivitätskoeffizienten. Für den Sättigungsdampfdruck werden meistens Gleichungen nach Antoine oder Soave-Redlich-Kwong eingesetzt. Die Grenzaktivitätskoeffizienten hingegen müssen für spezifische Stoffpaare wegen vorkommenden unterschiedlichsten Wechselwirkungen zwischen Molekülen experimentell oder theoretisch bestimmt werden. Der Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung  $\gamma_i^{\infty}$  wird zur Auswahl günstiger Absorbentien für spezielle Schadstoffe zur Abtrennung aus Luftströmen herangezogen [Kol79, San96]. In der Praxis ist der Bereich  $\gamma_i^{\infty} < 1,5$  als günstig zu beurteilen, da für größere Werte von  $\gamma_i^{\infty}$  der Bedarf an Absorbens und der Aufwand bei dem Verfahren steigt.

### 4.2 Messung der Aktivitätskoeffzienten

Für die Messung von Aktivitätskoeffizienten bzw. Grenzaktivitätskoeffizienten gibt es eine Vielzahl von verschiedenen Methoden [Eck96]. Beispiele für solche Methoden sind: Gas-Flüssig-Chromatographie (GLC), Headspace-Gas-Chromatographie (HSGC), die Differentialebulliometrie, die Dilutor-Technik oder Inertgas-Stripping. Diese Methoden werden auch als direkte Methoden bezeichnet, weil die Werte direkt aus den experimentellen Größen bestimmt werden [Koj97].

Die Auswahl der geeigneten Methode ist von den Eigenschaften des Stoffsystems abhängig. Es handelt sich um die Löslichkeit leicht flüchtiger Komponenten in einem hoch siedenden Lösungsmittel. Für den vorliegenden Fall wurde meistens die Gas-Flüssig-Chromatographie [Mar56] eingesetzt, da mit einer apparativ nicht aufwendigen Technik in kurzer Zeit eine Vielzahl von  $\gamma_i^{\infty}$  - Werte ermittelt werden können [Zha03, Kru2, Gme93, Sch92].

Eine andere geeignete Methode, die auch für die Messung von Aktivitätskoeffizienten von leicht flüchtigen Komponenten häufig eingesetzt wurde, ist die HSGC. Mit der Methode kann man die Aktivitätskoeffizienten bei bestimmten Molanteilen messen. Die Genauigkeit der Methode, bzw. der GC-Technik erlaubt auch für kleine Molanteile die Messungen durchzuführen, wobei die Werte leicht gegen Null extrapoliert werden können [Had04, Pod96, Bay06, Hus85].

### 4.2.1 Headspace – GC – Analyse (HSGC)

Bei der Headspace–GC–Analyse (Dampfraumanalyse mittels Gaschromatographie) handelt es sich um ein Verfahren der instrumentellen Analytik, bei dem die leicht flüchtigen Komponenten eines Gemisches in der im Gleichgewicht stehenden Gasphase untersucht werden [Non00, Par88, Iof84]. Die HSGC wird zur qualitativen und quantitativen Analyse flüchtiger Komponenten in flüssigen oder festen Stoffen eingesetzt [Hus95]. In einem Probefläschchen, kurz "HS-Vial", wird die Probe bei einer definierten Temperatur thermostatisiert. Die flüchtigen Komponenten verdampfen. Nach einer vorgegebenen Zeit wird eine bestimmte Menge der Gasphase dem Vial entnommen und im GC analysiert.

### 4.2.1.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Für die Untersuchungen wurde ein automatisches System von Perkin-Elmer "HS-40 Automatic Headspace Sampler" eingesetzt, das mit einer Gaschromatographie von Perkin Elmer verbunden war (Abb. 4-2). Eine beheizte Nadel aus Stahl, welche durch ihren Hohlraum den Durchfluss in beide Richtungen ermöglicht, bewegt sich in einem beheizten Schacht, der fortlaufend mit kleinem Gasstrom entlüftet wird, um die Kontaminierung zu vermeiden. Während der Thermostatierungsphase (Gleichgewichtseinstellung) ist die Nadel gegenüber der Atmosphäre versiegelt. Nach der Gleichgewichtseinstellung durchsticht die Nadel das Vial und ein Teil des Trägergases baut den Säulenvordruck im Vial auf. Ein Teil der Probe aus der Gasphase strömt nun durch die hohle Nadel über die inerte Transferleitung in die Trennsäule.



Abbildung 4-2. Messprinzip von HSGC, A Thermostatierung, B Druckaufbau, C Probenaufnahme, CG Trägergas, V on/off Magnetventil, SN bewegliche Probennadel, NS Nadelschacht, NV Nadelventil, COL Säule,  $p_i$  Säulenvordruck,  $p_v$  Originaldruck im Vial [Kol99]

Es wurden unterschiedliche Biodieseltypen und deren Gemische mit ausgewählten leicht flüchtigen Komponenten analysiert. Es wurden Glasvials (Perkin-Elmer.Essentials) mit 20 mL Volumen verwendet. Für die Versuche wurden alle Vials mit 7 mL ( $\pm$ 0,1 mL) Flüssigkeitsvolumen aufgefüllt, um Volumeneffekte zu vermeiden [Kol97]. Alle Proben wurden bei Raumtemperatur gravimetrisch mit einer Sensitivität von  $\pm$ 0,01 mg vorbereitet. Die Proben wurden 4 – 6 Stunden bei kontinuierlichem Schütteln thermostatisiert. Es konnte gezeigt werden, dass bereits Thermostatisierungzeiten von 35-45 min zur Gleichgewichtseinstellung ausreichend sind [Whi98, Tar96]. Es wurde eine GC-Säule der Firma Macherey-Nagel Optima-5 mit 25 m x 0,20 mm verwendet. Da die Menge der in die Gasphase übergehenden leicht flüchtigen Komponenten sehr gering war (etwa 10<sup>-3</sup> mg), konnte von einer annähernd konstanten Flüssigkeitskonzentration ausgegangen werden. Der Dampfdruck von Biodiesel liegt in der Größenordnung von 10<sup>-8</sup> Pa und ist vernachlässigbar klein im Vergleich zu den Partialdrücken der leicht flüchtigen Komponenten.

Für die Bestimmung der Partialdrücke der leicht flüchtigen Komponenten in der Gasphase muss der Detektor kalibriert werden. Ausgangspunkt dafür waren die Analysendaten vom Dampfraum der reinen Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen. Die integrierten GC-Flächen wurden in Abhängigkeit vom Dampfdruck korreliert, so dass die Partialdrücke von Übergangskomponenten im Gemisch bestimmt werden konnten (siehe. Abb. 4-3). Der große Regressionskoeffizient und die symmetrischen Peaks ohne verbreiterten Auslauf deuten darauf hin, dass die Kondensations- und Adsorptionseffekte vernachlässigbar sind. Darauf begründet sich die folgende Beziehung:

$$\gamma_i = \frac{p_i}{x_i p_i^0} = \frac{A_i}{x_i A_i^o}$$
 (GI. 4-15)

wobei  $A_i$  die integrierte Peak-Fläche von den leicht flüchtigen Komponenten im Gemisch, und  $A_i^0$  die Fläche analog der reinen Komponenten ist.



#### Abbildung 4-3. Kalibrationskurve für 1,2-Dichlorethan

Für die einzelnen Messpunkte wurden vier Proben gemessen und der Mittelwert gebildet. Die Standardabweichung lag bei 3,5%.

Tabelle 4-1. Reproduzierbarkeit von HSGC, spezifische Peak-Fläche für das pure 1,2-Dichlorethan bei 30°C

Probe	Peak-Fläche (mVmin	) Peak-Höhe (mV)	Retentionszeit (min)
1	1355974	585	2,231
2	1391495	587	2,231
3	1347278	580	2,23
4	1344787	582	2,231
Standardabweichung 2161		613 (als Peak-Fläche) =	= 1,6 %

### 4.2.2 Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (GLC)

Die Gas-Flüssigkeits-Chromatographie ist eine sehr günstige Methode, weil mit einer apparativ nicht aufwendigen Technik nach Präparation der Säule in kurzer Zeit viele Werte ermittelt werden können. Die Zuverlässigkeit dieser GLC-Methode zur Bestimmung von  $\gamma_i^{\infty}$ -Werten wurde umfangreich dokumentiert [Tie86, Bit87, Bru95, Her98, Gos87]. Die unterschiedlich starken Wechselwirkungen der Komponenten (VOC) zur stationären Phase (Biodiesel) wirken sich als unterschiedliche effektive Wanderungsgeschwindigkeiten durch die Säule aus:

- Eine Komponente, die eine starke Wechselwirkung zur stationären Phase entfaltet, wird eine relativ lange Wanderungszeit (Retentionszeit, Rückhaltezeit) durch die Säule benötigen.
- Eine Komponente, die sich beispielsweise völlig inert zur stationären Phase verhält, wird die Trennsäule mit der schnellstmöglichen Geschwindigkeit - nämlich mit der Geschwindigkeit des Trägergases - passieren.

Die Gl. 4-16 für die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung über die Nettoretentionszeiten wurde bereits in verschiedenen Literaturstellen aufgeführt [Tie86, All91].

$$\gamma_i^{\infty} = \frac{Rm_L T_U}{p_i^{\circ} M_L v_G (t_i - t_L) j}$$
(GI. 4-16)

wobei j ein dimensionsloser Korrekturfaktor nach James/Martin ist.

### 4.2.2.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Als Kernstück der Anlage wurde eine Säule aus Edelstahl mit der Länge 1 m und dem Innendurchmesser 3 mm verwendet. Für die Präparation der Säule wurde der filtrierte Biodiesel zunächst mittels Dichlormethan als Lösevermittler homogen auf ein inertes Trägermaterial (Porolith mit 0,315 – 0,4 mm Körnung) aufgebracht. Der Lösevermittler wurde anschließend unter Vakuum in einem Wasserbad entfernt. Die Beladung der stationären Phase erreichte etwa 20 Ma%. Die Beladungen zwischen 15-30% wurden in vielen Veröffentlichen als optimal bezeichnet [Kru02]. Vom Vorratsgefäß wurde die beladene stationäre Phase mittels Vakuum in die Säule überführt. Mit dem Verschließen der Säulenenden mit Glaswolle-Pfropfen war die Formierung abgeschlossen. Die für die Untersuchungen eingesetzte Apparatur ist in Abb. 4-4 schematisch dargestellt. Als Trägergas wurde Wasserstoff (H<sub>2</sub>) verwendet. Um eine Sättigung des Trägergases mit Biodiesel zu gewährleisten und damit den Verlust an Biodiesel in der Trennsäule zu vermeiden, wurde eine weitere Säule C (Formierung wie die Trennsäule) vorgeschaltet. Es wurden der Säulenvordruck und der Gasvolumenstrom erfasst. Die Säulentemperatur wurde mittels Thermostat konstant gehalten. Für die Detektion wurde ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) verwendet und die Nettoretentionszeit als Differenz zwischen der Totzeit (Luftpeak) und der Retentionszeit des untersuchten Lösemittels bestimmt.



Abbildung 4-4. Schema der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie: A Trägergas H<sub>2</sub>, B Heizschlange, C Sättigungssäule, D Wärmeleitfähigkeitsdetektor, E Trennsäule, F Einspritzblock, G Gasausgang

Es wurden ausgewählte organische Komponenten mit verschiedenen funktionellen Gruppen untersucht. Es wurde 0,4 µL Solute-Mengen jeweils 3-mal eingespritzt. Die Abweichung der Nettoretentionszeiten zwischen den einzelnen Injektionen lag unter 1,5%.

### 4.2.3 Wasserabsorption

Bei den Abluftproblemen handelt es sich oft um Mehrkomponenten-Systemen mit entsprechendem Wassergehalt (die Luftfeuchtigkeit). Die Wasseraufnahme bei der Absorption sollte möglichst klein sein, weil das Wasser oft negative Auswirkung auf das Gleichgewicht hat und den Aufwand bei der Regeneration erhöht [Kal94].

### 4.2.3.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Für die Experimente wurde die in der Abb. 4-5 dargestellte Versuchsanlage eingesetzt. Aus dem Druckluftnetz wurden mittels Massendurchflussregler (Bronckhorst<sup>®</sup>), deren Durchflüsse genau definiert sind, zwei Teilströmen erzeugt. Die kleinere Luftmenge strömte durch die mit Wasser gefüllte Waschflasche und wurde entsprechend der vorliegenden Bedingungen mit Wasser beladen. Der beladene Teilstrom wurde dann mit dem anderen Teilstrom gemischt und floss durch die mit Biodiesel gefüllte Waschflasche. Durch verschiedene Teilstrommengen konnte die Luftfeuchtigkeit variiert werden. Die Luftfeuchtigkeit wurde mit einem Gasmonitor (Innova<sup>®</sup>-1312 Photoacoustic Multi-Gas Monitor) gemessen. Es wurden in bestimmten Zeitintervallen Biodieselproben entnommen und deren Wassergehalt über Karl-Fischer-Titration bestimmt.



Abbildung 4-5. Die Versuchsanlage zur Bestimmung der Wasserabsorption bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten

### 4.3 Ergebnisse und Diskussion

#### 4.3.1 Effekt von Zusätzen in Biodiesel

Hauptsächlich gibt es am Markt zwei Typen von Biodiesel. Im Winterhalbjahr werden Biodiesel Additive beigemischt, die dessen Stockpunkt bis -20°C verringern. Diese Additive sind leicht flüchtige Komponenten. Neben der Verrin-

gerung des Stockpunktes beeinflussen die Additive die physikalischen Eigenschaften von Biodiesel (siehe Viskosität). Hier wird der Einfluss von Additiven auf das Gleichgewicht untersucht und im Hinblick auf ein Absorptionsprozess diskutiert.

Es wurde zuerst Winterbiodiesel zwischen 30 – 40°C mittels HSGC untersucht. Es wurden in der Dampfphase leicht flüchtige Komponenten detektiert. Die Gesamtmenge entsprach bei 30°C circa 48000 Peak-Fläche und einem Partialdruck von 0,5 kPa in Bezug auf 1,2-Dichlorethan. Mit steigender Temperatur erhöhten sich die Peak-Flächen. Es ist so zu erklären, dass mit steigender Temperatur der Dampfdruck der flüchtigen Additiven auch steigt und die Moleküle gemäß Gl. 4-11 in die Dampfphase übergehen. Die Anzahl der Peaks und deren Größe unterschied sich von verschiedenen Biodieselherstellern. Für Sommer-Biodiesel wurden sehr kleine oder sogar keine Peaks erhalten.

In diesem Zusammenhang sind zwei Aspekte relevant.

- 1. Wie groß ist die Auswirkung der Additive auf die Löslichkeit der Übergangskomponenten?
- 2. Wie beeinflussen die Additive die Reinluft?

Setzt man den Winter-Biodiesel als Absorbens ein: Während die Schadstoffe aus der Abluft in den Biodiesel aufgenommen werden, dringt der leicht flüchtige Anteil von Biodiesel in die Luft ein, da die Luft mit den Komponenten nicht gesättigt ist. Der Effekt wurde untersucht, indem circa 100 mL Winter-Biodiesel in einer Waschflasche unter konstanter Temperatur mit bestimmter Menge Luft gestrippt wurde. Nach der Waschflasche wurde die Luft mit dem Gasmonitor überwacht. Der gleiche Biodiesel wurde danach mit der Kurzwegdestillation unter 1 mbar und 80°C destilliert. Die selbe Prozedur wurde dann mit dem destillierten Biodiesel wiederholt (Abb. 4-6).



## Abbildung 4-6. Strippen von Biodiesel mit Luft: Die Reinluftkonzentrationen A=Winter-Biodiesel, B=Biodiesel nach der Destillation

Im Gasmonitor sind verschiedene Filter eingebaut. Ein Filter (TOC-Filter) zeigt die totalen organischen Verbindungen. Es ist aus den Messwerten zu erkennen, dass die Additivmoleküle die Reinluft erheblich belasten. Nach der Destillation ist die Belastung bis zu 30-fach kleiner. Das kann man wie einen Stripp-Prozess betrachten. Der leicht flüchtige Anteil tendiert nach der Gl. 4-11 in die Gasphase und belastet die Reinluft zusätzlich. Dieser Stripp-Effekt könnte nach TA-Luft problematisch werden, wenn der Biodiesel den Absorber nur einmal durchläuft und danach energetisch genutzt wird. Ansonsten ist es nur einmalig, weil der flüchtige Anteil nach dem ersten Zyklus durch den Desorber abgetrennt wird.

Der Einfluss der Additive auf das Lösungsgleichgewicht von Übergangskomponenten wurde mit HSGC untersucht. Im bestimmten Konzentrationsbereich wurden VOC-Biodiesel-Gemische, einmal mit Winter-Biodiesel, einmal mit destilliertem Biodiesel hergestellt. Die Proben wurden bei 30°C analysiert. Die Menge an den beigemischten VOC im Dampfraum wurde als Peak-Fläche erfasst und verglichen (Abb. 4-7).



#### Abbildung 4-7. Toluolmenge im Dampfraum eines Biodiesel-Toluol-Gemisches

Die Ergebnisse wiesen keine signifikanten Unterschiede auf. Die Menge an Toluol, die mit der Gasphase im Gleichgewicht stand, war in beiden Gemischen gleich groß. Die verschiedenen Additivmoleküle im Winter-Biodiesel überlappen sich teilweise mit den untersuchten Übergangsmolekülen und erzeugen in manchen Fällen größere Peak-Flächen. Schließlich kann man sagen, dass die Additive, die laut Angaben von verschiedenen Herstellern in sehr geringen Mengen zugesetzt werden, keine Auswirkung auf das Gleichgewicht, bzw. Löslichkeit der leicht flüchtigen Komponenten haben.

Für die weiteren Untersuchungen wurde der verwendete Biodiesel immer mit der Kurzwegdestillation destilliert, um eine konstante Biodieselqualität in allen Versuchen gewährleisten zu können (Abb. 4-8). Die Bedingungen für die Kurzwegdestillation wurden mit 1 mbar und 80 °C festgelegt, damit der Biodiesel schonend destilliert werden konnte.



Abbildung 4-8. HSGC Analyse von Winterbiodiesel in unbehandelter und destillierter Form

Die Zusammensetzung der FAME im Biodiesel wurde vor/nach der Destillation mit GC (siehe Molmassebestimmung) überwacht (Abb. 4-9). Es ist aus dem Vergleich zu erkennen, dass die Zusammensetzung der FAME in Biodiesel während der Destillation konstant bleibt.



Abbildung 4-9. Zusammensetzung von Biodiesel vor/nach der Destillation

### 4.3.2 Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten

In diesem Abschnitt wurden ausgewählte leicht flüchtige Verbindungen bei verschiedenen Konzentrationen in Biodiesel mit HSGC untersucht. In den Abbildungen 4-10 und 4-11 werden die Aktivitätskoeffizienten von verschiedenen Komponenten bei konstanter Temperatur dargestellt.



# Abbildung 4-10. Die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten verschiedener leicht flüchtigen Komponenten bei 30 °C in Biodiesel

Aus den experimentellen Ergebnissen sind folgende Aussagen zutreffend:

- In der Abbildung 4-10 wurde die Konzentrationsabhängigkeit von den Stoffen, die eine positive Abweichung von dem Raoult/Daltonschen Gesetz haben, dargestellt. Diese Stoffe mit Ausnahme von Hexan, sind für die Absorption mittels Biodiesels nicht geeignet, da sie sehr große Aktivitätskoeffizienten aufweisen.
- Die Aktivitätskoeffizienten verringern sich mit steigender Konzentration in der Flüssigphase. Mit der Zunahme der Konzentration ist eine Annäherung an den idealen Fall (1) festzustellen.
- In der Abbildung 4-11 wurden die Stoffe, die eine negative Abweichung von dem Raoult/Daltonschen Gesetz haben, bzw. eine gute Löslichkeit aufweisen und damit gut geeignet sind, dargestellt. Im Gegensatz zu den

schlecht löslichen Komponenten erhöhen sich die Aktivitätskoeffizienten mit steigender Konzentration.



## Abbildung 4-11. Die Konzentrationsabhängigkeit von Aktivitätskoeffizienten verschiedener leicht flüchtigen Komponenten bei 30 °C in Biodiesel

- Die tendenziellen Kurvenverläufe der Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit von der Flüssigphasenkonzentration sind typisch und haben keine Extremwerte. Es wurde bereits festgestellt (Abbildung 4-3), dass sich die Gasphase unter den vorliegenden Bedingungen ideal verhält. Da sich die Aktivitätskoeffizienten mit steigenden Konzentrationen dem Wert 1 nähern und ein ideales Verhalten der Gasphase vorliegt, ist der Aktivitätskoeffizient entscheidend für die gute bzw. schlechte Löslichkeit der Komponente im Absorbens.
- Die γ<sub>i</sub>-Werte der untersuchten Stoffen, mit Ausnahme von Methanol, zeigen keine starke Änderung im kleinen Konzentrationsbereich. Dieses Verhalten der Aktivitätskoeffizienten zusammen mit der vorherigen Aussage deuten darauf hin, dass man für das Absorptionsgleichgewicht den Henrykoeffizienten verwenden kann.
- Im Gegensatz zur Absorption erhöht ein kleiner Aktivitätskoeffizient bei der Desorption den Trennaufwand. Es ist selbstverständlich, dass die Stoffe, die eine gute Aufnahmefähigkeit in Biodiesel haben, mit höherem Aufwand desorbieren. Der Konzentrationsverlauf der Aktivitätskoeffizienten macht deutlich, dass der größte Trennaufwand im Sumpf der Desorp-

tionskolonne bei kleiner Konzentration der Überganskomponente in Biodiesel liegt. Der Trennaufwand wird mit steigender Konzentration und gleichzeitig steigendem Aktivitätskoeffizienten, geringer. Dementsprechend ist bei der Rektifikation das Raoult/Daltonsche Gesetz anwendbar.

### 4.3.3 Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung - $\gamma_i^\infty$

In diesem Abschnitt werden die Grenzaktivitätskoeffizienten ausgewählter Stoffe in Biodiesel dargestellt. Mit der HSGC wurden drei Komponenten vermessen, die später auch bei den Prozessuntersuchungen einbezogen wurden. Mit der GLC-Methode wurde eine kleine Datenbank mit 21 Komponenten erstellt.

Bei den HSGC Analysen wurden die Molanteilen der leicht flüchtigen Komponenten kleiner 0,007 gehalten. Dieses Limit erlaubt eine bessere Extrapolation für Werte gegen Null [Whi99, Cas00]. In der Abb. 4-12 sind die Aktivitätskoeffizienten von 1,2- Dichlorethan in Biodiesel in Abhängigkeit von der Konzentration bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.



# Abbildung 4-12. Aktivitätskoeffizienten von 1,2-Dichlorethan in Biodiesel in Abhängigkeit von der Konzentration bei verschiedenen Temperaturen

Es ist zu erkennen, dass die Aktivitätskoeffizienten im gewählten Konzentrationsbereich um etwa 3-4 % steigen. Für Aromaten ist die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten von der Konzentration nicht so stark ausgeprägt. Im Untersuchungsbereich ist auch eine Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten von der Temperatur zu verzeichnen. Mit steigender Temperatur erhöht sich dieser.

Für stark nichtideale Mischungen entwickelte Wilson eine Gleichung für die freie Exzeßenthalpie, die mathematisch recht einfach ist und für binäre Systeme nur zwei anpassbare Parameter enthält [Wil64]. Die Wilson-Gleichung findet Anwendung besonders zur Beschreibung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten bei kleinen bis mittleren Drücken für stark nicht ideale Mischungen, vor allem von polaren oder assoziierenden Komponenten in unpolaren Lösungsmitteln. Die experimentellen Werte wurden in Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur mit dem Wilson-Ansatz korreliert.

Für die Komponenten Benzol, Toluol und 1,2- Dichlorethan sind die extrapolierten  $\gamma_i^{\infty}$ -Werte in der Abbildung 4-13 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die dargestellten  $\gamma_i^{\infty}$ -Werte im günstigen Bereich für die Absorption liegen und sich mit steigender Temperatur dem idealen Fall nähern.



# Abbildung 4-13. Abhängigkeit der $\gamma_i^{\infty}$ -Werte von der Temperatur für verschiedene Stoffe in Biodiesel

Nach der Gl. 4-14 ist der Henrykoeffizient das Produkt aus den Sättigungsfugazitäten und Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung der Komponenten. Für die Sättigungsfugazitäten wurden die Sättigungsdampfdrücke der reinen Komponenten über die Antoine-Gleichung und die mit der RedlichKwong-Soave-Gleichung berechneten Fugazitätskoeffizienten herangezogen [Sch92].

Der Henrykoeffizient ist sehr stark temperaturabhängig. Bei konstantem Druck kann die Temperaturabhängigkeit des Henrykoeffizienten mit Gl. 4-17 beschrieben werden [Rob93]. In Abb. 4-14 sind die Henrykoeffizienten (Ln  $(H_i)$ )gegen die Temperatur (1/T) dargestellt. Die experimentellen Werte werden durch Gl. 4-17 sehr gut wiedergegeben. Im Vergleich zu den anderen Komponenten hat Toluol den kleinsten Wert und damit für die Abtrennung den kleinsten Bedarf an Biodiesel. Die Korrelationen in Abb. 4-12 werden in den weiteren Abschnitten verwendet.

$$H_i = \exp(\frac{B_{H_i}}{T} - A_{H_i})$$
 (GI. 4-17)

wobei A und B von Stoffpaaren abhängige Konstanten sind.



## Abbildung 4-14. Abhängigkeit der Henrykoeffizienten von der Temperatur für verschiedene Komponenten in Biodiesel

Das untersuchte Absorbens Biodiesel ist ein Vielstoffgemisch, das aus Fettsäuremethylestern mit Kettenlängen zwischen 12 und 22 Kohlenstoffatomen besteht, die in ihrem Aufbau sehr ähnlich sind. Sie bilden, abgesehen von den Doppelbindungen an verschiedenen Stellen, unpolare Kohlenstoffketten mit polaren Estergruppen. Weil der unpolare Anteil des Moleküls überwiegt, kann man erwarten, dass sich vor allem schwach polare und große Moleküle (bzw. große van der Waals-Oberflächen) gut lösen. Die Löslichkeit der Übergangskomponente in Biodiesel wird stark von den Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen beeinflusst. Es wurde schon darauf hingewiesen, dass die Chlorkohlenwasserstoffe und Aromaten mit kleinen Aktivitätskoeffizienten im günstigen Bereich liegen. Um die günstigen Stoffe nachzuweisen, wurden verschiedene organische Komponenten mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen und deren analoge Reihen mit GLC untersucht. Die  $\gamma_i^{\infty}$ -Werte sind in Tab. 4-2 dargestellt.

		γi <sup>∞</sup>	
Komponente	303,15 K	313,15 K	323,15 K
1,2-Dichlorethan	0,615	0,647	0,669
Dichlormethan	0,440	0,475	
Trichlormethan	0,324	0,334	
2-Chlorbutan	0,805	0,833	
Hexan	1,355	1,159	1,152
Heptan	1,469	1,260	1,210
Oktan	1,620	1,426	1,403
Methanol	4,466	3,045	
Ethanol	4,095	2,862	2,080
1-Propanol	3,209	1,973	1,845
Benzol	0,625	0,647	
Toluol	0,645	0,671	
Cyclohexan	0,927	1,020	
Aceton	1,407	1,348	
Butanon	1,514	1,450	
Acetonitril	2,430	1,937	
Ameisensäure	6,028	5,913	
Diethylether	0,792	0,79	
Tert. Butylmethylether	0,777	0,779	
Wasser	9,204		

Tabelle 4-2.  $\gamma_i^{\infty}$ -Werte von verschiedenen Stoffen bei unterschiedlichen Temperaturen in Biodiesel

Die Ergebnisse zeigen einen typischen Verlauf der Grenzaktivitätskoeffizienten. Mit steigender Temperatur tendieren die  $\gamma_i^{\infty}$ -Werte zum idealen Fall Eins [Sch92]. Das heißt, die Steigerung der Temperatur bedeutet für die Komponente mit  $\gamma_i^{\infty}$ -Werten größer als Eins eine Abnahme, für die Komponente mit  $\gamma_i^{\infty}$ -Werten kleiner als Eins eine Erhöhung.

Das hydrophobe Verhalten von Biodiesel zeigt sich deutlich an den Ergebnissen. Die im Wasser leicht bis gut löslichen Komponenten wie Alkohole und Ketone, haben eine negative Wechselwirkung (große Aktivitätskoeffizienten) im Vergleich zu den im Wasser schlecht oder unlöslichen Komponenten. Die maßgebliche Teilcheneigenschaft, Azidität des Wasserstoffatoms und die starke Temperaturabhängigkeit deuten daraufhin, dass die entscheidende Art der Wechselwirkungen zwischen diesen Komponenten die Wasserstoffbrücke ist.

Den van der Waals-Effekt kann man anhand der Alkoholverbindungen erkennen. Obwohl die analoge Reihe, Methanol, Ethanol und 1-Propanol ca. die selben Dipolmomente besitzen (1,7 Debye), sind die  $\gamma_i^{\infty}$ -Werte bei größeren Molekülen kleiner. Diese Tendenz ist bei den Alkanen umgekehrt. Das heißt aber nicht, dass der Henrykoeffizient auch größer wird, da die Löslichkeit das Produkt aus dem Sättigungsdampfdruck und den  $\gamma_i^{\infty}$ -Wert ist.

Die chlorierten Verbindungen haben deutlich kleinere  $\gamma_i^{\infty}$ -Werte als die entsprechenden Alkane. Dieser Unterschied kann durch den geringen Einfluss der Polarität erklärt werden. Ein Vergleich zwischen Dichlormethan und Chloroform zeigt, dass eine große Oberfläche einen größeren Einfluss als die Polarität hat, weil trotz höherer Polarität des Dichlormethans, Chloroform (größere Oberfläche) den kleineren  $\gamma_i^{\infty}$ -Wert hat.

### 4.3.4 Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Absorption

Das Absorptionsverfahren arbeitet mit einer steten Zufuhr von Frischluft in die Produktionsanlage (Durchluftbetrieb). Deshalb ist in der Abluft neben den Lösemitteln meist Wasser vorhanden. Dieses bedingt einerseits die Notwendigkeit korrosionshemmender Maßnahmen und andererseits den Umstand, dass neben dem Lösemittel ein Teil des Wassers zurückgewonnen wird. Hierdurch könnte für die Absorption eine Verschlechterung für die Aufnahme des Lösemittels ins Absorbens [Kal96] auftreten und für die Desorption ein höherer Energiebedarf als erforderlich notwendig sein.

Wasser ist in Biodiesel praktisch unlöslich. Es wurde gezeigt, dass das Wasser in Biodiesel eine physikalische Löslichkeit von ungefähr 500 ppm besitzt. Es wurden Gleichgewichtsbeladungen von Wasser in Biodiesel bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten gemessen. Die Beladungen sind in Abb. 4-15 dargestellt.



## Abbildung 4-15. Absorption von Wasser aus der Luft bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten bei 18 °C

Es ist zu erkennen, dass mit steigender Luftfeuchtigkeit die Aufnahme von Wasser in Biodiesel auch steigt. Die Gleichgewichtsbeladungen zeigen eine logarithmische Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit. Aus den Werten ergibt sich eine Sättigungsbeladung von Wasser mit circa 751 ppm in Biodiesel bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80%.

Für die untersuchten Messpunkte wurden auch die Aktivitätskoeffizienten nach GI. 4-11 berechnet (Tab. 4-3). Die extrem hohen Aktivitätskoeffizienten im Vergleich zu den abzutrennenden Schadstoffen aus der Abluft deuten darauf hin, dass die Luftfeuchtigkeit in der Abluft die Aufnahme der Übergangskomponente nicht behindert.

Tabelle 4-3.	Aktivitätskoeffizienten	von Wasse	er in Biodiesel	l bei Raumtempera	3-
tur					

Relative Luftfeuchtigkeit %	Sättigungsbeladung (ppm)	Aktivitätskoeffizient
9,9	190	30,042
34,6	284	45,773
49,7	414	45,208
67,7	580	44,096

### 4.4 Schlussfolgerungen

Der Henry-Koeffizient der abzureinigenden organischen Komponente in der Abluft bestimmt die Kapazität des Absorbens, welche den Mengenstrom an Absorbens und damit den Aufwand bei der Regenerierung beeinflusst. Die entscheidende Größe für den Henry-Koeffizient ist der Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung, der aus den unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den Biodiesel- und VOC-Molekülen resultiert. **Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die homologen Reihen von Chlorkohlenwasserstof**fen, Aromaten, Ethern und Alkane für Biodiesel am besten geeignet sind, weil sie kleine Aktivitätskoeffizienten in Biodiesel besitzen. Dagegen sind die Alkohole, Säuren oder Ketone, insbesondere die in Wasser gutlöslichen Komponenten, für die Biodieselabsorption nicht geeignet.

Die in der Industrie häufig verwendeten Lösungsmittel wurden untersucht. Für die weiteren Lösungsmittel, für die keine experimentellen Werte der Aktivitätskoeffizienten vorliegen, können Gruppenbeitragsmethoden zur Vorausberechnung des realen Gleichgewichtsverhaltens genutzt werden. Die häufig verwendete Methode ist UNIFAC. In der letzten Zeit sind Fortschritte mit dem MOD-UNIFAC (modifizierte UNIFAC-Methode Dortmund) erreicht worden [ASP02]. Basierend auf der Hauptkomponente Methyloleat wurden die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung berechnet. Tabelle 4-4 stellt den Vergleich experimenteller Werte mit berechneten Werten dar.

Komponente	GLC	UNIFAC	MOD-UNI	Abw. %	Abw. %
1,2-Dichlorethan	0,615	0,740	1,117	20,3	81,6
Dichlormethan	0,44	0,400	0,709	9,1	61,2
Trichlormethan	0,324	0,464	0,477	43,3	47,2
2-Chlorbutan	0,805	0,561	0,767	30,3	4,7
Hexan	1,355	0,745	1,008	45,0	25,6
Heptan	1,469	0,824	1,058	43,3	28,0
Oktan	1,62	0,897	1,105	44,6	31,8
Methanol	4,466	4,108	5,626	8,0	26,0
Ethanol	4,095	4,121	3,949	0,6	3,6
1-Propanol	3,209	3,708	3,558	15,6	10,9
Benzol	0,625	0,580	0,611	7,3	2,3
Toluol	0,645	0,649	0,643	0,7	0,3

Tabelle 4-4. Vergleich der experimentellen Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung mit den Werten berechnet nach UNIFAC und MOD-UNIFAC bei 30 <sup>0</sup>C

#### Phasengleichgewichte für die Absorption

Cyclohexan	0,927	0,674	1,000	27,3	7,9
Aceton	1,407	1,394	1,448	0,9	2,9
Butanon	1,514	1,332	0,743	12,0	50,9
Acetonitril	2,43	3,907	1,350	60,8	44,4
Wasser	30*	23,101	29,260	23,0	2,5
Diethylether	0,792	0,560	0,610	29,3	23
Tert. Butylmethylether	0,777	0,657	0,585	15,4	24,7

Tabelle 4-4 präsentiert eine tendenzielle Übereinstimmung der Aktivitätskoeffizienten. Während die Werte für Aromaten sehr gut vorausberechnet werden können, weisen die weiteren Werte für die geeigneten Stoffgruppen eine Standardabweichung von etwa 25% auf. Wenn keine experimentellen Möglichkeiten vorliegen, kann die UNIFAC-Methode für Methyloleat mit einer Sicherheit von 25% herangezogen werden.

Biodiesel enthält noch geringe Bestandteile Methanol nach dem Umesterungsprozess. In Abhängigkeit von der Jahreszeit werden zur Absenkung des Stockpunktes weitere leicht flüchtige Komponenten zugesetzt (Winterbiodiesel). Die Verunreinigungen in Biodiesel, bzw. die leicht flüchtigen Beimischungen, können für die Reinluft erst dann problematisch werden, wenn der Biodiesel den Absorber nur einmal durchläuft und energetisch genutzt wird. Es ist deshalb zu erwarten, dass die geforderten sehr kleinen VOC-Konzentrationen im Reingas nicht erreicht werden, wenn der Biodiesel nicht regeneriert wird. Die Zusätze im Sommerbiodiesel belasten die Reinluft hingegen nur geringfügig. Für den Fall der Absorption ohne Regeneration soll eine Verfahrenkombination (z.B. Adsorption als Polizeifilter) für die Gewährleistung der TA-Luft-Grenzen eingeschlossen werden.

Wegen seines sehr hohen Aktivitätskoeffizienten und seiner begrenzten Löslichkeit in Biodiesel beeinflusst das Wasser die Kapazität des Biodiesels gegenüber den abzutrennenden Lösungsmitteln nicht. Die erforderliche Menge des Biodiesels soll in Bezug auf die am schlechtesten lösliche Komponente (Schlüsselkomponente), bzw. den größten Henrykoeffizient, berechnet werden. Entsprechende Berechnungsmethoden finden sich in der Literatur (z. B. [Kal97]).

### 5 Stoffübergangscharakteristik von Biodiesel

Für die Absorption und Desorption benötigt man spezielle Ausrüstungen, um die Gas- und Flüssigphasen in Kontakt zu bringen. Bei der Absorption mit hoch siedenden Absorbentien werden Füllkörper- bzw. Packungskolonnen bevorzugt, wobei eine große Stoffaustauschfläche mit geringem Druckverlust erreicht wird. Der Verlauf des Absorptionsprozesses ist durch die Statik und Kinetik des Prozesses charakterisiert. Die Statik betrifft den Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Phasen, die Kinetik dagegen die Stoffaustauschgeschwindigkeit. Die Auslegung einer Füllkörperkolonne erfolgt im Wesentlichen nach folgenden drei Hauptschritten:

- 1. Gas-Flüssig-Gleichgewichtsdaten für das vorliegende System: Diese Daten stellen für die Absorption die Triebkraft und die maximal erreichbare Trennung dar.
- 2. Bestimmung der erforderlichen Kontaktfläche für die Trennung als Funktion der Eigenschaften der Gas- und Flüssigphase und der Stoffübertragungsleistung des Absorbers.
- 3. Information über die Fluiddynamik der eingesetzten Füllkörperschüttung und Festlegung des Kolonnendurchmessers.

Das Phasengleichgewicht wurde in dem vorhergehenden Kapitel dargestellt. Der folgende Abschnitt konzentriert sich grundsätzlich auf die fluiddynamischen und vor allem kinetischen Untersuchungen des Absorptionsprozesses. Zunächst werden die theoretischen Grundlagen der Stoffübertragung in Füllkörperkolonnen vorgestellt, an die sich deren Berechnungsmethoden anschließen. Die Stoffübergangscharakteristik von Biodiesel wurde im Laborund halbtechnischen Maßstab experimentell untersucht. Die wichtigen Einflussgrößen wurden bestimmt und mathematisch modelliert. Schließlich wurden für das Design des Absorbers Modellgleichungen für die industrielle Nutzung abgeleitet.

### 5.1 Grundlagen der Stoffübertragung in Füllkörperkolonnen

Absorbieren ist die selektive Aufnahme eines Gases in einer Flüssigkeit unter molekulardisperser Verteilung. Bei der Absorption wird die Übergangskomponente von der Gasphase über eine Phasengrenze in die Flüssigphase übertragen. Dieser Vorgang wird als Stoffdurchgang bezeichnet und wird mit der Gl. 5-1 definiert. Bei der Definition für den Stoffdurchgangskoeffizient wird als Triebkraft die Differenz zwischen der Gleichgewichtskonzentration im Kern und der effektiven Konzentration verwendet.

$$d\dot{N}_{1} = K_{G} dA(y_{1} - y_{1}^{*}) = K_{F} dA(x_{1}^{*} - x_{1})$$
(GI. 5-1)

$$\dot{n}_1 = K_G(y_1 - y_1^*) = K_F(x_1^* - x_1)$$
 (GI. 5-2)

Der Stoffdurchgang zwischen zwei fluiden Phasen beinhaltet für die zwei Teilprozesse zwei Widerstände (Abb. 5-1):

- Stoffübergang vom Kern des fluiden Mediums an die Phasengrenze



- Stoffübergang von der Phasengrenze an das andere fluide Medium.

# Abbildung 5-1. Darstellung der Triebkraft für einen Punkt der Bilanzlinie bei der Absorption a) im $y_i x_i$ – Diagramm b) an der Phasengrenze

Stoffübergang ist die Übertragung einer Stoffkomponente zwischen einem fluiden Medium und der Phasengrenzfläche. Der übertragene Stoffstrom ist proportional dem Stoffübergangskoeffizienten, der Phasengrenzfläche und der Konzentrationsdifferenz zwischen den beiden Medien und der Phasengrenzfläche.

$$\dot{n}_1 = \beta_G (y_1 - y_{1p}) = \beta_F (x_{1p} - x_1)$$
(GI. 5-3)

$$d\dot{N}_{1} = \beta_{G} dA(y_{1} - y_{1p}) = \beta_{F} dA(x_{1p} - x_{1})$$
(GI. 5-4)

Die zwischen zwei Phasen gebildete Phasengrenzfläche (Stoffaustauschfläche) ist im Gegensatz zur Wärmeübertragung nicht nur vom Apparat abhängig, sondern auch von den zwei Phasen, zwischen denen sich die Phasengrenzfläche ausbildet. Es wird vorausgesetzt, dass die Phasengrenzfläche keinen Widerstand darstellt. Die Berechnung des übertragenen Stoffstroms über eine Phasengrenzfläche mit den Stoffübergangskoeffizienten in jeder Phase setzt die Kenntnis der Konzentrationen an der Phasengrenzfläche voraus. Diese können meistens experimentell nicht gemessen werden. Es wird ein Stoffdurchgangkoeffizient, auch als gesamter Stoffübergangskoeffizient bezeichnet, eingeführt, der auf eine konkrete Phase bezogen ist. Der Widerstand beim Stoffdurchgang ergibt sich additiv aus den beiden Widerständen bei der Stoffübertragung durch Konvektion, modifiziert durch den Anstieg der Gleichgewichtslinie b (Gl. 5-5).

$$\frac{1}{K_{G}} = \frac{1}{\beta_{G}} + \frac{b}{\beta_{F}} \qquad \frac{1}{K_{F}} = \frac{1}{b\beta_{G}} + \frac{1}{\beta_{F}}$$
(Gl. 5-5)

Die Stoffübertragung in Füllkörperkolonnen ist durch eine komplexe Natur der Strömungsführung der beiden Phasen erschwert. Diese komplexe Strömung ist unter anderem durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet.

- Die Rieselflächen auf den Füllkörpern: Einfluss der Benetzbarkeit der Füllkörper oder turbulente Durchmischungszonen beim Abströmen der Flüssigkeit vom Füllkörper zum nächsten Füllkörper [Sch90].
- 2. Die ablaufenden Rieselfäden (Strahl) und Tropfen im Zwischenraum zwischen den Füllkörpern.
- 3. Die Rückvermischung: Bewegung von Volumenelementen einer Phase entgegen der Hauptströmungsrichtung der Phase [Sat88].
- 4. Die radiale Unverteilung (Maldistribution): Abströmen der Flüssigkeit in bestimmten bevorzugten Kolonnenquerschnitten oder bevorzugtes Aufsteigen der Gasphase im Kolonnenquerschnitt (channeling) [Chr92].
- 5. Die Einlaufeffekte: nach Passieren einer gewissen Füllkörperhöhe in der Kolonne erreichen die Phasenströme die endgültige Verteilung [Mai91].
- 6. Die unterschiedliche Beteiligung der Flüssigkeitsinhalte: Holdup ( $h_F$ ).

Für die Berechnung der erforderlichen Füllkörperschütthöhe wird meistens das Konzept der Höhe und Anzahl der Übertragungseinheit herangezogen (Gl. 5-6). Die Höhe der Übertragungseinheit erhält man mit Hilfe:

– der spezifischen Phasengrenzfläche  $a_t$ , die geometrisch vorgebildet ist, wobei nur die benetzte Fläche wirksam ist und durch Einführung des Benetzungsgrades  $\varphi_B$  berücksichtigt wird,

- der Querschnittfläche  $A_q$  der Kolonne.

Mit der Lösung des Triebkraftintegrals mit Gleichgewichtsdaten kann man die Anzahl der Übertragungseinheiten und damit die erforderliche Schütthöhe berechnen.

$$\int_{0}^{H} dH = H = \frac{\dot{N}_{2}}{K_{G}a_{t}A_{q}\varphi_{B}} \int_{Y_{1K}}^{Y_{1S}} \frac{dY_{1}}{Y_{1} - Y_{1}^{*}} = H_{Gges} \cdot N_{Gges}$$
(GI. 5-6)

Die gesamte Übertragungseinheit besteht gemäß des Zwei-Filmmodells aus zwei Widerständen. Setzt man in die Gl. 5-6 anstatt den Stoffdurchgangskoeffizienten  $K_G$ , die Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_F$  oder  $\beta_G$  und entsprechende Phasenströme ein, so erhält man die zwei Widerstände:

$$H_{Gges} = H_G + \lambda H_F$$
, wobei der Strippfaktor  $\lambda = b \frac{\dot{N}_G}{\dot{N}_F}$  definiert wird. (Gl. 5-7)

Bei Einführung von Übertragungseinheiten ist es nicht notwendig, Stoffdurchgangskoeffizient und Phasengrenzfläche einzeln zu bestimmen, wenn die  $H_{G_{r}}$ <sub>ges</sub>-Werte unter möglichst betriebsnahen und übertragbaren Bedingungen experimentell ermittelt werden können. Andererseits wirken sich die Einflussgrößen (vor allem Gasgeschwindigkeit w<sub>G</sub> und Flüssigkeitsgeschwindigkeit w<sub>F</sub>) unterschiedlich auf die Stoffdurchgangskoeffizienten (Gl. 5-5) und Phasengrenzfläche aus, bzw. unterschiedliche Widerstände zur Stoffübertragung darstellen, so dass die Maßstabübertragung ungünstig beeinflusst wird.

### 5.2 Modellierung der Stoffübertragung

Eines der Kernprobleme bei der Dimensionierung des Absorbers ist die Bestimmung der Stoffübertragungsparameter in beiden beteiligten Phasen und der effektiven Stoffaustauschfläche. Aus experimentellen Untersuchungen kann in der Regel nur das Produkt aus Austauschfläche ( $A = a_t \varphi_B$ ) und Stoffdurchgangkoeffizienten,  $K_GA$ , gefunden werden. Es wird für die Berechnung des Stoffübertragungskoeffizienten und der effektiven Stoffaustauschfläche meistens die Ähnlichkeitstheorie angewendet [Sti90, Zlo87].

Die Beschreibung der Übergangskoeffizienten und Phasengrenzfläche durch die Ähnlichkeitsbeziehungen setzt die Kenntnis der jeweils relevanten Einflussgrößen voraus, die vor dem Aufstellen der Ähnlichkeitsbeziehung in einer Relevanzliste zusammengefasst werden. Bei der Anpassung an experimentelle Ergebnisse wird häufig ein Potenzproduktansatz verwendet [Sat88, Sti90].

- Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten:

$$Sh = a_1 \operatorname{Re}^{a_2} Sc^{a_3} (Ga_F^{a_4} \dots \operatorname{für} \beta_F)$$
 (GI. 5-8)

- Bestimmung des Benetzungsgrades:

$$\varphi = a_1 \operatorname{Re}_F^{a_2} W e_F^{a_3} \left( \frac{\sigma_K}{\sigma} \right)^{a_4}$$
(GI. 5-9)

wobei die Ähnlichkeitsbeziehungen wie folgt definiert sind:

$$Sh = \frac{\beta}{a_t D}$$
  $Re = \frac{w}{a_t v}$   $Sc = \frac{v}{D}$   $We = \frac{w^2 \rho}{a_t \sigma}$  (GI. 5-10)

Unter Berücksichtigung der Penetrationstheorie nach Higbie [Hig35] und der Oberflächenerneuerungstheorie nach Danckwerts [Dan51] ist der Exponent  $a_3$  bei der Bestimmung der flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten in der Nähe von 0,5 und unter Berücksichtigung der geringen Viskosität der Gasphase und der damit verbundenen Ausbildung einer turbulenten Grenzschicht in der Gasphase an der Phasengrenze ist eine Abhängigkeit  $\beta_G \propto D_G^{2/3}$  und damit ein Exponent bei den gasseitigen Stoffüberganskoeffizienten von 0,33 zu erwarten.

In der Literatur ist eine Vielzahl von Modellgleichungen zur Beschreibung der Stoffübergangscharakteristik veröffentlicht. Die Gleichungen wurden aus Experimenten abgeleitet, bei denen meistens der Widerstand nur in einer Phase maßgebend ist. Die weit verbreiteten und häufig verwendeten Modellgleichungen sind in der Tabelle 5-1 aufgeführt.

## Tabelle 5-1. Modellgleichungen zur Berechnung des Benetzungsgrades und des Stoffübergangskoeffizienten

$$\begin{split} & \text{Shi} - \text{Mersmann:} & [\text{Shi85,Mer84}] \\ & a_b / a_t = 0.76 \, \varepsilon^{-0.6} \, (1-0.93 \cos \theta)^{-1} \, \text{Re}_F^{-0.2} \, (We_F Fr_F)^{0.15} \\ & a_e = Fa_t; F = f(d_N, Material) \\ & Sh_F = 0.077 \, \text{Ga}_T^{1/6} Sc_F^{0.5} \, \text{Re}_F^{0.33} (a_b / a_t)^{-0.33} \\ \hline & \text{Zech:} & [\text{Zec76}] \\ & \varphi = K(a_t d_N)^{0.4} \, (We_F / Fr_F)^{0.45} \, \text{Re}_F^{0.5} \\ & Sh_F = 1.15 K^{-0.67} \, (a_t d_N)^{0.267} \, \text{Ga}_F^{0.167} \, \text{Sc}_F^{0.5} \, \text{Re}_F^{0.67} \times (We_F / Fr_F)^{0.3} (a_e / a_t)^{-1} \\ \hline & \text{Puranik und Vogelpohl:} & [Pur74] \\ & \varphi = 1.045 \, \text{Re}_F^{0.041} \, We_F^{0.133} \, (\sigma_F / \sigma_c)^{-0.182} \\ \hline & \text{Billet} - \text{Schultes:} & [Sch90, \text{Bil91}] \\ & \varphi = 1.5(a_t d_h)^{-1/2} \left[ \frac{W_F d_h}{v_F} \right]^{-2/10} \left[ \frac{W_F^2 \rho_F d_h}{\sigma_F} \right]^{3/4} \left[ \frac{W_F^2}{gd_h} \right]^{-9/2} \\ & \beta_F a_e = C_L 12^{1/6} \, w_F^{1/2} \left( \frac{D_F}{d_h} \right)^{1/2} a_t \left( \frac{a_e}{a} \right) \\ & \beta_G a_e = C_G \, \frac{1}{(\varepsilon - h_F)} \, \frac{a_t^{3/2}}{d_h^{1/2}} \, D_G \left( \frac{W_G}{a_t v_G} \right)^{3/4} \left( \frac{v_G}{D_G} \right)^{1/3} \left( \frac{a_e}{a_t} \right) \\ & \text{mit} \quad d_h = 4 \, \frac{\varepsilon}{a_t} \quad \text{Re} = \frac{d_h W}{v} \quad We = \frac{W^2 \rho d_h}{\sigma} \\ & h_F = \left( 12 \, \frac{1}{g} \, \frac{\eta_F}{\rho_F} \, w_F a_t^2 \right)^{1/3} \\ & \text{C}_F \text{ und } C_G - F \ \text{uilkörperspezifische Konstante} \\ & \text{Es sind weitere Modellansätze in der Literatur enthalten [Yeu83]} \\ \end{array}$$

Die in der Tabelle 5-1 aufgeführten Modellgleichungen können als etabliert angesehen werden. Die berechneten Stoffdurchgangskoeffizienten unterscheiden sich bis zu 50 %. Außerdem hat Piché [Pic01,02] mit Neuronalen Netzwerken die häufig benutzten Modelle optimiert. Die Modellparameter eignen sich mit einer Standardabweichung von ungefähr 20% zu den dazu gehörigen experimentellen Werten. Für die Auslegung einer industriellen Absorptionskolonne mit Biodiesel, bei der für die Trennung eine große Höhe benötigt wird, empfehlen sich deshalb aus eigenen experimentellen Ergebnissen abgeleitete spezifische Modellgleichungen.

### 5.3 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Für die experimentellen Untersuchungen wurden zwei Anlagen eingesetzt. Die Laboranlage diente zur Bestimmung der Absorptionskinetik und Phasengrenzfläche. Mit der kleintechnischen Kolonne wurde für ausgewählte Prozessparameter die Kinetik untersucht. Es wurden für beide Anlagen fluiddynamische Untersuchungen vorgenommen.

### 5.3.1 Die Laboranlage zur experimentellen Untersuchung der Absorptionscharakteristik und Bestimmung der Phasengrenzfläche

Für die Laborexperimente wurde die in der Abbildung 5-2 dargestellte Versuchsanlage eingesetzt. Die Anlage wird in den Luftkonditionierungs- und den eigentlichen Absorptionsteil unterschieden. In dem Luftkonditionierungsteil wurde die Luft mit leicht flüchtigen organischen Komponenten bis zur gewünschten Konzentration angereichert. Aus dem Druckluftnetz wurden dazu mittels Massendurchflussregler, deren Durchflüsse genau definiert sind, zwei Teilströmen erzeugt. Die kleinere Luftmenge strömte durch die mit Lösungsmittel gefüllten Waschflaschen und wurde entsprechend der vorliegenden Bedingungen beladen. Der beladene Teilstrom wurde dann mit dem anderen Teilstrom gemischt und auf die gewünschten Abluftkonzentrationen verdünnt. Durch verschiedene Teilstrommengen konnten die Konzentration und der Abluftstrom variiert werden.

Der Biodiesel wurde aus einem Vorlagebehälter mit einer Zahnradpumpe über Rotameter dem Kopf der Absorptionskolonne zugeführt. Nach dem Passieren der Kolonne wurde der beladene Biodiesel in einem Behälter gesammelt und es wurden für die Bilanzkontrolle Proben entnommen.

Die Kolonne war aus Glas mit einem Durchmesser von 0,03 m und mit einem Vakuummantel ausgerüstet. Am Kopf und am Sumpf wurden jeweils die Temperaturen ( $\pm$ 0,1K) gemessen. Die Temperaturdifferenz zwischen Kopf und Sumpf betrug maximal 1K. Die Stoffeigenschaften der beiden Phasen und die Henrykoeffizienten der verwendeten leicht flüchtigen Komponenten wurden auf die mittlere Kolonnentemperatur bezogen. Für die Fluiddynamik wurde der Druckverlust über die verschiedenen Füllkörperschüttungen mit einer Genauigkeit von  $\pm$ 0,1mbar gemessen. Die technischen Eigenschaften der verwendeten Füllkörper befinden sich in der Tabelle 5-2.



Abbildung 5-2. Schematische Darstellung der Laboranlage

Füllkörperart	Schütthöhe (m)	Füllkörpereigenschaften			
		Abmessungen (mm)	ε <b>(-)</b> 3	a <sub>t</sub> (m²/m³)	
Berlsättel (K)	0,48	3 x 3	0,61 <sup>*</sup>	1800 <sup>1</sup>	
Zylinder (M)	0,9	4 x 4	0,70 <sup>*</sup>	1250 <sup>*</sup>	
Raschigringe (G)	0,9	4 x 4	0,71 <sup>*</sup>	991 <sup>*</sup>	

Tabelle 5-2. Füllkörpereigenschaften, <sup>\*</sup>eigene Messungen, <sup>1</sup> [Sti84], K-Keramik, M-Metall, G-Glas

Für die Bestimmung der Gasphasenkonzentration wurden parallel ein Gaschromatograph und Gasmonitor eingesetzt. Bei der Gaschromatographie wurde die genaue Dosierung des Gases durch ein Valco-Ventil gesichert. Am Probeneintritt wurde Normaldruck und am Probenaustritt ein Absolutdruck von 800 mbar eingestellt. Damit wurden konstante Druckbedingungen gesichert und über die erfassten Peak-Flächen konnte die Gaskonzentration mit einer relativen Genauigkeit unter etwa 1% bestimmt werden.

Die Absorptionskolonne wurde zu Beginn der Versuche kurz geflutet, um die vollständige Benetzung der Füllkörper zu gewährleisten. Die Stoffbilanz wurde aus den Eingangs- und Ausgangskonzentrationen der Übergangskomponenten gebildet. Die aus der Gasphasenbilanz berechnete Konzentration für den beladenen Biodiesel am Sumpf der Kolonne wurde mit den Head-Space-Analysen des beladenen Biodiesels geprüft. Die Abweichung zwischen den Analysen des beladenen Biodiesels mit den über die Bilanz berechneten Werten lag bei 4% (Abbildung 5-3).



Abbildung 5-3. Bilanzkontrolle (Konzentration in Molanteilen)

Die chemische Methode (Chemosorption) zur Bestimmung der Phasengrenzfläche in Gas/Flüssigkeits-Zweiphasensystemen war in den letzten 30 Jahren Gegenstand vieler Untersuchungen. Bei einer geeigneten Wahl der Löslichkeit, der Konzentrationen der Reaktionspartner und der Reaktionskonstanten kann die effektive Austauschfläche ermittelt werden [Dre81, Las00]. Es eignen sich eine Vielzahl von Absorptionssystemen dafür [Sch83]. Für die Untersuchungen wurde in dieser Arbeit die Oxidationsreaktion des Stoffsystems Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/CoSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O (nichtflüchtiger Reaktant/Katalysator/Solvens) mit Luftsauerstoff aus der Gasphase herangezogen. Dieses Stoffsystem wurde in der Literatur oft verwendet [Wan83, Sti84, Com95, Lin81].

Bei der chemischen Methode zur Ermittlung der Phasengrenzfläche wird die Stoffübertragung mit Einbeziehung einer chemischen Reaktion in der Flüssigphase untersucht. Durch geeignete Wahl der reaktionskinetischen Parameter wird die Reaktionsgeschwindigkeit so schnell, dass der Widerstand für den Stofftransport in der Flüssigphase vernachlässigt werden kann (Reaktionsebene mit der Phasengrenzfläche identisch) oder genau festgelegt ist. Das betrifft bei der Natriumsulfitmethode in der Flüssigphase die Vorgabe der SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> und Katalysatorkonzentration sowie den pH-Wert und in der Gasphase die Sauerstoffkonzentration [Lin77]. Zur sicheren Erfassung der übergehenden Sauerstoffmenge müssten bei einmaligem Durchlauf der Flüssigkeit durch die Kolonne Konzentrationsdifferenzen erfasst werden, die im Bereich des Analysenfehlers liegen. Es ist deshalb sinnvoll, die Flüssigkeit im Kreislauf über die Kolonne zu fahren und die zeitliche Veränderung der Sulfitionenkonzentration analytisch zu bestimmen. Voraussetzung für diese Vorgehensweise ist allerdings, dass die kinetischen Parameter der Reaktion mit guter Näherung als konstant angesehen werden können. Für die Auswertung wurden die Gleichungen 5-11 – 5-13 zur Stoffübertragung mit Reaktion in der Flüssigphase verwendet [Lin71].

$$K_{2} = K_{2}^{\Delta} \left( \frac{pH - 7,9 + 0,04(T_{F}/K - 273,15)}{pH^{\Delta} - 7,9 + 0,04(T_{F}/K - 273,15)} \right)^{2} \times \frac{C_{F,CoSO_{4}}}{C_{F,CoSO_{4}}^{\Delta}} \times \exp\left[ -\frac{E_{2}}{R} \left( \frac{1}{T_{F}} - \frac{1}{T_{F}^{\Delta}} \right) \right]$$
(Gl. 5-11)

 $pH^{\Delta}$  =8,5,  $T_{F}^{\Delta}$  =20<sup>0</sup>C,  $c_{Co2+}^{\Delta}$  = 3x10-5 (kmol/m<sup>3</sup>),  $K_{2}^{\Delta}$  = 432000 (m<sup>3</sup>/kmol s) (Gl. 5-12)

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{V_F}{2A} \frac{dC_{F,SO_3^{2-}}}{dt} = \frac{pH - 7,9 + 0,04(T_F/K - 273,15)}{pH^{\Delta} - 7,9 + 0,04(T_F/K - 273,15)} \sqrt{\frac{2}{3}K_2C_{F,O_2}^*D_{F,O_2}}C_{F,O_2}^*$$
(GI. 5-13)

Mit der Aktivierungsenergie:  $E^2/R = 8,45 \times 10^3 \text{ K}$ 

Für die Untersuchungen wurden die von Compart [Com95] verwendeten physikalischen Stoffeigenschaften herangezogen. Für die Bestimmung der Phasengrenzfläche mit der chemischen Methode wurde die Anlage modifiziert. Der Vorlagebehälter wurde direkt unter dem Sumpf angeordnet und die Flüssigkeit wurde vom Behälter durch die Kolonne im Kreislauf gefördert. Die mit Wasser gesättigte Luft strömte im Gegenstrom zur Flüssigkeit durch die Kolonne. Die Änderung der SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> Konzentration in der Flüssigkeit wurde mit der Probenanalyse aus dem Vorlagebehälter in bestimmten Zeitintervallen verfolgt (Abb.5-4). Die Änderung der Sulfitionen in der Flüssigphase wurde jodometrisch [Pol98] bestimmt. Für die Auswertung wurden die jeweiligen Ausgleichsgeraden herangezogen. Aus der Geschwindigkeit wurde mit Hilfe der angegebenen Reaktionskinetik die Phasengrenzfläche berechnet.



Abbildung 5-4. Verbrauch an titrierter Jodlösung in Abhängigkeit von der Versuchszeit ( $w_F = 0.96 \text{ m/h}$ ,  $w_G = 0.039 - 0.118 \text{ m/s}$ )

#### 5.3.2 Technikumskolonne der Nennweite 200 mm

In der Abbildung 5-5 ist die Versuchsanlage schematisch dargestellt. Die Absorptionskolonne hatte einen Durchmesser von 0,2 m und eine Füllkörperschüttung von 2 m. Es wurden als Füllkörper Hiflowringe aus Propylen mit einer geometrischen Fläche von 313 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> und einem Lückenvolumen von 0,91 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> verwendet [Gei91]. Für die einzelnen Versuche wurde frischer Biodiesel
erst mit Luft gestrippt, damit die möglichen beigemischten leicht flüchtigen Komponenten abgetrennt werden konnten (siehe 4.3.1). Biodiesel wurde von einem Vorlagebehälter (50 L) mit einer Kreiselpumpe zum Kolonnenkopf und dem Flüssigkeitsverteiler gefördert.



Abbildung 5-5. Schematische Darstellung der kleintechnischen Versuchsanlage für die Absorptionsversuche. 1-Gebläse, 2- Kreiselpumpe, 3,4- Vorlagebehälter, 5- Kolonne Nennweite 200 mm mit 15 mm Hiflow-Ringen, 6- Thermostat, 7- Flüssigkeitsverteiler

Mit der kleintechnischen Anlage wurde im Vergleich zur Laboranlage eine Maßstabübertragung (bezogen auf die Querschnittsfläche) im Verhältnis 1/50 erzielt. Die Flüssigkeitsgeschwindigkeiten (zwischen  $1,4 - 3x10^{-3}$  m/s) erreichten den für die Industrie relevanten Bereich von klein bis mittel. Die Gasgeschwindigkeiten wurden zwischen 0,9 - 1,5 m/s variiert. Dies sind übliche industrielle Gasgeschwindigkeiten für die Absorption.

Ähnlich wie bei der Laboranlage wurde die Luft mit leicht flüchtigen Komponenten angereichert. Der Unterschied zwischen beiden Anlagen bestand hauptsächlich aus dem zeitlichen und ökonomischen Aufwand. Für die einzelnen Versuche wurden im halbtechnischen Maßstab rund 50L Biodiesel und eine Vorbereitungszeit insgesamt von 8h benötigt, während in dem selben Zeitraum bei der Laboranlage eine Reihe von unterschiedlichen Flüssigkeitsbelastungen mit 3-4 L Biodiesel insgesamt durchgeführt werden konnten. Zur Versuchsauswertung standen als Messeinrichtungen für die Temperaturmessungen (TI) Pt-100-Thermoelemente zur Verfügung. Der Biodieselvolumenstrom wurde mit einem Rotameter (FI) gemessen. Der Luftvolumenstrom wurde mit Hilfe eines Thermoanemometers (von ALMEMO FV A645-TH3) erfasst. Für die Luftkonzentrationsmessung wurde der Gasmonitor eingesetzt. Der Druckverlust wurde mit einer Genauigkeit von 0,1mbar erfasst. Im Vergleich zur Laboranlage betrug die Temperaturdifferenz zwischen Sumpf und Kopf der Kolonne etwa 2K. Es wurde die mittlere Temperatur für die Stoffeigenschaften herangezogen.

#### 5.4 Ergebnisse und Diskussion

#### 5.4.1 Fluiddynamik (Druckverlust)

Die wichtigsten betrieblichen Größen für eine Füllkörperkolonne sind der Druckverlust und die obere Grenzgeschwindigkeit. Ein Gasstrom erfährt beim Durchströmen einer unberieselten Schüttung einen Druckverlust (trockener Druckverlust). Wird die Füllkörperkolonne mit Flüssigkeit berieselt, verringert sich die für die Gasströmung zur Verfügung stehende freie Querschnittsfläche entsprechend der Größe des Flüssigkeitsinhaltes (Holdup) in der Kolonne. Der Druckverlust steigt mit der Berieselungsdichte. Bei Gasgeschwindigkeiten bis zum Staupunkt verlaufen die Druckverlustkurven parallel zu den Geraden der unberieselten Schüttung. Gas und Flüssigkeit strömen ungehindert im Gegenstrom. Der Flüssigkeits-Holdup bleibt etwa konstant und ist eine Funktion der Flüssigkeitsbelastung. Nach Erreichen des Staupunktes kommt es zu Wechselwirkungen zwischen der Gas- und Flüssigphase. Der Flüssigkeitsinhalt und der Druckverlust steigen bei konstanter Berieselungsdichte mit der Gasgeschwindigkeit. Die Schüttung füllt sich mit Flüssigkeit, und es kommt zur Phasenumkehr. Die Zweiphasenströmung in der Füllkörperkolonne ist durch zwei Formen gekennzeichnet [Mer05]:

- Film- bzw. Schichtenströmung von Flüssigkeit und Gas, die vorzugsweise bei Füllkörpern mit gering durchbrochener Oberfläche auftritt, z.B. Raschigringe, Pallringe, Berlsättel.
- Filmströmung mit einem Anteil an Tropfen, vor allem bei Füllkörpern mit stark durchbrochenen Oberflächen wie Hiflow-Ringe oder Intaloxsättel aus Metall, deren Mantel im Wesentlichen aus Stäben oder dünnen Bändern

besteht. In den Abbildungen 5-6, 5-7 und 5-8 werden die speziellen Druckverluste in der Laboranlage und kleintechnischer Anlage dargestellt.



Abbildung 5-6. Spezifischer Druckverlust für Metallringe 4x4 mm in Abhängigkeit vom Gasbelastungsfaktor bei verschiedenen Flüssigkeitsgeschwindigkeiten, H = 0,9 m,  $D_{\kappa}$  = 0,03 m (Laborkolonne)



Abbildung 5-7. Spezifischer Druckverlust für Berlsättel 3x3 mm in Abhängigkeit vom Gasbelastungsfaktor bei verschiedenen Flüssigkeitsgeschwindigkeiten, H = 0,48 m,  $D_{K} = 0,03$  m (Laborkolonne)



#### Abbildung 5-8. Spezifischer Druckverlust für Hiflowringe 15x15 mm in Abhängigkeit vom Gasbelastungsfaktor bei verschiedenen Flüssigkeitsgeschwindigkeiten, H = 2 m, $D_{K}$ = 0,2 m (halbtechnischer Maßstab)

Aus den experimentellen Ergebnissen können folgende Aussagen getroffen werden:

- Die spezifischen Druckverluste können, wie erwartet, als exponentielle Kurven in Abhängigkeit von der Gasbelastung wiedergegeben werden.
- Die Kurven verlaufen bei verschiedenen Flüssigkeitsgeschwindigkeiten parallel zum trockenen Zustand. Sie erhöhen sich mit der steigenden Berieselungsdichte wegen des Flüssigkeit-Holdup.
- Im Vergleich zu den Metallringen weisen die Berlsättel bei den gleichen Betriebsbedingungen deutlich höhere Druckverluste auf. Dies ist mit dem kleineren Leerraumanteil von Berlsätteln im Vergleich zu den anderen Füllkörpern zu erklären.

Bei der Bestimmung des Druckverlustes einer berieselten Schüttung wird häufig von einer einphasigen Gasströmung ausgegangen und der Einfluss des Flüssigkeitsinhaltes in einem zweiten Schritt der Berechnung berücksichtigt [Sti89], [Bor92,93].

Der Flüssigkeitsinhalt wird aus dem Verhältnis von dem Flüssigkeitsvolumen in der Schüttung zum Gesamtvolumen des Arbeitsraumes berechnet. Der Gesamtdruckverlust der Zweiphasenströmung kann auch ohne explizite Bestimmung des trockenen Druckverlustes vorausberechnet werden. Billet [Bil91] und Mackowiak [Mac91] haben für Füllkörper und Fair [Fai99], Spiegel [Spi90] und Meier für geordnete Packungen Modellgleichungen für den gesamten Druckverlust aus den experimentellen Werten abgeleitet. Diese Modelle beinhalten für verschiedene Füllkörperarten und Abmessungen spezielle Konstanten. Die Modelle wurden für die experimentellen Werte angewendet und neue Füllkörperkonstanten angepasst. In den Abbildungen 5-9 und 5-10 wurden die experimentellen Werte mit den aus den Modellen berechneten Werten verglichen. Es hat sich gezeigt, dass das Modell von Mackowiak mit den angepassten Füllkörperkonstanten am besten geeignet ist (GI 5-14).

$$\frac{\Delta \rho}{H} = 5.4 \,\mu \operatorname{Re}_{F}^{-0.14} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^{3}} \frac{\left(w_{G} \sqrt{\rho_{G}}\right)^{2}}{d_{p} K} \left(1 + \frac{h_{F}}{1-\varepsilon}\right) \left(1 - \frac{h_{F}}{\varepsilon}\right)^{-3}$$
(GI. 5-14)

$$h_{F} = 2,2B_{F}^{1/2} \quad B_{F} = \left(\frac{\eta_{F}}{\rho_{F}g^{2}}\right)^{1/3} \frac{w_{F}}{\varepsilon} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon d_{P}} \quad d_{P} = 6\frac{(1-\varepsilon)}{a_{t}} \text{ und } \operatorname{Re}_{F} = \frac{w_{F}\rho_{F}}{a\eta_{F}} \quad (GI. 5-15)$$

Konstanten für die untersuchten Füllkörper :  $\mu_{\text{Raschigringe}} = 0,60$ ;  $\mu_{\text{Hiflow}(15)} = 0,165$ ;  $\mu_{\text{Berlsättel}} = 1,00$ ;  $\mu_{\text{Metallringe}} = 0,600$ .



Abbildung 5-9. Vergleich experimenteller Druckverlust mit der Modellgleichung für die Laboranlage (Berlsättel, Metallringe)

Bei einer Berlsättel-Schüttung von 0,52 m wurde für die ausgewählten Prozessparameter die Staugrenze überschritten. Die kleinen Schüttungen zeigen für die Prozessuntersuchungen wegen den unvermeidlichen Einlaufeffekten große Unregelmäßigkeiten bei der Verteilung der Flüssigkeit. Daher wurde für die Stoffübertragungsversuche auf die Berlsättel verzichtet.

Für den praktisch wenig relevanten Bereich (für kleine  $Re_F$ ) konnte die Wiedergabe der experimentellen Werte durch die Modellgleichung für die Laboranlage mit einer Abweichung von etwa ±24% erfolgen. Bei erhöhten Flüssigkeitsgeschwindigkeiten hat sich die Übereinstimmung verbessert. In der Abbildung 5-10 werden die mit der Modellgleichung berechneten Werte mit experimentellen Werten für die kleintechnische Anlage verglichen. Die Wiedergabe der experimentellen Daten ist im kleintechnischen Maßstab mit einer Standardabweichung von 6% als gut zu bewerten. Die Modellgleichung kann für die Vorausberechnungen bei der Konzeption der Kolonne empfohlen werden.



Abbildung 5-10. Vergleich experimenteller Druckverlust mit den über die Modellgleichung für die kleintechnische Anlage berechneten Werten (Hiflow-Ringe)

#### 5.4.2 Bestimmung der Phasengrenzfläche mit der Natriumsulfitmethode

Es wurden Untersuchungen in der Laborkolonne mit Metall- und Raschigring-Schüttungen durchgeführt. In den Abbildungen 5-11 und 5-12 werden die experimentell ermittelten und nach Modellen berechneten Benetzungsgrade in Raschig- und Metallringschüttungen dargestellt. Es sind folgende Aspekte festzustellen:



Abbildung 5-11. Benetzungsgrad der 4x4 mm Raschigringe. Experimentelle Werte bei  $w_G = 0,039 - 0,118$  m/s und Vergleich mit verschiedenen Modellen



Abbildung 5-12. Benetzungsgrad der 4x4 mm Metallringe. Experimentelle Werte bei  $w_G = 0,039 - 0,118$  m/s und Vergleich mit verschiedenen Modellen

- Der Benetzungsgrad ist abhängig von der Flüssigkeitsgeschwindigkeit. Wie erwartet, erhöht sich die benetzte Fläche mit steigender Flüssigkeitsgeschwindigkeit. Die Punkte haben einen exponentiellen Verlauf in Abhängigkeit von der Berieselungsdichte.
- Die Experimente wurden f
  ür jeweils drei verschiedene Gas- und Fl
  üssigkeitsbelastungen durchgef
  ührt. Im Vergleich zur Fl
  üssigkeitsgeschwindigkeit wurde kein signifikanter Einfluss der Gasbelastung beobachtet. Der Einfluss der Gasbelastung kann als Schwankung der Messergebnisse bei der gleichen Fl
  üssigkeitsgeschwindigkeit betrachtet werden.
- Die benetzte Fläche kann mit den herkömmlichen Modellgleichungen gut nachgebildet werden. Die Schwankungsbreite der ermittelten Punkte für die verschiedenen Flüssigkeitsgeschwindigkeiten lag bei 6%. Die Modellgleichungen von Puranik-Vogelpohl und Shi-Mersmann gaben die experimentellen Werten am besten wieder (Tab. 5-1).

Compart untersuchte auch den Benetzungsgrad im Labor- und kleintechnischen Maßstab. Im Labor konnte für den untersuchten Bereich der Gasbelastungen und der Flüssigkeitsgeschwindigkeiten keine signifikante Veränderung des Benetzungsgrades festgestellt werden. Es wurde ein tendenzieller Anstieg mit steigender Flüssigkeitsgeschwindigkeit beobachtet. Im kleintechnischen Maßstab ist eine quantitative Nachbildung der experimentellen Werte mit der Modellgleichung von Puranik und Vogelpohl mit einer Standardabweichung von 5% möglich (Abb. 5-13).



# Abbildung 5-13. Benetzungsgrad der 15 mm Hiflow-Ringe aus Polypropylen [Com95]

Unter Berücksichtigung der Arbeit von Compart und der eigenen Versuchsergebnisse in der Laboranlage eignet sich das Modell von Puranik und Vogelpohl für die Berechnung der Phasengrenzfläche am besten. Es handelt sich bei der Absorption mit Biodiesel um ein organisches Medium, welches unterschiedliche Stoffeigenschaften im Vergleich zur Natriumsulfitlösung hat. Weil das Modell unter Einsatz von dimensionslosen Kennzahlen, *We* und *Re*, die Viskosität und Oberflächenspannung berücksichtigt, ist die Übertragung auf die organische Phase möglich.

## 5.4.3 Experimentelle Ergebnisse bei der Bestimmung der Stoffübergangscharakteristik

In den nachfolgenden Abschnitten 5.4.3.1 und 5.4.3.2 werden für die Laboranlage und die halbtechnische Anlage die Ergebnisse der Prozessuntersuchungen präsentiert. Die Wiedergabe der Versuchsergebnisse beschränkt sich auf die Darstellung der ermittelten Höhen der gasseitigen Übertragungseinheiten  $H_{G,ges}$  und des Intensitätsproduktes (auch volumetrischer Stoffdurchgangskoeffizient)  $K_GA$  in Abhängigkeit von der Flüssigkeitsgeschwindigkeit, Gasgeschwindigkeit und des Strippfaktors  $\lambda$ . Die Ergebnisse werden für verschiedene Maßstäbe, Füllkörperarten und Stoffsysteme diskutiert.

### 5.4.3.1 Experimentelle Ergebnisse für die Laboranlage

In der Tabelle 5-3 werden für die Laboranlage der untersuchte Bereich der Gas- und Flüssigkeitsgeschwindigkeit, der Temperaturbereich der Versuchdurchführung und damit verbundene Stoffdaten aufgeführt.

Flüssigkeitsgeschwindigkeit $w_F$ [m/s] $3,35x10^{-5} - 3,28x10^{-4}$ Gasgeschwindigkeit $w_G$ [m/s] $0,021 - 0,172$ $\dot{N}_2 / \dot{N}_w$ kmol/kmol $3,6 - 70,6$ Abluftkonzentrationg/m³ (i.N.) $6,1 - 24$ Temperatur $^0C$ $21 - 32$ Gasdichtekg/m³ $1,157 - 1,20$ Flüssigkeitsdichtekg/m³ $875 - 877$ GasviskositätPa s $1,830 - 1,879 \times 10^{-5}$ FlüssigkeitsviskositätPa s $5,071 - 6,548 \times 10^{-3}$			
Gasgeschwindigkeit $w_G$ [m/s] $0,021 - 0,172$ $\dot{N}_2 / \dot{N}_w$ kmol/kmol $3,6 - 70,6$ Abluftkonzentrationg/m³ (i.N.) $6,1 - 24$ Temperatur $^0C$ $21 - 32$ Gasdichtekg/m³ $1,157 - 1,20$ Flüssigkeitsdichtekg/m³ $875 - 877$ GasviskositätPa s $1,830 - 1,879 \times 10^{-5}$ FlüssigkeitsviskositätPa s $5,071 - 6,548 \times 10^{-3}$	Flüssigkeitsgeschwindigkeit w <sub>F</sub>	[m/s]	3,35x10⁻⁵ – 3,28x10⁻⁴
$\dot{N}_2 / \dot{N}_w$ kmol/kmol $3,6 - 70,6$ Abluftkonzentration $g/m^3$ (i.N.) $6,1 - 24$ Temperatur ${}^0C$ $21 - 32$ Gasdichtekg/m^3 $1,157 - 1,20$ Flüssigkeitsdichtekg/m^3 $875 - 877$ GasviskositätPa s $1,830 - 1,879 \times 10^{-5}$ FlüssigkeitsviskositätPa s $5,071 - 6,548 \times 10^{-3}$	Gasgeschwindigkeit w <sub>G</sub>	[m/s]	0,021 – 0,172
Abluftkonzentration $g/m^3$ (i.N.) $6,1-24$ Temperatur ${}^0C$ $21-32$ Gasdichtekg/m^3 $1,157-1,20$ Flüssigkeitsdichtekg/m^3 $875-877$ GasviskositätPa s $1,830-1,879 \times 10^{-5}$ FlüssigkeitsviskositätPa s $5,071-6,548 \times 10^{-3}$	$\dot{N}_2 / \dot{N}_w$	kmol/kmol	3,6 - 70,6
Temperatur $^{0}$ C $21 - 32$ Gasdichtekg/m³ $1,157 - 1,20$ Flüssigkeitsdichtekg/m³ $875 - 877$ GasviskositätPa s $1,830 - 1,879 \times 10^{-5}$ FlüssigkeitsviskositätPa s $5,071 - 6,548 \times 10^{-3}$	Abluftkonzentration	g/m <sup>3</sup> (i.N.)	6,1 – 24
Gasdichtekg/m3 $1,157 - 1,20$ Flüssigkeitsdichtekg/m3 $875 - 877$ GasviskositätPa s $1,830 - 1,879 \times 10^{-5}$ FlüssigkeitsviskositätPa s $5,071 - 6,548 \times 10^{-3}$	Temperatur	O	21 – 32
Flüssigkeitsdichtekg/m³ $875 - 877$ GasviskositätPa s $1,830 - 1,879 \times 10^{-5}$ FlüssigkeitsviskositätPa s $5,071 - 6,548 \times 10^{-3}$	Gasdichte	kg/m <sup>3</sup>	1,157 – 1,20
Gasviskosität         Pa s         1,830 – 1,879 x 10 <sup>-5</sup> Flüssigkeitsviskosität         Pa s         5,071 – 6,548 x 10 <sup>-3</sup>	Flüssigkeitsdichte	kg/m <sup>3</sup>	875 – 877
FlüssigkeitsviskositätPa s $5,071 - 6,548 \times 10^{-3}$	Gasviskosität	Pa s	1,830 – 1,879 x 10 <sup>-5</sup>
	Flüssigkeitsviskosität	Pa s	5,071 – 6,548 x 10 <sup>-3</sup>

Tabelle 5-3. Untersuchter Bereich in der Laboranlage

In den Abbildungen 5-14 bis 5-16 sind die experimentell ermittelten Höhen der gasseitigen Übertragungseinheiten in Abhängigkeit von der Gas- und Flüssigkeitsgeschwindigkeit dargestellt.



Abbildung 5-14. Höhe der gasseitigen Übertragungseinheit bei der Absorption von 1,2-Dichlorethan aus der Luft mit Raschigringen in Abhängigkeit von der Gas- und Flüssigkeitsgeschwindigkeit



Abbildung 5-15. Höhe der gasseitigen Übertragungseinheit bei der Absorption von 1,2-Dichlorethan aus der Luft mit Metallringen in Abhängigkeit von der Gas- und Flüssigkeitsgeschwindigkeit



# Abbildung 5-16. Höhe der gasseitigen Übertragungseinheit bei der Absorption von Benzol aus der Luft mit Raschigringen in Abhängigkeit von der Gas- und Flüssigkeitsgeschwindigkeit

Aus den Abbildungen lassen sich die folgenden Aussagen treffen:

- Die Höhe der gasseitigen Übertragungseinheit vergrößert sich mit steigender Gasgeschwindigkeit. Nach Gleichung 5-6 ist erkennbar, dass die Höhe der gasseitigen Übertragungseinheit eine direkte Funktion der Gasgeschwindigkeit ist. Die H<sub>G,ges</sub>-Werte können für die jeweilige Flüssigkeitsgeschwindigkeit am besten mit linearen Abhängigkeiten wiedergegeben werden. Eine geringe Verbesserung der Stoffübertragung mit der erhöhten Gasgeschwindigkeit ist auch zu erkennen. Das ist mit der Erhöhung des gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten mit steigender Gasgeschwindigkeit zu erklären.
- Es ist festzustellen, dass die Höhe der Übertragungseinheit mit erhöhter Flüssigkeitsgeschwindigkeit kleiner, bzw. die Stoffübertragung günstiger wird. Der Anstieg der Tendenzgeraden wird kleiner mit steigenden Flüssigkeitsgeschwindigkeiten. Die Flüssigkeitsgeschwindigkeit beeinflusst gleichzeitig die Phasengrenzfläche und den Stoffdurchgangskoeffizienten. Eine Steigerung der Flüssigkeitsgeschwindigkeit verbessert die Benetzung und reduziert gleichzeitig den flüssigseitigen Widerstand. In Folge dessen ergeben sich größere Intensitätsprodukte und kleinere Übertragungseinheiten.

- Ein Vergleich zwischen den Abbildungen 5-14 und 5-15 macht deutlich, dass die Metallringschüttung kleinere H<sub>G,ges</sub>-Werte als die Raschigringe ermöglichen. Die Werte liegen für die gleichen Bedingungen etwa 20 – 30% tiefer als bei Raschigringen. Der Unterschied ist mit der angebotenen geometrischen Fläche und den verschiedenen Benetzbarkeiten der beiden Füllkörperschüttungen zu erklären (Tab. 5-2). Die Metallringe besitzen eine 21,2% größere geometrische Oberfläche verglichen mit den Raschigringen.
- Der Vergleich zwischen den Werten von 1,2-Dichlorethan mit Benzol zeigt, dass die Stoffübertragung bei 1,2-Dichlorethan günstiger ist. 1,2-Dichlorethan weist gegenüber Benzol einen 8 % höheren Diffusionskoeffizienten in der Flüssigphase und einen um 3 % höheren Diffusionskoeffizienten in der Gasphase auf. Daraus ergibt sich gemäß Gleichung 5-5, dass der Stoffdurchgangskoeffizient von 1,2-Dichlorethan größer als der Stoffdurchgangskoeffizient von Benzol in beiden Phasen ist. Der höhere Diffusionskoeffizient von 1,2-Dichlorethan spiegelt sich in den Abbildungen 5-15 und 5-16 in einer kleineren Höhe der gasseitigen Übertragungseinheit von 1,2-Dichlorethan gegenüber Benzol wider.

In den Abbildungen 5-17 und 5-18 werden die Höhen der gasseitigen Übertragungseinheit in Abhängigkeit vom Strippfaktor dargestellt.



Abbildung 5-17. Höhe der gasseitigen Übertragungseinheit bei der Absorption von 1,2-Dichlorethan in der Metallringschüttung in Abhängigkeit vom Strippfaktor für verschiedene Flüssigkeitsgeschwindigkeiten



# Abbildung 5-18. Höhe der gasseitigen Übertragungseinheit bei der Absorption von Benzol in der Metallringschüttung in Abhängigkeit vom Strippfaktor für verschiedene Flüssigkeitsgeschwindigkeiten

Es sind folgende Aussagen zutreffend:

- Die H<sub>G,ges</sub>-Werte bilden für die einzelnen Flüssigkeitsgeschwindigkeiten separate Kurvenläufe, die sich zu einem linearen Kurvenverlauf zuordnen lassen. Es ist auch erkennbar, dass die Höhe der Übertragungseinheit allgemein mit dem erhöhten Strippfaktor ungünstiger wird, aber gleichzeitig einen logarithmischen Charakter zeigt. Der gasseitige Widerstand wird mit erhöhtem Strippfaktor, bzw. Gasgeschwindigkeit, in dem untersuchten Bereich kleiner.
- Aus den Abbildungen 5-17 und 5-18 sind höhere Übertragungseinheiten bei der Absorption von Benzol gegenüber 1,2-Dichlorethan festzustellen. Der Effekt ist mit den ungünstigeren Diffusionskoeffizienten und vor allem schlechteren Löslichkeit von Benzol gegenüber 1,2-Dichlorethan erklärbar. Benzol weist einen um 4% größeren Henrykoeffizient auf. Entsprechend der Definition des Strippfaktors λ (Gl. 5-6) folgt für den gleichen Wert des Strippfaktors eine höhere Übertragungseinheit. Die Schwankungen bei den Punkten ergibt sich aus den unterschiedlichen Versuchstemperaturen, da der Henrykoeffizient stark von der Temperatur abhängig ist Gl. (5-9).

In den Abbildungen 5-19 und 5-20 ist das Intensitätsprodukt K<sub>G</sub>A in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit dargestellt.



Abbildung 5-19. Das Intensitätsprodukt  $K_GA$  bei der Absorption von 1,2-Dichlorethan in Abhängigkeit von der Gas- und Flüssigkeitsgeschwindigkeit für die Raschigringschüttung



Abbildung 5-20. Das Intensitätsprodukt K<sub>G</sub>A bei der Absorption von Benzol in Abhängigkeit von der Gas- und Flüssigkeitsgeschwindigkeit für die Metallringschüttung

- Die experimentellen Punkte können mit horizontalen Kurvenverläufen für die einzelne Flüssigkeitsgeschwindigkeit wiedergegeben werden. Die Linien erhöhen sich parallel stufenweise mit steigender Flüssigkeitsgeschwindigkeit. Der Abstand zwischen den Kurven reduziert sich mit steigender Flüssigkeitsgeschwindigkeit. Die Ursache liegt im exponentiellen Verlauf der Phasengrenzfläche und flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten (Tab. 5-1).
- Die Gasgeschwindigkeit hat einen sehr geringen Einfluss auf die Stoffübertragung. Es ist ein geringer Anstieg der Tendenzkurven festzustellen. Die beiden Aspekte zeigen, dass der dominante Widerstand bei der Laborkolonne in der flüssigen Phase liegt und der Gasphasenwiderstand bei der Modellierung vernachlässigt werden kann.
- Die höhere Stoffübertragungsrate, bzw. K<sub>G</sub>A-Werte in Metallringschüttungen im Vergleich zu den Rashigringen, sind wieder mit der größeren geometrischen Fläche zu begründen.

#### 5.4.3.2 Experimentelle Ergebnisse für die kleintechnische Anlage

In der Tabelle 5-4 sind für die kleintechnische Anlage der untersuchte Bereich der Gas- und Flüssigkeitsgeschwindigkeit, der Temperaturbereich der Versuchsdurchführung und die damit verbundene Stoffdaten aufgeführt.

Gasgeschwindigkeit w <sub>G</sub>	[m/s]	0,96 – 1,367
Flüssigkeitsgeschwindigkeit w <sub>F</sub>	[m/s]	1,4 – 2,9 x 10 <sup>-3</sup>
$\dot{N}_2 / \dot{N}_w$	kmol/kmol	5,08 - 14,17
Abluftkonzentration	g/m <sup>3</sup> (i.N.)	2,1 – 3,3
Temperatur	O	26 – 33
Gasdichte	kg/m <sup>3</sup>	1,157 – 1,20
Flüssigkeitsdichte	kg/m <sup>3</sup>	875 – 877
Gasviskosität	Pas	1,830 – 1,879 x 10 <sup>-5</sup>
Flüssigkeitsviskosität	Pas	5,071 – 6,548 x 10 <sup>-3</sup>

#### Tabelle 5-4. Untersuchter Bereich in der kleintechnischen Anlage

In den Abbildungen 5-21 bis 5-23 sind die Höhe der gasseitigen Übertragungseinheit und das Intensitätsprodukt K<sub>G</sub>A in Abhängigkeit von der Gasund Flüssigkeitsgeschwindigkeit und dem Strippfaktor  $\lambda$  dargestellt.



Abbildung 5-21. Höhe der gasseitigen Übertragungseinheit bei der Absorption von 1,2-Dichlorethan aus der Luft mit Hiflowringen in Abhängigkeit von der Gas- und Flüssigkeitsgeschwindigkeit



Abbildung 5-22. Höhe der gasseitigen Übertragungseinheit bei der Absorption von 1,2-Dichlorethan in der Hiflowring-Schüttung in Abhängigkeit vom Strippfaktor für verschiedene Flüssigkeitsgeschwindigkeiten



#### Abbildung 5-23. Das Intensitätsprodukt K<sub>G</sub>A bei der Absorption von 1,2-Dichlorethan in Abhängigkeit von der Gas- und Flüssigkeitsgeschwindigkeit in der Hiflowring-Schüttung

Die Ergebnisse weisen Gemeinsamkeiten und gleichzeitig wichtige Unterschiede zur der Laboranlage auf. Es sind folgende Aspekte festzustellen:

- Ähnlich wie bei der Laboranlage vergrößert sich die Höhe der gasseitigen Übertragungseinheit mit steigender Gasgeschwindigkeit (Abb. 5-21). Die Werte können als linearer Verlauf für die einzelnen Flüssigkeitsgeschwindigkeiten wiedergegeben werden. Eine Erhöhung der Flüssigkeitsgeschwindigkeit führt zur Verkleinerung der H<sub>G,ges</sub>-Werte. Der Anstieg der separaten Kurven reduziert sich auch mit steigender Flüssigkeitsgeschwindigkeit. Dies ist mit der Erhöhung der Phasengrenzfläche und des flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten erklärbar.
- In Abbildung 5-22 ist die Abhängigkeit der Höhe der gasseitigen Übertragungseinheit vom Strippfaktor für verschiedene Flüssigkeitsgeschwindigkeiten dargestellt. Ebenso wie bei der Laboranlage ist eine Verschlechterung der Stoffübertragung mit größerem Strippfaktor festzustellen. Je kleiner die Flüssigkeitsgeschwindigkeit wird, desto schlechter wird die Stoffübertragung. Die separaten Ergebnisse bei den unterschiedlichen Flüssigkeitsgeschwindigkeiten stellen keine signifikante Beziehung zur Gasgeschwindigkeit her. Der gesamte untersuchte Bereich ist aber als expo-

nentiell anzusehen. Im Vergleich zur Laborkolonne ist der exponentielle Charakter ganz deutlich festzustellen. Im kleintechnischen Maßstab ist es nicht möglich, von einem dominanten Widerstand zu sprechen.

 In der Abbildung 5-23 ist das Intensitätsprodukt K<sub>G</sub>A über der Gasgeschwindigkeit für verschiedene Flüssigkeitsströme aufgetragen. Es ist eine Abhängigkeit sowohl von der Gasgeschwindigkeit als auch von der Flüssigkeitsgeschwindigkeit zu erkennen. Die Stoffübertragung verbessert sich mit Erhöhung der beiden Geschwindigkeiten.

### 5.5 Mathematische Modellierung der Stoffübertragung

Bei der Modellierung der experimentell ermittelten Stoffübertragungscharakteristik der Absorptionsversuche wurde das Konzept der Übertragungseinheit beibehalten und eine Anpassung der Versuchsergebnisse mit Ähnlichkeitsbeziehungen vorgenommen. Damit kann die Stoffübergangscharakteristik für den untersuchten Bereich quantifiziert werden. Der untersuchte Bereich für die beiden Anlagen ist in der Tab. 5-5 mit dimensionslosen Kennzahlen dargestellt.

Kennzahl	Definition	Laboranlage	Kleintechnische Anlage
Re <sub>F</sub>	$Re_{F} = \frac{W_{F}}{a_{t}v_{F}}$	0,005 – 0,051	0,71 – 1,57
Re <sub>G</sub>	$\operatorname{Re}_{G} = \frac{W_{G}}{a_{t}V_{G}}$	1,37 – 11,3	190 – 276
Sc <sub>F</sub>	$Sc_F = \frac{v_F}{D_F}$	13817 – 16278	12606 – 15881
Sc <sub>G</sub>	$Sc_G = \frac{v_G}{D_G}$	1,74 – 1,78	1,74 – 1,76
Ga <sub>F</sub>	$Ga_F = \frac{g}{a_t^3 v_F^2}$	98 – 244	6901 – 9020

Tabelle 5-5. Dimensionslose Kennzahlen für den untersuchten Absorptionsbereich

Unter Beachtung der experimentellen Ergebnisse wird folgende Vorgehensweise gewählt:

• Für die Modellierung ist es notwendig, den Stoffdurchgangskoeffizienten allein darzustellen, um in die zwei Widerstände trennen zu können. In

dem Abschnitt 5.4.2 wurde ermittelt, dass die Modellgleichung von Vogelpohl und Puranik für die Wiedergabe der Phasengrenzfläche am besten geeignet ist.

 Die in den vorherigen Abschnitten dargestellten Versuchsergebnisse und Diskussionen weisen unterschiedliche Verhältnisse für unterschiedliche Maßstäbe auf. Für die Laboranlage war der flüssigseitige Widerstand dominant, während bei der halbtechnischen Anlage beide Widerstände wichtig sind.

Aus den volumetrischen Stoffdurchgangskoeffizienten K<sub>G</sub>A wurden mit Hilfe des Phasengrenzflächenmodells die Stoffdurchgangskoeffizienten berechnet. In den Abbildungen 5-24 und 5-25 werden die experimentell ermittelten Stoffdurchgangskoeffizienten für die beiden Anlagen dargestellt.



Abbildung 5-24. Gasseitiger Stoffdurchgangskoeffizient in Abhängigkeit von der flüssigseitigen Re-Zahl für die Laboranlage



# Abbildung 5-25. Gasseitiger Stoffdurchgangskoeffizient in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit für die kleintechnische Anlage

Mit den experimentell ermittelten K<sub>G</sub>-Werten zeigt sich das unterschiedliche Verhalten der beiden Anlagen. Die Stoffübergangskoeffizienten für die Laboranlage können in Abhängigkeit von Re<sub>F</sub>, bzw. von der Flüssigkeitsgeschwindigkeit wiedergegeben werden. Es ist eine exponentielle Tendenz mit w<sub>F</sub><sup>0,28</sup> festzustellen (Abb. 5-24).

Bei der kleintechnischen Anlage ist eine Abhängigkeit sowohl von der Gas- als auch von der Flüssigkeitsgeschwindigkeit zu erkennen. Für die separaten Kurven bei den unterschiedlichen Flüssigkeitsgeschwindigkeiten ergibt sich eine Abhängigkeit von  $w_{G}^{0,6}$  bis  $w_{G}^{0,75}$ .

Der Unterschied bezieht sich auf die unterschiedlichen Gas- und Flüssigkeitsgeschwindigkeiten in beiden Anlagen. In der Laboranlage kamen sehr kleine und praktisch nicht relevante Re<sub>F</sub>-Werte vor. Entsprechend ist der flüssigseitige Widerstand zu groß im Vergleich zum gasseitigen und ganz deutlich dominant. Mit der Erhöhung der Flüssigkeitsgeschwindigkeit, gemäß Tab. 5-1, verringert sich der Widerstand und Gas- und Flüssigkeitswiderstände sind gleichermaßen von Bedeutung.

Bei der Modellierung der Stoffübergangskoeffizienten  $B_F$  und  $B_G$  mittels Ähnlichkeitsbeziehungen wurde folgende formelle vereinfachte Analogie zur Modellgleichung von Onda angewandt. Für die Schmidt-Zahl entsprechend Abschnitt 5.2 wurde der Exponent für die Gasseite 0,33 und Flüssigseite 0,5 als üblicher Wert übernommen.

Onda: 
$$Sh = a_1 \operatorname{Re}^{a_2} Sc^{a_3} (Ga_F^{a_4}...bei dem flüssigseitigen \beta_F)$$
 und mit  $Sh = \frac{\beta}{a_t D}$ 

Eine gemeinsame Regression der Messwerte wurde für die beiden Anlagen und verschiedene Stoffsysteme durchgeführt. Am Anfang wurde der Hauptwiderstand in der flüssigen Phase angenommen und als Startwert für  $a_2$  0,28 vorgegeben (siehe Abb. 5-25). Daraus wurde für die kleintechnische Anlage der gasseitige Stoffübergangskoeffizient berechnet. Aus dieser iterativen Regression zwischen den beiden Anlagen wurde folgendes Modellgleichungspaar zur Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten ermittelt:

$$Sh_{F} = 0,0139 \operatorname{Re}_{F}^{0,3805} Sc_{F}^{0,5} Ga_{F}^{0,6807}$$
 (Gl. 5-16)

$$Sh_G = 0,1733 \operatorname{Re}_G^{0,65} Sc_G^{0,33}$$
 (GI. 5-17)

Es ist eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten und den mit dem Modell (Gl. 5-16 und 5-17) errechneten Werten erkennbar (Abb. 5-26). Für die Laboranlage ist eine befriedigende Übereinstimmung mit einer Standardabweichung von 18,1% und für die kleintechnische Anlage eine sehr gute Übereinstimmung mit 4% zwischen den mit eigenem Modell errechneten Werten und den experimentell ermittelten Werten erkennbar. Hinsichtlich der schlechten Nachbildung der experimentellen Werten bei der Laboranlage lassen sich folgende Aussagen treffen:

- Die kleinen Flüssigkeitsströme verursachen bei der Fluiddynamik und Phasengrenzfläche große Probleme. Die im Abschnitt 5.1 erwähnte komplexe Strömung in den Füllkörperkolonnen wird sehr deutlich. Dazu zählen vor allem die Einlaufeffekte und unterschiedliche Wirkung der Flüssigkeitsinhalte.
- Die Flüssigkeitsgeschwindigkeit war im Vergleich zur Gasgeschwindigkeit relativ klein. Deswegen konnte der gasseitige Widerstand nicht genau bestimmt werden.



Abbildung 5-26. Vergleich der experimentell ermittelten Stoffdurchgangskoeffizienten mit den errechneten Werten nach Gl. 5-16 und 5-17. Oben: alle Ergebnisse, unten: für die Laboranlage.

### 5.6 Schlussfolgerungen

Für die Dimensionierung einer technischen Absorptionskolonne für ein bestimmtes Abluftproblem sind meist experimentelle Untersuchungen im Laborund kleintechnischen Maßstab erforderlich. Bei der hier gewählten Vorgehensweise kann in Zukunft auf diesen Zwischenschritt verzichtet werden, da hier die Stoffübergangscharakteristik von Biodiesel im Labor- und kleintechnischen Maßstab (Kolonnendurchmesser von 30 und 200 mm) untersucht wurden. Weil die Literaturgleichungen die experimentellen Daten nicht befriedigend wiedergeben konnten, wurden geeignete Modelle für die Biodieselabsorption abgeleitet.

Die Fluiddynamik in einer Absorptionskolonne bestimmt den Druckverlust in der Füllkörperschüttung. Dies ist von Bedeutung für die Auswahl der erforderlichen Gebläseleistung und die Dimensionierung des Kolonnendurchmessers. Die experimentellen Werte haben gezeigt, dass die Modellgleichungen von Mackowiak für das Biodieselsystem am besten geeignet sind.

Für die Bestimmung der Phasengrenzfläche wurde eine chemische Methode in der Laborkolonne herangezogen. Die experimentell ermittelten Werte können am besten mit dem Modell von Puranik und Vogelpohl wiedergegeben werden.

Durch Einführung von Ähnlichkeitsbeziehungen wurden eigene Modelle für den Stoffübergangskoeffizienten abgeleitet. Die Untersuchungen wurden im Labor- und kleintechnischen Maßstab durchgeführt. Die abgeleiteten Modelle können den untersuchten Bereich mit einer Abweichung von etwa  $\pm 10\%$  nachbilden.

Mit der Kombination der geeigneten und eigenen Modellen kann die Dimensionierung einer technischen Absorptionskolonne erfolgen. Für die somit berechnete Füllkörperschütthöhe wird ein Zuschlag von 20% empfohlen. Damit wird gleichzeitig die Möglichkeit eröffnet, auf Verschärfungen der TA Luft im Rahmen der bestehenden Auflage reagieren zu können.

# 6 Auswahl der Regeneration

Bei dem herkömmlichen Absorptionsverfahren müssen die aufgenommenen Lösungsmittel anschließend in der Regenerationsstufe wieder vom Absorbens getrennt werden. Dabei müssen solche Bedingungen realisiert werden, dass die abgetrennten organischen Komponenten (Recycling) und das Absorbens möglichst mit hoher Reinheit anfallen. Die Mindestreinheit des Absorbens ergibt sich oft aus den Forderungen der TA Luft für die Konzentration der organischen Komponenten im Reingas. Für diesen Fall sind Reinheiten des regenerierten Absorbens im Bereich von  $10^{-5} - 10^{-6}$  Molanteilen erforderlich. Geringere Reinheiten erhöhen den Absorbensbedarf, vergrößern den Verfahrensaufwand und erschweren die Gewährleistung der Reinluftanforderung.

Dieses Kapitel konzentriert sich auf die Auswahl des geeigneten Regenerationsverfahrens für den beladenen Biodiesel. Zunächst werden die möglichen Regenerationsverfahren und entsprechende experimentellen Untersuchungen vorgestellt. Anschließend werden die geeigneten Prozessvarianten für Biodiesel diskutiert.

# 6.1 Mögliche Regenerationsverfahren

Bei der Regeneration muss prinzipiell folgende Bedingung erfüllt werden:

$$y_1 p_7 < \gamma_1 p_1^0 x_1$$
 (Gl. 6-1)

Aus der TA Luft [TAL03] ergibt sich als Reinluftkonzentration für verschiedene Stoffklassen ein Bereich ( $y_1$ ) von 10<sup>-5</sup> bis zu 10<sup>-7</sup> Molanteilen. Daraus resultiert nach Gleichung 6-1 für das regenerierte Absorbens eine Mindestreinheit ( $x_1$ ) von 10<sup>-5</sup> bis 10<sup>-6</sup> Molanteilen. Mit dieser Forderung werden die Möglichkeiten für die Regeneration stark eingeschränkt. Prinzipiell sind für die Regeneration folgende Verfahren möglich:

• Regeneration durch Entspannung (Flash)

Voraussetzung dafür ist ein erhöhter Druck bei der Absorption. Dies ist mit hohen Energiekosten für die Kompression verbunden (vor allem bei großen Abgasströmen). Die erreichbare Reinheit des regenerierten Absorbens ist nicht ausreichend. • Regeneration durch Inertgasstrippen

Mit dem Verfahren wird eine Aufkonzentrierung der Abluft erreicht, welche die Voraussetzung für die Kondensation bei der Rückgewinnung ist. Eine Kombination mit Temperaturerhöhung ist auch denkbar. Die erforderliche Reinheit des Absorbens ist mit vertretbarem Aufwand nicht erreichbar.

• Regeneration durch Strippen mit Wasserdampf

In Abbildung 6-1 ist ein technologisches Schema des Verfahrens dargestellt. In einer Füllkörperkolonne wird das beladene Absorbens im Gegenstrom mit Wasserdampf regeneriert. Das am Kopf anfallende Wasser-Lösemittel-Dampfgemisch wird kondensiert und im flüssigen Zustand zurückgewonnen.



# Abbildung 6-1. Technologisches Schema der Regeneration durch Strippen mit Wasserdampf

Alle Anforderungen für die Reinheit des regenerierten Absorbens und das Recycling des Lösemittels können mit dieser Möglichkeit erfüllt werden. Besondere Vorteile bestehen, wenn das Absorbens in Wasser unlöslich ist und die organische Komponente unproblematisch vom Wasser abgetrennt werden kann. Da Biodiesel in Wasser praktisch unlöslich ist, ist damit ein weiteres Auswahlkriterium für dieses Verfahren erfüllt. Das Wasser-Lösemittel-Kondensat kann in einem Dekanter in zwei Phasen getrennt werden und das anfallende VOCkontamierte Abwasser kann wegen der sehr geringen Löslichkeit der organischen Lösemittel im Wasser zur Dampferzeugung genutzt werden. • Destillation

Am Sumpf der Kolonne wird praktisch wegen der erforderlichen Reinheit des regenerierten Absorbens der Siedezustand des reinen Absorbens (T<sub>Sumpf</sub>>300<sup>0</sup>C) erreicht. Die hohen Temperaturen führen zur Zersetzung des Biodiesels, wobei dies auch bei den herkömmlichen Absorbentien problematisch ist. Außerdem wird ein anderes Heizmedium als üblicher Wasserdampf benötigt. Die Destillation wird deshalb unter Vakuum betrieben. Durch das erforderliche hohe Vakuum wird die Kondensation der Lösungsmittel erschwert. In diesem Fall muss ein teueres Kältemittel (z. B. Stickstoff) eingesetzt, oder die Kondensation erst nach der Vakuumpumpe ausgeführt werden. In beiden Fällen, insbesondere wenn die Menge des beladenen Biodiesels sehr hoch ist, bedeutet das einen hohen Kostenaufwand.

Mit einer Kombination von Destillation und Strippen mit Wasserdampf lassen sich die jeweiligen Vorteile vereinen. In Abbildung 6-2 ist ein technologisches Schema dieser Verfahrenskombination dargestellt.



Abbildung 6-2. Technologisches Schema der Regeneration durch Trägerdampfdestillation

Mit der Kombination können die oben genannten Probleme vermieden werden. Die Sumpftemperatur wird den Siedepunkt von Wasser (100 <sup>0</sup>C) nicht überschreiten, und das Verfahren kann bei Normaldruck oder unter leichtem Vakuum betrieben werden. In der Desorption ist dann zwangsläufig Wasser im System, wobei es wegen der sehr geringen Löslichkeit von Biodiesel und organischem Lösungsmittel leicht abgetrennt werden kann. Das kondensierte Wasser wird im Kreislauf in den Sumpf zurückgeführt.

## 6.2 Versuchsanlage und Versuchsdurchführung

Für die Stoffsysteme 1,2-Dichlorethan-Biodiesel und Benzol-Biodiesel wurden Versuche zur Vakuumdestillation und Wasserdampfdestillation durchgeführt. Für die experimentellen Untersuchungen wurde die in der Abbildung 6-3 dargestellte Batch-Destillationsanlage eingesetzt.



Abbildung 6-3. Vereinfachtes Schema der Destillationsanlage

Die Anlage ist eine modifizierte Destillationsanlage (LM-6/H-S) der Firma ILUDEST (ILUDEST Destillationsanlagen GmbH). Sie war mit einer Laborpackung von SULZER (Sulzer-Laborpackung FX) mit 0,9 m Höhe und 0,03 m Durchmesser ausgerüstet. Mit der Packung können je nach Gasbelastungsfaktor 20 bis 30 Trennstufen erzielt werden [SUL00]. Die Kolonne war mit einem Heizmantel versehen, damit mögliche Wärmeverluste ausgeglichen werden konnten. Im Kondenser wurde ein Ethanol-Wasser-Gemisch mit einer Temperatur von -15 <sup>0</sup>C verwendet. Die ganze Anlage konnte mit einer Drehschieberpumpe bis zu 1 mbar unter Vakuum gesetzt werden.

Für die Vakuumdestillation wurden Lösungsmittel-Biodiesel-Gemische (ca. 0,1 molar bezüglich Lösungsmittel) verwendet. Die Gemische wurden bei verschiedenen Sumpftemperaturen und bei verschiedenen Vakuumstufen destilliert. Nach der totalen Entnahme des Destillats wurden von den Sumpf- und Kopfprodukten Proben entnommen und deren Reinheiten mittels HSGC und GC analysiert.

# 6.3 Ergebnisse und Diskussion

### 6.3.1 Vakuumdestillation

Das 1,2-Dichlorethan-Biodiesel-Gemisch wurde in einem Temperaturbereich von 140 bis 180 <sup>0</sup>C und unter 500 bis 25 mbar Absolutdruck destilliert. Nach der totalen Entnahme des Kopfproduktes wurden die Reinheit des Destillats und die Konzentration des Sumpfproduktes untersucht. Die erreichte Konzentration des Lösungsmittels im Sumpfprodukt entspricht etwa der Gleichgewichtskonzentration bei den definierten Betriebsparametern und stellt gleichzeitig die maximal erreichbare Reinheit des beladenen Biodiesels mit der Destillation dar.

Das kondensierte Kopfprodukt war optisch klar. Die Analysen mit GC (siehe Molmassebestimung) zeigten, dass das abgetrennte 1,2-Dichlorethan eine sehr hohe Reinheit (praktisch pur) besaß. In seltenen Fällen wurden Spuren von Biodiesel im Kopfprodukt beobachtet. Die Konzentration von Biodiesel im Kopfprodukt hatte keine relevante Beziehung zu den Betriebsparametern. Diese Aussage verstärkt die Annahme, dass es sich beim Biodiesel um hydraulisch mitgerissene Tropfen handelte. In Abbildung 6-4 ist die erreichbare Sumpfreinheit des regenerierten Biodiesels bei verschiedenen Temperaturen und Vakuumstufen dargestellt.



# Abbildung 6-4. Sumpfreinheit des regenerierten Biodiesels bei verschiedenen Temperaturen und Vakuumstufen

Aus Abbildung 6-4 sind folgende Aussagen ableitbar:

- Die Sumpfreinheit verbessert sich, wie thermodynamisch erwartet, mit steigender Temperatur und mit höher werdendem Vakuum. Es ist eine logarithmische Abhängigkeit von der Temperatur und auch vom Druck erkennbar.
- Die Forderungen nach TA Luft f
  ür die Mindestreinheit des regenerierten Biodiesels ist erst ab 160 <sup>0</sup>C und unter 50 mbar erreichbar. Die detaillierten Daten sind in Tabelle 6-1 dargestellt. Bei 180 <sup>0</sup>C und 25 mbar Absolutdruck waren die Lösungsmittelkonzentrationen im Sumpf so klein (im Bereich von 10<sup>-7</sup>-10<sup>-8</sup>), dass sie mit der verwendeten Analysenmethode nicht genau genug erfasst werden konnten.
- Aussagen verschiedener Biodieselhersteller und unterschiedlicher Studien haben gezeigt, dass permanente Temperaturen über 150 °C für Biodiesel nicht geeignet sind, da sich die großen Biodieselmoleküle zersetzen und unerwünschte Produkte bilden. Die problematischen Temperaturen können vermieden werden, wenn die Destillation unter höherem Vakuum (unter 25 mbar) betrieben wird, wobei es bei hohen Durchsätzen von Biodiesel technologisch und wirtschaftlich aufwendig wird.
- Bei kleinen Drücken wurden auch Probleme bei der Kondensation sichtbar. Im Kondenser war die totale Verflüssigung der Kopfproduktdämpfe bei

kleinen Drücken unter 100 mbar nicht möglich. Die Kopfprodukte wurden dann unmittelbar vor Anlagenaustritt in einer mit Trockeneis temperierten Kühlfalle (-78 <sup>°</sup>C) abgetrennt. Da es sich bei dem Kopfproduktdampf um fast reine Lösungsmittel handelt, ergeben sich sehr niedrige Kondensationstemperaturen (z. B. 1,2-Dichlorethan hat einen Siedepunkt von ca. –10 <sup>°</sup>C bei 17 mbar und Dichlormethan ca. -40 <sup>°</sup>C). Bei solchen kleinen Drücken sind andere Kältemedien erforderlich, oder die Kondensation wird nach der Entspannung, bzw. nach der Vakuumpumpe, ausgeführt. Beide Fälle sind mit erheblichem Aufwand verbunden.

Tabelle 6-1. Die maximal erreichbaren Sumpfreinheiten (Molanteile) mit der Vakuumdestillation (1,2-Dichlorethan-Biodiesel-Gemisch); die rechts unten gekennzeichneten Zellen entsprechen den Anforderungen nach TA Luft

Temperatur		Druck (mbar)			
( <sup>0</sup> C)	250	200	100	50	25
140	4,89E-02	2,82E-02	6,13E-03	1,89E-03	2,99E-04
140	4,34E-02	2,87E-02	5,39E-03	1,78E-03	2,99E-04
160	2,54E-02	8,68E-03	3,61E-03	9,49E-05	7,90E-06
160	2,60E-02	9,61E-03	3,48E-03	6,75E-05	9,75E-06
180	1,25E-02	9,32E-04	1,05E-04	2,28E-05	
180	1,27E-02	7,72E-04	1,06E-04	2,18E-05	

Die Vakuumdestillation ist bezüglich der Reinheitsanforderungen für den regenerierten Biodiesel und die zurückgewonnenen Lösungsmittel denkbar, aber gleichzeitig technologisch und wirtschaftlich aufwendig. Für kleinere Durchsätze von Biodiesel kann man verschiedene Varianten, wie z. B. die Kurzwegdestillation anwenden, wobei Biodiesel bei hohen Temperaturen schonend destillieren werden kann.

#### 6.3.2 Wasserdampfdestillation

Das Prinzip der Wasserdampfdestillation beruht darauf, dass hoch siedende Absorbentien mit Wasser nur wenig oder nicht mischbare bzw. nicht in Wasser lösliche Stoffe vom eingebrachten Wasserdampf gestrippt werden können. Der Totaldampfdruck in der Destillationskolonne ist demnach gleich der Summe der Einzeldrücke der reinen Komponenten. Daraus ergibt sich eine Sumpftemperatur von ca. 100 <sup>0</sup>C. Da die organischen Lösungsmittel nicht wasserlöslich sind, schwimmen diese in Abhängigkeit ihrer Dichte oben oder unten im Kondensat. Durch Dekantieren wird die organische Phase getrennt und die wässrige Phase in den Sumpf zurückgeführt. Da der am Markt vorhandene Biodiesel stetigen Kontakt mit Luftfeuchtigkeit hat, wird er unter atmosphärischen Bedingungen mit Wasser beladen. Zur Prüfung der Wasserlöslichkeit wurden zwei Biodieselproben direkt mit flüssigem Wasser im Überschuss in Kontakt gebracht. Danach wurden Proben der Biodieselphase entnommen und zentrifugiert. Die entsprechenden Daten sind in Abbildung 6-5 dargestellt.



#### Abbildung 6-5. Wassergehalt in Biodiesel

Aus der Abbildung 6-5 ist zu erkennen, dass der über den Markt bezogenen Biodiesel einen Wassergehalt von etwa 350 ppm besitzt. Die maximale Aufnahme, bzw. Löslichkeit von Wasser in Biodiesel ist ca. 1000 ppm. Die geringe Löslichkeit von Wasser in Biodiesel ist eine sehr gute Voraussetzung für die Wasserdampfdestillation.

#### 6.4 Schlussfolgerungen

Die erforderlichen Reinheiten für den regenerierten Biodiesel können mit Destillation, Dampfstrippen oder mit einer Kombination der beiden Verfahren erreicht werden. Dabei werden die abgetrennten Lösungsmittel mit entsprechenden Trennstufen auch mit sehr hohen Reinheiten zurückgewonnen. Die erlaubte Höchsttemperatur für Biodiesel (bis etwa 150°C) führt bei der Destillation zu niedrigen Vakuumstufen, welche die Kondensation der am Kopf anfallenden Lösungsmittel erheblich erschweren. In diesem Fall sollte die vollständige Kondensation der Lösungsmitteldämpfe nach der Vakuumpumpe erfolgen. Auf jeden Fall ist die Destillation, insbesondere für hohe Mengen, mit großem Aufwand verbunden. Am besten sind für die Regeneration das Dampfstrippen oder eine Kombination mit der Vakuumdestillation geeignet. Die Sumpftemperaturen liegen dann etwa bei 100 °C. Da die Lösungsmittel nicht wasserlöslich sind, können sie mit Dekantieren von Wasser abgetrennt werden, wobei das Wasser zur Dampferzeugung zurückgeführt werden kann.

Die Regeneration vom beladenen Biodiesel wurde mit ASPEN Plus simuliert. Die experimentellen Sumpfreinheiten waren niedriger (in dem Fall günstiger) als die theoretisch berechneten Werten. Deswegen wurde Biodiesel über eine Kurzwegdestillation tiefer aufgetrennt. In Abb. 6-6 sind die unter den gegebenen Bedingungen erreichbaren Mengenverhältnisse Destillat/Rückstand dargestellt. Die realen Werte sind günstiger, da der Biodiesel ein Gemisch von Fettsäurenmethylestern ist. Die kleineren Ketten als Methyloleat (< C18:1) besitzen niedrigere Siedepunkte und erleichtern entsprechend die Regeneration (Abb. 6-6).



Abbildung 6-6. Fraktionierung von Biodiesel mit der Kurzwegdestillation unter verschiedenen Vakuumstufen

# 7 Kopplung der stofflichen und energetischen Nutzung von Biodiesel im Absorptionsverfahren

Bei dem herkömmlichen Absorptionsverfahren werden die aufgenommenen Schadstoffe anschließend mit einer Desorptionskolonne zurückgewonnen. Die Desorption ist im Vergleich zur Absorption mit höherem Aufwand verbunden. Deshalb empfiehlt sich die Absorption insbesondere bei hohen Abluftkonzentrationen, da die Wiedergewinnungskosten für die zurückgewonnenen Lösungsmittel deren Neuanschaffungspreise kompensieren bzw. bei steigenden Abluftkonzentrationen unterschreiten.

Bei Einsatz von Biodiesel als Absorbens kann Biodiesel einer energetischen Nutzung zugeführt werden. Im Extremfall kann man auf die Desorption verzichten und den ganzen beladenen Biodiesel energetisch nutzen (siehe Abb. 2-3). Diese Prozessvariante macht den Einsatz der Absorption auch bei kleinen Abluftkonzentrationen und Abluftströmen vorteilhaft, wobei die TA-Luftanforderungen erfüllt werden und gleichzeitig Energie gewonnen werden kann.

Eine weitere Möglichkeit ist die Auskreisung einer bestimmten Menge Biodiesel aus dem Prozess und energetische Nutzung in Dieselmotoren. Die Auskreisung kann sowohl im beladenen oder regenerierten Zustand erfolgen (siehe Abb. 2-4). Da der beladen Biodiesel nach der Regeneration fast den ursprünglichen Zustand erreicht, ist die Verbrennung in Dieselmotoren ohnehin unproblematisch.

Der Einsatz von mit Lösungsmittel beladenem Biodiesel, bzw. der Effekt von verschiedenen Lösungsmitteln auf die Eigenschaft von Biodiesel als Kraftstoff ist nicht bekannt. In diesem Kapitel wird der Einsatz von mit Lösungsmittel beladenem Biodiesel in Dieselmotoren untersucht, und die neuen technologischen Möglichkeiten bei Einsatz von Biodiesel werden diskutiert.

# 7.1 Versuchsplan und Versuchsdurchführung

Biodiesel wurde jeweils Toluol, Benzol, n-Hexan und Diethylether zugemischt, welche für die Abtrennung mit Biodiesel wegen kleinen Aktivitätskoeffizienten (siehe Kapitel 4) gut geeignet sind. Nach der Desorption kann der Biodiesel mit Wasser gesättigt sein, wenn als Desorption Wasserdampfstrippen oder Trägerdampf eingesetzt wird. Deswegen wurde Wasser auch geprüft. Diese fünf verschiedenen biodieselbasierten Kraftstoffe wurden hinsichtlich Verbrauch und Emissionen untersucht. Als Vergleich dienten Biodiesel ohne Beimischung und Dieselkraftstoff (Mineraldiesel).

Die Gleichgewichtskonzentration liegt bei einer sehr hohen Abluftkonzentration von 50 g/m<sup>3</sup> etwa zwischen 5-10% Molanteilen im Biodiesel. Es wurde deshalb 1 Vol. % an Lösungsmittel (entsprich eine Beladung von ca. 4% Molanteilen) beigemischt. Die Löslichkeit von Wasser in Biodiesel liegt bei ca. 1000 ppm. Durch die Zugabe von 1 % Wasser wurde diese Sättigungsgrenze sicher erreicht.

Die Versuche wurden in der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft Braunschweig-Völkenrode (FAL) durchgeführt. Als Versuchsmotor diente ein Mercedes-Benz Motor OM 906. Der Sechszylindermotor hatte eine Leistung von 205 kW und ist nach Euro III zertifiziert. Weitere Motordaten sind in Tabelle 7-1 aufgeführt.

Zylinderhub	130 mm
Zylinderbohrung	102 mm
Zylinderanzahl	6
Hubvolumen	6370 cm <sup>3</sup>
Nenndrehzahl	2300 min <sup>-1</sup>
Nennleistung	205 kW
Maximales Drehmoment	1100 Nm bei 1300 min <sup>-1</sup>
Abgasnorm	Euro III

Tabelle 7-1. Motordaten des Mercedes-Benz OM 906

Der Versuchsmotor wurde mit jedem Kraftstoff jeweils ca. 90 Minuten betrieben. Während der Tests wurden die limitierten Emissionen (Stickoxide, Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Partikelmasse) sowie die Partikelgrößenverteilung bestimmt. Dabei wurden die 13 Phasen des ESC-Tests durchgefahren. Der genutzte Versuchsaufbau und die verwendete Analytik wurden bereits veröffentlicht [Kra96, Kra97, Bis99].

# 7.2 Ergebnisse und Diskussion

Während den Versuchen zeigten sich bis auf Diethylether keine Motorprobleme. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass diese Versuche keine Aussage über die Langzeitverträglichkeit des Kraftstoffes für den Motor zulassen. Bei der Diethylethermischung zeigte sich bei einem kurzen Testlauf, dass der Motor mit der Beimischung leichte Motorgeräusche aufwies, die auf ein fehlerhaftes Zündverhalten hindeuten. Daher wurde die Diethyletherkonzentration halbiert und das Problem behoben. Eigentlich ist eine Beladungskonzentration von 1 Vol. % für Diethylether unrealistisch, weil wegen des sehr hohen Dampfdrucks diese Beladung in Biodiesel nach der Absorption unerreichbar ist (bei 30 <sup>0</sup>C hat es einen Dampfdruck von 88 kPa).

Die Emissionswerte und der Verbrauch an Kraftstoff werden in der Tabelle 7-2 dargestellt. Die Emissionen der biodieselbasierten Kraftstoffe unterschieden sich nur geringfügig untereinander. Der Vergleich von Biodiesel mit Dieselkraftstoff bestätigt die bekannten Tendenzen. Die Kohlenwasserstoff- und Partikelemissionen verringern sich bei der Verwendung von Biodiesel; die Stickoxidemissionen steigen an.

Tabelle 7-2. Auswertung der Motorversuche,  $NO_x$ : Stickoxide, PM: Spezifische Partikelemissionen, HC: spezifische Kohlenwasserstoffemissionen, CO: spezifische Kohlenmonoxidemissionen und Verbrauch für unterschiedliche Kraftstoffe im 13-Phasen-Test

	NO <sub>x</sub>	PM	HC	CO	Vorbrauch
Kraftstoff	Emission	Emission	Emission	Emission	Verbrauch
	g/kWh	g/kWh	g/kWh	g/kWh	kg/h
RME	5,496	0,035	0,008	0,261	25,263
RME+Wasser	5,294	0,018	0,009	0,267	25,248
RME+Toluol	5,426	0,028	0,009	0,270	25,296
RME+Benzol	5,280	0,037	0,010	0,267	25,254
RME+n-Hexan	5,279	0,032	0,010	0,276	25,210
RME+Diethylether	5,105	0,031	0,010	0,271	25,397
Dieselkraftstoff	4,382	0,074	0,018	0,465	22,825

Der Verbrauch ändert sich bei verschiedenen Beimischungen kaum. Ein deutlicher Unterschied besteht hingegen zum Dieselkraftstoff mit seiner höheren Energiedichte. Die Biodieselkraftstoffe zeigen einen Mehrverbrauch von 11% gegenüber Mineraldiesel.

Ein aktuelles Problem bei den Dieselmotoren sind die Rußpartikelemissionen. Dieselrußpartikel entstehen stets bei der Verbrennung von Dieselkraftstoff in Dieselmotoren. Sie bilden zusammen mit anderen Partikeln Feinstaub. Mit Feinstaub (PM10) bezeichnet man Partikel mit einem Durchmesser kleiner 10µm. Partikel dieser Größe können über den Kehlkopf hinaus bis tief in die Lunge eindringen. Sie sind daher besonders gesundheitsschädlich [Hei02]. Seit 1. Januar 2005 gelten neue EU-Grenzwerte für Feinstaub nach der EG- Richtlinie 1999/30/EG (50 µg/m<sup>3</sup>, 24-Grenzwert) [Umw05]. Die Partikelanzahl und die Verteilung bestätigen den Vorteil der biodieselbasierten Kraftstoffe gegenüber Dieselkraftstoff (Abbildung. 7-1). Besonders in den drei kleineren Größenklassen, in denen die meisten Partikel emittiert werden, ergeben sich Nachteile für Dieselkraftstoff. Die Verteilung über die Größenklassen ist bei allen Kraftstoffen etwa gleich, wobei die Kraftstoffe mit einer Beimischung bei größeren Partikeln einen leicht erhöhten Anteil zeigen. Dieser Anteil nimmt in der Reihenfolge Wasser, Toluol, Benzol, n-Hexan, Diethylether zu, ist aber bei allen Fällen deutlich niedriger als für Dieselkraftstoff.



#### Abbildung 7-1. Partikelanzahl verschiedener Partikelgrößen bei der Verbrennung von Biodieselkraftstoffen und Dieselkraftstoff

# 7.3 Schlussfolgerungen

Der Einsatz von Biodiesel zur energetischen Nutzung im Absorptionsverfahren ist unproblematisch. Die energetische Nutzung kann in beladenem oder regeneriertem Zustand erfolgen. Damit ist die stoffliche und energetische Kopplung von Biodiesel im Absorptionsverfahren möglich.

Die energetische Nutzung des gesamten beladenen Biodiesels nach der Absorption ermöglicht den Einsatz der Absorption auch für kleine Abluftkonzentrationen, wobei die Rückgewinnung der Lösungsmittel ökonomisch keine Be-
deutung haben wird. Damit sind die TA-Luftanforderungen erfüllt und es wird gleichzeitig Energie gewonnen. Dies ist besonders günstig z. B. bei der Bodenluftabsaugung und Geruchsminderung. Die Biodieselmenge resultiert dabei ausschließlich aus den Erfordernissen der Fluiddynamik und Stoffübertragung. Für steigende Abluftmengen ist das Energieangebot so groß, dass Energieeinspeisung in Fremdnetze möglich ist.

Die Auskreisung einer möglichst großen Menge Biodiesel zur Minimierung des Aufwandes bei der Regeneration oder Auskreisung einer bestimmten Menge nach der Regeneration ist auch denkbar. Der Biodieselbedarf ergibt sich hauptsächlich aus den Verfahrensaufwendungen und der Förderung von Biodiesel. Dabei kann die Zielstellung der energieautarke Betrieb des Verfahrens sein. Bei der energetischen Nutzung müssen der Transport- bzw. Lageraufwand von Biodiesel berücksichtigt werden.

Für die Energiegewinnung bietet sich am besten die Kraft-Wärme-Kopplung an. Hauptprinzip ist dabei die dezentrale Nutzung der (gleichzeitig) bereitgestellten Elektrizität und Wärme (Abb. 7-2). Gegenüber einer getrennten Stromund Wärmebereitstellung weist ein Blockheizkraftwerk deshalb einen großen Effizienzvorteil auf [Bkw05]. Biodiesel kann als Brennstoff in BHKW eingesetzt werden [Asu01].



Abbildung 7-2. Prinzip des Blockheizkraftwerkes (BHKW)

Mit dem BHKW kann der Strombedarf der ganzen Anlage gedeckt und gleichzeitig z. B. von dem anfallenden Kondensat bei der Regeneration wieder Prozessdampf erzeugt werden. Sie sind je nach Leistung modular oder einzeln einsetzbar (von 100 kW bis 20 MW).

## 8 Technologische Gestaltung und Wirtschaftlichkeit des Absorptionsprozesses

Von wesentlicher Bedeutung für die Wahl des Abluftreinigungsverfahrens sind die jährlichen Kosten, die sich aus dem Kapitaldienst, verbrauchsgebundenen und betriebsgebundenen Kosten, sowie möglichen Gutschriften bei Wärmeoder Lösemittelrückgewinnung zusammensetzen. Die betriebsspezifischen Anforderungen an eine Abluftreinigungsanlage erschweren allgemeingültige Aussagen zum Investitionskostenbedarf. Die Kosten für Nebenanlagen (z. B. Rohrleitungen, Vorstufen zur Konditionierung der Abluft, bautechnische Maßnahmen) können verständlicherweise stark variieren und müssen für den jeweiligen Anwendungsfall analysiert werden.

Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung kann wegen den oben genannten Gesichtspunkten auf sehr unterschiedlichem Niveau erfolgen. In diesem Kapitel wird eine ausführliche Wirtschaftlichkeitsanalyse bei Einsatz von Biodiesel als Absorbens in der Industrie durchgeführt. In Abhängigkeit von unterschiedlichen Abluftproblemen wurden die Verfahrensvarianten (regenerativ, gekoppelte Verfahrensweise) simuliert und die erforderlichen Investitions- und Betriebskosten berechnet, aus deren Summe sich die gesamten Abluftreinigungs- und Wiedergewinnungskosten für ein Jahr ergeben. Damit werden die ökonomisch günstigen Bereiche für den Einsatz von Biodiesel für die Abluftreinigung in Abhängigkeit von unterschiedlichen Abluftproblemen dargestellt.

## 8.1 Optimale Verfahrensgestaltung

Für ein Absorptionsverfahren mit gekoppelter Regeneration gibt es eine Reihe von Faktoren, die die Fragen der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens direkt beeinflussen oder tangieren (s. Abb. 8-1).

Die in Abbildung 8-1 genannten Faktoren sind für alle Absorbentien von Bedeutung und führen bei günstigen Festlegungen zur jeweils optimalen Verfahrensvariante für die konkreten Bedingungen. Mit der Möglichkeit der energetischen Nutzung des beladenen Biodiesels besteht jedoch ein prinzipieller Vorteil gegenüber den herkömmlichen Absorbentien, die aufwendig entsorgt werden müssen. Daraus ergibt sich ein höheres Niveau der Verfahrensoptimierung.



#### Abbildung 8-1. Einflussfaktoren auf die Wirtschaftlichkeit des Absorptionsverfahrens

Bei dem herkömmlichen Absorptionsverfahren werden die aufgenommenen Schadstoffe anschließend in einer Desorptionskolonne zurückgewonnen. Die Desorption ist im Gegensatz zur Absorption mit einem höheren Aufwand verbunden. Damit ist die Desorption maßgebend für die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens. Deswegen empfiehlt sich die Absorption insbesondere bei hohen Abluftkonzentrationen, da die Wiedergewinnungskosten für die zurückgewonnenen Lösungsmittel deren Neuanschaffungspreise kompensieren bzw. bei steigenden Abluftkonzentrationen unterschreiten.

## 8.2 Ausgewählte Verfahrensvariante und Simulation mit ASPEN Plus

Zunächst muss das Verfahren mit seinen Hauptbestandteilen generiert werden. Bereits im Punkt "Auswahl der Regeneration" (Kapitel 6) wurde Wasserdampfstrippen oder Trägerdampfdestillation als bevorzugte Regenerationsvariante abgeleitet. In Abbildung 8-2 ist das Fließdiagramm mit Wasserdampfstrippen als Grundlage für die Simulation mit ASPEN Plus dargestellt.



Abbildung 8-2. Simulationsschema für ASPEN Plus, Regeneration mit Wasserdampfstrippen

Der lösungsmittelhaltige Abluftstrom wird durch ein Gebläse in die Absorptionskolonne gefördert und im Gegenstrom mit Biodiesel gereinigt. Der beladene Biodiesel wird im Rekuperator mit dem regenerierten heißen Biodiesel aufgewärmt und tritt am Kopf der Desorptionskolonne ein. Hier erfolgt die Regeneration im Gegenstrom mit Dampf. Die anfallenden Wasser- und Lösungsmitteldämpfe werden im Kondensator weitgehend kondensiert und der Restgasstrom in einem Flash-Tank abgetrennt und in die Absorptionskolonne zurückgeführt. Das Wasserdampfstrippen erfordert wiederum einen Dekanter zur Trennung der wässrigen und organischen Kondensatphasen (Recycle). Da die organischen Lösungsmittel meistens eine sehr geringe Wasserlöslichkeit haben (siehe Abschnitt 4.3.3), kann das Wasser der Kläranlage oder dem Dampferzeuger zugeführt werden.

Unverzichtbar zur Senkung des Energiebedarfs ist bei dem Verfahren die Wärmeübertragung (Rekuperator) zwischen dem gereinigten, warmen Absorbens und der kalten, beladenen Flüssigkeit aus dem Absorber. Für die Wärmeübertragung der gleich großen organischen Mengenströme werden kompakte Wärmeaustauscher, wie z. B. Spiral- oder Plattenwärmeüberträger eingesetzt, damit größere  $\alpha$ -Zahlen erreicht werden. Somit sind die Hauptapparate die Absorptionskolonne, die Desorptionskolonne und der Rekuperator für das Absorbens kalt/warm. Es müssen sich zusätzlich Wärmeübertrager für die Kondensation von Prozessdämpfen und die Kühlung von Biodiesel vor der Absorption einbezogen werden. Für den Transport der Prozess- und Betriebsmittel in die einzelnen Apparate sind Pumpen und Rohrleitungen erforderlich (siehe Abb. 8-2).

Eine wirtschaftliche Beurteilung der Verfahren ist wegen der Vielfalt der vorkommenden Stoffe und der unterschiedlichen Gegebenheiten nur für den Einzelnfall möglich. Die Kosten für das jeweilige Verfahren (Investitions- und Betriebskosten) sind vor allem abhängig vom Abluftvolumenstrom, der Beladung und der Art der Stoffe. Einerseits arbeiten die Absorptionsanlagen mit zunehmender Abluftkonzentration wirtschaftlicher, da insgesamt größere Mengen zurückgewonnen werden. Andererseits verringern sich die Energiekosten je zurückgewonnene Lösungsmittelmenge mit steigender Abluftkonzentration etwa linear. Dies ist deshalb so, weil die Waschmittelmenge, die beim Regenerieren erhitzt werden muss, von der Größe des Abluftstroms und nicht so stark von seinem Lösungsmittelgehalt abhängt. Ein wichtiger Parameter ist die Löslichkeit der Komponente, bzw. Henry-Koeffizient, im Biodiesel. Diese Größe beeinflusst direkt die erforderliche Biodieselmenge. Die Absorption von drei verschiedenen organischen leichtflüchtigen Komponenten (Benzol, Diethylether, Toluol) aus der Abluft mit Biodiesel in Abhängigkeit von Abluftmengen und Abluftkonzentrationen wurde simuliert. In ASPEN Plus sind bereits entsprechende Berechnungsmodelle vorhanden, die jeweilige Vorgaben erfordern. Durch die funktionelle Kopplung mehrer Apparate war eine iterative Vorgehensweise mit geeigneten Startwerten erforderlich. In Tabelle 8-1 sind die Vorgaben für die Simulation dargestellt. Daraus ergeben sich die erforderlichen Prozess- und Betriebsmittel. Das sind die im Prozess zirkulierende Biodieselmenge, für die Regeneration benötigte Dampfmenge, sowie die Kühlwassermenge für die Kondensation und die Kühlung des Absorbens vor der Absorptionskolonne und der Strombedarf für die Pumpen und den Ventilator (siehe Abb. 8-2).

Verfahrenstechnische Parameter

Abluftvolumenstrom	1000 – 50000 (m³/h)		
Abluftkonzentration	1 – 50 (g/m³)		
Überschussfaktor bei der Absorption	1,3 – 1,5		
Triebkraft für den Wärmeübertrager	5 K		
Temperaturdifferenz für Kühlwasser	10 K (20 °C – 30 °C)		
k-Zahlen im Wärmeaustauscher			
- Rekuperator	500 – 750 (W/m²K)		
- Kondensator	2000 – 2500 (W/m²K)		
- Kühler	1000 – 1250 (W/m²K)		
Reinluftkonzentration	1 – 10 (mg/m³)		
Konzentration des regenerierten Biodiesels	10 <sup>-6</sup> Molanteile		
Stoffliche Parameter			
Komponente	Benzol, Toluol, Diethylether		
Henry-Koeffizient bei 25 <sup>0</sup> C	7,9 / 2,4 / 56,7 (kPa)		
Relative Luftfeuchtigkeit	60 %		
Betriebliche Parameter			
Systemdruck bei der Absorption	1 bar		
Systemdruck bei der Desorption	1 bar		
Systemtemperatur bei der Absorption	25 °C		
Heizdampf	140 °C, 3,622 bar		

Die Simulationsergebnisse für Benzol sind in Tabelle 8-2 dargestellt. Die erforderliche Biodieselmenge ist stark linear vom Abluftstrom abhängig. Im Vergleich zur Abluftmenge erhöht sich die Biodieselmenge geringfügig mit der Abluftkonzentration. Der Regenerationsaufwand, bzw. Dampfbedarf, erhöht sich parallel mit der Biodieselmenge. Für die einzelnen Abluftströme erhöht sich der Dampfbedarf mit steigender Abluftkonzentration.

		Abluftkonzentration (g/m <sup>3</sup> )				
Abluftstrom (m <sup>3</sup> /h)		1	5	10	20	30
1000	Biodiesel	989	1054	1109	1208	1294
1000	Dampf	75	89	103	128	150
5000	Biodiesel	5129	5407	5627	6058	6479
5000	Dampf	388	456	521	645	750
10000	Biodiesel	10417	10947	11349	12147	12964
	Dampf	787	923	1052	1292	1501
20000	Biodiesel	21159	22174	22919	24377	25950
20000	Dampf	1599	1868	2118	2591	3005
30000	Biodiesel	32030	33519	34591	36662	38949
	Dampf	2419	2823	3193	3895	4510
	Biodiesel	53999	56435	58131	61343	64990
30000	Dampf	4078	4746	5357	6510	7519

Tabelle 8-2. Erforderliche Biodiesel- und Dampfmenge (kg/h) in Abhängigkeit von Abluftstrom und Abluftkonzentration für die Absorption von Benzol

#### 8.3 Investitionskosten

Um die Wirtschaftlichkeitsgrenzen für den Absorptionsprozess zu bestimmen, ist eine Abschätzung der Anlagenkosten erforderlich. Die Abschätzung der Kosten soll sowohl die direkten Kosten der Apparate, deren Montage, Rohrleitungen und Regeltechnik als auch die indirekten Kosten für das Basic- und Detail Engineering und entsprechende Steuerung beinhalten [Tim81]. Für die Kostenabschätzung der Anlagen wurde ASPEN Icarus herangezogen. Die erforderlichen Kostenberechnungen für die ausgelegten Apparate und dazu gehörige Faktoren, bzw. Zuschlagkalkulationen, sind in dem Programm bereits vorhanden.

Für die Simulationen wurde ein Überschussfaktor von 1,4 für Absorption herangezogen. In der Industrie liegt der Faktor zwischen 1,4 – 2. Damit ergibt sich aus der Simulation eine größere Dimensionierung der Füllkörperkolonnen. Mit der größeren Dimensionierung der Hauptapparate ist die Abschätzung der Investitionskosten auf der sicheren Seite erfolgt.

In Tabelle 8-3 sind die Kosten der einzelnen Apparate und die Gesamtanlagenkosten für ein bestimmtes Abluftproblem dargestellt. Der größte Anteil der Investition machen die Kolonnen aus. Die weiteren Berechnungen haben gezeigt, dass die Kosten primär von der Abluftmenge aber auch gleichzeitig in geringerem Maße von der Abluftkonzentration abhängen. Deswegen wurde für die Investitionsberechnungen eine relativ hohe Abluftkonzentration von 30 g/m<sup>3</sup> festgelegt. Mit der hohen Abluftkonzentration zusammen mit dem kleinen Überschussfaktor bei der Absorption ist die Anlagenkostenabschätzung mit einer großen Sicherheit behaftet.

Apparat	Beschreibung	Gesamtkosten	Direktkosten
	-	US\$	US\$
Absorptionskolonne	Packungskolonne mit Metall-	327500	194500
	Pallringen (50mm), HTU=0,4 m		
Gebläse	10 kW Leistung	89600	16600
Pumpe	Kreiselpumpe	28000	3600
Pumpe	Kreiselpumpe	53000	9800
Dekanter-Tank	Zylindertank aus C-Stahl	77700	11200
Desorptionskolonne	Packungskolonne mit Metall-	146000	50700
	Pallringen (50mm), HTU=0,4 m		
Flash-Tank	Zylindertank aus C-Stahl	77700	11200
Rekuperator	Wärmeaustauscher aus C-Stahl	135200	53900
Kondensator	Wärmeaustauscher aus C-Stahl	51400	12500
Kühler	Wärmeaustauscher aus C-Stahl	72900	17600
Pumpe	Kreiselpumpe	28600	4000
Pumpe	Kreiselpumpe	28700	4000
		1116300	389600

Tabelle 8-3. Apparatekosten (Abluftstrom:	20000	m³/h,	Abluftkonzentration:	30
g/m <sup>3</sup> Benzol)				

Die erforderlichen Füllkörperschütthöhen für die Absorption und Desorption wurden mit den eigenen Modellen (siehe Stoffübergangscharakteristik) in Abhängigkeit von Gas- und Flüssigkeitsgeschwindigkeiten berechnet. Es wurden als Füllkörper Metall-Pallringe in verschiedenen Größen in einem Verhältnis 1:5 bis 1:10 zum Kolonnendurchmesser verwendet.

Die Kostenberechnungen zeigen, dass die Kolonnen insgesamt einen Anteil von 50 – 60% der gesamten Investitionskosten ausmachen. In Abbildung 8-3 werden die Investitionskosten in Abhängigkeit von der Abluftmenge dargestellt. Die Anlagenkosten erhöhen sich regressiv in Abhängigkeit von der Abluftmenge. Die Gesamtkosten für eine Abluftmenge von 30000 m<sup>3</sup>/h liegen bei etwa 1,5 Mio. US \$. Die Summe führt zu einer Abschreibung von etwa 150000 US \$/a unter der Annahme von 10 Jahren Laufzeit der Apparate. Die berechneten Werte basieren auf dem Jahr 2000.





#### 8.4 Betriebskosten

Bei der Abluftreinigung mit Absorption sind die Betriebskosten im Vergleich zu den Anlagenkosten entscheidend. Dazu zählen mit dem größten Anteil der Heizdampfbedarf bei der Desorption, die Kühlwassermenge für die Kondensation der Wasser- und Lösungsmitteldämpfe und für die Kühlung des regenerierten Biodiesels vor der Absorption, sowie der Strombedarf für die Pumpen und das Gebläse. Das Absorbens muss auch in bestimmten Zeitintervallen ersetzt werden, da es sich in Laufe der Zeit zersetzt. Die Standzeit des Biodiesels wurde auf zwei Jahre und die jährliche Betriebszeit des Verfahrens auf 8000 h festgelegt.

Die erforderlichen Mengenströme an Prozess- und Betriebsmittel ergeben sich aus den Simulationen mit ASPEN Plus. Für das Abluftverfahren wurden folgende Preise angenommen: Heizdampf: 25 US\$/t, Kühlwasser: 10 Cent/m<sup>3</sup>, elektrischer Strom: 8,4 Cent/kWh, Biodiesel: 1,4 US\$/L. Die Betriebskosten für den Prozess in Abhängigkeit von verschiedenen Abluftmengen und Abluftkonzentrationen sind in Abbildung 8-4 dargestellt.



#### Abbildung 8-4. Jährliche Betriebskosten in Abhängigkeit von der Abluftkonzentration für verschiedene Abluftstrommengen (Benzol)

Die jährlichen Betriebskosten sind annähernd linear abhängig von der Abluftmenge und Abluftkonzentration. Die hohen jährlichen Betriebskosten im Vergleich zur Abschreibung der Anlagen zeigen, dass die Prozessökonomie maßgebend von den Betriebskosten abhängig ist. Eine wirtschaftliche Entscheidung ist aber auf Basis der Summe aller Kostenarten zu treffen.

#### 8.5 Wiedergewinnungskosten

Die Kapital- und kapitalabhängigen Kosten bestehen aus der Abschreibung für das Anlagenkapital, den Zinsen auf das noch nicht abgeschriebene Anlagenkapital, den Reparatur- und Wartungskosten, Kosten für Steuern und Versicherung, sowie den Betriebsgemeinkosten. Für die Kapital- und kapitalabhängigen Kosten wurde jeweils ein Pauschalansatz zugrunde gelegt [Onk96]. Summiert man die Betriebskosten pro t zurückgewonnenes Lösungsmittel dazu, erhält man die gesamten Abluftreinigungs- und Wiedergewinnungskosten für ein Jahr.

Es ist wichtig, ob die Wiedergewinnungskosten pro t Lösungsmittel deren Anschaffungspreise kompensieren oder unterschreiten. Damit ist eine wirtschaftliche Betrachtung des Verfahrens möglich. In einer Absorptionsanlage, gekoppelt mit der Desorption, werden fast die gesamten Lösungsmittel nach TA Luftanforderungen in hoher Reinheit aus der Abluft zurückgewonnen. Damit ist der direkter Einsatz von Recycle im Prozess möglich. In Abbildung 8-5 sind die Wiedergewinnungskosten je Tonnen Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Abluftkonzentration für verschiedenen Abluftmengen dargestellt.



# Abbildung 8-5. Wiedergewinnungskosten pro t Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Abluftkonzentration für verschiedene Abluftmengen (Benzol)

Aus Abbildung 8-5 ist zu erkennen, dass die Wiedergewinnungskosten mit steigender Abluftkonzentration stark abnehmen. Gleichzeitig vergrößern sich die Wiedergewinnungskosten mit abnehmender Abluftstrommenge. Das heißt, dass bei einer geringen Abluftkonzentration wesentlich mehr Aufwand erforderlich ist. Entscheidend für die Prozessökonomie sind die Neuanschaffungspreise für das abzutrennende Lösungsmittel. Es wurden 1500 US \$ pro Tonne Lösungsmittel angenommen. Die Kosten, die sich unter dieser Grenze befinden, stellen den ökonomisch günstigen Bereich für die Absorption dar. Dieser Bereich liegt ab einer Abluftmenge von 5000 m<sup>3</sup>/h bei etwa 3 g/m<sup>3</sup> Abluftkonzentration und wird kleiner mit steigender Abluftmenge. Für kleinere Abluftströme erhöht sich die Konzentrationsgrenze erheblich. Das Absorptionsverfahren ist damit für mittlere bis hohe Abluftkonzentrationen und mittlere bis hohe

Wie vorher gezeigt wurde, machen die Betriebskosten den größten Teil der Kosten aus. Kostensenkungspotenziale können mit Biodiesel als Kraftstoff (neue technologische Möglichkeiten) für BHKW zur Erzeugung von elektrischem Strom und thermischer Energie erschlossen werden. Mit der Energiegewinnung kann das Verfahren energieautark betrieben werden. Damit entspricht die ausgekreiste Menge von Biodiesel annähernd den Betriebskosten. Die Simulationen haben gezeigt, dass der Einsatz von Biodiesel für hohe Abluftkonzentrationen einen autarken Betrieb zulassen. Für kleine Abluftmengen und gleichzeitig kleine Abluftkonzentrationen ist der totale energetische Einsatz von beladenem Biodiesel denkbar.

#### 8.6 Schlussfolgerungen

Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen werden in der Abbildung 8-6 zusammengefasst. Dieses Diagramm bietet eine Anwendungsprognose für den Einsatz von Biodiesel als Absorbens bei industriellen Bedingungen.



#### Abbildung 8-6. Günstige Bereiche für den Einsatz von Biodiesel als Absorbens

Der im Diagramm als günstig dargestellte Bereich für den Einsatz von Biodiesel entspricht der herkömmlichen Variante. Das Diagramm zeigt den Abluftkonzentrationsbereich, in dem eine Absorption lukrativ eingesetzt werden kann. Dies hängt zum Einen davon ab, wie hoch der Abluftstrom ist und zum Anderen, ob die zu entfernenden organischen Stoffe einen Wertstoff darstellen und wie hoch dieser vergütet wird. Der beladene Biodiesel kann selbst auch das Produkt darstellen, wenn er nach der Absorption energetisch verwendet wird, da dann der Regenerationsaufwand entfällt. Nachfolgend werden wesentliche Ergebnisse dargestellt.

- Das Verfahren ist f
  ür mittlere bis hohe Abluftmengen (5000 100000 m<sup>3</sup>/h) besonders g
  ünstig. Mit der Zunahme der Abluftmenge nimmt der Abluftkonzentrationsbereich ab.
- Das Diagramm (Abb. 8-6) basiert auf einen Lösungsmittelpreis von 1500 US \$ pro Tonne Lösungsmittel. Unter Beachtung der hohen Reinheit der zurückgewonnenen Lösungsmittel und der hohen Preise der Lösungsmittel (z. B. Spezialchemikalien) wird der günstige Bereich deutlich größer.
- Für die Stoffe mit hoher Löslichkeit, bzw. kleinem Henry-Koeffizienten (z.B. Toluol), wird die untere Abluftgrenze bei kleinen Abluftmengen kleiner. Gleicherweise gilt für die sehr flüchtigen Stoffe mit hohem Henry-Koeffizienten (z.B. Diethylether) eine Abnahme der Abluftkonzentrationsgrenze bei hohen Abluftströmen.
- Für Abluftkonzentrationen höherer als 50 g/m<sup>3</sup> sind andere Verfahren, wie z.B. die Kondensation, wirtschaftlicher.
- Für sehr hohe Abluftmengen (höher als 100000 m<sup>3</sup>/h) ist der Einsatz der Absorption eine Kompromissfrage, da die Kolonneneinbauten für solche Abluftmengen große Dimensionen annehmen und aufwendig sind.
- Die Auskreisung einer bestimmten Menge Biodiesel aus dem Verfahren kann zu einem energieautarken Betrieb des Verfahrens führen. Dennoch hat sich gezeigt, dass Biodieselenergie teuer ist und bei hohen Lösungsmittelkonzentrationen die Variante autarker Betrieb günstiger wird. In dem Fall aber sind die Standortfragen untergeordnet.
- Für kleine Abluftmengen ist ein totaler energetischer Einsatz von beladenem Biodiesel möglich, da das Lösungsmittel-Recycling ökonomisch nicht vorteilhaft ist. Für höhere Abluftmengen wird diese Variante nur vorteilhaft, wenn sich das Verfahren in der Nähe eines Biodieselwerkes befindet. Logistikkosten sind in dem Fall entscheidend.

## 9 Zusammenfassung

Emissionen von organischen leicht flüchtigen Komponenten aus Industriebetrieben müssen sowohl wegen deren zerstörenden Auswirkung auf die Umwelt als auch aus wirtschaftlicher Sicht reduziert oder beseitigt werden. Die Absorption mit hoch siedenden Absorbentien ist ein geeignetes Verfahren für die Abtrennung der Schadstoffe aus der Abluft, wobei die Schadstoffe mit hoher Reinheit zurückgewonnen werden können. Biodiesel empfiehlt sich aufgrund seiner günstigen physikalischen Eigenschaften und vor allem wegen seines günstigen Preises im Vergleich zu herkömmlichen Absorbentien als eine neue Alternative. Darüber hinaus eröffnet Biodiesel neue technologische Möglichkeiten, in denen man die stoffliche und energetische Nutzung koppeln kann. Schwerpunkt der Arbeit ist die Konzeption des Absorptionsverfahrens bei Einsatz von Biodiesel als Absorbens. Wesentliche Elemente des Absorptionsverfahrens wurden unter unterschiedlichen verfahrenstechnischen und technologischen Gesichtspunkten untersucht.

Bei der Auswahl des geeigneten Absorbens sind die physikalisch/chemischen Eigenschaften und die wirtschaftlichen Aspekte entscheidend. Der kleine Dampfdruck, die kleine Viskosität und die relativ kleine Molmasse von Biodiesel erfüllen die Grundvoraussetzungen für den Einsatz als Absorbens. Mit dem Kapitel Charakterisierung wurden die wichtigen physikalischen Eigenschaften für das Absorptionsverfahren untersucht und entsprechend dargestellt. Für Biodiesel wurde eine Molmasse von 294,86 kg/kmol mit der Hauptkomponente Methyloleat (C18:1) ermittelt. Der Bezug auf diese Komponente hat nicht nur den Vorteil, dass Methyloleat in vielen Datenbanken enthalten ist, sondern auch die Berechnungsmethoden vorhanden sind und für die Vorausberechnung verschiedener Eigenschaften mit einer Abweichung von etwa 20 % genutzt werden können.

Entscheidend für die Aufnahmefähigkeit des Absorbens und damit die Leistungsfähigkeit eines Absorptionsverfahrens ist das Phasengleichgewicht. Phasengleichgewichtsdaten verschiedener organischer Verbindungen wurden experimentell und theoretisch untersucht. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die homologen Reihen von Chlorkohlenwasserstoffen, Aromaten, Ethern und Alkane für Biodiesel am besten geeignet sind, weil sie kleine Aktivitätskoeffizienten in Biodiesel besitzen. Dagegen sind Alkohole, Säuren oder Ketone, insbesondere die in Wasser gut löslichen Komponenten, für die Biodieselabsorption nicht geeignet. Die extrem hohen Aktivitätskoeffizienten von Wasser im Vergleich zu den abzutrennenden Schadstoffen aus der Abluft deuten darauf hin, dass die Luftfeuchtigkeit in der Abluft die Aufnahme der Übergangskomponente nicht behindert. Wenn keine experimentellen Daten vorliegen, kann die UNIFAC-Methode für die Abschätzung der Aktivitätskoeffizienten mit einer Abweichung von etwa  $\pm 25$  % genutzt werden.

Die Stoffüberganscharakteristik wurde im Labor- und halbtechnischen Maßstab mit verschiedenen Stoffsystemen (1,2-Dichlorethan bzw. Benzol) experimentell untersucht. Die am besten geeigneten Literaturgleichungen für die Berechnung der Fluiddynamik und der Phasengrenzfläche wurden für die Biodieselabsorption angepasst. Aus den über Experimente gewonnenen Daten wurden für die Berechnung der erforderlichen Füllkörperschüttungen eigene Modelle abgeleitet, da die Literaturgleichungen die Stoffübergangscharakteristik nicht zufriedenstellend nachbilden können.

Bei der Regeneration müssen solche Bedingungen geschaffen werden, dass die abgetrennten organischen Komponente und das Absorbens möglichst mit hoher Reinheit anfallen. Es wurden die verschiedene Desorptionsmöglichkeiten geprüft und ausgewählte Varianten experimentell untersucht. Wasserdampfstrippen oder eine Kombination mit der Vakuumdestillation (Trägerdampfdestillation) eignen sich am besten, da die erforderlichen Reinheiten für das Sumpf- und Kopfprodukt bei etwa 100 °C und unter atmosphärischem Druck oder leichtem Vakuum erreicht werden können.

Eine Kombination der stofflichen und energetischen Nutzung von Biodiesel ist möglich. Die Brenneigenschaften von mit organischen Verbindungen beladenem Biodiesel wurden untersucht. Der beladene Prozessdiesel kann unproblematisch in Dieselmotoren eingesetzt werden. Die Auskreisung einer bestimmten Menge von Biodiesel aus dem Prozess für die Energiebereitstellung oder totale Verbrennung (ohne Regeneration) ist möglich.

Der Absorptionsprozess wurde mit der Einarbeitung der entsprechenden Daten und Prozessspezifikationen mit ASPEN Plus für verschiedene Abluftprobleme simuliert. Die Betriebsmittelkosten und Investitionskosten und damit die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wurden ermittelt. Die Biodieselabsorption eignet sich für mittlere bis hohe Abluftmengen und Abluftkonzentrationen sehr gut. Für hohe Abluftkonzentrationen kann der Prozess mit der energetischen Kopplung von Biodiesel energieautark betrieben werden. Für kleine Abluftströme ist die totale Verbrennung des beladenem Biodiesels günstig.

Mit der vorliegenden Arbeit und den enthaltenen Detailuntersuchungen konnte gezeigt werden, dass Biodiesel unter bestimmten Voraussetzungen eine gute Alternative zu den herkömmlichen hoch siedenden Absorbentien ist.

## **10 Summary**

Environmental protection is enforced by legislation limiting for VOC concentrations in waste gases. Therefore, VOCs in emissions should be reduced to the corresponding limits or, better still, should be eliminated before waste gases are released into the atmosphere. Scrubbing of the waste gases using selective high-boiling solvents is a reversible technique, which allows both the cleaning of the waste gas and recovery of the VOC. Rapeseed oil methyl ester, commercially called biodiesel, presents itself as a new alternative to the conventional solvents due to its beneficial physical properties and remarkably low market price. Furthermore the use of biodiesel as a diesel fuel substitute in cars or in combined heat and power plants has been increasing in importance in recent years. This special feature strongly suggests a dual use of its material and energy content in the same process. This means that while the conventional high-boiling solvents must inevitably be regenerated, biodiesel may, after being loaded with pollutants, be completely or partially withdrawn from the absorption process and subjected to utilization as an energy source with or without prior regeneration, thus offering various process options. Main focus of this work is the conception of the absorption process by the use of biodiesel as absorbent. The fundamental elements of the absorption process have been investigated under consideration of different engineering and technological aspects.

In selecting a suitable absorbent the chemical/physical properties and economic aspects are decisive. The low vapour pressure, the low viscosity and the relatively low molar mass of biodiesel fulfil the fundamental requirements as an absorbent. The important physical properties have been investigated and are presented in the chapter characterisation. A molar mass of 294,86 kg/kmol was determined with the major component identified as methyl oleate (C18:1). Reference to this component has the advantage, that most of the databases and calculation methods contain methyl oleate and it can be used for the prediction of different properties with an error of  $\pm 20\%$ .

The phase equilibrium is decisive for the absorbing capacity of the absorbent and therewith for the performance of the absorption process is the phase equilibrium. Phase equilibrium data for different VOCs have been investigated both experimentally and theoretically. The results showed that the homologous chains of the chlorinated carbohydrates, aromatics, ethers and alkanes are most suited for biodiesel due to their low activity coefficients in biodiesel. In contrast the alcohols, acids or ketones, those components, that have good water solubility, are not suited for biodiesel absorption. The extremely high activity coefficients of water compared to the separating pollutants indicate that the air humidity cannot effect the absorption of the VOCs. If there are no experimental values available the UNIFAC-Method can be used for the prediction of the activity coefficients with an error of  $\pm 25\%$ .

The mass transfer characteristics have been investigated experimentally both in lab and pilot plant scale with different VOCs (1,2-Dichlorethane and Benzene). The most suitable literature equations for the calculation of fluid dynamics and the effective wetted area have been customized for biodiesel absorption. Here, models have been developed for the calculation of the required packed column height using data generated as part of this project, because the literature equations can not satisfactorily reproduce the mass transfer characteristics.

By regeneration of the loaded absorbent such conditions should be achieved, that the recycled VOCs and the absorbent reach as high as possible purity. The different desorption alternatives have been reviewed and the selected processes have been investigated experimentally. Steam stripping or a combination with vacuum distillation are most suited, because the required purities for the top and bottom products can be achieved around 100 <sup>0</sup>C and by at atmospheric pressure or employing a slight vacuum.

A dual use of the material and energy content of biodiesel in the same process is possible. The burning behaviour of the loaded biodiesel has been investigated. The loaded process biodiesel can be used without restriction in diesel engines. Biodiesel may, after being loaded with pollutants, be completely (without regeneration) or partially withdrawn from the absorption process for the purpose of energy supply.

The absorption process has been simulated in ASPEN Plus with implementation of the corresponding data and process specifications for different waste gas problems. The operating and investment costs and therefore the economics of the process have been determined. Biodiesel absorption is well suited for middle to high waste gas streams and concentrations. For high waste gas concentrations the process may be operated energetically self-sufficient with the dual use of the energy content of biodiesel. For low waste gas streams the total combustion of the loaded biodiesel is a favourable alternative.

With the present work and the detailed investigations contained therein it could be shown, that biodiesel is a very good alternative to the commercial highboiling absorbents under certain conditions.

# 11 Symbolverzeichnis

А	-	Peak-Fläche (GC)
а	m²/m³	Spezifische Phasengrenzfläche
a <sub>g</sub>	m²/m³	Geometrische Oberfläche
Aq	m²	Querschnittsfläche
b	-	Anstieg der Gleichgewichtsgerade
С	kmol/m³	Molare Konzentration
D	m²/s	Diffusionskoeffizient
d	m	Durchmesser
d <sub>h</sub>	m	Hydraulischer Durchmesser
E²	J/kmol	Aktivierungsenergie
f	-	Kalibrierfaktor
f	kPa	Fugazität
G	J/kmol	Freie Enthalpie
g	m²/s	Erdbeschleunigung
Н	m	Höhe der Füllkörperschüttung
H <sub>ij</sub>	kPa	Henrykoeffizient
h <sub>F</sub>	-	Holdup der Flüssigkeitsphase
$H_{ges}$	m	Höhe einer Übertragungseinheit
К	kmol/m <sup>2</sup> s	Stoffdurchgangskoeffizient
K <sub>2</sub>	m³/kmol s	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
Μ	kg/kmol	Molmasse
M	kg/s	Massenstrom
m	kg	Masse
n	kmol	Molanzahl
'n	kmol/m² s	Flächenbezogener Stoffmolenstrom
N	kmol	Molanzahl
N <sub>ges</sub>	-	Zahl der Übertragungseinheiten

р	kPa	Druck
Р	-	Parachor (Gl. 1-2)
рН	-	pH-Wert
R	kJ/kmol K	Allgemeine Gaskonstante
Т	К	Temperatur
v	cm³/mol	Molares Volumen
V	m <sup>3</sup>	Volumen
V	m³/s	Volumenstrom
W	m/s	Geschwindigkeit
х	kmol/kmol	Molanteil (Flüssigphase)
Х	kmol/kmol	Molverhältnis (Flüssigphase)
у	kmol/kmol	Molanteil (Gasphase)
Y	kmol/kmol	Molverhältnis (Gasphase)

## Griechische Buchstaben

α	W/m <sup>2</sup> K	Wärmedurchgangskoeffizient
β	m/s	Stoffübergangskoeffizient
γ	-	Aktivitätskoeffizient
Δ	-	Differenz
3	m³/m³	Leerraumanteil
ζ	-	Allgemeines Konzentrationsmaß
η	Pa s	Dynamische Viskosität
λ	-	Strippfaktor
μ	J/kmol	Chemisches Potential
ρ	kg/m³	Dichte
σ	N/m	Oberflächenspannung
ν	m²/s	Kinematische Viskosität
φ	-	Fugazitätskoeffizient

## Benetzungsgrad

## Ähnlichkeitszahlen

-

 $\phi_{\text{b}}$ 

Eö	-	Eötvös-Zahl
Fr	-	Froude-Zahl
Ga	-	Galilei-Zahl
Re	-	Reynolds-Zahl
Sc	-	Schmidt-Zahl
Sh	-	Sherwood-Zahl
We	-	Weber-Zahl

## **Tiefgestellte Indizes**

е	Effektiv
F	Flüssigphase
G	Gasphase
ges	Gesamt
h	Hydraulisch
i	Komponente i (allgemein)
j	Komponente j
k	Kritisch
К	Kopf
max.	Maximum
min.	Minimum
Ν	Normbedingung
S	Sumpf
t	Total
u	Umgebung

## Hochgestellt Indizes

- Θ Referenz, Bezugswert
- \* Gleichgewicht

## **12 Literatur**

[Ale91] Alessi, P., Fermeglia, M., Kikic, I., Significance of dilute regions, Fluid Pha. Equilib. 70 (1991) 239.

[All99] Allen, C. A. W., Watts, K. C., Ackman, R. G., Pegg, M. J., Predicting the Viscosity of Biodiesel Fuels from their Fatty Acid Ester Composition, Fuel 78 (1999) 1319-1326.

[Asu01] ASUE, Arbeitsgemeinschaft für sparsamen und umweltfreundlichen Energieverbrauch e. V., BHKW-Kenndaten, Rationeller Erdgaseinsatz Kaiserslautern, 2001.

[Bay04] Bay, K., Wanko, H. and Ulrich, J., 2004, Biodiesel-Hochsiedendes Absorbens für die Gasreinigung, Chem. Ing. Tech. 76 (2004) 3, 328–333.

[Bay06] Bay, K., Wanko, H. and Ulrich, J., Absorption of Volatile Organic Compounds in Biodiesel - Determination of Infinite Dilution Activity Coefficients by Headspace Gas Chromatography, Chem. Eng. Research & Des. 84 (2006) A1, 22–28.

[BHK05] BHKW Infozentrum Rastatt, <u>http://www.bhkw-infozentrum.de</u>.

[Bil91] Billet, R., Fluiddynamik und Stoffübertragung bei der Gagenstrom-Absorption in Füllkörperkolonnen, Chem. Umw. Tech. (1991) 75-81.

[Bil99] Billet, R., Schultes, M., Prediction of Mass Transfer Columns with Dumped and Arranged Packings, Trans IChemE, 77 (A) (1999) 498-504.

[Bis99] Bischof, O. F., Horn, H-G., Zwei Online-Messkonzepte zur physikalischen Charakterisierung ultrafeiner Partikel in Motorabgasen am Beispiel von Dieselmotoren, MTZ, 60 (1999) 226-232.

[Bit87] Bittrich, H. J., Lempe, D., Trennung von Kohlenwasserstoffen mit Selektivlösungsmitteln, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1987.

[Bon48] Bonhorst, C. W., Althouse, P., M., Triebold, H., O., Esters of Naturally Occuring Fatty Acids, Ind. Eng. Chem. 40 (1948) 2379-2384.

[Bör92] Börger, G., G., Abscheidung organischer Dämpfe. Chem. Ing. Tech. 64 (1992) 10, 905-914.

[Bor92] Bornhütter, K., Mersmann, A., Druckverlust und Flutpunkt in Füllkörperschüttungen, Chem. Ing. Tech. 64 (1992) 3, 304-305.

[Bor93] Bornhütter, K., Mersmann, A., Mass Transfer in Packed Tower: The Cylinder Model, Chem. Eng. Tech. 16 (1993) 46-57.

[Bru95] Brunazzi, E., Paglianti, A., Petarca, L., Measurement of Activity Coefficients at Infinite Dilution of Chlorinated Solvents in Commercail Polyethylene Glycol Ethers, J. Chem. Eng. Data 40 (1995) 443-447.

[Cas00] Castells, C. B., Eikens, D., Carr, P. W., Headspace Gas Chromatographic Measurements of Limiting Activity Coefficients of Eleven Alkanes in Organic Solvents at 25°C. 1, J. Chem. Eng. Data 45 (2000) 369-375.

[Cer04] Ceriani R., Meirelles A. J. A., Predicting Vapor-Liquid Equilibria of Fatty Systems, Fluid Pha. Equilibria 215 (2004) 227-236.

[Chr92] Chromik, R., Einfluss der Flüssigverteilung auf die Trennleistung von Füllkörperkolonnen, Fortschritts-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 273 (1992).

[Cla84] Clark, S. J., Wangner, L., Schrock, M. D., Piennaar, P. G., Methyl and Ethyl Soybean Esters as Renewable Fuels for Diesel Engines, J. Am. Oil Chem. Soc. 61 (1984) 1632-1638.

[Cle03] Clemens, M., Ebner, v. E. M., Au, M., Luftschadstoffemissionen, Schriftenreihe des Landesamtes für Umwelt, Naturschutz und Geologie, 1, 2003.

[Com94] Compart, F., Entfernung von organischen Verbindungen aus Abwasser mittels Desorption (Luftstrippen) in Füllkörperkolonnen, Dissertation, Uni. Halle, 1994.

[Con97] Ölmühle Leer Connemann, Prüfbericht Connester Me 6020, 1997, Ölmühle Leer Connemann GmbH & Co., Leer.

[Dan51] Danckwerts, P. W., Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption, Ind. Eng. Chem. 43 (1951) 6, 1460-1467.

[Del91] Delaloye, M. M., Stockar, V. U., Lu, X., The influence of viscosity on the liquid-phase mass transfer resistance in packed columns, Chem. Eng. J. 47 (1991) 51-61.

[Dij90] Dijkstra, H. A., Drinkenburg, A. H., Enlargement of Wetted Area and Mass Transfer due to Surface Tension Gradient: The Creeping Film Phenomenon, Chem. Eng. Sci. 45 (1990) 1079-1088.

[Dun97] Dunn, R. O., Shockley, M. W., Bagby, M. O., Winterized methyl esters from soybean oil: an alternative diesel fuel with improved low-temperature flow properties, Soc. Of Automotive Engineers SP-1274 (1997) 133-142.

[Ebb05] Statistics : EU Biodiesel Industry, European Biodiesel Board, EBB, Boulevard Saint-Michel 47 - 1040 Bruxelles – Belgium (2005), <u>www.ebb-</u><u>eu.org/stats.php</u>. [Eck96] Eckert, C. A., Sherman, S. R., Measurement and Prediction of Limiting Activity Coefficient, Fluid Pha. Equilib. 116 (1996) 333-342.

[Elg02] Elgozali, A., Linek, V, Fialov, M., Wein, O, Zahrad, Influence of Viscosity and Surface Tension on Performance of Gas–Liquid Contactors with Ejector Type Gas Distributor, J. Chem. Eng. Sci. 57 (2002) 2987 – 2994.

[Els93] Elsner, N., Grundlagen der technischen Thermodynamik, 8. Aufl. – Akad. Verl., Berlin 1993.

[Fai99] Fair, J. R., Structured Packing Performance-Experimental Evaluation of Two Predictive Models, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 6, 1788-1796

[Fuj78] Fujinawa, K., Hozawa, M., Imaishi, N., Effects of Desorption and Absorption of Surface Tension-Lowering Solutes on Liquid-Phase Mass Transfer Coefficients at a Turbulent Gas-Liquid Interface, J. Chem. Eng. Jap. 11 (1978), 107-111.

[Fuk01] Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H., Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils, J. Biosci. & Bioeng. 92 (2001) 405-416.

[Gei89] Geistradt, K., Holtze, J., Ludwig, R., Pilhofer, T., Absorption Process for the Removal of Organic Solvents from Exhaust Air, Chem. Eng. and Tech. 12 (1989) 1, 63-67.

[Gei91] Geipel, W., Ullrich, H., Füllkörper-Taschenbuch, Vulkan-Verlag, Essen 1991.

[Gen02] Clariant GmbH, Division Functional Chemicals, Functional Fluids/Marketing, Genosorb Produktbeschreibung, (2002), <u>www.glymes.com/images/Genosorb%202002.pdf</u>.

[Gme93] Gmehling, J., Li, J., Schiller, M., A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties, Ind. Chem. Res., 32 (1993) 178-193.

[God02] Goodrum, J. W., Volatility and Boiling Points of Biodiesel from Vegetable Oils and Tallow, Biomass & Bioenergy 22 (2002) 205-211.

[Gos87] Gossett, J. M., Measurement of Henry's Law Constants for C1 and C2 Chlorinated Hydrocarbons, Environ. Sci. Tech. 21 (1987) 202-208.

[Gra98] Graboski, M. S., McCornick, R. L., Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engines, Prog. Energy Combust. Sci. 24 (1998) 125-164. [Had02] Hadjoudj, R., Roizard, C., Lenda, H., IR Spectroscopy Measurements of VOCs Absorption as pure Liquids or in Organic Solutions, Internal Report, ENSIC, Nancy, France 2002.

[Had04] Hadjoudj, R., Monnier, H., Roizard, C., Lapicque, F., Absorption of Chlorinated VOCs in High-Boiling Solvents: Determination of Henry's Law Constants and Infinite Dilution Activity Coefficients, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 2238-2246.

[Här85] Härtel, G. H., Low-Volatility Polar Organic Solvents for Sulfur Dioxide, Hydrogen Sulfide, and Carbonyl Sulfide, J. Chem. Eng. Data 30 (1985) 57-61.

[Hei02] Heinrich, J., Grote, V., Peters, A., Wichmann, E. H., Gesundheitliche Wirkungen von Feinstaub: Epidemiologie der Langzeiteffekte, Umweltmedizin in Forschung und Praxis 7 (2002) 2, 91 – 99.

[Hei71] Heinrich, W., Zur Vorausberechnung des Benetzungsgrades in Füllkörperkolonnen, Dissertation, TH Merseburg, Merseburg, 1971.

[Her98] Herraiz, J., Shen, S., Coronas, A., Vapor-Liquid Equilibria for Methanol + Poly(ethylene glycol) 250 Dimethyl Ether, J. Chem. Eng. Data 43 (1998) 191-195.

[Hig35] Higbie, R., The Rate of Absorption of a Pure Gas into a Still Liquid During Short Period of Exposure, Trans. AIChE 31 (1935) 365-388.

[Hus85] Hussam, A., Carr, P. W., Rapid and Precise Method for the Measurement of Vapor/Liquid Equilibria by Headspace Gas Chromatography, Anal. Chem. 57 (1985) 793-801.

[Hus95] Hussam, A., General Method for the Study of Solute -- Surfactant Association Equilibria of Volatile Solutes by Headspace Gas Chromatography, Anal. Chem. 67 (1995) 8, 1459-1464.

[Iof84] Ioffe, B. V., Vitenberg, A. G., Head-Space Analysis and Related Methods in Gas Chromatography, Chap. 1, Wiley New York, 1984.

[Jan89] Jander, G., Maßanalyse : Theorie und Praxis der Titrationen mit chemischen und physikalischen Indikationen, 15. Aufl. de Gruyter, Berlin, 1989.

[Kal04] Kalmbach, S., Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft, 5. Auflage, Erich Schmidt Verlag Berlin, 2004.

[Kal94] Kalina, A., Wanko, H., Weiß, S., Untersuchungen zum Einfluss des Wasserdampfes auf die Absorption organischer Komponente mit hoch siedender Waschflüssigkeit, Chem. Tech. 46 (1994) 1, 1-6. [Kal97] Kalina, A., Verfahrenstechnische Grundlagen der Mehrkomponentenabsorption mit hochsiedenden Waschflüssigkeiten, Dissertation, Uni. Halle, 1997.

[Kol76] Kolev, N., Wirkungswiese von Füllkörperschüttungen, Chem. Ing. Tech. 12 (1976) 48, 1105 – 1111.

[Kol97] Kolb, B., Ettre, L. S., Static Headspace-Gas Chromatography: Theory and Practice, Wiley-VCH, New York, 1997.

[Kol99] Kolb, B. Headspace Sampling with Capillary Columns, J. Choromatogr. 842 (1999) 163.

[Kom02] Komers, K., Skopal, F., Stloukal, R., Machek, J., Kinetics and Mechanism of the KOH – Catalyzed Methanolysis of Rapeseed Oil for Biodiesel Production Eur. J. Lipid Sci. Tech. 104 (2002) 728–737.

[Kra02] Krahl, J., Munack, A., Schroder, O., Bunger, J., Bahadir, M., environmental and health impacts due to biodiesel exhaust gas, Fresenius Environmental Bulletin 11 (2002) 823-828.

[Kra03] Krahl, J., Munack, A., Schroeder, O., Stein, H., Buenger, J., Kraftstoffe und Antriebe der Zukunft, VDI-Berichte, VDI Verlag GmbH 1808 (2003) 223-240.

[Kra96] Krahl, J., Munack, A., Bahadir, M., Schumacher, L., Elser, N., Review: Utilization of Rapeseed Oil, Rapeseed Oil Methyl Ester or Diesel Fuel: Exhaust Gas Emissions and Estimation of Environmental Effects, SAE Technical Paper Series, 209 (1996) 319-337.

[Kra97] Krahl, J., Baum, K., Hackbarth, U. Prieger, K., Schütt, C., Schröder, O., Emissionsmessungen von gesetzlich limitierten Komponenten sowie Ruß, Aldehyden, Benzol und Lachgas im Dieselmotorabgas beim Betrieb mit Dieselkraftstoff, Rapsölmethylester und deren Gemischen mit und ohne Oxidationskatalysator, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft Braunschweig-Völkenrode Institut für Biosystemtechnik, Abschlussbericht, 1997.

[Kru03] Krummen, M., Experimentelle Untersuchung des Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung in ausgewählten Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen als Grundlage für Synthese für thermische Trennprozesse, Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 2003.

[Lah90] Lahmann, E., Luftverunreinigungen-Luftreinhaltung: Eine Einführung in ein interdisziplinäres Wissensgebiet, Paul Parey Verlag Hamburg, 1990.

[Las00] Last, W., Stichlmair, J., Bestimmung der Stoffübergangsparameter mit Hilfe Chemischer Methode, Chem. Ing. Tech. 11 (2000) 72, 1362-1366.

[Lin01] Linek, V., Mouche, T., Rejl, F. J., Hydraulic and Mass Transfer Characteristics of Packings for Absorption and Distillation Columns. Rauscher-Metall-Sattel-Rings, Trans IChemE, 79 (2001) 725-732.

[Lin71] Linek, V., Tvrdik, J., A Generalization of Kinetic Data on Sulphite Oxidation, Bio. and Bioeng. 13 (1971) 3, 353-369.

[Lin81] Linek, V., Vacek, V., Chemical Engineering Use of Catalysed Sulfite Oxidation Kinetics for the Determination of Mass Transfer Characteristic of Gas/Liquid Contactors, Chem. Eng. Sci. 36 (1981) 11, 1747-1768.

[Lüd00] Lüdecke, D., Lüdecke, C., Thermodynamik : physikalisch-chemische Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik, Springer Verlag, Berlin, 2000.

[Mac23] Macleod, D. B., Relation between the viscosity of a liquid and its coefficient of expansion, Trans. Faraday Soc. 19 (1923) 38.

[Mac91] Mackowiak, J., Pressure Drop in Irrigated Packed Columns, Chem. Eng. And Process. 2 (1991) 29, 93-105.

[Mai91] Maier, K. H., Geipel, W., Strippen von Kohlenwasserstoffen aus Grundwasser in Füllkörperkolonnen, Chem. Ing. Tech. 63 (1991) 3, 253-255

[Mer03] Hradetzky, G., Lempe, D., A., Merseburger Datenbank für Thermophysikalische Reinstoffeigenschaften, Computer Programm, Copyright 1992-2003.

[Mer05] Mersmann, A., Kind, M., Stichlmair, J., Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden, Springer, Berlin, 2005.

[Mül91] Müller, G., Ulrich, M., Abtrennung und Rückgewinnung von Stoffen aus Abluft- und Abgasströmen, Chem. Ing. Tech. 63 (1991) 8, 819-830.

[Nak00] Nakajima, E. S., Maffia, M. C., Meirelles A. J. A., Influence of Liquid Viscosity and Superficial Velocity on Effective Mass Transfer Area in Packed Columns, J. Chem. Eng. Jap. 33 (2000) 561-566.

[Näs90] Näser, K. H., Lempe, D., Regen, O., Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure, 19., unveränderte Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990.

[New04] New Natural Energy, Prüfbericht Biodiesel, New Natural Energy West GmbH, 2004.

[Non00] Nonnenmacher, S., Piesche, M., Headspace-Gaschromatographie zur Bestimmung von Diffusionskoeffizient und Phasengleichgewicht in Gas/Flüssigkeits-Systemen, Chem. Ing. Tech. 72 (2000) 1518-1522.

[Ond68] Onda, K., Takeuchi, H., Okumoto, Y., Mass Transfer Coefficients between Gas and Liquid Phases in Packed Columns, J. Chem. Eng. Jap. 1 (1968) 56.

[Ond73] Onda, K., Takeuchi, H., Maeda Y., Tekeuchi, N., Liquid Distribution in a Packed Column, Chem. Eng. Sci. 28 (1973) 1677-1683.

[Par88] Park, J. H., Headspace gas chromatographic measurement and applications of limiting activity coefficients, Dissertation, Ann Arbor, 1988.

[Ped99] Pedersen, J., Ingemarsson, L., Oolsson, I., Oxidation of Rapeseed Oil, Rapeseed Methyl Ester (RME) and Diesel Fuel Studied with GC/MS, J., Chemosphere 38 (1999) 2467-2474.

[Per97] Perry, R. H., Green, D. W., Perry's Chemical Engineer's Handbook, 7<sup>th</sup> Edition, Mc Graw-Hill, New York, 1997.

[Pic01] Piché, S., Granjean, B. P. A., Iliuta, I., Larachi, F., Interfacial Mass Transfer in Randomly Packed Towers: A Confident Correlation for Environmental Applications, Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 4817 – 4822.

[Pic02] Piché, S., Granjean, B. P. A., Larachi, F., Reconciliation Procedure for Gas-Liquid Interfacial Area and Mass-Transfer Coefficient in Randomly Packed Towers, Ind. Eng. Chem. Res., 41 (2002) 4911-4920.

[Pil88] Pilhofer, Theo, Absorption statt Adsorption, Chemische Industrie 11 (1998) 22-32.

[Pla94] Plank, C., Lorbeer, E., Quality Control of Biodiesel: Analysis of Organic Minor Components in Vegetable Oil Methyl Ester, Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry, Proceedings of the 8<sup>th</sup> European Biomass Conference, (1994), Vienna.

[Pod96] Poddar T. K., Sirkar, K. K., Henry's Law Constant for Selected Volatile Organic Compounds in High-Boiling Oils, J. Chem. Eng. Data 41 (1996) 1329-1332.

[Pur74] Puranik, S. S., Vogelpohl, A., Effective Interfacial Area in Irrigated Packed Columns, Chem. Eng. Sci. 29 (1974) 501.

[Qua53] Quayle, O. R., The Parachors of Organic Compounds. An Interpretation and Catalogue, Chemical Rev. 53 (1953) 439-589.

[Rob93] Robbins, G. A., Wang, S., Stuart, J., D., Using the Static Headspace Method To Determine Henry's Law Constants, Anal. Chem. 65 (1993) 3113-3118.

[San96] Sandler, S. I., Infinite Dilution Activity Coefficients in Chemical, Environmental and Biochemical Engineering, Fluid Pha. Equilib. 116 (1996) 343-353.

[Sat88] Sattler, K., Thermische Trennverfahren Grundlagen, Auslegung, Apparate, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1998.

[Sch83] Schumpe, A., Serpemem, Y., Mass Transfer with Chemical Reaction, Progress in Chem. Eng. 21 (1983) 95 – 118.

[Sch90] Schmidt, A., Ulrich, M., Absorptionsmittel zur Reinigung Lösemittelhaltiger Abluft, Chem. Ing. Tech. 62 (1990) 1, 43-46.

[Sch90] Schultes, M., Einfluss der Phasengrenzfläche auf die Stoffübertragung in Füllkörperkolonnen, Fortschritts-Berichte VDI, Reihe 3 Nr. 230, VDI-Verlag 1990.

[Sch92] Schiller, M., Gmehling, J., Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (Henry-Koeffizienten) in verschiedenen Alkylglykoldialkylethern, Chem. Ing. Tech. 64 (1992) 458-460.

[Sch92] Schiller, M., Gmehling, J., Measurement of Activity Coefficients at Infinite Dilution Using Gas-Liquid Choromatography. 4. Results for Alkylene Glycol Dialkyl Ethers as Stationary Phases, J. Chem. Eng. Data 37 (1992) 503-508.

[Sch93] Schönberg, I., Beckmann, R., Steiff, A., Abluftreinigung in mittelständischen Lackierbetrieben, WLB 11-12 (1993) 51-57.

[Sch96] Schaber, K., Philippe, J., L., Weisweiler, W., Pinter, A., Verfahrenstechnische Bewertung neuartiger Waschflüssigkeiten zur Absorption von Lösungsmitteln, Forschungsbericht, FZKA-PEF 137, PEF-Projekt 'Europäische Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung, 1996.

[Sch98] Schäfer, A., Vegetable Oil Fatty Acid Methyl Esters as Alternative Diesel Fuels for Commercial Vehicle Engines, Plant Oils as Fuels, Springer-Verlag, Heidelberg 1998, 29-46.

[Sch98] Schultes, M., Füllkörper oder Packungen? Wem Gehört die Zukunft? Chem. Ing. Tech. 70 (1998) 254-261.

[Sen91] Sengupta, S., Puranik, A., Mass Transfer Coefficients in Packed Absorption Columns: Prediction by Mathematical Modelling, World Congr. Chem. Eng., IV (1991), 10-12.

[Shi84] Shi, M. G., Mersmann, A., Effektive Austauchfläche in Füllkörperkolonnen, Chem. Ing. Tech. 56 (1984) 5, 404-405. [Sla58] Slattery, J. C., Bird, R., B., Calculation of the Diffusion Coefficient of Dilute Gases and of the Self-Diffusion Coefficient of Dense Gases. AIChE J. 4 (1958) 137-42.

[Sti84] Stiebing, E., Untersuchungen zur Stoffübertragung bei der Destillation in Füllkörperkolonnen, Dissertation, Technische Hochschule Merseburg, 1984.

[Sti89] Stichlmair, J., Bravo, J. L., Fair, J. R., General model for prediction of pressure drop and capacity of countercurrent gas/liquid packed columns, Gas Sep. and Pur. 3 (1989) 1, 19-28.

[Sti90] Stichlmair, J., Kennzahlen und Ähnlichkeitsgesetze im Ingenieurwesen, Altos-Verlag, Essen, 1990.

[Sto92] Stockhammer, S., Treffenfeldt, W. S., Zetzmann, K., Einsatz von Biowäschern in der chemischen Produktion, Chem. Ing. Tech. 64 (1992) 2, 148-155.

[Sug24] Sugden, S., The variation of surface tension with temperature and some related functions, J. Chem. Soc. 125 (1924) 32-41.

[The01] Theloke, J., Obermeier, A., Friedrich, R., Abschätzung der Emissionen von Lösemitteln in Deutschland, Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft, 61 (2001) 3, 105-112.

[Tie86] Tiegs, D., Gmehling, J., Medina, A., Soares, M., Bastos, J., Alessi, P., Kikic, I., Activity Coefficients at Infinite Dilution, DECHEMA Chemistry Data Series Vol IX, Part 2, 1986.

[Ufo05] Bockey,D., Schenck, W., Status Report – Biodiesel Production and Marketing in Germany 2005, Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e. V. (Union for the Promotion of Oil and Protein Plants) (2005) <u>www.ufop.de</u>.

[Umw05] http://www.umweltbundesamt.de, 2005.

[Var96] Varese, R., Varese, M., Methyl Ester Biodiesel: Opportunity or Necessity? Inform 7 (1996) 816-824.

[Vau92] Vauck, W. R. A., Müller, H. A., Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik. 9.Aufl., Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1992.

[Vaz00] Vázquez, G., Antorrena, G., Navaza, J., M., Influence of Surfactant Concentration and Chain Length on the Absorption of CO<sub>2</sub> by Aqueous Surfactant Solutions in the Presence and Absence of Induced Marangoni Effect, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 1088-1094. [Vog04] Vogt, C., Ermittlung physikalisch-chemischer Kennwerte von Biodiesel, Projektarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg FB IW/ TVT, Halle, 2004.

[Wag97] Wagner, I., Stichlmair, J., Fair, J., R., Mass Transfer in Beds of Modern, High Efficiency Random Packings, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 227-237.

[Wan83] Wanko, H., Der Sulfatisierungsprozess in Natriumsulfit/ Natriumhydrogensulfitlösung unter Berücksichtigung der Abscheidung von Schwefeldioxid und apparativer und technologischer Bedingungen, Dissertation, Technische Hochschule Merseburg, 1983.

[Wea81] Weast, R., C., Handbook of Chemistry and Physics, 62<sup>nd</sup> ed. CRC Press, Inc., 1981 359.

[Wei94] Weiß, S., Wanko, H., Kalina, A., Absorption von organischen Stoffen aus Abluft, Luftreinhaltung, EP 3 (1994) 46-51.

[Wei94] Weisweiler, W., Eidam, K., Winterbauer, H. J., Absorbent for Removal and Recovery of Chlorinated Hydrocarbons from Waste Gases, Ger. Offen. Patent, 1994.

[Whi99] Whithead, P. G., Sandler, S. I., Headspace Gas Chromatography for Measurement of Infinite Dilution Activity Coefficients of C4 Alcohols in Water, Fluid Pha. Equilib. 157 (1999) 111-120.

[Wil64] Wilson, G. M., Vapour–liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing, J. American Chem. Soc. 86 (1964) 127–130.

[Yeu83] Au-Yeung, P. H., Ponter, A. B., Estimation of Liquid Mass Transfer Coefficients, Can. J. Chem. Eng. 8 (1983) 61, 481-493.

[Yua05] Yuan, W., Hansen, A. C., Zhang, Q., Vapor Pressure and Normal Boiling Point Prediction for Pure Metyhl Esters and Biodiesel Fuels, Fuel 84 (2005) 943-950.

[Zec78] Zech, J. B., Flüssigkeitsströmung und Stoffaustausch in berieselten Füllkörperschüttungen, Dissertation, TU München, 1978.

[Zha03] Zhang S., Tsuboi, A., Nakata, H., Ishikawa, T., Infinite Dilution Activity Coefficients in Ethylene Glycol and Ethylene Carbonate, J. Chem. Eng. Data 48 (2003) 167-170.

[Zlo87] Zlokarnik, M., Scale-up Under Conditions of partial similarity, Int. Chem. Eng. 27 (1987) 1, 1-9.

# 13 Anhang

## Anhang 1. Biodiesel - Norm DIN EN 14214

Eigeneeheft	Finhoit	unterer	oberer	Tost Mothodo
Ligenschaft	Grenz		Grenzwert	Test-Methode
Ester contect	% (m/m)	96,5	-	prEN 14103d
Dichta bai 15°C	ka/m <sup>3</sup>	860	000	EN ISO 3675EN /
	Kg/III	000	900	ISO 12185
Viskosität at 40°C	mm²/s	3,5	5,0	EN ISO 3104
Flammpunkt	°C	> 101	-	ISO / CD 3679e
Schwefelgehalt	mg/kg	-	10	-
Rußrückstand (bei 10% Destil-	$\frac{0}{(m/m)}$		0.3	EN ISO 10370
lationsrückstand)		-	0,5	
Cetanzahl	-	51,0	-	EN ISO 5165
Sulphated ash content	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Wassergehalt	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Total contamination	mg/kg	-	24	EN 12662
Kupferband-Korrosion (3 h bei	rating	Class 1	Close 1	EN ISO 2160
50 °C)	laung			LN 130 2100
Thermische Stabilität	-	-	-	-
Oxidationsstybilität, 110°C	hours	6	-	pr EN 14112k
Säurewert	mg KOH/g	-	0,5	pr EN 14104
Jodwert	-	-	120	pr EN 14111
Linolensäure Methylester	% (m/m)	-	12	pr EN 14103d
Polyunsaturated (>= 4 Doppel-	$\frac{0}{2}$ (m/m)	_	1	_
bindungen) Methylesther	/0 (11//11)	-	1	-
Methanolgehalt	% (m/m)	-	0,2	pr EN 14110I
Monoglyceridgehalt	% (m/m)	-	0,8	pr EN 14105m
Diglyceridgehalt	% (m/m)	-	0,2	pr EN 14105m
Triglyceridgehalt	% (m/m)	-	0,2	pr EN 14105m
Erojos Glyzorin	$\frac{0}{(m/m)}$		0.02	pr EN 14105m /
		-	0,02	pr EN 14106
Gesamt Glyzerin	% (m/m)	-	0,25	pr EN 14105m
Alkalibaltige Metalle (Na+K)	ma/ka		5	pr EN 14108 / pr
	ing/ing			EN 14109
Phosphorus content	mg/kg	-	10	pr EN14107p