

Hochschule Merseburg (FH)
University of Applied Sciences



Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften

Bachelorarbeit

zur Erlangung des Grades Bachelor of Engineering (B. Eng)

**Aufbau einer Versuchsanlage zur Gasabsorption im Labormaßstab und
Untersuchung der Absorptionsfähigkeit von Störstoffen aus der katalytischen
Spaltung von polyolefinhaltigen Abfällen**

vorgelegt bei

Prof. Dr.-Ing. Mathias Seitz

Zweitprüfer: M.Sc. Dirk Heymel

eingereicht von:

Schüttauf, Julian

Matrikelnummer: 26246

Abgabetermin: 21. Oktober 2024

Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne den Zuspruch, die Unterstützung und die Arbeit einer Vielzahl von Personen in dieser Form niemals entstanden. Nun ist es so weit, die fertige und vielleicht auch sinnhafte Ansammlung von Buchstaben, Zahlen und Wörtern liegt zusammenhängend vor und dafür möchte ich Danken:

Zuallererst meiner Familie, für erlernte Tugenden, die mich nach Wissen streben und für den Erwerb dessen durchhalten lassen haben. Menschen, die in schwierigen Momenten für mich da sind und mich auffangen.

Freunden, meiner zweiten Familie, die mir einen großen Teil meiner Freude am Leben schenkt, alles mit mir teilt und mich aus dem Schutt zieht, wenn alles über mir einstürzt. Manchmal reicht schon eine Umarmung und alles scheint wieder machbar.

Professor Seitz und seinem Team danke ich für die Anleitung, die Unterstützung, die Motivation und vor allem die Geduld auf die Ausfertigung der Bachelorarbeit. Ich habe hier viel gelernt und mich stets gut betreut gefühlt. Nun hoffe ich, die Erwartungen an mich auch erfüllen zu können.

Der Hochschule Merseburg für die dort gebotene Lehre ebenso wie für die zahlreichen Jobs, durch die ich mein Studium finanzieren konnte. Hier schätze ich die Nähe zwischen Lehrenden und Studierenden sehr. Ich habe in Merseburg viel neues entdecken und mich selbst weiterentwickeln können.

Der Steintor-Bibliothek Halle für ihre auf Aufschiebung angepassten Öffnungszeiten, ohne die diese Arbeit nicht kurz vor Abgabe um noch so viele Seiten gewachsen wäre. Ein Ort, um mich bis spät in die Nacht hinein, frei von Ablenkung konzentrieren zu können. In den letzten Wochen habe ich mich hier beinahe zuhause gefühlt. Das werde ich vermissen.

Zum Schluss möchte ich auch mir für mein (durch viele Hände gestütztes) Durchhaltevermögen danken. Ich bin stolz darauf, dass diese Arbeit fertig vorliegt und ein mir wichtiger Lebensabschnitt damit endet.

Ich wünsche allen viel Spaß beim Lesen.

Inhalt

Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis.....	IV
Abkürzungsverzeichnis.....	V
1 Einleitung.....	2
2 Grundlagen.....	3
2.1 Pool-in-loop.....	3
2.2 Absorption.....	4
2.3 Absorption in einer Füllkörperkolonne.....	6
2.3.1 Aufbau einer Kolonne.....	6
2.3.2 Auslegung einer Packungskolonne nach dem HTU-NTU-Konzept.....	7
2.3.3 Betrieb einer Kolonne	14
3 Praktische Phase.....	19
3.1 Vorbereitung.....	19
3.1.1 Aufbau der Absorptionskolonne	19
3.1.2 3D-Druck der Einbauten	21
3.1.3 Peripherie.....	27
3.2 Vorversuche mit einer CO ₂ -NaOH-Absorption	31
3.2.1 Betriebsfenster der Kolonne.....	31
3.2.2 Kalibrierkurve am IR-Spektroskop	32
3.2.3 Absorption von CO ₂ mit Natronlauge	34
3.3 Absorption repräsentativer Störstoffe aus der katalytischen Spaltung polyolefinhalter Kunststoffabfälle	41
3.3.1 Probennahme und Messverfahren.....	41
3.3.2 Dimethylether	45
3.3.3 Methylamin	51
4 Auswertung.....	57
4.1 Stoffdurchgangskoeffizient nach dem HTU-NTU-Modell	57
4.2 Aussicht für Technikumsanlage	59
5 Diskussion	60
Selbstständigkeitserklärung	61
Literaturverzeichnis.....	62

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Einordnung in bestehende Technologien	3
Abbildung 2: Darstellung der Absorption als Schema	5
Abbildung 3: schematische Darstellung einer Füllkörperkolonne	7
Abbildung 4: Verhältnisse der Grenzschichten in der Zweifilmtheorie.....	8
Abbildung 5: Bilanzraum für die Absorption	9
Abbildung 6: Arbeitsbereich einer Packungskolonne	14
Abbildung 7: Verteilspektren für Hiflow Ring 50-6 Kunststoff, gleichmäßige Flüssigkeitsaufgabe, steigende Gasbelastung	17
Abbildung 8: Verteilspektren für RMSR 70-5, punktförmige Flüssigkeitsaufgabe, steigende Berieselungsdichte	18
Abbildung 9: erster vollständiger Aufbau der Absorptionskolonne.....	20
Abbildung 10: Isometrischer Blick und Ansicht von unten des Flüssigkeitsverteilers der Kolonne.....	22
Abbildung 11: Vordere Ansicht und Schnitt des Flüssigkeitsverteilers der Kolonne.....	23
Abbildung 12: Eine der ersten Varianten des Flüssigkeitsverteilers	23
Abbildung 13: Eine weitere Variante des Flüssigkeitsverteilers	24
Abbildung 14: Isometrische und obere Ansicht des Gasverteilers	25
Abbildung 15: Vordere Ansicht und Schnitt durch den Gasverteiler	25
Abbildung 16: Modell der Flüssigkeitsverteiler	26
Abbildung 17: ungenutzte Testvarianten der Flüssigkeitssammler.....	26
Abbildung 18: Flexi-Flow Compact von Bronkhorst	27
Abbildung 19: Aufbau HPLC-Pumpe, Verdampfer und Kondensator	31
Abbildung 20: Auswertung der Elementaranalyse, hohe Konzentration an DME	42
Abbildung 21: Auswertung der Elementaranalyse, niedrige Konzentration an DME nach hohem Messwert, Erstbestimmung: 1,60 mg/l, Drittbestimmung: 0,57 mg/l	43
Abbildung 22: Auswertung der Elementaranalyse beim Spülen mit Raumluft, Messwert stetig abfallend	44
Abbildung 23: Auskristallisation aus der Verbindung Methylamin (Komponente) und Kohlenstoffdioxid (Trägergas)	52
Abbildung 24: Auszug aus der Berechnungs-Excel zur Berechnung von Versuchspunkt C12, k^{OG}	58
Abbildung 25: Auszug aus der Berechnungs-Excel zur Berechnung von Versuchspunkt C12, a_{eff}	58
Diagramm 1: Zuordnung Volumenstrom – Pumpenleistung	29
Diagramm 2: Kalibrierkurve zur CO ₂ -Messung mit dem IR-Spektroskop	33
Diagramm 3: Einfluss der Berieselungsdichte auf die Absorption.....	38
Diagramm 4: Einfluss des Gasfaktors auf die Absorption.....	39
Diagramm 5: Einfluss der CO ₂ -Konzentration im Eingangsstrom auf die Absorption	39
Diagramm 6: Einfluss der Molbeladung an Natronlauge zu Kohlenstoffdioxid auf die Absorption	40

Diagramm 7: Veranschaulichung der Abweichung der berechneten Kohlenstoffkonzentration von der gemessenen	46
Diagramm 8: Einfluss der Berieselungsdichte auf die Absorption von Dimethylether.....	49
Diagramm 9: Einfluss des Gasfaktors auf die Absorption von Dimethylether.....	50
Diagramm 10: Absorption von Dimethylether an verschiedenen Betriebspunkten mit verschiedenen Waschmedien	50
Diagramm 11: Trends in der Absorption von Methylamin nach verschiedenen Einflussfaktoren	55

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Werte der kritischen Oberflächenspannung für verschiedene Füllkörpermaterialien.....	12
Tabelle 2: Zahlenwerte zu Diagramm 1	29
Tabelle 3: Ausgeliterte Förderraten der HPLC-Pumpe	30
Tabelle 4: Beobachtungen des Kolonnenverhaltens bei steigender Gas- und Flüssigkeitsbelastung.....	32
Tabelle 5: Messwerte zu Diagramm 2	34
Tabelle 6: Einwaage an Natriumhydroxid entsprechend der gewünschten Molarität	35
Tabelle 7: Liste aller Messpunkte in der CO ₂ -Absorption (Einstellungen).....	36
Tabelle 8: Ergebnisse der CO ₂ -Absorption.....	37
Tabelle 9: Methode der Elementaranalyse zur jeweiligen Bestimmung der Komponenten	44
Tabelle 10: Einwaage an NaOH oder HNO ₃ für die gewünschte Molarität	45
Tabelle 11: Teil 1 der Messpunktliste Dimethylether	47
Tabelle 12: Teil 2 der Messpunktliste Dimethylether	48
Tabelle 13: Messpunkte und Ergebnisse der Absorptionsuntersuchung zu Methylamin	54
Tabelle 14: Blindwertmessungen zum Kohlenstoffgehalt an Kolonnenein- und Ausgang durch das Lösemittel Ethanol	54
Tabelle 15: Datengrundlage aus der Absorption von Methylamin zu Diagramm 11.....	56
Tabelle 16: Übersicht über die Versuchsreihen und Versuchspunkte zur Eingabe in Excel.....	57
Tabelle 17: berechnete Stoffübertragungskoeffizienten verschiedener Messpunkte	59

Abkürzungsverzeichnis

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
CF	conversion factor
DME	Dimethylether
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IR	Infrarot
KF	Korrekturfaktor
MA	Methylamin
MFC	Mass Flow Controller

One word: plastics

- Mr. McGuire in The Graduate (1967)

1 Einleitung

Plastik ist wohl eine der größten modernen Erfindungen der Menschheit. Jeden Tag fasst jeder von uns die verschiedensten Sorten von Plastik an. Es steckt in der Architektur, in Kleidung, in Haushaltsgegenständen und Transportmitteln und vor allem ummantelt es die meisten unserer Lebensmittel. So vielfältig, rot, gelb oder gleich bunt, hart, weich oder beides zugleich, ist kein anderer Rohstoff. Doch wie fast jede große Erfindung bringt auch diese ihre Gefahren mit sich, verlangt einen verantwortungsvollen Umgang. Plastik ist nicht mehr nur noch in den Gegenständen, die wir nutzen. In der Natur, im Wald und in den Meeren, im Boden und in der Luft finden sich Überreste von Plastik.

Der Rohstoff hat die Wegwerfgesellschaft geprägt, er ist Sinnbild dieser, womöglich hat er sie mit erschaffen. Die Verpackung ist nichts wert, die kann weg. Das Handy ist bereits überholt, die Werbung sagt: „Kauf neu!“ Die Menschheit lebt vom Konsum. Doch sowohl dieser Rohstoff als auch die Erde sind endlich und beides kann nur überleben, wenn Kreisläufe geschlossen werden.

An diesem Punkt ist die große Vielfältigkeit von Plastik sein eigenes Hindernis. Selten liegt eine Sorte rein vor. Farben, Zusatzstoff und Gemische, Heterogenität prägen den Müll, der aus Plastik entsteht. Die Herausforderungen an das Recycling sind groß. Die Umsetzung ist teuer und wird bisher kaum durchgesetzt, vor allem nicht mit den kleinen, leichten Verpackungen, der größten Fraktion an Polymermüll. Doch möchte der Mensch weiterhin den Komfort der umfangreichen Anwendungen nutzen und gleichzeitig einen lebenswerten Planeten bewohnen, muss Plastik im Kreis gefahren werden.

Bisher soll Mr. McGuire Recht behalten, Plastik hat die Zukunft geprägt, doch hat die Faszination für den Rohstoff längst nicht nur Gutes für die Menschheit im Sinn.

Diese Arbeit ist Teil des Projektes Pool-in-Loop, ein Forschungsvorhaben auf dem Weg zu echtem chemischem Recycling. Im Rahmen dessen soll ein Versuchsstand zur Gasabsorption aufgebaut und Versuche zur Untersuchung der Absorptionsfähigkeit von Störstoffen aus der katalytischen Spaltung polyolefinhaltiger Kunststoffabfälle durchgeführt werden. Aus Plastik wird Plastik, ein Kreislauf wird geschlossen.

2 Grundlagen

2.1 Pool-in-loop

Das Projekt Pool-in-Loop (Polyolefine im Kreislauf) ist ein Verbundvorhaben von zwölf Partnern unter Leitung der Hochschule Merseburg, ins Leben gerufen durch Prof. Dr. MATHIAS SEITZ und sein Team. Ziel der Forschung ist eine katalytische Depolymerisation von Kunststoffabfällen zu neu einsetzbaren Basischemikalien und somit die Schließung von Rohstoffströmen in der Kunststoffkreislaufwirtschaft.

Vor allem polyolefinhaltige Kunststoffe, Kunststoffe aus den Polymeren von Alkenen wie Ethen, Buten und Penten, auch Olefine genannt, werden kaum bis gar nicht recycelt und lediglich thermisch verwertet. Allerdings bilden sie den größten Anteil an Plastik und Plastikverpackungen. Der bisherige Recyclingansatz ist energieaufwändig und ineffizient. Das mechanische Recycling ist auf die vielfältig zusammengesetzten Mischstoffe nicht anwendbar. Beim chemischen Recycling ist neben der Pyrolyse der sortierten Plastikabfälle eine Hydrierung sowie weitere Aufbereitung und Zerlegung im Steamcracker nötig, um den Kunststoffkreislauf zu schließen. Die Herstellung von Neuware aus frischem Erdöl wird demgegenüber noch immer bevorzugt. Hier setzt das Projekt Pool-in-Loop an. Abbildung 1 ordnet das Verfahren (grüner Pfad) in die bereits bestehenden Technologien ein [2].

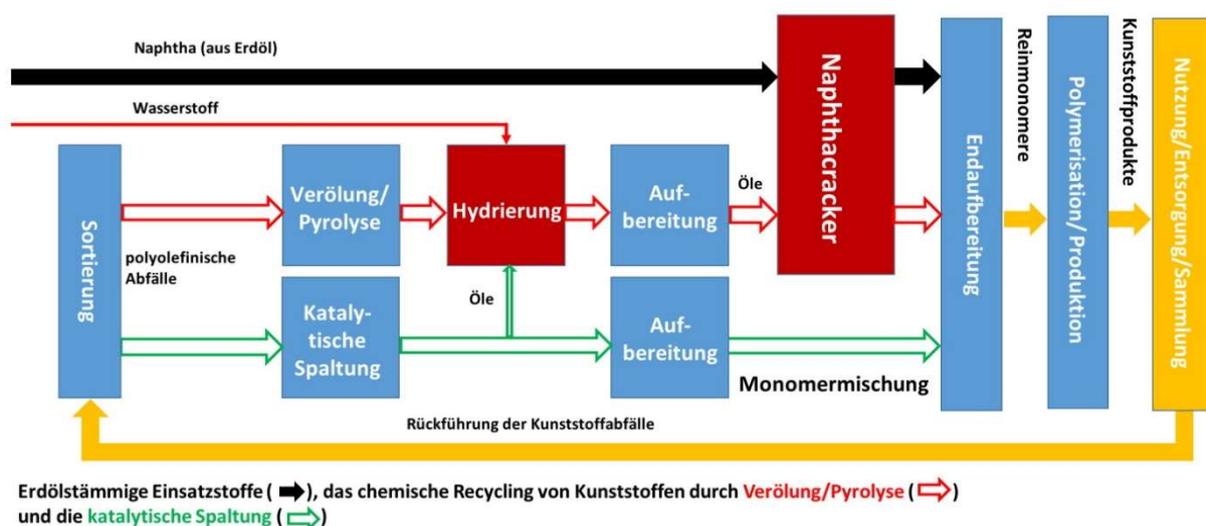


Abbildung 1: Einordnung in bestehende Technologien [2]

Über eine katalytische Spaltung der Kunststoffabfälle wird die Ausbeute deutlich in Richtung direkt umgesetzter, kurzkettiger Olefine verschoben [19]. Der Produktstrom an vor allem gasförmigen Monomeren wie Propen und Buten kann mit wenigen Schritten von unerwünschten Heteroatomen wie Stickstoff-, Chlor- und Schwefelverbindungen getrennt werden. Damit geht das Verfahren einen effizienten Weg in der Bereitstellung von recycelten Basischemikalien und bindet bisher für die stoffliche Verwertung verlorene Rohstoffströme in die Kreislaufführung mit ein.

Pool-in-Loop hat die katalytische Spaltung im Labormaßstab etabliert und setzt sich zum Ziel das Verfahren in einer Technikumsanlage im Dauerbetrieb stabil zu fahren. Dafür werden weiterhin der Katalysator verbessert und die Prozessbedingungen angepasst, um ebenso gute Ergebnisse für minderwertige Abfallmischungen umzusetzen. Im Rahmen des Projektes wird in dieser Arbeit die Absorptionsfähigkeit von Störstoffen aus der katalytischen Spaltung polyolefinhaltiger Abfälle untersucht. Sie trägt damit zum Erkenntnisgewinn für eine gute Aufbereitung der Zielprodukte bei [18].

2.2 Absorption

Die in dieser Arbeit thematisierte Gasreinigung des Produktstromes aus der katalytischen Zersetzung polyolefinhaltiger Kunststoffabfälle basiert auf dem Prinzip der Absorption. Mit einer Versuchsanlage im Labormaßstab wird eine Gasabsorption durchgeführt. Die Absorptionsfähigkeit verschiedener Störstoffe wird untersucht.

Das Prinzip der Absorption beschreibt den Übergang von Teilchen aus einer gasförmigen in eine flüssige Phase und ist damit ein Stoffübergangsprozess oder auch Trennprozess. Die drei Komponenten der Absorption werden bezeichnet als:

- 1) Übergangskomponente A, abzugebende Störkomponente aus der Gasphase
- 2) Absorptionsflüssigkeit, Trägersubstanz für die flüssige Phase L
- 3) Gasphase ohne Störkomponente (A), Trägersubstanz für die gasförmige Phase G

Unterschiedliche Bindungskräfte definieren die Aufteilung von Absorptionsvorgängen in Physisorption, umkehrbar, aber nicht vollständig abtrennbar, und Chemisorption, ein kaum umkehrbarer Stoffübergang mit hoher Sorptionsrate auf Basis chemischer Prozesse [5]. Das Absorptiv (aufzunehmende Gasteilchen A) wird vom Absorbens (flüssige Phase L) als Absorpt (Gasteilchen in der flüssigen Phase) aufgenommen und bildet das Absorbat (siehe Abbildung 2).

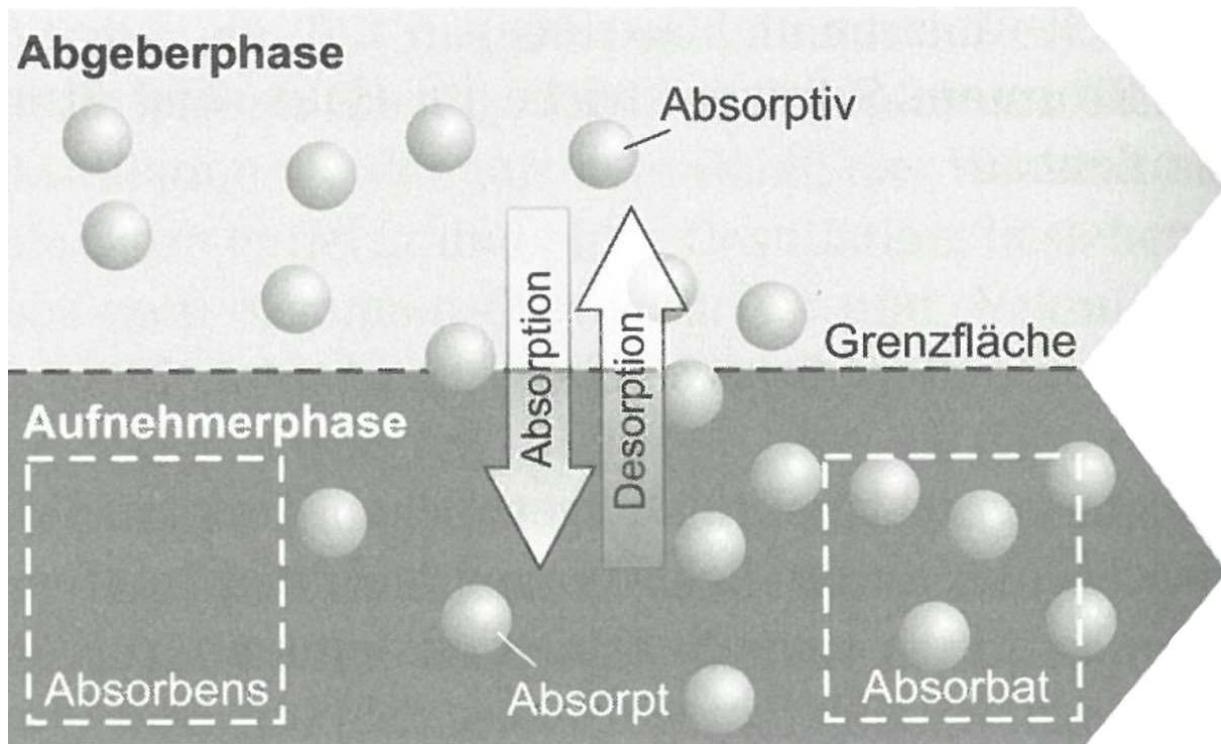


Abbildung 2: Darstellung der Absorption als Schema [17]

Physikalisch wird die Absorption durch eine Abwandlung der NERNST-Gleichung (Formel 1 [17]), dem Gesetz von HENRY (Formel 2 [5]) beschrieben. Nernst stellt die Verteilung eines Stoffes in zwei verschiedenen, nicht mischbaren Phasen dar. HENRY bezieht den Zusammenhang auf eine Komponente in der Gasphase und eine angrenzende, kondensierte Phase. Die HENRY-Konstante als Definition der Löslichkeit einer Komponente A in einer flüssigen Phase (Komponente L) wird durch den Partialdruck der Gaskomponente über der Flüssigkeit und dem Stoffmengenanteil der löslichen Gaskomponente in der Flüssigkeit dargestellt. Bei der physikalischen Absorption bildet sich hier ein dynamisches Gleichgewicht. Der HENRYsche Absorptionskoeffizient H_A gilt jeweils für einen konstanten Druck und eine konstante Temperatur [1].

$$K_{N,A} = \frac{c_{A,L1}}{c_{A,L2}} \quad (1)$$

$$K_{H,A} = \frac{p_A}{x_A} \quad (2)$$

Bei der Absorption handelt es sich um einen exothermen Vorgang. Durch die Verlagerung der Teilchen aus der Gasphase in die kondensierte Phase wird deren Bewegungsenergie als thermische Energie frei. Daraus leitet sich ein besserer Absorptionsprozess bei niedrigen Temperaturen ab. Ebenso begünstigt wird der Vorgang durch Druck. Durch den Übergang der Teilchen in die Flüssigkeit weichen sie dem Druck aus. Unterschiedliche, nebeneinander in der Gasphase vorliegende Komponenten beeinflussen sich gegenseitig nicht. Sie werden entsprechend ihrem Partialdruck und der sie beschreibenden Henry-Konstante gelöst [17].

Für eine gute Absorption werden Apparaturen, die eine hohe Kontaktfläche bieten, eingesetzt. Typisch hierfür sind unter anderem Füllkörper- oder auch Packungskolonnen. Der Stoffübergang in einer solchen Kolonne, wie er auch im praktischen Teil dieser Arbeit stattfindet, wird in Kapitel 2.3 dargestellt.

2.3 Absorption in einer Füllkörperkolonne

2.3.1 Aufbau einer Kolonne

Zentrales Element dieser Arbeit ist der Aufbau und die Arbeit mit einer Versuchsanlage zur Untersuchung der Absorptionsfähigkeit verschiedener Störstoffe aus der katalytischen Spaltung polyolefinhaltiger Kunststoffabfälle in saurer als auch basischer Waschflüssigkeit. Besonders geeignet für den Stoffübergang aus einer Gasphase in eine kondensierte Phase sind Füllkörper- oder auch Packungskolonnen, bestehend aus einem vertikal ausgerichteten Zylinder gefüllt mit regellos geschütteten Körpern oder einer regelmäßigen Packung. Die Kolonne ermöglicht eine große Kontaktfläche zwischen den beiden Phasen. Im Betrieb benetzt das Absorptionsmittel die Füllkörper, die Gasphase strömt durch deren Zwischenräume hindurch. Dampf und Flüssigkeit sind in ständigem Kontakt. In der Auslegung kann eine unregelmäßige Schüttung als Packung betrachtet werden. Am unteren Eingang dienen Einbauten als Halterung für die Füllkörper, zur Verteilung von Gas sowie dem gleichzeitig stetigen Ablauf von Waschflüssigkeit. Oben am Ausgang wird die Waschflüssigkeit verteilt. Zwischen der Packung oder den Füllkörpern können Sammelböden für die Neuverteilung der flüssigen Phase sorgen, um Probleme wie Randgängigkeit zu Minimieren. Der Aufbau einer Kolonne ist in Abbildung 3 dargestellt.

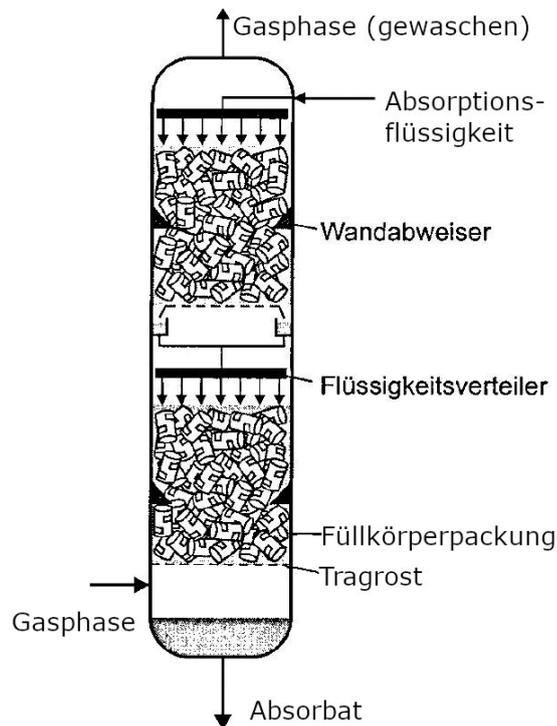


Abbildung 3: schematische Darstellung einer Füllkörperkolonne [17]

2.3.2 Auslegung einer Packungskolonne nach dem HTU-NTU-Konzept

In der Geschichte sind zur Beschreibung der Löslichkeit einer gasförmigen Komponente A in einer flüssigen Phase L verschiedene Absorptionskoeffizienten eingeführt worden. So gibt es den BUNSENSchen Absorptionskoeffizienten, den OSTWALDSchen Absorptionskoeffizienten oder auch die bereits genannte HENRY-Konstante. Zur Berechnung einer Absorption sind diese Koeffizienten für unterschiedliche Stoffsysteme in Tabellen notiert. Innerhalb dieser Arbeit wird die Absorptionsfähigkeit von repräsentativen Störstoffen aus der katalytischen Spaltung einer Kunststoffabfallfraktion experimentell ermittelt. Aus den Messergebnissen sollen typische Kenngrößen zur Beschreibung der Löslichkeit abgeleitet werden.

Der Stoffübergangsprozess in einer Kolonne kann über verschiedene Modelle dargestellt und hergeleitet werden. Bei der Absorption in einer Kolonne handelt es sich um einen einseitigen Stoffübergang, Komponente A wird aus der Gasphase G herausgelöst und in die Flüssigphase L aufgenommen. Zur Beschreibung des Vorgangs in einer Packungskolonne eignet sich besonders das Konzept der Übergangseinheiten oder auch HTU-NTU-Konzept nach COLBURN [4], eine Methode zur Berechnung der Kolonnenhöhe. Grundlage des Modells ist der Stofftransport

zwischen Abgeber- und Aufnehmerphase, welcher unter anderem mit der Zweifilmtheorie nach LEWIS und WHITMAN [14] beschrieben werden kann.

Die Zweifilmtheorie beschreibt den Stoffübergang der Absorption ähnlich dem Wärmeübergang in der Thermodynamik. Treibende Kraft ist der Konzentrationsunterschied der Komponente A. Auf beiden Seiten der Phasengrenze bildet sich eine laminare Schicht, an der Grenzfläche selbst ein Gleichgewicht aus. In den zwei separaten Phasen herrscht aufgrund turbulenter Konvektion jeweils eine konstante Konzentration, während der Transport in den Grenzschichten über Diffusion erfolgt und sich ein zeitlich konstantes Konzentrationsprofil ausbildet. Über die Phasengrenze hinweg verläuft der Stofftransport wiederum sehr schnell und kann vernachlässigt werden. Wie beim Wärmeübergang kann der gesamte Vorgang in Stoffübergangs- und Stoffdurchgangskoeffizienten zerlegt werden. Die Beschreibung der Grenzflächen der Zweifilmtheorie ist in Abbildung 4 dargestellt.

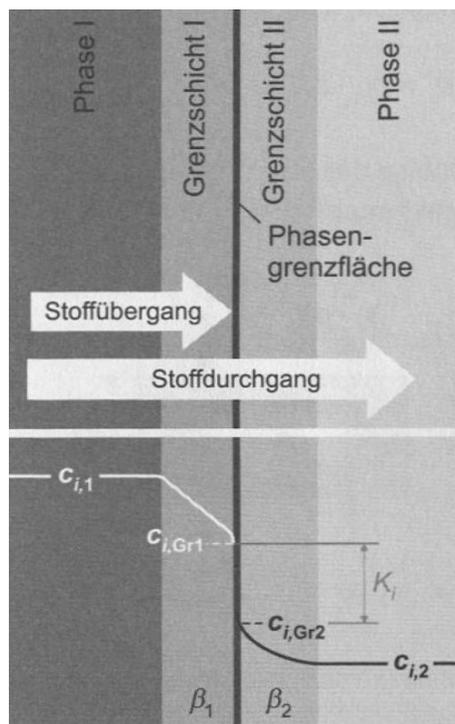


Abbildung 4: Verhältnisse der Grenzschichten in der Zweifilmtheorie [17]

Für einen möglichst effizienten Stoffübergang wird die Packungskolonne im Gegenstrom betrieben. Die gasförmige Phase steigt von unten nach oben auf, während die flüssige Phase ihr entgegen von oben nach unten durch die Füllkörperpackung läuft. In der Betrachtung wird der

Blickwinkel der Gasphase eingenommen, der untere Teil der Kolonne wird als Eingang beschrieben, der obere als Ausgang. Im Gegensatz zu Stoffmengenanteilen in der Rektifikation bietet es sich bei der Absorption an mit den Stoffströmen der Trägersubstanzen (Trägergas und Absorptionsflüssigkeit) und deren Beladung mit der Absorptionskomponente zu arbeiten. Die Stoffströme der Trägersubstanzen ändern sich über die Länge der Kolonne nicht. Lediglich ihre Beladung mit der Komponente des Stoffübergangs. Somit vereinfacht sich die Bilanzierung. Ist die Beladung niedrig, kann der Unterschied zwischen Anteil und Beladung vernachlässigt werden.

HTU-NTU-Modell

Für das HTU-NTU-Modell wird der Stoffübergang in einem bestimmten Höhenabschnitt der Kolonne betrachtet. Abbildung 5 veranschaulicht den Bilanzraum der Absorption. Über die differenzielle Höhe z geht ein Stoffstrom der Komponente A $d\dot{n}_A$ von der gasförmigen Phase G in die flüssige Phase L über. Die Ströme \dot{n}_G und \dot{n}_L des Trägergases und der Absorptionsflüssigkeit bleiben über die Kolonne hinweg konstant. Die Beladung der Gasphase (Y) nimmt über die differenzielle Höhe von $Y + dY$ auf Y ab, während die Beladung der Flüssigphase (X) von X auf $X + dX$ zunimmt. Die Phasengrenze teilt den Bilanzraum in zwei Hälften.

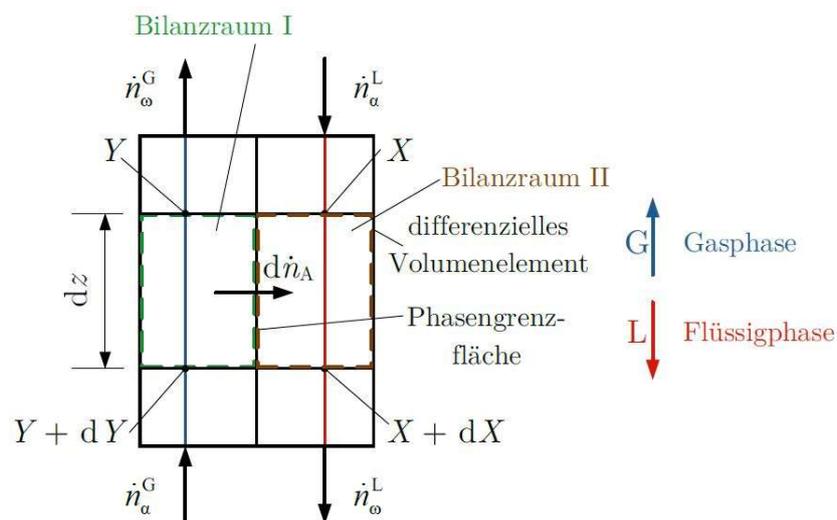


Abbildung 5: Bilanzraum für die Absorption [6]

Die Höhe der gesamten Packung wird durch die HTU- (Height of one Transfer Unit) und NTU-Werte (Number of Transfer Units) ausgedrückt (Formel 3 und 4).

$$H = HTU^{OG} * NTU^{OG} \quad (3)$$

$$H = \frac{\dot{n}_G M_G}{k^{OG} a_{eff} A_K \rho_G} * \int_{Y_\alpha}^{Y_\omega} \frac{dY}{Y - Y^*} \quad (4)$$

Folgend sollen diese Beziehung hergeleitet und aus dem Modell die Berechnung des gaseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten k^{OG} abgeleitet werden. Die Herangehensweise orientiert sich dabei an der Auslegung von Packungskolonnen nach FEUERRIEGEL [6].

Herleitung der Gleichung

Aus dem Stofftransport in Bilanzraum I lässt sich Formel 5 als Stoffmengenbilanz ableiten und zu Formel 6 vereinfachen:

$$\dot{n}_G(Y + dY) = \dot{n}_G Y + d\dot{n}_A \quad (5)$$

$$d\dot{n}_A = \dot{n}_G dY \quad (6)$$

Nimmt man die Gleichgewichtsbeladung Y^* , die Beladung des Gasstroms zur Beladung X des Flüssigkeitsstroms, mit hinein, ergibt sich:

$$d\dot{n}_A = \frac{\rho_G}{M_G} k^{OG} (Y - Y^*) dA \quad (7)$$

Dabei ist dA das differenzielle Flächenelement, über welches der Stoffaustausch stattfindet:

$$dA = a_{eff} A_K dz \quad (8)$$

Eingesetzt in Formel (7) erhält man die Differentialgleichung (9), woraus sich durch Integration über die Kolonnenhöhe unsere HTU-NTU-Gleichung (4) ergeben hat:

$$\dot{n}_G dY = \frac{\rho_G}{M_G} k^{OG} (Y - Y^*) a_{eff} A_K dz \quad (9)$$

NTU-Wert

Der NTU-Wert ergibt sich aus den Beladungen mit der Schadstoffkomponente am Kolonnenein- und Ausgang und der mittleren logarithmischen Beladungsdifferenz (Formel 10):

$$NTU^{OG} \approx \frac{Y_\alpha - Y_\omega}{\Delta Y_m} \quad (10)$$

Mit:

$$\Delta Y_m = \frac{(Y - Y^*)_\alpha - (Y - Y^*)_\omega}{\ln \frac{(Y - Y^*)_\alpha}{(Y - Y^*)_\omega}} \quad (11)$$

α und ω beschreiben dabei den Eingang und den Ausgang der Stoffübertragungsstrecke. Die Gleichgewichtsbeladung Y^* ergibt sich aus der Flüssigkeitsbeladung X und dem Henry-Koeffizienten $K_{H,A}$ (Formel 12):

$$Y^* = \frac{X K_{H,A}}{p(1+X) - X K_{H,A}} \quad (12)$$

Die Flüssigkeitsbeladung am Kolonneneingang (gleichzeitig der Flüssigkeitsausgang berechnet sich zu:

$$X_{\omega} = X_{\alpha} + \frac{\rho_G \dot{V}_G M_L}{\rho_L \dot{V}_L M_G} (Y_{\alpha} - Y_{\omega}) \quad (13)$$

Berechnung der effektiven Stoffübertragungsfläche

Zur Berechnung der effektiven Stoffübertragungsfläche wird in dieser Arbeit die empirische Gleichung nach ONDA u.a. verwendet (Formel 14) [15]:

$$\frac{a_{eff}}{a_v} = 1 - \exp\left(-1,45 \left(\frac{\sigma_{kr}}{\sigma}\right)^{0,75} \left(\frac{w_L \rho_L}{a_v \eta_L}\right)^{0,1} \left(\frac{(w_L)^2 a_v}{g}\right)^{-0,05} \left(\frac{(w_L)^2 \rho_L}{\sigma a_v}\right)^{0,2}\right) \quad (14)$$

Die kritische Oberflächenspannung σ_{kr} hängt vom Material der Füllkörperpackung ab. Werte für σ_{kr} sind in Tabelle 1 gelistet. Die Oberflächenspannung σ und die dynamische Viskosität η sowie die Fluidichte ρ werden dem VDI-Wärmeatlas [7] entnommen. Die volumenbezogene Oberfläche a_v der Füllkörper wird aus den Angaben des Herstellers gewonnen. Für die verwendeten Berl-Sättel mit einem Nenndurchmesser von 6 mm beträgt $a_v = 1150 \text{ m}^2/\text{m}^3$ [16]. Die Geschwindigkeit der Waschflüssigkeit in der Kolonne wird aus dem jeweiligen Volumenstrom der Absorptionsflüssigkeit und den Kolonnenmaßen bestimmt.

Tabelle 1: Werte der kritischen Oberflächenspannung für verschiedene Füllkörpermaterialien [15]

Material	σ_{kr} [mN/m]
Polyethylen	33
Polyvinylchlorid	40
Keramik	61
Glas	73
Stahl	75

Stoffübergangskoeffizienten und Diffusionskoeffizienten

Der Stoffdurchgangskoeffizient k^{OG} ergibt sich aus den Stoffübergangskoeffizienten gas- und flüssigseitig aus nachfolgender Formel (15):

$$\frac{1}{k^{OG}} = \frac{1}{\beta_G} + \frac{m\rho_G M_L}{\beta_L \rho_L M_G} \quad (15)$$

Mit:
$$m = \frac{K_{H,A}}{p} \quad (16)$$

Die Stoffübergangskoeffizienten werden wie folgt berechnet (Formel 17 und 18):

$$\beta_G = C \left(\frac{w_G \rho_G}{a_v \eta_G} \right)^{0,7} \left(\frac{\eta_G}{\rho_G D_G} \right)^{1/3} (a_v d_N)^{-2} (a_v D_G) \quad (17)$$

$$\beta_L = 0,0051 \left(\frac{\rho_L}{\eta_L g} \right)^{-1/3} \left(\frac{w_L \rho_L}{a_{eff} \eta_L} \right)^{2/3} \left(\frac{\eta_L}{\rho_L D_L} \right)^{-1/2} (a_v d_N)^{2/5} \quad (18)$$

Die Diffusionskoeffizienten D_G und D_L ergeben sich wiederum aus empirischen Ansätzen. Für die Gasseite wird der Ansatz nach FULLER [7] (Formel 19), für die Flüssigseite nach TYN und CALLUS [21] (Formel 20) verwendet. In dieser Arbeit soll der Durchgangskoeffizient k^{OG} aus dem HTU-NTU-Konzept bei bekannter Kolonnenhöhe berechnet werden (Formel 21). Die empirischen Ansätze der Diffusionskoeffizienten kommen nicht zum Einsatz.

$$\frac{D_{12}}{m^2/s} = \frac{1,43 \cdot 10^{-7} \left(\frac{T}{K} \right)^{1,75} \left(\left(\frac{M_1}{kg/kmol} \right)^{-1} + \left(\frac{M_2}{kg/kmol} \right)^{-1} \right)^{1/2}}{\sqrt{2} \left(\frac{p}{bar} \right) \left((\sum \Delta v_1)^{1/3} + (\sum \Delta v_2)^{1/3} \right)^2} \quad (19)$$

$$\frac{D_{AB}}{m^2/s} = 8,93 \cdot 10^{-12} \frac{[\bar{v}_{0A}^L / (cm^3/mol)]^{1/6}}{[\bar{v}_{0B}^L / (cm^3/mol)]^{1/3}} \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{0,6} \frac{T/K}{\eta_B / mPa \cdot s} \quad (20)$$

$$k^{OG} = \frac{\dot{n}_G M_G}{H^* a_{eff} A_K \rho_G} * \int_{Y_\alpha}^{Y_\omega} \frac{dY}{Y - Y^*} \quad (21)$$

2.3.3 Betrieb einer Kolonne

Je nach Packung hat jede Kolonne ein bestimmtes Betriebsfenster. Verschiedene Szenarien begrenzen die Funktionsfähigkeit der Kolonne. Des Weiteren sorgen alle Einbauten für Druckverlust und beeinflussen somit die Auslegung der Kolonne. Flüssigkeitsmaldistributionen, eine Ungleichverteilung der kondensierten Phase über den Apparatequerschnitt hinweg, erhöhen die Unsicherheiten in der Berechnung. Vor allem für Füllkörper- und Packungskolonnen ist die effektive Phasengrenze über Stoffübertragungsmodelle schwer zu modellieren. Ihre theoretische Auslegung weicht vom tatsächlichen Betrieb ab. Abbildung 6 veranschaulicht den Arbeitsbereich einer Packungskolonne in Abhängigkeit der Gas- und Absorptionsflüssigkeits-Geschwindigkeiten.

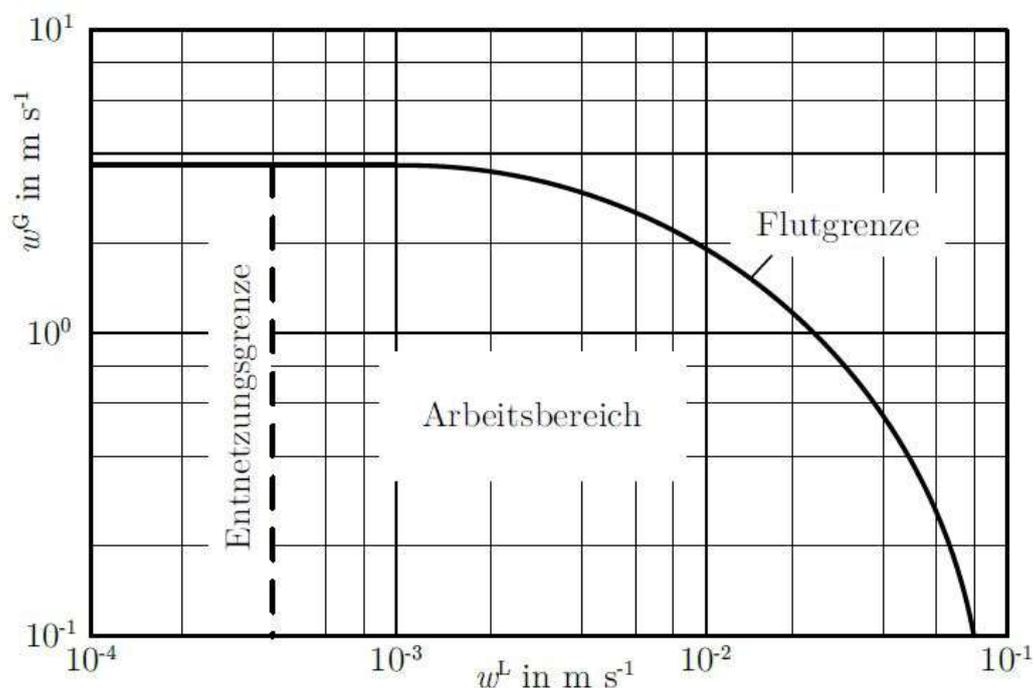


Abbildung 6: Arbeitsbereich einer Packungskolonne [6]

Zwei für den Betrieb einer Kolonne wichtige Kennzahlen sind der Gasfaktor, auch Gasbelastung, und die Berieselungsdichte. Sie geben jeweils für die gasförmige oder flüssige Phase Aufschluss über das Verhältnis an Volumenstrom der Phase zu den Kolonnenmaßen. Mit den Formeln 22 und 23 [17] werden die beiden Faktoren berechnet.

$$F_G = w_g * \rho_G^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

$$B = \frac{\dot{V}_L}{A_K} \quad (23)$$

Die Abhängigkeit vom Kolonnenverhalten und der Absorption zu beiden Faktoren wird bei der Auswertung der Absorptionsversuche in den Kapiteln 3 und 4 betrachtet. Folgend sollen die Betriebsgrenzen und Probleme beim Fahren einer Kolonne beschrieben werden.

Benetzung der Füllkörper

Für einen guten Stoffaustausch der beiden Phasen müssen die Füllkörper in der Kolonne stetig benetzt sein. Hierfür ist ein minimaler Flüssigkeitsstrom notwendig. Ist dieser nicht gegeben, bleiben Teile der Füllkörperpackung trocken, die Gasphase kann ohne Kontakt hindurchströmen und bleibt dabei ungewaschen.

Fluten

Eine hohe Flüssigkeitsbeladung sowie gleichzeitig große Gasbelastung sorgen für das Volllaufen der Kolonne. Der Druckverlust im Inneren ist zu hoch. Kondensierte Phase läuft zu schnell nach, während das zuströmende Gas nicht genügend Ablauf bietet. Die Austauschfläche ist hoch und der Kontakt turbulent, aber die Packung flutet Stück für Stück. Ein kontinuierlicher und sicherer Betrieb kann nicht gewährleistet werden. Besonders wirtschaftlich ist eine Kolonnenfahrweise knapp vor der Flutgrenze.

Schlechte Dampfverteilung

Wird die Kolonne mit einer geringen Gasbelastung und zur gleichen Zeit hohen Flüssigkeitsbelastung betrieben, kann es schnell zu schlechtem Stoffkontakt kommen. Die gasförmige Phase geht dabei durch Öffnungen in Packung und Füllkörpern mit wenig hydrostatischem Druck. Die flüssige Phase fließt zusammenhängend durch die Kolonne, ohne dabei in Austausch mit den Gaskomponenten zu treten. Die Ungleichverteilung des Gases ist vor allem auf Flüssigkeitsmaldistributionen zurückzuführen. Diese werden grundsätzlich durch die Phänomene Bachbildung oder Randgängigkeit beschrieben.

Bachbildung

Fließt die Waschflüssigkeit zwischen den Füllkörpern als ausgebildeter, einheitlicher Strom entlang, redet man von Bachbildung. Die Gasphase sucht sich Wege an der kondensierten Phase vorbei, der Stoffübergang ist gering. Das stetige Zusammenfließen der Flüssigkeit nach einem bestimmten Kolonnenabschnitt beruht nach KIRSCHBAUM [11] auf der Oberflächenspannung.

Randgängigkeit

Bei diesem Phänomen fließt die flüssige Phase in kleineren Strömen an der Innenwand der Kolonne entlang. Die Gasphase kann ohne Kontakt in der Mitte der Kolonne aufsteigen. In Packungskolonnen kommt Randgängigkeit aufgrund der Eigenschaften der Packungen nicht vor. Innerhalb einer Schüttung neigt die Flüssigkeit jedoch dazu, nach einer gewissen Fließstrecke immer weiter an den Rand zu fließen. Eine höhere Gasbelastung steigert das Problem. Die kondensierte Phase wird durch entgegenströmendes Gas an den Rand gedrückt [20]. Die regelmäßige Anordnung der Füllkörper an der Kolonnenwand verhindert gleichzeitig das Zurückfließen der Flüssigkeit [11].

Vor allem die Gasbelastung und eine ungleichmäßige Flüssigkeitsverteilung über der Packung haben den größten Einfluss auf Flüssigkeitsmaldistributionen. Abbildung 7 zeigt den Effekt der Randgängigkeit und teilweisen Bachbildung bei steigender Gasbelastung aus einer Untersuchung der Flüssigkeitsströmungen in einer Füllkörperkolonne nach HANUSCH, REHFELDT und KLEIN [10]. Zur Messung der Flüssigkeitsverteilung ist der Kolonnenausgang mit Hilfe einer Kombination aus speziellem Tragrost, Flüssigkeitssammler und Messzellen in ein Messraster aus

19 Segmenten unterteilt (siehe Abbildung 5). Als Betriebsmittel sind hier feuchte Luft und Wasser eingesetzt worden

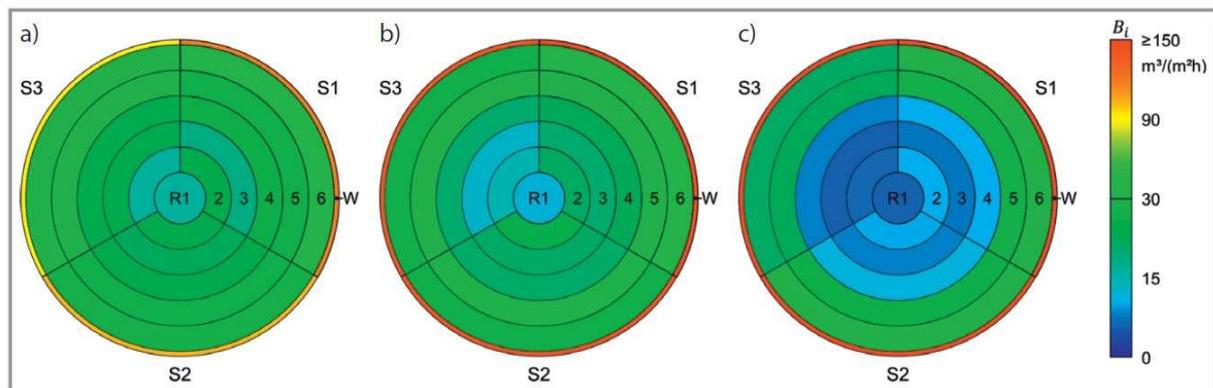


Abbildung 7: Verteilspektren für Hiflow Ring 50-6 Kunststoff, gleichmäßige Flüssigkeitsaufgabe, steigende Gasbelastung [10]

Zu sehen sind die Verteilspektren der Flüssigkeit nach dem Durchlaufen einer Füllkörperkolonne mit einem Durchmesser von 1,2 m und einer Packungshöhe von 3 m bei Gasbelastungen F von a) $2,0 \text{ Pa}^{0,5}$, b) $3,0 \text{ Pa}^{0,5}$ und c) $3,5 \text{ Pa}^{0,5}$. Die oben aufgegebene Berieselungsdichte B beträgt $30 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Die Farbskala veranschaulicht B_i , die Berieselungsdichte als Maß für die Flüssigkeitsbeladung beim Austritt aus der Packung. Mit steigender Gasbelastung nimmt die Randgängigkeit deutlich zu. Aneinander liegende Segmente unterscheiden sich im mittleren Verteilspektrum stärker, die Bachbildung steigt, bis die Flüssigkeit im dritten Verteilspektrum vom aufsteigenden Gasstrom im Zentrum verdrängt wird.

Aus derselben Studie [10] stammt Abbildung 8, eine Veranschaulichung der ungleichmäßigen Flüssigkeitsverteilung bei punktförmiger Flüssigkeitsaufgabe und steigender Flüssigkeitsbeladung. Die Gasbelastung beträgt konstant $F = 1 \text{ Pa}^{0,5}$. Die aufgegebene Berieselungsdichte B wird kontinuierlich erhöht: a) $B = 10 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, b) $B = 20 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, c) $B = 40 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Die Kolonnenmaße sind gleich, allerdings sind für diese Messung andere Füllkörper eingesetzt.

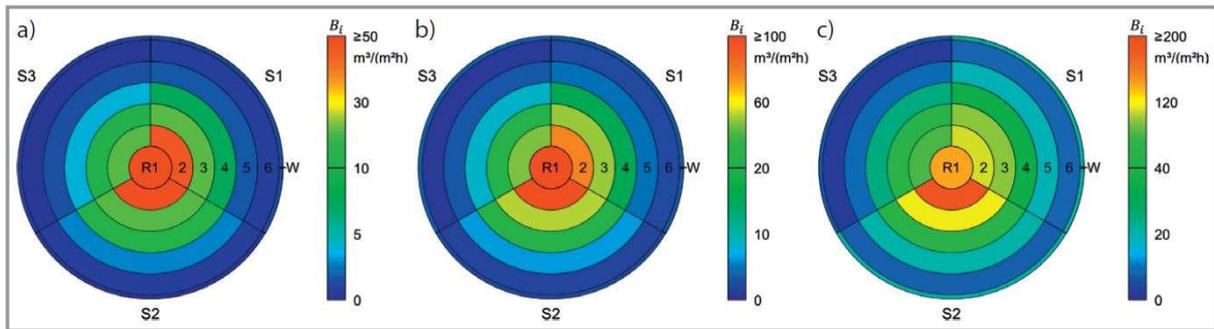


Abbildung 8: Verteilspektren für RMSR 70-5, punktförmige Flüssigkeitsaufgabe, steigende Berieselungsdichte [10]

Der mittig punktförmige Auftrag der kondensierten Phase führt zu einer geringen Verteilung der Flüssigkeit über den Kolonnenschnitt. An der Kolonnenwand kommt zunächst keine Wasser an. Die Füllkörper sind dort nicht benetzt, es ist kein ausreichender Phasenkontakt für einen guten Stoffübergang gewährleistet. Mit steigender Berieselungsdichte in der Flüssigkeitsaufgabe kann dem entgegengewirkt werden, aber selbst im dritten Verteilspektrum ist eine genügend gleichmäßige Verteilung nicht vorhanden. Die punktförmige Berieselung der Packung reicht ab einem bestimmten Durchmesser nicht zur Benetzung der gesamten Packung aus. In diesem Fall ist diese Grenze ab dem vierten Ring ($d_{\text{außen}} = 78,4 \text{ cm}$) des Messrasters erreicht.

Mit Sammelböden und einer Neuverteilung der Waschflüssigkeit nach regelmäßigen Abständen kann den Effekten der Flüssigkeitsmaldistribution entgegengewirkt werden.

3 Praktische Phase

3.1 Vorbereitung

3.1.1 Aufbau der Absorptionskolonne

In der praktischen Phase der Arbeit sollen Messdaten für die Absorption von Störstoffen aus der katalytischen Spaltung von Kunststoffabfällen gesammelt werden. Hierfür ist ein Versuchsaufbau im Labormaßstab neu errichtet und in Betrieb genommen worden. Der Aufbau in dessen Einzelheiten und Problemen soll im Kapitel 3.1 Vorbereitung samt seiner Peripherie-Geräte beschrieben werden.

Zentrales Element des Versuchsaufbaus ist ein 60 cm langes, vertikal ausgerichtetes, zylinderförmiges Doppelgewinderohr aus Glas mit einem Innendurchmesser vom 24 mm, welches den Kolonnenkörper bildet. Eine Füllung unregelmäßig geschütteter ¼ Zoll Berl-Sättel aus Keramik bildet die 53 cm hohe Packung. Über Schraubkupplungen sind oben als auch unten weitere Glasbauteile, T-Stücke und Ventile angeschlossen, um den Absorptionsprozess in der Kolonne abzubilden.

Am Eingang kann der Gasstrom seitlich eingebracht werden, während das Absorbat nach unten abfließt. Eine U-Rohr Konstruktion gibt dem Abfluss genügend Gegendruck, sodass das einströmende Gas wie gewünscht durch die Kolonne aufsteigt und die Absorptionsflüssigkeit kontinuierlich in einen 10 Liter Kunststoffbehälter abfließen kann, ohne dabei Gas ausströmen zu lassen. Im Gaseinlass sind zudem eine Messstelle und ein kleiner Glaszylinder zur Vermischung des Rohgases eingebaut. Stickstoff als Trägergasstrom wird aus dem Wandanschluss entnommen und durch einen MFC (Mass Flow Controller) geregelt in das System eingebracht. Über einen zweiten MFC wird die jeweilige Störkomponente beigemischt.

Am Kolonnenkopf wird, ähnlich dem Kolonneneingang, der Waschflüssigkeitsstrom seitlich eingeleitet. Die gasförmige Phase kann auch hier über eine Messstelle entnommen werden, bevor sie im Abzug abgeleitet wird. Die Absorptionsflüssigkeit wird über eine Schlauchquetschpumpe gefördert und einem 5 Liter Vorlagegefäß entnommen.

Kolonnenein- und Ausgang sind zusätzlich über einen Bypass mit eingebautem U-Rohr-Manometer gekoppelt, um Druckschwankungen innerhalb der Kolonne zu erfassen. Als Überdruckschutz ist ein weiterer Bypass am Kolonneneingang mit einer 20 cm Wassersäule verbunden, um die Glaskörper der Kolonne bei unerwarteten Druckstößen zu schützen.

Im Inneren der Kolonne befinden sich selbstentworfenen und 3D-gedruckte Einbauten zur Verteilung der Absorptionsflüssigkeit am Kolonnenkopf, am Gaseinlass und zum Entgegenwirken der Randgängigkeit innerhalb der Schüttung. Die Einbauten werden in Kapitel 3.1.2 beschrieben. Abbildung 9 zeigt den ersten vollständigen Aufbau der Absorptionskolonne.

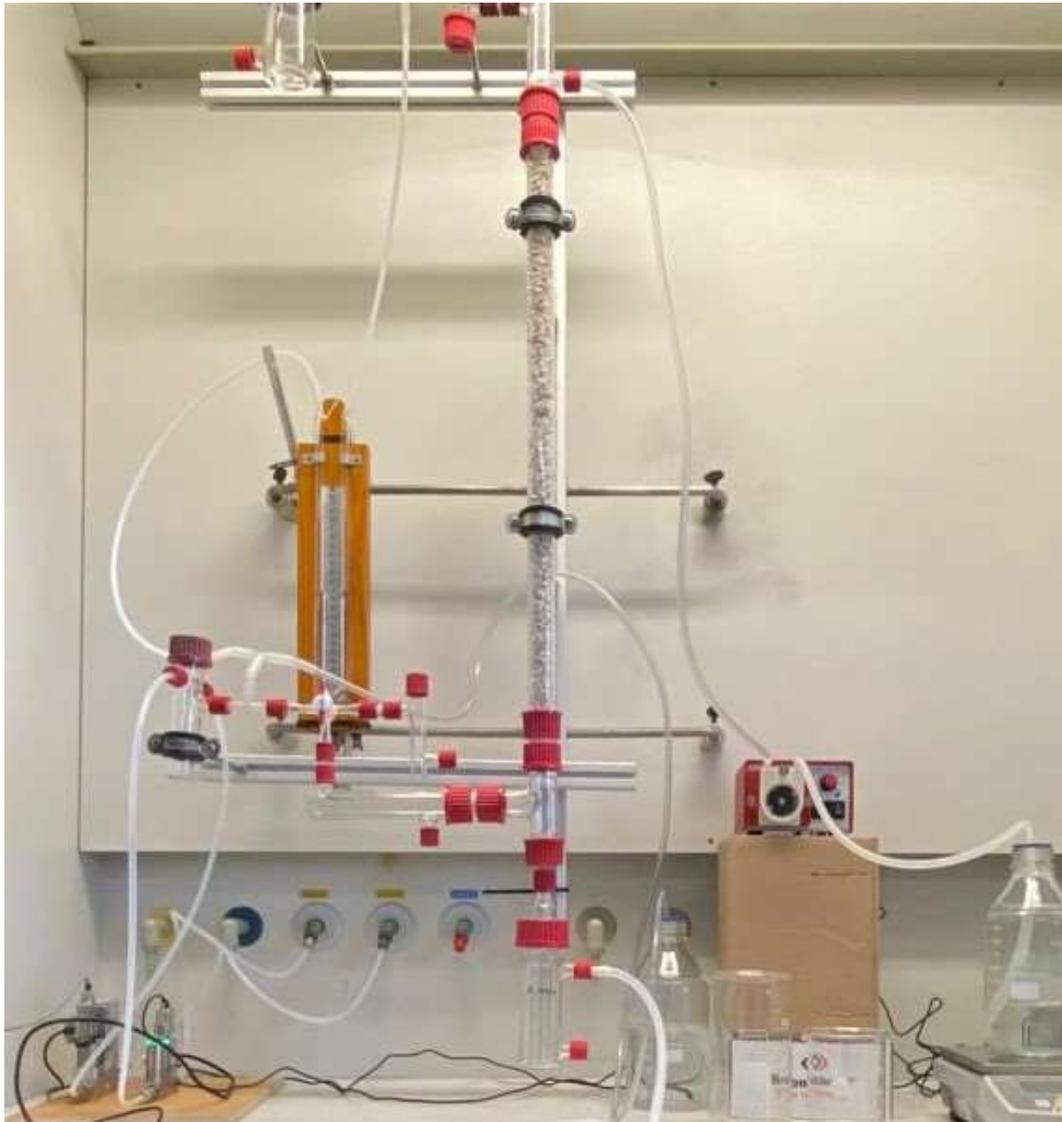


Abbildung 9: erster vollständiger Aufbau der Absorptionskolonne

Der erste vollständige Aufbau der Kolonne hat sich aus einigen Tests und Fehlversuchen ergeben, welche hier auch Erwähnung finden sollen. Zu Beginn ist für den zentralen Zylinder der Anlage ein schmaleres und kürzeres Glasrohr mit seitlichen Auslässen genutzt worden. Die regelmäßig angebrachten Anschlüsse haben jedoch unmittelbar zu Randgängigkeit und dem Sammeln von

Absorptionsflüssigkeit in den Ausbuchtungen geführt. Ebenfalls lange Zeit problematisch ist ein geeigneter Abfluss für die Waschflüssigkeit gewesen. Im ersten Betrieb der Kolonne hat sich ein Großteil der Gasphase den Weg über den Abfluss gesucht, ohne den Kolonnenkörper zu durchqueren. Der Gegendruck am Flüssigkeitsauslass musste erhöht werden. Verschiedene U-Rohr-Varianten haben zu dem endgültigen Ergebnis geführt, mit dem die Durchführung des Versuchs in einem geeigneten Betriebsfenster möglich ist. Für längere Laufzeiten der Absorption sind die Gefäße zur Vorlage der flüssigen Phase und am Abfluss vergrößert worden. Eine weitere Änderung haben die Probenahmestellen erfahren. Diese sind zunächst auf das Einstechen einer Membran und Aufziehen der Gasproben mit einer Spritze ausgelegt und später auf einen Schlauchausgang mit Ventil für das Füllen von Gasbags umgestellt worden.

Mit diesem Aufbau sind die Vor- und Testversuche der Kolonne mit einem CO₂-Gasstrom und schwacher Natronlauge als Absorptionsmittel, sowie die Versuche zur Absorption von Dimethylether, dem ersten zu untersuchenden Störstoff aus der Kunststoffspaltung durchgeführt worden.

Für spätere Versuchsreihen musste der Aufbau der Anlage verändert werden. Methylamin als zweiter zur Absorption zu untersuchender Störstoff konnte nur in Lösung flüssig vorgelegt werden. Zur Bereitstellung des Rohgases ist die Kolonne in der Gaszufuhr um einen Verdampfer und Kondensator, sowie eine HPLC-Pumpe zur Förderung der Lösung ergänzt worden. Die Geräte werden im Kapitel 3.1.3 Peripherie beschrieben.

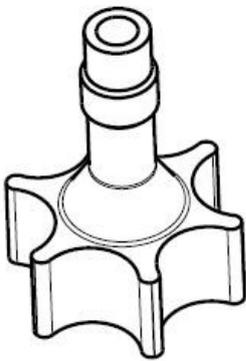
3.1.2 3D-Druck der Einbauten

Die Verteilung der Absorptionsflüssigkeit über der Füllkörperschüttung, die Einleitung des Gasstromes am unteren Eingang der Kolonne sowie die regelmäßige Rückführung der flüssigen Phase vom Rand der Packung in die Mitte sind über selbstentworfene und 3D gedruckte Einbauten realisiert. Aufgrund des individuellen Aufbaus der Absorptionskolonne und dem verhältnismäßig kleinen Durchmesser sind für diese Funktionen keine vorgefertigten einfachen Lösungen vorhanden. Der 3D-Druck bietet hier die Möglichkeit kleine Bauteile schnell herzustellen, zu testen und dem spezifischen Zweck anzupassen. Die Einbauten sind jeweils eigenständig entwickelt, in „CATIA“ von Dassault Systems modelliert und mit der Software „Ultimaker Cura“ für den 3D-Druck vorbereitet worden. Für den Druck ist der „MP Mini Delta V2“ von Monoprice verwendet worden. Als Filament dient das Polymer Acrylnitril-Butadien-Styrol, kurz ABS. Der Entwurf der drei verschiedenen Bauteile und die einzelnen Zwischenschritte bis

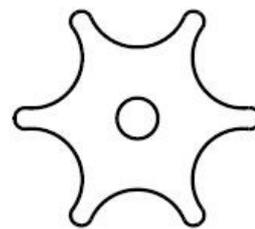
zum endgültigen Ergebnis werden folgend beschrieben. Die verwendeten Zeichnungen sind mit der 3D-Modelling-Software „CATIA“ erstellt.

Flüssigkeitsverteiler

Eine gleichmäßige Flüssigkeitsverteilung ist wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben eine der wichtigsten Voraussetzungen für eine gute Absorption. Die Absorptionsflüssigkeit wird über die Schlauchquetschpumpe durch einen Schlauch zum Kolonnenkopf befördert. Durch die Art der Förderung pulsiert die Flüssigkeit. Mit einer einfachen Verteilung lediglich über den Schlauchausgang kommt es direkt am Anfang der Füllkörperschüttung zu Randgängigkeit. Um ein gleichmäßiges Auftropfen auf die Packung zu gewährleisten ist ein Flüssigkeitsverteiler entworfen worden, der stabil im Glaszylinder der Kolonne sitzt, den Abzug des Reingases nach oben ermöglicht und die Füllkörper mittig berieselt. Abbildungen 10 und 11 zeigen den Verteiler in seiner endgültig genutzten Form. Der Aufsatz wird einfach auf das Ende des Schlauchs aufgesteckt und in den Glaszylinder der Kolonne eingesetzt.



Isometric view
Scale: 1:1



Front view
Scale: 1:1

Abbildung 10: Isometrischer Blick und Ansicht von unten des Flüssigkeitsverteilers der Kolonne

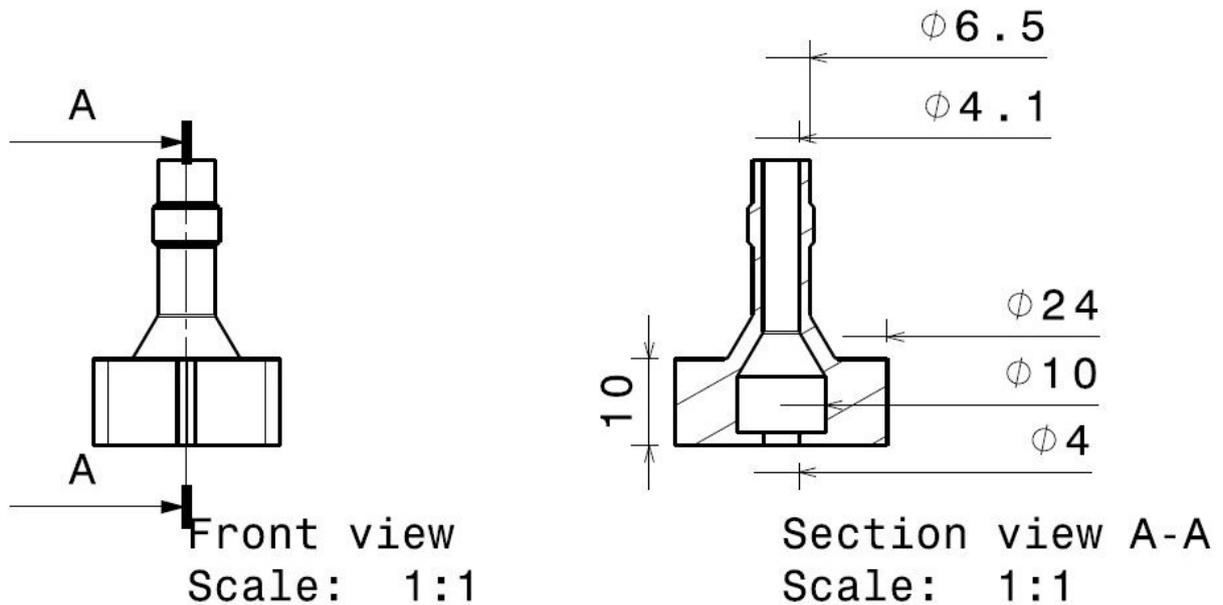
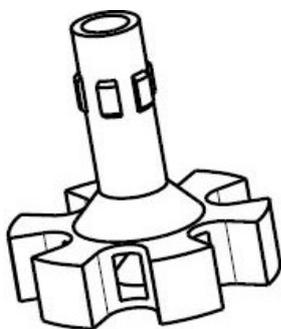
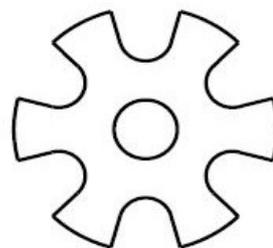


Abbildung 11: Vordere Ansicht und Schnitt des Flüssigkeitsverteilers der Kolonne

Zu Beginn des Entwurfs ist der Gasdurchsatz durch eine dickere Zahnradform für einen festen Sitz des Verteilers stärker begrenzt gewesen. Die abgerundeten Ecken der finalen Form ermöglichen einen leichten Einsatz und bieten gleichzeitig guten Halt. Mehrere kleinere Auslässe für die Waschflüssigkeit sollten eine feinere Verteilung der flüssigen Phase ermöglichen. Nach den ersten Probeversuchen hat sich ein einfacher mittiger Auftrag als beste Variante herausgestellt. Für bessere Stabilität sind einige Winkel abgerundet worden. In Abbildung 12 und 13 werden die ersten Verteiler-Typen dargestellt.

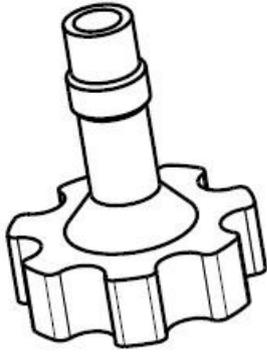


Isometric view
Scale: 1:1

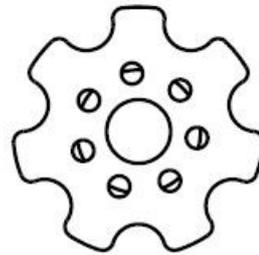


Front view
Scale: 1:1

Abbildung 12: Eine der ersten Varianten des Flüssigkeitsverteilers



Isometric view
Scale: 1:1

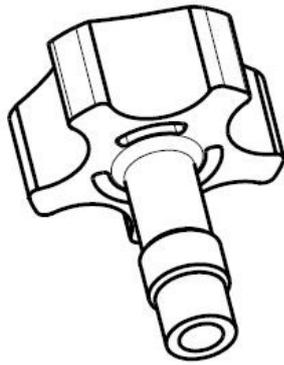


Front view
Scale: 1:1

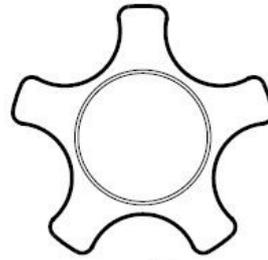
Abbildung 13: Eine weitere Variante des Flüssigkeitsverteilers

Gasverteiler

Zur Einspeisung des Rohgases ist ebenso ein eigenes Einbauteil entworfen worden. Der Gaseintritt hat für den Phasenkontakt während der Absorption einen geringfügigen Einfluss, die gasförmige Phase verteilt sich bei gleichmäßiger Einspeisung schnell von allein [12] [13]. In der Versuchsanlage muss der Schlauch für den Gaseinlass am Boden der Kolonne jedoch nach oben gerichtet eingebaut werden, da der Flüssigkeitsspiegel im Ablauf bereits knapp unter der Eintrittshöhe der gasförmigen Phase liegt. Um ein Eintreten der Absorptionsflüssigkeit in den Gasschlauch zu verhindern ist hier eine Art Schutzkappe mit Gasumlenkung als Gasverteiler angebracht. Über eine Zahnradform ähnlich der des Flüssigkeitsverteilers sitzt das Bauteil fest im Glaszylinder der Kolonne. Die flüssige Phase kann das Bauteil seitlich passieren. Die Gasphase wird eingeleitet, im Inneren umgelenkt und verlässt den Verteiler nach unten aus den Auslassschlitzen. Das Modell des Gasverteilers ist in Abbildung 14 und 15 dargestellt.

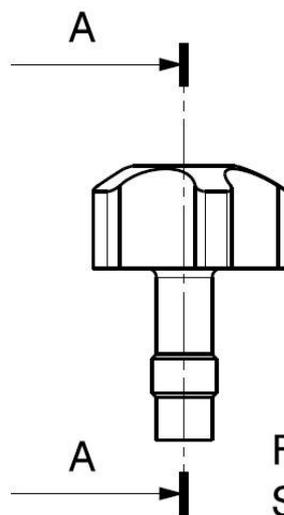


Isometric view
Scale: 1:1

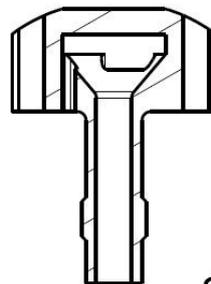


Front view
Scale: 1:1

Abbildung 14: Isometrische und obere Ansicht des Gasverteilers



Front view
Scale: 1:1



Section view A-A
Scale: 1:1

Abbildung 15: Vordere Ansicht und Schnitt durch den Gasverteiler

Flüssigkeitssammler

Zwischen der Füllkörperschüttung befinden sich in regelmäßigen Abständen vier Flüssigkeitssammler, um der Randgängigkeit innerhalb der Kolonne entgegenzuwirken. Der geringe Durchmesser führt schnell zum Sammeln der Flüssigkeit und zum randnahen zusammenhängenden Herunterfließen der Flüssigphase. Die Flüssigkeitssammler sind die am einfachsten konzipierten Einbauten und bestehen lediglich aus einem eng an der Kolonnenwand anliegenden Ring. Die Waschflüssigkeit kann die Schüttung am Rand nicht weiter passieren und

wird durch ein großes Loch in der Mitte wieder abgelassen. Abbildung 16 zeigt das Modell dieser Einbaute.



Abbildung 16: Modell der Flüssigkeitsverteiler

Andere, kompliziertere Varianten (siehe Abbildung 17) haben sich in Testversuchen als unpraktisch erwiesen. Sie sollten die flüssige Phase nicht nur vom Rand zurück in die Mitte der Schüttung fließen lassen, sondern diese auch wieder fein verteilen. Häufig haben diese Einbauten den Durchfluss in der Kolonne zu sehr eingeschränkt, wodurch sich Absorptionsflüssigkeit angestaut und die Kolonne geflutet ist.

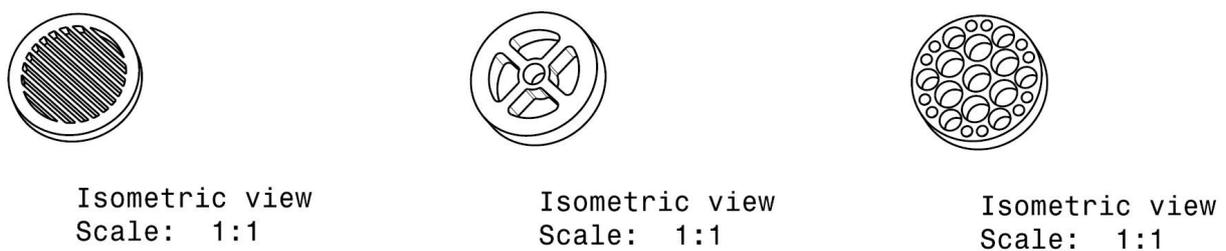


Abbildung 17: ungenutzte Testvarianten der Flüssigkeitssammler

3.1.3 Peripherie

Zur Peripherie der Absorptionskolonne gehören zwei MFCs, eine Schlauchquetschpumpe, eine HPLC-Pumpe, ein Wasserbad als Verdampfer sowie ein Kondensator. Die Funktionen der Geräte und in die Vorbereitung eingeflossene Arbeitsschritte werden folgend einzeln erklärt.

Mass Flow Controller

Zum Fördern und zur exakten Regelung des Durchflusses der Gasströme sind zwei MFCs (Mass Flow Controller) der Marke Bronkhorst (Abbildung 18) eingesetzt worden. Bei den Geräten handelt es sich jeweils um einen „FLEXI-FLOW Compact“ mit einem maximalen Durchfluss von 20 l/min (bezogen auf Stickstoff), interner Temperaturmessung und Druckregelung. Steuerbar sind die Geräte über einen USB-Anschluss und die dazugehörige Software „Bronkhorst FlowSuite 2“.



Abbildung 18: Flexi-Flow Compact von Bronkhorst [9]

Für die verwendeten Gase Stickstoff und Kohlenstoffdioxid sind in der Software Daten zur exakten Regelung hinterlegt. Für die Förderung von Dimethylether als Störkomponente muss der tatsächliche Gasstrom aus einem der vorinstallierten Datensätze umgerechnet werden. Dafür ist die Webseite „FLUIDAT“ von Bronkhorst genutzt worden. In der Datenbank ist für zwei unterschiedliche Gase ein „conversion factor“ CF angegeben. Für die Umwandlung vom hinterlegten Gasstrom „Air“ in den unbekanntem Stoff Dimethylether beträgt der CF-Wert 2,553. Die tatsächlich geförderte Gasmenge an Dimethylether errechnet sich aus der Förderrate von Air aus den Formeln 24 und 25 [8].

$$\dot{V}_{Dimethylether} = \dot{V}_{Air} / CF_{Dimethylether,Air} \quad (24)$$

$$\dot{V}_{Dimethylether} = \dot{V}_{Air} / 2,553 \quad (25)$$

Stickstoff und Kohlenstoffdioxid werden direkt aus dem Wandanschluss im Abzug gefördert. Dimethylether liegt in einer Druckgasflasche vor. Ein Druckregler für brennbare Gase verschließt die Gasflasche zusätzlich, bevor der MFC zur Einspeisung in die Kolonne eingebaut ist.

Schlauchquetschpumpe

Die Absorptionsflüssigkeiten destilliertes Wasser, schwache Salpetersäure oder Natronlauge werden vor einem Versuchsdurchgang batchweise in einer 5 Liter Glasflasche angerührt. Über eine Schlauchquetschpumpe wird die Flüssigkeit zum Kolonnenkopf gefördert und über das selbstentworfene Verteilventil eingespritzt. Die Pumpe wird über einen Drehregler mit einer Skala von 0 bis 100 % gesteuert. Vor den ersten Versuchsreihen ist sie zur Bestimmung der Förderraten über eine kontinuierliche Wiegung ausgelitert worden. Die Zuordnung der Pumpenregelung zum geförderten Volumenstrom ist in Diagramm 1 und die zugehörigen Zahlenwerte in Tabelle 2 aufgeführt.

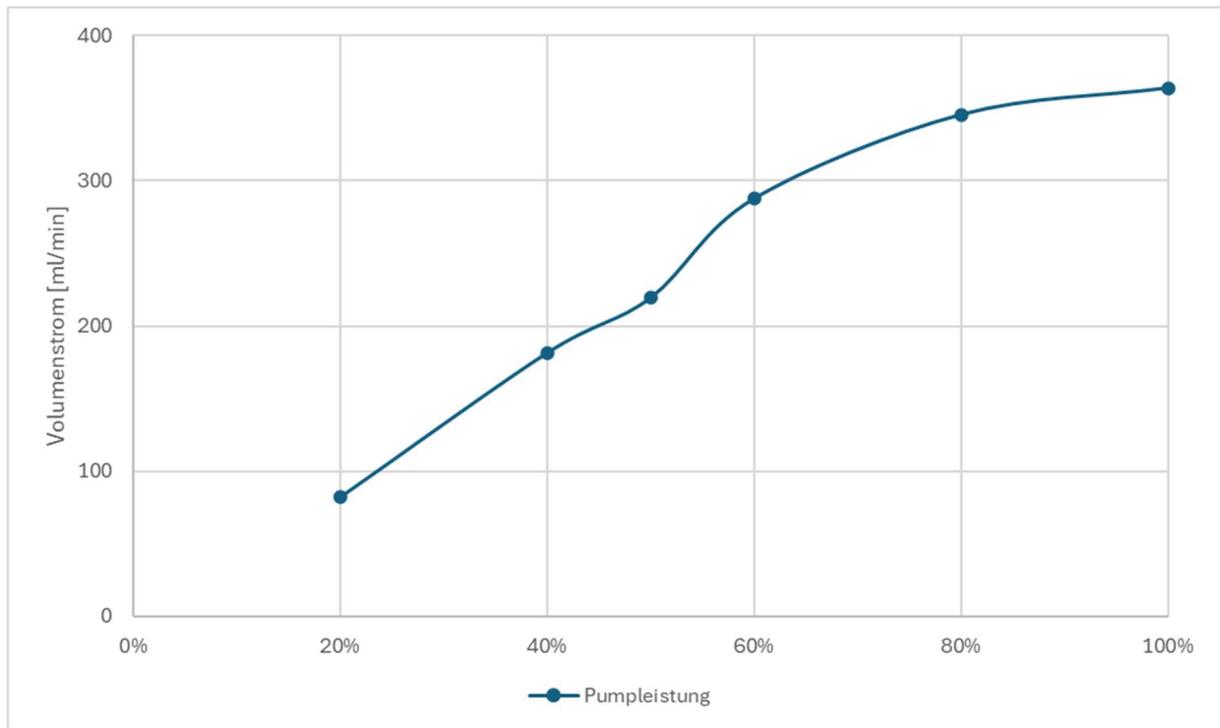


Diagramm 1: Zuordnung Volumenstrom – Pumpenleistung

Tabelle 2: Zahlenwerte zu Diagramm 1

Pumpleistung	Volumenstrom [ml/min]
20%	81,934
40%	181,318
50%	219,265
60%	287,637
80%	345,545
100%	363,902

HPLC-Pumpe

Die flüssige, in Lösung vorliegende Störkomponente Methylamin wird über eine HPLC-Pumpe aus einem kleinen Vorlagegefäß in den Verdampfer eingetragen. Die HPLC-Pumpe liefert einen konstanten Volumenstrom innerhalb der Einstellmöglichkeiten von 0 bis 10 ml/min. In den Versuchsreihen mit Methylamin ist die Konzentration in der Gasphase sowohl am Ausgang als auch Eingang der Kolonne gemessen worden, weshalb die Eingangsbeladung des Trägergases nicht über die zugeführte Störkomponente ermittelt werden muss. Die genauen Förderraten der

HPLC-Pumpe für die drei genutzten Einstellungen sind dennoch über die zeitlich erfasste Befüllung eines Messkolbens ermittelt worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Ausgeliterte Förderraten der HPLC-Pumpe

Pumpen-Einstellung [ml/min]	Volumen [ml]	Zeit [s]	Förderrate [ml/min]
3	25	536	2,8
6	25	263	5,7
9	25	181	8,3

Verdampfer

Die in Lösung vorliegenden, für eine katalytische Spaltung kunststoffhaltiger Abfälle repräsentativen Störstoffe müssen für die Absorption in der Kolonne zunächst aus der flüssigen Phase in die Gasphase überführt werden. Im Versuchsaufbau dient dazu ein Wasserbad als Verdampfer. An ein metallisches Rohr-T-Stück von Swagelok ist der vom MFC transportierte Trägergasstrom und der von der HPLC-Pumpe geförderte Störkomponentenstrom angeschlossen. Der dritte Austritt aus dem T-Stück wird in den Kondensator geführt, bevor dieser an den Kolonneneingang angeschlossen ist. Die Verschraubung ist in das aufgeheizte Wasserbad eingelassen, sodass die flüssige Phase verdampft und vom Trägergasstrom mitgenommen wird.

Kondensator

Das Lösemittel aus der Störkomponenten Lösung soll im Kondensator wieder verflüssigt werden, um die Beeinträchtigung der Absorption in der Kolonne und die Flüssigkeitslast so gering wie möglich zu halten. Aus dem Verdampfer wird der warme Gasstrom, bestehend aus Trägergas, der zu absorbierenden Störkomponente sowie dem Lösemittel, in den Kondensator geleitet. Dieser besteht aus einem einfachen Glaskolben mit einer inneren, von Kühlwasser durchflossenen Wendel. Das Lösemittel hat einen niedrigeren Siedepunkt als die Störkomponente, sodass dieses an der Kühlwendel kondensiert und in den Erlenmeyerkolben am unteren Ende des Kondensators tropft. Das Auffangbehältnis muss zwischen den Versuchsreihen immer wieder geleert und neu abgedichtet werden. Der heruntergekühlte Gasstrom besteht nach dem Kondensator hauptsächlich aus Trägergas und Störkomponente und wird in die Kolonne geleitet.

Messungen von Versuchsdurchläufen mit reinem Lösemittel dienen als Kontrolle für den Kondensator und geben einen Blindwert des Lösemittels im Versuch.

Der Aufbau von HPLC-Pumpe, Verdampfer und Kondensator ist in Abbildung 19 zu sehen.

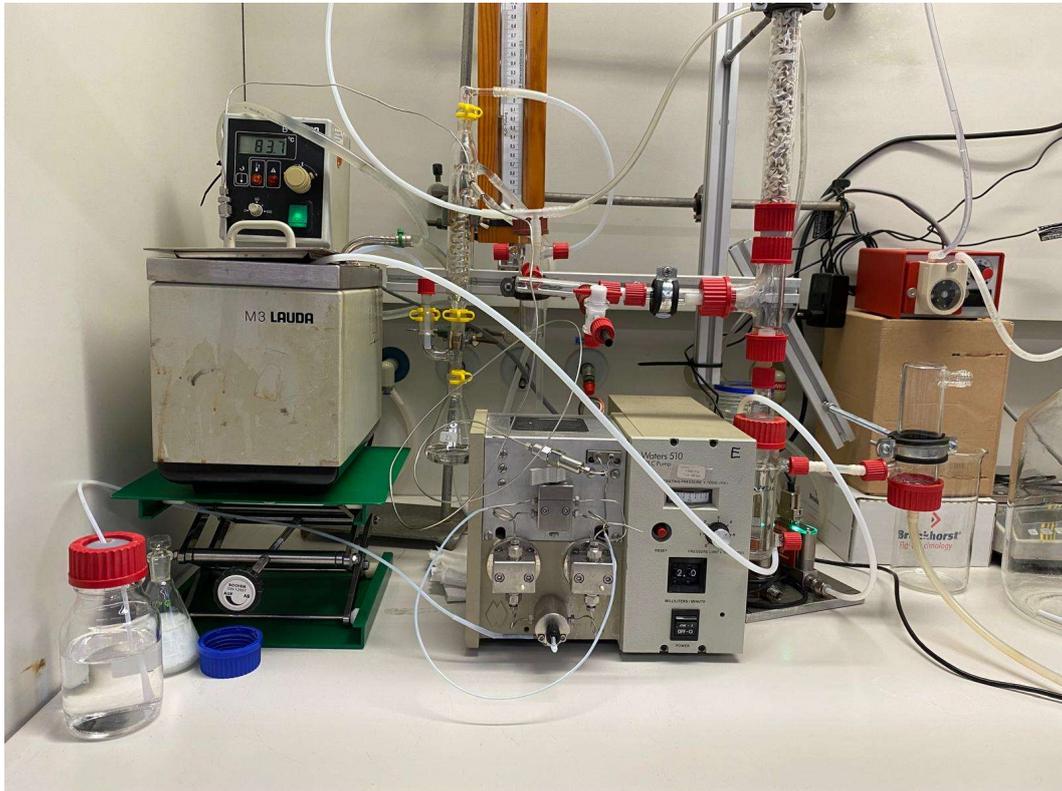


Abbildung 19: Aufbau HPLC-Pumpe, Verdampfer und Kondensator

3.2 Vorversuche mit einer CO₂-NaOH-Absorption

3.2.1 Betriebsfenster der Kolonne

Nach dem vollständigen Aufbau der Kolonne ist das Betriebsverhalten der Kolonne untersucht worden. Es bildet die Grundlage für die später ausgewählten Versuchsparameter in der Absorption. Für die Tests zu den Belastungsgrenzen der Anlage sind Stickstoff als Gasstrom genutzt und destilliertes Wasser im Kreis gefahren worden. Die Gasbelastung und Berieselungsdichte sind Stück für Stück angehoben und die Auswirkungen auf das Kolonnenverhalten beobachtet worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 festgehalten.

Tabelle 4: Beobachtungen des Kolonnenverhaltens bei steigender Gas- und Flüssigkeitsbelastung

Volumenstrom Gas [l/min]	Einstellung Pumpe Flüssigkeit [%]	Beobachtung
1 - 12	10	tröpfchenweise Berieselung, kaum Benetzung, ansteigender Gasstrom erhöht den Druck am U-Rohr Auslass bis Gas durch Flüssigkeitsauslass blubbert
1 - 12	30	ab 11,7 l/min ist der Grenzdruck am U-Rohr Auslass erreicht, Gas strömt aus
1 - 11	50	ab 10,8 l/min temporäres Fluten in einzelnen Kolonnenabschnitten, Wassersäule baut sich auf und ab
1 - 8	70	gute Benetzung der Füllkörperschüttung, ab 8 l/min Gasdurchbruch am U-Rohr Auslass, gleichzeitiges Fluten der Kolonne
1 - 5	90	ab 5 l/min flutet die Kolonne, es folgt ein Gasausbruch durch den unteren Auslass der Kolonne, langsames Anfahren verzögert die Flutung auf höhere Gasbelastung
1 - 5	100	mehrere zusammenhängende Flüssigkeitskörper in der Schüttung, bei 4,5 l/min selbstständiges Auf- und Abbauen gefluteter Teilstücke, turbulente Gasströmung in der Kolonne, Gasausbruch bei 4,8 l/min

Aus den ersten Betriebstests des Aufbaus sind die späteren Vorgehensweisen in den Versuchsreihen abgeleitet. Für einen stabilen Prozess sollte die Kolonne zunächst mit Flüssigkeit gefüllt werden. Die Füllkörper werden benetzt, Strömungsprofile bilden sich aus. Erst danach kann der Gasstrom Stück für Stück auf das gewünschte Niveau hochgefahren werden.

Da die Messverfahren sowie später hinzugefügte Einbauten wie die Flüssigkeitssammler in der Füllkörperschüttung den Gegendruck in der Apparatur deutlich erhöhen, sind für einheitliche Versuchsreihen Gasströme von 0,5 bis 1,5 l/min, in den Vorversuchen mit CO₂ bis zu 2,3 l/min gewählt worden. Die Förderleistung der Pumpe für die Absorptionsflüssigkeit wird in den Hauptversuchen auf die Betriebspunkte 40 %, 60 % und 80 % festgesetzt.

3.2.2 Kalibrierkurve am IR-Spektroskop

Die Messung des CO₂-Gehalts im Gasstrom wird über ein IR-Spektroskop durchgeführt. Das Messgerät kann an den Gasstrom am Kolonnenein- oder Ausgang angeschlossen werden. Ausgegeben wird ein Wert als Flächeneinheit. Dieser Wert muss für die Auswertung des Versuchs einem bestimmten CO₂-Gehalt zugeordnet und eine Kalibrierkurve erstellt werden.

Für die Erfassung der Kalibrierkurve ist das IR-Spektroskop nach einer kurzen Mischstrecke an den Gasstrom am Eingang der Kolonne angeschlossen, bevor das Rohgas die Füllkörperpackung passiert. Über einen der MFCs wird der Trägergasstrom Stickstoff mit einem Volumenstrom von

3 l/min realisiert. Beim Start des Spektroskops erstellt das Gerät auf Grundlage des inerten Stickstoffstroms eine Basislinie. Über den zweiten MFC wird Kohlenstoffdioxid als Komponente beigemischt. Das Verhältnis an eingeleitetem CO₂ wird mit der Zeit erhöht. Während des gesamten Messdurchgangs werden die vom Spektroskop ermittelten Flächeneinheiten notiert. Nach einer kurzen Einschwingzeit bei jeder Konzentrationsänderung wird der Mittelwert der Messungen über einen stabilen Zeitraum gebildet und dem eingestellten CO₂-Gehalt zugeordnet. Die Zuordnung ist in Diagramm 2 visualisiert. Tabelle 5 listet die Messwerte zum Diagramm auf.

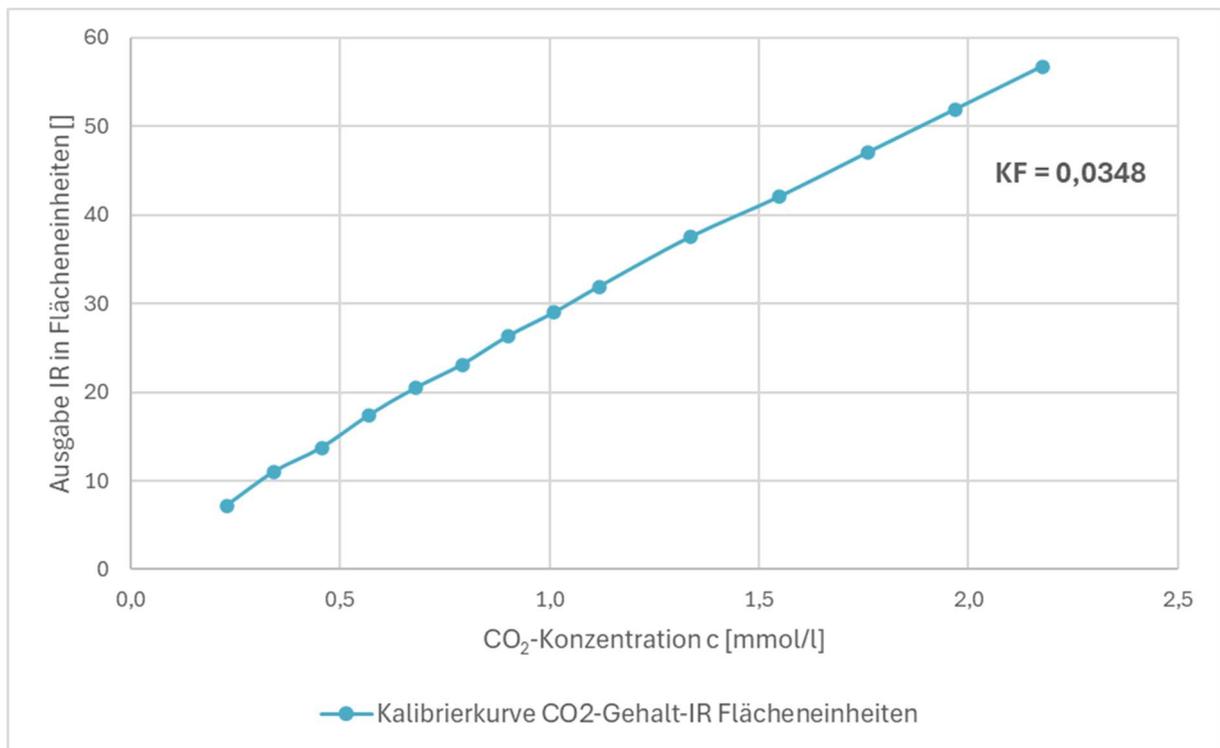


Diagramm 2: Kalibrierkurve zur CO₂-Messung mit dem IR-Spektroskop

Tabelle 5: Messwerte zu Diagramm 2

Mittelwert IR [FE]	$\dot{V} \text{ CO}_2$ [l/h]	$\dot{V} \text{ N}_2$ [l/min]	c CO ₂ [mmol/l]	IR-Wert/CO ₂ -Konzentration
7,22	1,0	3	0,231	0,032
11,04	1,5	3	0,344	0,031
13,76	2,0	3	0,457	0,033
17,40	2,5	3	0,570	0,033
20,47	3,0	3	0,681	0,033
23,10	3,5	3	0,792	0,034
26,31	4,0	3	0,902	0,034
28,98	4,5	3	1,012	0,035
31,92	5,0	3	1,120	0,035
37,50	6,0	3	1,337	0,036
42,06	7,0	3	1,550	0,037
47,04	8,0	3	1,760	0,037
51,93	9,0	3	1,970	0,038
56,76	10,0	3	2,177	0,038
Korrekturfaktor KF = Mittelwert (IR-Wert/CO₂-Konzentration) :				0,0348

Im Diagramm gut zu sehen ist der lineare Zusammenhang der Zuordnung. Für die Berechnung des CO₂-Gehalts aus den Flächeneinheiten des IR-Spektroskops kann daher der linear gebildete Korrekturfaktor KF eingeführt werden (Formel 26). Formel 27 gibt die Umrechnung des IR-Messwerts in die CO₂-Konzentration für die Auswertung der Absorption an:

$$KF = \text{Mittelwert} \left(\frac{\text{Mittelwert (IR-Flächeneinheit)}}{c_{\text{CO}_2}} \right) \quad (26)$$

$$c_{\text{CO}_2} = KF * (\text{IR} - \text{Flächeneinheit}) \quad (27)$$

In der Absorption von Kohlenstoffdioxid mit Natronlauge wird die Eingangskonzentration an Kohlenstoffdioxid über die Volumenströme der MFCs berechnet. Die Ausgangskonzentration nach der Absorptionskolonne wird über die Messwerte des IR-Spektroskops ermittelt.

3.2.3 Absorption von CO₂ mit Natronlauge

Die ersten Absorptionsversuche in der Kolonne sind mit Stickstoff als Trägergas, Kohlenstoffdioxid als Komponente (Absorptiv) und Natronlauge als Absorbens gefahren worden. Über die Ver-

suchsreihen hinweg werden der Stickstoffstrom und damit die Gasphasengeschwindigkeit und Verweilzeit in der Füllkörperschüttung, die CO₂-Konzentration im Rohgas, die Berieselungsdichte über die Pumpenleistung sowie die Molarität der Natronlauge (bis hin zu destilliertem Wasser) verändert. Der Einfluss der verschiedenen Faktoren auf die Absorption soll betrachtet werden und Auskunft zu den Betriebspunkten der Kolonne liefern.

Vor der Versuchsdurchführung wird die Absorptionsflüssigkeit in einer 5 l Glasflasche angemischt. Für die Reichweite der Molarität der Natronlauge von 0 mol/l bis 0,1 mol/l wird eine Menge an Natriumhydroxidpulver entsprechend Tabelle 5 destilliertem Wasser beigemischt.

Tabelle 6: Einwaage an Natriumhydroxid entsprechend der gewünschten Molarität

Molarität [mol/l]	0,00	0,03	0,06	0,10
Einwaage NaOH [g/l]	0,00	1,20	2,40	4,00

Die Schlauchquetschpumpe wird mit dem Vorlagegefäß für die Absorptionsflüssigkeit verbunden und auch niedriger Stufe angestellt, um die Füllkörper in der Schüttung zunächst zu benetzen. Währenddessen wird das IR-Spektroskop an den Ausgang der Kolonne angeschlossen und angeschaltet. Nachdem schrittweise Hochfahren des Trägergasstroms wird die Aufzeichnung am Messgerät über den vorgesehenen Bedien-PC gestartet. Das Gerät erstellt selbstständig eine Basislinie, danach werden die Absorptionsflüssigkeit und der Kohlenstoffdioxidstrom auf die für den Versuch vorgesehenen Werte eingestellt. Der Messwert des Spektroskops kann simultan mitverfolgt werden. Bleibt dieser über einen ausreichend langen Zeitraum konstant, können die Versuchsparameter neu eingestellt und ein zweiter Messpunkt aufgenommen werden.

Sobald die Absorptionsflüssigkeit im Vorlagegefäß verbraucht ist, werden der Komponentengasstrom und die Pumpe ausgestellt. Der Stickstoffstrom bleibt für eine kurze Spülphase aufrecht. Die Füllkörperpackung der Kolonne wird mit destilliertem Wasser gespült, bevor alle Ströme abgeschaltet und die Messung beendet wird. Für den nächsten Versuchsdurchgang muss erneut Absorptionsflüssigkeit angemischt werden. Die kurze Versuchsdauer und das jeweilige Neuanfahren des IR-Spektroskops mit der damit verbundenen Neuerstellung einer Basislinie verhindern einen Messwertverzug durch das Spektroskop. Folgend werden die Versuchspunkte aufgelistet (Tabelle 7) und die Berechnungen zur CO₂-Konzentration am Eingang sowie der Reini-

gungsleistung (Formeln 28 – 30) durchgeführt. Die Leistung der Absorption ist bereits in der Messpunktliste eingetragen, die beste Reinigung grün markiert.

Table 7: Liste aller Messpunkte in der CO₂-Absorption (Einstellungen)

Messpunkt #	$\dot{V} N_2$ [l/min]	$\dot{V} CO_2$ [l/h]	Pumpeneinst. [%]	Molarität [mol/l]	γ_A [%]
1	2,7	5,0	50	0,000	8,51
2	2,3	5,0	50	0,030	39,25
3	2,3	5,0	50	0,060	52,57
4	2,3	5,0	50	0,100	61,17
5	2,3	2,5	50	0,100	71,01
6	2,3	1,0	50	0,100	78,10
7	1,5	5,0	50	0,030	57,57
8	0,5	5,0	50	0,065	95,52
9	1,0	5,0	50	0,065	80,28
10	1,5	5,0	50	0,060	69,87
11	2,0	5,0	50	0,060	61,90
12	2,0	5,0	50	0,000	16,81
13	1,5	5,0	50	0,000	21,10
14	1,0	5,0	50	0,000	28,72
15	0,5	5,0	50	0,000	31,52
16	1,0	1,0	50	0,000	28,09
17	1,0	2,5	50	0,000	24,12
18	1,0	4,0	50	0,000	27,26
19	2,3	5,0	50	0,033	48,04
20	1,5	5,0	20	0,030	44,57
21	1,5	5,0	40	0,030	55,40
22	1,5	5,0	60	0,030	58,85
23	1,5	5,0	80	0,030	61,84
24	2,3	5,0	20	0,030	35,35
25	2,3	5,0	40	0,030	45,89
26	2,3	5,0	60	0,030	48,64
27	2,3	5,0	80	0,033	50,71

$$c_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{CO_2}}{\dot{V}_{CO_2} + \dot{V}_{N_2}} \quad (28)$$

Mit:

$$\dot{n}_{CO_2} = \frac{\dot{V}_{CO_2}}{(p_0 \cdot V_M \cdot T_{CO_2}) / (p_{CO_2} \cdot T_0)} \quad (29)$$

Für die Absorption wird der Koeffizient γ_A als Maß für die Reinigungsleistung eingeführt:

$$\gamma_A = \frac{c_{CO_2,\alpha} - c_{CO_2,\omega}}{c_{CO_2,\alpha}} * 100 \quad (30)$$

Die Ergebnisse der Kohlenstoffdioxid Absorption sind in Tabelle 8 dargestellt. Berieselungsdichte und Gasbelastung ergeben sich aus den Versuchsparametern der Messpunkte wie in Kapitel 2.3.3 dargestellt. Das Verhältnis von Natronlauge zum CO₂-Gehalt ergibt sich aus der Molarität sowie dem Volumenstrom der Absorptionsflüssigkeit und dem CO₂-Eingangsstrom. Die Eingangskonzentration an Kohlenstoffdioxid ist aus den Rohgas-Volumenströmen berechnet, die Ausgangskonzentration aus den Messgerät-Daten ermittelt. Daraus ergibt sich die Reinigungsleistung als γ_A in Prozent. Die Diagramme 3 bis 6 veranschaulichen Ergebnisse der Absorptionsversuche.

Tabelle 8: Ergebnisse der CO₂-Absorption

Messpunkt #	B [m ³ /(m ² *h)]	F _G [Pa ^{1/2}]	Verhältnis NaOH/CO ₂	c _a CO ₂ [mmol/l]	c _w CO ₂ [mmol/l]	γ _A [%]
1	29,1	0,116	0	1,250	1,143	8,51
2	29,1	0,099	2	1,460	0,887	39,25
3	29,1	0,099	4	1,457	0,691	52,57
4	29,1	0,099	6	1,454	0,565	61,17
5	29,1	0,097	13	0,742	0,215	71,01
6	29,1	0,096	32	0,298	0,065	78,10
7	29,1	0,066	2	2,181	0,925	57,57
8	29,1	0,025	4	5,961	0,267	95,52
9	29,1	0,046	4	3,196	0,630	80,28
10	29,1	0,066	4	2,195	0,661	69,87
11	29,1	0,087	4	1,662	0,633	61,90
12	29,1	0,087	0	1,656	1,378	16,81
13	29,1	0,066	0	2,179	1,719	21,10
14	29,1	0,046	0	3,179	2,266	28,72
15	29,1	0,025	0	5,900	4,040	31,52
16	29,1	0,042	0	0,680	0,489	28,09
17	29,1	0,043	0	1,649	1,252	24,12
18	29,1	0,045	0	2,569	1,869	27,26
19	29,1	0,099	2	1,433	0,744	48,04
20	10,9	0,066	1	2,186	1,212	44,57
21	24,0	0,066	2	2,180	0,972	55,40
22	38,1	0,066	3	2,172	0,894	58,85
23	45,8	0,066	3	2,167	0,827	61,84
24	10,9	0,099	1	1,441	0,932	35,35
25	24,0	0,099	2	1,437	0,778	45,89
26	38,1	0,099	3	1,435	0,737	48,64
27	45,8	0,099	3	1,434	0,707	50,71

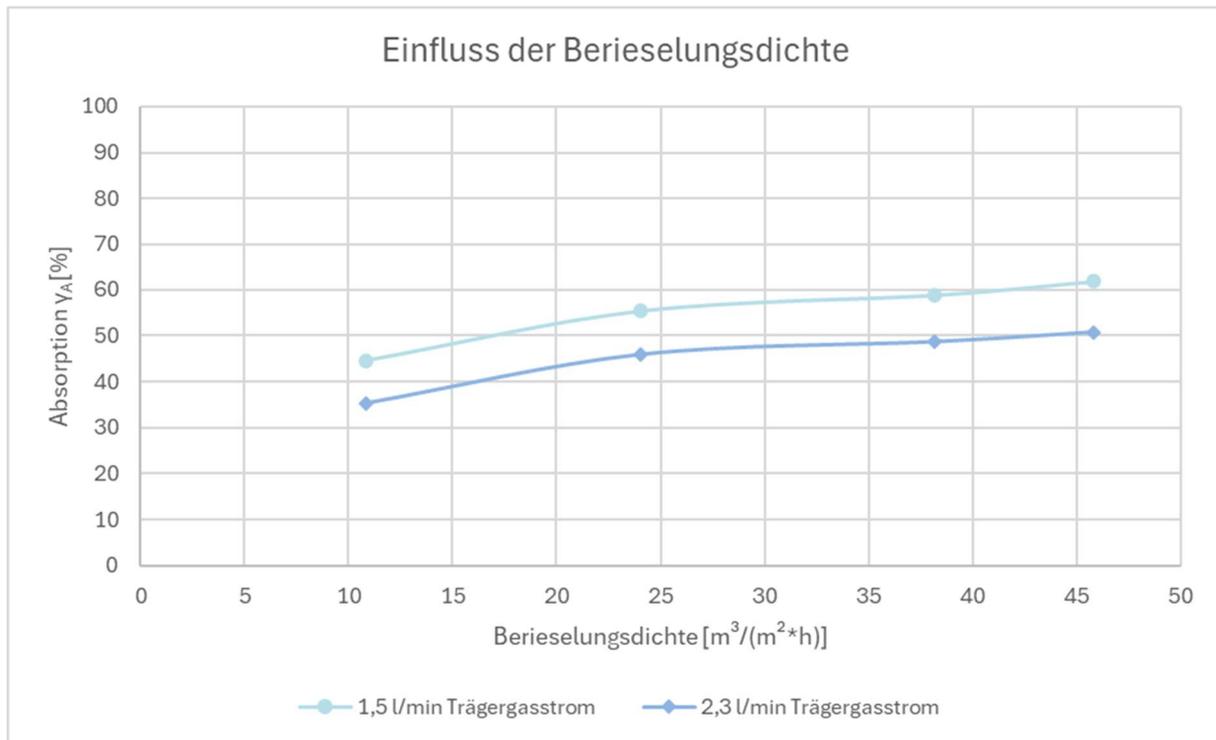


Diagramm 3: Einfluss der Berieselungsdichte auf die Absorption

Eine steigende Berieselungsdichte erhöht den Erfolg der Absorption im Versuch um bis zu 15 % (höchste Berieselungsdichte – niedrigste Berieselungsdichte). Die ausgeprägtere Benetzung der Füllkörper ermöglicht einen besseren Stoffaustausch. Zudem kann mehr Absorptionsflüssigkeit eine größere Menge an Kohlenstoffdioxid aufnehmen. Die beiden Kurven unterschiedlicher Trägergasströme verhalten sich bei der Erhöhung der Waschflüssigkeitsbeladung identisch, der Zusammenhang kann damit als repräsentativ angesehen werden. Die Berieselungsdichten in der Kolonne entsprechen ähnlichen Werten aus der Praxis. $30 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ werden als durchschnittlicher Wert in einer Absorptionskolonne angegeben [5].

Der Einfluss der Gasbelastung (Diagramm 4) läuft dem entgegen. Eine höhere Gasbelastung hat weniger absorbiertes Kohlenstoffdioxid zur Folge. Die Reinigungsleistung fällt über die Versuche hinweg um über 40 %. Der Effekt ist bei beiden Beschaffenheiten der Absorptionsflüssigkeit ähnlich, wenn auch bei der höheren Molarität an Natronlauge stärker ausgeprägt. Dies ist durch die allgemein besseren Absorptionsrate zu erklären. Vor allem der niedrigere Trägergasstrom, aus dem sich eine geringere Gasbelastung ergibt, sorgt für ein langsames Durchströmen der Kolonne und längere Verweilzeiten. Die Stoffübergangsprozesse können ungehindert stattfinden. Gleichzeitig führt die verminderte Belastung durch die Gasphase zu weniger

Flüssigkeitsmaldistribution. Die Gasbelastungen in der Versuchsanlage sind im Vergleich zu Werten aus Industriekolonnen sehr gering. Hier liegt der Faktor im Bereich von 1 bis 2,5 Pa^{1/2} [5].

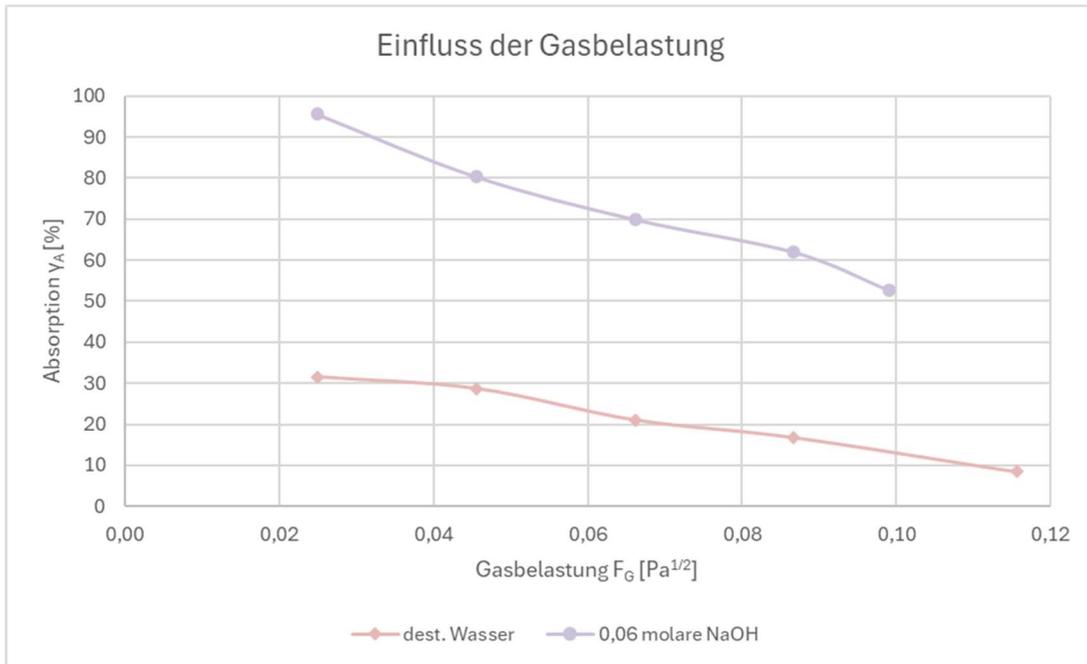


Diagramm 4: Einfluss des Gasfaktors auf die Absorption

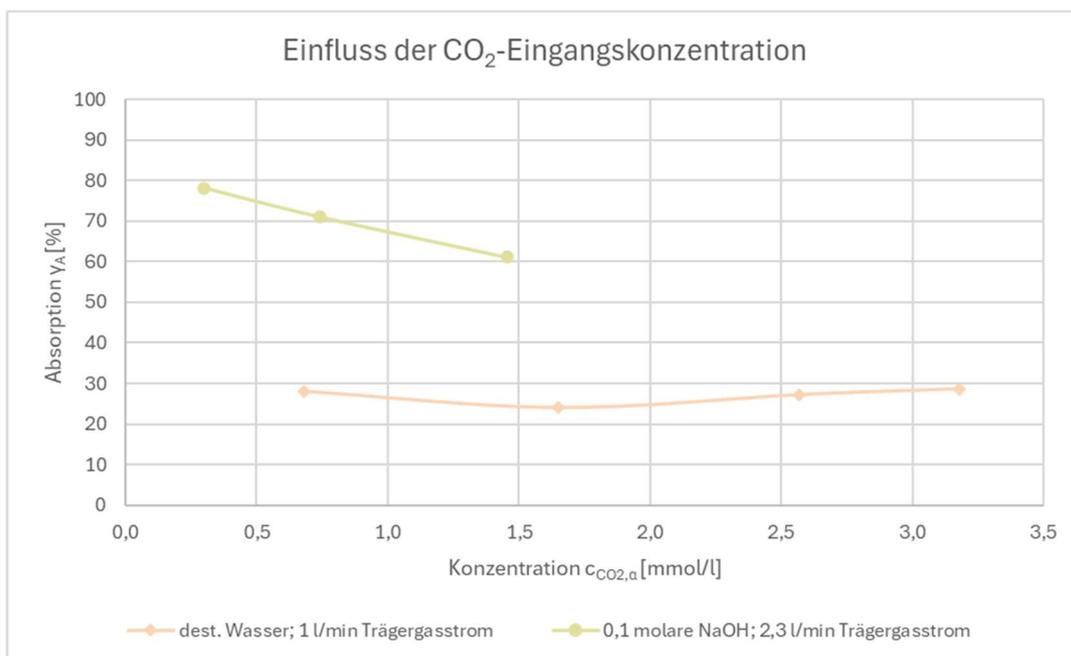


Diagramm 5: Einfluss der CO₂-Konzentration im Eingangsstrom auf die Absorption

Für die Auswertung der Absorption beeinflusst durch die CO_2 -Eingangskonzentration sind weniger Messwerte vorhanden. Aus den Ergebnissen können wenig Aussagen gewonnen werden. Bei der Absorption mit destilliertem Wasser ändert die Erhöhung des Eingangswertes an Kohlenstoffdioxid kaum etwas am Versuchsergebnis. Die Waschflüssigkeit kann noch immer dasselbe Verhältnis an CO_2 aufnehmen. Die Absorptionsleistung der 0,1 molaren Natronlauge sinkt mit der größeren Eingangskonzentration an Absorptiv. Jedoch ist bei diesen Messpunkten gleichzeitig der Trägergasstrom erhöht, die Ergebnisse haben keine gute Vergleichbarkeit, die Aussagen sind vage.

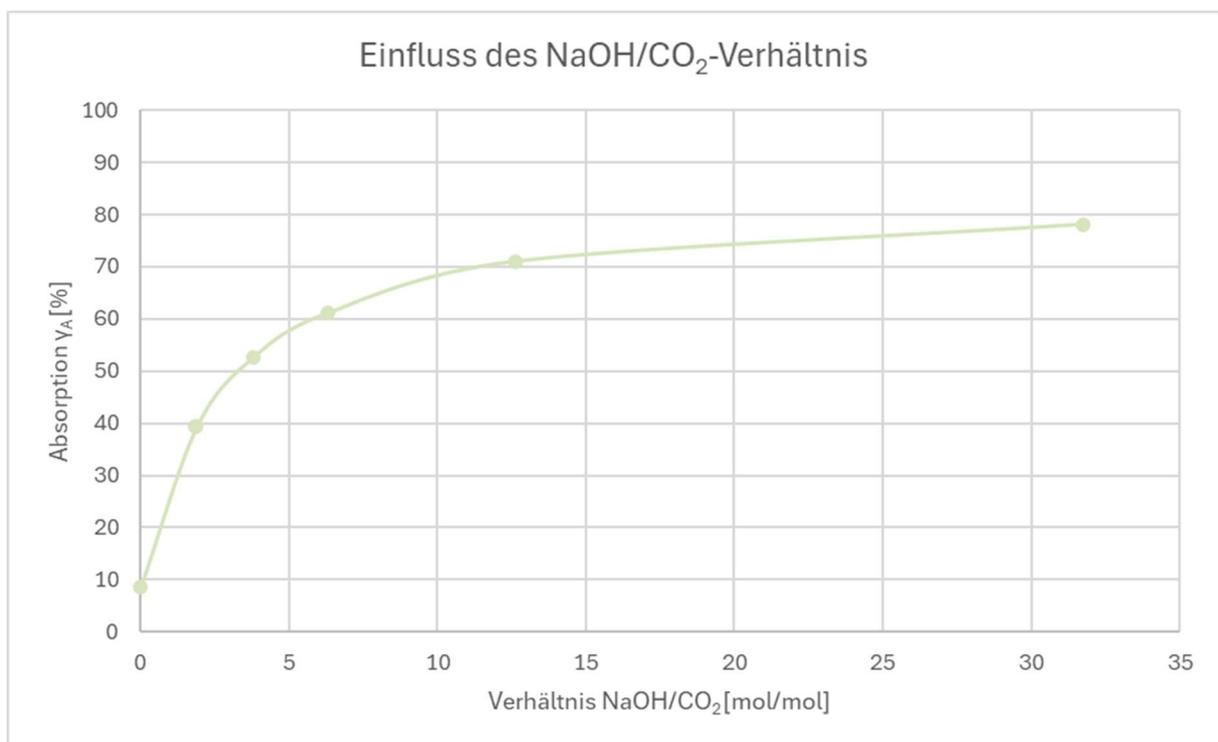


Diagramm 6: Einfluss der Molbelastung an Natronlauge zu Kohlenstoffdioxid auf die Absorption

Das steigende Verhältnis an Natronlauge zu vorhandenen Kohlenstoffdioxid-Molekülen verbessert die Absorption deutlich, bis der Anstieg langsam abflacht. Es ergibt sich eine Wurzelfunktion. Ein höherer Überschuss an NaOH-Molekülen kann mehr CO_2 aufnehmen.

Die besten Ergebnisse in der CO_2 -Absorption werden bei kleinen Eingangskonzentration, hoher Molarität der Waschflüssigkeit, hoher Berieselungsdichte und niedriger Gasbelastung erreicht, wobei die Gasbelastung in der Versuchskolonnen den größten Einfluss bewirkt. Mit einem geringen Trägergasstrom können Reinigungsleistungen von bis zu 95 % erzielt werden. Die Ergebnisse aus

der Gaswäsche von Kohlenstoffdioxid gehen in die Versuchsplanung zur Absorption der Schadstoffkomponenten aus der katalytischen Zersetzung von polyolefinhaltigen Kunststoffabfällen ein und geben weiteren Aufschluss über das Verhalten der Versuchsanlage.

3.3 Absorption repräsentativer Störstoffe aus der katalytischen Spaltung polyolefinhaltiger Kunststoffabfälle

3.3.1 Probennahme und Messverfahren

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Absorptionsverhaltens repräsentativer Störstoffe aus der katalytischen Spaltung polyolefinhaltiger Kunststoffabfälle. Als solche sind für den Versuch an der Absorptionsanlage Dimethylether und Methylamin ausgewählt worden.

Beide Komponenten werden jeweils dem Trägergasstrom Stickstoff beigemischt und Gasproben in Gasbags am Kolonnenein- und oder Ausgang vor und oder nach der Absorption genommen. Zur Messung der Konzentration der jeweiligen Komponente wird der Kohlenstoff-Gehalt über ein Elementaranalysen-Gerät der Firma Analytik Jena bestimmt. Die Gasbags können am Messgerät an einen Schlauch zur gasförmigen Probenanalyse angeschlossen werden. Zum Schutz der Elementaranalyse ist vor der Probennahme in den beiden Messstrecken der Absorptionskolonne Glaswolle in den gasdurchspülten Querschnitt mit eingesetzt worden. Damit soll mitgerissene Flüssigkeit in den Gasbags und schließlich das Einbringen flüssiger Phase ins Messgerät verhindert werden. Nachdem Einrichten einer geeigneten Messmethode für Kohlenstoff und dem Hochfahren und Vorheizen des Analysegeräts, können die Proben aus der Absorption nacheinander angeschlossen und gemessen werden. Dabei muss jede Probe einzeln verbunden und die jeweilige Messung separat bestätigt werden. Die Messzeit beträgt jeweils circa 25 Minuten. Das Gerät ermittelt die Konzentration an Kohlenstoff in mg/l aus der Integration der vom Detektor aufgenommenen Counts über die Zeit. Die Gasbags werden nach einmaliger Nutzung mittels Vakuumpumpe geleert, mit Druckluft gespült und erneut entleert, bevor sie für eine neue Probe genutzt werden können. Die Elementaranalyse ist mit der Auslieferung kalibriert worden und verspricht gleichbleibende Genauigkeit ohne häufige Kalibrierung.

Nach der Betrachtung der ersten Versuchsmessungen ist eine Auffälligkeit im Messgerätverhalten festgestellt worden. Bei Konzentrationssprüngen des gemessenen Kohlenstoff-Gehalts zwischen den Proben hängt der Messwert sowohl nach unten als auch nach oben nach. Der Wert der Erstbestimmung einer neuen Messung hat eine Tendenz zum Vorwert

der kürzlich untersuchten Probe. Die Abbildungen 20 und 21 sollen das Problem verdeutlichen, sie zeigen die Auswertung der Elementaranalyse zweier aufeinanderfolgender Bestimmungen. Als erstes ist eine Gasprobe hohen Dimethylether-Gehalts an das Gerät angeschlossen worden (Count bis 2500), danach ist die Untersuchung mit niedriger Beladung erfolgt (Count zwischen 10 und 25). Das Messergebnis der zweiten Probe wird von Bestimmung zu Bestimmung niedriger und nähert sich dem realen Wert an. Andersherum ist dasselbe Phänomen zu beobachten.

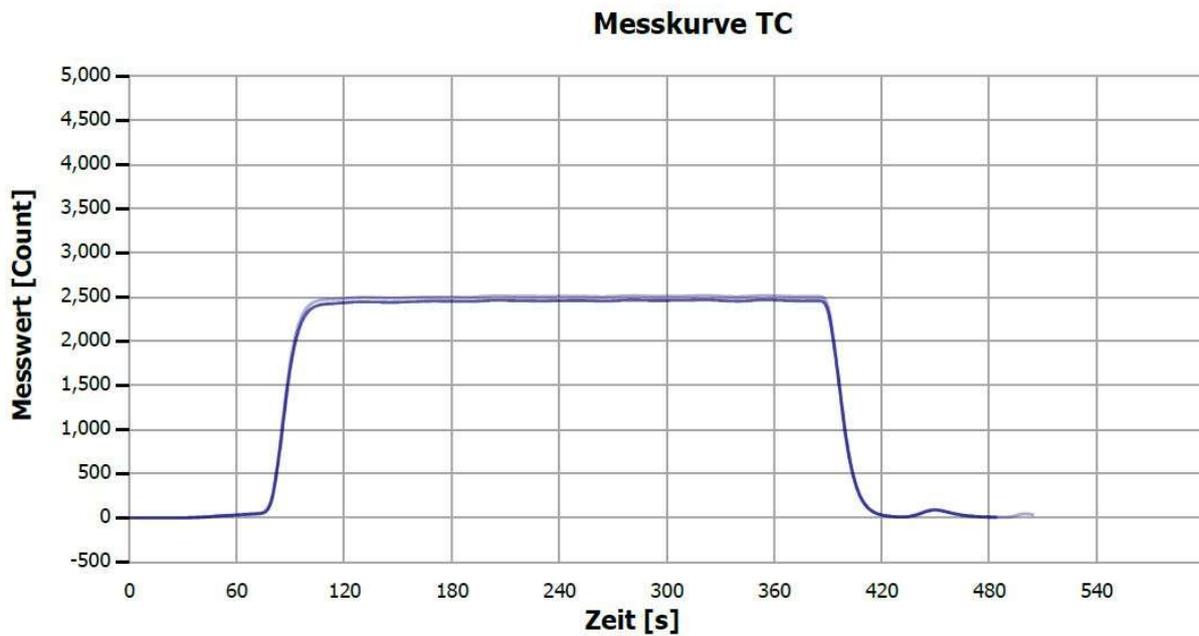


Abbildung 20: Auswertung der Elementaranalyse, hohe Konzentration an DME

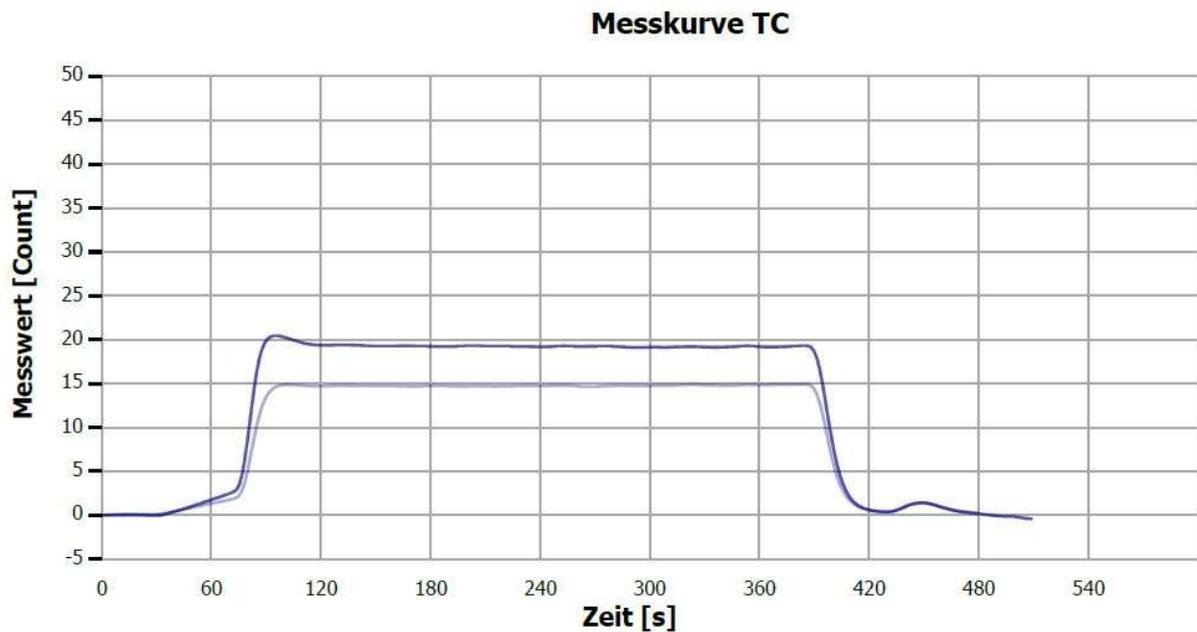


Abbildung 21: Auswertung der Elementaranalyse, niedrige Konzentration an DME nach hohem Messwert, Erstbestimmung: 1,60 mg/l, Drittbestimmung: 0,57 mg/l

Mutmaßliche Ursache des Fehlers ist eine Anlagerung von Molekülen in der Probennahmestrecke des Messgeräts und eine unzureichend programmierte Spülung der Ventile und Aufziehkolben. Um den Fehler für die Auswertung so gering wie möglich zu halten, wird die Versuchsführung angepasst: die Versuche werden soweit möglich ihrem erwarteten Messwert nach geordnet. Zwischen Konzentrationssprüngen des gemessenen Kohlenstoff-Gehalts wird das Messgerät mit Raumluft oder Stickstoff gespült. Zur Spülung ist die Messmethode auf die höchste Einspritzgeschwindigkeit der Probe und das größte Probenvolumen gestellt worden. Abbildung 22 zeigt die Auswertung einer solchen Messgeräts-Spülung, das Nachziehen der Messwerte ist deutlich zu erkennen.

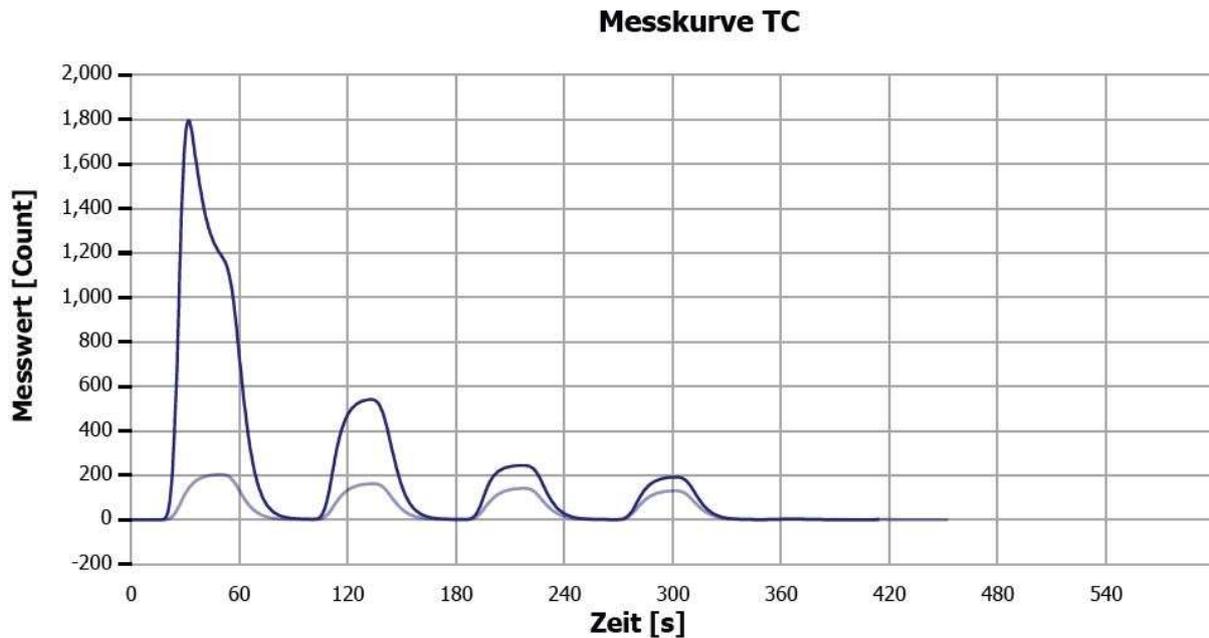


Abbildung 22: Auswertung der Elementaranalyse beim Spülen mit Raumluft, Messwert stetig abfallend

Nach der Untersuchung des Messgerätverhaltens und der Anpassung in der Versuchsführung ist mit den eigentlichen Absorptionsversuchen und Analysen begonnen worden. Tabelle 9 gibt die veränderten Parameter in der Methode zwischen der Dimethylether- und Methylamin-Messung an. Für Methylamin ist die Einspritzgeschwindigkeit der Probe in das Messgerät erhöht worden, die Messdauer verringert sich dadurch, der Einfluss auf das Messergebnis ist in Vergleichsversuchen nicht nachweisbar.

Tabelle 9: Methode der Elementaranalyse zur jeweiligen Bestimmung der Komponenten

Komponente	Methode	Variante	Temperatur [°C]	Einspritzgeschwindigkeit [mL/min]	maximale Integrationszeit [s]
Dimethylether	Kohlenstoff (gasförmig)	2	1100	5	480
Methylamin	Kohlenstoff (gasförmig)	9	1100	10	400

3.3.2 Dimethylether

Dimethylether ist die erste zu untersuchende, repräsentative Störkomponente aus der Abfallpyrolyse. Ihre Absorptionsfähigkeit soll im Versuchsaufbau im Labormaßstab ermittelt werden. Bei der organischen Verbindung handelt es sich um ein farbloses und hochentzündliches Gas, welches als zukünftige Alternative in verschiedenen Treibstoffanwendungen diskutiert wird [3].

Versuchsbeschreibung

Für die Absorptionsversuche mit Dimethylether konnte der Versuchsaufbau aus der CO₂-Absorption nahezu vollständig übernommen werden. Die Komponente liegt in einem Druckgasbehälter vor. Über ein Druckventil für Brenngase wird einer der beiden MFCs verbunden, der andere fördert Stickstoff als Trägergas. Die Proben werden in Gasbags an vorgesehenen Ventilen am Eingang und Kopf der Kolonne genommen. Vor dem Versuchsbeginn muss die Waschflüssigkeit entsprechend Tabelle 9 angemischt werden. Dimethylether wird auf seine Absorptionsfähigkeit in destilliertem Wasser, 0,05 molarer Natronlauge sowie 0,05 molarer Salpetersäure hin untersucht. Das zuzugebende Volumen an Salpetersäure bezieht sich auf die im Labor vorhandene 69 %ige Konzentration.

Tabelle 10: Einwaage an NaOH oder HNO₃ für die gewünschte Molarität

Molarität [mol/l]	0,05
Einwaage NaOH [g/l]	2,00
Einwaage HNO₃ [ml/l]	3,24

Über die Schlauchquetschpumpe wird zunächst die Absorptionsflüssigkeit in die Kolonne geleitet und die Füllkörper benetzt. Dann kann der Trägergasstrom kontinuierlich hochgefahren werden, um Druckstöße zu vermeiden. Als letztes wird der für den jeweiligen Versuchspunkt vorgesehene Volumenstrom an Störkomponente eingestellt, bevor nach einer Wartezeit von circa drei Minuten eine Probe genommen werden kann. Nacheinander werden die Messpunkte angefahren, der stationäre Zustand abgewartet und Proben genommen.

Versuchsergebnisse Dimethylether

Für die Untersuchung von Dimethylether werden insgesamt 69 Messpunkte ausgewertet. Zusätzlich zu den ersten Versuchen zum Umgang mit dem Messgerät sind 10 weitere Messungen durchgeführt worden, aus denen die Vertrauenswürdigkeit der berechneten Eingangskonzentration über einen Vergleich mit gemessenen Werten bestimmt wird (Diagramm 7).

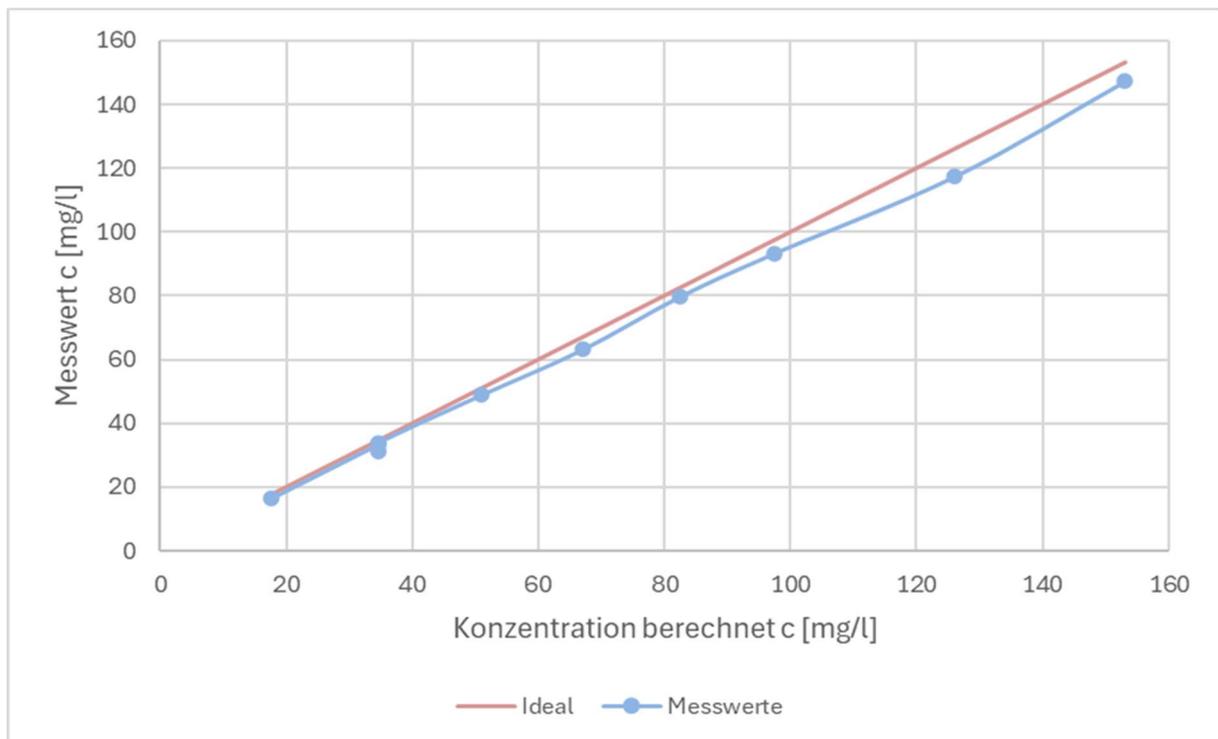


Diagramm 7: Veranschaulichung der Abweichung der berechneten Kohlenstoffkonzentration von der gemessenen

Die Messwerte tendieren dazu, unter den durch das Mischungsverhältnis vorgegebenen Werten zu liegen. Die Abweichung kann mehrere Gründe haben, unter anderem Ungenauigkeiten der MFC-Einstellungen oder eine schlechte Vermischung der beiden Gasströme im Kolonneneingang. Im Schnitt liegt der Fehler unter 5 %, die Ergebnisse der Elementaranalyse gelten als vertrauenswürdig.

Die Tabellen 11 und 12 listen die Messpunkte der Dimethylether-Versuche auf. Hier sind die Versuchsparameter sowie bereits die Reinigungsleistung γ_A eingetragen. Sie berechnet sich analog zu den Vorversuchen mit Kohlenstoffdioxid aus Formel 31 aus der berechneten

Eingangskonzentration und gemessenen Ausgangskonzentration. Für die rot markierten Messpunkten ist Salpetersäure als Absorptionsmittel verwendet worden, für Grün destilliertes Wasser, für Blau Natronlauge.

Bei der Auswertung der Messergebnisse der Elementaranalyse ist zu beachten, dass das Gerät die Konzentration an elementarem Kohlenstoff bestimmt. Das Ergebnis bezieht sich auf die zwei Kohlenstoffatome im Dimethylether-Molekül. Die Konzentration an Komponente wird über Formel 34 aus dem Messwert berechnet.

Tabelle 11: Teil 1 der Messpunktliste Dimethylether

Messpunkt #	$\dot{V} \text{ N}_2$ [l/min]	$\dot{V} \text{ C}_2\text{H}_6\text{O}$ [l/h]	Pumpeneinst. [%]	Molarität [mol/l]	c_{Messung} [mg/l]	y_A [%]	Name
1	0,5	1	80	0,05	0,274	99,21	0819 DME 1.1.2 o
2	0,5	2	80	0,05	0,324	99,52	0819 DME 1.2.2 o
3	0,5	3	80	0,05	0,359	99,63	0819 DME 1.3.2 o
4	0,5	4	80	0,05	0,389	99,69	0819 DME 1.4.2 o
5	0,5	5	80	0,05	0,431	99,72	0819 DME 1.5.2 o
6	1	1	80	0,05	0,353	97,99	0821 DME 2.1.1 o
7	1	2	80	0,05	0,687	98,01	0821 DME 2.2.1 o
8	1	3	80	0,05	0,962	98,12	0821 DME 2.3.3 o
9	1	4	80	0,05	1,160	98,27	0821 DME 2.4.1 o
10	1	5	80	0,05	1,460	98,23	0821 DME 2.5.1 o
11	1,5	1	80	0,05	0,560	95,25	0822 DME 3.1.1 o
12	1,5	2	80	0,05	1,100	95,28	0822 DME 3.2.1 o
13	1,5	3	80	0,05	1,570	95,46	0822 DME 3.3.1 o
14	1,5	4	80	0,05	2,040	95,53	0822 DME 3.4.1 o
15	1,5	5	80	0,05	2,640	95,32	0822 DME 3.5.2 o
16	1,5	1	60	0,05	0,792	93,28	0822 DME 4.1.1 o
17	1,5	3	60	0,05	2,220	93,58	0822 DME 4.2.2 o
18	1,5	5	60	0,05	3,740	93,37	0822 DME 4.3.1 o
19	0,5	1	60	0,05	0,239	99,31	0823 DME 5.1.1 o
20	0,5	3	60	0,05	0,341	99,65	0823 DME 5.2.1 o
21	0,5	5	60	0,05	0,418	99,73	0823 DME 5.3.1 o
22	1	1	60	0,05	0,493	97,20	0823 DME 6.1.1 o
23	1	3	60	0,05	1,250	97,55	0823 DME 6.2.1 o
24	1	5	60	0,05	1,840	97,77	0823 DME 6.3.1 o
25	0,5	1	40	0,05	0,284	99,18	0829 DME 7.1.1 o
26	0,5	3	40	0,05	0,544	99,44	0829 DME 7.2.1 o
27	0,5	5	40	0,05	0,872	99,43	0829 DME 7.3.1 o
28	1	1	40	0,05	0,901	94,87	0829 DME 8.1.1 o
29	1	3	40	0,05	2,450	95,20	0829 DME 8.2.1 o
30	1	5	40	0,05	4,470	94,58	0829 DME 8.3.1 o
31	1,5	1	40	0,05	1,490	87,35	0829 DME 9.1.1 o
32	1,5	3	40	0,05	4,180	87,91	0829 DME 9.2.1 o
33	1,5	5	40	0,05	7,390	86,90	0829 DME 9.3.1 o

Tabelle 12: Teil 2 der Messpunktliste Dimethylether

Messpunkt #	\dot{V}_{N_2} [L/min]	$\dot{V}_{C_2H_6O}$ [L/h]	Pumpeneinst. [%]	Molarität [mol/l]	c_{Messung} [mg/l]	γ_A [%]	Name
34	0,5	1	80	0	0,170	99,51	0829 DME 10.1.2 o
35	0,5	3	80	0	0,365	99,63	0829 DME 10.2.1 o
36	0,5	5	80	0	0,273	99,82	0829 DME 10.3.1 o
37	1	1	80	0	0,341	98,06	0903 DME 11.1.1 o
38	1	3	80	0	1,090	97,86	0903 DME 11.2.1 o
39	1	5	80	0	1,750	97,88	0903 DME 11.3.1 o
40	1,5	1	80	0	0,735	93,76	0903 DME 12.1.1 o
41	1,5	3	80	0	2,130	93,84	0903 DME 12.2.1 o
42	1,5	5	80	0	3,750	93,35	0903 DME 12.3.1 o
43	0,5	1	40	0	0,244	99,29	0905 DME 13.1.1 o
44	0,5	3	40	0	0,528	99,46	0905 DME 13.2.1 o
45	0,5	5	40	0	0,826	99,46	0905 DME 13.3.1 o
46	1	1	40	0	0,944	94,63	0905 DME 14.1.1 o
47	1	3	40	0	2,660	94,79	0905 DME 14.2.1 o
48	1	5	40	0	4,840	94,13	0905 DME 14.3.1 o
49	1,5	1	40	0	1,520	87,09	0905 DME 15.1.1 o
50	1,5	3	40	0	4,850	85,97	0905 DME 15.2.1 o
51	1,5	5	40	0	7,660	86,42	0905 DME 15.3.1 o
52	1	1	60	0	0,705	95,99	0905 DME 16.1.1 o
53	1	3	60	0	1,970	96,14	0905 DME 16.2.1 o
54	1	5	60	0	3,350	95,94	0905 DME 16.3.1 o
55	0,5	1	80	0,05	0,265	99,23	0906 DME 17.1.1 o
56	0,5	3	80	0,05	0,359	99,63	0906 DME 17.2.1 o
57	0,5	5	80	0,05	0,441	99,71	0906 DME 17.3.1 o
58	1,5	1	80	0,05	0,942	92,00	0906 DME 18.1.1 o
59	1,5	3	80	0,05	2,610	92,45	0906 DME 18.2.1 o
60	1,5	5	80	0,05	2,920	94,82	0906 DME 18.3.1 o
61	0,5	1	40	0,05	0,188	99,46	0909 DME 19.1.1 o
62	0,5	3	40	0,05	0,401	99,59	0909 DME 19.2.1 o
63	0,5	5	40	0,05	0,618	99,60	0909 DME 19.3.1 o
64	1,5	1	40	0,05	1,350	88,54	0909 DME 20.1.1 o
65	1,5	3	40	0,05	4,280	87,62	0909 DME 20.2.1 o
66	1,5	5	40	0,05	6,970	87,64	0909 DME 20.3.1 o
67	1	1	60	0,05	0,523	97,03	0909 DME 21.1.1 o
68	1	3	60	0,05	1,200	97,65	0909 DME 21.2.1 o
69	1	5	60	0,05	1,810	97,80	0909 DME 21.3.1 o

$$\gamma_A = \frac{c_{C_2H_6O,\alpha} - c_{C_2H_6O,\omega}}{c_{C_2H_6O,\alpha}} * 100 \quad (31)$$

Mit:

$$c_{C_2H_6O,\alpha} = \frac{\dot{n}_{C_2H_6O}}{\dot{V}_{C_2H_6O} + \dot{V}_{N_2}} \quad (32)$$

$$\dot{n}_{C_2H_6O} = \frac{\dot{V}_{C_2H_6O}}{V_{M,C_2H_6O}} \quad (33)$$

$$c_{C_2H_6O,\omega} = \frac{c_{Messung}}{M_{C_2}} * M_{C_2H_6O} \quad (34)$$

Mit: $M_{C_2} = 24,021 \frac{g}{mol}$ $M_{C_2H_6O} = 46,069 \frac{g}{mol}$

Betrachtet man die verschiedenen Eingangsvolumenströme von Dimethylether bei sonst gleichen Betriebsbedingungen fällt auf, dass diese kaum eine Änderung der Absorptionsleistung bewirken. Die maximal aufzunehmende Konzentration wird nicht erreicht. Der Einfluss der restlichen Versuchsparmeter soll in den Diagrammen 8, 9 und 10 ausgewertet werden. Dabei soll wieder auf die Berieselungsdichte sowie den Gasbelastungsfaktor eingegangen werden, neu ist das gewählte Waschmedium. Die jeweils gewählten Messpunkte sind in Tabelle 11 und 12 mit den in den Diagrammen verwendeten Farben markiert.

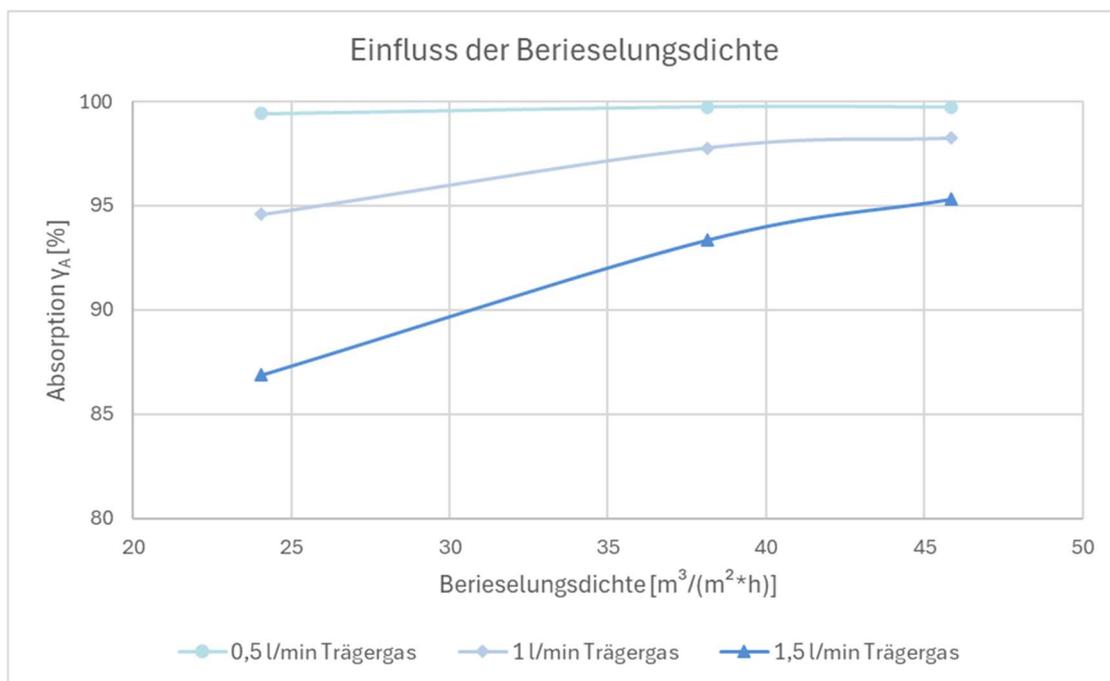


Diagramm 8: Einfluss der Berieselungsdichte auf die Absorption von Dimethylether

Mit steigender Berieselungsdichte verbessert sich auch die Absorption. Dies ist bei den Versuchen mit Dimethylether genauso zu beobachten wie bei der vorherigen Absorption von Kohlenstoffdioxid. Gleichzeitig ist im Diagramm bereits zu erkennen, dass die Reinigungsleistung

sich bei geringeren Trägergasströmen und damit niedrigerer Gasgeschwindigkeit in der Kolonne bereits mit deutlich weniger Einsatz der Waschflüssigkeit 100 % annähert.

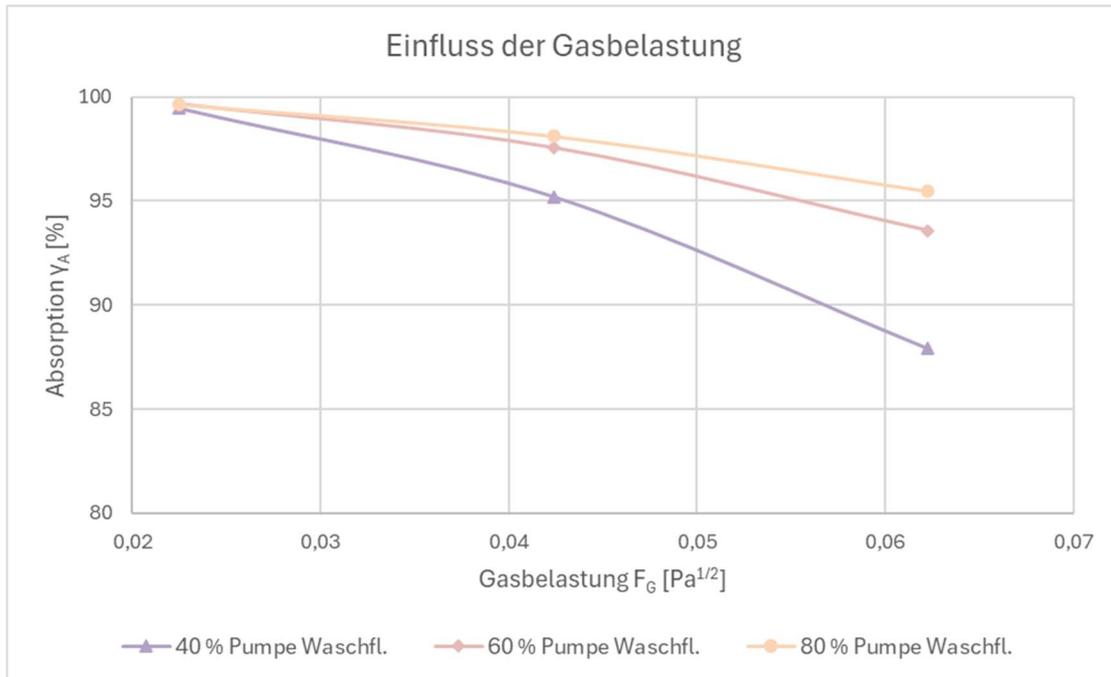


Diagramm 9: Einfluss des Gasfaktors auf die Absorption von Dimethylether

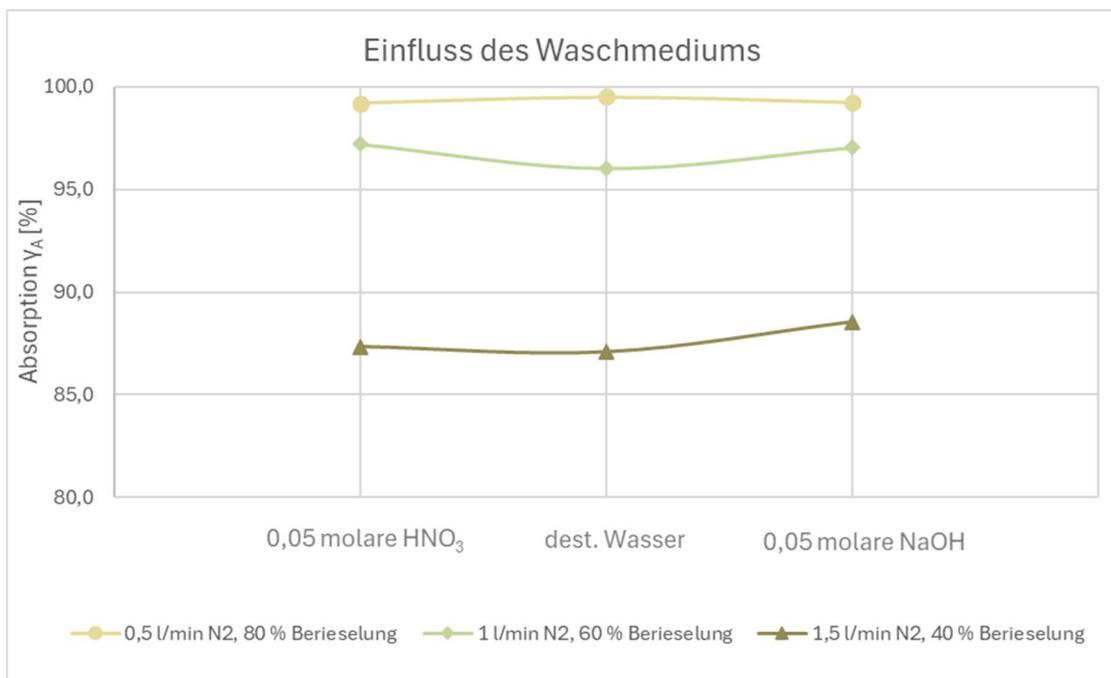


Diagramm 10: Absorption von Dimethylether an verschiedenen Betriebspunkten mit verschiedenen Waschmedien

Steigt die Gasbelastung, sinkt die Absorptionsleistung, dieser Trend ist aus der Untersuchung der Absorptionskolonne mit Kohlenstoffdioxid bekannt. Der Gasstrom passiert die Füllkörperpackung schneller, der Phasenkontakt ist verringert und der Stoffaustausch kann nicht schnell genug stattfinden. In Diagramm 9 ebenfalls zu beobachten ist die stärkere Auswirkung des Leistungsverlustes auf die Versuchsreihen mit geringerer Berieselungsdichte.

Zwischen den verschiedenen Waschmedien 0,05 molarer Salpetersäure, destilliertem Wasser und 0,05 molarer Natronlauge ist kaum ein Unterschied in der Reinigungsleistung zu beobachten. Gelegentliche, kleine Schwankungen können aufgrund entgegengesetzter Trends an anderen Versuchspunkten nicht auf die Auswahl der Absorptionsflüssigkeit zurückgeführt werden. Dimethylether lässt sich in der Versuchsanlage mit allen drei Flüssigkeiten gleich gut absorbieren.

Die Absorption der Schadstoffkomponente kann im Allgemeinen als erfolgreich betrachtet werden. Die Abreinigung ist hoch, gleichzeitig sind auch untere Grenzen erkennbar. In den Versuchen sind dieselben Trends wie in der Vorbetrachtung mit Kohlenstoffdioxid zu sehen.

3.3.3 Methylamin

Methylamin ist ein bei Raumtemperatur gasförmiger, leicht in Wasser löslicher Stoff, ähnelt in seinem Geruch dem von Ammoniak und formt eine reizende, hochentzündliche Atmosphäre. Es bildet eine starke Base. In dieser Arbeit wird es als zweite repräsentative Komponente aus der Pyrolyse von Kunststoffabfällen auf seine Absorptionsfähigkeit untersucht.

Versuchsbeschreibung

Die Untersuchung der Absorptionsfähigkeit von Methylamin hat neue Probleme und Herausforderungen mit sich gebracht. Der zu 33 m% in Ethanol-Lösung vorliegende Störstoff muss aus der flüssigen Phase in die gasförmige überführt und dem Trägergasstrom beigemischt werden. Hierfür kommen die in Kapitel 3.1.3 Peripherie beschriebenen Ergänzungen zum Aufbau, Verdampfer, Kondensator und HPLC-Pumpe zum Einsatz. Der MFC zur Förderung der Störkomponente entfällt.

Zusätzlich zu der verfahrenstechnischen Umgestaltung für die Verdampfung ist auch die Messmethode überdacht worden. Aufgrund der Befürchtung Kohlenstoff aus der Ethanol-Lösung mit in die Kolonne zu transportieren und die Messung zu beeinflussen, sind Überlegungen angestellt worden, den Methylamin-Gehalt über die Messung von Stickstoff in der Elementaranalyse zu bestimmen. Hierfür sind der Trägergasstrom auf Kohlenstoffdioxid umgestellt und erste Versuche durchgeführt worden. Der Betrieb der Kolonne mit CO_2 als Träger für Methylamin hat sich schnell als ungeeignet herausgestellt. Kurz nach dem Verdampfer ist an verschiedenen Stellen der Gasführung und insbesondere im Abscheidegefäß des Kondensators ein unbestimmter Stoff auskristallisiert (Abbildung 23). Die genaue Verbindung konnte nicht geklärt werden, da der Kontakt mit Luft das System wieder in die flüssige Phase überführt hat. Die Beeinflussung für die Versuchsdurchführung ist jedoch zu unbestimmt und groß gewesen, sodass sich für die Rückkehr zu Stickstoff als Trägergas und die Bestimmung des Methylamin-Gehaltes über die Kohlenstoff-Konzentration in der Probe entschieden worden ist. Für die Bestimmung des Kohlenstoff-Anteils aus dem Lösemittel Ethanol sind Blindwertproben untersucht worden.

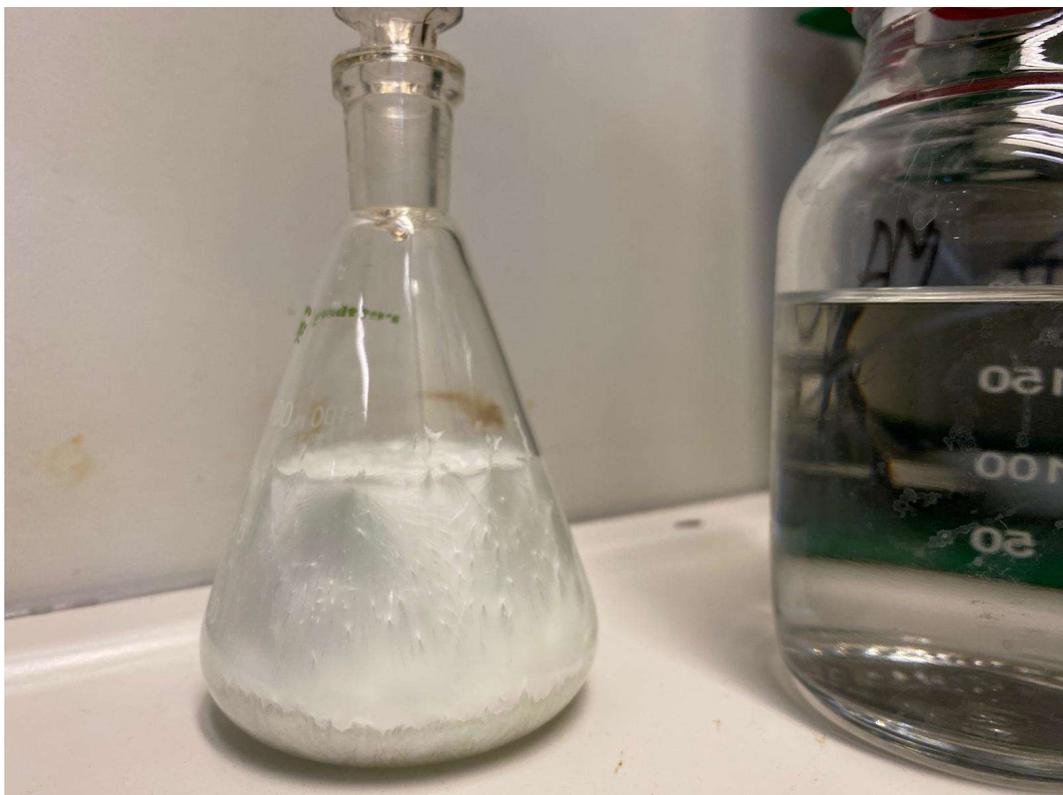


Abbildung 23: Auskristallisation aus der Verbindung Methylamin (Komponente) und Kohlenstoffdioxid (Trägergas)

Wie in den bisherigen Versuchen muss vor der Durchführung die Waschflüssigkeit nach dem beschriebenen Prinzip (Kapitel 3.3.2) angemischt werden. In den Versuchsreihen zur Absorption von Methylamin kommen 0,05 molare Natronlauge und destilliertes Wasser zum Einsatz. Danach kann die Kolonne hochgefahren werden. Das Wasserbad zur Verdampfung wird auf 84 °C erhitzt, der Kühlkreislauf im Kondensator aufgedreht und die Absorptionsflüssigkeit durch die Kolonne gefahren, um die Füllkörper bereits zu benetzen. Der Trägergasstrom wird schrittweise auf den geplanten Volumenstrom angehoben. Die Komponente in Lösung wird über die HPLC-Pumpe aus einem Vorlagegefäß flüssig entnommen und im Verdampfer dem Gasstrom siedend zugeführt. Direkt danach soll der Kondensator das Lösemittel Ethanol verflüssigen und abscheiden, während der restliche Gasstrom in die Kolonne eintritt. Nachdem alle Versuchsparameter entsprechend eingestellt sind, kann nach einer Wartezeit von drei Minuten zur Gewährleistung eines stationären Betriebspunktes mit der Probennahme begonnen werden. Es folgt die Einstellung des nächsten Messpunktes. Die mit Probe gefüllten Gasbags werden durch die Elementaranalyse bestimmt.

Versuchsergebnisse Methylamin

Die Untersuchung der Absorptionsfähigkeit von Methylamin beinhaltet 14 Messpunkte. Da die Eingangskonzentration der Komponente im Rohgas der Kolonne nicht über die Mischung zweier Gasströme bestimmt werden kann, sind zusätzlich 7 Messungen zur Ermittlung des Methylamin-Gehaltes am Kolonneneingang aufgenommen worden. Um den Blindwert an Kohlenstoff am Ein- und Ausgang der Versuchsanlage durch das Lösemittel Ethanol einbeziehen zu können, sind 15 weitere Messungen mit blankem Ethanol als Komponente durchgeführt worden. Die Versuchsparameter werden jeweils durch den Trägergasstrom Stickstoff, durch die Einstellung der HPLC-Pumpe und durch den geförderten Waschflüssigkeitsstrom über die Schlauchquetschpumpe definiert. Das Messergebnis wird von der Elementaranalyse direkt als Konzentration an Kohlenstoff in mg/l angegeben und kann nach der Subtraktion der Blindwerte mit dem Methylamin-Gehalt gleichgesetzt werden. In Tabelle 13 sind alle 14 Messpunkte für die Untersuchung von Methylamin aufgelistet. Die gemessenen Konzentrationen an Kohlenstoff am Ein- und Ausgang der Kolonne $c_{a,C}$ und $c_{w,C}$ werden mit den Blindwerten aus den Messungen mit Ethanol (Tabelle 14) verrechnet. Es ergeben sich die Methylamin-Eingangs- und Ausgangskonzentrationen.

Tabelle 13: Messpunkte und Ergebnisse der Absorptionsuntersuchung zu Methylamin

Messpunkt #	$\dot{V} N_2$ [l/min]	HPLC [ml/min]	Pumpe [%]	HNO ₃	c _{a,C} [mg/l]	c _{a,CH₅N} [mg/l]	c _{w,C} [mg/l]	c _{w,CH₅N} [mg/l]	Name	Y _A [%]
1	1,5	9	80	0,05	216,79	168,75	1,41	1,06	0926 MA 1.1.1 o	99,37
2	1,5	9	60	0,05	216,79	168,75	1,69	1,34	0926 MA 2.1.1 o	99,21
3	1,5	9	40	0,05	216,79	168,75	1,53	1,17	0926 MA 3.1.1 o	99,31
4	1,5	6	80	0,05	189,25	137,46	1,66	1,36	0926 MA 1.2.1 o	99,01
5	1,5	6	60	0,05	189,25	137,46	1,70	1,40	0926 MA 2.2.1 o	98,98
6	1,5	6	40	0,05	189,25	137,46	1,93	1,64	0926 MA 3.2.1 o	98,81
7	1	9	80	0,05	241,06	189,60	1,44	0,96	0927 MA 4.1.1 o	99,49
8	1	9	60	0,05	241,06	189,60	1,68	1,32	0927 MA 5.1.1 o	99,30
9	1	9	40	0,05	241,06	189,60	2,29	1,47	0927 MA 6.1.1 o	99,22
10	0,5	3	80	0,05	225,33	176,80	1,51	1,07	0927 MA 7.1.1 o	99,39
11	0,5	3	40	0,05	225,33	176,80	1,40	0,97	0927 MA 8.1.1 o	99,45
12	0,5	9	80	0,05	358,37	308,24	1,43	0,95	0927 MA 7.2.1 o	99,69
13	0,5	9	40	0,05	358,37	308,24	2,02	1,60	0927 MA 8.2.1 o	99,48
14	1,5	9	80	0	216,79	168,75	2,28	1,93	0927 MA 1.3.1 o	98,86

Tabelle 14: Blindwertmessungen zum Kohlenstoffgehalt an Kolonnenein- und Ausgang durch das Lösemittel Ethanol

Messungen Eingang (Blindwert)					
Messpunkt #	$\dot{V} N_2$ [l/min]	Einstellung HPLC [ml/min]	Messergebnis [mg/l]	Name	
1	1,5	9	48,04	0930 MA 3.0.1 u	
2	0,5	3	48,53	0930 MA 7.0.1 u	
3	0,5	9	50,13	0930 MA 8.0.2 u	
4	1,5	6	51,79	0930 MA 3.0.2 u	
5	1	9	51,46	0930 MA 6.0.1 u	
Messungen Ausgang (Blindwert)					
Messpunkt #	$\dot{V} N_2$ [l/min]	HPLC [ml/min]	Pumpeneinst. [%]	Messergebnis [mg/l]	Name
1	1,5	9	80	0,3513	0930 MA 1.0.1 o
2	1,5	9	60	0,3521	0930 MA 2.0.1 o
3	1,5	9	40	0,35856	0930 MA 3.0.1 o
4	0,5	3	80	0,43572	0930 MA 7.0.1 o
5	0,5	3	40	0,43032	0930 MA 8.0.1 o
6	0,5	9	80	0,4808	0930 MA 7.0.2 o
7	0,5	9	40	0,42117	0930 MA 8.0.2 o
8	1,5	6	60	0,29675	0930 MA 2.0.2 o
9	1,5	6	40	0,29094	0930 MA 3.0.2 o
10	1	9	40	0,81639	0930 MA 6.0.1 o

Die Reinigungsleistung der Absorption γ_A ergibt sich analog zur Kohlenstoffdioxid Absorption in Kapitel 3.2.3 aus folgender Formel (Formel 35):

$$\gamma_A = \frac{c_{CH_5N,\alpha} - c_{CH_5N,\omega}}{c_{CH_5N,\alpha}} * 100 \quad (35)$$

Die Ergebnisse aus Tabelle 13 zeigen, dass die Absorption unter allen Versuchsparametern sehr gut gelungen ist. Bei jedem Messpunkt ist eine Abreinigung von über 98 % erreicht. Interessant ist auch die Auswertung von Messung 14: gegenüber seinem Partnerpunkt 1 mit den sonst gleichen Einstellungen ist hier destilliertes Wasser statt 0,05 molarer Salpetersäure verwendet worden, das Ergebnis fällt nur um 0,5 % geringer aus.

Aufgrund der guten Absorption in allen Messpunkten sind die unterschiedlichen Einflüsse der Versuchsparameter schwierig abzuschätzen und darzustellen. Die geringfügigen Schwankungen werden durch Messabweichungen, Rundungen und Rechnungen schnell beeinflusst. Auswertungen dahingehend sind als wenig vertrauenswürdig einzustufen. Dennoch sind auch bei der Absorption von Methylamin die Trends aus den Vorversuchen mit Kohlenstoffdioxid im sehr kleinen Maßstab zu erkennen. Punkt 12 liefert das beste Absorptionsergebnis bei der geringsten Gasbelastung und höchsten Berieselungsdichte. Diagramm 11 veranschaulicht das Verhalten der Absorption aufgrund der verschiedenen Einflussfaktoren. Tabelle 15 bildet die Datengrundlage. Aus den wenigen Messpunkten ist eine Entwicklung nicht vorhersagbar, die Darstellung unterstützt bisher getroffene Aussagen lediglich.

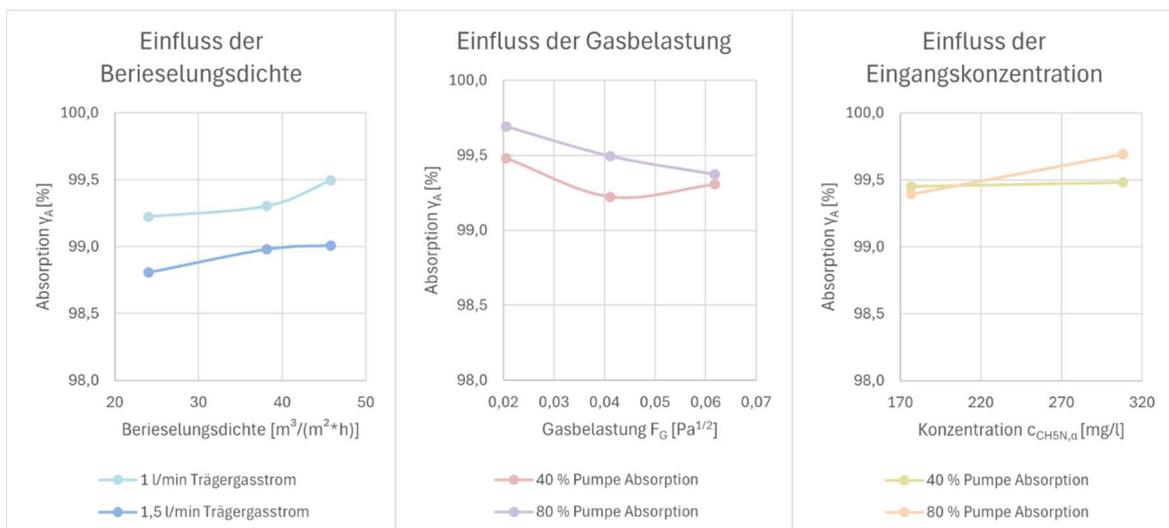


Diagramm 11: Trends in der Absorption von Methylamin nach verschiedenen Einflussfaktoren

Tabelle 15: Datengrundlage aus der Absorption von Methylamin zu Diagramm 11

Messpunkt #	B [m ³ /(m ² *h)]	F _g [Pa ^{1/2}]	C _{α,CH₅N} [mg/l]	Y _A [%]
1	45,8	0,062	168,75	99,37
2	38,1	0,062	168,75	99,21
3	24,0	0,062	168,75	99,31
4	45,8	0,062	137,46	99,01
5	38,1	0,062	137,46	98,98
6	24,0	0,062	137,46	98,81
7	45,8	0,041	189,6	99,49
8	38,1	0,041	189,6	99,30
9	24,0	0,041	189,6	99,22
10	45,8	0,021	176,80	99,39
11	24,0	0,021	176,80	99,45
12	45,8	0,021	308,24	99,69
13	24,0	0,021	308,24	99,48
14	45,8	0,062	168,75	98,86

Die Abreinigung von Methylamin aus der katalytischen Spaltung von polyolefinhaltigen Kunststoffabfällen wird als gut umsetzbar eingeschätzt.

4 Auswertung

4.1 Stoffdurchgangskoeffizient nach dem HTU-NTU-Modell

In diesem Kapitel sollen die Versuchsdaten in das HTU-NTU-Modell zur Auslegung einer Kolonne eingearbeitet und nach Umstellen des Konzepts der gasseitige Stoffdurchgangskoeffizient k^{OG} berechnet werden. Zur Lösung dieser Aufgabe ist eine Excel-Datei mit den Rechengrundlagen erstellt und die Versuchsdaten der Kohlenstoffdioxid-, der Dimethylether- und der Methylamin-Versuchsreihen hinterlegt worden. In einer Eingabemaske kann das Kürzel der Versuchsreihe und die Nummer eines einzelnen Messpunktes nach Tabelle 16 eingegeben werden, sodass die Berechnung der Stoffströme, Beladungen und weiteren für die Absorption in der Füllkörperkolonne wichtigen Daten für den spezifischen Betriebspunkt ausgegeben werden. Auf Grundlage der Formeln aus Kapitel 2.3.2 werden die spezifische Stoffübertragungsfläche und der gasseitige Stoffdurchgangskoeffizient k^{OG} berechnet. Stoffspezifische Größen sind für Temperaturen von $t = 20\text{ °C}$ und Drücke von $p = 1\text{ bar}$ bestimmt.

Tabelle 16: Übersicht über die Versuchsreihen und Versuchspunkte zur Eingabe in Excel

Versuchsreihen:	Kohlenstoffdioxid	Dimethylether	Methylamin
Kürzel:	C	D	M
Versuchsanzahl:	27	69	14

Die Abbildungen 24 und 25 zeigen Auszüge aus der Berechnungs-Excel für den Versuchspunkt „C12“, dem 12. Messwert in der Kohlenstoffdioxid-Messreihe. Tabelle 17 listet berechnete Stoffübertragungskoeffizienten verschiedener Messpunkte unterschiedlicher Betriebspunkte auf. Je nach eingestellten Parametern schwankt der Stoffübergang. Messpunkte mit einem besseren Stoffaustausch und damit einer höheren Reinigungsleistung haben einen größeren k^{OG} -Wert.

Gasphase								
Name		Trägergas T	Komponente A_1	Komponente A_2	Komponente A_3	Komponente A	Rohgas G	
		Stickstoff N ₂	Kohlenstoffdioxid	Dimethylether	Methylamin	gesamt	T & A	
Molare Masse	M _G [g/mol]	28,013	44,01	46,069	31,058	-	28,653	
Dichte	ρ _G [g/cm ³]	0,00125	0,00198	0,655	0,655	-	0,00119	
Volumenstrom	Ṡ _G [l/h]	120	5,000	0,000	0,000	5,000	125,000	
Stoffmengenstrom	ñ _G [mol/h]	4,989	0,208	0,000	0,000	0,208	5,196	
Massenstrom	ṁ _G [g/h]	139,744	9,148	0,000	0,000	9,148	148,892	
Gasgeschwindigkeit	w _G [m/s]						76,753	
Molanteil	y _i [mol/mol]	0,96	0,04	0,00	0,00	0,04	1,00	
Henry-Konstante	K _H [bar]	Kohlenstoffdioxid - dest. Wasser						3,3988E-144
Absorption								
		Eingang α	Ausgang ω					
Beladung	Y [mol/mol]	0,042	0,03543					
Gleichgewichtsbeladung	Y* [mol/mol]	0	0,00000					
HTU-NTU								
HTU	[m]	3,27		NTU	[]	0,162		
k ^{OG}	[m/s]	0,000522		ΔY _m	[]	0,038		
H	[m]	0,53						

Abbildung 24: Auszug aus der Berechnungs-Excel zur Berechnung von Versuchspunkt C12, k^{OG}

Flüssigphase						
Name		L_0	L_1	L_2	Absorptionsfl. L	
		dest. Wasser	Natriumhydro	Salpetersäure	L Annahme dest.	
Molare Masse	M _L [g/mol]	18,015	39,997	63,013	18,015	
Dichte	ρ _L [g/cm ³]	0,997	2,13	1,55	0,997	
Volumenstrom	Ṡ _L [l/h]	13,195	-	-	13,195	
		Eingang α	Ausgang ω			
Beladung	X [mol/mol]	0	4,439E-05			
effektive Stoffübertragungsfläche a _{eff}					Bedingungen	Quelle
effektive Stoffübertragungsfläche	a _{eff} [1/m]	431,95	σ [mN/m]	72,74	t = 20 °C, Sättigungszustand	VDI-Wärmeatla
Volumenbezogene Oberfläche	a _V [m ² /m ³]	1150	w _L [m/s]	0,0081		
Modell nach Onda	a _{eff} /a _V []	0,376	ρ _L [kg/m ³]	997		
			η _L [Pa s]	0,0010016	p = 1bar, t = 20°C	VDI-Wärmeatla
			g [m/s ²]	9,81		

Abbildung 25: Auszug aus der Berechnungs-Excel zur Berechnung von Versuchspunkt C12, a_{eff}

Tabelle 17: berechnete Stoffübertragungskoeffizienten verschiedener Messpunkte

Versuchsreihe	Versuchspunkt	k^{OG} [10^{-4} m/s]
Kohlenstoffdioxid	1	0,31
	8	2,48
	12	0,52
Dimethylether	4	4,00
	40	5,68
	50	4,85
Methylamin	1	10,65
	7	7,40
	14	9,39

Aus den empirischen Gleichungen der Diffusionskoeffizienten in Kapitel 2.3.2 nach FULLER, TYN und CALUS kann der Stoffübertragungskoeffizient theoretisch dem Modell entsprechend berechnet und mit den praktisch ermittelten Werten verglichen werden. Hierfür sind weitere Stoffwerte der Komponenten und Absorptionsmittel notwendig. Der Vergleich von Modell und Praxis wird in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

4.2 Aussicht für Technikumsanlage

Aus den gewonnenen Erkenntnissen zur Absorptionsfähigkeit der Störkomponenten Dimethylether und Methylamin als repräsentative Pyrolysegase polyolefinhaltiger Kunststoffabfälle soll ein Ausblick für die Technikumsanlage im Pool-in-Loop-Projekt gegeben werden.

Beide Störkomponenten konnten in der Versuchsanlage gut absorbiert werden. Ein Einfluss der Waschmedien konnte nicht nachgewiesen werden, sodass selbst die Absorption mit destilliertem Wasser zu einem hohen Reinigungsgrad führt. Über die ermittelten Einflussgrößen können favorisierte Betriebsbedingungen festgelegt und über die angelegte Excel-Datei die passenden Kolonnendaten bestimmt werden. Mit festgelegten Parametern wie der Berieselungsdichte, dem Trägergasstrom und den Eingangs- sowie Zielbeladungen, kann über die berechneten Stoffübergangskoeffizienten die nötige Kolonnenhöhe abgeschätzt werden. Für eine genaue Auslegung muss über diese Parameter entschieden werden.

Mit der im kleinen Maßstab gut funktionierenden Absorption der Störkomponenten wird zuversichtlich auf den Aufbau der Technikumsanlage geblickt.

5 Diskussion

Hauptbestandteil dieser Arbeit ist der Aufbau der Versuchsanlage zur Untersuchung der Absorptionsfähigkeit von Dimethylether und Methylamin im Labormaßstab. Diese Aufgabe konnte erfolgreich umgesetzt und die Datengrundlage zur Auslegung der Absorptionskolonne der Technikumsanlage gesammelt werden. Die praktisch ermittelten Werte konnten grundlegend in das HTU-NTU-Modell zur Beschreibung der Absorption in Packungskolonnen eingebaut werden, der Vergleich von Modell und Praxis bleibt jedoch aus. Verschiedene Annahmen und Vereinfachungen bringen Unsicherheiten in die Rechnungen mit hinein. Die Temperaturen der Gas- und Flüssigkeitsströme sind während des Betriebs nicht gemessen und grundsätzlich mit 20 °C angenommen worden. Die zur Berechnung der Gleichgewichtsbeladung benötigten Henry-Koeffizienten konnten nicht für alle Phasenkontakte berechnet werden. Die Beobachtungen aus den zahlreichen Versuchspunkten können dennoch für die Abschätzung der Technikumsanlage genutzt werden.

Die Versuchsanlage steht für die Ermittlung weiterer Daten für die Auslegung einer Packungskolonne, die im Zuge dieser Arbeit nicht bestimmt worden sind, zur Verfügung. Der kontinuierliche Betrieb der Absorptionskolonne mit einem im Kreis gefahrenen Waschmittel konnte im Rahmen der Bachelorarbeit nicht getestet werden. Zudem bietet sich der Aufbau zur Untersuchung der Absorptionsfähigkeit weiterer Störkomponenten an.

Die theoretische Betrachtung der Absorption schwankt, je nachdem welches Stoffübertragungsmodell genutzt wird. Viele der Gleichungen haben einen empirischen Ursprung. In dieser Arbeit wird ausschließlich das HTU-NTU-Modell auf Basis der Zweifilmtheorie genutzt.

Die Untersuchung der Absorptionsfähigkeit von Störstoffen aus der katalytischen Spaltung von polyolefinhaltigen Abfällen hat zum Erkenntnisgewinn im chemischen Recycling von Kunststoffabfällen beigetragen.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit mit dem Titel:

„Aufbau einer Versuchsanlage zur Gasabsorption im Labormaßstab und Untersuchung der
Absorptionsfähigkeit von Störstoffen aus der katalytischen Spaltung von polyolefinhaltigen
Abfällen“

selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Die digitalisierte Fassung der Arbeit stimmt mit der in Schriftform vorgelegten Fassung wörtlich überein.

Name, Vorname: Schüttauf, Julian

Matrikelnummer: 26246

Ort, Datum

Unterschrift

Literaturverzeichnis

- [1] A., k. (1998). *Absorption: Lexikon der Chemie*. Von <https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/absorption/32> abgerufen
- [2] A., k. (k. A.). *pool-in-loop Projekt*. Von <https://www.hs-merseburg.de/hochschule/projekte/pool-in-loop/> abgerufen
- [3] Azizi, Z., Rezaeimanesh, M., Tohidian, T., & Rahimpour, M. R. (2018). Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, S. 150-172.
- [4] Colburn, A. P. (1. April 1941). Simplified Calculations of Diffusional Processes. *Industrial & Engineering Chemistry*, S. 459-467.
- [5] Dietzsch, B., Domke, R., Fleischhauer, W., Leven, V., Müller, W., Ohling, W., . . . Tarján, I. (2018). *Taschenbuch der Verfahrenstechnik*. München: Carl Hanser Verlag München.
- [6] Feuerriegel, U. (2016). *Verfahrenstechnik mit Excel*. Wiesbaden: Springer Vieweg.
- [7] Gesellschaft, V. (2013). *VDI-Wärmeatlas*. Berlin Heidelberg: Springer Vieweg.
- [8] GmbH, B. D. (2024). *Fluidat*. Von <https://fluidat.com/default.asp> abgerufen
- [9] GmbH, B. D. (k. A.). *FLEXI-FLOW™ Compact Massendurchflussmesser und Massendurchflussregler*. Von <https://www.bronkhorst.com/de-de/produkte/gas-durchfluss/flexi-flow-compact/> abgerufen
- [10] Hanusch, F., Rehfeldt, S., & Klein, H. (2017). Flüssigkeitsmaldistribution in Füllkörperschüttungen: Experimentelle Untersuchung der Einflussparameter. *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 89, No. 11, S. 1550-1560.
- [11] Kirschbaum, E. (1940). *Destillier- und Rektifizierertechnik*. Berlin: Springer.
- [12] Kouri, R. J., & Sohlo, J. (1996). Liquid and gas flows in random packings. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal* Vol. 61, Issue 2, S. 95-105.
- [13] Kouri, R., & Sohlo, J. (1987). Liquid and gas flow patterns in random and structured packings. *Institution of Chemical Engineers Symposium No. 104*, S. B193-B211.
- [14] Lewis, W., & Whitman, W. (1. Dezember 1924). Principles of Gas Absorption. *Industrial & Engineering Chemistry*, S. 1215-1220.

- [15] Onda, K., Takeuchi, H., & Okumoto, Y. (1968). Mass Transfer Coefficients between Gas and Liquid Phases in Packed Columns. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 56-62.
- [16] Quittek, D. (k. A.). *Füllkörper aus Keramik*. Von <https://vff.com/produkte/fuellkoerper/keramik.html> abgerufen
- [17] Schwister, K., & Leven, V. (2020). *Verfahrenstechnik für Ingenieure*. München: Carl Hanser Verlag München.
- [18] Seitz, M. (2024). *pool-in-loop: Entwicklung eines energieeffizienten Depolymerisationsverfahrens für polyolefinhaltige Kunststoffabfälle mit Hilfe von Katalysatoren zur direkten Herstellung von Polymeren für Kunststoffneuware*. Von https://bmbf-kurt.de/Projekte/pool_in_loop.html abgerufen
- [19] Seitz, M., & Schröter, S. (8. März 2022). *Catalytic Depolymerization of Polyolefinic Plastic Waste*. Von <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/cite.202100182> abgerufen
- [20] Thormann, K. (1928). *Destillieren und Rektifizieren*. Berlin: Springer.
- [21] Tyn, M., & Calus, W. (1975). Diffusion coefficients in dilute binary liquid mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 106-109.