



**RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM
Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik“**

CO₂-Abreicherung in einer Blasensäule

**„Absorptionsuntersuchungen in einer Blasensäule
am Beispiel Stoffsystem CO₂/N₂/H₂O“**

für
Fachlabor UTRM
SoSe 2017

Betreuer:	Herr G. Ewert	Frau L. Sengen	Herr H. Alemyar
Telefon:	0234/32-26400	- 25908	- 26342
Raum:	IC 3/121	IC 3/107	IC 4/153
Labor:	IBN 02		

Inhalt

Liste der Symbole	3
1 Einleitung	4
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Fluiddynamik	5
2.2 Gasgehalt und Stofftransport	6
2.3 Anwendungsbereiche	8
3 Aufbau der Anlage	9
4 Messmethodik und Versuchsauswertung	10
5 Aufgabenstellung	11
6 Literatur	12
7 Anhang	13

Liste der Symbole

Symbol	Dimension	physikalische Größe
a	$[m^2/m^3]$	spezifische Oberfläche
V	$[m^3]$	Volumen
A	$[m^2]$	Querschnitt der Kolonne
D_f	$[m^2/s]$	Dispersion oder Diffusionskoeffizient
g	$[m/s^2]$	Erdbeschleunigung
v_g	$[m/s]$	Gasleerrohrgeschwindigkeit
d_{col}	$[m]$	Kolonnendurchmesser
ε_g	$[-]$	Gasgehalt
ρ	$[kg/m^3]$	Dichte
σ	$[N*m]$	Oberflächenspannung
η	$[Pa*s]$	Viskosität
V°, L°	$[mol/s]$	Gas- bzw. Flüssigkeitsstrom Konzentrationen in der Flüssigkeit, bzw. in der Gasphase
X,Y	$[-]$	* - an der Phasengrenzfläche, bzw. im Gleichgewichtszustand
Indizes b und t		„bottom“ und „top“

1. Einleitung

Blasensäulen sind im weitesten Sinne Apparate, in denen Gas in Form von Blasen mit Flüssigkeit in Kontakt gebracht wird. Das kann schon allein zur Vermischung der flüssigen Phase zweckmäßig sein. Viel häufiger jedoch werden Stoffe bei gleichzeitiger Änderung des Aggregatzustandes von der einen in die andere Phase transportiert. Das ist beispielsweise beim Lösen gasförmiger Reaktionskomponenten in der Flüssigkeit oder bei der Desorption flüssiger Reaktionsprodukte der Fall. Beide Vorgänge können auch simultan ablaufen. Fast immer findet dabei eine chemische oder biologische Umsetzung in der flüssigen Phase statt. Je nach Art der Aufgabestellung kann es sinnvoll sein, durch besondere Maßnahmen den Stoffaustausch zwischen beiden Phasen zu intensivieren oder aber eine gezielte Verweilzeitverteilung einer oder beider Phasen anzustreben.

In der Flüssigkeit können zusätzlich inerte, katalytisch wirksame oder reaktive Partikel suspendiert sein. Technische Reaktoren haben für Massenprodukte 30 bis 300 m³ Inhalt. Noch größere Blasensäulen bis zu 3000 m³ Inhalt werden beispielsweise als Fermenter zur Protein-Erzeugung aus Methanol eingesetzt. Die größten Einheiten mit ca. 20 000 m³ sind für Abwasserreinigung gebaut worden.

Blasensäulen stellen sehr anpassungsfähige Gas-Flüssigkeits- Kontaktapparate dar. Die einfachste Bauform einer Blasensäule besteht aus einem senkrecht stehenden leeren Rohr. Das Gas wird am Boden zugeführt, und die Flüssigkeit wird durch den Apparat im Gleich- oder Gegenstrom geleitet. Vielmehr wird für die speziellen Anwendungen insbesondere im Bereich chemischer oder biologischer Reaktoren eine Reihe von Modifikationen genutzt. Die in der einfachen Blasensäule auftretende Rückvermischung von Gas und Flüssigkeit sowie die ungleichmäßige Verteilung der Blasen über den Querschnitt kann durch Einbau von Böden nachhaltig reduziert werden. Dies ist ebenfalls durch die Installation einer Packung bzw. Schicht zu erreichen. Sämtliche Apparate können sowohl im Gleich- als auch im Gegenstrom arbeiten.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Fluiddynamik

Die Aufwärtsbewegung des Blasenschwarms führt zum Auftreten dreier unterschiedlicher Strömungszustände. Die entscheidende Größe für das Strömungsregime stellt die Gasleerrohrgeschwindigkeit dar. Der sogenannte homogene Strömungsbereich ist durch ein enges Blasengrößenspektrum gekennzeichnet. Die Blasen sind relativ gleichmäßig über den Apparatequerschnitt verteilt. Dieser Strömungszustand bleibt je nach Stoffsystem und Begasungseinrichtung bis zu Leerrohrgeschwindigkeiten von 0.03 bis 0.08 m/s erhalten (s. Abb. 1).

Bei höheren Gasbelastungen verschwindet die gleichförmige Verteilung der Gasblasen. Es entsteht eine stark turbulente Strömungsstruktur. In diesem heterogenen Strömungsbereich kommt es zur Bildung von Großblasen bzw. Blasenagglomeraten, die mit hoher Geschwindigkeit bevorzugt in der Säulenmitte aufsteigen. Dadurch kommt es teilweise zu so heftigen Zirkulationsströmungen, dass Blasen, der Größe wie im homogenen Strömungszustand, in der Nähe der Behälterwand wieder nach unten transportiert werden.

In Säulen geringen Durchmessers, die häufig als Laborapparaturen eingesetzt werden, tritt bei hohen Gasbelastungen die Kolbenblasenströmung auf. Die entstehenden großen Blasen werden durch die Apparatewand stabilisiert und bilden so die charakteristische Kolbenform aus.

Der Zusammenhang zwischen Gasleerrohrgeschwindigkeit und Apparatedurchmesser wird durch folgende Abbildung in Form einer Strömungskarte wiedergegeben. Die Kenntnis der Strömungsform ist von besonderer Bedeutung, da die Produktivität von Blasenreaktoren entscheidend vom Strömungsbereich bestimmt wird.

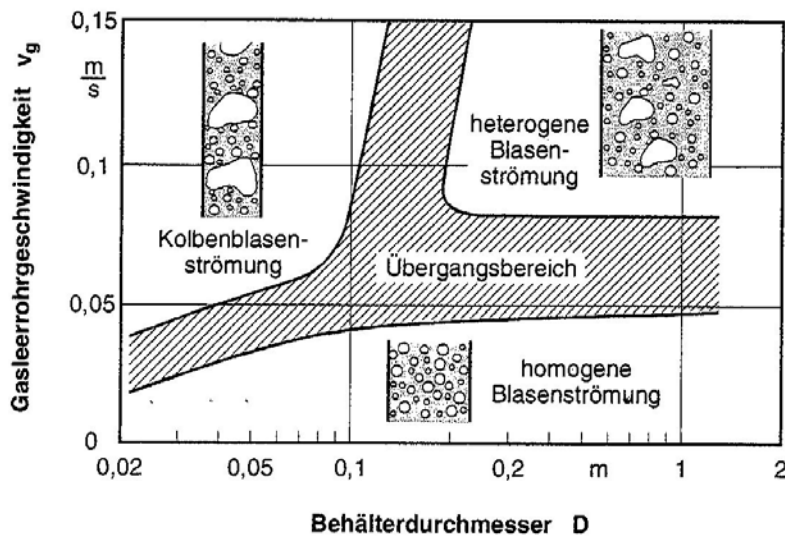


Abb. 1 Strömungsbereiche in Blasensäulen

2.2 Gasgehalt und Stofftransport

Gasgehalt

Der Gasgehalt ist einer der zentralen Betriebsparameter, da er nicht nur die Phasenanteile und die Gasphasenverweilzeit kennzeichnet, sondern auch für den Stoffübergang zwischen Flüssigkeit und Gas entscheidend ist. Der Gasgehalt wird vor allem von der Gasbelastung bestimmt, ist jedoch in starkem Maß vom Stoffsystem abhängig. Demzufolge existiert eine Fülle von Korrelationen, die jedoch nur für die speziell untersuchten Stoffsysteme gültig sind. Der Gasgehalt ist definiert als Anteil der Gasphase am Gesamtvolumen der Dispersion:

$$\varepsilon_g = \frac{V_g}{V_g + V_f} \quad (1)$$

Für Apparatedurchmesser größer als 0,15m zeigt sich keine Abhängigkeit des Gasgehalts von den Behälterabmessungen. Der Zusammenhang zwischen Gasgehalt und Gasbelastung lässt sich in aller Regel durch die Proportionalität $\varepsilon_g \sim v_g^n$ darstellen.

Im homogenen Strömungsbereich nimmt n einen Wert von etwa eins an. Mit dem Auftreten von Großblasen sinkt der Exponent n von v_g ab, d.f. wächst nur noch unterproportional mit der Gasbelastung. Mit zunehmendem Anteil der Großblasen am Gesamtgasgehalt wird der Exponent n kleiner. Im ausgeprägten heterogenen Bereich nimmt n je nach Stoffsystem schließlich Werte zwischen 0,4 bis 0,7 an.

Für eine abschätzende Berechnung des mittleren Gasgehalts, die in der Praxis häufig benötigt wird, eignet sich die nachstehende Beziehung, die auf der Untersuchung einer größeren Zahl von Stoffsystemen basiert:

$$\frac{\varepsilon_g}{(1 + \varepsilon_g)^4} = C_1 \cdot \left(\frac{g \cdot d_{col}^2 \cdot \rho_f}{\sigma} \right)^{1/8} \cdot \left(\frac{g \cdot d_{col}^3 \cdot \rho_f}{\eta_f^2} \right)^{1/12} \cdot \left(\frac{v_g}{\sqrt{g \cdot d_{col}}} \right) \quad (2)$$

Die Konstante C_1 nimmt für reine Flüssigkeiten und unpolare Lösungen den Wert 0,2 und Elektrolytlösungen den Wert 0,25 an. Die Gleichung beinhaltet eine gewisse Abhängigkeit des Gasgehalts vom Apparatedurchmesser. Allerdings ist für $d_{col} > 0,6\text{m}$ stets ein Wert von 0,6 m einzusetzen, so dass sich der Durchmesser einfluss dann auch in dieser Gleichung verliert. Generell liegt eine örtliche Verteilung des Gasgehalts in der Blasensäule vor. Es ergeben sich Unterschiede im Gasgehalt sowohl in axialer als auch in radialer Richtung. Allerdings werden diese Unterschiede bei dem Laborversuch wegen der geringeren Abmessungen der Kolonne vernachlässigt.

Stofftransport

Die Phasengrenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas hängt wie der Gasgehalt von Geometrie Größen, Betriebsbedingungen und dem Stoffsystem ab. Zwischen dem Gasgehalt und der volumenspezifischen Phasengrenzfläche besteht außerdem folgender Zusammenhang:

$$a = \frac{A}{V_{ges}} = \frac{6 \cdot \varepsilon_g}{d_B} \quad (3)$$

d_B - Blasendurchmesser

Grundsätzlich ist der Zuwachs der Phasengrenzfläche im homogenen Strömungsbereich mit steigender Gasbelastung größer als im heterogenen Bereich. Dies liegt an der Großblasenbildung im heterogenen Bereich, da die volumenspezifische Phasengrenzfläche der Großblasen deutlich geringer als die der übrigen Blasen ist. Von Akita und Yoshida (1974) stammt die folgende Korrelation zur Berechnung der spezifischen Phasengrenzfläche:

$$a \cdot d_{col} = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{g \cdot d_{col}^2 \cdot \rho_f}{\sigma_f} \right)^{0,5} \cdot \left(\frac{g \cdot d_{col}^3 \cdot \rho_f}{\eta_f^2} \right)^{0,1} \cdot \varepsilon_g^{1,13} \quad (4)$$

Der aus dieser Beziehung folgende Einfluss des Kolonnendurchmessers $a \sim d_{col}^{0,3}$ gilt allerdings nicht gemäß einer Reihe von experimentellen Untersuchungen bei größeren Kolonnendurchmessern oberhalb ca. 0,3 m. Die Korrelation kann als konservative Abschätzung bei niedrigen Gasbelastungen verwendet werden.

Der in Blasensäulen zwischen Gas und Flüssigkeit ausgetauschte Strom lässt sich in den meisten Fällen durch den volumenspezifischen Stoffübergangskoeffizienten $\beta_f \cdot a$ beschreiben, der das Produkt aus dem flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten und der spezifischen Phasengrenzfläche darstellt. Zur Bestimmung des übertragenen Stoffstroms ist allerdings noch die Kenntnis des treibenden Konzentrationsprofils notwendig. Dazu muss das Durchmischungsverhalten in der Gas- und Flüssigphase bekannt sein. Sowohl in technischen Apparaten als auch in der Laborkolonne kann zur Abschätzung davon ausgegangen werden, dass die beiden Phasen vollständig vermischt sind.

Wie der Gasgehalt bzw. die Phasengrenzfläche hängt auch der $\beta_f \cdot a$ -Wert von der Gasbelastung und dem Stoffsystem ab. Für die Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten von der Gasbelastung ergibt sich die Proportionalität $\beta_f a \sim v_g^n$ wobei hier nach den Ergebnissen verschiedener Autoren Werte zwischen 0,7 bis 0,92 annehmen. Nachstehende Gleichung stellt eine gut durch experimentelle Ergebnisse abgestützte Beschreibung des $\beta_f \cdot a$ -Werts dar:

$$\frac{\beta_f \cdot a \cdot d_{col}}{D_f} = 0,6 \cdot \left(\frac{\eta_f}{\rho \cdot D_f} \right)^{0,5} \left(\frac{g \cdot d_{col}^2 \cdot \rho_f}{\sigma_f} \right)^{0,62} \left(\frac{g \cdot d_{col}^3 \cdot \rho_f^2}{\eta_f^2} \right)^{0,31} \cdot \varepsilon_g^{1,1} \quad (5)$$

Behälterdurchmesser oberhalb von 0,6 m führen zu keiner Änderung des $\beta_f \cdot a$ - Wertes mehr. Daher ist für d_{col} als Maximalwert einzusetzen. Allerdings sind im homogenen Strömungsbereich durch die Begasung mit Sinterplatten um den Faktor 2 bis 3 höhere Stoffübergangskoeffizienten erreichbar.

2.3 Anwendungsbereiche

Blasensäulen stellen sehr kostengünstige und anpassungsfähige Apparate dar, die auch in sehr großen Abmessungen realisiert werden können. Hauptanwendungsgebiete sind chemische oder biologische Reaktoren. Es zeigt sich, dass konventionelle Blasensäulen ohne Einbauten in der industriellen Praxis eher unterrepräsentiert sind. Neben Airlift-Schlaufen werden kaskadierte Blasensäulen und Blasensäulen mit äußerem Flüssigkeitseinlauf eingesetzt. Die Abfuhr größerer Wärmeströme wird vorzugsweise durch äußere Flüssigkeitsumläufe realisiert. Quer- oder längsangeströmte Rohrbündeleinbauten werden dagegen nur selten eingesetzt. Der wesentliche Unterschied im Anwendungsprofil gegenüber anderen Gas/Flüssigkeits-Kontaktapparaten z.B. Füllkörperkolonnen, begaster Rührbehälter usw. besteht in der üblicherweise langen Flüssigkeitsverweilzeit. Die ablaufenden Reaktionen sind also stets vergleichsweise langsam, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit und nicht der Stofftransport für die Auslegung entscheidende Größe darstellt.

3. Aufbau der Anlage

Aufbau

Hauptteil der Anlage ist eine 1.5m lange und 5cm dicke (innen Durchmesser) Kolonne aus Glas, die mit einem Doppelmantel zur Thermostatierung versehen ist. Die Gas- und Flüssigkeitseingangsströme werden mit Hilfe von zwei speziell gefertigten Verteiler in die Kolonne geleitet. Die Leitungen der Anlage sind entweder Metallrohre mit 8mm Durchmesser oder Silicon- und Teflonschläuche. Zur Anlage gehört auch ein Vorratsbehälter mit Volumen von 20L, in dem sich die vor dem Versuch vorbereitete Waschflüssigkeit befindet. Die Waschflüssigkeit wird durch eine Zahnradpumpe zum oberen Teil der Kolonne geleitet. Die Flüssigkeitsmenge pro Minute wird mittels der Drehgeschwindigkeit der Pumpe gesteuert und mit einem

entsprechenden Rotameter gemessen. Die Abhängigkeit zwischen dem Flüssigkeitsstrom und der Drehgeschwindigkeit befindet sich im Anhang des Scripts in Form einer graphischen Darstellung. Als Gas-Feed wird ein Gemisch aus CO₂ und N₂ verwendet. Der Gasstrom wird manuell durch ein Rotameter gesteuert und hat eine vorgegebene Zusammensetzung von 21,0 vol% CO₂.

Messstellen

Die Kolonne ist mit insgesamt 6 Messstellen für die Temperaturerfassung und eine Messstelle für die CO₂-Gaskonzentration ausgerüstet. Die Temperaturen der beiden Phasen bzw. des Kühlwassers bei Eintritt und Austritt werden mit Thermoelementen von Typ K gemessen. Die CO₂-Konzentration wird mit einem NDIR CO₂-Gas-Analysator bestimmt. Je nach Konzentrationsbereich stehen zwei Gas-Analysatoren zur Verfügung – ein (Nr. 1) misst Konzentrationen von 0 bis 0.1vol% (0 bis 1000ppm), der andere (Nr. 2) von 0.01 bis 25vol%. Die Analysatoren sind mit einem Rechner verbunden, wo alle Messwerte mittels des LabView Programms online gespeichert und bearbeitet werden können.

4. Messmethodik und Versuchsauswertung

Der Wirkungsgrad der Kolonne soll am Beispiel des einfachen Stoffsystem CO₂/Wasser ermittelt werden. Prinzipiell wird bei einem Versuch die Austrittskonzentration vom CO₂ mittels eines Gas-Analysators gemessen. Eine Gas-Flasche mit CO₂/N₂ Gasgemisch ist die Quelle des Gasstromes, wobei die CO₂-Eintrittskonzentration fest vorgegeben ist. Zuerst ist die Kolonne mit dem je nach der Aufgabe ausgewählten Lösungsmittel zu füllen. In diesem Moment kann man das Messerfassungssystem LabView starten. Dann werden die Gas- und Flüssigkeitsströme mittels entsprechender Rotameter in die Kolonne geleitet. In der Kolonne findet intensiver Stoffaustausch statt, was zu Abnahme der CO₂-Konzentration im Produktgasstrom führt. Der stationäre Zustand wird normalerweise nach etwa 20-30 min erreicht. Je nach der konkreten Aufgabestellung kann man entweder den Gasstrom oder den Flüssigkeitsstrom variieren, um mehrere L/G Verhältnisse zu testen. Die Auswertung der gemessenen Daten erfolgt in zwei Schritten. Als Erstes sind die Konzentrationen und Massenströme in eine Tabelle einzutragen. Die fehlenden Daten, z.B. CO₂-Konzentration im Sumpfstrom werden mit Hilfe der Massenbilanz für die

beiden Phasen berechnet. Zweiter Schritt bei der Auswertung ist die Ermittlung der Anzahl der Übertragungseinheiten NTU. Dies erfolgt unter Nutzung folgender Gleichungen:

$$H_{col} = \frac{\dot{L}}{\beta_f \cdot a \cdot A} \cdot \frac{X_b - X_t}{\Delta X_b - \Delta X_t} \cdot \ln \frac{\Delta X_b}{\Delta X_t} \quad (6)$$

$$\text{oder } H_{col} = HTU \cdot NTU \quad (7)$$

$$\text{wobei } NTU = \frac{X_b - X_t}{\Delta X_b - \Delta X_t} \cdot \ln \frac{\Delta X_b}{\Delta X_t} \text{ ist.} \quad (8)$$

$$\Delta X_{b,t} = X_{b,t}^* - X_{b,t} \quad (9)$$

$$\beta_f \cdot a = \dot{L} / (H_{col} \cdot A) \cdot NTU \quad (10)$$

In den Gleichungen haben die Großen folgende Bedeutungen:

\dot{L} [mol/s] Flüssigkeitsstrom, A [m²] Querschnittsfläche der Kolonne, H_{col} [m] Höhe der Kolonne,

β_f [mol/(m²·s)] Stoffaustauschkoeffizient, a [m²/m³] spezifische Oberfläche, X , X^* [mol/mol] sind die Bulk- beziehungsweise Phasengrenzkonzentrationen.

Mit einem vorgegebenen Wert für die Höhe der Kolonne H_{col} und mit berechneten Werten für Kern- und Phasengrenzflächenkonzentrationen kann man den effektiven Stoffaustauschkoeffizient β_f oder den Ausdruck $\beta_f \cdot a$ ausrechnen. Von welchen experimentellen Bedingungen ist $\beta_f \cdot a$ abhängig?

5. Aufgabestellung

Am Beispiel einer CO₂-Absorption mit Wasser soll zur Quantifizierung des Absorptionsprozesses der Stoffübergangskoeffizient in Abhängigkeit von den Absorptionsbedingungen ermittelt und diskutiert werden. Der Gas Holdup (Gasanteil) ist dabei ebenfalls experimentell zu bestimmen. Es ist eine Stoffstrombilanz zu erstellen.

1. Bei einem konstanten Flüssigkeitsstrom von 7 L/h sind Messungen mit verschiedenen Gasströmen, z.B. 30, 60, 90, 120 L/h bei verschiedenen Temperaturen, wie 20°C, 30°C und 40°C durchzuführen. Das Gasgemisch, was benutzt wird, enthält 21vol% CO₂ und 79vol% N₂.
2. Erzeugen Sie eine Stromtabelle, und berechnen Sie alle fehlende Größen – Konzentrationen, Ströme usw. Um die Bilanzierung zu vereinfachen, kann angenommen werden, dass während des Prozess die Waschflüssigkeit (Wasser) nicht verdunstet.
3. Berechnen Sie die Gasleerrohrgeschwindigkeit in der Kolonne. In welchem von den in Abb.1 dargestellten Bereichen befindet sich der Wert von v_g ?
4. Berechnen Sie für jeden einzelnen Versuch den Wert von NTU, als auch den Wert von $\beta_f \cdot a$.
5. Geben Sie eine zusammenfassende Diskussion mit Fehleranalyse.

6. Literatur

[Akit73-2]: Akita J, Yoshida F, Gas Holdup and Volumetric Mass Transfer Coefficient in Bubble Columns. *Ind Eng Chem Proc Des Dev* **12**, 1973, 76

[Akit74]: Akita J, Yoshida F, Bubble Size, Interfacial Area and Liquid Phase Mass Transfer Coefficient in Bubble Columns. *Ind Eng Chem Proc Des Dev* **13**, 1974, 517-523

[Alva06]: J. Alvare, M. H. Al-Dahhan, Liquid phase mixing in trayed bubble column reactors, *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 2006, 1819-1835

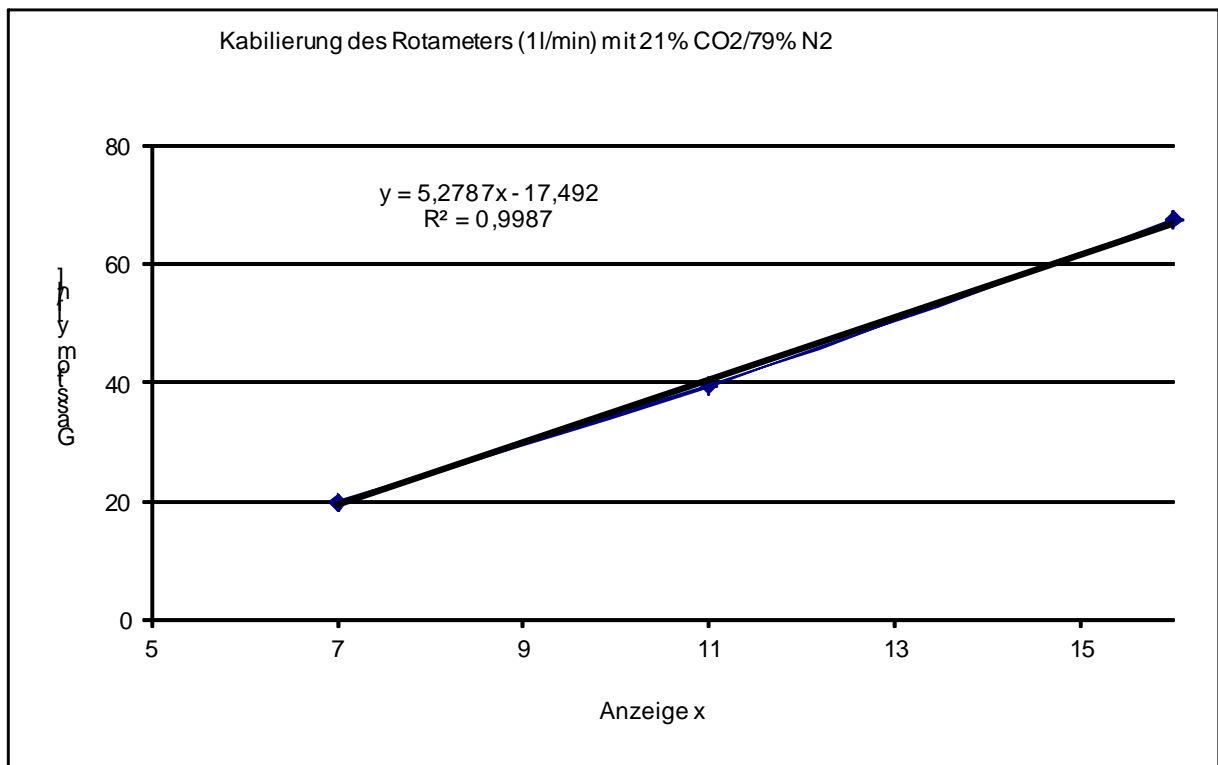
[Deck74]: W. -D. Deckwer, R. Burckhart, G. Zoll, Mixing and Mass Transfer in Tall Bubble Columns, *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 1974, 2177-2188

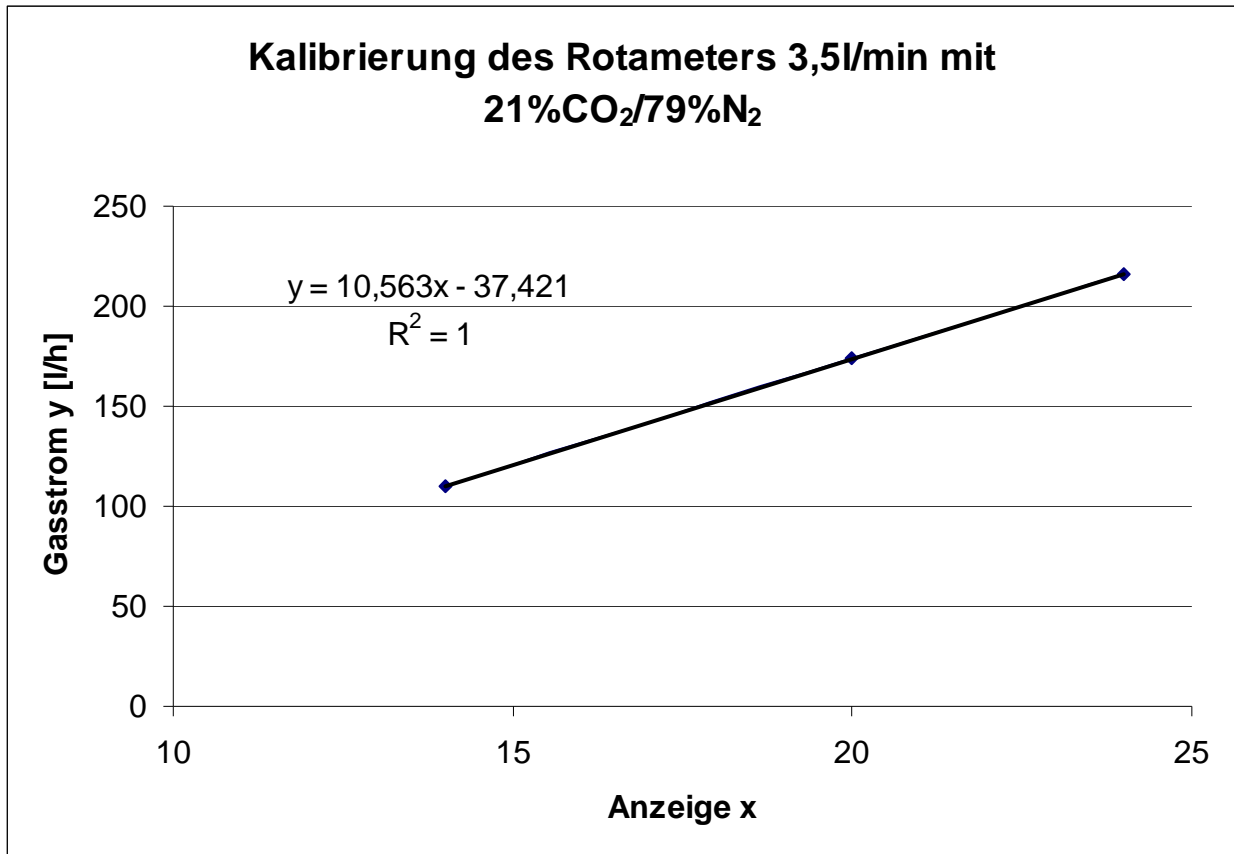
[Deck85]: W.-D. Deckwer, *Reaktionstechnik in Blasensäulen*, Salle + Sauerländer, **1985**

7. Anhang

Kalibrierung der Rotameter:

Gasrotameter ABB2 (1000cm³/min)



Gasrotameter ABB3 (3500cm³/min)

Kalibrierung des Zulauf-Rotameters mit Wasser

