Chemie Ingenieur Technik (72) 10 I 2000
S. 1221–1224 © WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim, 2000
0009-286X/2000/1010-1221 $17.50+.50/0

Einfluss der Hydratbildung auf die Druckentlastung von feuchtem CO_2*

ANDREAS FREDENHAGEN UND RUDOLF EGGERS**

1 Problemstellung

In vielen industriellen Prozessen, in denen CO_2 als Flüssigphase oder als verdichtetes Gas eingesetzt wird, lösen sich geringe Mengen von Wasser im CO_2 (< 1 Gew.-%), z. B. beim Schockgefrieren mit CO_2 oder bei Hochdruckextraktionsprozessen, bei denen das Wasser zumeist mit dem Feedmaterial ins System gelangt. Bei prozessbedingter Abkühlung oder Entspannung, aber auch bei einer Notentlastung sinkt die Löslichkeit des Wassers im CO_2. Dabei kann es unter bestimmten Bedingungen zur Bildung von CO_2-Hydrat kommen.

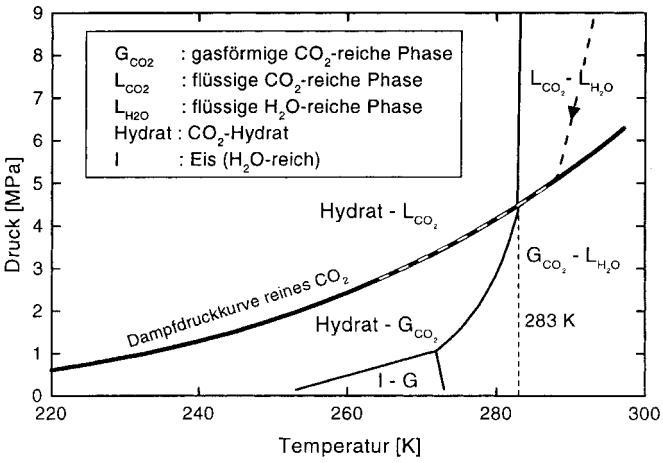
Aus dem Phasengleichgewichtsdiagramm in Abb. 1 ist ersichtlich, dass im thermodynamischen Gleichgewicht oberhalb von ca. 283 K für siedendes und unterkühltes Flüssig-CO_2 das Wasser im System, das nicht im CO_2 gelöst ist, zur Bildung einer flüssigen Phase führt. Bei niedrigeren Temperaturen bildet sich CO_2-Hydrat.

Generell besteht auch bei Fördervorgängen von flüssigem CO_2, welches Wasser in Lösung enthält, das Risiko der Hydratbildung in der Ansaugstrecke durch Druckverluste oder Temperaturänderungen. Durch diese feste Phase kann die Strömung in der Anlage behindert werden, und es können Blockaden und mechanische Schäden an Anlagenteilen wie z. B. Membranpumpen entstehen.

Das Problem der Strömungsbehinderung durch Hydratbildung ist aus der Erdgastechnik bekannt. Hier tritt häufig der Fall auf, dass sich Hydrat bei der Abkühlung eines Gemisches aus Erdgas und flüssigem Wasser bildet, wenn die Dreiphasenlinie Hydrat/Gas/L_{H2O} erreicht wird [2]. Der Hydratbildungsvorgang läuft in der wässerigen Phase ab. Im Unterschied dazu besteht das Problem bei der CO_2-Technik darin, dass Hydrat aufgrund der Erniedrigung der Wasserlöslichkeit ausfällt. Interessant ist hierbei der Zweiphasenbereich Hydrat/L_{CO2} sowie die Dreiphasenlinie Hydrat/L_{CO2}/G_{CO2}, die beim Entspannungssieden bzw. der Entspannungskondensation durchlaufen wird (gestrichelte Linie). In diesem Bereich ist flüssiges Wasser nicht stabil. Ein ähnliches Problem tritt im Bereich der Erdölförderung bei der Enhanced-Oil-Recovery-Technik durch CO_2-Fluten auf. Hierzu liegen einige wenige Untersuchungen aus der Erdölindustrie zur Wasserlöslichkeit in CO_2 vor [3, 4].

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss von eingelöstem Wasser auf den Druckentlastungsvorgang eines mit CO_2 gefülltem Hochdruckbehälters untersucht. Die Experimente mit feuchtem CO_2 werden hierzu mit einer vorangegangenen Untersuchung am Reinstoffsystem [5] verglichen.

Abbildung 1.
Phasengleichgewicht CO_2/H_2O nach [1].



Untersuchungen zur Hydratbildung gibt es z. Z. für den Fall der Hydratbildung in einer wässerigen Phase (Erdgastechnik z. B. [6]) und für den Fall der Bildung an der Grenzschicht Wasser/Flüssig/CO_2 (Lagerung von CO_2 auf dem Meeresgrund z. B. [7]).

2 Experimentelles Vorgehen

Für die Untersuchungen zur Druckentlastung wird ein zylindrischer Hochdruckbehälter mit einem Volumen von $V = 0{,}05$ m^3 und einem maximalen Betriebsdruck von $P_{max} = 30$ MPa eingesetzt. Das Höhe-Durchmesser-Verhältnis beträgt $H/D = 4{,}5$. Die Abblasleitung ist kopfseitig am Behälter angeschlossen. Der freie Strömungsquerschnitt kann durch Einsetzen eines Rohrleitungsstücks mit eingelöteter Hülse variiert werden. Die Entlastung erfolgt über einen schnell öffnenden, pneumatisch angetriebenen Kugelhahn. Die Apparatur ist in Abb. 2 dargestellt.

Vor der Befüllung mit CO_2 wird die Menge Wasser in den Vorlagebehälter gefüllt, die sich im Gleichgewicht maximal lösen kann (je nach Versuchsbedingungen 70–160 ml). Nach dem Verschließen der Hochdruckanlage wird CO_2 mit einer Membranpumpe zugeführt. Um das CO_2 mit Wasser zu sättigen, wird es 24 Stunden bei konstanter Temperatur mit einer Kolbenpumpe durch den Vorlagebehälter isobar im Kreis gefördert. Die Versuchsanlage wurde im ersten Projektjahr ohne den Umwälzkreislauf mit Wasservorlagebehälter betrieben. Die Ergebnisse der Versuche mit und ohne Kreislauf unterscheiden sich nicht.

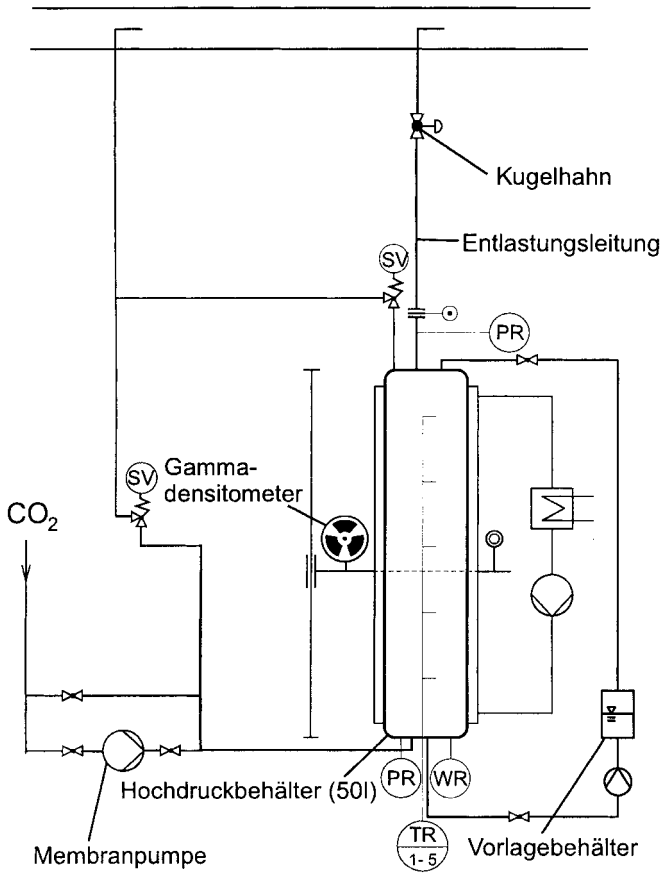
Zur Steuerung des Versuchs und zur Messdatenerfassung wird ein PC mit einer Multiplexerkarte und einer Analog-Digital-Wandlungskarte verwendet. Zu Beginn des Versuchs wird der Kugelhahn schlagartig geöffnet. Die Verzögerungszeit, bis der gesamte Entlastungsquerschnitt freigegeben wird, beträgt etwa 100 ms.

Während des nun folgenden Entspannungsvorgangs werden der Druck im Behälter, die Temperaturen in verschiedenen Höhen sowie die im Behälter enthaltene

* Vortrag anlässlich der GVC-Fachausschusssitzung „Mehrphasenströmung", 28./29. Februar 2000 in Bamberg.

** Dipl.-Ing. A. FREDENHAGEN, Prof. Dr.-Ing. R. EGGERS, Thermische Verfahrenstechnik, TU Hamburg-Harburg, Eißendorfer Straße 38, D-21073 Hamburg.

Abbildung 2.
Aufbau der Druckentlastungsapparatur.



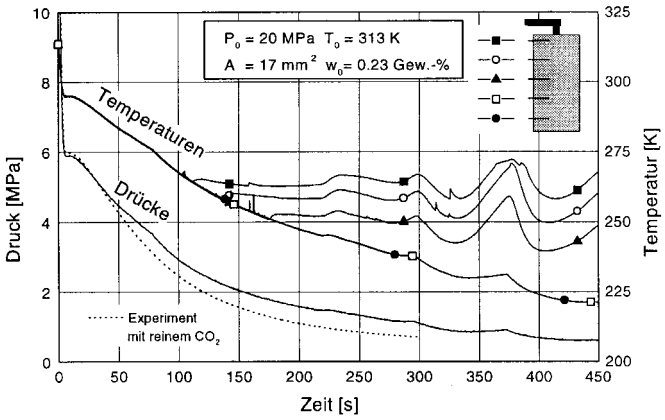
Masse über an den Füßen der Apparatur angebrachte Wägezellen gemessen. Daraus kann durch numerisches Differenzieren der austretende Massenstrom ermittelt werden. Außerdem ist über ein höhenverstellbares Gammadensitometer (radiometrische Dichtemessung) die Messung der mittleren Dichte in verschiedenen horizontalen Ebenen möglich. Aus der gemessenen mittleren Dichte kann bei Kenntnis der Dichten und von Gas- und Flüssigphase der mittlere axiale Gasgehalt in der Messebene berechnet werden. Die Messfrequenz beträgt etwa 14 Hz.

3 Ergebnisse

In Abb. 3 sind die Temperaturverläufe in unterschiedlichen Höhen im Behälter sowie der Verlauf des Behälterdrucks während eines Druckentlastungsexperimentes von feuchtem CO_2 aus einem überkritischen Anfangszustand dargestellt. Nach dem Öffnen des Kugelhahns fallen Druck und Temperaturen sehr schnell ab, bis die Siedelinie erreicht ist. Dann beginnt die Verdampfung im Behälter. Wegen des zweiphasigen Strömungszustands vor dem Einlauf in die Abblasleitung verringert sich der ausströmende Volumenstrom. Hierdurch und durch die Volumenzunahme aufgrund der Verdampfung nimmt der Druck im weiteren Verlauf des Versuchs sehr viel langsamer ab. Man erkennt einen scharfen Knick im Druck- und Temperaturverlauf.

Solange zwei Phasen vorliegen, entsprechen die gemessenen Temperaturen nahezu der Sättigungstempera-

Abbildung 3.
Druck- und Temperaturverläufe bei der Entspannung von feuchtem CO_2.



tur von reinem CO_2. Dieses ist für den unteren Bereich des Behälters während des gesamten Zeitraums der Fall. Die Temperaturen an den beiden unteren Messstellen fallen deswegen mit dem Verlauf der CO_2-Sättigungstemperatur zusammen. Dieses Phänomen ist von der Entlastung von reinem CO_2 bekannt. Die Gleichgewichtstemperatur wird durch das eingelöste Wasser nicht erkennbar beeinflusst.

Der Flüssigkeitsanteil im Behälter nimmt im Verlauf des Versuchs ab. Nach etwa 100 s befindet sich im oberen Teil des Behälters nur noch Gasphase. Ab diesem Zeitpunkt erfolgt eine Zunahme der Fluidtemperatur relativ zur Sättigungstemperatur. Durch die Wärmezufuhr des strömenden Fluids über die Behälterwand bildet sich ein Temperaturgefälle entlang der Behälterachse aus.

Zum Vergleich ist der Druckverlauf eines Experimentes ohne zugesetztes Wasser ($w_0 = 0$) mit ansonsten gleichen Anfangsbedingungen dargestellt. Man erkennt, dass die Druckentlastung im Fall des feuchten CO_2 deutlich langsamer und ungleichmäßiger verläuft. Dies wird auch am Verlauf des Massenstroms (s. Abb. 4) deutlich. Nach ca. 50 s kommt es sogar zu einem Wiederanstieg des Massenstroms bei gleichzeitiger Abnahme des Behälterdrucks (s. Abb. 3). Dieser Anstieg passiert kurz nachdem die Austrittstemperatur den Wert von 283 K unterschritten hat, unterhalb dessen

Abbildung 4.
Verlauf des Massenstroms und der Temperatur am Behälteraustritt bei der Entspannung von feuchtem CO_2.

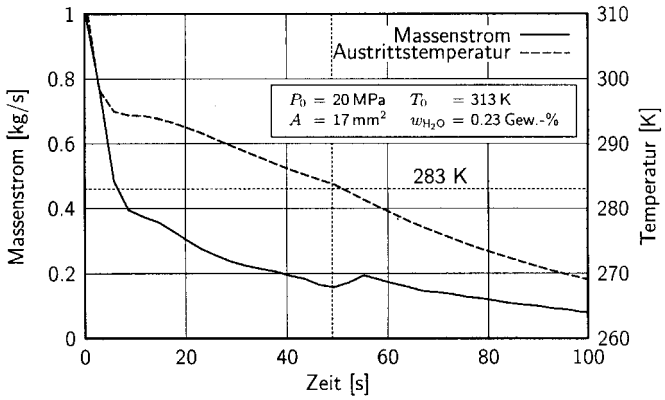
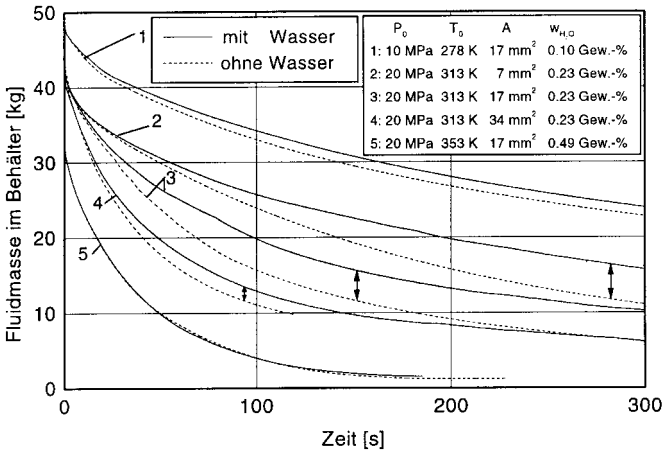


Abbildung 5.
Vergleich der Abnahme der Fluidmasse zwischen Entspannungsversuchen mit und ohne Wasser bei unterschiedlichen Anfangsbedingungen und Entspannungsgeschwindigkeiten.



Hydratbildung eintreten kann. Bei gleichem Behälterdruck ist der Massenstrom im Fall des feuchten CO_2 immer geringer als bei trockenem CO_2.

Der ungleichmäßige und verlangsamte Entspannungsverlauf deutet auf eine Behinderung der Ausströmung in der Abblasleitung durch Bildung eines Feststoffs hin. Durch die Druck- und Temperaturabsenkung verringert sich die Löslichkeit des Wassers im CO_2 [4]. Aufgrund des thermodynamischen Zustands in der Abblasleitung (auf bzw. nahe der Gleichgewichtslinie L_{CO2}/G_{CO2}) kann aus dem übersättigten CO_2 Hydrat ausfallen (s. Abb. 1). Wenn durch die Bildung von CO_2-Hydrat eine Querschnittsverengung in der Abblasleitung entsteht, die dann durch den Druck teilweise wieder mechanisch zerstört wird, kommt es zu einem ungleichmäßigen Verlauf des Massenstroms. Dadurch werden auch die Schwingungen der Temperaturen im oberen Behälterbereich verursacht. Durch die Expansion kühlt das Gas ab. Wenn sich die Expansion wegen der behinderten Ausströmung verringert, überwiegt der Einfluss der aus der Behälterwand eingetragenen Wärme, und die Temperaturen steigen an. Durch die plötzlich wieder stärker einsetzende Expansion sinken die Temperaturen dann wieder.

In Abb. 5 sind die Verläufe der Fluidmasse für verschiedene Versuchsbedingungen mit zugesetztem und ohne zugesetztes Wasser dargestellt. Ein Vergleich der Versuchspaare 2, 3, 4, die gleiche Anfangsbedingungen, jedoch unterschiedliche Ausströmblenden haben, zeigt, dass der Effekt mit abnehmendem Blendenquerschnitt zunimmt. Dies könnte zum einem durch die größere Verweilzeit in der Leitung und damit einer längeren Hydratbildungszeit bewirkt werden. Zum anderen kann das größere Verhältnis von Umfang zu Querschnittsfläche eine Rolle spielen, da die Anlagerung des Hydrates am Rand der Blende erfolgen wird.

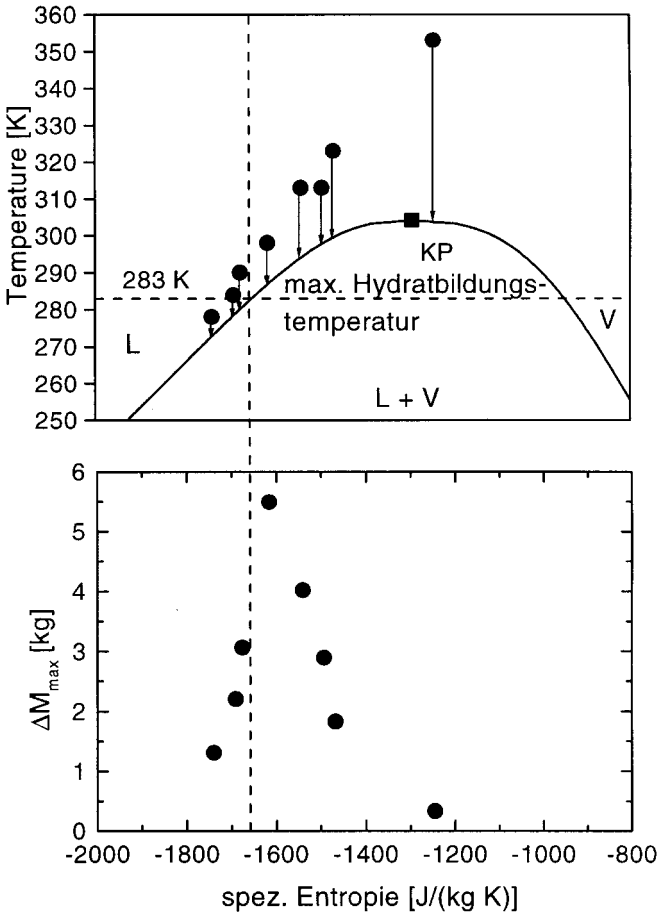
Ein Vergleich der Versuchspaare 1, 3, 5 zeigt, dass der Effekt sowohl bei niedrigeren als auch bei höheren Temperaturen geringer wird. Ein Erklärungsansatz hierfür kann mit Hilfe von Abb. 6 erfolgen. Hierbei wird als Maß für den Effekt des Wassers die maximale Abweichung des Behältermasseninhalts ΔM_{max} im Vergleich von Experimenten mit zugesetztem und ohne zugesetztes Wasser verwendet. Die Größe ΔM_{max} ist wie folgt definiert:

$$\Delta M_{max} = \max\left(M_{\text{mit } H_2O}(t) - M_{\text{ohne } H_2O}(t)\right) \quad (1)$$

Damit ist ΔM_{max} der maximale Fehler bei der Vorhersage des Massenverlaufs von feuchtem CO_2 mit den Ergebnissen des Reinstoffsystems. Im unteren Diagramm ist ΔM_{max} in Abhängigkeit von der spezifischen Anfangsentropie des CO_2 für verschiedene Experimente im Druckbereich $P = 10-20$ MPa und Temperaturbereich $T = 278-353$ K dargestellt. Man erkennt ein Maximum im Bereich der Entropie s_{283} von siedendem CO_2 bei 283 K. Die einphasige Entspannung verläuft näherungsweise isentrop. Dadurch ist die Anfangsentropie entscheidend für die Temperatur, bei der die Siedelinie erreicht wird. Es werden zwei Einflussfaktoren vermutet:

- Die Länge innerhalb der Abblasleitung, in der Hydratbildungsbedingungen vorliegen und damit die Hydratbildungszeit. Bei Versuchen mit einer Anfangsentropie $s > s_{283}$ liegen beim Erreichen der Siedelinie noch keine Hydratbildungsbedingungen vor. Erst nach Unterschreiten von 283 K kann sich Hydrat bilden. Je größer die Anfangsentropie ist, desto kürzer ist die Hydratbildungszeit.
- Bei Versuchen mit einer Anfangsentropie $s < s_{283}$ liegen während der gesamten zweiphasigen Strömung Hydrat-

Abbildung 6.
Maximale Massendifferenz zwischen Versuchen mit und ohne gelöstes Wasser in Abhängigkeit von der Anfangsentropie des CO_2.



Chemie Ingenieur Technik (72) 10 I 2000
S. 1224–1229 © WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim, 2000
0009-286X/2000/1010-1224 $17.50+.50/0

bildungsbedingungen vor. Jedoch unterscheidet sich die Änderung der Wasserlöslichkeit in CO_2 entlang der Leitung und die damit verbundene Übersättigung als treibende Kraft für die Hydratbildung. Je niedriger die Anfangsentropie ist, desto kleiner ist die Löslichkeitsänderung. Löslichkeitsdaten wurden von SONG und KOBAYASHI [4] gemessen.

Weiterhin wird auch die Wärmeentstehung bei der Hydratbildung in der Abblasleitung eine zusätzliche Reduzierung des Massenstroms bewirken. Allerdings ist dieser Effekt zu gering, um die erhebliche Verlangsamung des Prozesses allein zu erklären.

4 Schlussfolgerungen

Geringe Mengen in CO_2 eingelöstes Wasser können den Druckentlastungsvorgang signifikant verzögern. Dieser Effekt kann durch die Bildung von CO_2-Hydrat in der Abblasleitung erklärt werden. Die Größe des Verzögerungseffekts wird durch die Entlastungsgeschwindigkeit und durch die Anfangsentropie wesentlich beeinflusst. Damit ist es möglich, kritische Bereiche bezüglich des Anfangszustands hinsichtlich des Verzögerungseffekts abzuschätzen. Eine Verringerung des Risikos der Verblockung kann durch eine Vergrößerung des freien Querschnitts der Abblasleitung erreicht werden. Damit verbunden ist allerdings eine höhere Abkühlrate des Behälters. Alternativ könnte auch durch eine Beheizung der Abblasleitung das Haften des Hydrates an der Rohrwand vermindert werden.

Wir bedanken uns für die finanzielle Förderung durch die Max-Buchner-Forschungsstiftung.

Eingegangen am 23. Mai 2000 [K 2728]

Literatur

[1] Gmelin-Handbuch, 8th Edition, Kohlenstoff, Teil C3, Verlag Chemie, Weinheim 1973, S. 36ff.

[2] DORSTEWITZ, F.; MEWES, D.
The Influence of Heat Transfer on the Formation of Hydrate Layers in Pipes, Int. J. Mass Transfer *37* (1994) S. 2131/2137.

[3] DEWAN, A. K. R.
Water Saturation Prediction of CO_2-rich Mixtures Containing Traces of CH_4 and N_2, National Spring Meeting of AIChE, Houston 1985, March 24/28) Paper 27B.

[4] SONG, K. Y.; KOBAYASHI, R.
Water Content of CO_2 in Equilibrium with Liquid Water and/or Hydrates, Society of Petroleum Engineers, Formation Evaluation, December 1987, S. 500/508.

[5] GEBBEKEN, B.; EGGERS, R.
Blowdown of Carbon Dioxide from Initially Supercritical Conditions, J. Loss Prev. Proc. Ind. *9* (1996) S. 285/293.

[6] SLOAN, E. D.; SUBRAMANIAN, S.; MATTHEWS, P. N.; LEDERHOS, J. P.; KHOKHAR, A. A.
Quantifying Hydrate Formation and Kinetic Inhibition, Ind. Eng. Chem. Res. *37* (1998) S. 3124/3132.

[7] SHINDO, Y.; LUND, P. C.; FUJIOKA, Y.; KOMIYAMA, H.
Kinetics and Mechanism of Formation of CO_2 Hydrate, Int. J. Chem. Kinetics *25* (1993) S. 777/782.

Dynamische Simulation reaktiver Absorptionsprozesse am Beispiel einer Sauergaswäsche: Modellentwicklung, -analyse und -optimierung

RALF SCHNEIDER, EUGENY Y. KENIG UND ANDRZEJ GÓRAK*

1 Problemstellung

Die Absorption von Gasen in flüssigen Waschmitteln mit begleitenden chemischen Reaktionen oder *reaktive Absorption* stellt eines der wichtigsten industriellen Verfahren dar. Die gestiegenen Umweltschutzauflagen der vergangenen Jahre haben die reaktive Absorption als wichtigsten Prozessschritt vieler industrieller Gaswäschen wieder in den Mittelpunkt des Interesses gerückt [1, 2]. Die reaktive Absorption beruht auf einer Kombination verschiedener kinetisch kontrollierter Phänomene, wie z. B. chemischen Reaktionen und Stoffaustausch in Vielkomponentengemischen. Daher ist eine Beschreibung dieses Verfahrens auf der Basis des Gleichgewichtsmodells häufig unzutreffend und eine kinetisch basierte Modellierung von entscheidender Bedeutung [1].

In der jüngsten Literatur findet man einige Untersuchungen der reaktiven Absorption, die von einer detaillierten Modellierung ausgehen [3 – 5]. Die genannten Arbeiten befassen sich jedoch ausschließlich mit der stationären Modellierung des Prozesses. Diese ist nicht ausreichend, wenn man mit Hilfe eines Prozessleitsystems auf diverse Prozessstörungen, z. B. eine Änderung der Feedströme oder Betriebsbedingungen, stößt oder eine optimale Durchführung von Start-up- und Shut-down-Phasen gewährleisten will. Hierfür benötigt man Kenntnisse über das dynamische Verhalten der reaktiven Absorption. Weiterhin ist eine dynamische Beschreibung für die On-line-Optimierung des Verfahrens und bei der Untersuchung von Sicherheitsaspekten erforderlich.

Am Beispiel einer modernen Sauergaswäsche zur Reinigung von Kokereiabgasen sollen die Notwendigkeit einer detaillierten Prozessbeschreibung verdeutlicht und sinnvolle Modellreduktionen mit dem Ziel der dynamischen Simulation innerhalb einer Regelungsstruktur aufgezeigt werden. Zur Optimierung des Absorptionsschrittes der Ammoniak-Schwefel-Kreislaufwäsche [1] ist eine fast vollständige Entfernung der Schadstoffkomponenten H_2S und HCN bei gleichzeitiger Unterdrückung der parallel ablaufenden Absorption von im Überschuss vorhandenem Kohlendioxid erforderlich.

* R. SCHNEIDER, E. Y. KENIG, A. GÓRAK, Lehrstuhl Thermische Verfahrenstechnik, Fachbereich Chemietechnik, Universität Dortmund, D-44221 Dortmund.