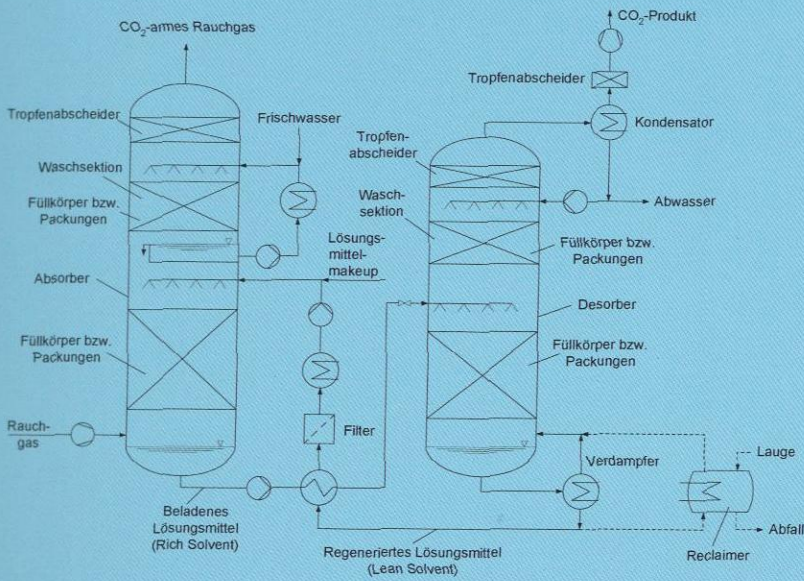


Ralf J. Notz

# CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen mittels Reaktivabsorption



λογος



# **CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen mittels Reaktivabsorption**

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik  
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde  
eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

**Ralf Jörg Notz**

aus Göppingen

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse

Mitberichter: Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht

Tag der mündlichen Prüfung: 11.12.2009

Institut für Technische Thermodynamik und  
Thermische Verfahrenstechnik  
der Universität Stuttgart

2009

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

Dissertation Universität Stuttgart (D93)

©Copyright Logos Verlag Berlin GmbH 2010

Alle Rechte vorbehalten.

ISBN 978-3-8325-2386-2

Logos Verlag Berlin GmbH  
Comeniushof, Gubener Str. 47,  
10243 Berlin  
Tel.: +49 (0)30 42 85 10 90  
Fax: +49 (0)30 42 85 10 92  
INTERNET: <http://www.logos-verlag.de>

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik (ITT) der Universität Stuttgart im Rahmen des EU-Projektes „CO<sub>2</sub> CASTOR“ sowie des Forschungsprojektes „Flue Gas“ der BASF SE entstanden. Für die finanzielle Unterstützung der genannten Projekte möchte ich mich bei der EU-Kommission und der BASF SE ganz herzlich bedanken. Weiterhin möchte ich mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die mich während meiner Zeit am ITT fachlich und freundschaftlich begleitet haben und damit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse, der mir diese Arbeit am ITT ermöglichte und mit großem Engagement betreut hat. In zahlreichen Diskussionen konnte ich viel von seinem Wissen und seiner Erfahrung profitieren. Für die eingeräumten Freiräume, das entgegengebrachte Vertrauen und die gute Unterstützung während meiner Zeit am ITT bin ich Herrn Hasse sehr dankbar.

Bei Herrn Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht vom Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart möchte ich mich ganz herzlich für die freundliche Übernahme des Mitberichts und die zügige Durchsicht meiner Arbeit bedanken.

Allen beteiligten Partnern der Projekte „CO<sub>2</sub> CASTOR“ und „Flue Gas“ danke ich sehr herzlich für die freundliche und gute Zusammenarbeit. Es war für mich eine sehr schöne und interessante Erfahrung, an diesen Projekten teilzunehmen. Ein besonderer Dank für zahlreiche wertvolle Diskussionen sowie für die hilfreiche Unterstützung bei der Planung der Technikumsanlage und hinsichtlich der Nutzung von CHEMASIM geht an Dr.-Ing. Norbert Aspiron, Dr.-Ing. Iven Clausen, Hugo Garcia und Dr.-Ing. Georg Sieder. Ein ganz herzlicher Dank geht auch an Kevin Brechtel und Dr.-Ing. Sven Unterberger für ihre Unterstützung beim Aufbau der Technikumsanlage. Bei Dr.-Ing. Wolfram Böttinger möchte ich mich ganz besonders herzlich für seine Arbeit am ITT bedanken, die die Basis für die vorliegende Arbeit darstellt. Zudem möchte ich einen besonderen Dank an Sebastian Hoch und Hari Mangalapally richten, die mit ihren Beiträgen und den zahlreichen fruchtbaren Diskussionen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Weiterhin geht auch ein herzlicher Dank an Inga Tönnies.

Bei Kay Braun, Siegfried Buck und Andreas Fenkl möchte ich mich ganz herzlich für die Unterstützung bei der Konstruktion und der Realisierung der Versuchsanlagen in Stahl und Eisen

bedanken. Ohne ihre Ideen und ihr Engagement wäre insbesondere der Aufbau der Techniksanlage und damit das Durchführen von Versuchen sowie das Gelingen meiner Arbeit nicht möglich gewesen. Ein besonderer Dank geht auch an *Dieter Höhn, der mich insbesondere in allen Fragen zu Laborangelegenheiten tatkräftig unterstützt hat.* Für die Unterstützung bei sämtlichen IT-Fragestellungen und für ihren Einsatz für das ITT-Rechnernetzwerk bedanke ich mich herzlichst bei den Systemadministratoren Martin Bidner, Martin Horsch, Dr.-Ing. Markus Ottenbacher und Dr.-Ing. Thorsten Schnabel.

Von unschätzbarem Wert für meine Arbeit sind die Beiträge der Studenten Saeed Ahmad, Joachim Beltle, Anika Bürkle, Stefan Eichinger, Christian Gerhard, Sumit Kumar Gupta, Li Lou, Kshitij Mohan, Markus Schäfer, Simon Schild, Christian Spengler, Jochen Sperber, Michael Wartmann, Rebecca Weber, Qi Xie und Frank Zehe. Im Rahmen von Studien- bzw. Diplomarbeiten und als studentische Hilfskräfte haben sie mit großem Engagement zu den Ergebnissen dieser Arbeit beigetragen.

Ein herzlicher Dank geht auch an alle ehemaligen Kolleginnen und Kollegen für die freundliche und hilfsbereite Atmosphäre am ITT. Darüber hinaus werden mir auch die verschiedenen *gemeinsamen Unternehmungen in guter Erinnerung bleiben. Insbesondere danke ich Dr.-Ing. Wolfram Böttinger, Dr.-Ing. Bernhard Eckl, Sebastian Hoch, Hari Mangalapally, Dr.-Ing. Oliver Ryll und Dr.-Ing. Frank Schaal für zahlreiche fachliche und nichtfachliche Diskussionen.* Ich werde immer gerne auf meine Zeit am ITT zurückblicken.

Abschließend möchte ich mich ganz herzlich bei meinen Eltern und bei Annette Schmid bedanken, die mir durch ihre Unterstützung und ihr Verständnis den Rücken frei gehalten haben und damit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Stuttgart, im Dezember 2009

Ralf Notz

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>III</b>
<b>Formelzeichen</b>	<b>IX</b>
<b>Abstract</b>	<b>XV</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen der CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen</b>	<b>5</b>
2.1 Technologien zur Realisierung von CO <sub>2</sub> -armen Kraftwerken . . . . .	5
2.1.1 Kraftwerkstypen zur Erzeugung von elektrischer Energie aus fossilen Brennstoffen . . . . .	5
2.1.2 Post Combustion Capture . . . . .	7
2.1.3 Pre Combustion Capture . . . . .	11
2.1.4 Oxyfuel Technology . . . . .	12
2.1.5 Diskussion der Kraftwerkskonzepte . . . . .	13
2.2 CO <sub>2</sub> -Abtrennung mittels Absorption . . . . .	16
2.3 Reaktivabsorption mit wässrigen Aminlösungen . . . . .	20
2.3.1 Übersicht . . . . .	20
2.3.2 Reaktionssystem und Phasengleichgewicht . . . . .	21
2.3.3 Absorptions-Desorptions-Prozess . . . . .	31
<b>3 Experimente mit MEA in der Technikumsanlage</b>	<b>43</b>
3.1 Beschreibung der Technikumsanlage . . . . .	43
3.2 Anlagenbetrieb, Versuchsauswertung und Flüssigkeitsanalytik . . . . .	48
3.3 Referenzversuche mit MEA . . . . .	52
3.3.1 Absorber . . . . .	54
3.3.2 Desorber . . . . .	58
3.3.3 Energetische Betrachtungen . . . . .	63
3.4 Beurteilung des Versuchsbetriebs und der Versuchsauswertung . . . . .	70
3.5 Parameterstudien mit MEA . . . . .	76
3.5.1 Variation des CO <sub>2</sub> -Partialdrucks im Rauchgas . . . . .	77
3.5.2 Variation des CO <sub>2</sub> -Abtrenngrads . . . . .	81

3.5.3	Variation des Rauchgasstroms bei konstantem $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad und konstantem L/G-Verhältnis . . . . .	85
3.5.4	Variationen von Prozessparametern . . . . .	88
3.6	Schlussfolgerungen für den optimalen Anlagenbetrieb . . . . .	107
<b>4</b>	<b>Simulation der Reaktivabsorption von <math>\text{CO}_2</math> mit wässrigen MEA-Lösungen</b>	<b>109</b>
4.1	Übersicht über Kolonnenmodelle . . . . .	109
4.2	Stoffübergangsmodell in dem Prozesssimulationswerkzeug CHEMASIM . . . . .	111
4.3	Modellvalidierung anhand von Experimenten der Technikumsanlage . . . . .	115
4.4	Auslegung der $\text{CO}_2$ -Abtrennung eines Kohlekraftwerks . . . . .	122
<b>5</b>	<b>Neue Lösungsmittel zur Reaktivabsorption von <math>\text{CO}_2</math></b>	<b>127</b>
5.1	Kriterien zur Lösungsmittelauswahl . . . . .	127
5.2	Lösungsmittelbeurteilung anhand von Gleichgewichtsdaten . . . . .	130
5.2.1	Modifizierte Kremser-Methode . . . . .	132
5.2.2	Vorgaben und Ergebnisse . . . . .	134
5.3	Methodik zum Screening der Lösungsmitteldegradation . . . . .	142
5.3.1	Thermische Stabilität . . . . .	142
5.3.2	Oxidative Degradation und Nebenreaktionen mit $\text{CO}_2$ . . . . .	144
5.4	Beurteilung neuer Lösungsmittel an der Technikumsanlage . . . . .	153
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>159</b>
	<b>Anhang</b>	<b>165</b>
<b>A</b>	<b>Ergänzung der Grundlagen</b>	<b>165</b>
A.1	Übersicht über bekannte Amine zur Absorption von $\text{CO}_2$ . . . . .	165
A.2	Konzentrationsmaße . . . . .	167
A.2.1	Amingehalt . . . . .	167
A.2.2	$\text{CO}_2$ -Beladung . . . . .	168
A.3	Methoden zur Flüssigkeitsanalytik . . . . .	170
A.3.1	Aminbestimmung mittels Gaschromatographie . . . . .	170
A.3.2	Wasserbestimmung mittels Karl-Fischer-Titration . . . . .	170
A.3.3	$\text{CO}_2$ -Bestimmung durch Titration mit Kalilauge . . . . .	170
A.3.4	$\text{CO}_2$ -Bestimmung mit der Bariumchloridmethode . . . . .	171
<b>B</b>	<b>Aufbau der Technikumsanlage und Versuchsauswertung</b>	<b>173</b>
B.1	Übersicht über Apparate und Maschinen . . . . .	173
B.2	Messtechnik . . . . .	179
B.3	Prozesssteuerung . . . . .	183
B.4	Chemikalien zur Versuchsdurchführung . . . . .	184

B.5	Stoffdaten für die Versuchsauswertung	185
B.5.1	Spezifische Dichte einer flüssigen Mischung von $\text{H}_2\text{O}$ -MEA- $\text{CO}_2$	185
B.5.2	Molare isobare Wärmekapazität einer flüssigen Mischung von $\text{H}_2\text{O}$ -MEA- $\text{CO}_2$	187
B.5.3	Absorptionenthalpie	188
B.6	Ergänzungen zur Versuchsauswertung	189
B.6.1	Bilanzierung des Gasbrenners	189
B.6.2	Berechnung von fluiddynamischen Kenngrößen des Absorbers	191
B.6.3	Bestimmung der Komponentenmassenströme in Gasen	192
B.6.4	Energiebilanzen	194
B.6.5	Berechnung von Kolonnenprofilen	197
B.6.6	Aminrückhaltung in der Absorberwaschsektion	198
<b>C</b>	<b>Versuchsergebnisse der Technikumsanlage</b>	<b>200</b>
C.1	Übersicht über Messdaten für alle MEA-Versuche an der Technikumsanlage	200
C.2	Beurteilung der Versuche mit MEA	249
C.2.1	$\text{CO}_2$ -Analytik	249
C.2.2	Komponentenmassenbilanzen	253
C.2.3	MEA-Massenanteile zur Beurteilung von Verlusten durch Flüchtigkeit	255
C.3	Ergebnisse der Parametervariationen mit MEA	258
C.3.1	Variation des $\text{CO}_2$ -Partialdrucks	258
C.3.2	Variation des $\text{CO}_2$ -Abtrenngrads	260
C.3.3	Variation des Rauchgasmassenstroms bei konstantem L/G-Verhältnis und konstantem $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad	264
C.3.4	Variation des Lösungsmittelstroms	266
C.3.5	Variation des Desorberdrucks	271
C.3.6	Variation der Lösungsmittelzusammensetzung	272
C.3.7	Variation der Lösungsmitteltemperatur	276
C.3.8	Variation der Rauchgastemperatur	277
C.4	Messdaten zum Vergleich der Lösungsmittel MEA, CASTOR1 und CASTOR2	278
<b>D</b>	<b>Simulation des Absorptions-Desorptions-Prozesses</b>	<b>289</b>
D.1	Stoffdatenmodellierung	289
D.1.1	Thermodynamisches Gleichgewicht im System $\text{H}_2\text{O}$ -MEA- $\text{CO}_2$	289
D.1.2	Reaktionskinetik	292
D.2	Kolonnenmodell und Simulationsfließbild	294
D.2.1	Technikumsanlage	294
D.2.2	Großtechnische Anlage	296
D.3	Kolonnenprofile des großtechnischen Prozesses zur $\text{CO}_2$ -Absorption an einem Braunkohlekraftwerk	296

<b>E</b>	<b>Modifizierte Kremser-Methode</b>	<b>299</b>
E.1	Herleitung der modifizierten Kremser-Gleichung . . . . .	299
E.2	Modellgleichungen für die modifizierte Kremser-Methode . . . . .	300
E.2.1	Modellgleichungen ohne Diskretisierung der Gleichgewichtslinien . . . . .	300
E.2.2	Modellgleichungen mit Diskretisierung der Gleichgewichtsisothermen in drei Liniensegmente . . . . .	302
E.3	Diskretisierung von Gleichgewichtsisothermen . . . . .	303
E.4	Ergebnisse der modifizierten Kremser-Methode . . . . .	303
<b>F</b>	<b>Degradationsuntersuchungen</b>	<b>307</b>
F.1	Literaturübersicht . . . . .	307
F.2	Geräte- und Chemikalienübersicht für die Apparatur zur Degradationsuntersuchung . . . . .	310
F.3	Abschätzung der Sauerstofflöslichkeit . . . . .	311
F.4	Messdaten der Degradationsuntersuchungen . . . . .	313
F.5	Weitere Ergebnisse und Auswertungen . . . . .	318
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>320</b>

## Formelzeichen

### Lateinische Buchstaben

$A$	Absorptionsfaktor
$a$	Steigung eines Liniensegments einer diskretisierten Gleichgewichtsisothermen
$a_{\text{eff}}$	effektive spezifische Phasengrenzfläche
$a_{\text{geo}}$	geometrische spezifische Phasengrenzfläche
$a_i$	Aktivität einer Komponente $i$
$b$	Achsenabschnitt eines Liniensegments einer diskretisierten Gleichgewichtsisothermen
$c_i$	Molarität der Komponente $i$
$c_p$	isobare Wärmekapazität
$c_p^{\text{Ex}}$	isobare Exzesswärmekapazität
$D$	Desorptionsfaktor
$E$	Enhancement-Faktor
$E_r$	Aktivierungsenergie
$e$	relativer Fehler
$\Delta h_{\text{abs}}^{(n)}$	molare Absorptionseenthalpie von $\text{CO}_2$
$\Delta h_{\text{abs}}^{(m)}$	spezifische Absorptionseenthalpie von $\text{CO}_2$
$\Delta h_{v, \text{H}_2\text{O}}$	spezifische Verdampfungseenthalpie von $\text{H}_2\text{O}$
$H_{i,j}$	Henrykonstante der Komponente $i$ in dem Lösungsmittel $j$
$H_0$	Brennwert
$H_u$	Heizwert
$K_r$	Gleichgewichtskonstante der Reaktion $r$
$k$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$k_{\infty}$	Stoßfaktor
$M_i$	Molmasse der Komponente $i$
$m$	Verteilungsparameter für eine nichtäquidistante Filmdiskretisierung
$m$	Masse
$\dot{m}$	Massenstrom
$\dot{m}_i^{\text{GL}}$	Massenstrom der Komponente $i$ von der Gas- in die Flüssigphase
$n$	Molmenge

$\dot{n}$	Molenstrom
$N$	Anzahl an theoretischen Gleichgewichtsstufen
$N_C$	Anzahl an Komponenten
$N_F$	Anzahl an Diskretisierungselementen im Film
$N_H$	Anzahl an Diskretisierungselementen über die Kolonnenhöhe
$N_{\text{Amine}}$	Anzahl an Aminkomponenten in einem Lösungsmittel bestehend aus $\text{H}_2\text{O}$ und Aminen
$N_{\text{LM}}$	Anzahl an Lösungsmittelkomponenten bestehend aus $\text{H}_2\text{O}$ und Aminen
$p$	Druck
$p_i$	Partialdruck der Komponente $i$
$\dot{Q}$	Wärmestrom
$\dot{Q}_{\text{Verd}}^*$	Energiebedarf im Verdampfer zur Kompensation von Wärmeverlusten
$q_{\text{Verd}}$	spezifische Energie, spezifische Verdampferleistung
$q^k$	Anteil $k$ an dem spezifischen Energiebedarf des Verdampfers
$r$	Reaktionsrate
$R$	universelle Gaskonstante ( $R = 8.31451 \text{ J}/(\text{mol K})$ )
$T$	Temperatur
$V_i^0$	Normvolumen der Komponente $i$ (bei $0^\circ\text{C}$ und $1013.25 \text{ mbar}$ )
$\dot{V}$	Volumenstrom
$v$	molares Volumen
$v^0$	molares Normvolumen ( $v^0 = 22.4141 \text{ m}^3/\text{kmol}$ bei $0^\circ\text{C}$ und $1013.25 \text{ mbar}$ )
$x_i^{(m)}$	Massenanteil der Komponente $i$
$x_i^{(n)}$	Molanteil der Komponente $i$
$\tilde{X}_{i, \text{H}_2\text{O}}$	Molalität der Komponente $i$ in $\text{H}_2\text{O}$
$X_{\text{CO}_2}$	$\text{CO}_2$ -Beladung in der Einheit $\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{unbeladenes Lösungsmittel}}$
$\Delta X_{\text{CO}_2}$	Beladungsdifferenz zwischen Rich und Lean Solvent (zyklische Kapazität) in der Einheit $\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{unbeladenes Lösungsmittel}}$
$X_{\text{CO}_2}^{(V)}$	$\text{CO}_2$ -Beladung in der Einheit $\mathcal{N} \text{ m}^3_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{unbeladenes Lösungsmittel}}$
$X_{\text{CO}_2}^{(V, V)}$	$\text{CO}_2$ -Beladung in der Einheit $\mathcal{N} \text{ m}^3_{\text{CO}_2} / \text{m}^3_{\text{unbeladenes Lösungsmittel}}$
$X_{\text{CO}_2}^{(m, V)}$	$\text{CO}_2$ -Beladung in der Einheit $\mathcal{N} \text{ m}^3_{\text{CO}_2} / \text{m}^3_{\text{unbeladenes Lösungsmittel}}$
$X_{\text{MEA}}$	MEA-Massenkonzentration in einem Abgasstrom in der Einheit $\text{mg}_{\text{MEA}}/\mathcal{N} \text{ m}^3_{\text{trockenes Gas}}$
$y_i$	Molanteil der Komponente $i$ in der Gasphase
$z_{\text{Packung}}$	Höhenkoordinate in der Packung einer Kolonne

**Griechische Buchstaben**

$\alpha_{\text{CO}_2}$	CO <sub>2</sub> -Beladung in der Einheit mol <sub>CO<sub>2</sub></sub> /mol <sub>Amine</sub>
$\beta_{ij}$	binärer Stoffübergangskoeffizient der Komponenten i und j
$\delta$	Grenzschichtdicke
$\gamma_i$	Aktivitätskoeffizient der Komponente i bei Normierung nach Raoult
$\gamma_{\text{CO}_2}^*$	Aktivitätskoeffizient von CO <sub>2</sub> bei Normierung nach Henry
$\nu_{i,r}$	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i für die Reaktion r
$\Psi$	CO <sub>2</sub> -Abtrenngrad
$\varphi_i$	Wiederfindungsgrad der Komponente i zur Beurteilung der thermischen Degradation
$\varphi_i$	Fugazitätskoeffizient der Komponente i
$\rho^{(m)}$	spezifische Dichte
$\xi$	Degradationsrate
$\zeta$	Ortskoordinate bei der Filmdiskretisierung

**Indizes (hochgestellt)**

0	bei Standardbedingungen (0 °C und 1013.25 mbar)
Abs	Absorber
abs	absorbiert
aus	austretender Strom
B	Bulk
B	Molekül mit basischen Eigenschaften
D	Dampf
Des	Desorber, Desorption
E	Edukt
Ex	Exzessgröße
ein	eintretender Strom
exp	aus dem Experiment
F	Feed
F	Film
FW	Frischwasser
G	Gas
ges	gesamt
GG	Gleichgewichtszustand
GL	Wärme- oder Stoffstrom von der Gas- in die Flüssigphase
Kond	Kondensatrücklauf

L	Flüssigkeit
L	Luft
Lean	regeneriertes Lösungsmittel
LM	Lösungsmittel
LM*	unbeladenes Lösungsmittelsystem bestehend aus H <sub>2</sub> O und Aminen
mix	Mischung
(m)	massenbezogen
(n)	molbezogen
P	Produkt
RG	Rauchgas
Rich	beladenes Lösungsmittel
RL k	Rohrleitung mit der Nummer k im R&I-Fließbild der Technikumsanlage
s	im Siedezustand
sim	aus der Simulation
Stripp	Strippdampf
tr	trockenes Gas
Verd	Verdampfer
W2	Kondensator W2 am Desorberkopf in der Technikumsanlage
W3	Wärmeübertrager W3 zur Kühlung des Lean Solvent in der Technikumsanlage
W4	Rich-Lean-Wärmeübertrager W4 in der Technikumsanlage
W5	Wärmeübertrager W5 zur Kühlung des Waschwassers in der Waschsektion des Absorbers in der Technikumsanlage

### Indizes (tiefgestellt)

ges	gesamt
i	Komponente i, Reaktion i
j	Komponente j
k	Nummer eines Liniensegments bei Diskretisierung der Gleichgewichts- isothermen
n	Gleichgewichtsstufe n
Verl	Verlust

**Abkürzungen**

Ar	Argon
AMP	2-Amino-2-Methyl-1-Propanol
Carbix	Carbon Index
CCGT	Combined Cycle Gas Turbine
CCS	CO <sub>2</sub> Capture and Storage
CE	Capillary Electrophoresis
CLC	Chemical Looping Combustion
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
CH <sub>4</sub>	Methan
DEA	Diethanolamin
DGA	Diglycolamin (2-(2-Aminoethoxy) Ethanol)
DIPA	Diisopropanolamin
DMPEG	Dimethylether of Polyethylenglycol
ECBM	Enhanced Coalbed Methane Recovery
EEX	European Energy Exchange an der Leipziger Strombörse
EOR	Enhanced Oil Recovery
FKW	Fluorkohlenwasserstoffe
GC	Gaschromatographie
GC-AED	Gaschromatographie mit Atomemissionsdetektor
GC-FTIR	Gaschromatographie mit Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometer
GG	Gleichgewicht
GuD	Gas- und Dampfturbine
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
H <sub>2</sub> O	Wasser
HCl	Chlorwasserstoff
HETP	Height Equivalent to one Theoretical Plate
Hg	Quecksilber
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HSS	Heat-Stable Salts
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
ITT	Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik
KF	Karl-Fischer-Titration
KS-1, KS-2	Lösungsmittel der Firma Kansai Electric Power and Mitsubishi Heavy Industries Ltd.
KW	Kohlenwasserstoffe

MDA	1,8-p-Menthandiamin
MDEA	Methyldiethanolamin
MEA	Monoethanolamin
MeOH	Methanol
MFC	Mass-Flow-Controller
N <sub>2</sub>	Stickstoff
N <sub>2</sub> O	Distickstoffoxid, Lachgas
NMP	N-Methyl-2-Pyrrolidone
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NO <sub>x</sub>	Stickstoffoxide
NO	Stickstoffmonoxid
NO <sub>2</sub>	Stickstoffdioxid
NRTL	Nonrandom Two-Liquid (G <sup>E</sup> -Modell)
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
PE	2-Piperidin Ethanol
PZ	Piperazin
R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> N	allgemeine Summenformel für ein primäres, sekundäres oder tertiäres Amin
SF <sub>6</sub>	Schwefelhexafluorid
spez.	spezifisch
SPS	speicherprogrammierbare Steuerung
TEA	Triethanolamin

## Abstract

Global climate change is one of the most challenging problems in the 21<sup>st</sup> century. Research studies show that this effect is caused by increasing greenhouse gas emissions into the atmosphere since the beginning of industrialization. The main contribution to these emissions stems from CO<sub>2</sub> release by burning of fossil fuels. About 35% of these CO<sub>2</sub> emissions are generated in large point sources by the energy production industry. To decelerate or even stop climate change, beside increasing energy efficiency and using renewable energy, CO<sub>2</sub> capture at power plants and the subsequent geological storage is an important option. Among different technologies for the post combustion capture process, reactive absorption is probably the most promising technology. The commonly accepted baseline solvent for this process is an aqueous solution of 30 wt% monoethanolamine, referred to hereafter simply as MEA. The main disadvantage of this process is the large energy requirement for solvent regeneration, which leads to an important drop of the power plant efficiency.

Improving this technology by applying better solvents is one of the main goals of the EU-project CASTOR. For comparison of new solvents with MEA, a mini plant for the whole absorption-desorption process was set up in this work. The prerequisite for process optimization is understanding the impact of process variables on the energy requirement. Thus one part of this work focuses on the experimental investigation of the plant behaviour using MEA. The results can be used to explain the coupling between a specified CO<sub>2</sub> removal rate in the absorber with the energy requirement in the desorber. This relation is determined by the CO<sub>2</sub> loading of lean and rich solvent, which is given for a fixed solvent flow rate and known process specifications by the constraints for the driving force of CO<sub>2</sub> mass transfer in the absorber. Based on the energy balance of the desorber, it can be shown, that the regeneration energy in the evaporator can be separated into four contributions, namely the energy to release the CO<sub>2</sub> (heat of absorption), to provide the stripping steam, to heat up the solvent as well as the condensate reflux. All these parts are directly or indirectly related to equilibrium data of the CO<sub>2</sub> solubility in the solvent or to the heat of absorption.

Furthermore, the influence of process variables on the regeneration energy is analyzed by numerous parameter variations in mini plant experiments. The main process variables that affect the energy requirement are the solvent flow rate, the desorber pressure and the solvent composition. Among these the solvent flow rate plays a crucial role for process optimization.

Process design and optimization is usually carried out using simulation tools. Before being used for scale up, the process models need to be validated based on experimental data. For this purpose the results from the mini plant experiments provide a sufficient number of operating points at different conditions. In the present work the simulation tool CHEMASIM<sup>1</sup> is applied using a detailed rate based model including film discretization for absorber and desorber. The comparison between simulation and experiment shows the importance of an accurate model for the phase equilibrium as well as an appropriate grid definition for the film discretization. Furthermore, a strong dependence of the results on the parameters, which influence the mass transfer, was observed. This is especially significant for the interfacial area, which strongly influences the energy requirement in the desorber.

The validated process model was applied to design a CO<sub>2</sub> capture plant for a lignite fired 1000 MW power station. The results confirm the huge dimensions of such a plant as well as the large energy requirement, which will lead to an important drop in the power plant efficiency. Improvement of process economics could be especially achieved by the application of new solvents.

For solvent selection, several criteria have to be taken into account. Since the regeneration energy is mainly determined by the equilibrium data of CO<sub>2</sub> solubility and by the heat of absorption, the comparison of these data needs to be undertaken in a first step in the solvent selection procedure. In the present work, therefore, a simple method for evaluating the potential of energy reduction for the whole absorption desorption cycle based on few input data was developed. This approach uses a modified Kremser equation with a discretization of the equilibrium isotherms into linear segments in the relevant range. This method was applied to MEA as well as to the solvents CASTOR1 and CASTOR2, which are aqueous solutions of amines and were investigated within the EU-project CASTOR. The results indicate a potential of energy reduction for the two new solvents.

Solvent loss by different degradation mechanism has an effect on operating costs. In the present work, screening methods for solvent degradation have been set up. Simple experiments for the thermal degradation of MEA show solvent decomposition at temperatures above approximately 180 °C. Thus thermal decomposition is not expected to happen at typical desorber temperatures for an aqueous solution of MEA. For analysis of oxidative degradation and irreversible side reactions with CO<sub>2</sub>, a lab apparatus was built up. Therein a pressure vessel containing the liquid solvent is operated in a semi batch mode by bubbling a defined gas stream through the solvent. The experiments usually are carried out at 4 bar and 120 °C for about 12 days. For MEA an experiment with a gas feed consisting of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> does not show a decrease in the MEA content during the duration of the test. Thus it can be concluded that irreversible reactions with CO<sub>2</sub> alone are not predominant for MEA decomposition. For the screening experiments of oxidative degradation the O<sub>2</sub> partial pressure in the feed gas was

<sup>1</sup>simulation tool of BASF SE, Ludwigshafen

set to 1.2 bar to obtain quantifiable results within 12 days. A variation of the gas composition in degradation experiments with an aqueous MEA solution shows that  $\text{CO}_2$  has a stabilizing effect. As consequence, screening experiments with the solvents MEA, CASTOR1 and CASTOR2 are carried out with a gas feed containing  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  and  $\text{CO}_2$ .

Promising solvent candidates, which arise from the selection procedure, need to be validated in the whole absorption-desorption process in mini and pilot plant scale. In the present work a method for solvent comparison in the mini plant is presented. A variation of the solvent flow rate is carried out with identical flue gas conditions and a constant  $\text{CO}_2$  removal rate for all tested solvents. Thus the evaporator heat duty has to be adjusted accordingly. The results show, that beside the comparison of the specific energy requirement also the position of the operating lines versus the equilibrium curves has to be considered. This is especially important for the experimental investigation of solvents with a low overall absorption kinetic in a plant with a low absorber height. In this case, a high driving force for the  $\text{CO}_2$  mass transfer is required, resulting in a higher energy demand compared to an absorber with a sufficient column height. As consequence, considering only the regeneration energy could lead to wrong conclusions about the potential of new solvents. Taking this into account, the mini plant results for solvent comparison indicate, that the new solvents CASTOR1 and especially CASTOR2 hold promise for a potential of energy reduction.



## 1 Einleitung

Die globale Erwärmung der Erdatmosphäre durch den Treibhauseffekt und der damit verbundene Klimawandel gehören zu den drängendsten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts. Diesbezüglich sind in dem jüngsten Bericht des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Ursachen [61], Auswirkungen [62] und Gegenmaßnahmen [63] dargestellt. Die Verstärkung des Treibhauseffekts kann demnach auf eine erhöhte Emission der Treibhausgase  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{FKW}$  und  $\text{SF}_6$  seit Beginn der Industrialisierung zurückgeführt werden. Messungen zeigen einen Anstieg der  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Atmosphäre von etwa 280 ppm vor Beginn der Industrialisierung auf einen Wert von 379 ppm im Jahre 2005.  $\text{CO}_2$  weist mit einem Anteil von 77% (im Jahr 2004, [63]) aller anthropogenen Treibhausgasemissionen aufgrund der großen ausgestoßenen Menge den stärksten Einfluss auf den Klimawandel auf [63]. Dies liegt darin begründet, dass der weltweite Primärenergiebedarf mit einem Anteil von 86% aus fossilen Brennstoffen gedeckt wird [60, 85]. Der überwiegende Anteil der  $\text{CO}_2$ -Emissionen stammt aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe in den Bereichen Energie und Industrie mit häufig großen, punktförmigen Quellen sowie in den Bereichen Verkehr und Haushalte in Form von kleinen, stark verteilten Quellen [60]. Den größten Beitrag an den weltweiten  $\text{CO}_2$ -Emissionen weisen dabei mit 34.8% Kraftwerke zur Erzeugung von elektrischer Energie auf [60].

Als Auswirkungen des Klimawandels werden in [62] insbesondere das Schmelzen der Polkappen und Gletscher, der Anstieg des Meeresspiegels, die Verlagerung von Klimazonen sowie extreme Wetterphänomene genannt. Um diese Folgen und die Konsequenzen für die Menschheit langfristig möglichst gering zu halten, ist eine drastische Reduktion insbesondere von  $\text{CO}_2$ -Emissionen in den kommenden Jahrzehnten notwendig [63]. Aufgrund der steigenden Weltbevölkerung und des weiter wachsenden globalen Energiebedarfs ist eine zunehmende Energieeffizienz in allen Bereichen der Nutzung fossiler Brennstoffe wichtig. Dies gilt insbesondere für die Modernisierung des weltweiten Kraftwerksparks, da der durchschnittliche elektrische Wirkungsgrad eines Kohlekraftwerks etwa 30% beträgt, während moderne Kraftwerke nach dem Stand der Technik einen Wirkungsgrad von über 45% erreichen [38]. Darüber hinaus können  $\text{CO}_2$ -Emissionen bei der Erzeugung von elektrischer Energie durch den verstärkten Einsatz von regenerativen Energien und der Kernenergie reduziert werden [60], wobei letztere politisch umstritten ist. Zur Deckung des Energiebedarfs wird der Energiemix in den nächsten Jahrzehnten aber weiterhin einen bedeutenden Anteil an fossilen Brennstoffen aufweisen müssen [40, 114, 115, 135]. Um dennoch eine erhebliche Reduktion von

CO<sub>2</sub>-Emissionen erreichen zu können, werden derzeit Technologien zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung und Speicherung (CO<sub>2</sub> Capture and Storage (CCS)) entwickelt. Diese Technologien sind im Wesentlichen für den Einsatz bei den großen punktförmigen CO<sub>2</sub>-Quellen geeignet. Dies sind insbesondere Kraftwerke zur Wandlung von chemisch gebundener Energie in elektrische Energie. Aufgrund des großen N<sub>2</sub>-Anteils in Kraftwerksabgasen ist die Abtrennung des CO<sub>2</sub> vor der Speicherung notwendig.

Der Einsatz neuer Technologien zur Minderung von CO<sub>2</sub>-Emissionen ist immer mit einem zusätzlichen finanziellen Aufwand verbunden. Um einen Anreiz zur Investition in neue Technologien zu schaffen, wurde vor dem Hintergrund des Kyoto-Protokolls zur Verpflichtung der Reduktion von Treibhausgasen [2] zum 1. Januar 2005 in Europa der Emissionszertifikatehandel [53, 102, 104, 132] eingeführt. Mit diesem politischen Instrument haben CO<sub>2</sub>-Emissionen erstmalig einen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit u.a. von Kraftwerksprozessen.

Voraussetzung für die Realisierung der CO<sub>2</sub>-Abtrennung ist, dass ausreichende Speichermöglichkeiten vorhanden sind. Zur Speicherung muss das CO<sub>2</sub> üblicherweise nach der Abtrennung auf Drücke von 80 - 120 bar komprimiert und verflüssigt werden, bevor es zu Lagerstätten transportiert und dort eingepresst wird [85]. Eine ausführliche Darstellung von Methoden zur CO<sub>2</sub>-Speicherung wird in [13, 60, 85] gegeben. Den gesamten weltweiten CO<sub>2</sub>-Emissionen von 23.7 Gt<sub>CO<sub>2</sub></sub>/a stehen demnach Speichermöglichkeiten in nahezu ausgeschöpften Öl- und Gasvorkommen (ca. 450 - 900 Gt<sub>CO<sub>2</sub></sub>), in nicht abbaubaren, methanhaltigen Kohleflözen (ca. 3 - 200 Gt<sub>CO<sub>2</sub></sub>) und in tiefen, salzwasserhaltigen Gesteinsschichten, sogenannten Aquiferen (ca. 300 - 10000 Gt<sub>CO<sub>2</sub></sub>) gegenüber. In [137] wird der CO<sub>2</sub>-Bedarf als Rohstoff für die chemische Produktion diskutiert und mit 0.1 Gt<sub>CO<sub>2</sub></sub>/a angegeben. Im Vergleich zu den wesentlich größeren CO<sub>2</sub>-Emissionen spielt diese CO<sub>2</sub>-Senke nur eine untergeordnete Rolle. Insgesamt ist ein erhebliches Speicherpotenzial für CO<sub>2</sub> für mehrere Hundert Jahre vorhanden. Mit der CO<sub>2</sub>-Speicherung in Erdölfeldern ist häufig die sogenannte Enhanced Oil Recovery (EOR) [130] verbunden. Dabei wird der Vorteil einer zusätzlichen Erdölförderung durch das Einpressen von CO<sub>2</sub> ausgenutzt. EOR wird weltweit bereits in 70 Erdölfeldern angewendet [85]. Die CO<sub>2</sub>-Speicherung in methanhaltigen Kohleflözen und die sich daraus ergebende Methanföderung ist als Enhanced Coalbed Methane Recovery (ECBM) bekannt [136]. Die erste kommerzielle Anlage zu ECBM wird seit 1996 in den USA betrieben [85]. Die bekanntesten, bereits betriebenen kommerziellen Projekte zur CO<sub>2</sub>-Speicherung sind nach [60] das Sleipner-Projekt (Norwegen, ca. 3000 t<sub>CO<sub>2</sub></sub>/d, Aquifer), das Weyburn-Projekt (Kanada, ca. 3000 - 5000 t<sub>CO<sub>2</sub></sub>/d, EOR), das In Salah-Projekt (Algerien, ca. 3000 - 4000 t<sub>CO<sub>2</sub></sub>/d, erschöpfte Erdgaslagerstätte) und das Salt Creek-Projekt (USA, ca. 5000 - 6000 t<sub>CO<sub>2</sub></sub>/d, EOR). In diesen und weiteren Projekten untersuchen Wissenschaftler Monitoring-Technologien, Sicherheitsrisiken und Simulationsmodelle zur Beurteilung von Möglichkeiten der CO<sub>2</sub>-Lagerung.

Zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen werden drei unterschiedliche Kraftwerkskonzepte, nämlich Pre Combustion Capture, Oxyfuel Technology und Post Combustion Technolo-

gy, verfolgt. Eine umfassende Übersicht ist u.a. in [60, 85, 126] gegeben. Bei der Pre Combustion Capture erfolgt vor dem Verbrennungsprozess eine Vergasung des fossilen Brennstoffs, wodurch letztlich  $H_2$  und  $CO_2$  erzeugt wird. Das  $CO_2$  kann dann bei den vorherrschenden hohen Drücken über eine physikalische Wäsche abgetrennt werden, während  $H_2$  zur Elektrizitätserzeugung genutzt wird. Die Oxyfuel Technology basiert auf der Verbrennung der fossilen Brennstoffe mit reinem Sauerstoff. Dieser muss zunächst durch eine Luftzerlegung erzeugt werden. Das Rauchgas besteht dann im Wesentlichen aus  $CO_2$  und Wasserdampf, welcher durch Kondensation abgetrennt werden kann. Zur Vermeidung von zu hohen Verbrennungstemperaturen muss bei diesem Prozess ein Teil des Rauchgases in die Brennkammer zurückgeführt werden. Die Post Combustion Capture, d.h. die  $CO_2$ -Abtrennung nach dem Kraftwerksprozess, stellt eine End-of-Pipe-Technologie dar. Hierbei ist die Reaktivabsorption mit wässrigen Aminlösungen das vielversprechendste Verfahren.

Unter den drei genannten Kraftwerkskonzepten weisen alle Verfahren noch einen zum Teil erheblichen Entwicklungsbedarf auf. Einzelne Komponenten wie z.B. Kohlevergaser oder die im Post-Combustion-Capture-Verfahren verwendete Reaktivabsorption sind aber aus anderen Anwendungen bekannt (siehe z.B. [70]). Eine grundsätzliche Herausforderung aller genannten Konzepte liegt allerdings in den extrem großen Rauchgasströmen bis zu ca. 4000 t/h und den daraus folgenden Apparatedimensionen. Der wesentliche Vorteil der Post Combustion Capture besteht darin, dass auch bestehende Kraftwerke mit geringen Modifikationen nachgerüstet werden können. Der Vergleich der  $CO_2$ -Abtrennkosten bei den drei genannten Konzepten zeigt tendenziell etwas höhere Werte für die Post Combustion Capture (Reaktivabsorption) [126] aufgrund des hohen Energiebedarfs. Die wesentliche Herausforderung an den Absorptionsprozess liegt somit in der Reduktion des Energieverbrauchs, der überwiegend durch die Lösungsmittelregeneration und die  $CO_2$ -Kompression bestimmt wird [115].

Das EU-Projekt CASTOR ( $CO_2$ , from CAPture to STORage) [1] hat als Ziele die Entwicklung und Validierung von Technologien der Post Combustion Capture und der Speicherung. Dabei liegt der Projektschwerpunkt in der Reduktion des Energiebedarfs für die Lösungsmittelregeneration bei der Reaktivabsorption. Der Hauptansatz hierbei ist die Auswahl neuer, effizienterer Lösungsmittel und deren experimentelle Validierung. Dies erfolgt u.a. in einer Technikumsanlage, die im Rahmen dieser Arbeit am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik (ITT) der Universität Stuttgart aufgebaut wurde, sowie in einer Pilotanlage an dem Kohlekraftwerk Esbjerg in Dänemark. Die Technikumsanlage enthält alle relevanten Komponenten einer großtechnischen Anlage und bildet somit den gesamten Absorptions-Desorptions-Prozess ab. Das Rauchgas wird darin mit einem gasbefeuchten Brenner erzeugt, wobei der  $CO_2$ -Partialdruck durch eine  $CO_2$ -Rückführung und durch Zufuhr aus Gasflaschen erhöht werden kann.

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit liegt darin, für den Prozess der  $CO_2$ -Abtrennung mittels Reaktivabsorption ein detailliertes Verständnis des Prozessverhaltens und des Einflusses von

Prozessparametern auf den Energiebedarf zu erarbeiten. Dies ist eine elementare Grundlage für die Prozessoptimierung. Aus diesem Grund werden anhand von experimentellen Parameterstudien mit dem bekannten Referenzlösungsmittel Monoethanolamin (MEA), das mit 30 wt% in wässriger Lösung eingesetzt wird, an der Technikumsanlage die wesentlichen Einflussgrößen auf den Regenerationsenergiebedarf untersucht. Basierend auf der Betrachtung der Energiebilanz des Desorbers werden unterschiedliche Beiträge zur Regenerationsenergie identifiziert, so dass Aussagen über Ansätze zur Optimierung getroffen werden können. Diese Erkenntnisse können verwendet werden, um Auswahlkriterien für neue Lösungsmittel zu erarbeiten.

Die experimentellen Datensätze aus den zahlreichen Parameterstudien in der Technikumsanlage mit MEA dienen als Grundlage zur Validierung von Modellen zur Prozesssimulation. Die Kenntnis über die Güte eines Simulationsmodells ist essenziell für das modellbasierte Scale-Up eines Prozesses. Um eine zufriedenstellende Abbildung der Reaktivabsorption zu erreichen, ist ein detailliertes Stoffübergangsmodell nötig. In dieser Arbeit wird ein entsprechendes Prozessmodell, welches in dem Werkzeug CHEMASIM<sup>1</sup> implementiert ist, validiert. Anhand einer großtechnischen Auslegung der CO<sub>2</sub>-Abtrennung für ein Braunkohlekraftwerk werden die Dimension und der Energiebedarf des Prozesses verdeutlicht und die Notwendigkeit zur Prozessoptimierung aufgezeigt.

Eine Reduktion des Energiebedarfs ist im Wesentlichen durch den Einsatz neuer Lösungsmittel erreichbar. Hier werden zunächst die unterschiedlichen Kriterien zur Lösungsmittelauswahl diskutiert. Der Haupteinfluss auf die Regenerationsenergie ergibt sich durch die Absorptionenthalpie und die Gleichgewichtsdaten zur CO<sub>2</sub>-Löslichkeit. Basierend auf dem erzielten Prozessverständnis wird eine Shortcut-Methode entwickelt, mit der der Regenerationsenergiebedarf für neue Lösungsmittel basierend auf wenigen Stoffdaten abgeschätzt werden kann. Sind vielversprechende Lösungsmittel gefunden, müssen weitere Kriterien zur Beurteilung der Einsetzbarkeit betrachtet werden. Die Lösungsmittelstabilität entscheidet maßgeblich über Verluste durch Degradationsvorgänge und damit über Kosten für die Zufuhr von frischem Lösungsmittel. Aus diesem Grund werden in der vorliegenden Arbeit Screeninguntersuchungen zur thermischen Stabilität sowie zur oxidativen Degradation und zu irreversiblen Nebenreaktionen mit CO<sub>2</sub> durchgeführt.

Das Verbesserungspotenzial und die Einsetzbarkeit von neuen Lösungsmitteln wird im Rahmen des Auswahlprozesses anhand von Screeningmethoden für einzelne Kriterien getrennt voneinander untersucht. Die vielversprechenden Lösungsmittel werden dann in der zur Verfügung stehenden Technikumsanlage untersucht, um das erwartete Prozessverhalten zu validieren. In der vorliegenden Arbeit wird zur experimentellen Beurteilung des Verbesserungspotenzials von neuen Lösungsmitteln in der Technikumsanlage eine geeignete Vorgehensweise entwickelt und anhand der Lösungsmittel MEA, CASTOR1 und CASTOR2 erprobt.

<sup>1</sup>Simulationswerkzeug der BASF SE, Ludwigshafen

## 2 Grundlagen der CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen

### 2.1 Technologien zur Realisierung von CO<sub>2</sub>-armen Kraftwerken

#### 2.1.1 Kraftwerkstypen zur Erzeugung von elektrischer Energie aus fossilen Brennstoffen

Der Energiemix zur Stromerzeugung in Europa setzt sich aus den in Abbildung 1 gezeigten Primärenergieträgern zusammen [114]. Der Anteil an fossilen Brennstoffen beträgt dabei 49%. Die wichtigsten fossil befeuerten Kraftwerkstypen sind das Gasturbinenkraftwerk, die kombinierte Gas- und Dampfturbinenanlage (GuD) und das kohlebasierte Dampfkraftwerk. Die beiden Letztgenannten werden als Basistechnologien für Weiterentwicklungen bis 2015/2020 gesehen [40]. Diese Kraftwerkstypen weisen unterschiedliche Rauchgasbedingungen auf, was in Tabelle 1 anhand von typischen Daten für Kraftwerke der neuesten Generation zu erkennen ist. Generell besteht das Rauchgas jedoch bei allen Kraftwerkstypen überwiegend aus Stickstoff, weshalb nicht der gesamte Rauchgasstrom einer Speicherung zugeführt werden kann. Für den Prozess zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung spielt der CO<sub>2</sub>-Partialdruck im Rauchgas eine

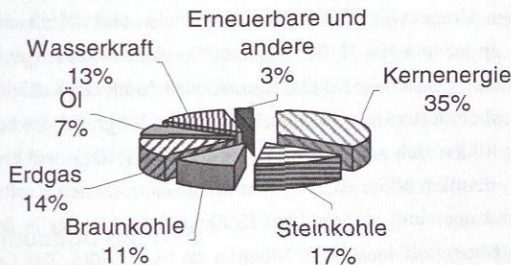


Abbildung 1: Anteile unterschiedlicher Primärenergieträger in der Europäischen Union zur Stromerzeugung (aus [114]).

**Tabelle 1:** Typische Kennzahlen und Rauchgasbedingungen von Kraftwerken der neuesten Generation [1, 106].

	GuD-Kraftwerk (CCGT <sup>1</sup> )	Steinkohle- kraftwerk	Braunkohle- kraftwerk
Elektrische Leistung / MW	393	600	1000
Gesamtwirkungsgrad <sup>2</sup> / %	56.5	45.0	49.3
Rauchgasbedingungen <sup>3</sup> (feuchtes Gas)			
Massenstrom / t/h	2341.8	2217.6	3568.7
Temperatur / °C	93	48	51
Druck / mbar	1198	1013	1013
$y_{N_2+Ar}$ / mol %	75.34	71.62	69.61
$y_{O_2}$ / mol %	12.56	3.81	3.35
$y_{CO_2}$ / mol %	3.89	13.30	14.00
$y_{H_2O}$ / mol %	8.21	11.25	13.04
$y_{NO_x}$ <sup>4</sup> / ppm	24	97	80
$y_{SO_2}$ / ppm	0	50	40
$p_{CO_2}$ / mbar %	46.6	134.7	141.8

<sup>1</sup>Englisch: Combined Cycle Gas Turbine<sup>2</sup>Netto-Gesamtwirkungsgrad unter Volllast<sup>3</sup>Angabe des Rauchgaszustandes nach der Rauchgasentschwefelung (bei Kohlekraftwerken)<sup>4</sup>Typisches Verhältnis NO/NO<sub>2</sub> = 20/1 mol/mol

wichtige Rolle. Dieser hängt von der Art des Brennstoffs und von dem Luftüberschuss ab, der für eine optimale Verbrennung benötigt wird [60]. Aus diesen Gründen ist der in Tabelle 1 gezeigte Wert für den CO<sub>2</sub>-Gehalt im Rauchgas eines GuD-Kraftwerks deutlich niedriger als bei Kohlekraftwerken. Umgekehrt ist der O<sub>2</sub>-Gehalt beim GuD-Kraftwerk deutlich größer. Neben den Hauptkomponenten N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> sind im Rauchgas zusätzlich Spurenkomponenten vorhanden. Feststoffpartikel treten hauptsächlich bei Kohlekraftwerken auf, der Feststoffanteil bei gasbefeuerten Kraftwerken ist gering. Aufgrund der hohen Temperaturen in der Brennkammer bilden sich aus N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> Stickoxide (NO<sub>x</sub>), wobei der Anteil von NO im Vergleich zu NO<sub>2</sub> deutlich höher ist. SO<sub>2</sub> tritt bei gasbetriebenen Kraftwerken in vernachlässigbaren Konzentrationen auf, während bei Kohlekraftwerken der in der Kohle vorhandene Schwefel mit Luftsauerstoff merkliche Mengen an SO<sub>2</sub> bildet. Zur Luftreinhaltung sind insbesondere Kohlekraftwerke mit Partikelfiltern, mit einer Rauchgasentstickung und einer Rauchgasentschwefelungsanlage ausgestattet.

Aufgrund der Kraftwerkslaufzeiten von mehr als 40 Jahren liegt der Anteil von modernen Kohlekraftwerken mit einem Wirkungsgrad über 40% an dem europäischen Kraftwerkspark nur bei ca. 8% [114]. Aus diesem Grund beträgt auch der weltweite durchschnittliche Wirkungsgrad eines Kohlekraftwerks nur ca. 30% [38, 40]. Es wird erwartet, dass sich der Energiemix gemäß Abbildung 1 in den nächsten Jahrzehnten verändern wird. Der Anteil an regenerativen Energien ist noch ausbaufähig, während der Anteil der Kernenergie wesentlich von politischen Entscheidungen abhängen wird [114]. Fossile Brennstoffe werden somit auch in den nächsten Jahrzehnten weiterhin eine wichtige Rolle in der Energieversorgung spielen. Um trotzdem dem Klimawandel entgegenzuwirken, muss deshalb eine erhebliche Reduktion des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes erreicht werden. Einen gewissen Beitrag hierzu kann der verstärkte Einsatz von Erdgas mit einem günstigeren C/H-Verhältnis im Vergleich zur Kohle leisten, da die CO<sub>2</sub>-Emissionen pro Energiegehalt geringer sind. Allerdings bietet Kohle wegen der stärker regional verteilten Vorkommen eine größere Versorgungssicherheit im Vergleich zu Erdöl und Erdgas [114]. Zur Minderung von CO<sub>2</sub>-Emissionen bei fossil befeuerten Kraftwerken werden in [40] drei Schritte dargestellt:

1. Durch Modernisierung von älteren Kraftwerken und der damit verbundenen Wirkungsgraderhöhung kann eine deutliche CO<sub>2</sub>-Minderung erreicht werden.
2. Weitere Wirkungsgradsteigerungen durch veränderte Prozessbedingungen sind bis zum Jahr 2020 sowohl bei GuD-Kraftwerken (bis zu 63%) als auch bei Kohlekraftwerken (bis zu 50%) zu erwarten.
3. Um fossil befeuerte Kraftwerke mit sehr niedrigen CO<sub>2</sub>-Emissionen zu erreichen, müssen Methoden der CO<sub>2</sub>-Abtrennung und Speicherung angewendet werden.

Zur Realisierung der zuletzt genannten Kraftwerksart muss die technische Machbarkeit und die Wirtschaftlichkeit sowohl der CO<sub>2</sub>-Abtrennung als auch der anschließenden Speicherung gegeben sein. Möglichkeiten zur CO<sub>2</sub>-Speicherung und der notwendige Forschungsbedarf wurden bereits in Kapitel 1 genannt. Die verschiedenen Konzepte zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung an Kraftwerken, nämlich Post Combustion Capture, Pre Combustion Capture und Oxyfuel Technology, werden in einer Vielzahl an Veröffentlichungen ausführlich erläutert und diskutiert. Wichtige Quellen hierbei sind [49, 60, 85, 115, 126]. Im Folgenden wird ein Überblick über die unterschiedlichen Konzepte gegeben.

### 2.1.2 Post Combustion Capture

Unter Post Combustion Capture versteht man die CO<sub>2</sub>-Abtrennung nach dem Kraftwerksprozess. Kohlekraftwerke sind heutzutage nach dem Verbrennungsprozess bereits mit einer Rauchgasentstaubung, -entstickung und -entschwefelung ausgerüstet. Bei der Post Combustion Capture erfolgt nach der Rauchgasentschwefelung die CO<sub>2</sub>-Abtrennung. Das CO<sub>2</sub> muss

somit aus den Rauchgasen mit den in Tabelle 1 angegebenen typischen Bedingungen abgetrennt werden. Der CO<sub>2</sub>-Partialdruck, der den Aufwand für die Abtrennung bestimmt, liegt damit im Bereich zwischen 46 mbar und 142 mbar bei sehr niedrigen Werten. Eine Übersicht über verschiedene Methoden der Post Combustion Capture wird ergänzend zu der bereits genannten Literatur u.a. in [3] gegeben. Die Vor- und Nachteile verschiedener Verfahren unter den gegebenen Randbedingungen werden im Folgenden diskutiert.

### 2.1.2.1 Absorption

CO<sub>2</sub> wird durch Kontakt mit einem physikalischen oder chemischen Lösungsmittel in einem Absorber aufgrund einer selektiven Aufnahme von den restlichen Rauchgaskomponenten abgetrennt. In einem zweiten Schritt muss das Lösungsmittel in einem Desorber wieder regeneriert werden. Hierzu ist ein erheblicher Energieaufwand notwendig, der ca. 70 - 80% des Gesamtenergiebedarfs des Prozesses ausmacht [3]. Wesentlich für die Effektivität des Prozesses ist der Unterschied der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit zwischen Absorber- und Desorberbedingungen. Die physikalische Absorption (Physisorption) weist diesbezüglich lediglich bei hohen Partialdrücken Vorteile auf. Für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen ist deshalb nur die chemische Absorption (Chemisorption) sinnvoll. Aus einer Vielzahl an unterschiedlichen Anwendungen sind hierzu langjährige Erfahrungen vorhanden [70]. Das CO<sub>2</sub>-Produktgas weist eine hohe Reinheit mit mehr als 99% auf [9], so dass das produzierte CO<sub>2</sub> nach weiterer Reinigung sogar in der Getränkeindustrie eingesetzt wird. Die wesentliche Herausforderung an den Prozess der Reaktivabsorption beim Einsatz in der Kraftwerkstechnik stellt der hohe Energiebedarf zur Lösungsmittelregeneration, aber auch die Lösungsmittelzersetzung (Degradation) sowie Korrosion dar.

In [92, 113] wird eine chemisorptive CO<sub>2</sub>-Abtrennung mit Wertstoffgewinnung vorgeschlagen. Hierbei werden zur Absorption z.B. längerkettige Amine eingesetzt, die als Feststoff ausfallen, von dem Lösungsmittel abfiltriert werden und als Tenside oder zur Polyurethanherstellung eingesetzt werden können. Die energieaufwändige Lösungsmittelregeneration entfällt bei diesem Prozess, jedoch muss kontinuierlich neues Amin zugeführt werden. Der CO<sub>2</sub>-Rohstoffbedarf der chemischen Industrie ist allerdings um mehrere Größenordnungen niedriger als die weltweiten CO<sub>2</sub>-Emissionen. Dementsprechend kann das erläuterte Verfahren lediglich einen marginalen Beitrag zur Reduktion von CO<sub>2</sub>-Emissionen leisten.

### 2.1.2.2 Adsorption

Bei Adsorptionsverfahren werden unterschiedlich starke Wechselwirkungen der Rauchgaskomponenten mit der Oberfläche eines Feststoffs, z.B. Aktivkohle, Zeolithe oder Calciumoxid, ausgenutzt. Dadurch ergibt sich eine unterschiedliche Selektivität gegenüber den Rauchgaskomponenten. Adsorptionsverfahren werden entweder in Form mehrerer parallel geschal-

teter Festbettapparate in einer zyklischen Fahrweise oder kontinuierlich in Wirbelschichten betrieben. Bei den zyklischen Verfahren durchströmt das Rauchgas das zunächst unbeladene Festbett, wobei das CO<sub>2</sub> an der Feststoffoberfläche gebunden wird. Bevor der CO<sub>2</sub>-Gehalt im gereinigten Abgas aufgrund der erreichten Gleichgewichtsbeladung ansteigt, wird das Rauchgas auf ein unbeladenes Festbett umgeschaltet.

Das beladene Festbett muss dann in einem zweiten Schritt regeneriert werden, wofür drei von der Wirkungsweise unterschiedliche Methoden bekannt sind, nämlich die Temperature Swing Adsorption (TSA), die Pressure Swing Adsorption (PSA) und die Electric Swing Adsorption (ESA). Bei der TSA erfolgt die Regeneration des Festbetts durch Temperaturerhöhung, während bei der PSA eine Druckabsenkung auftritt. Anlagen mit diesen Regenerationskonzepten sind kommerziell verfügbar. Bei der ESA werden durch Anlegen einer geringen elektrischen Spannung die Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen und der Feststoffoberfläche deutlich verringert. Diese Methode verspricht eine Reduktion des Energiebedarfs zur Regeneration, allerdings befindet sie sich noch im Entwicklungsstadium.

Zyklisch arbeitende Adsorptionsverfahren werden kommerziell zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung bei der Synthesegas- und Wasserstoffherzeugung sowie zur Biogasaufbereitung eingesetzt. Zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen liegen Nachteile in einer geringen CO<sub>2</sub>-Selektivität, in einer geringen Beladungskapazität für CO<sub>2</sub>, in niedrigen Adsorptionsgeschwindigkeiten, in dem Druckverlust beim Durchströmen des Festbetts sowie in dem erheblichen Energiebedarf zur Regeneration. Die Anwendung von Adsorptionsverfahren im großen Maßstab zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen wird aus diesen Gründen zur Zeit als wenig attraktiv angesehen [126]. Jüngste Untersuchungen in [22] zeigen, dass durch die Entwicklung neuer Adsorbentmaterialien ein Potenzial zur Reduktion des Energiebedarfs vorhanden ist.

Bei der kontinuierlichen Adsorption mittels Calciumoxid wird CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas in einem Wirbelschichtreaktor unter Bildung von Calciumcarbonat abgetrennt. Das Calciumcarbonat wird in einem zweiten Wirbelschichtreaktor wieder regeneriert, wobei CO<sub>2</sub> in hoher Konzentration sowie Calciumoxid gebildet wird. Letzteres wird wieder dem Adsorptionsreaktor zugeführt. Der Vorteil dieses als Calcium Looping bezeichneten Verfahrens liegt u.a. darin, dass die bei der Adsorption frei werdende Energie auf hohem Temperaturniveau anfällt und zur Stromerzeugung genutzt werden kann.

### 2.1.2.3 Kryogene Verfahren

Bei kryogenen Verfahren wird CO<sub>2</sub> durch Kondensation bzw. Resublimation bei niedriger Temperatur und erhöhtem Druck von dem Rauchgasstrom abgetrennt [3, 85]. Hierzu müssen zunächst in einer Vorstufe störende Komponenten wie z.B. H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> und SO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas entfernt werden. Das Rauchgas wird dann komprimiert und abgekühlt, so dass flüssiges bzw. festes CO<sub>2</sub> auftritt und abgetrennt werden kann. Dabei muss beachtet werden,

dass der notwendige Kompressionsdruck erheblich ist (vgl. Tripelpunkt von reinem CO<sub>2</sub>:  $T_{TP, CO_2} = -56.6 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{TP, CO_2} = 5.2 \text{ bar}$ ). Kryogene Trennverfahren werden kommerziell eingesetzt, um Ströme mit einem hohen CO<sub>2</sub>-Anteil von 50 - 70 % weiter aufzukonzentrieren. Eine Anwendung bei niedrigen CO<sub>2</sub>-Anteilen ist aufgrund des hohen Energiebedarfs zur Kompression nicht wirtschaftlich.

Der Vorteil von kryogenen Verfahren liegt darin, dass bereits flüssiges CO<sub>2</sub> mit hoher Reinheit gewonnen wird, welches einfach transportiert und gespeichert werden kann. Der Nachteil des extrem hohen Energiebedarfs wiegt allerdings so stark, dass diesen Verfahren kein Anwendungspotenzial zur großtechnischen CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen bei der Post Combustion Capture eingeräumt wird [3, 85, 126]. Potenzielle Einsatzmöglichkeiten von kryogenen Verfahren werden bei der Pre Combustion Capture und der Oxyfuel Technology gesehen.

#### 2.1.2.4 Membranverfahren

Zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung mittels Membranverfahren existieren zwei unterschiedliche Verfahrenskonzepte, nämlich die Gaspermeation und die Membranabsorption [85]. In beiden Fällen soll der CO<sub>2</sub>-Gehalt im Rauchgas durch einen selektiv abgetrennten CO<sub>2</sub>-Strom durch die Membran hindurch reduziert werden. Die Selektivität wird jedoch durch unterschiedliche physikalische Effekte erreicht.

Bei der Gaspermeation ergibt sich die Selektivität durch unterschiedliche Affinitäten der Rauchgaskomponenten zur Membran. Der Stofftransport wird durch die Partialdruckdifferenz zur Produktseite bestimmt. Aufgrund des niedrigen CO<sub>2</sub>-Partialdrucks im Rauchgas muss auf der Produktseite ein Gebläse oder evtl. sogar eine Vakuumpumpe eingesetzt werden, um ein ausreichendes treibendes Gefälle zu erreichen. Aufgrund einer unzureichenden Selektivität und Permeabilität von Membranen zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung weisen diese keine hohen Abtrenngrade auf. Eine hohe CO<sub>2</sub>-Abtrennung kann durch einen aufwändigen, mehrstufigen Membranprozess erreicht werden. Um ausreichende Stoffübergangsraten und somit einen effizienten Abtrenngrad zu erreichen, ist in diesem Fall die Kompression des gesamten Rauchgasstroms nötig [85]. Der Energiebedarf ist dann größer als bei Absorptionsverfahren, so dass mit den momentan verfügbaren Membranen die Gaspermeation ungeeignet für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen ist. Um die Einsetzbarkeit der Gaspermeation zu steigern, sind Weiterentwicklungen der Membranmaterialien notwendig. In [19] wird der aktuelle Entwicklungsstand von selektiven, keramischen Hochtemperaturmembranen vorgestellt. CO<sub>2</sub>-selektive Membranen befinden sich demnach noch im Anfangsstadium der Entwicklung. Größeres Potenzial für den Einsatz von Hochtemperaturmembranen wird bei der Pre Combustion Capture und Oxyfuel Technology gesehen.

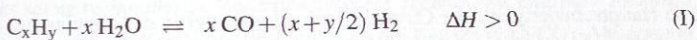
Aus den oben genannten Gründen liegt zur Zeit die Hauptanwendung von Membranen bei der

Post Combustion Capture in der Membranabsorption. Hierbei dient die Membran als Kontaktfläche zwischen dem Rauchgas und einem Lösungsmittel. Die CO<sub>2</sub>-Selektivität wird lediglich durch das Absorptionsmittel beeinflusst. Der Aufbau des Gesamtprozesses ähnelt dabei einem herkömmlichen Absorptions-/Desorptionsprozess. Vorteile gegenüber diesem Prozess werden in der Vermeidung von fluiddynamischen Problemen wie Fluten, Kanalbildung, Schäumen sowie in der Verringerung von Lösungsmittelaustrag gesehen [60]. Zudem kann im Vergleich zu herkömmlichen Kolonneneinbauten eine größere volumenbezogene Stoffübergangsfläche erreicht werden. Allerdings muss beachtet werden, dass durch die Membran ein zusätzlicher Stofftransportwiderstand eingebaut wird, wodurch der Vorteil einer größeren Kontaktfläche reduziert oder sogar aufgehoben werden kann. Desweiteren muss berücksichtigt werden, dass Membrankontaktoren für den Einsatz zur CO<sub>2</sub>-Absorption mit Lösungsmitteln im Vergleich zu dem herkömmlichen Absorptions-/Desorptionsprozess keine Verbesserung in dem Energiebedarf zur Lösungsmittelregeneration liefern können, da die CO<sub>2</sub>-Löslichkeit in der Flüssigphase durch die Membran nicht beeinflusst wird. Weitere Nachteile der Membranabsorption im Vergleich zu mit Kolonneneinbauten ausgerüsteten Absorbentern liegen in Membrankosten, der Beständigkeit von Membranmaterialien, ihrer Anfälligkeit gegen Verschmutzung sowie in einem erhöhten Druckverlust beim Durchströmen des Rauchgases.

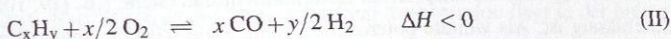
### 2.1.3 Pre Combustion Capture

Bei der Pre Combustion Capture erfolgt die CO<sub>2</sub>-Abtrennung vor dem Verbrennungsprozess. Hierbei wird zunächst ein fossiler Brennstoff durch Dampfpreformierung oder partielle Oxidation in einen nichtkohlenstoffhaltigen Brennstoff, nämlich Wasserstoff, umgewandelt. Dieser Prozess ist von verschiedenen Anwendungen, wie z.B. der Synthesegaserzeugung oder der Wasserstoff- und Ammoniakproduktion, gut bekannt. Der Einsatz dieser Technologie zur gekoppelten Produktion von Wasserstoff, Elektrizität und CO<sub>2</sub> aus Kohle ist in [29, 71] beschrieben.

Die Reaktion der endothermen Dampfpreformierung läuft für einen beliebigen fossilen Brennstoff gemäß Gleichung (I) typischerweise bei Temperaturen von 800 °C - 900 °C ab. Der Energiebedarf der Umsetzung wird durch Verbrennung einer Teilmenge des Brennstoffs erzeugt.



Die partielle Oxidation von fossilen Brennstoffen ist eine exotherme Reaktion und läuft gemäß Gleichung (II) bei Temperaturen von ca. 1250 °C - 1400 °C ab. Werden dabei feste Brennstoffe umgesetzt, spricht man von Vergasung.



Das Verfahren der partiellen Oxidation hat gegenüber der Dampfreformierung den Vorteil, dass es ohne zusätzliche Wärmequelle auskommt. Das in den Reaktionen (I) und (II) entstandene Produkt CO wird in einem weiteren Schritt in der exothermen Wassergas-Shift-Reaktion nach Gleichung (III) mithilfe von Wasserdampf zu CO<sub>2</sub> umgesetzt.



Je nach verwendetem Katalysator läuft die Umsetzung (III) bei 400 °C - 550 °C (Fe-Cr-Katalysator) bzw. 180 °C - 350 °C (Cu-basierter Katalysator) ab. Der Gesamtdruck im Produktgas beträgt 20 - 70 bar, der CO<sub>2</sub>-Gehalt im trockenen Gas liegt in dem Bereich zwischen 15 - 60 %. Aufgrund des hohen CO<sub>2</sub>-Partialdrucks ist die absorptive CO<sub>2</sub>-Entfernung deutlich einfacher als bei der Post Combustion Capture. Die Stromerzeugung erfolgt schließlich durch Verbrennung des erzeugten Wasserstoffs in einem kombinierten GuD-Prozess.

### 2.1.4 Oxyfuel Technology

Die Hauptschwierigkeit der CO<sub>2</sub>-Speicherung beim konventionellen Kraftwerksprozess liegt in dem großen N<sub>2</sub>-Anteil, der vor der Verpressung in Lagerstätten abgetrennt werden muss. Die Idee bei der Oxyfuel Technology für ein Kohlekraftwerk liegt nun in der Entfernung von N<sub>2</sub> vor dem Verbrennungsvorgang. In einem ersten Schritt muss in einer Luftzerlegungsanlage ein Gasstrom mit einem hohen O<sub>2</sub>-Gehalt erzeugt werden. Damit erfolgt dann in der Brennkammer die Umsetzung der Kohle zu CO<sub>2</sub>, wobei in Abhängigkeit von der Kohlezusammensetzung auch etwas Wasserdampf entsteht. Bei der Kohleverbrennung mit reinem Sauerstoff ergibt sich eine extrem hohe Temperatur von bis zu 3500 °C [60], was für gängige Materialien deutlich zu hoch ist. Die Brennkammertemperatur kann durch Rückführung eines CO<sub>2</sub>-Stroms reduziert werden. Im Abgas wird nach Kondensation von Wasserdampf eine CO<sub>2</sub>-Reinheit von etwa 80 - 90 Vol% bezogen auf das trockene Gas erreicht. Verunreinigungen mit N<sub>2</sub>, Ar und O<sub>2</sub> stammen im Wesentlichen aus dem zugeführten Sauerstoff, dessen Reinheit durch den Aufwand bei der Sauerstoff-Anreicherung vor dem Verbrennungsprozess bestimmt wird. Der O<sub>2</sub>-Gehalt von ca. 1 - 3 Vol% ergibt sich durch den notwendigen Sauerstoffüberschuss, um eine vollständige Umsetzung des Brennstoffs zu erreichen. Verunreinigungen wie SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HCl und Hg ergeben sich aus der Zusammensetzung des Brennstoffs.

Die Hauptschwierigkeit der Oxyfuel Technology liegt in der Gewinnung von reinem Sauerstoff. Die momentan verfügbare konventionelle kryogene Luftzerlegung oder auch Adsorptionsverfahren sind sehr energie- und kostenintensiv, wodurch der Wirkungsgrad des Kraftwerksprozesses merklich reduziert wird. Aus diesem Grund müssen verbesserte Technologien zur Luftzerlegung entwickelt werden. Eine vielversprechende Idee ist der Einsatz einer in die Verbrennungskammer integrierten Keramikmembran (siehe z.B. [19, 105]), die für Sauerstoff durchlässig ist. Als weitere potenzielle Technologie wird die sogenannte Chemical Looping

Combustion (CLC) [31, 72, 89] diskutiert, bei der ein Metalloxid als Sauerstoffträger dient. Dabei werden in einem ersten Wirbelschichtreaktor Metallpartikel mit Sauerstoff zu Metalloxid umgewandelt, während in einem zweiten Reaktor das Metalloxid von der Kohle reduziert wird. Beide genannten Verfahren zur Abtrennung von Sauerstoff aus Umgebungsluft sind noch im Entwicklungsstadium und nicht großtechnisch verfügbar.

Zur Demonstration der Realisierbarkeit eines Kraftwerks mit Oxyfuel Technology wurde bis Mitte 2008 durch den Kraftwerksbetreiber Vattenfall am Standort des Kraftwerks Schwarze Pumpe in Brandenburg eine 30 MW Pilotanlage aufgebaut [118]. Dabei wird eine konventionelle Luftzerlegungsanlage eingesetzt. Bevor diese Technologie großtechnische Anwendung findet, muss in dem Pilotmaßstab der kontinuierliche Betrieb der Oxyfuel Technology bei einem kohlebasierten Kraftwerk demonstriert werden.

### 2.1.5 Diskussion der Kraftwerkskonzepte

Die Vor- und Nachteile der oben vorgestellten unterschiedlichen Kraftwerkskonzepte werden in zahlreichen Veröffentlichungen [38, 40, 41, 50, 51, 68, 135] u.a. auch hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit und der Wirkungsgradeinbußen diskutiert. Hierbei wird als Methode der Post Combustion Capture lediglich die Reaktivabsorption mit wässrigen Aminlösungen in Erwägung gezogen. Die in Kapitel 2.1.2.2 bis 2.1.2.4 diskutierten weiteren Methoden der Post Combustion Capture sind aus heutiger Sicht entweder technisch und/oder wirtschaftlich wenig attraktiv oder befinden sich noch in einem Entwicklungsstand, der einen großtechnischen Einsatz erst zu einem späteren Zeitpunkt ermöglicht. Ein Vergleich der wesentlichen Vor- und Nachteile der Kraftwerkskonzepte Post Combustion Capture, Pre Combustion Capture und Oxyfuel Technology ist in Tabelle 2 zusammengestellt.

Von den diskutierten Kraftwerkskonzepten weist die Reaktivabsorption mit wässrigen Aminlösungen den größten Entwicklungsgrad und die höchste Anwendungsreife durch zahlreiche Erfahrungen aus anderen Einsatzgebieten auf. Aufgrund dessen wird damit gerechnet, dass der Zeithorizont bis zum Bau von kommerziellen Anlagen basierend auf der Post Combustion Capture kürzer ist als bei der Pre Combustion Capture und der Oxyfuel Technology [41]. Ein wesentlicher Vorteil der Post Combustion Capture als sogenannte End-of-Pipe-Technologie liegt in der Nachrüstbarkeit bestehender Kraftwerke, die nur mit geringen Modifikationen des Kraftwerksprozesses selbst verbunden ist. Zudem weist diese Technologie eine hohe Flexibilität bezüglich der Lastnutzung des Kraftwerks auf und auch der Betrieb ohne CO<sub>2</sub>-Abtrennung ist möglich. Wesentliche Nachteile der Pre Combustion Capture liegen in der hohen Komplexität des Prozesses und der damit verbundenen geringen Lastflexibilität. Die Nachrüstung bestehender Kraftwerke mit der Oxyfuel Technology ist mit höherem Aufwand im Vergleich zu der Post Combustion Capture verbunden, während eine Nachrüstung mit der Pre Combustion Capture nicht möglich ist. Ein weiterer Vorteil der Reaktivabsorption liegt in der hohen

**Tabelle 2:** Vergleich verschiedener Kraftwerkskonzepte mit CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus heutiger Sicht [41, 50] (Vorteil = +, Nachteil = -).

	Post Combustion Capture (Reaktivabsorption)	Pre Combustion Capture	Oxyfuel Technology
Wirkungsgradverlust <sup>1</sup> / %-Punkte	10 - 15	6 - 11	7 - 11
Kosten der CO <sub>2</sub> -Vermeidung <sup>2</sup> / €/t <sub>CO<sub>2</sub></sub>	25 - 45	20 - 40	20 - 40
Nachrüstbarkeit bestehender Kraftwerke	+	-	(+)
Zeit bis zur Verfügbarkeit	+	(+)	(+)
Komplexität	+	-	(+)
Lastflexibilität	+	-	(+)
Betrieb ohne CO <sub>2</sub> -Abtrennung	+	(+)	(+)
Reinheit des CO <sub>2</sub> -Produktstroms	+	(-)	(-)

<sup>1</sup>Nettowirkungsgradverlust inklusive CO<sub>2</sub>-Kompression

<sup>2</sup>Kosten für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung und Kompression (ohne Kosten für den CO<sub>2</sub>-Transport und die Speicherung)

Reinheit des CO<sub>2</sub>-Produktstroms von mehr als 99 %. Bei der Oxyfuel Technology kann je nach Reinheit des Sauerstoffs ein CO<sub>2</sub>-Gehalt von ca. 80 - 90 % erreicht werden. In Abhängigkeit von den Anforderungen an die Reinheit des zur Speicherung zu transportierenden CO<sub>2</sub> ist gegebenenfalls ein zusätzlicher Reinigungsschritt notwendig. Der Aufwand zur Reinigung des Synthesegases bei der Pre Combustion Capture wird u.a. durch die Anforderungen an die Reinheit des CO<sub>2</sub> bestimmt.

Der Hauptnachteil der Reaktivabsorption mit wässrigen Aminlösungen liegt in dem hohen Energiebedarf für die Lösungsmittelregeneration. Als Konsequenz ergibt sich für diesen Prozess gemäß [50] ein Wirkungsgradverlust des Kraftwerks von ca. 10 - 15 %-Punkten. Bei der Oxyfuel Technology werden mit einem Wirkungsgradverlust von 7 - 11 %-Punkten und bei der Pre Combustion Capture mit einem Wirkungsgradverlust von 6 - 11 %-Punkten niedrigere Werte angegeben. Ein weiteres Maß zur Beurteilung des Aufwands der CO<sub>2</sub>-Abtrennung und Speicherung sind die CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten. Diese ergeben sich durch den Unterschied in den Gesamtkosten der Stromerzeugung zwischen einem Kraftwerk mit bzw. ohne CO<sub>2</sub>-Abtrennung bezogen auf die Differenz im CO<sub>2</sub>-Ausstoß. Diese Kosten zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung und Kompression liegen nach [50] bei der Post Combustion Capture bei ca. 25 - 45 €/t<sub>CO<sub>2</sub></sub>, während auch hier die Pre Combustion Capture und die Oxyfuel Technology Vorteile mit

CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten von ca. 20 - 40 €/t<sub>CO<sub>2</sub></sub> aufweisen. Kosten für den CO<sub>2</sub>-Transport und die Speicherung liegen nach [50] bei ca. 7 - 14 €/t<sub>CO<sub>2</sub></sub>, davon entfällt der geringere Anteil von ca. 1 - 3 €/t<sub>CO<sub>2</sub></sub> auf Transportkosten.

Alle diskutierten Technologien zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung weisen einen erheblichen Wirkungsgradverlust, zusätzliche Betriebskosten und deutlich erhöhte Investitionskosten auf. Die sich daraus ergebenden gesamten CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten werden in [50] auf ca. 30 - 60 €/t<sub>CO<sub>2</sub></sub> beziffert. Zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit der CO<sub>2</sub>-Abtrennung und Speicherung muss dieser Wert dem Preis für ein CO<sub>2</sub>-Emissionszertifikat gegenübergestellt werden. Der EEX<sup>1</sup> Carbon Index (Carbix) stellt einen Referenzpreis für Emissionsberechtigungen dar, der börsentäglich ermittelt wird. Der Carbix lag beispielsweise im zweiten Quartal 2008 bei ca. 25 - 26 €/t<sub>CO<sub>2</sub></sub>. Aus momentaner Sicht ist die Wirtschaftlichkeit der CO<sub>2</sub>-Abtrennung und Speicherung nicht gegeben. Im Zuge weiterer Reduktionsverpflichtungen der Europäischen Union bis zum Jahr 2020 muss aber erwartet werden, dass der Preis von CO<sub>2</sub>-Emissionszertifikaten weiter steigen wird. Aufgrund der unterschiedlichen Vorteile der diskutierten Kraftwerkskonzepte erscheint momentan eine Festlegung auf eine Technologie nicht sinnvoll. Für eine Investitionsentscheidung werden verschiedene Gesichtspunkte wie die Marktreife, die Verlässlichkeit und Flexibilität, Investitions- und Betriebskosten und auch die Kosten für Emissionszertifikate eine Rolle spielen. Denkbar ist, dass je nach Anwendungsfall wie z.B. die Nachrüstung eines bestehenden Kraftwerks und der Kraftwerksneubau unterschiedliche Kraftwerkskonzepte verfolgt werden.

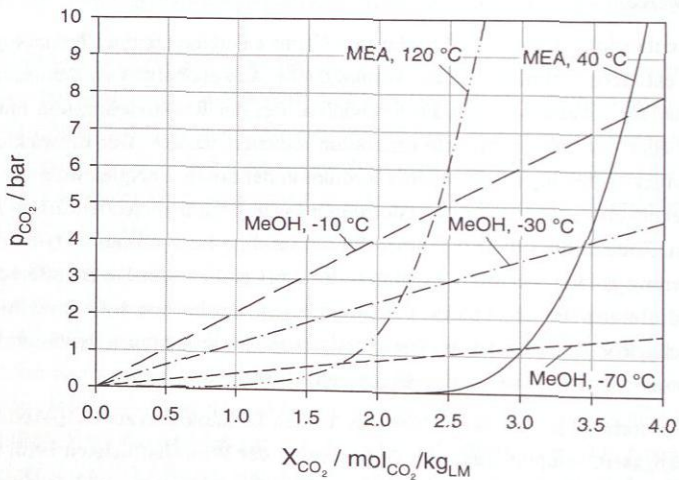
Die Post Combustion Capture, Pre Combustion Capture und die Oxyfuel Technology müssen alle weiter entwickelt werden, um die kommerzielle Anwendbarkeit zu demonstrieren und das Potenzial zur Kostenreduktion auszuschöpfen. Bei der Reaktivabsorption muss der hohe Energiebedarf zur Lösungsmittelregeneration reduziert werden. Der Entwicklungsbedarf bei der Oxyfuel Technology liegt in einer Reduktion der hohen Energiekosten der Luftzerlegung und bei neuen Verfahren wie sauerstoffdurchlässige Membranen oder Chemical Looping Combustion. Zudem muss die Frage über die notwendige Reinheit des CO<sub>2</sub>-Produktstroms zur Speicherung geklärt werden, da dadurch der Aufwand bei der Sauerstoffherzeugung bestimmt wird. Bei der Pre Combustion Capture müssen Aspekte wie hohe Investitionskosten, die hohe technische Komplexität des Gesamtprozesses, Modifikationen der Gasturbine sowie die Optimierung der Rohgasreinigung weiter betrachtet werden.

Die Reaktivabsorption ist eine der vielversprechenden Technologien zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen. Hauptaufgabe zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit beim Einsatz im Kraftwerksbereich ist eine merkliche Reduktion des Energiebedarfs zur Lösungsmittelregeneration. In dieser Arbeit wird mit dem Ziel einer Prozessoptimierung ein verbessertes Verständnis des Absorptions-Desorptionsprozesses erarbeitet und Einflussmöglichkeiten auf den Regenerationsenergiebedarf aufgezeigt.

<sup>1</sup>European Energy Exchange an der Leipziger Strombörse

## 2.2 CO<sub>2</sub>-Abtrennung mittels Absorption

Bei der Auslegung eines Absorptions-Desorptions-Prozesses spielt die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels mit einer gewünschten Aufnahmekapazität und Selektivität eine zentrale Rolle. Mit der Unterscheidung zwischen physikalischer und chemischer Absorption sind zwei Klassen von Lösungsmitteln bekannt, die sich durch die physikalisch-chemischen Vorgänge unterscheiden und infolge dessen deutliche Unterschiede in Gleichgewichtsdaten aufweisen. Die Einsatzbedingungen von physikalischen und chemischen Lösungsmitteln werden in [57, 103] diskutiert und anhand von Prozessbeispielen veranschaulicht. Im Folgenden werden die Unterschiede zwischen den genannten Lösungsmittelklassen anhand der CO<sub>2</sub>-Absorption betrachtet. In Abbildung 2 sind beispielhaft für die CO<sub>2</sub>-Löslichkeit in Methanol als physikalischem Lösungsmittel sowie in einer wässrigen Lösung mit 0.3 g/g MEA als chemischem Lösungsmittel Gleichgewichtsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen gegenübergestellt. Bei der sogenannten Physisorption, bei der physikalische Lösungsmittel eingesetzt werden, wird die Aufnahmekapazität und die Selektivität ausschließlich von der physikalischen Löslichkeit des CO<sub>2</sub> in der Flüssigphase bestimmt. Zur mathematischen Beschreibung der Löslichkeit kann für niedrige CO<sub>2</sub>-Konzentrationen das vereinfachte Henrysche Gesetz angewendet werden. Die Gleichgewichtsisotherme entspricht deshalb in erster Näherung einer Ursprungsgeraden. Bei der Chemisorption hingegen werden die Aufnahmekapazität und die



**Abbildung 2:** Beispiel für berechnete Gleichgewichtsisothermen der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit in Methanol (MeOH) (Stoffdatenmodell: aspenone™, Aspen Plus Version 2004.1, Aspen Technology, Inc.) und in einer wässrigen Lösung mit 0.3 g/g MEA (Stoffdatenmodell: siehe Anhang D.1) bei unterschiedlichen Temperaturen.

Selektivität neben der physikalischen Löslichkeit des CO<sub>2</sub> maßgeblich durch anschließende Reaktionen in der Flüssigphase beeinflusst. Dies führt dazu, dass selbst bei sehr niedrigen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken eine hohe Beladung erreicht werden kann. Bei hohen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken hingegen wird in der Regel die vollständige Umsetzung der reagierenden Komponente des Lösungsmittels erreicht, so dass sich eine weitere Zunahme der Beladung nur durch eine erhöhte physikalische Löslichkeit ergeben kann. Hieraus resultiert ein deutlich nichtlineares Verhalten der Gleichgewichtsisothermen.

Bei der Chemisorption können die ablaufenden Reaktionen zusätzlich zu einer Erhöhung der Absorptionsgeschwindigkeit führen. Dies ist dann der Fall, wenn die Reaktionskinetik so schnell ist, dass eine Abreaktion des CO<sub>2</sub> bereits in einer Grenzschicht an der Phasengrenze auftritt, wodurch sich größere Konzentrationsgradienten im Vergleich zur Physisorption ergeben. Aufgrund des größeren treibenden Gefälles ergibt sich dadurch ein erhöhter Stofftransport. Ein weiterer Unterschied zwischen der physikalischen und chemischen Absorption liegt in der Absorptionenthalpie, die bei der Chemisorption aufgrund der starken chemischen Bindung des CO<sub>2</sub> in der Regel größer ist als bei der Physisorption. Die Absorptionenthalpie führt dazu, dass der Absorptionsvorgang üblicherweise nicht isotherm abläuft.

Zur Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels spielt neben einer hohen Aufnahmekapazität auch eine gute Regenerierbarkeit eine wichtige Rolle. Entscheidend hierbei ist für die Auslegung eines Absorptions-Desorptions-Prozesses eine ausreichende Differenz der CO<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität zwischen Absorber- und Desorberbedingungen, die auch als zyklische Kapazität bekannt ist. Anhand von Abbildung 2 wird deutlich, dass bei der Physisorption durch einen hohen Druck und damit einem hohen CO<sub>2</sub>-Partialdruck im Absorber sowie durch einen niedrigen Druck im Desorber bei derselben Temperatur bereits ein hoher Beladungsunterschied erreichbar ist. In diesen Fällen reicht für die Lösungsmittelregeneration häufig eine Entspannung aus, so dass der Desorber als sogenannter Flashbehälter ausgeführt werden kann. Um die Regeneration zu verbessern, können zusätzlich Absorber und Desorber bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben werden. In der Regel nimmt die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur ab, so dass der Desorber im Vergleich zum Absorber bei höherer Temperatur betrieben wird. In Ergänzung zu der einfachen Entspannung im Desorber kann ein Strippgasstrom eingesetzt werden, um dadurch den CO<sub>2</sub>-Partialdruck zu erniedrigen. Anhand von Abbildung 2 wird deutlich, dass der Einsatz einer Physisorption bei niedrigen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken aufgrund der sehr kleinen zyklischen Kapazität auch bei großer Temperaturänderung zwischen Absorber und Desorber nicht sinnvoll ist.

Im Vergleich zur Physisorption ist bei der Chemisorption hingegen der Temperatureinfluss auf die CO<sub>2</sub>-Beladung in der Regel größer als der Druckeffekt. Deshalb ist häufig zusätzlich zu einer Entspannung eine Lösungsmittelregeneration in einem Desorber bei erhöhten Temperaturen und bei Zufuhr eines Strippgasstroms notwendig, was einen größeren Regenerationsaufwand im Vergleich zur Physisorption bedeutet. Aus diesem Grund wird die Chemisorption

insbesondere dann eingesetzt, wenn eine Abreicherung auf niedrige CO<sub>2</sub>-Partialdrücke in der Gasphase bei hoher Selektivität erreicht werden muss.

Eine gute Übersicht über kommerziell eingesetzte Lösungsmittel zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung und deren Betriebsbedingungen wird in [9, 49, 120] gegeben. Darüber hinaus erfolgt in [70] eine ausführliche Darstellung von bekannten Lösungsmitteln und Prozessen. In Tabelle 3 sind Lösungsmittel zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung zusammengestellt, die kommerziell eingesetzt werden. Darin sind physikalische Lösungsmittel in der Gruppe I und chemische Lösungsmittel in der Gruppe II zusammengefasst. Die Gruppe III umfasst Absorptionsmittel, die sich durch Mischung von Lösungsmitteln der beiden zuvor genannten Gruppen ergeben.

**Tabelle 3:** Beispiele für kommerziell eingesetzte Lösungsmittel zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung.

Lösungsmittel	Absorberbedingungen	Referenzen
<b>I. Physikalische Lösungsmittel</b>		
Methanol (Rectisol <sup>TM</sup> )	T ≈ -70 °C bis -10 °C, p > 20 bar	[39], [49], [57], [58],
N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) (Purisol <sup>TM</sup> )	T ≈ -20 °C bis +40 °C, p > 20 bar	[70]
Dimethyl ether of polyethylen glycol (DMPEG) (Selexol <sup>TM</sup> )	T ≈ -40 °C bis 0 °C, p > 20 bar	
<b>IIa. Organische chemische Lösungsmittel (aminbasiert)</b>		
Monoethanolamin (MEA), 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP), Diethanolamin (DEA), Diisopropanolamin (DIPA), Methyldiethanolamin (MDEA), Triethanolamin (TEA), Piperazin (PZ), KS-1 <sup>TM</sup>	T ≈ 40 °C - 60 °C, p ≈ 1 - 65 bar	[9], [24], [49], [70]
<b>IIb. Anorganische chemische Lösungsmittel</b>		
Heiße Pottasche, Kaliumcarbonat (+ Aktivatoren) (Benfield Prozess <sup>TM</sup> )	T ≈ 70 - 120 °C, p ≈ 20 - 70 bar	[35], [33], [34], [49], [70], [74]
Kalium-/Natriumcarbonat	T ≈ 20 - 40 °C	
Ammoniak (Chilled Ammonia)	T ≈ 0 - 20 °C, p ≈ 1 bar	[32], [37], [44], [59], [70], [138]
Ammoniak	T ≈ 40 °C, p ≥ 1 bar	
<b>III. Mischung aus physikalischen und chemischen Lösungsmitteln</b>		
Sulfolane + DIPA/MDEA (Sulfinol <sup>TM</sup> ), Methanol + sekundäres Alkylamin (Amisol <sup>TM</sup> )	T ≈ 20 - 80 °C, p ≥ 5 bar	[49], [70]

Bei der CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen liegt der CO<sub>2</sub>-Partialdruck, wie bereits in Kapitel 2.1.1 diskutiert, zwischen ca. 46 mbar und 142 mbar. Aufgrund der sehr niedrigen CO<sub>2</sub>-Partialdrücke kommt eine Physisorption nicht in Frage. Auch eine vorgeschaltete Kompression des Rauchgases ist aufgrund der großen Massenströme unwirtschaftlich. Lösungsmittel der Gruppe III werden typischerweise bei hohen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken und bei zusätzlich hohen Reinheitsanforderungen eingesetzt. Dabei wird durch ein physikalisches Lösungsmittel eine hohe Aufnahmekapazität und durch ein chemisches Lösungsmittel eine hohe Abtrennung bis zu sehr niedrigen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken sichergestellt. Aufgrund der niedrigen CO<sub>2</sub>-Partialdrücke im Rauchgas von Kraftwerken ist die Wirksamkeit des physikalischen Lösungsmittels sehr gering, so dass diese Absorptionsmittel für den Einsatz im Kraftwerksbereich keine Vorteile liefern. Für die Anwendung bei niedrigen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken sind somit aufgrund ihrer charakteristischen Gleichgewichtsisothermen nur chemische Lösungsmittel interessant.

Zur chemisorptiven CO<sub>2</sub>-Abtrennung sind sowohl organische als auch anorganische Lösungsmittel bekannt. Wässrige Aminlösungen werden seit etwa 1930 bei Hochdruckenwendungen zur Reinigung von Erd- und Synthesegasen aber auch in Niederdruckenwendungen zur CO<sub>2</sub>-Herstellung als Rohstoff für die chemische Industrie (z.B. zur Harnstoffherstellung) oder für die Lebensmittelindustrie und auch für das Enhanced Oil Recovery eingesetzt. Lange Zeit wurde zur H<sub>2</sub>S- und CO<sub>2</sub>-Abtrennung nahezu ausschließlich MEA eingesetzt. Mittlerweile ist MEA aber für diese Anwendungen durch effizientere Amine mit höherer H<sub>2</sub>S-Selektivität, insbesondere MDEA, verdrängt worden, wobei eine weitere Prozessoptimierung durch den Einsatz von Aminmischungen, wie z.B. MDEA + PZ, erreicht werden kann. Dabei wird der Nachteil einer langsamen Absorptionskinetik von MDEA durch den Aktivator PZ ausgeglichen. Im Zuge von Weiterentwicklungen von Lösungsmitteln werden zudem weitere Additive wie z.B. Korrosionsinhibitoren und Entschäumer eingesetzt. Ein weiterer Entwicklungsschritt ist der Einsatz von maßgeschneiderten sterisch gehinderten Aminen wie z.B. AMP, wodurch gezielt versucht wird, die physikalisch-chemischen Vorgänge zu beeinflussen. Aufgrund des Kenntnisstands und der zahlreichen Erfahrungen mit MEA findet dieses Lösungsmittel weiterhin bei Prozessen mit niedrigen CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>S-Partialdrücken Anwendung. Deshalb wird MEA als Referenzlösungsmittel für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen betrachtet.

Auch alkalische Salzlösungen, insbesondere Kaliumcarbonatlösungen, werden wegen ihres basischen Charakters zur Abtrennung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S eingesetzt. Der Vorteil im Vergleich zu wässrigen Aminlösungen liegt in der deutlich niedrigeren Absorptionsenthalpie. Nachteilig sind die geringere Änderung der CO<sub>2</sub>-Beladung bei Änderung der Temperatur im Vergleich zu MEA und insbesondere die niedrige Absorptionsgeschwindigkeit. Aus diesen Gründen werden Kaliumcarbonatlösungen bei erhöhten Temperaturen und hohen Drücken im Absorber eingesetzt, was als Heißpottasche-Prozess bekannt ist. Die Regeneration im Desorber erfolgt dann häufig ohne weitere Temperaturerhöhung durch Entspannung und Einsatz eines Strippgasstroms. Zusätzlich werden Amine als Aktivatoren eingesetzt, um die Absorptions-

geschwindigkeit zu erhöhen. Die genannten Bedingungen bezüglich Druck und Temperatur liegen bei der Synthesegaserzeugung vor, so dass dort der Heipottasche-Prozess bevorzugt eingesetzt wird. Laut [70] fand auch die Absorption von CO<sub>2</sub> in Kalium- bzw. Natriumcarbonatlsungen bei Umgebungstemperaturen Anwendung. Die Regeneration erfolgte dabei teilweise unter Vakuum. Aufgrund der niedrigen CO<sub>2</sub>-Abtrennrates und des hohen Dampfbedarfs zur Lösungsmittelregeneration wurden diese Anlagen durch den Prozess mit wässrigen MEA-Lösungen ersetzt.

Der Einsatz von Ammoniak zur Abtrennung von H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> ist in den vergangenen Jahren aufgrund von alternativen Lösungsmitteln zurückgegangen, findet aber noch Anwendung bei der Entschwefelung von Kokereigasen [70]. Vor dem Hintergrund der CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen wird der Einsatz von Ammoniak als Lösungsmittel wieder untersucht [32, 37, 44, 59, 138]. In der Literatur sind unterschiedliche Aussagen über das Potenzial dieses Prozesses zu finden, so dass eine realistische Einschätzung des Verfahrens zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung mit Ammoniak zur Zeit nicht möglich ist. Bekannt ist allerdings, dass der Investitionskostenaufwand im Vergleich zu einem MEA-Prozess höher liegt, um das Problem von Ammoniakverlusten aufgrund dessen Flüchtigkeit zu lösen. Aussagen über das Potenzial zum Einsatz von Ammoniak zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen können erst nach weiterer Forschungsarbeit und Untersuchungen in Pilotanlagen getroffen werden.


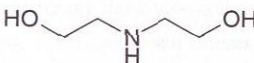
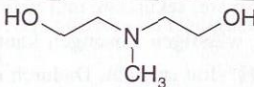
## 2.3 Reaktivabsorption mit wässrigen Aminlösungen

### 2.3.1 Übersicht

Innerhalb der Gruppe der Amine werden insbesondere wässrige Lösungen von Alkanolaminen zur Absorption von sauren Gasen eingesetzt. Die Amingruppe führt dabei zu der benötigten Basizität der wässrigen Lösung, während die Hydroxyl-Gruppe die Wasserlöslichkeit erhöht und den Dampfdruck erniedrigt. Amine werden je nach Anzahl an Kohlenstoffatomen, die an das Stickstoffatom der Amingruppe gebunden sind, in primäre, sekundäre und tertiäre Amine untergliedert. Die zugehörige Struktur und bekannte Beispiele (siehe z.B. [70]) sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die in [70] aufgeführten Amine sind mit deren Strukturformel und der CAS-Nummer in Anhang A.1 aufgelistet.

Die bei der Chemisorption ablaufenden Reaktionen unterscheiden sich bei primären und sekundären Aminen einerseits und bei tertiären Aminen andererseits. Das unterschiedliche Verhalten hat auch einen Einfluss auf die Gleichgewichtslöslichkeit, worauf im Folgenden eingegangen wird.

Tabelle 4: Strukturübersicht und Molekülbeispiele primärer, sekundärer und tertiärer Amine.

Bezeichnung	allgemeine Strukturformel	Beispiele	
primäres Amin	$\begin{array}{c} \text{R1} \\   \\ \text{N} - \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	Monoethanolamin (MEA)	
sekundäres Amin	$\begin{array}{c} \text{R1} \\   \\ \text{N} - \text{H} \\   \\ \text{R2} \end{array}$	Diethanolamin (DEA)	
tertiäres Amin	$\begin{array}{c} \text{R1} \quad \text{R3} \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R2} \end{array}$	Methyldiethanolamin (MDEA)	

### 2.3.2 Reaktionssystem und Phasengleichgewicht

Bei der Auslegung eines Absorptions-Desorptions-Prozesses zur  $\text{CO}_2$ -Abtrennung spielen Gleichgewichtsdaten der  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit eine zentrale Rolle. Wie in Abbildung 3 anhand der  $\text{CO}_2$ -Aufnahme in eine wässrige Lösung eines Amins  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$  dargestellt ist, wird bei der Reaktivabsorption die  $\text{CO}_2$ -Aufnahmekapazität einerseits von dem Gas-Flüssigkeits-Gleichgewicht der molekularen Komponenten und andererseits von dem Reaktionssystem in der Flüssigphase bestimmt. Die hohe  $\text{CO}_2$ -Aufnahmekapazität von wässrigen Aminlösungen wird maßgeblich durch die chemischen Reaktionen beeinflusst.

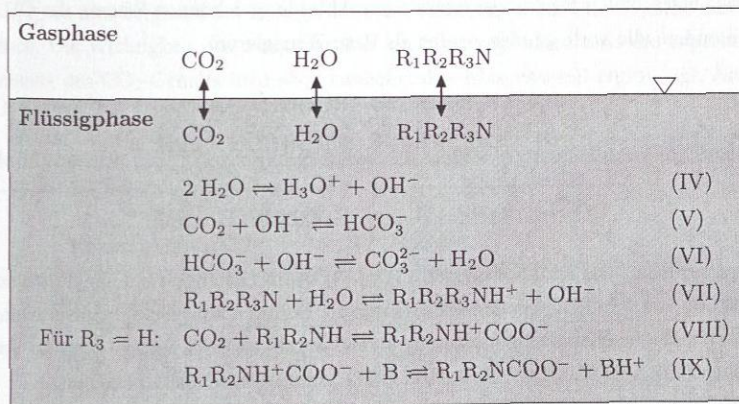
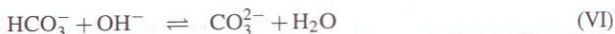
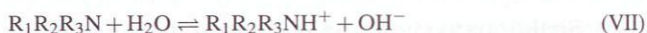


Abbildung 3: Phasengleichgewicht und Reaktionsschema in der Flüssigphase für das System  $\text{H}_2\text{O}-\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}-\text{CO}_2$ .

Wesentlich für die Regenerationsfähigkeit des Lösungsmittels ist, dass alle ablaufenden Reaktionen reversibel sind. Diese Reaktionen sind im Folgenden in drei Gruppen unterteilt. In allen wässrigen Lösungen laufen bei der CO<sub>2</sub>-Aufnahme die Dissoziation von Wasser (IV), die Hydrogencarbonatbildung aus molekularem CO<sub>2</sub> (V) und die Carbonatbildung (VI) ab.



Primäre, sekundäre und tertiäre Amine besitzen am Stickstoffatom ein freies Elektronenpaar. In wässrigen Lösungen kann dieses gemäß Gleichung (VII) protoniert werden, wobei ein OH<sup>-</sup>-Ion entsteht. Dadurch ergibt sich der basische Charakter von Aminlösungen. Der pH-Wert hängt von der Stärke der Base ab.



Bei primären und sekundären Aminen liegt an dem Stickstoffatom mindestens ein freies Wasserstoffatom vor, so dass molekulares CO<sub>2</sub> mit dem Aminmolekül ein Carbamat-Ion bilden kann. Bei tertiären Aminen kann diese Reaktion aufgrund des fehlenden Wasserstoffatoms nicht ablaufen. Bei der Formulierung des Reaktionsmechanismus wird von zwei Teilschritten ausgegangen (siehe z.B. [17, 73]). In einem ersten Schritt wird in der Reaktion (VIII) ein Zwitterion gebildet, welches in einem zweiten Schritt mit einer Base B zum Carbamat-Ion umgesetzt wird (Reaktion (IX)). Als Nettoreaktion ergibt sich damit die Reaktionsgleichung (X). In dem hier betrachteten Reaktionssystem nach Abbildung 3 können Wasser, das OH<sup>-</sup>-Ion und insbesondere alle vorliegenden Amine als Base B reagieren.



Der Reaktionsumsatz des Reaktionssystems (IV) - (IX) im Gleichgewicht hängt für jede einzelne Reaktion von der Gleichgewichtskonstanten ab. Dadurch wird die Speziesverteilung der molekularen und ionischen Komponenten in der Flüssigphase, insbesondere auch das Verhältnis zwischen CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>NH<sup>+</sup>COO<sup>-</sup> und R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>NCOO<sup>-</sup> bestimmt.

### 2.3.2.1 Konzentrationsmaße für die CO<sub>2</sub>-Beladung

Zur Beschreibung der Flüssigphasenzusammensetzung des Reaktionssystems in Abbildung 3 existieren zwei unterschiedliche Betrachtungsweisen. Bei der sogenannten wahren Betrachtung werden die Konzentrationen aller molekularen und ionischen Spezies angegeben. Diese Betrachtung ist relevant, wenn physikalisch-chemische Vorgänge detailliert betrachtet werden sollen, wie z.B. zur Modellierung des Reaktionssystems oder zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten. Ist hingegen eine Aussage über die Zusammensetzung der Flüssigphase entsprechend der Einwaage der Reinstoffe ohne Berücksichtigung von Reaktionen interessant, spricht man von der sogenannten pauschalen Betrachtung. Diese Betrachtung ist für die Beurteilung der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit eines Absorptionsmittels wichtig, da in diesem Fall lediglich die in der Summe aufgenommene Stoffmenge an CO<sub>2</sub> interessiert.

Deshalb erfolgt die Darstellung von Gleichgewichtsisothermen der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit üblicherweise als Angabe des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks  $p_{\text{CO}_2}$  über der pauschalen CO<sub>2</sub>-Beladung in der Flüssigphase. Für Letztere werden in der Literatur verschiedene Konzentrationsmaße verwendet, die in ihrer Aussagefähigkeit unterschiedlich sind. Die Wichtigsten sind in Tabelle 5 angegeben. Der Index LM\* bezeichnet das CO<sub>2</sub>-freie Lösungsmittelsystem bestehend aus H<sub>2</sub>O und Aminen. In Anhang A.2 sind weitere Konzentrationsmaße für den CO<sub>2</sub>-Gehalt und auch für die Lösungsmittelzusammensetzung angegeben. Für das Lösungsmittel MEA sind dort Werte für unterschiedliche Konzentrationsmaße gegenübergestellt.

Wie bei Absorptionsvorgängen im Allgemeinen ist auch bei der CO<sub>2</sub>-Abtrennung vorteilhaft, wenn das Konzentrationsmaß direkt angibt, welche Masse  $m_{\text{CO}_2}$  oder Stoffmenge  $n_{\text{CO}_2}$  von dem unbeladenen Lösungsmittel aufgenommen werden kann. Bei der Angabe des Massenanteils  $x_{\text{CO}_2}^{(m)}$  ist dies aufgrund des Bezugs auf die Gesamtmasse der Flüssigphase nicht direkt ersichtlich. Die Wichtigkeit des Massenanteils ist darin begründet, dass die experimentelle Bestimmung des CO<sub>2</sub>-Gehalts im Labor zunächst den Massenanteil ergibt (vgl. Analysen-

**Tabelle 5:** Übersicht über Konzentrationsmaße zur Angabe der pauschalen CO<sub>2</sub>-Beladung in einem Absorptionsmittel.

Konzentrationsmaß	Einheit
$x_{\text{CO}_2}^{(m)} = m_{\text{CO}_2} / (m_{\text{CO}_2} + m^{\text{LM}*})$	gCO <sub>2</sub> /gLösung
$\alpha_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} / \sum_{i=1}^{N_{\text{Amine}}} n_{\text{Amin } i}$	molCO <sub>2</sub> /molAmine
$X_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} / m^{\text{LM}*}$	molCO <sub>2</sub> /kgunbeladenesLösungsmittel
$X_{\text{CO}_2}^{(V)} = V_{\text{CO}_2}^0 / m^{\text{LM}*}$	$\mathcal{N} \text{ m}^3 \text{ CO}_2 / \text{tunbeladenesLösungsmittel}$

methoden in Kapitel 3.2 und im Anhang A.3). Andere Konzentrationsmaße können damit, teilweise unter Verwendung weiterer Messgrößen, berechnet werden.

Die CO<sub>2</sub>-Beladung  $\alpha_{\text{CO}_2}$  wird in der Literatur überwiegend verwendet und gibt die Stoffmenge CO<sub>2</sub> an, die von 1 mol Amin absorbiert wird. Bei mehreren Aminen im Lösungsmittel erfolgt dabei der Bezug auf die Gesamtanzahl der Amine. Bei dem Vergleich von Gleichgewichtsisothermen von verschiedenen wässrigen Aminlösungen wird die CO<sub>2</sub>-Beladung  $\alpha_{\text{CO}_2}$  verwendet, um in einfacher Weise eine Aussage über das Reaktionsverhalten der Amine zu erhalten. Hierauf wird detaillierter in dem folgenden Abschnitt 2.3.2.2 eingegangen.

Die Beladungsmaße  $X_{\text{CO}_2}$  und  $X_{\text{CO}_2}^{(V)}$  sind zwar in der Literatur weniger gebräuchlich, der große Vorteil liegt aber darin, dass direkt die CO<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität pro Masse unbeladenem Lösungsmittel angegeben wird. Damit kann bei der Auslegung eines Absorptions-Desorptions-Prozesses ein direkter Zusammenhang mit dem im Kreislauf umzupumpenden Lösungsmittelmassenstrom hergestellt werden. Aufgrund der Gleichwertigkeit der beiden Konzentrationsmaße  $X_{\text{CO}_2}$  und  $X_{\text{CO}_2}^{(V)}$  wird im Weiteren die CO<sub>2</sub>-Beladung  $X_{\text{CO}_2}$  benutzt.

Verwendet man im Hinblick auf ein Prozessdesign die CO<sub>2</sub>-Beladung  $\alpha_{\text{CO}_2}$ , ist erst zusammen mit der Aminkonzentration eine Aussage über den Lösungsmittelstrom möglich. Da für eine Prozessauslegung der Lösungsmittelmassenstrom eine wesentliche Rolle spielt, ist für den Vergleich der CO<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität von verschiedenen Lösungsmitteln die CO<sub>2</sub>-Beladung  $X_{\text{CO}_2}$  aufgrund der besseren Aussagefähigkeit zu bevorzugen. Dies wird im folgenden Abschnitt anhand von Beispielen verdeutlicht.

### 2.3.2.2 Gleichgewichtsdaten zur CO<sub>2</sub>-Löslichkeit

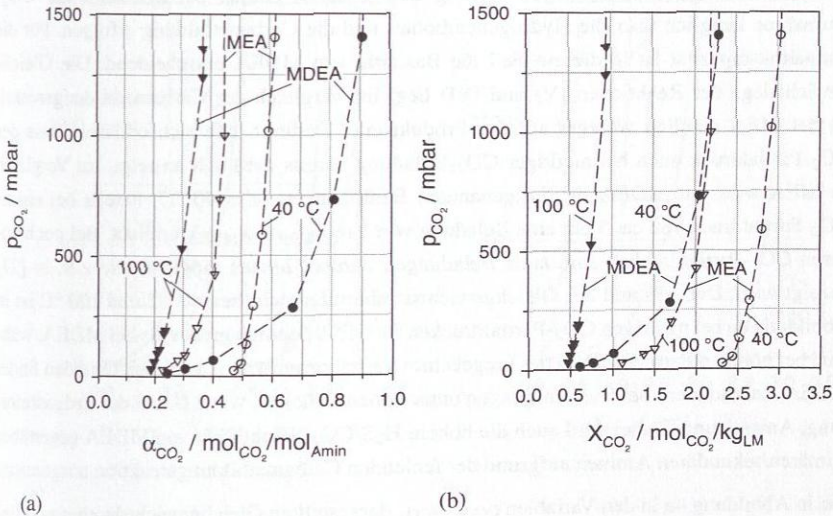
In der Literatur sind für verschiedene wässrige Aminlösungen experimentelle Gleichgewichtsdaten zur CO<sub>2</sub>-Löslichkeit in der Form des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks über der pauschalen CO<sub>2</sub>-Beladung der Flüssigphase zu finden. Entsprechende Quellen sind beispielsweise in [21, 70] und für wässrige MEA-Lösungen in Anhang D.1.1.2 aufgelistet. Die mathematische Beschreibung des Phasengleichgewichts für das System H<sub>2</sub>O-R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>N-CO<sub>2</sub> basiert auf dem erweiterten Raoult'schen Gesetz und dem erweiterten Henry'schen Gesetz. Die relevanten Phasengleichgewichtsbeziehungen sind in Anhang D.1.1.1 zusammengestellt. Als Modellierungsansätze zur Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten sind u.a. das Elektrolyt-NRTL-Modell und der erweiterte Pitzer-Ansatz bekannt. Die Modellgleichungen hierfür sind beispielsweise in [8, 21] zu finden.

Das in Kapitel 2.3.2 gezeigte Reaktionssystem unterscheidet sich hinsichtlich der primären/sekundären Amine und der tertiären Amine, was sich auch in dem Verhalten der Gleichgewichtsisothermen bemerkbar macht. Dies soll beispielhaft für eine wässrige Lösung des primären Amins MEA und des tertiären Amins MDEA anhand von experimentellen Daten aus der Literatur [108] gezeigt werden. In Abbildung 4 sind die zugehörigen Gleichgewichts-

isothermen bei 40 °C und 100 °C dargestellt, wobei jeweils der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck über den unterschiedlichen Beladungsmaßen  $\alpha_{\text{CO}_2}$  (Abb. 4a) und  $X_{\text{CO}_2}$  (Abb. 4b) aufgetragen ist.

Die in Abbildung 4a in den Variablen  $p_{\text{CO}_2}$ - $\alpha_{\text{CO}_2}$  dargestellten Gleichgewichtsisothermen bei 40 °C zeigen einen deutlichen Unterschied in den Kurvenverläufen für MEA und MDEA. Bei MEA erfolgt bis zu einer Beladung von etwas weniger als  $\alpha_{\text{CO}_2} = 0.5 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$  ein Anstieg der  $\text{CO}_2$ -Beladung ohne merklichen Anstieg des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks. Erst bei weiterer Erhöhung der  $\text{CO}_2$ -Beladung steigt der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck stark an. Bei MDEA hingegen nimmt der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck auch bei niedrigen Beladungen erkennbar zu. Bei einem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von 1.5 bar liegt mit  $\alpha_{\text{CO}_2} \approx 0.9 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MDEA}}$  im Vergleich zu MEA eine deutlich höhere Beladung vor. Dieses Verhalten der Gleichgewichtsisothermen soll im Folgenden erläutert werden.

Der Verlauf der Gleichgewichtsisothermen von MEA bei 40 °C in den Variablen  $p_{\text{CO}_2}$ - $\alpha_{\text{CO}_2}$  kann anhand der Konzentrationsverläufe der molekularen und ionischen Komponenten bei Variation der  $\text{CO}_2$ -Beladung erklärt werden. In [21] wird die Verteilung der in Abbildung 3 gezeigten Spezies u.a. für das System MEA- $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2$  mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Darin wird deutlich, dass  $\text{CO}_2$  in der Flüssigphase für Beladungen bis zu  $0.5 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$



**Abbildung 4:** Gleichgewichtsdaten der  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit bei 40 °C (○, ●) und 100 °C (▽, ▼) aufgetragen als  $\text{CO}_2$ -Partialdruck über den  $\text{CO}_2$ -Beladungen  $\alpha_{\text{CO}_2}$  (a) und  $X_{\text{CO}_2}$  (b) für eine wässrige Lösung mit 0.3 g/g MEA und 0.3 g/g MDEA aus [108].

insbesondere bei niedrigen Temperaturen nahezu ausschließlich als Carbamat-Ionen vorliegt. Dies liegt daran, dass bei MEA das Gleichgewicht der Carbamatbildungsreaktion (X) stark auf der Produktseite liegt. Anhand des Reaktionssystems kann gezeigt werden, dass aus Stöchiometriegründen bei  $\alpha_{\text{CO}_2} = 0.5 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$  das molekulare MEA vollständig umgesetzt ist, wenn das CO<sub>2</sub> vollständig in Form von Carbamat-Ionen vorliegt. Dies wird durch die Reaktionsgleichung (XI) verdeutlicht, die sich aus der Reaktion (X) mit der Annahme ergibt, dass nur das Amin R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>NH als Base B reagiert.



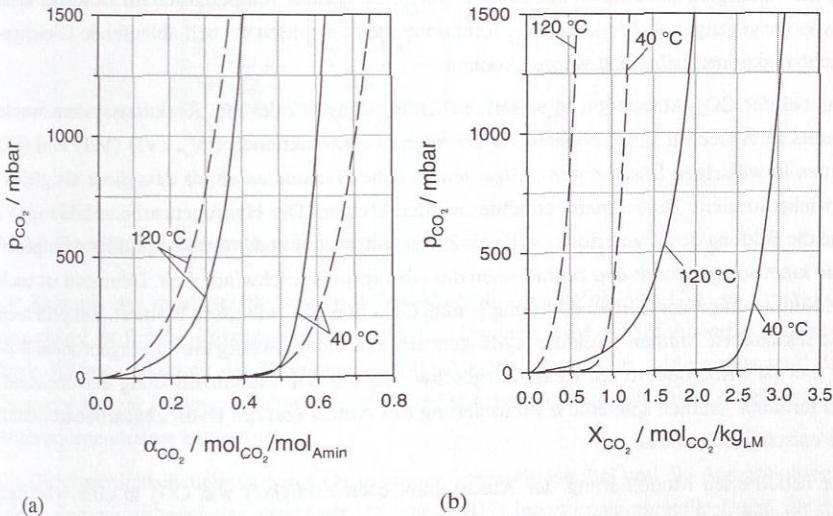
Bei einer CO<sub>2</sub>-Beladung von mehr als 0.5 mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mol<sub>MEA</sub> steht molekulares MEA nicht mehr zur Reaktion zur Verfügung. Eine weitere Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Beladung kann nur über die Reaktionen (IV) bis (VI) und über eine physikalische Absorption erfolgen. Dadurch lässt sich der starke Anstieg des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks bei nur geringer Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Beladung erklären. Bei einer Temperatur von 100 °C liegt das Gleichgewicht der Carbamatbildungsreaktion (X) weniger stark auf der Produktseite, weshalb der deutliche Anstieg des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks bereits bei einer Beladung von ca. 0.2 - 0.3 mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mol<sub>MEA</sub> liegt.

Bei Verwendung einer wässrigen Lösung des tertiärenamins MDEA kann die CO<sub>2</sub>-Aufnahme lediglich über die Hydrogencarbonat- und die Carbonatbildung erfolgen. Für die Aufnahmekapazität ist in diesem Fall die Basizität von MDEA entscheidend. Die Gleichgewichtslage der Reaktionen (V) und (VI) liegt im Vergleich zur Carbamatbildungsreaktion bei MEA deutlich weniger auf der Produktseite. Dadurch lässt sich erklären, dass der CO<sub>2</sub>-Partialdruck auch bei niedriger CO<sub>2</sub>-Beladung bereits merklich ansteigt. Im Vergleich zu MEA wird mit MDEA für die genannten Bedingungen (T = 40 °C) bereits bei einem CO<sub>2</sub>-Partialdruck von ca. 5 bar eine Beladung von 1 mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mol<sub>MDEA</sub> erreicht. Bei noch höheren CO<sub>2</sub>-Partialdrücken sind auch Beladungen darüber hinaus möglich, wie z.B. in [21] gezeigt wird. Der Abstand der Gleichgewichtsisothermen zwischen 40 °C und 100 °C ist in Abbildung 4a bei niedrigen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken für MEA deutlich größer als bei MDEA, während bei höheren Partialdrücken das umgekehrte Verhalten auftritt. Aus diesen Gründen findet MDEA insbesondere bei Gasreinigungen unter hohen Drücken, wie z.B. bei der Erdgasreinigung, Anwendung. Dabei wird auch die höhere H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>-Selektivität von MDEA gegenüber primären/sekundären Aminen aufgrund der fehlenden Carbamatbildungsreaktion ausgenutzt.

Die in Abbildung 4a in den Variablen p<sub>CO<sub>2</sub></sub>-α<sub>CO<sub>2</sub></sub> dargestellten Gleichgewichtsisothermen liefern keine direkte Aussage über die CO<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität in der gesamten Lösungsmittelmischung. Diese Information ist bei der Auslegung eines Absorptions-Desorptions-Prozesses insbesondere für die Festlegung des Lösungsmittelstroms jedoch notwendig. Hierfür ist die in Abbildung 4b gezeigte Darstellung der Gleichgewichtsisothermen als CO<sub>2</sub>-Partialdruck über der CO<sub>2</sub>-Beladung X<sub>CO<sub>2</sub></sub> zweckmäßig. Der relative Vergleich des Abstands der Gleichge-

wichtsisothermen zwischen 40 °C und 100 °C in Abbildung 4 zeigt sowohl für MEA als auch für MDEA einen deutlichen Unterschied zwischen den beiden verschiedenen Auftragungen des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks über den CO<sub>2</sub>-Beladungen  $\alpha_{\text{CO}_2}$  und  $X_{\text{CO}_2}$ . Dies macht deutlich, dass zur Beurteilung von Gleichgewichtsdaten verschiedener Lösungsmittel nur die Darstellung gemäß Abbildung 4b aufgrund des Bezugs der CO<sub>2</sub>-Beladung auf das gesamte unbeladene Lösungsmittel geeignet ist.

Noch besser ist dieser Unterschied in Abbildung 5 anhand der Gleichgewichtsisothermen für eine wässrige Lösung mit zwei unterschiedlichen MEA-Konzentrationen zu sehen. Bei Betrachtung des Diagramms 5a mit dem CO<sub>2</sub>-Partialdruck über der CO<sub>2</sub>-Beladung  $\alpha_{\text{CO}_2}$  ist der Abstand zwischen den 40 °C- und 120 °C-Isothermen für die Lösung mit 0.1 g/g MEA größer als bei der höher konzentrierten Lösung mit 0.3 g/g MEA. Das Diagramm 5b hingegen, in dem die CO<sub>2</sub>-Aufnahmefähigkeit auf die gesamte Lösungsmittelmasse bezogen ist, zeigt das umgekehrte Verhalten. Die zyklische Kapazität ist erwartungsgemäß bei der höher konzentrierten MEA-Lösung höher. Die höheren Werte der CO<sub>2</sub>-Beladung  $\alpha_{\text{CO}_2}$  bei der Temperatur 40 °C in der Lösung mit 0.1 g/g MEA im Vergleich zum höher konzentrierten Lösungsmittel erklären sich durch die geringere Anzahl an MEA-Molekülen, die zur Reaktion mit CO<sub>2</sub>



**Abbildung 5:** Vergleich der Gleichgewichtsisothermen der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit bei 40 °C und 120 °C bei Variation des MEA-Massenanteils (---  $x_{\text{MEA}} = 0.1$  g/g; —  $x_{\text{MEA}} = 0.3$  g/g): CO<sub>2</sub>-Partialdruck über den CO<sub>2</sub>-Beladungen  $\alpha_{\text{CO}_2}$  (a) und  $X_{\text{CO}_2}$  (b) (Stoffdatenmodell zur Berechnung der Gleichgewichtsisothermen: siehe Anhang D.1).

zum Carbamat-Ion zur Verfügung stehen und damit zu einer stärkeren Verschiebung des chemischen Gleichgewichts auf die Produktseite führen. Dieses Beispiel verdeutlicht ebenfalls, dass für einen Lösungsmittelvergleich zur richtigen Beurteilung von Gleichgewichtsdaten die Darstellung analog Abbildung 5b verwendet werden sollte.

### 2.3.2.3 Kinetik

Bei der Prozessauslegung hat die Stofftransportgeschwindigkeit von CO<sub>2</sub> zwischen Gas- und Flüssigphase insbesondere im Absorber, aber auch im Desorber, einen maßgeblichen Einfluss auf die benötigten Kolonnenhöhen. Dabei spielen in Abhängigkeit von Stoffdaten und der Fluidodynamik der Stofftransportwiderstand in der gasseitigen und/oder in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht eine maßgebliche Rolle. Sind die bei der Reaktivabsorption ablaufenden Reaktionen in der Flüssigphase ausreichend schnell, wird durch eine Erhöhung des treibenden Konzentrationsgefälles durch Abreaktion des CO<sub>2</sub> in der Nähe der Phasengrenze der CO<sub>2</sub>-Stofftransport verstärkt. Dieser Effekt tritt bei der CO<sub>2</sub>-Abtrennung mittels wässrigen Aminlösungen auf. In diesem Fall wird die Absorptionsgeschwindigkeit von CO<sub>2</sub> im Absorber neben den Stofftransportwiderständen in Gas- und Flüssigphase zusätzlich durch die Kinetik der beteiligten Reaktionen beeinflusst. Bei den erhöhten Temperaturen im Desorber kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktionen als unendlich schnell ablaufende Gleichgewichtsreaktionen behandelt werden können.

Das bei der CO<sub>2</sub>-Absorption in wässrigen Aminlösungen relevante Reaktionssystem wurde bereits in Abschnitt 2.3.2 erläutert. Die Protonierungsreaktionen (IV), (VI) (VII) und (IX) laufen in wässrigen Lösungen im Allgemeinen nahezu instantan ab, so dass diese als gleichgewichtslimitierte Reaktionen betrachtet werden können. Die Hydrogencarbonatbildung (V) und die Bildung des Zwitterions (VIII) als Zwischenschritt bei der Carbamatbildung hingegen sind kinetisch gehemmt und beeinflussen die Absorptionsgeschwindigkeit. Demnach ist auch die Nettoreaktion der Carbamatbildung gemäß Gleichung (X) kinetisch limitiert. Bei primären und sekundären Aminen spielt die Hydrogencarbonatbildung häufig eine untergeordnete Rolle, hier ist insbesondere die Reaktionsgeschwindigkeit der Carbamatbildung entscheidend. Bei tertiären Aminen spielen die Protonierung des Amins und die Hydrogencarbonatbildung die entscheidende Rolle.

Zur detaillierten Modellierung der Absorptionsgeschwindigkeit von CO<sub>2</sub> in eine wässrige Aminlösung muss zusätzlich zu einem Stofftransportansatz für jede kinetisch limitierte Reaktion ein Kinetikansatz aufgestellt und parametrisiert werden. Bei der Auswertung von Experimenten zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der relevanten Einzelreaktionen muss deshalb auch der Stofftransporteinfluss berücksichtigt werden. Zur Beschreibung der Kinetik der Hydrogencarbonatbildung wird häufig der Kinetikansatz von [93] eingesetzt. Reaktionsgeschwindigkeiten für die Umsetzung von Aminen mit CO<sub>2</sub> werden in der Literatur

von zahlreichen Autoren angegeben. Eine Zusammenstellung verschiedener Quellen für die Amine MEA, DEA, DIPA, TEA und MDEA ist in [17] zu finden. Die Reaktionsgeschwindigkeit für Piperazin wird in [14] untersucht.

In Tabelle 6 sind für verschiedene Amine Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei einer Temperatur von 25 °C zusammengestellt, wobei die Reaktionsgeschwindigkeitsansätze jeweils in 1. Ordnung bezüglich CO<sub>2</sub> und dem verwendeten Amin aufgestellt sind (Konzentrationsmaß mol/l). Dabei wird deutlich, dass die primären/sekundären Amine MEA, DEA und PZ deutlich schneller reagieren als das tertiäre Amin MDEA. Die Absorptionsgeschwindigkeit von CO<sub>2</sub> aus der Gasphase in eine wässrige MDEA-Lösung ist aus diesem Grund im Vergleich zu den anderen genannten Aminen wesentlich niedriger. Deshalb wird heutzutage bei Verwendung von MDEA zusätzlich ein Aktivator, wie z.B. PZ, eingesetzt [70].

**Tabelle 6:** Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von CO<sub>2</sub> mit verschiedenen Aminen in wässriger Lösung bei 25 °C und typischen Aminkonzentrationen. Die Reaktionsgeschwindigkeitsansätze sind jeweils in 1. Ordnung bezüglich CO<sub>2</sub> und dem verwendeten Amin (Konzentrationsmaß mol/l).

Amin	k / m <sup>3</sup> /(kmol s)	Quelle
MEA	5720 - 8400	Literaturübersicht in [17]
DEA	660 - 1400	
MDEA	4.8	[17]
PZ	53700	[14]

#### 2.3.2.4 Spezifische Absorptionenthalpie

Die Kenntnis der spezifischen bzw. molaren Absorptionenthalpie von CO<sub>2</sub> in einem Lösungsmittel ist für die Prozessauslegung wichtig. Dadurch wird die im Absorber frei werdende Wärme und damit der Temperaturhub im Absorber bestimmt. Andererseits wird der Energiebedarf zur Lösungsmittelregeneration im Desorber zu einem wichtigen Anteil von der Absorptionenthalpie beeinflusst.

Die Gleichgewichtslöslichkeit von CO<sub>2</sub> in einem Absorptionsmittel und die Absorptionenthalpie sind eng miteinander verknüpft [16, 69, 109]. Liegen experimentelle Daten für die CO<sub>2</sub>-Löslichkeit bei unterschiedlichen Temperaturen vor, kann die Absorptionenthalpie berechnet werden. Hierzu wird in [69] die Anwendung der Gleichung (1) und die notwendigen Annahmen für die Gültigkeit dieser Gleichung diskutiert.

$$\left[ \frac{\partial \ln p_{\text{CO}_2}}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right]_{p, x} = \frac{\Delta h_{\text{abs}}^{(n)}}{R} \quad (1)$$

Diese indirekte Methode zur Bestimmung der molaren Absorptionenthalpie hat eine hohe Sensitivität bezüglich Messfehlern in den Gleichgewichtsdaten der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit [69]. Aus diesem Grund kann auch die Temperaturabhängigkeit der Absorptionenthalpie bei Anwendung von Gleichung (1) auf Messdaten nicht aufgelöst werden. Zur Bestimmung der Absorptionenthalpie mit ausreichender Genauigkeit und um detaillierte Aussagen insbesondere über die Temperaturabhängigkeit zu erhalten, sind kalorimetrische Messungen nötig [69].

Zum Vergleich der spezifischen Absorptionenthalpie bei primären, sekundären und tertiären Aminen sind in Tabelle 7 entsprechende Werte für wässrige Lösungen von MEA, DEA und MDEA bei zwei Temperaturen gemäß [21] in der Einheit GJ/tCO<sub>2</sub> angegeben. Diese Einheit wird in der vorliegenden Arbeit auch zur Beurteilung des spezifischen Energiebedarfs des Absorptions-Desorptions-Prozesses verwendet. Die höheren Werte bei den primären/sekundären Aminen MEA und DEA im Vergleich zu dem tertiären Amin MDEA lassen sich durch die Bildung von Carbamat-Ionen entsprechend der Reaktion (X) und der damit verbundenen Reaktionsenthalpie erklären.

**Tabelle 7:** Spezifische Absorptionenthalpie für die Aufnahme von CO<sub>2</sub> in verschiedenen wässrigen Aminlösungen bei typischen Konzentrationen gemäß [21].

	MEA	DEA	MDEA
$\Delta h_{\text{abs}}^{(m)} (25 \text{ °C}) / \text{GJ/tCO}_2$	1.9	1.6	1.1
$\Delta h_{\text{abs}}^{(m)} (80 \text{ °C}) / \text{GJ/tCO}_2$	2.1	1.7	1.2

Weiterhin wird in Tabelle 7 die Temperaturabhängigkeit der Absorptionenthalpie deutlich. Alle gezeigten Amine weisen mit zunehmender Temperatur eine Erhöhung der Absorptionenthalpie auf. Für die Bestimmung des Energiebedarfs im Desorber muss also beachtet werden, dass die Absorptionenthalpie bei der richtigen Temperatur verwendet wird.

Anhand der Messdaten aus [69] wird in Abbildung 6 die Abhängigkeit der spezifischen Absorptionenthalpie von der Temperatur und der CO<sub>2</sub>-Beladung für eine wässrige MEA-Lösung verdeutlicht. Hier wird die Temperaturabhängigkeit der Absorptionenthalpie bestätigt. Weiterhin zeigt der Verlauf der Absorptionenthalpie in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Beladung insbesondere bei niedrigen Temperaturen bis etwa  $\alpha_{\text{CO}_2} = 0.5 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{MEA}}$  nahezu konstante Werte. Mit weiter zunehmender Beladung nimmt die Absorptionenthalpie deutlich ab. Dieses Verhalten kann erneut über die ablaufenden Reaktionen erklärt werden. Bis zu etwa  $\alpha_{\text{CO}_2} = 0.5 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{MEA}}$  wird bei niedrigen Temperaturen aufgenommenes CO<sub>2</sub> nahezu ausschließlich in Carbamat-Ionen umgewandelt, bei höheren Beladungen reagiert zusätzlich aufgenommenes CO<sub>2</sub> zu Hydrogencarbonat-Ionen. Die Verläufe in Abbildung 6 zeigen, dass offensichtlich die Reaktionsenthalpie der Carbamatbildung größer ist als diejenige der Hydrogencarbonatbildung.

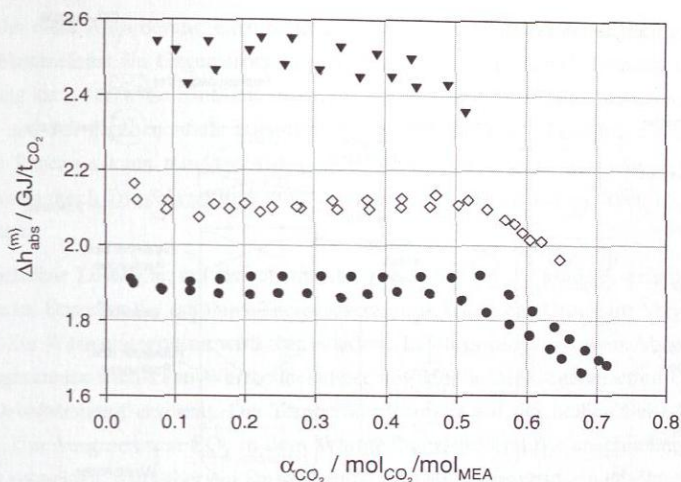
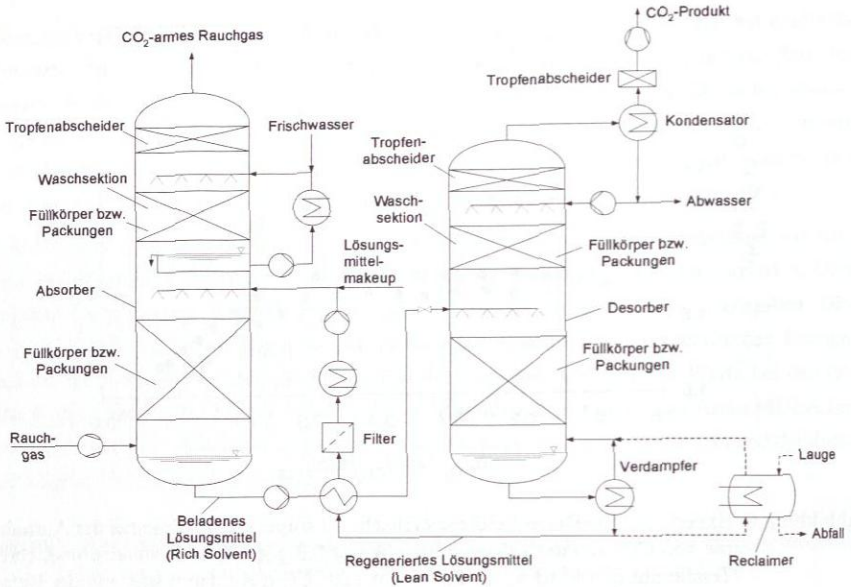


Abbildung 6: Experimentelle Daten für die spezifische Absorptionsenthalpie bei der Aufnahme von  $\text{CO}_2$  in eine wässrige Lösung mit 0.3 g/g MEA bei unterschiedlichen Temperaturen ( $\bullet$  40 °C,  $\diamond$  80 °C,  $\blacktriangledown$  120 °C) in Abhängigkeit von der Beladung  $\alpha_{\text{CO}_2}$  [69]. Dargestellt sind jeweils zwei Messreihen für jede Isotherme.

### 2.3.3 Absorptions-Desorptions-Prozess

Das Verfahrensschema des Prozesses zur  $\text{CO}_2$ -Abtrennung aus Kraftwerksabgasen mittels Reaktivabsorption ist in Abbildung 7 dargestellt. Eine Prozessbeschreibung wird im Folgenden anhand der Betriebsbedingungen für eine wässrige MEA-Lösung (siehe auch [3, 9, 24, 115]) gegeben, wobei die Bedingungen für andere Amine ähnlich sind. Das aus dem Kraftwerk kommende Rauchgas weist typischerweise die in Tabelle 1 zusammengestellten Bedingungen auf. Die Rauchgastemperatur am Absorbereintritt liegt üblicherweise bei ca. 40 °C bis 60 °C. Bei höheren Temperaturen des Rauchgases muss dieses zunächst heruntergekühlt werden. Hierzu wird meist eine Waschkolonne eingesetzt, in der das Rauchgas in direkten Kontakt mit gekühltem Washwasser gebracht wird. Als Nebeneffekt werden dabei Partikel aus dem Rauchgas abgeschieden, die ansonsten den Absorptions-Desorptions-Prozess negativ beeinflussen können. Dies sind im Wesentlichen Gips-Partikel aus der Rauchgasentschwefelung. Rußpartikel werden überwiegend in den vorhergehenden Reinigungsstufen des Kraftwerksprozesses abgetrennt. Um den Druckverlust im Absorber von ca. 50 mbar - 150 mbar zu überwinden, wird das Rauchgas mit einem Gebläse in den Absorber geführt. Am Absorbераustritt herrscht nahezu Atmosphärendruck.



**Abbildung 7:** Verfahrensschema des Absorptions-Desorptionsprozesses zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen mit einem diskontinuierlich betriebenen thermischen Reclaimer zur Ausschleusung von hochsiedenden Verunreinigungen.

Das regenerierte Lösungsmittel, auch Lean Solvent genannt, wird typischerweise mit ca. 40 °C im Absorberkopf zugeführt. Das Rauchgas wird im Gegenstrom zum Lösungsmittel vom Absorbersumpf nach oben geführt. Durch Kolonneneinbauten, üblicherweise regellose Füllkörperschüttungen oder strukturierte Packungen, wird eine große Kontaktfläche zwischen Gas- und Flüssigphase bereitgestellt. Über diese Phasengrenzfläche ergibt sich aufgrund des treibenden Konzentrationsgefälles ein CO<sub>2</sub>-Stoffstrom von der Gas- in die Flüssigphase. Dabei wird Absorptionenthalpie frei, die im Wesentlichen von dem Lösungsmittelstrom aufgenommen wird. Aufgrund dessen tritt im Absorber eine Temperaturerhöhung auf ca. 70 - 80 °C auf. Das beladene Lösungsmittel am Desorbersumpf, auch Rich Solvent genannt, weist eine Temperatur von ca. 50 - 60 °C auf.

Aufgrund der Sättigung mit Lösungsmittel enthält das Rauchgas am Absorberkopf Restmengen an Aminen. Die zulässigen Emissionen aus Gründen des Umweltschutzes sind in der Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) [20] angegeben. MEA-Emissionen sind demnach auf den Massenstrom von 0.1 kg/h oder die Konzentration von 20 mg/m<sup>3</sup> be-

grenzt<sup>1</sup>. Um diese Anforderung einzuhalten, wird das aus dem Absorber austretende Gas in einer Waschsektion im Gegenstrom mit Washwasser in Kontakt gebracht. Die MEA-Rückhaltung kann durch die Eintrittstemperatur des Washwassers, den Washwasserkreislaufstrom und den gegebenenfalls zugeführten Frischwasserstrom beeinflusst werden. Das CO<sub>2</sub>-arme Rauchgas kann nun der Atmosphäre zugeführt werden. Zur Minimierung von Aminverlusten durch Tröpfchenmitriß wird vor dem Kolonnenaustritt ein Tröpfchenabscheider eingesetzt.

Um das beladene Lösungsmittel erneut im Absorber einsetzen zu können, erfolgt eine Regeneration im Desorber bei erhöhten Temperaturen und erhöhtem Druck im Vergleich zum Absorber. Zur Wärmeintegration wird das beladene Lösungsmittel aus dem Absorbersumpf in dem sogenannten Rich-Lean-Wärmeübertrager mit dem heißen, regenerierten Lösungsmittel vom Desorbersumpf erwärmt. Die Temperaturdifferenz auf der heißen Seite beträgt ca. 5 - 15 °C. Um Ausgasen von CO<sub>2</sub> in dem Wärmeübertrager und der anschließenden Rohrleitung zu vermeiden, wird über ein Drosselventil am Desorbereintritt ein erhöhter Druck im Vergleich zum Desorber eingestellt. Beim Entspannen in den Desorber wird bereits ein gewisser Anteil an CO<sub>2</sub> ausgetrieben.

Zur weiteren Lösungsmittelregeneration im Desorber wird im partiellen Verdampfer am Desorbersumpf ein Dampfstrom erzeugt, der aufgrund der deutlich höheren Siedetemperatur von MEA im Wesentlichen aus Wasser besteht. Beim Verdampfen wird bereits ein beachtlicher Anteil des abzutrennenden CO<sub>2</sub> in die Gasphase überführt. Der im Desorber als Strippdampf aufsteigende Wasserdampfstrom erfüllt mehrere Aufgaben. Durch die Reduktion des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks ergibt sich ein erhöhtes treibendes Gefälle für den Stofftransport von CO<sub>2</sub> in die Gasphase, so dass das Lösungsmittel an CO<sub>2</sub> abgereichert wird. Die dabei benötigte Absorptionenthalpie für CO<sub>2</sub> wird durch Kondensation von Wasserdampf aufgebracht. Zudem müssen der Lösungsmittelstrom und der Kondensatrücklauf vom Desorbereintritt bis zur Verdampfertemperatur aufgeheizt werden, was ebenfalls durch Kondensation von Wasserdampf erfolgt. Der Energiebedarf im Verdampfer setzt sich somit aus vier verschiedenen Anteilen zusammen: Desorptionenthalpie, Strippdampfbedarf, Aufheizen des Lösungsmittelstroms, Aufheizen des Kondensatrücklaufs.

Die Lösungsmittelregeneration basiert auf der Verschiebung der Gleichgewichtslöslichkeit für CO<sub>2</sub> durch eine Temperaturerhöhung. Die maximal erreichbare Temperatur bei einem festgelegten Desorberdruck ist durch die Verdampfungstemperatur des Lösungsmittels bestimmt. Aus diesem Grund ist für eine möglichst einfache Lösungsmittelregeneration eine Druckerhöhung und somit eine Temperaturerhöhung wünschenswert. Die maximale Desorbertempe-

<sup>1</sup>Wird aufgrund sehr großer Gasmassenströme der MEA-Strom von 0.1 kg/h überschritten, so ist eine maximale Konzentration von 20 mg/m<sup>3</sup> einzuhalten. Dabei ist die Summe von allen auftretenden organischen Komponenten auf einen Massenstrom von 0.5 kg/h bzw. auf eine Massenkonzentration von 50 mg/m<sup>3</sup>, jeweils angegeben als Masse des Gesamtkohlenstoffs, begrenzt. Bezugsgröße für die Angabe der Emissionswerte ist trockenes Gas im Normzustand (0 °C, 1013 mbar).

ratur ist aber durch die Lösungsmittelzersetzung und Korrosion limitiert, die bei erhöhten Temperaturen verstärkt ablaufen. Der typische Desorberdruck liegt für Prozesse mit wässrigen Aminlösungen bei 1 - 2 bar, so dass eine Sumpftemperatur von 100 - 120 °C auftritt. In [70] wird eine maximale Prozesstemperatur von 121 - 127 °C empfohlen.

Der im Desorber auftretende Dampfstrom setzt sich im Wesentlichen aus H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> zusammen, wobei auch in kleinen Mengen MEA vorhanden ist. Um Aminverluste zu reduzieren, wird im Desorber oberhalb der Lösungsmittelzufuhr eine Waschsektion eingesetzt, die mit dem Kondensatrücklauf als Waschwasser betrieben wird. Nach dem Austritt der Gas Mischung aus der Waschsektion wird Wasserdampf von dem CO<sub>2</sub> durch Kondensation bis auf eine geringe Restfeuchte abgetrennt. Der CO<sub>2</sub>-Produktstrom weist dann eine Reinheit von mehr als 99% auf. Für den Transport des CO<sub>2</sub> zu einer geeigneten Lagerstätte muss zunächst eine Kompression vom Desorberdruck auf ca. 100 - 120 bar erfolgen. Die Verdichtung wird mehrstufig mit Zwischenkühlung ausgeführt.

Das in dem Kondensator vom CO<sub>2</sub> abgetrennte Wasser wird als Waschwasser in die Desorberwaschsektion zurückgeführt. In Abhängigkeit von Prozessbedingungen, im Wesentlichen von den Rauchgastemperaturen am Ein- und Austritt des Absorbers, wird ein Teil des Kondensats zur Aufrechterhaltung der Gesamtwasserbilanz des Prozesses im stationären Betrieb über eine Regelung des Desorberfüllstands als Abwasserstrom abgeführt.

Der Absorptions-Desorptions-Prozess weist laut [70] im Vergleich zu anderen Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung eine relativ geringe Störanfälligkeit auf. Dennoch sind verschiedene Betriebsprobleme wie Korrosion, Lösungsmittelzersetzung (Degradation) und Schäumen bekannt, die im folgenden Abschnitt erläutert werden.

### 2.3.3.1 Betriebliche Aspekte

Korrosion stellt die größte Herausforderung im Langzeitbetrieb einer Anlage dar [70]. Konsequenzen liegen im Verschleiß von Maschinen, wie z.B. Pumpen, und in der Gefahr von mechanischer Instabilität von einzelnen Apparaten und daraus folgend Risse und Leckage. In diesen Fällen ist der Anlagenbetrieb massiv gestört, so dass die Notwendigkeit eines außerplanmäßigen Anlagenstillstands und von zusätzlichen Investitionen besteht. Korrosionsmechanismen und Gegenmaßnahmen, wie z.B. der Einsatz von Korrosionsinhibitoren, werden ausführlich in [70] diskutiert.

In direktem Zusammenhang mit Korrosion muss auch die Lösungsmittelzersetzung genannt werden. Dabei entstehen Nebenprodukte, die Korrosionsvorgänge verstärken können. Es sind unterschiedliche Degradationsmechanismen bekannt (siehe z.B. [9, 70]), die u.a. durch die in Kapitel 2.1.1 genannten Nebenkomponenten O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> im Rauchgas hervorgerufen werden:

**Thermische Degradation:** Hierunter versteht man die rein thermische Zersetzung von MEA. Diese tritt nach [28, 46] erst bei Temperaturen über 200 °C auf.

**Oxidative Degradation:** Im Rauchgas vorhandener Sauerstoff löst sich im Absorber in der Flüssigphase. Für die dann im Lösungsmittel auftretenden Reaktionen von Sauerstoff mit MEA werden in der Literatur verschiedene Mechanismen diskutiert [11, 27, 46, 75, 97, 112]. Als Degradationsprodukte entstehen u.a. Ammoniak und organische Säuren [46, 121, 124]. Aufgrund dessen kann Ammoniak in geringen Mengen im gereinigten Rauchgas sowie im CO<sub>2</sub>-Produktgas vorhanden sein. In [12] wird gezeigt, dass die oxidative Degradation u.a. durch eine Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks und der Temperatur sowie durch die Anwesenheit von dem Korrosionsinhibitor NaVO<sub>3</sub> verstärkt wird. Auch gelöste Metalle wie Eisen und Kupfer katalysieren die oxidative Degradation [46].

**Irreversible Nebenreaktionen mit CO<sub>2</sub>:** Der Mechanismus dieser Reaktionen wird in [70] erläutert. In dem System H<sub>2</sub>O-MEA-CO<sub>2</sub> liegen gemäß der reversiblen Reaktion (X) Carbamat-Ionen vor, die in weiteren Schritten mit molekularem MEA zu längerkettingen organischen Molekülen reagieren. Man spricht dabei auch von einer Carbamat-Polymerisation. Diese irreversiblen Degradationsreaktionen sind relativ langsam, können aber bei erhöhten Temperaturen unter Desorberbedingungen an Bedeutung gewinnen.

**Reaktion mit anorganischen und organischen Säuren:** Die im Rauchgas vorhandenen sauren Gase SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> werden im Absorber in der Flüssigphase gelöst. Das im Rauchgas auftretende NO<sub>x</sub> besteht zu etwa 90 - 95% aus NO und zu 5 - 10% aus NO<sub>2</sub> [1, 26]. Der größte Anteil von NO verbleibt während des Durchströmens des Absorbers im Rauchgas. NO<sub>2</sub> hingegen wird teilweise absorbiert. Die bei der Absorption von SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> gebildeten Säuren sowie organische Säuren, die im Wesentlichen durch oxidative Degradation entstanden sind, reagieren mit der basischen Aminlösung und blockieren die Amingruppe. Sind die Säuren stärker als CO<sub>2</sub>, so wird das Amin im Desorber nicht regeneriert. In diesen Fällen bilden sich sogenannte Heat-Stable Salts (HSS) [70]. Experimentelle Untersuchungen zur Degradation von MEA mit SO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> sind in [133] beschrieben. In [26] wird ein Verlust von zwei mol MEA pro mol SO<sub>2</sub> angegeben, was dem stöchiometrischen Umsatz der entsprechenden Säure-Base-Reaktion entspricht.

Die genannten Degradationsvorgänge haben unterschiedliche Auswirkungen auf den Absorptions-Desorptions-Prozess. Einerseits wird durch die Temperaturabhängigkeit der Degradationsvorgänge die Desorbtemperatur begrenzt. Andererseits führen die Degradationsvorgänge zu einer verringerten Lösungsmittelkonzentration und einer dadurch verringerten Effizienz der CO<sub>2</sub>-Abtrennung. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, ist gemäß [115] eine Zufuhr von ca. 0.2 - 1.6 kg<sub>MEA</sub>/t<sub>CO<sub>2</sub></sub> notwendig. In [117] wird sogar ein Wert von ca.

2.2 kg<sub>MEA</sub>/tCO<sub>2</sub> angegeben. Neben der Abnahme der Lösungsmittelkonzentration durch Degradationsvorgänge beinhalten die genannten Werte auch die Lösungsmittelverluste durch Austrag mit den Gasströmen. Um die Akkumulation von HSS im Absorptions-Desorptions-Prozess zu vermeiden, wird häufig diskontinuierlich in einem sogenannten Reclaimer NaOH zugegeben, wodurch das Amin regeneriert wird. Nach [115] wird eine Zufuhr von 0.03 - 0.13 kg<sub>NaOH</sub>/tCO<sub>2</sub> benötigt. Die entstandenen Na-Salze und sonstige hochsiedende Komponenten müssen schließlich aus dem Prozess ausgeschleust werden. Hierzu werden in [70] unterschiedliche Technologien diskutiert. Darunter fällt u.a. eine diskontinuierlich betriebene destillative Abtrennung von H<sub>2</sub>O und MEA von den schwersiedenden Komponenten, was als Thermal Reclaiming bezeichnet wird und am häufigsten eingesetzt wird. Dieses Verfahren benötigt aber zusätzlichen Heizdampf. Ein entsprechender Apparat ist in dem Verfahrensbild des Absorptions-Desorptionsprozesses in Abbildung 7 gezeigt. Die in dem Reclaimer anfallenden hochsiedenden Komponenten müssen als Abfall entsorgt werden.

Schäumen ist vermutlich das häufigste auftretende Problem, welches den stationären Betrieb des Absorptions-Desorptions-Prozesses mit wässrigen Aminlösungen stören kann [70]. Insbesondere für MEA gilt, dass frisches Lösungsmittel keinen stabilen Schaum bilden kann. Die Ursache für Schäumen ist deshalb in Verunreinigungen des Lösungsmittels zu sehen, die aus unterschiedlichen Quellen herrühren können [70]. Neben Degradationsprodukten sind dies z.B. ölartige Aerosole oder Korrosionsinhibitoren. Als Auswirkungen von Schäumen auf den Absorptionsprozess sind ein erhöhter Aminverlust, Verlust der Effizienz des Prozesses, Fluten von Packungen mit Schaum und hoher Druckverlust in Absorber bzw. Desorber bekannt. Starke Fluktuationen der Füllstandsmessung im Desorber aufgrund des Schäumens können zu Problemen der Regelung der Wasserausschleusung des Gesamtprozesses führen. *Auftretendes Schäumen kann in vielen Fällen durch Einsatz eines Entschäumers reduziert werden.* Bei Aminsystemen werden silikonbasierte Entschäumer empfohlen. Allerdings ist zu beachten, dass der exzessive Einsatz von Entschäumern zu dem gegenteiligen Effekt eines verstärkten Schäumens führen kann [70].

### 2.3.3.2 Kenngrößen zur Prozesscharakterisierung

Zur Charakterisierung des Absorptions-Desorptions-Prozesses zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung unabhängig von der absoluten Dimension einer Anlage werden häufig die in Tabelle 8 aufgeführten charakteristischen Kenngrößen verwendet. Die Trenngüte wird mit dem massenbezogenen CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad  $\Psi$  üblicherweise als prozentualer Anteil des im Rauchgas enthaltenen CO<sub>2</sub>-Massenstroms angegeben. Um den Energiebedarf des Verdampfers im Desorber unabhängig von der Anlagengröße zu beurteilen, wird dieser auf den abgetrennten CO<sub>2</sub>-Massenstrom bezogen und als spezifischer Wert  $q^{\text{Verd}}$  angegeben. Weiterhin wird häufig zur dimensionslosen Angabe des Lösungsmittelstroms das L/G-Verhältnis als Verhältnis der Massenströme von Lösungsmittel und Rauchgas definiert.

**Tabelle 8:** Charakteristische Kenngrößen eines Absorptions-Desorptions-Prozesses zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung.

Beschreibung	Definition	Einheit
absorbierter CO <sub>2</sub> -Massenstrom	$\dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{abs}} = \dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{RG, ein}} - \dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{RG, aus}}$	t/h
CO <sub>2</sub> -Abtrenngrad	$\Psi = \dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{abs}} / \dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{RG, ein}}$	%
zyklische Kapazität	$\Delta X_{\text{CO}_2} = X_{\text{CO}_2}^{\text{rich}} - X_{\text{CO}_2}^{\text{lean}}$	mol <sub>CO<sub>2</sub></sub> / kg <sub>LM*</sub>
spezifischer Energiebedarf des Verdampfers bzw. spezifische Verdampferleistung	$q^{\text{Verd}} = \dot{Q}^{\text{Verd}} / \dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{abs}}$	GJ/t <sub>CO<sub>2</sub></sub>
Verhältnis von Lösungsmittelmassenstrom zu Gasmassenstrom (L/G-Verhältnis)	$L/G = \dot{m}^{\text{LM}} / \dot{m}^{\text{RG}}$	—

### 2.3.3.3 Kommerziell betriebene Prozesse

Kommerzielle Prozesse zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Rauchgasen unter Atmosphärendruck werden zur CO<sub>2</sub>-Erzeugung in der Nahrungsmittelindustrie, als Edukt in der chemischen Industrie z.B. bei der Harnstoffproduktion sowie in der EOR eingesetzt. Tabelle 9 gibt eine Übersicht über verfügbare Prozesse. Die meisten Anlagen werden mit MEA betrieben. Dabei ist der MEA-Massenanteil in der technischen Anwendung u.a. aufgrund der steigenden Korrosivität auf 0,3 g/g beschränkt. Mit den Lösungsmitteln KS-1/KS-2 existiert im Vergleich zu MEA weniger Betriebserfahrung. Die erste kommerzielle Anlage mit diesen Lösungsmitteln wurde im Jahr 1999 in Betrieb genommen [60].

Die maximale Kapazität der in Tabelle 9 angegebenen realisierten Prozesse liegt mit 1000 t<sub>CO<sub>2</sub></sub>/d sehr weit unter den benötigten Kapazitäten für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen. Die auf den abgetrennten CO<sub>2</sub>-Massenstrom bezogenen Betriebsdaten sind aber im Wesentlichen auf Anlagen im größeren Maßstab übertragbar.

Der Vergleich der benötigten spezifischen Lösungsmittelströme sowie des Heizdampfbedarfs für den Verdampfer zwischen den in Tabelle 9 aufgelisteten Prozessen zeigt eine Abnahme mit zunehmendem MEA-Massenanteil sowie weiteres Reduktionspotenzial beim Einsatz der Lösungsmittel KS-1 bzw. KS-2. Die beobachtete Tendenz des spezifischen Lösungsmittelstroms führt zu der Schlussfolgerung, dass die zyklische Kapazität von einer wässrigen Lösung mit 0,15 g/g MEA hin zu einer wässrigen Lösung von KS-1 bzw. KS-2 zunimmt. Damit kann auch der niedrigere Heizdampfbedarf erklärt werden, da mit zunehmender zyklischer Kapazität ein verringerter Strippdampfbedarf zu erwarten ist und ein kleinerer Lösungsmittelstrom

**Tabelle 9:** Übersicht über kommerziell verfügbare Prozesse zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung mit wässrigen Aminlösungen [9, 115].

	Kerr-McGee/ABB Lummus Crest Process [10]	ECONAMINE FG <sup>TM</sup> Process [26, 99, 119]	Mitsubishi KS-1 <sup>TM</sup> , KS-2 <sup>TM</sup> [87, 88]
Lizenzgeber	ABB Lummus	Fluor	Kansai Electric Power and Mitsubishi Heavy Industries Ltd.
Lösungsmittel	0.15 - 0.2 g/g MEA	0.3 g/g MEA + Inhibitoren	KS-1, KS-2
maximale realisierte Kapazität / tCO <sub>2</sub> /d	800	1000	200
CO <sub>2</sub> -Abtrenngrad $\Psi$ / %	90	85 - 95	90
spez. Lösungsmittelstrom / m <sup>3</sup> /tCO <sub>2</sub>	25	17	11
Heizdampfbedarf <sup>1</sup> / GJ/tCO <sub>2</sub>	5-6.5	< 4.2	3.2
Elektrische Energie <sup>2</sup> / GJ/tCO <sub>2</sub>	0.36 - 1.08	0.144 - 0.396	≈ 0.47
Lösungsmittelverbrauch / kg/tCO <sub>2</sub>	0.45	0.5 - 2.0	0.35
Toleranzgrenze für SO <sub>2</sub> / ppm	< 100	10	10

<sup>1</sup>Abweichende Angaben in [87, 88] für Heizdampfbedarf: ≈ 3.77 GJ/t CO<sub>2</sub> für Prozess mit 0.3 g/g MEA und ≈ 2.93 GJ/t CO<sub>2</sub> für Prozess mit KS-1, KS-2.

<sup>2</sup>Enthält Energiebedarf für Gebläse zur Rauchgasförderung, Lösungsmittelpumpen und Kompressor zur Verdichtung des CO<sub>2</sub>. Abweichende Angaben in [115] für elektrischen Energiebedarf: 0.51 - 0.61 GJ/t CO<sub>2</sub> für Kohlekraftwerk und 0.71 - 1.07 GJ/t CO<sub>2</sub> für GuD-Kraftwerk, beidesmal 0.4 GJ/t CO<sub>2</sub> für Kompression.

aufgeheizt werden muss.

Der Heizdampfbedarf im Verdampfer am Desorbersumpf stellt nach [49] mit etwa 80% den Hauptanteil an dem Energiebedarf des Prozesses zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung dar. Um diesen Energiebedarf bei der CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen zu decken, muss aus dem Kraftwerksprozess ein geeigneter Dampfstrom entnommen und als Heizdampf verwendet werden. Zudem muss der Bedarf an elektrischer Energie gedeckt werden, der zu einem überwiegenden Anteil für die CO<sub>2</sub>-Kompression sowie für Pumpen und für das Gebläse zur Rauchgasförderung durch den Absorber aufgebracht werden muss. Daraus resultiert der Wirkungsgradverlust des Kraftwerks.

Die in Tabelle 9 gezeigten Prozesse werden bei einem CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad  $\Psi$  von etwa 90% betrieben. Für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen muss der wirtschaftlich optima-

le Abtrenngrad durch eine Gesamtkostenbetrachtung bestimmt werden (siehe z.B. [4]). Laut [9, 54, 60, 95, 115] ist demnach ein  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad  $\Psi$  von 80 - 95% sinnvoll. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass zur Wirtschaftlichkeitsbetrachtung vereinfachte Modelle angenommen werden und dass die zukünftige Entwicklung des Emissionshandels, insbesondere die Kosten für Emissionszertifikate, nur unzureichend berücksichtigt werden können.

### 2.3.3.4 Einflussgrößen auf Regenerationsenergiebedarf und Prozessoptimierung

Aufgrund des hohen Anteils am Gesamtenergiebedarf des Absorptions-Desorptions-Prozesses liegt das Hauptziel einer Prozessoptimierung in der Reduktion des Energiebedarfs des Verdampfers im Desorber. Hierzu sollen zunächst einige grundlegende Zusammenhänge in dem Prozess erläutert werden. Der Zusammenhang zwischen einem gewünschten  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad und dem Energiebedarf des Verdampfers bei einem konstanten Lösungsmittelstrom ergibt sich über die  $\text{CO}_2$ -Beladungen im regenerierten und beladenen Lösungsmittel. Durch den spezifizierten abzutrennenden  $\text{CO}_2$ -Massenstrom wird das notwendige treibende Gefälle für den  $\text{CO}_2$ -Stofftransport von der Gas- in die Flüssigphase im Absorber festgelegt, so dass bereits durch alleinige Betrachtung der Absorberkolonne die  $\text{CO}_2$ -Beladungen im regenerierten und beladenen Lösungsmittel bestimmt sind. Um das notwendige Lean Loading zu erreichen, muss im Verdampfer der hierfür benötigte Energiestrom zugeführt werden. Aufgrund der vier verschiedenen Beiträge zum Regenerationsenergiebedarf liegt eine komplexe Abhängigkeit der Prozessbedingungen insbesondere von Gleichgewichtsdaten der  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit vor. Die wichtigsten Einflussgrößen auf die Verdampferleistung bei festgelegten Rauchgasbedingungen und spezifiziertem  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad werden im Folgenden diskutiert:

**Lösungsmittelstrom:** Der Lösungsmittelstrom bestimmt bei vorgegebenem  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad  $\Psi$  aufgrund der Massenbilanz die Differenz der  $\text{CO}_2$ -Beladung zwischen dem regenerierten und dem beladenen Lösungsmittel. Dadurch wird auch das Lean Loading und somit der Energiebedarf im Verdampfer beeinflusst. Die Abnahme des Lösungsmittelstroms führt in der Regel zu einem niedrigeren Lean Loading. Aufgrund der höheren Reinheitsanforderung steigt der Regenerationsaufwand und damit der Energiebedarf. Andererseits wird ein Anteil des Energiebedarfs direkt durch den Wärmebedarf für das Aufheizen des Lösungsmittelstroms im Desorber bestimmt. Dieser Anteil wird mit zunehmendem Massenstrom ansteigen. In der Summe ist für den Energiebedarf bei Variation des Lösungsmittelstroms ein Minimum zu erwarten.

**Desorberdruck:** Der Desorberdruck beeinflusst über die Verdampfungstemperatur des Lösungsmittels die Gleichgewichtsdaten der  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit und die zyklische Kapazität. Dadurch wird auch der Aufwand beeinflusst, um eine bestimmte  $\text{CO}_2$ -Beladung im regenerierten Lösungsmittel zu erreichen.

**Art und Zusammensetzung des Lösungsmittels:** Die Art und die Zusammensetzung des Lösungsmittels beeinflussen direkt die CO<sub>2</sub>-Löslichkeit bzw. die zyklische Kapazität und dadurch die CO<sub>2</sub>-Beladungen im regenerierten und beladenen Lösungsmittel. Dadurch wird indirekt entsprechend der obigen Erläuterung auch der optimale Lösungsmittelstrom beeinflusst.

**Lösungsmittel- und Rauchgastemperatur am Absorbereintritt:** Dadurch kann das Temperaturprofil im Absorber beeinflusst werden, was wiederum Auswirkungen auf die Reaktionskinetik und die Absorptionsgeschwindigkeit sowie auf die Gleichgewichtsbeladung haben kann. Die Temperatur im Absorber ist nach unten durch eine zu starke Verlangsamung der Reaktionskinetik und nach oben durch eine zu niedrige Gleichgewichtsbeladung begrenzt.

**Packungshöhe in Absorber und Desorber:** Der theoretisch mögliche Energiebedarf für ein Lösungsmittel wird durch die Gleichgewichtsdaten zur CO<sub>2</sub>-Löslichkeit bestimmt. Die richtige Auslegung der Packungshöhen, insbesondere des Absorbers aber auch des Desorbers, ist allerdings Voraussetzung für das Erreichen eines möglichst niedrigen Energiebedarfs. Ist die Absorberhöhe zu niedrig gewählt, so wird ein höheres treibendes Gefälle für den Stofftransport benötigt als eigentlich nötig wäre. Dadurch muss im Desorber ein kleineres Lean Loading erreicht werden, wodurch im Vergleich zu dem Fall einer richtig dimensionierten Kolonne ein zu großer Energiebedarf notwendig ist.

Die beschriebenen Zusammenhänge werden in Kapitel 3 anhand von experimentellen Studien mit MEA erläutert. Das größte Verbesserungspotenzial des Energiebedarfs für die Lösungsmittelregeneration liegt in der Anwendung von neuen Absorptionsmitteln. Auf Anforderungen an neue Lösungsmittel und entsprechende Auswahlkriterien wird in dieser Arbeit in Kapitel 5 eingegangen. Neben den oben aufgelisteten Einflussgrößen zur Prozessoptimierung kann bei dem unveränderten Standardprozessschema eine weitere Verringerung des Energiebedarfs durch die Reduktion der Temperaturdifferenz zwischen regeneriertem und beladenem Lösungsmittel auf der heißen Seite des Rich-Lean-Wärmeübertragers erreicht werden. Hierzu ist eine Vergrößerung der Wärmeübergangsfläche notwendig, der allerdings Grenzen in Bezug auf die Apparatkosten gesetzt sind.

In der Literatur werden Modifikationen des Standardverfahrensschemas mit dem Ziel der Reduktion des Gesamtenergiebedarfs basierend auf Simulationsstudien diskutiert. In [66, 90] wurden Modifikationen des Desorbers untersucht. Dabei wurde der Desorberbetrieb unter Vakuum sowie der Betrieb des Desorbers bei mehreren Druckstufen mit *Zwischenverdichtung* betrachtet. Weiterhin wurde die Möglichkeit der Wärmeintegration zwischen dem Verdampfer am Desorbersumpf und einer mehrstufigen Verdichtung des heißen CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Dampfstroms am Desorberaustritt mit Zwischenkühlung und Kondensatausschleusung analysiert. Die Ergebnisse zeigen insbesondere bei den beiden letztgenannten Prozessmodifikationen ein Ver-

besserungspotenzial in dem Energiebedarf. In [127] wurde die Erhöhung des Desorberdrucks durch Zugabe einer in der Flüssigphase nicht mischbaren Komponente untersucht, um dadurch Einsparungen bei der  $\text{CO}_2$ -Kompression zu erreichen. Das Ergebnis zeigt allerdings kein Reduktionspotenzial in dem Energiebedarf. Weiterhin wurde in [25] ein Verfahrensschema mit Zwischenkühler im Absorber sowie ein Prozess mit einem sogenannten Split-Flow betrachtet. Letzteres bedeutet, dass im Desorber zusätzlich zu dem regenerierten Lösungsmittel am Sumpf ein Teilstrom aus der Mitte des Desorbers in den Absorber geführt wird. Werden beide Maßnahmen realisiert, wird ein Reduktionspotenzial des Energiebedarfs mit bis zu 26% angegeben. Neben Modifikationen des Absorptions-Desorptions-Prozesses muss für den Einsatz zur  $\text{CO}_2$ -Abtrennung aus Kraftwerksabgasen auch das Optimierungspotenzial bei der Integration in den Kraftwerksprozess untersucht werden.



## 3 Experimente mit MEA in der Technikumsanlage

### 3.1 Beschreibung der Technikumsanlage

Die Reduktion des Energiebedarfs für die Lösungsmittelregeneration des in Kapitel 2.3.3 erläuterten Standard-Absorptions-Desorptions-Prozesses ist im Wesentlichen durch den Einsatz verbesserter Lösungsmittel möglich. Deren Einsetzbarkeit zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen muss zunächst in Technikums- und Pilotanlagen untersucht werden, bevor eine großtechnische Anlage realisiert werden kann. Aus diesem Grund wurde am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Technikumsanlage aufgebaut. Bevor neue Lösungsmittel in dieser Anlage getestet werden, werden zahlreiche Parameterstudien mit MEA durchgeführt, um den Einfluss von Prozessparametern auf das Betriebsverhalten des Absorptions-Desorptions-Prozesses zu untersuchen.

In der Technikumsanlage wurde das in Kapitel 2.3.3 diskutierte Verfahrensschema umgesetzt, wobei auf den Reclaimer verzichtet wurde. Das entsprechende R&I-Fließbild ist in Abbildung 8 dargestellt. Die Abbildung 9 zeigt Bilder der Gesamtanlage. Die wesentlichen technischen Daten von Apparaten und Angaben zum Betriebsbereich der Anlage sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Eine detaillierte Übersicht über alle Apparate und Geräte der Technikumsanlage wird in Anhang B.1 gegeben.

Zur Bereitstellung und Konditionierung des Rauchgases für die Einleitung in den Absorber werden ein Gasbrenner, ein Gebläse und ein Vorwäscher verwendet. Die Zusammensetzung des zur Verfügung stehenden Erdgases ist in Anhang B.1 angegeben. Der Gasbrenner kann in zwei unterschiedlichen Stufen betrieben werden und erzeugt so einen Abgasstrom mit ca. 3.8 Vol% CO<sub>2</sub> bzw. 6.0 Vol% CO<sub>2</sub> bezogen auf das trockene Gas. Diese Bedingungen bilden gemäß Tabelle 1 den CO<sub>2</sub>-Partialdruckbereich im Rauchgas eines GuD-Kraftwerks ab. Um den höheren CO<sub>2</sub>-Gehalt eines Kohlekraftwerks zu realisieren, ist in der Rauchgaszuleitung zum Vorwäscher eine Rückführung von abgetrenntem CO<sub>2</sub> aus dem Desorber sowie die Zufuhr von CO<sub>2</sub> aus Gasflaschen vorgesehen.

Ein Teilstrom des im Gasbrenner erzeugten Abgases wird mit einem Gebläse in den Vorwäscher gefördert. Die Abgastemperatur liegt in der Regel bei etwa 70 - 80 °C. Um am Absorbereintritt eine typische Rauchgastemperatur von ca. 45 - 50 °C einzustellen, wird der Vorwäscher verwendet, der als direkter Kontaktkühler ausgeführt ist. Ein Washwasserstrom zirkuliert im

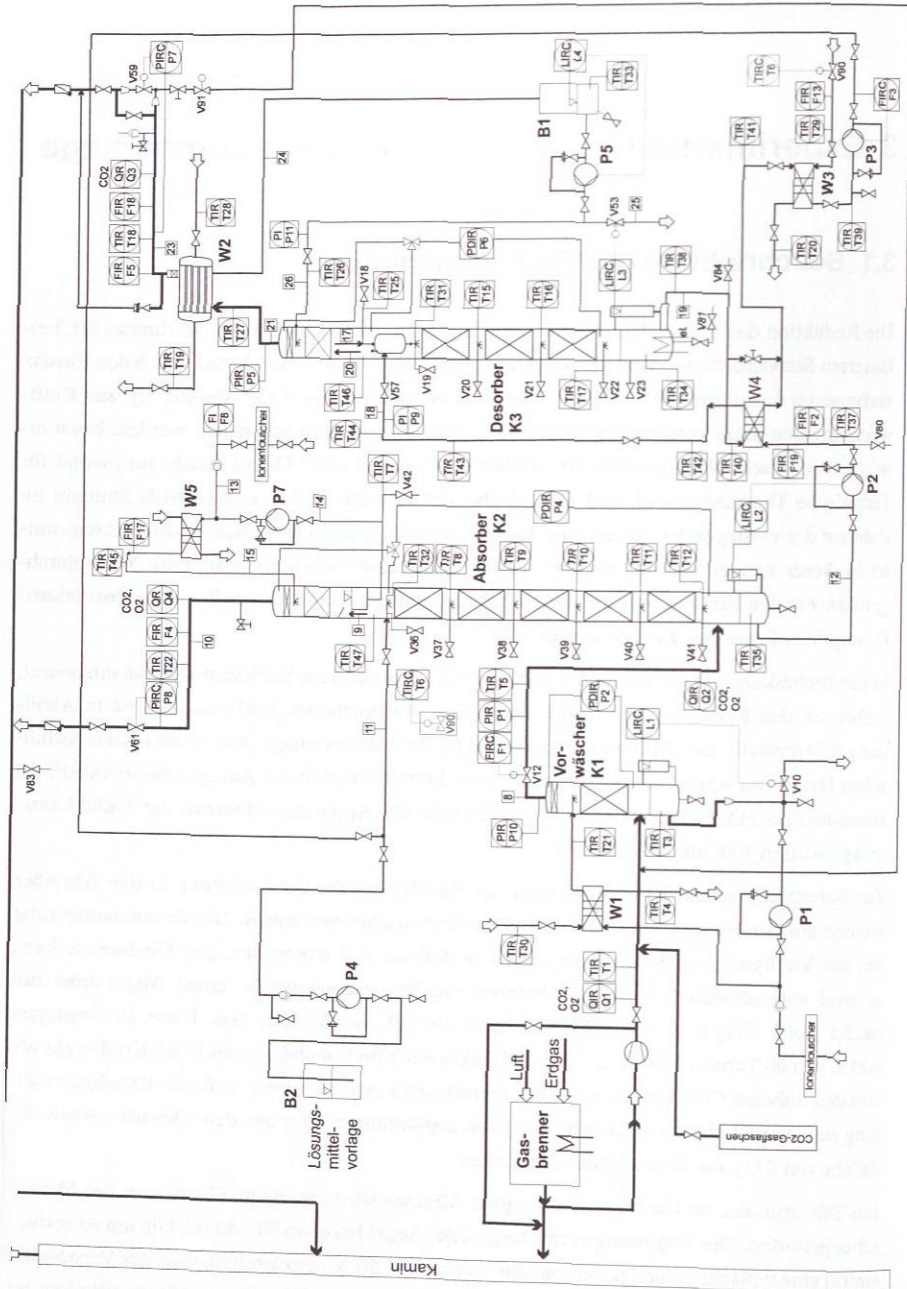
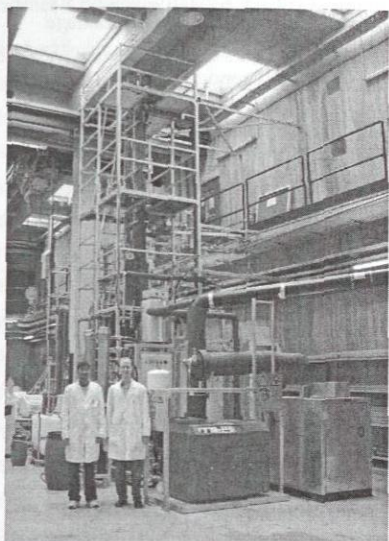
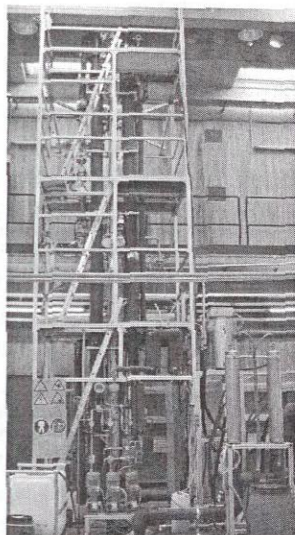


Abbildung 8: R&amp;I-Fließbild der Technikusanlage.



(a)



(b)

**Abbildung 9:** Gasbefeuerte Technikumsanlage zur  $\text{CO}_2$ -Abtrennung aus Rauchgasen: (a) Gesamtansicht mit Gasbrenner und Gebläse zur Rauchgasförderung. (b) Absorber und Desorber.

Kreis und wird über einen Wärmeübertrager mit Kühlwasser abgekühlt. Anfallendes Kondensat wird diskontinuierlich als Abwasser ausgeschleust. Der Rauchgasmassenstrom, der in den Absorber geführt wird, kann über die Gebläsedrehzahl, über das Drosselventil V12 vor dem Absorbereintritt sowie über einen Bypassstrom zum Kamin vor dem Vorwäscher eingestellt werden. Der Rauchgasstrom durch den Absorber ist aus fluiddynamischen Gründen limitiert. Bei einem Lösungsmittelstrom von  $300 \text{ kg/h}$  ist der F-Faktor auf einen Wert von ca.  $2.4 \sqrt{\text{Pa}}$  bzw. der Rauchgasstrom auf ca.  $110 \text{ kg/h}$  begrenzt, wie im Anhang B.6.2 gezeigt wird. Der Zustand des Rauchgases vor dem Absorbereintritt, das im Wesentlichen aus den Komponenten  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  sowie  $\text{H}_2\text{O}$  besteht und Spuren von  $\text{NO}_x$ <sup>1</sup> enthält, wird über eine Volumenstrommessung, eine Druck- sowie eine Temperaturmessung bestimmt. Der  $\text{CO}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Gehalt im trockenen Gas wird mittels Gasanalytik bestimmt. Basierend auf der Annahme, dass das Rauchgas aufgrund des Kontakts mit dem Waschwasser im Vorwäscher bei der gemessenen Temperatur mit Wasserdampf gesättigt ist, kann auch der  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck bestimmt werden. Der  $\text{N}_2$ -Gehalt ergibt sich letztlich aus der Schließbedingung bei Vernachlässigung von Spurenkomponenten.

<sup>1</sup>Eine durchgeführte Messung ergab ca.  $13 \text{ ppm NO}$  und ca.  $3 \text{ ppm NO}_2$ .

**Tabelle 10:** Übersicht über wesentliche Daten der Technikuksanlage.

Rauchgasquelle		Gasbrenner + CO <sub>2</sub> -Zufuhr aus Gasflaschen + CO <sub>2</sub> -Rückführung
CO <sub>2</sub> -Partialdruck im Rauchgas		36 - 134 mbar
Kolonnendurchmesser (Absorber, Desorber, Waschsektionen, Vorwäscher)		125 mm
Einbauten in Absorber, Desorber, Waschsektionen, Vorwäscher		strukturierte Packung Sulzer Mellapak 250.Y™
Packungshöhe	Absorber	4.20 m
	Desorber	2.52 m
	Waschsektionen in Absorber und Desorber	0.42 m
	Vorwäscher	0.84 m
Rauchgasstrom im Absorber		≈ 30 - 110 kg/h
F-Faktor im Absorber		≈ 0.6 - 2.4 √Pa
Lösungsmittelstrom		≈ 50 - 350 kg/h
Flüssigkeitsbelastung im Absorber		≈ 4 - 28.5 m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> h)
Absorberdruck		Atmosphärendruck
Desorberdruck		1 - 2.5 bar (absolut)
Elektrische Heizleistung des Verdampfers		0 - 30 kW
Temperatur des verfügbaren Kühlwassers		≈ 5 - 10 °C

Der Absorber ist aus fünf einzelnen Schüssen aufgebaut, wobei jeder Einzelne aus vier Elementen der strukturierten Packung Sulzer Mellapak 250.Y™ mit einer Gesamthöhe von 84 cm und einem Flüssigkeitssammler und -verteiler besteht. Dadurch soll eine möglichst hohe Benetzung der Packungsoberfläche mit Lösungsmittel und die Minimierung von Randgängigkeit erreicht werden. In jedem Flüssigkeitssammler sind eine Probenahmeleitung sowie ein Pt100 zur Temperaturmessung integriert, so dass Temperatur- und Konzentrationsprofile erfasst werden können. Eine Skizze des Flüssigkeitssammlers ist in Anhang B.1 gezeigt. Das Rauchgas wird unterhalb der untersten Packung in den Absorber geführt, während das Lösungsmittel im Gegenstrom dazu auf die oberste Absorberpackung gegeben wird. Der Massenstrom und die Temperatur des Lösungsmittels im Absorberzulauf werden geregelt. Um einen stationären Betrieb sicherzustellen, ist im Absorbersumpf eine Füllstandsregelung vorgesehen, wodurch sich der abzuführende Lösungsmittelstrom ergibt, dessen Massenstrom und Dichte über ein Coriolis-Messgerät ermittelt werden. Zur Bestimmung der Zusammensetzung

des beladenen Lösungsmittels ist das Probennahmeventil V80 vorgesehen.

Die Waschsektion zur Minimierung des Amingehalts im gereinigten Rauchgas ist apparativ direkt auf den Absorber aufgesetzt. Der Kontakt zwischen Gas und Flüssigkeit wird auch in der Waschsektion über die Packung Sulzer Mellapak 250.Y sichergestellt. Das Waschwasser wird aus dem Flüssigkeitssammler unterhalb der Packungen, der als Vorlagebehälter mit Überlauf ausgeführt ist, über eine Pumpe im Kreis geführt und über einen Plattenwärmeübertrager gekühlt. Um eine Akkumulation von Aminen im Waschwasser zu vermeiden, wird dem Kreislauf kontinuierlich entmineralisiertes Frischwasser zugeführt. Das Waschwasservolumen wird durch den Überlauf vom Flüssigkeitssammler in den Absorber konstant gehalten. Der Zustand des gereinigten Abgases am Austritt der Waschsektion wird messtechnisch erfasst. Hier kann wieder angenommen werden, dass das Gas bei der gemessenen Temperatur mit Wasser gesättigt ist.

Der beladene Lösungsmittelstrom am Absorbersumpf wird durch den Rich-Lean-Wärmeübertrager W4 in den Desorber gepumpt und dabei mithilfe des heißen, regenerierten Lösungsmittelstroms aus dem Desorbersumpf aufgeheizt. Um Ausgasen von  $\text{CO}_2$  im Wärmeübertrager und in der Rohrleitung zu vermeiden, wird der Druck über das Ventil V57 erhöht. Die Flüssigkeitsleitung wird am Desorbereintritt in einen Entspannungsbehälter geführt, der in der Kolonne eingebaut ist und in dem  $\text{CO}_2$  ausgasen kann. Das flüssige Lösungsmittel wird von dort auf die oberste Desorberpackung gegeben. Der Desorber ist aus drei Schüssen aufgebaut, die analog zum Absorber konstruiert sind. Der zur Lösungsmittelregeneration benötigte Strippdampfstrom wird direkt im Desorbersumpf über eingebaute elektrische Heizelemente durch partielle Verdampfung des Lösungsmittels erzeugt. Das heiße, regenerierte Lösungsmittel am Desorbersumpf wird durch den Rich-Lean-Wärmeübertrager sowie durch einen Plattenwärmeübertrager, der mit Kühlwasser betrieben wird, geführt. Letzterer dient zur Regelung der gewünschten Lösungsmitteltemperatur im Absorberzulauf durch Anpassen des Kühlwasserstroms.

Der im Desorber erzeugte Dampfstrom strömt aufwärts und nimmt dabei  $\text{CO}_2$  auf. Durch teilweise Kondensation von Wasserdampf während des Desorptionsvorgangs wird die Desorptionenthalpie sowie der Energiebedarf zum Aufheizen des Lösungsmittelstroms und des Kondensatrücklaufs aufgebracht. Oberhalb des Desorbers wird eine Waschsektion zur Rückhaltung von Aminen verwendet, die analog zu derjenigen am Absorber aufgebaut ist. Hier wird aber lediglich der Kondensatrücklauf als Waschwasser verwendet. Das heiße Gasgemisch aus  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf am Austritt der Waschsektion wird in dem Rohrbündelwärmeübertrager W2 durch Kondensation getrennt. Der Zustand des  $\text{CO}_2$ -Produktstroms wird messtechnisch erfasst. Über die Druckregelung mit dem Regelventil V59 wird an dieser Stelle durch Drosselung des  $\text{CO}_2$ -Stroms der Desorberdruck festgelegt. Da die Untersuchungen an der Technikumsanlage nicht auf die  $\text{CO}_2$ -Kompression und die Speicherung abzielen, wird hier der  $\text{CO}_2$ -Produktstrom mit dem gereinigten Rauchgas zusammengeführt und in den Kamin

gegeben.

Die in dem Rohrbündelwärmeübertrager W2 anfallende Flüssigphase wird in dem Kondensatsammelbehälter B1 aufgefangen. Um einen stationären Betrieb zu gewährleisten, wird der Füllstand dieses Behälters über die Pumpe P5 konstant gehalten. Ein Teil des Kondensats wird als Washwasser in die Waschsektion des Desorbers geführt. Das restliche Kondensat wird über das Ventil V53 als Abwasser ausgeschleust, um die Gesamtwasserbilanz des Prozesses zu schließen. Dies ist für den stationären Betrieb der Anlage wesentlich. Durch die Regelung der Füllstände im Absorber, im Kondensatsammelbehälter B1 und aufgrund des konstanten Volumens in dem Überlaufbehälter der Waschsektion des Absorbers muss sich das Flüssigkeitsvolumen im Desorber ändern, falls die Gesamtwasserbilanz nicht erfüllt ist. Unter der Annahme von geringen Aminverlusten kann eine Volumenänderung im Desorbersumpf bei stationärem Betrieb des Verdampfers direkt mit einer nicht ausgeglichenen Wasserbilanz in Verbindung gebracht werden. Durch Anpassung der Öffnung des Ventils V53 in der Abwasserleitung nach dem Kondensatsammelbehälter kann der Desorberfüllstand konstant gehalten werden.

Die Gesamtwasserbilanz wird durch fünf Ströme, nämlich den Rauchgaszu- und -abstrom, den CO<sub>2</sub>-Produktstrom, den in der Absorberwaschsektion zugeführten Frischwasserstrom sowie den über V53 ausgeschleusten Abwasserstrom bestimmt. Den größten Einfluss auf die Wasserbilanz haben die Wassermassenströme in dem zu- und abgeführten Rauchgasstrom, die aufgrund der Wassersättigung durch die Gastemperatur bestimmt werden. Der Wasserverlust über das CO<sub>2</sub>-Produktgas ist aufgrund der niedrigeren Temperaturen gering. Um einen möglichst geringen Abwasserstrom aus der Anlage auszuschleusen, bedeutet dies für den Betrieb der Anlage, dass die Rauchgastemperatur am Austritt der Waschsektion der Absorberkolonne etwas über der Rauchgastemperatur am Absorbereintritt liegen sollte. Dadurch wird erreicht, dass die mit dem Frischwasserstrom in der Absorberwaschsektion zugeführte Wassermenge zu einem bestimmten Anteil den Prozess direkt als Wasserdampf über das gereinigte Rauchgas verlässt. Die Rauchgastemperatur am Austritt der Absorberwaschsektion wird im Wesentlichen über die Temperatur des Washwassers in der Waschsektion beeinflusst, die aber auch die Amin-Rückhaltung bestimmt. Diese enge Kopplung muss bei der Festlegung von Betriebsbedingungen eines Absorptions-Desorptions-Prozesses berücksichtigt werden.

### 3.2 Anlagenbetrieb, Versuchsauswertung und Flüssigkeitsanalytik

Die Steuerung der Anlage ist über eine softwarebasierte SPS realisiert, die auf einem Industrie-PC in dem Schaltschrank der Anlage betrieben wird. Über Signalwandlerkarten erfolgt die Kommunikation mit Messgeräten und Feldgeräten. Durch Kopplung der SPS mit der

Software LabVIEW<sup>TM</sup><sup>1</sup> auf einem Standard-PC wird als Benutzerschnittstelle ein grafisches Prozessleitsystem realisiert. Darin sind auch die Zeitverläufe der relevanten Prozessgrößen und der charakteristischen Kennzahlen  $\Psi$  und  $q^{\text{Verd}}$  online visualisiert, wodurch u.a. die Stationarität eines Betriebspunktes einfach beurteilt werden kann. Die Details zur Realisierung der Prozesssteuerung sind in Anhang B.3 dargestellt. Während des Versuchsbetriebs werden sämtliche anlagenrelevanten Daten in einem Intervall von 10 Sekunden abgespeichert. Zur späteren Versuchsauswertung stehen damit zahlreiche Messgrößen zur Verfügung, die in Tabelle 11 zusammengestellt sind. Details zu den Messgeräten sind in Anhang B.2 angegeben. Eine Übersicht über die bei den MEA-Versuchen eingesetzten Chemikalien wird in Anhang B.4 gegeben.

<sup>1</sup>© National Instruments Germany GmbH

**Tabelle 11:** Wesentliche Messgrößen der Technikumsanlage.

Messgröße	Messstelle
Volumenstrom	Rauchgas am Absorbereintritt und -austritt F1, F4
	Flüssigkeitsströme F2, F8, F17
	Wasserausschleusung am Desorber <sup>1</sup>
Massenstrom	regeneriertes und beladenes Lösungsmittel: F3, F19
	CO <sub>2</sub> -Produktgas: F18
Flüssigkeitsdichte	beladenes Lösungsmittel: F19 (Coriolis-Massenstrommessgerät)
Temperatur	Gas- und Flüssigkeitsströme, Temperaturprofile in Absorber und Desorber
Druck	Gas an Absorber/Desorber: P1, P5, P7, P8
	Flüssigkeitsleitungen zum Desorber: P9, P11
Differenzdruck <sup>2</sup>	Absorber: P4
CO <sub>2</sub> -Gehalt im trockenen Gas	Absorbereintritt und -austritt: Q2, Q4 (Messprinzip: IR-Absorption <sup>3</sup> )
O <sub>2</sub> -Gehalt im trockenen Gas	Absorbereintritt und -austritt: Q2, Q4 (Messprinzip: Paramagnetismus <sup>3</sup> )
Elektrische Leistung	Verdampfer im Desorbersumpf
Füllstandsmessungen (notwendig für die Prozessregelung)	Vorwäscher: L1; Absorber: L2; Desorber: L3; Kondensatsammelbehälter: L4

<sup>1</sup>Die Volumenstrombestimmung der über Ventil V53 ausgeschleusten Abwassermenge erfolgt im stationären Betrieb durch eine Volumenmessung mit einem Standzylinder und einer Zeitmessung.

<sup>2</sup>Im Desorber ist ebenfalls eine Differenzdruckmessung vorhanden, die Ergebnisse sind aber nicht verwertbar.

<sup>3</sup>Details zur Gasanalytik sind in Anhang B.2 zu finden.

Um Aussagen über die pauschale Zusammensetzung von beladenem und regeneriertem Lösungsmittel sowie über  $\text{CO}_2$ -Konzentrationsprofile in der Flüssigphase in Absorber und Desorber zu erhalten, werden am Ende von jedem Versuch Flüssigkeitsproben entnommen. Die Probenahme in Absorber- und Desorber erfolgt von unten nach oben, um die Zusammensetzung während der Probenahmezeit von ca. 10 - 15 Minuten nicht zu verfälschen. Die Probenahmestellen sowie die jeweils interessierenden Komponenten, für die der pauschale Massenanteil in der entnommenen Flüssigkeitsprobe bestimmt wird, sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Eine Übersicht über die eingesetzten Analysemethoden wird in Tabelle 13 gegeben. Details zu diesen Methoden sind in Anhang A.3 erläutert.

Die Konzentrationen aller pauschalen Komponenten (Amine,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) in der Flüssigphase werden nur für das regenerierte und das beladene Lösungsmittel bestimmt. Diese Daten sind u.a. für die Erstellung von Komponentenmaterialbilanzen und Energiebilanzen notwendig. Zudem können durch Prüfen der Schließbedingung die Güte der Analytik überprüft und Hinweise auf Verunreinigungen wie z.B. Degradationsprodukte erhalten werden. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen liegt der Fehler in der Schließbedingung in den meisten Fällen unter 2%. Für die spätere Auswertung von Komponentenmaterialbilanzen und Ener-

**Tabelle 12:** Übersicht über Entnahmestellen von Flüssigkeitsproben an der Technikumsanlage und die jeweils auf den pauschalen Massenanteil zu analysierenden Komponenten.

Probenahmestellen	zu analysierende Komponenten
Beladenes und regeneriertes Lösungsmittel (V80, V84)	Amine, $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CO}_2$
Konzentrationsprofile in Absorber und Desorber (V36-V41, V19-V22)	Amine, $\text{CO}_2$
Waschsektionen (V42, V18) und Kondensator nach dem Desorberaustritt (V53)	Amine
Kondensat in Abgasleitung (V83)	Amine

**Tabelle 13:** Methoden zur Analyse von Flüssigkeitsproben der Technikumsanlage.

zu analysierende Komponenten in der pauschalen Betrachtung	Analysemethode	Genauigkeit	Reproduzierbarkeit
Amine	Gaschromatographie (GC)	$\leq 2 - 3\%$	$\leq 2 - 3\%$
$\text{H}_2\text{O}$	Karl-Fischer-Titration (KF)	$\leq 1 - 2\%$	$\leq 1\%$
$\text{CO}_2$	Titration mit KOH	$\approx 2 - 4\%$	$\leq 1 - 2\%$

giebilanzen ist die Erfüllung der Schließbedingung im regenerierten und beladenen Lösungsmittel eine wichtige Voraussetzung. Fehler in der Schließbedingung durch Ungenauigkeiten in den Analysemethoden werden für das Lean Solvent und das Rich Solvent durch Normierung der Massenanteile aller auftretenden pauschalen Komponenten eliminiert. Hierbei wird angenommen, dass sonstige Spurenkomponenten vernachlässigbar sind. Für die gemessenen Konzentrationsprofile in Absorber und Desorber ist eine Normierung nicht möglich, da für diese Proben auf die aufwändige Wasserbestimmung verzichtet wurde.

Zur Angabe des MEA-Massenanteils im  $\text{CO}_2$ -freien Lösungsmittelsystem  $\text{MEA} + \text{H}_2\text{O}$  wird der entsprechende Wert aus den Analyseergebnissen für den  $\text{H}_2\text{O}$ - und MEA-Massenanteil in der  $\text{CO}_2$ -beladenen Lösung berechnet. Zur Kennzeichnung des  $\text{CO}_2$ -freien Lösungsmittelsystems wird in der vorliegenden Arbeit der Index  $\text{LM}^*$  verwendet.

Der im Absorber abgetrennte  $\text{CO}_2$ -Massenstrom kann auf unterschiedliche Weisen aus den Messwerten bestimmt werden. Einerseits kann dieser über die Differenz des  $\text{CO}_2$ -Massenstroms im Rauchgas am Absorbereintritt und -austritt berechnet werden. Andererseits steht die Messung des Massenstroms in dem  $\text{CO}_2$ -Produktgas und eine Volumenstrommessung an dieser Stelle zur Verfügung. Die mit diesen Methoden bestimmten Werte werden online während des Anlagenbetriebs angezeigt. Nach Auswertung der Flüssigkeitsanalytik kann zudem der abgetrennte  $\text{CO}_2$ -Massenstrom mit den ermittelten  $\text{CO}_2$ -Massenanteilen im beladenen und regenerierten Lösungsmittelstrom und den Massenstrommessungen der Flüssigkeitsströme bestimmt werden. Die Güte dieser unterschiedlichen Methoden wird in Kapitel 3.4 bzw. in Anhang C.2.1 anhand der Ergebnisse der durchgeführten MEA-Versuche diskutiert.

In Kapitel 2.3.3.1 wurde Schäumen als das häufigste Betriebsproblem genannt. Beim Betrieb der Technikumsanlage ist Schäumen durch ein Schwanken des Messwerts der Temperaturmessstelle T17 unterhalb der untersten Packung sowie durch eine starke Fluktuation des Desorberfüllstands zu erkennen. Letzteres führt dazu, dass die Wasserausschleusung über Ventil V53 nicht richtig eingestellt werden kann. Um eine Störung des Anlagenbetriebs bei Auftreten der genannten Anzeichen zu unterbinden, wird in diesen Fällen dem Lösungsmittel ein Anti-Foaming-Agent zugesetzt. Für eine Lösungsmittelmenge von ca. 70 kg in der Technikumsanlage wird 1 g Anti-Foaming-Agent (00107743.000100 Silicon-Entschaeumer Lab, Firma Merck) in Wasser emulgiert.

Das Anfahren der mit Lösungsmittel gefüllten Technikumsanlage aus dem Ruhezustand bis zu einem stationären Betriebspunkt dauert etwa drei Stunden. Ein stationärer Punkt wird mindestens für 30 Minuten zuzüglich der Zeit für die Probennahme betrieben. In Abhängigkeit von der Zielsetzung von Versuchen sollen bei Veränderung der Betriebsbedingungen entweder direkt beeinflussbare Stellgrößen, wie z.B. der Desorberdruck, oder indirekt einzustellende Größen, wie z.B. der  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad  $\Psi$ , konstant gehalten werden. Je nach Betriebsweise können an einem Versuchstag zwei bis drei stationäre Zustände angefahren werden. Für die

anschließende Analyse von Flüssigkeitsproben sowie die Versuchsauswertung müssen weitere drei bis vier Tage veranschlagt werden. Aus diesen Gründen wird die Technikumsanlage tageweise betrieben.

Die Beurteilung der Versuchsergebnisse eines stationären Betriebspunktes erfolgt mittels einer standardisierten Auswertung in MS Excel<sup>TM</sup>. Die Auswertungen beschränken sich im Wesentlichen auf den Absorptions-Desorptions-Prozess bei vorgegebenen Rauchgasbedingungen. Die Rauchgasvorbehandlung im Vorwäscher dient lediglich zur Einstellung von definierten Rauchgasbedingungen am Absorbereintritt und wird im Folgenden nicht näher betrachtet. Nach dem Einlesen der über den stationären Zeitraum gemittelten Daten aus dem Prozessleitsystem und der Ergebnisse der Flüssigkeitsanalytik in das Eingabedatenblatt des Auswerteprogramms erfolgen alle weiteren Auswertungen automatisch. Dabei werden Temperatur- und Konzentrationsprofile, Arbeitsliniendiagramme, eine Stromleiste und ein Fließbild mit den wichtigsten Ergebnissen erzeugt. Für die einzelnen Kolonnensegmente werden mit den messtechnisch erfassten Größen und unter Anwendung von Mengen- und Energiebilanzen Kolonnenprofile von weiteren Größen, wie z.B. dem CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Partialdruck oder der CO<sub>2</sub>- bzw. H<sub>2</sub>O-Stofftransportströme von der Gas- in die Flüssigphase, berechnet. Weiterhin werden Material- und Komponentenmaterialbilanzen sowie Energiebilanzen ausgewertet. Letztere dienen zur Berechnung von Wärmeverlusten, die bei dem großen Oberflächen-Volumen-Verhältnis der kleinen Technikumsanlage einen erkennbaren Anteil an der Verdampferleistung aufweisen. Zur Angabe des spezifischen Energiebedarfs des Verdampfers  $q^{\text{Verd}}$  werden Wärmeverluste subtrahiert, worauf in Kapitel 3.3.3 genauer eingegangen wird. Eine Beschreibung der Vorgehensweise bei der Versuchsauswertung erfolgt in Anhang B.6. Die verwendeten Stoffdaten sind in Anhang B.5 zusammengestellt.

### 3.3 Referenzversuche mit MEA

Versuche an der Technikumsanlage mit MEA dienen einerseits zur Validierung der Funktionalität der Anlage, andererseits kann durch gezielte Variationsstudien ein Prozessverständnis erarbeitet werden, wodurch Ansätze für eine Prozessoptimierung abgeleitet werden können. In diesem Abschnitt wird das Verhalten des Absorptions-Desorptions-Prozesses beispielhaft an den zwei Referenzversuchen A1 und A2 mit unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken im Rauchgas veranschaulicht. Die zugehörigen Versuchsdaten sind jeweils in einem Prozessfließbild in Anhang C.1 zusammengefasst.

In Tabelle 14 sind zunächst die Freiheitsgrade angegeben, die festgelegt werden müssen, um die Anlage betreiben zu können. Neben den Rauchgasbedingungen müssen die Zusammensetzung des CO<sub>2</sub>-freien Lösungsmittelsystems, der Massenstrom und die Temperatur des Lösungsmittels am Absorbereintritt, der Desorberdruck, die Verdampferleistung sowie die Be-

**Tabelle 14:** Wesentliche Prozessbedingungen für die zwei Referenzversuche A1 und A2 mit unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken im Rauchgas.

<b>Festlegung der Freiheitsgrade des Prozesses</b>			
Prozessgrößen		Versuchsnummer	
		A1	A2
Rauchgas am Absorbereintritt	Massenstrom / kg/h	72.0	72.4
	Temperatur / °C	48.0	48.2
	Druck / mbar	1004.5	1009.7
	pCO <sub>2</sub> / mbar	54.6	109.4
Lösungsmittel am Absorbereintritt	Massenstrom / kg/h	200.1	200.0
	Temperatur / °C	40.0	40.2
MEA-Massenanteil im CO <sub>2</sub> -freien Lösungsmittelsystem	x <sub>MEA</sub> <sup>LM*</sup> / g/g	0.288	0.303
Desorber	Druck / mbar	1999.1	1999.5
Verdampfer	$\dot{Q}^{\text{Verd}}$ / kW	7.95	7.94
Waschsektion im Absorber	Waschwasserstrom / kg/h	30.9	55.1
	Frischwasserstrom / kg/h	1.9	1.2
	Eintrittstemperatur des Washwassers / °C	43.9	37.4
<b>Ergebnisse der eingestellten Prozessbedingungen</b>			
CO <sub>2</sub> -Beladung im Lean Solvent / mol <sub>CO<sub>2</sub></sub> /kg <sub>LM</sub>		1.26	1.53
CO <sub>2</sub> -Beladung im Rich Solvent / mol <sub>CO<sub>2</sub></sub> /kg <sub>LM</sub>		1.81	2.30
abgetrennter CO <sub>2</sub> -Massenstrom aus Gasanalytik $\dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{abs}}$ / kg/h		4.65	6.11
CO <sub>2</sub> -Abtrenngrad $\Psi$ / %		75.9	51.3
spezifischer Energiebedarf des Verdampfers nach Abzug von Wärmeverlusten $\dot{q}^{\text{Verd}}$ / GJ/t <sub>CO<sub>2</sub></sub>		5.01	3.98

dingungen an der Absorberwaschsektion festgelegt sein. Darüber hinaus sind in Tabelle 14 relevante Prozessgrößen wie z.B. der CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad  $\Psi$ , die CO<sub>2</sub>-Beladungen im Lean und Rich Solvent und der spezifische Energiebedarf des Verdampfers  $\dot{q}^{\text{Verd}}$  nach Abzug von Wärmeverlusten angegeben, die sich aufgrund der festgelegten Prozessbedingungen ergeben.

### 3.3.1 Absorber

Der Referenzversuch A1 bildet mit einem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von 54.6 mbar im Rauchgas näherungsweise die Bedingungen bei der  $\text{CO}_2$ -Abtrennung aus dem Abgas eines GuD-Kraftwerks ab, während der Versuch A2 näher an den Bedingungen eines Kohlekraftwerks liegt. Der  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad  $\Psi$  liegt bei den gezeigten Versuchen jedoch unterhalb des üblicherweise erreichten Wertes von 90%. Die Ursache ist in einer niedrigeren Packungshöhe im Absorber der Technikumsanlage im Vergleich zur Absorberkolonne einer großtechnischen Anlage zu finden. Dies ist auch der Grund für den im Vergleich zu Literaturwerten höheren spezifischen Energiebedarf von ca. 5  $\text{GJ}/\text{tCO}_2$  bei Versuch A1. In dem Versuch A2 mit höherem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck wird ein deutlich niedrigerer spezifischer Energiebedarf von ca. 4  $\text{GJ}/\text{tCO}_2$  beobachtet.

Durch eine geeignete Versuchsführung können in der Technikumsanlage Bedingungen eingestellt werden, die den Verhältnissen in einem Teilbereich eines großtechnischen Absorbers entsprechen. Dies wird in Abbildung 10a anhand der  $\text{CO}_2$ -Partialdruckprofile über der Packungshöhe im Absorber verdeutlicht. Für den Fall eines Kohlekraftwerks stellt dann der Versuch A2 die Bedingungen im unteren Teil der Absorberkolonne dar, in dem der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von 109.4 mbar auf 55.6 mbar abgesenkt wird. Der anschließende obere Abschnitt entspricht etwa dem Versuch A1, in dem eine Feinreinigung von  $p_{\text{CO}_2} = 54.6$  mbar auf 13.5 mbar erreicht wird.

In Abbildung 10b ist für den Absorber das  $\text{CO}_2$ -Stoffübergangprofil von der Gas- in die Flüssigphase aufgetragen. Dieses ergibt sich durch Lösen von Komponentenmengenbilanzen und der Energiebilanz für jedes Packungssegment (siehe auch Anhang B.6.5). Der in jedem Segment absorbierte  $\text{CO}_2$ -Massenstrom ist im Diagramm 10b jeweils der Mitte des betrachteten Packungssegments zugeordnet. Bei dem Versuch A1 liegt der größte  $\text{CO}_2$ -Stofftransport im unteren Bereich des Absorbers, während bei dem Versuch A2 mit höherem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck der Stofftransport vom Absorbersumpf bis zum Absorberkopf stetig zunimmt. Zudem ist zu erkennen, dass der in Versuch A2 über die gesamte Kolonne abgetrennte integrale  $\text{CO}_2$ -Massenstrom deutlich über demjenigen in Versuch A1 liegt. Dies entspricht auch den in Tabelle 14 gegenübergestellten Werten.

Der  $\text{CO}_2$ -Stofftransport von der Gas- in die Flüssigphase wird neben der Phasengrenzfläche und Stoffübergangskoeffizienten durch das treibende Gefälle des Stoffübergangs, d.h. den Abstand vom Gleichgewichtszustand, bestimmt. Letzterer ist für die Versuche A1 und A2 für die gesamte Absorberhöhe in Abbildung 11a jeweils anhand des Abstands der Arbeitslinie und der zugehörigen Gleichgewichtslinie veranschaulicht. Hierbei wird der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck über der  $\text{CO}_2$ -Beladung bzw. über der zugehörigen Gleichgewichtsbeladung aufgetragen. Der Verlauf der Gleichgewichtsbeladung  $X_{\text{CO}_2}^{\text{GG}}$  wird mit dem in Anhang D.1 angegebenen Stoffdatenmodell bei Vorgabe des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks, der Temperatur und des MEA-Anteils im

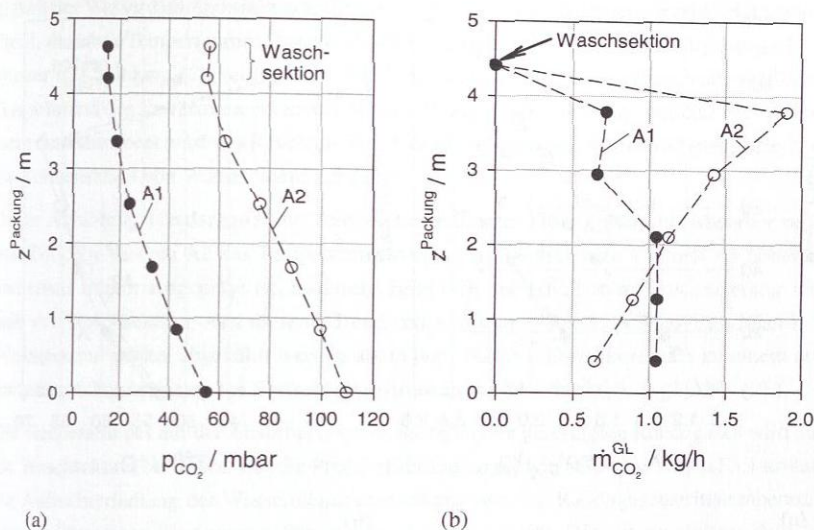
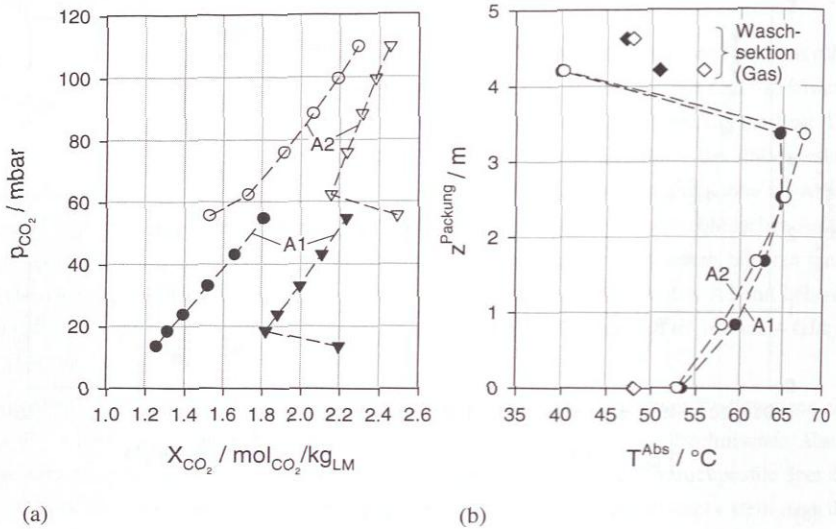


Abbildung 10: Profile im Absorber für die Referenzversuche A1 (●) und A2 (○): (a)  $\text{CO}_2$ -Partialdruck. (b) Stoffübergang von  $\text{CO}_2$ .

Lösungsmittelsystem entsprechend den Messwerten aus dem Experiment berechnet. In der Darstellung gemäß Abbildung 11a liegt der Absorbersumpf bei hohem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck und hoher  $\text{CO}_2$ -Beladung, während der Absorberkopf umgekehrt bei niedrigem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck und niedriger  $\text{CO}_2$ -Beladung zu finden ist. Die Arbeitslinie ist eine grafische Darstellung der Komponentenmengenbilanz über einzelne Kolonnenabschnitte bzw. über die Gesamtkolonne. Die Steigung der Arbeitslinie gibt das Verhältnis zwischen Flüssigkeits- und Gasstrom an. Bei der Darstellung der Arbeitslinie in den Koordinaten  $X_{\text{CO}_2}$  und  $p_{\text{CO}_2}$  entspricht diese Steigung dem Verhältnis des Stoffstroms aller gasförmigen Komponenten zu dem unbeladenen Lösungsmittelmassenstrom.

Für den Versuch A2 mit hohem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck ist in Abbildung 11a vom Absorbersumpf hin zum Absorberkopf die Zunahme des treibenden Konzentrationsgefälles zu erkennen. Dies entspricht dem in Abbildung 10b dargestellten Stoffübergangsprofil, welches eine Zunahme des segmentweise absorbierten  $\text{CO}_2$ -Massenstroms über der Kolonnenhöhe zeigt. Für den Versuch A1 mit niedrigem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck ist der Abstand zur Gleichgewichtsbeladung nahezu konstant. Erst am Kopf des Absorbers ergibt sich durch den Kontakt mit dem kalten Lösungsmittel eine deutliche Zunahme in der Triebkraft für den Stofftransport. Das Stoffübergangsprofil in Abbildung 10b zeigt allerdings für Versuch A1 im oberen Bereich des Absorbers eine Abnahme des in die Flüssigphase übergehenden  $\text{CO}_2$ -Massenstroms. Die Ur-



**Abbildung 11:** Profile im Absorber für die Referenzversuche A1 und A2: (a) Arbeitslinien (●, ○) mit zugehörigen berechneten Gleichgewichtslinien (▼, ▽). (b) Temperaturprofile (●, ○ = Flüssigkeit, ◆, ◇ = Gas).

sache für dieses Verhalten dürfte in der niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit der Carbamatbildung bei geringen  $CO_2$ -Konzentrationen in der Flüssigphase aufgrund eines niedrigen  $CO_2$ -Partialdrucks und einer niedrigen Temperatur am Absorberkopf liegen.

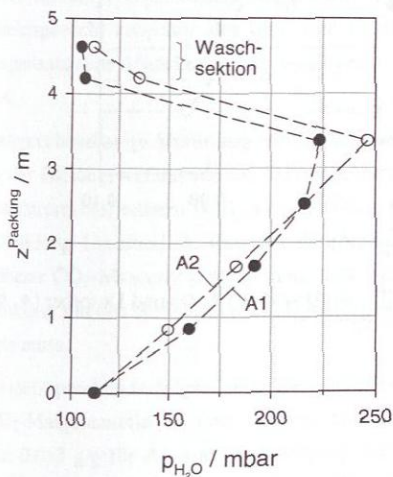
Beim Vergleich der Versuche A1 und A2 fällt auf, dass das treibende Beladungsgefälle für den Stofftransport im Fall A1 mit niedrigem  $CO_2$ -Partialdruck im Vergleich zu dem Versuch A2 erkennbar größer ist. Da jedoch der insgesamt abgetrennte  $CO_2$ -Massenstrom im Versuch A2 größer ist als im Versuch A1, deutet dieses Verhalten auf eine geringere Absorptionssgeschwindigkeit in dem Versuch A1 hin, was insbesondere durch eine reduzierte Reaktionskinetik aufgrund von niedrigen  $CO_2$ -Konzentrationen in der Flüssigphase bedingt sein muss.

Die in Abbildung 11a für die beiden Versuche A1 und A2 gezeigten Verläufe der Gleichgewichtslinien zeigen jeweils einen minimalen Beladungswert im oberen Bereich des Absorbers. Dies resultiert aus dem nichtisothermen Absorberbetrieb, was durch das Temperaturprofil in Abbildung 11b ersichtlich wird. Der bei dem Prozess zur  $CO_2$ -Abtrennung typische Temperaturhub ergibt sich durch die bei dem Übergang von  $CO_2$  vom Rauchgas in die Flüssigphase frei werdende Absorptionenthalpie, wodurch ein Temperaturmaximum entsteht. Dessen Lage und Ausprägung ist von dem L/G-Verhältnis, dem absorbierten  $CO_2$ -Massenstrom und dem Stoffübergang von Wasser abhängig. Letzterer ergibt sich durch die direkte Abhän-

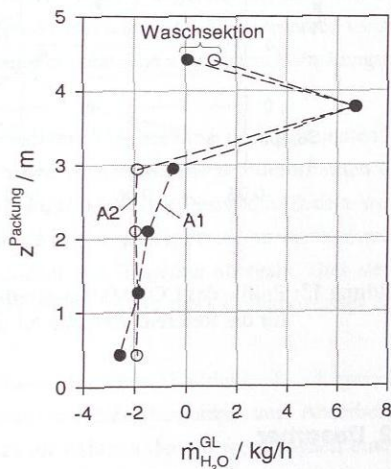
gigkeit des Wasserdampfpartialdrucks in der Gasphase von der Temperatur und zeigt somit ein Profil, das dem Temperaturprofil stark ähnelt (vgl. Abb. 12a). Das Stoffübergangsprofil von Wasser in Abbildung 12b verdeutlicht ebenfalls, dass das im Absorber nach oben strömende Gas während des Erwärms einen Wasserdampfstrom aufnimmt. Im obersten Packungssegment des Absorbers wird das Rauchgas durch das kalte Lösungsmittel wieder abgekühlt, was die Kondensation von Wasserdampf zur Folge hat.

Die in Abbildung 11b dargestellten Temperaturprofile der Flüssigphase im Absorber zeigen, dass bei dem Versuch A2 das Temperaturmaximum im Vergleich zu Versuch A1 höher liegt und etwas stärker ausgeprägt ist. Dadurch ergibt sich auch die höhere Gastemperatur unterhalb der Waschsektion. Aus diesem Grund muss in dem Versuch A2 das Rauchgas in der Waschsektion stärker abgekühlt werden als in dem Fall A1. Dies führt auch zu einem etwas größeren zu kondensierenden Wasserdampfstrom in der Waschsektion (vgl. Abb. 12b).

Die Temperatur des aus der Absorberkolonne austretenden gereinigten Rauchgases wird durch die Waschsektion bestimmt. Für die Prozessführung ist es, wie bereits in Kapitel 3.1 erläutert, zur Aufrechterhaltung der Wasserbilanz empfehlenswert, die Rauchgasaustrittstemperatur in etwa auf denselben Wert einzustellen wie am Rauchgaseintritt. Dies ist ebenfalls in dem Temperaturprofil in Abbildung 11b zu erkennen.



(a)



(b)

Abbildung 12: Profile im Absorber für die Referenzversuche A1 und A2: (a) Partialdruck von Wasser. (b) Stoffübergang von Wasser von der Gas- in die Flüssigphase.

Der anhand von Abbildung 10b diskutierte Verlauf des absorbierten  $\text{CO}_2$ -Stoffstroms über der Absorberhöhe spiegelt sich als Krümmung auch in dem Profil des pauschalen  $\text{CO}_2$ -Massenanteils in der Flüssigphase wider (vgl. Abb. 13). Weiterhin ist in Abbildung 13 zu erkennen, dass sich bei dem Versuch A1 deutlich niedrigere  $\text{CO}_2$ -Massenanteile im Lösungsmittel im Vergleich zu dem Versuch A2 ergeben. Dieses Verhalten lässt sich mit dem notwendigen treibenden Gefälle für den  $\text{CO}_2$ -Stofftransport von der Gas- in die Flüssigphase erläutern, was bereits anhand von Abbildung 11a diskutiert wurde. Dies bedeutet, dass für den Betrieb des Absorbers mit niedrigem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck entsprechend den Bedingungen eines GuD-Kraftwerks in der Regel eine geringere  $\text{CO}_2$ -Beladung des regenerierten Lösungsmittels notwendig ist als für Rauchgas mit den Bedingungen eines Kohlekraftwerks. Dieses Lean Loading muss durch die Lösungsmittelregeneration im Desorber erreicht werden, worauf im folgenden Abschnitt detailliert eingegangen wird.

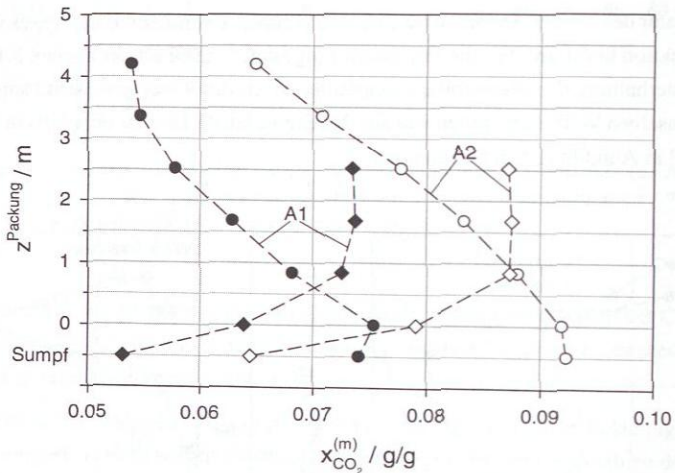


Abbildung 13: Profile des  $\text{CO}_2$ -Massenanteils  $x_{\text{CO}_2}^{(m)}$  in Absorber ( $\bullet$ ,  $\circ$ ) und Desorber ( $\blacklozenge$ ,  $\diamond$ ) für die Referenzversuche A1 und A2.

### 3.3.2 Desorber

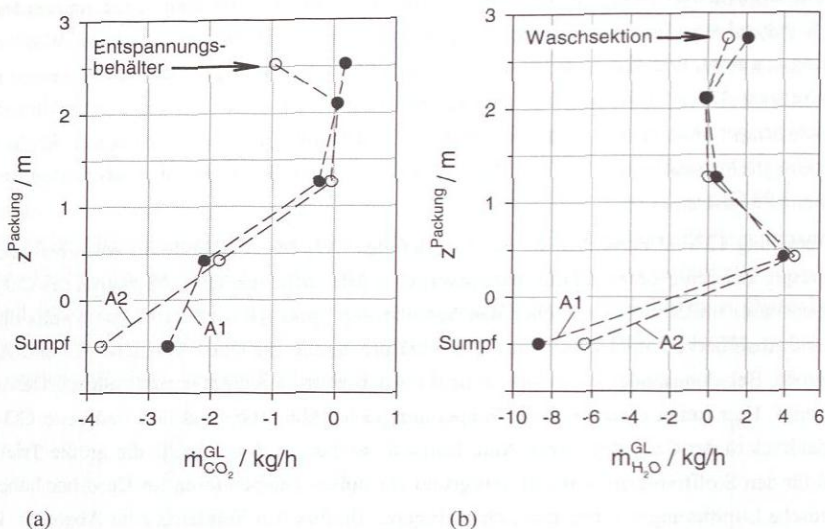
Aus der Betrachtung der Zusammenhänge im Absorber resultiert die Erkenntnis, dass sich bei einer bekannten Rauchgaszusammensetzung und der Vorgabe eines definierten Lösungsmittelstroms aus den Zwangsbedingungen des Prozesses ein bestimmter  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad einstellt. Soll umgekehrt ein spezifizierter  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad erreicht werden, werden im Absorber dadurch das notwendige treibende Beladungsgefälle für den  $\text{CO}_2$ -Stofftransport und damit auch die  $\text{CO}_2$ -Beladungen im regenerierten und beladenen Lösungsmittel festgelegt.

Als Konsequenz muss im Verdampfer des Desorbers so viel Heizleistung zugeführt werden, um ausgehend von dem Rich Solvent das notwendige Lean Loading zu erreichen. Wie Abbildung 11a zeigt, liegt dieses in Versuch A1 mit  $1.26 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{LM}}$  deutlich niedriger als in dem Versuch A2 ( $1.53 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{LM}}$ ). Die Trennaufgabe im Desorber ist somit in Versuch A1 schwieriger. Aus diesem Grund ergibt sich für den spezifischen Energiebedarf des Verdampfers im Versuch A1 mit  $q^{\text{Verd}} = 5.01 \text{ GJ}/\text{t}_{\text{CO}_2}$  ein deutlich höherer Wert als im Versuch A2 mit  $3.98 \text{ GJ}/\text{t}_{\text{CO}_2}$ .

In Abbildung 13 sind zusätzlich zu den Profilen des  $\text{CO}_2$ -Massenanteils im Absorber auch die entsprechenden Profile im Desorber eingetragen. Die Differenz in den Verläufen des  $\text{CO}_2$ -Massenanteils im Desorber zwischen den Versuchen A1 und A2 wird durch das bereits diskutierte Absorberverhalten aufgeprägt. Die Verläufe zeigen für beide Versuche A1 und A2 die größte Beladungsänderung bereits in dem als partiellen Verdampfer ausgeführten Desorbersumpf. Hier treten die maximale Temperatur (siehe Abb. 16b) und der niedrigste  $\text{CO}_2$ -Partialdruck in der Gasphase (siehe Abb. 15a) auf, so dass an dieser Stelle die größte Triebkraft für den Stofftransport herrscht. Aufgrund der hohen Temperaturen im Desorber haben kinetische Limitierungen einen deutlich geringeren Einfluss im Vergleich zum Absorber. In diesem Zusammenhang fällt auf, dass in den beiden oberen Desorbersektionen nahezu keine Änderung in dem  $\text{CO}_2$ -Massenanteil zu erkennen ist. Offensichtlich hat sich in dem vom Desorbersumpf kommenden Stripddampf bereits soviel  $\text{CO}_2$  angereichert, dass annähernd Gleichgewicht zwischen der Gas- und Flüssigphase erreicht wird. Der Desorber weist im Gegensatz zum Absorber für die vorliegende Trennaufgabe eine ausreichende Packungshöhe auf.

Entsprechend zeigt Abbildung 14a für den desorbierten  $\text{CO}_2$ -Stoffstrom den maximalen Wert in der Gleichgewichtsstufe im Desorbersumpf sowie eine Abnahme des desorbierten  $\text{CO}_2$ -Stoffstroms auf nahezu Null in der zweiten Packungssektion des Desorbers. Zudem wird in Abbildung 14a deutlich, dass für den Versuch A2 im Vergleich zu A1 in der Summe ein höherer  $\text{CO}_2$ -Massenstrom aus dem Lösungsmittel in die Gasphase übergeht. Dies steht in Einklang mit den Befunden für den Absorber, da die  $\text{CO}_2$ -Bilanz des Gesamtprozesses erfüllt sein muss.

Dementsprechend zeigen die in den Profilverläufen in Abbildung 13 dargestellten  $\text{CO}_2$ -Massenanteile in den analysierten Proben von Desorbersumpf und Absorberkopf (ca.  $0.053 \text{ g/g}$  für A1 und ca.  $0.064 \text{ g/g}$  für A2) im Rahmen der Messgenauigkeit eine gute Übereinstimmung. Der ermittelte  $\text{CO}_2$ -Massenanteil in den Proben von Absorbersumpf ( $0.074 \text{ g/g}$  für A1 und ca.  $0.092 \text{ g/g}$  für A2) und aus dem Entspannungsbehälter im Desorber (ca.  $0.073 \text{ g/g}$  für A1 und ca.  $0.087 \text{ g/g}$  für A2) zeigt insbesondere bei dem Versuch A2 mit hohem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck erkennbare Unterschiede. Die  $\text{CO}_2$ -Beladung am Absorbersumpf ist tendenziell höher als in der obersten Probe im Desorber, was durch zwei Effekte erklärt werden kann. Einerseits kann insbesondere bei hohen  $\text{CO}_2$ -Beladungen in der Flüssigphase,



**Abbildung 14:** Stoffübergangsprofile im Desorber für die Referenzversuche A1 und A2: (a)  $\text{CO}_2$ . (b) Wasser.

wie sie beispielsweise auch in dem Versuch A2 vorkommt, aufgrund der erhöhten Temperatur bereits beim Entspannen in dem Flash-Behälter  $\text{CO}_2$  ausgasen. Andererseits wird die  $\text{CO}_2$ -Beladung durch Verdünnen des Lösungsmittels mit der aus der Desorberwaschsektion kommenden Flüssigphase reduziert. Verantwortlich für den Sprung in der  $\text{CO}_2$ -Beladung ist bei Versuch A2 hauptsächlich der Effekt durch ausgasendes  $\text{CO}_2$ , was der in Abbildung 14a dargestellte, im Entspannungsbehälter ausgetriebene  $\text{CO}_2$ -Strom verdeutlicht.

Im Desorbersumpf wird durch partielle Verdampfung des Lösungsmittels ein Wasserdampfstrom erzeugt sowie  $\text{CO}_2$  aus der Flüssigphase ausgetrieben, wie Abbildung 14 anhand der Stoffströme von der Gas- in die Flüssigphase zeigt. Der im Desorber aufsteigende Wasserdampfstrom senkt den  $\text{CO}_2$ -Partialdruck ab und wirkt damit als Strippdampfstrom. Beim Durchströmen der Packungen des Desorbers müssen zudem die Absorptionenthalpie zum Austreiben des  $\text{CO}_2$  sowie der Energiebedarf zum Aufheizen des Lösungsmittels und des Kondensatrücklaufs aufgebracht werden. Dieser Energiebedarf wird durch die bei der Kondensation von Wasserdampf frei werdende Verdampfungsenthalpie gedeckt. Dadurch und durch den übergehenden  $\text{CO}_2$ -Strom wird der Wasserdampfpartialdruck in der Gasphase reduziert und umgekehrt der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck erhöht, wie Abbildung 15 verdeutlicht. Bei dem Versuch A1 mit niedrigem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck im Rauchgas und einem niedrigen Lean Loading ist die Trennaufgabe im Desorber schwieriger im Vergleich zu Versuch A2. Aufgrund dessen wird

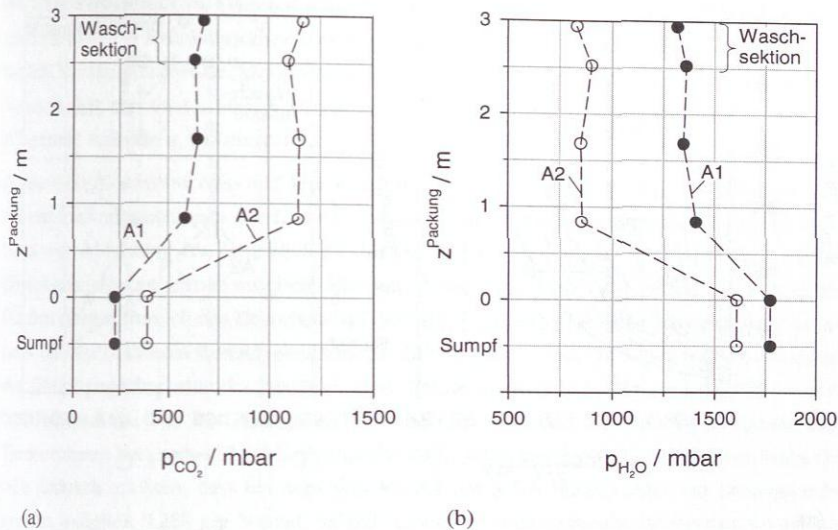
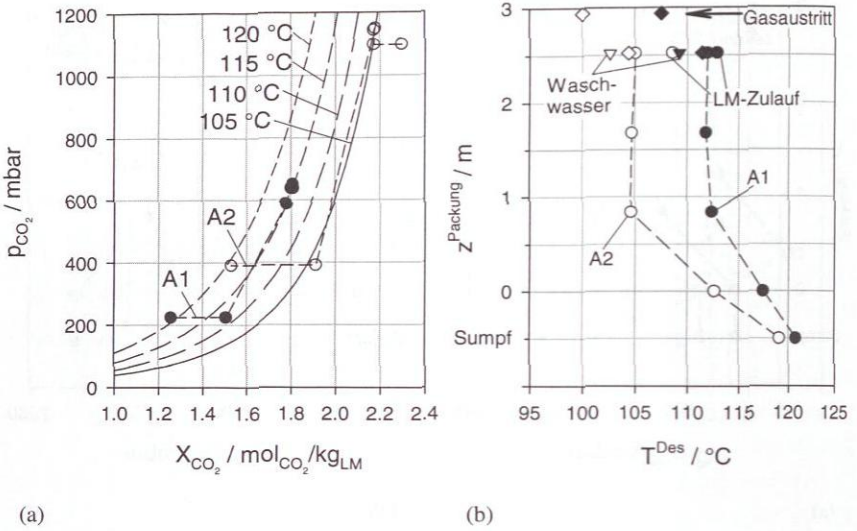


Abbildung 15: Partialdruckprofile im Desorber für die Referenzversuche A1 und A2: (a)  $\text{CO}_2$ . (b) Wasser.

in Bezug auf den abgetrennten  $\text{CO}_2$ -Massenstrom ein deutlich größerer Wasserdampfstrom im Verdampfer erzeugt, so dass in dem gesamten Desorber ein höherer  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck aufrechterhalten werden kann. Dadurch ist die Abtrennung auf das niedrigere Lean Loading möglich.

Das Temperaturprofil im Desorber zeigt in Abbildung 16b aufgrund der starken Kopplung mit den Partialdruck- und Konzentrationsprofilen ebenfalls eine starke Abnahme vom Desorbersumpf bis zur zweiten Packungssektion. In den beiden oberen Packungssektionen des Desorbers tritt nahezu keine Änderung auf. Auch dies veranschaulicht, dass sich annähernd ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Die Temperatur im Desorbersumpf liegt bei Versuch A2 niedriger als bei Versuch A1. Beide Versuche wurden mit derselben Verdampferleistung und bei identischem Desorberdruck betrieben. Die Temperatur der Verdampferstufe im Desorbersumpf ergibt sich bei vorgegebener Heizleistung und vorgegebenem Desorberdruck aus den Bedingungen für das thermodynamische Gleichgewicht, Materialbilanzen und der Energiebilanz. Dies führt zu der niedrigeren Sumpftemperatur bei Versuch A2 im Vergleich zu A1, was u.a. eine Folge des höheren desorbierten  $\text{CO}_2$ -Stroms in der Verdampferstufe bei Versuch A2 ist.

Der bei Versuch A2 ausgeprägte Temperatursprung zwischen Lösungsmittelzulauf (Rich Solvent) und der Austrittstemperatur des Entspannungsbehälters kann im Wesentlichen durch das



**Abbildung 16:** Profile im Desorber für die Referenzversuche A1 und A2: (a) Arbeitslinien (●, ○) mit Gleichgewichtsisothermen der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit bei vier Temperaturen (105 °C, 110 °C, 115 °C, 120 °C). (b) Temperaturprofile (●, ○ = Flüssigkeit; ◆, ◇ = Gas; ▼, ▽ = Waschwasser).

bereits erläuterte Ausgasen von CO<sub>2</sub> beim Entspannen erläutert werden. Der dazu benötigte Energiebedarf ergibt sich durch Abkühlen des Lösungsmittels. Der zweite Effekt der Verdünnung mit dem kälteren Waschwasser spielt eine geringere Rolle. Der aus dem Kondensatsammelbehälter in die Waschsektion zurückgeführte Kondensatrücklauf tritt mit Umgebungstemperatur in die Kolonne ein. Aufgrund dessen wird der Gasstrom in der Waschsektion zum Kolonnenaustritt hin um ca. 5 °C abgekühlt (vgl. Abb. 16b).

Abbildung 16a zeigt die Arbeitslinien im Desorber für die Versuche A1 und A2 zusammen mit Gleichgewichtsisothermen der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit für eine wässrige Lösung mit 0.3 g/g MEA bei vier verschiedenen Temperaturen (105 °C, 110 °C, 115 °C, 120 °C). Die Arbeitslinie des partiellen Verdampfers im Desorbersumpf ergibt sich aus der Betrachtung als Gleichgewichtsstufe. Dann stehen die aus dem Desorbersumpf austretende Gasphase und das regenerierte Lösungsmittel im Gleichgewicht miteinander. Aus dem Lean Loading wird der zugehörige CO<sub>2</sub>-Partialdruck im Gleichgewicht bei der gemessenen Desorbersumpftemperatur bestimmt. Die Arbeitslinie des Desorbersumpfs ergibt sich dann als waagrechte Linie bei konstantem CO<sub>2</sub>-Partialdruck zwischen dem Lean Loading und der CO<sub>2</sub>-Beladung der in den Sumpf eintretenden Flüssigphase. Aufgrund des größeren Lean Loadings bei dem Versuch A2 ist auch

der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck im Gleichgewicht höher als bei Versuch A1, wie in Abbildung 16a zu erkennen ist. Die Beladungsdifferenz der Flüssigphase zwischen Eintritt und Austritt des partiellen Verdampfers ist bei identischem Lösungsmittelstrom für Versuch A2 größer als bei Versuch A1, was dem größeren ausgetriebenen  $\text{CO}_2$ -Strom im Desorbersumpf bei Versuch A2 gemäß Abbildung 14a entspricht.

Anhand der Konzentrations- und Temperaturprofile konnte bereits gezeigt werden, dass in den oberen Packungssektionen des Desorbers annähernd Gleichgewicht erreicht ist. Hier ist anhand von Abbildung 16a zusätzlich der Vergleich der Arbeitslinien mit den eingezeichneten Gleichgewichtsisothermen möglich. Für den Versuch A2 liegen die Punkte der Arbeitslinie für den oberen Bereich des Desorbers auf der  $105\text{ °C}$ -Gleichgewichtsisothermen. Die Temperatur beträgt in diesem Bereich ebenfalls ca.  $105\text{ °C}$  (siehe Abb. 16b), wodurch das Erreichen des Gleichgewichtszustandes bestätigt wird. Bei dem Versuch A1 liegen die Punkte der Arbeitslinie auf der  $115\text{ °C}$ -Gleichgewichtsisothermen, während die zugehörigen gemessenen Temperaturen bei etwa  $112\text{ °C}$  liegen (siehe Abb. 16b). Die geringfügige Abweichung lässt sich dadurch erklären, dass bei dem Versuch A1 der MEA-Massenanteil im Lösungsmittelsystem lediglich  $0.288\text{ g/g}$  beträgt, wodurch sich die Gleichgewichtsisothermen zu geringeren Beladungen verschieben. Demnach kann auch hier davon ausgegangen werden, dass ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, was die anhand der Betrachtung der Konzentrations- und Temperaturprofile getroffene Aussage bestätigt.

Der Vergleich der Steigung der Arbeitslinien in Abbildung 16a zeigt für den Versuch A2 einen größeren Wert als bei dem Versuch A1. Da diese Steigung ein Maß für das Verhältnis von Lösungsmittelstrom zu Gasstrom ist, ergibt sich hieraus ein kleinerer Strippdampfbedarf für den Versuch A2. Somit steht auch dieses Diagramm in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass bei dem Versuch A2 aufgrund des höheren Lean Loadings eine einfachere Trennaufgabe im Desorber vorliegt, was zu dem geringeren spezifischen Energiebedarf im Vergleich zu dem Versuch A1 führt (siehe Tab. 14). Der Sprung in der Arbeitslinie bei Versuch A2 am Desorberkopf ergibt sich wieder durch das Ausgasen von  $\text{CO}_2$  im Entspannungsbehälter.

### 3.3.3 Energetische Betrachtungen

Für die Auswertung der Versuche in der Technikumsanlage werden zur Bestimmung von Wärmeströmen in den Wärmeübertragern sowie zur Berechnung von Wärmeverlusten der Anlage Energiebilanzen für verschiedene Kontrollräume aufgestellt. Die relevanten Bilanzgleichungen sind in Anhang B.6.4 zusammengestellt.

Tabelle 15 gibt anhand der Referenzversuche A1 und A2 eine Übersicht über die in den verschiedenen Apparaten der Technikumsanlage übertragenen Wärmeströme. In dem gesamten Prozess wird lediglich im Verdampfer ein externer Wärmestrom zugeführt, der in der Technikumsanlage mittels elektrischer Beheizung bereitgestellt wird. Der Sollwert wird im Prozess-

**Tabelle 15:** Wärmeströme in Wärmeübertragern der Technikumsanlage für die Referenzversuche A1 und A2.

Apparat	Versuchsnummer	
	A1	A2
Verdampfer im Desorbersumpf: $\dot{Q}^{\text{Verd}} / \text{W}$	7951.5	7944.5
Kondensator W2 am Desorberkopf: $\dot{Q}^{\text{W2}} / \text{W}$	2773.6	1965.8
Wärmeübertrager W3 zur Kühlung des Lean Solvent: $\dot{Q}^{\text{W3}} / \text{W}$	2866.9	3022.1
Wärmeübertrager W5 in der Waschsektion des Absorbers: $\dot{Q}^{\text{W5}} / \text{W}$	61.7	864.4
Rich-Lean-Wärmeübertrager W4: $\dot{Q}^{\text{W4}} / \text{W}$	13524.0	12403.6

leitsystem vorgegeben. Die tatsächliche Heizleistung wird durch eine elektrische Leistungsmessung ermittelt. Im stationären Betrieb des Verdampfers liegt die tatsächlich gemessene Heizleistung etwa 150 - 400 W unter dem vorgegebenen Sollwert, was vermutlich von elektrischen Verlusten herrührt. Beim Betrieb der Anlage und bei der Versuchsauswertung wird die tatsächlich gemessene Heizleistung als maßgeblicher Wert berücksichtigt. Bei den beiden Referenzversuchen A1 und A2 wurde der Sollwert so eingestellt, dass dieselbe Heizleistung erreicht wird.

In der Technikumsanlage werden insgesamt vier Wärmeströme über Kühlwasser abgeführt. Der Wärmeübertrager W1 in dem Washwasserkreislauf des Vorwäschers dient zur Rauchgaskonditionierung und spielt bei der Auswertung des Absorptions-Desorptions-Prozesses bei eingestellten Rauchgasbedingungen keine Rolle. Die in den Wärmeübertragern W2, W3 und W5 abgeführten Wärmeströme sind in Tabelle 15 angegeben. Der Vergleich der Versuche A1 und A2 zeigt, dass in dem Kondensator W2 für den Versuch A1 mit niedrigem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck ein höherer Wärmestrom abgeführt werden muss. Dies begründet sich in dem größeren Strippdampfbedarf, der in dem vorherigen Abschnitt erläutert wurde. Aufgrund desselben Lösungsmittelstroms und einer ähnlichen Temperaturdifferenz bei den Versuchen A1 und A2 sind die in dem Wärmeübertrager W3 abgeführten Wärmeströme zur Lösungsmittelkühlung vor dem Absorbereintritt bei beiden Versuchen ähnlich. Deutliche Unterschiede treten in dem Wärmestrom auf, der in dem Wärmeübertrager W5 im Washkreislauf des Absorbers aus dem Washwasser abgeführt wird. Dies liegt daran, dass entsprechend den in Abbildung 11b gezeigten Temperaturprofilen im Absorber für den Versuch A2 das Rauchgas in der Waschsektion deutlich stärker abgekühlt werden muss.

Der Rich-Lean-Wärmeübertrager W4 ist in dem Absorptions-Desorptions-Prozess ein interner Wärmeübertrager. Die Temperaturdifferenz zwischen beladenem Lösungsmittel am Desorbereintritt und regeneriertem Lösungsmittel im Verdampferaustritt beeinflusst jedoch den Energiebedarf zum Aufheizen des Flüssigkeitsstroms innerhalb der Desorberkolonne.

Diese Temperaturdifferenz kann über die zur Verfügung gestellte Wärmeübertragerfläche in W4 beeinflusst werden. Aufgrund des im Vergleich zur Verdampferleistung deutlich größeren Wärmestroms in dem Rich-Lean-Wärmeübertrager W4 (vgl. Tab. 15) kann über die Wärmeübertragerfläche von W4 der im Desorber benötigte Energiebedarf zum Aufheizen des Lösungsmittels erkennbar beeinflusst werden. In der Technikumsanlage beträgt die Temperaturdifferenz auf der heißen Seite des Rich-Lean-Wärmeübertragers in der Regel 5 - 10 °C.

Die Betrachtung des gesamten Absorptions-Desorptions-Prozesses als Black Box lässt erkennen, dass die mit dem Rauchgas zugeführten Komponenten  $N_2$ ,  $O_2$  und  $CO_2$  den Prozess auch wieder gasförmig verlassen. Für Wasser gilt näherungsweise, dass der mit dem Rauchgas zugeführte Massenstrom auch wieder mit dem Rauchgas abgeführt wird und der flüssig zugeführte Frischwasserstrom als Abwasserstrom abgeführt wird. Da auch die Temperaturen der zu- und abgeführten Ströme ähnlich sind, müssen die zugehörigen Enthalpieströme in derselben Größenordnung liegen. Die Betrachtung der verschiedenen Beiträge in der Energiebilanz bestätigt, dass die dem Prozess zugeführte Heizleistung näherungsweise über die Wärmeübertrager W2, W3 und W5 sowie über Wärmeverluste wieder abgeführt werden muss. Zur genaueren Analyse der Wärmeverluste wurden diese durch Aufstellen der Energiebilanzen (siehe Anhang B.6.4) für die verschiedenen relevanten Kontrollräume bestimmt und in Tabelle 16 zusammengestellt.

Aufgrund des großen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses der Technikumsanlage beträgt der Wärmeverlust über das Gesamtsystem trotz Isolierung der relevanten Apparate und Rohrleitungen mehr als 2000 W und liegt damit in einer vergleichbaren Größenordnung wie die Wärmeströme  $\dot{Q}^{W2}$  und  $\dot{Q}^{W3}$ . Infolge dessen haben Wärmeverluste einen erkennbaren Einfluss auf den spezifischen Energiebedarf im Verdampfer  $q^{Verd}$  zur Lösungsmittelregeneration. Zur besseren Vergleichbarkeit mit einer großtechnischen Anlage wird deshalb die Verdampferleistung um die relevanten Wärmeverluste bereinigt. Dadurch ist auch bei Durchführung von Variationsstudien zur Untersuchung verschiedener Einflussgrößen auf den spezifischen Energiebedarf  $q^{Verd}$  das Prozessverhalten klarer zu erkennen.

Der in Tabelle 16 angegebene Wärmeverlust in Absorber und zugehöriger Waschsektion ist aufgrund der niedrigen Temperaturen und der vorhandenen Isolierung vergleichsweise gering. Der Wärmeverlust in der Rohrleitung vom Absorber zum Rich-Lean-Wärmeübertrager liegt bei ca. 150 - 200 W. Demgegenüber ist der Wärmeverlust in der heißen Rohrleitung vom Rich-Lean-Wärmeübertrager zum Desorber trotz Isolierung aufgrund der Rohrleitungslänge von ca. 5 m deutlich größer. Die mit heißem Lösungsmittel vom Desorbersumpf zum Rich-Lean-Wärmeübertrager durchströmte Rohrleitung weist geringe Verluste auf. Das regenerierte Lösungsmittel wird anschließend in dem Wärmeübertrager W3 schließlich mithilfe eines Regelkreises auf eine gewünschte Solltemperatur am Absorbereintritt abgekühlt. Die Berechnung des Wärmeverlustes in W3 weist wegen der Messunsicherheit des stark fluktuierenden Kühlwasserstroms durch diesen Wärmeübertrager große Ungenauigkeiten auf. Aufgrund der

**Tabelle 16:** Wärmeverluste in verschiedenen Kontrollräumen für die Referenzversuche A1 und A2, die über Energiebilanzen (siehe Anhang B.6.4) berechnet wurden.

Kontrollraum	Versuchsnummer	
	A1	A2
Gesamtsystem: $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{ges}} / \text{W}$	2361.2	2273.5
Absorber + Waschsektion + W5: $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{Abs} + \text{W5}} / \text{W}$	81.7	193.0
Rohrleitung zwischen Absorberaustritt und W4: $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{RL12}} / \text{W}$	203.8	176.9
Rohrleitung zwischen W4 und Desorbereintritt: $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{RL18}} / \text{W}$	522.8	452.9
Rohrleitung zwischen Desorberaustritt und W4: $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{RL19}} / \text{W}$	63.8	77.8
Rohrleitung zwischen W3 und Absorbereintritt: $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{RL11}} / \text{W}$	416.9	337.4
Rich-Lean-Wärmeübertrager W4: $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{W4}} / \text{W}$	8.1	435.9
Desorber: $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{Des}} / \text{W}$	741.6	120.0
Energiebedarf im Verdampfer zur Kompensation von Wärmeverlusten: $\dot{Q}_{\text{Verl}}^* / \text{W}$	1476.2	1185.7

niedrigen Temperaturen, der vorhandenen Isolierung und der kleinen Baugröße wird angenommen, dass die Verluste vernachlässigbar sind. In der nicht isolierten Rohrleitung vom Wärmeübertrager W3 zum Absorbereintritt ergibt sich hingegen ein erheblicher Wärmeverlust, wodurch aber Kühlwasser in W3 eingespart wird.

Die bisher betrachteten Wärmeverluste waren für die beiden Referenzversuche A1 und A2 ähnlich. Dies ist für den Wärmeverlust in dem Rich-Lean-Wärmeübertrager W4 und im Desorber nicht der Fall. Im Vergleich zu dem Versuch A1 tritt bei A2 ein höherer Wärmeverlust in W4 auf, während der Wärmeverlust im Desorber deutlich kleiner ist. Betrachtungen für alle durchgeführten MEA-Versuche in Kapitel 3.4 deuten darauf hin, dass bei Versuchen mit einer hohen  $\text{CO}_2$ -Beladung bereits beim Aufheizen des Lösungsmittels in dem Rich-Lean-Wärmeübertrager W4 Ausgasen von  $\text{CO}_2$  auftritt. Die Energiebilanz über W4 berücksichtigt unter der Annahme, dass keine Gasphase auftritt, lediglich fühlbare Wärmen sowie den Wärmeverlust. Falls  $\text{CO}_2$  desorbiert wird, muss die Absorptionenthalpie aufgebracht werden, die in den Energiebilanzen fälschlicherweise als Wärmeverlust interpretiert wird, woraus die höheren Werte für den Wärmeverlust in W4 resultieren. Falls in W4 bereits  $\text{CO}_2$  in die Gasphase übergegangen ist, ist der  $\text{CO}_2$ -Stoffstrom von der Flüssig- in die Gasphase im Desorber geringer als in der Energiebilanz angenommen wird. Als Konsequenz wird in der Energiebilanz des Desorbers die aufzubringende Energie zur Deckung der Absorptionenthalpie als zu groß angenommen, so dass die aus der Bilanz berechneten Wärmeverluste kleiner sind als in der

Realität. Die bei dem Versuch A1 auftretenden Wärmeverluste in W4 und in dem Desorber hingegen stellen den Normalfall ohne vorzeitiges Ausgasen von  $\text{CO}_2$  dar. Das Vorgehen zur Bestimmung des für den Prozess benötigten Energiebedarfs im Desorber ohne Wärmeverluste wird im Folgenden erläutert.

Die in Tabelle 16 aufgeführten Wärmeverluste für die einzelnen Kontrollräume beeinflussen nicht alle die Verdampferleistung. Für die Auswertung des Energiebedarfs werden hier die Wärmeverluste des Lösungsmittels in den Rohrleitungen vom Absorbersumpf zum Desorberkopf ( $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{RL12}} + \dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{RL18}}$ ) sowie Wärmeverluste in dem Wärmeübertrager W4 ( $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{W4}}$ ) und im Desorber ( $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{Des}}$ ) berücksichtigt. Zur Berechnung der Verdampferleistung, die notwendig wäre, falls keine Wärmeverluste auftreten, werden die genannten Beiträge von der gemessenen Verdampferleistung subtrahiert. Der Energiebedarf, der bei den Versuchen A1 und A2 im Verdampfer benötigt wird, um Wärmeverluste zu kompensieren, ist ebenfalls in Tabelle 16 eingetragen. Damit kann der spezifische Energiebedarf  $q^{\text{Verd}}$  des Verdampfers nach Abzug von Wärmeverlusten berechnet werden.

In Kapitel 2.3.3 wurde bereits erläutert, dass vier unterschiedliche Beiträge zur Regenerationsenergie identifiziert werden können. Zur Prozessoptimierung muss zunächst ein Verständnis über die quantitative Auswirkung der Variation von Betriebsbedingungen auf die einzelnen Energiebeiträge erarbeitet werden. In der für den Desorber inklusive Waschsektion aufgestellten Energiebilanz (siehe Anhang B.6.4) können den einzelnen Termen die Beiträge zur Desorption des  $\text{CO}_2$ , für den Strippdampf sowie zum Aufheizen von Lösungsmittel und Kondensatrücklauf zugeordnet werden. Dabei wird der am Desorberkopf austretende Wasserdampfstrom als Strippdampfbedarf interpretiert. Diese Zuordnung wird hier festgelegt, da sich der Strippdampfbedarf über die Desorberhöhe ändert und somit nicht in einer Zahl fassbar ist. Der in der Energiebilanz auftretende Term für den Kondensatrücklaufstrom  $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{26}$  wird so in zwei Beiträge aufgespalten, dass sowohl die Temperaturdifferenz zwischen Desorbersumpf ( $T_{38}$ ) und dem kalten Kondensat ( $T_{33}$ ) als auch die Temperaturdifferenz zwischen dem Desorbersumpf ( $T_{38}$ ) und dem Zulauf des beladenen Lösungsmittels ( $T_{44}$ ) auftreten. Diese zwei Terme werden dem Energieanteil zum Aufheizen des Lösungsmittels bzw. dem Anteil zum Aufheizen des Kondensatrücklaufs zugeschlagen. Die Berechnung der vier Energieanteile erfolgt entsprechend der Gleichungen in Tabelle 17. Darin entsprechen die Bezeichnungen von Massenströmen und Temperaturen in der Technikumsanlage denjenigen gemäß dem R&I-Fließbild in Abbildung 8.

Bei der in Tabelle 17 gezeigten Energiebilanz des Desorbers sind die Wärmeverluste bereits als getrennter Anteil berücksichtigt. Der Energiebedarf zur Desorption von  $\text{CO}_2$  und der Strippdampfbedarf sind somit unabhängig von Wärmeverlusten bestimmt. Der Kondensatrücklauf wird mit der Temperatur in dem Kondensatsammelbehälter, die näherungsweise der Umgebungstemperatur entspricht, in die Waschsektion geführt, so dass hier Wärmeverluste vernachlässigbar sind. Wie bereits anhand von Tabelle 16 diskutiert, beeinflussen die

**Tabelle 17:** Energiebilanz über den Desorber inklusive Waschsektion zur Berechnung der verschiedenen Beiträge am Energiebedarf im Verdampfer.

Verdampferleistung	$\dot{Q}^{\text{Verd}} =$
Desorption von $\text{CO}_2$ : $\dot{Q}^{\text{Des}}$	$+ \dot{m}_{\text{CO}_2}^{21} \left( \Delta h_{\text{abs}}(T_{27}) + \int_{T_{44}}^{T_{27}} c_{p,\text{CO}_2}^{\text{L}}(T) dT \right)$
Wasserdampf Desorberkopf (Strippdampf): $\dot{Q}^{\text{Stripp}}$	$+ \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{21} \left( \Delta h_{\text{v,H}_2\text{O}}(T_{27}) + \int_{T_{44}}^{T_{27}} c_{p,\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}}(T) dT \right)$
Aufheizen Lösungsmittel: $\dot{Q}^{\text{LM}}$	$+ \dot{m}^{19} \int_{T_{44}}^{T_{38}} c_p^{\text{L,mix}}(T) dT - \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{26} \int_{T_{44}}^{T_{38}} c_{p,\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}}(T) dT$
Aufheizen Rücklauf: $\dot{Q}^{\text{Kond}}$	$+ \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{26} \int_{T_{33}}^{T_{38}} c_{p,\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}}(T) dT$
Wärmeverlust	$+ \dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{Des}}$

**Massenströme:** beladenes Lösungsmittel am Desorbereintritt ( $\dot{m}^{19}$ ); Gasaustritt am Desorberkopf ( $\dot{m}^{21}$ ); Kondensatrücklauf ( $\dot{m}^{26}$ )

**Temperaturen:** beladenes Lösungsmittel am Desorbereintritt ( $T_{44}$ ); Desorbersumpf ( $T_{38}$ ), Gasaustritt am Desorberkopf ( $T_{27}$ ); kaltes Kondensat ( $T_{33}$ )

Wärmeverluste in den Rohrleitungen vom Absorbersumpf zum Desorber und im Rich-Lean-Wärmeübertrager die benötigte Verdampferleistung. Die Temperatur  $T_{44}$  am Eintritt des beladenen Lösungsmittelstroms in den Desorber ist kleiner als die erreichbare Temperatur, falls keine Wärmeverluste auftreten. Die in Tabelle 17 angegebene Gleichung gibt damit einen zu hohen Energiebedarf zum Aufheizen des Lösungsmittels wieder. Um die Vergleichbarkeit aller vier Energieanteile ohne Verfälschung durch Wärmeverluste zu erreichen, wird in ähnlicher Weise wie bei der bereits diskutierten Kompensation der Wärmeverluste in der Verdampferleistung vorgegangen. Von dem gemäß Tabelle 17 berechneten Energiebedarf zum Aufheizen des Lösungsmittelstroms  $\dot{Q}^{\text{LM}}$  werden die in Tabelle 16 angegebenen Wärmeverluste  $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{RL}12}$ ,  $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{W4}}$  und  $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{RL}18}$  subtrahiert.

Die berechneten Energiebeiträge sind für die Referenzversuche A1 und A2 in Abbildung 17 veranschaulicht. Der Hauptanteil der Regenerationsenergie muss dabei für die Absorptionseenthalpie des Phasenübergangs von  $\text{CO}_2$  aufgebracht werden. Die Werte in den Versuchen A1 und A2 unterscheiden sich mit  $2.35 \text{ GJ/tCO}_2$  bzw.  $2.27 \text{ GJ/tCO}_2$  nur geringfügig. Wie in Kapitel 2.3.2.4 erläutert, ist für eine wässrige Lösung von  $0.3 \text{ g/g MEA}$  die Abhängigkeit der Absorptionseenthalpie von der  $\text{CO}_2$ -Beladung bis zu  $\alpha_{\text{CO}_2} = 0.5 \text{ molCO}_2/\text{molMEA}$  gering, während

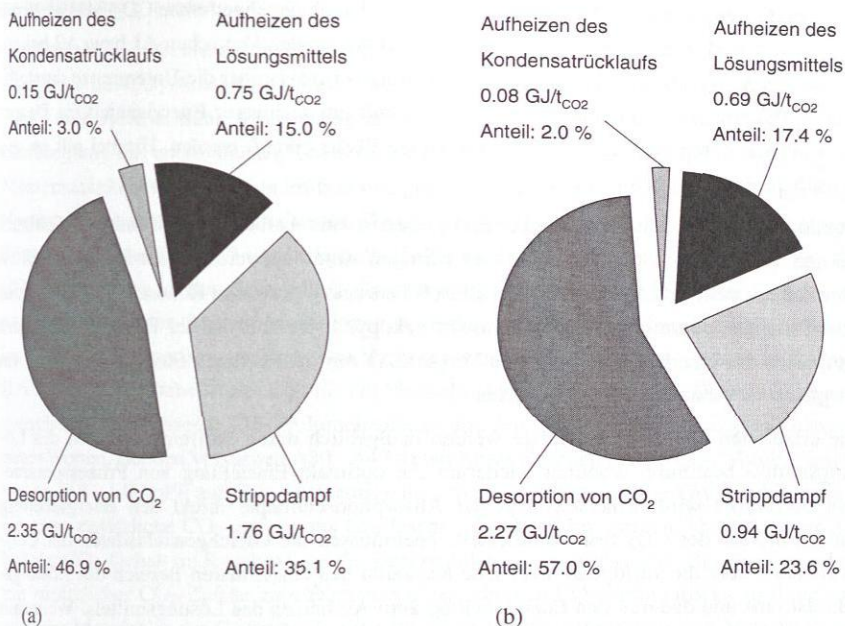


Abbildung 17: Anteile am Energiebedarf im Desorber nach Abzug von Wärmeverlusten für die Referenzversuche A1 (a) und A2 (b).

die Temperaturabhängigkeit eine größere Rolle spielt. Aufgrund der etwas geringeren Temperatur am Gasaustritt der Desorberwaschsektion bei Versuch A2 ist somit der spezifische Energieanteil für die Desorption von CO<sub>2</sub> etwas niedriger als bei Versuch A1.

Den zweitgrößten Anteil an dem Energiebedarf im Desorber stellt der Stripddampf zur Reduktion des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks dar. Hier spiegelt sich beim Vergleich der Versuche A1 und A2 die in den vorherigen Abschnitten getroffene Aussage der schwierigeren Trennaufgabe beim Versuch A1 aufgrund des niedrigen Lean Loadings wider. Bei dem Versuch A1 wird deshalb mit 1.76 GJ/t<sub>CO2</sub> ein deutlich höherer spezifischer Energiebedarf benötigt als bei Versuch A2 mit 0.94 GJ/t<sub>CO2</sub>.

Der spezifische Energiebedarf zum Aufheizen des Lösungsmittels weist mit 0.75 GJ/t<sub>CO2</sub> im Versuch A1 und mit 0.69 GJ/t<sub>CO2</sub> im Versuch A2 ebenfalls einen nennenswerten Anteil auf. Dieser Energiebedarf hängt stark vom Lösungsmittelmassenstrom und von der Temperaturdifferenz des beladenen und regenerierten Lösungsmittelstroms auf der heißen Seite des Rich-Lean-Wärmeübertragers ab. Der Unterschied in dem spezifischen Energiebedarf bei den beiden Versuchen A1 und A2 resultiert aus der Tatsache, dass bei identischem Lösungsmit-

telstrom die oben genannte Temperaturdifferenz und auch der abgetrennte  $\text{CO}_2$ -Massenstrom verschieden sind. Die Temperaturdifferenz liegt in den beiden Versuchen A1 bzw. A2 bei ca. 5 K bzw. 8 K, was für die Auslegung eines Wärmeübertragers eher die Untergrenze darstellt. Eine Reduktion der Temperaturdifferenz und damit ein geringerer Energieanteil im Desorber kann nur durch eine höhere Wärmeübertragerfläche erkauft werden. Hierbei gilt es, ein wirtschaftliches Optimum zu finden.

Abbildung 17 zeigt weiterhin, dass der Energiebedarf zum Aufheizen des Kondensatrücklaufs bei den Versuchen A1 und A2 einen sehr geringen Anteil aufweist. Dieser Energieanteil ist über den aus dem Kondensatsammelbehälter B1 zurückzuführenden Kondensatstrom eng mit dem Stripddampfstrom am Desorberaustritt gekoppelt. Deshalb ist der Energiebedarf zum Aufheizen des Kondensatrücklaufs bei Versuch A1 mit dem höheren Stripddampfbedarf im Vergleich zu Versuch A2 ebenfalls höher.

Die erläuterten vier Energiebeiträge werden maßgeblich durch Stoffeigenschaften des Lösungsmittels bestimmt, wodurch wiederum die optimale Einstellung von Prozessparametern beeinflusst wird. Einerseits legt die Absorptionsenthalpie direkt den Energiebeitrag zur Desorption des  $\text{CO}_2$  fest. Andererseits beeinflussen die Gleichgewichtsdaten der  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit über die verfügbare zyklische Kapazität den einstellbaren Bereich des Lösungsmittelstroms und dadurch den Energiebeitrag zum Aufheizen des Lösungsmittels. Weiterhin ergeben sich für einen festen Lösungsmittelstrom die  $\text{CO}_2$ -Beladungen im regenerierten und beladenen Lösungsmittel, wodurch der Regenerationsaufwand und damit der Stripddampfstrom sowie der Energieanteil zum Aufheizen des Kondensatrücklaufs bestimmt werden.

### 3.4 Beurteilung des Versuchsbetriebs und der Versuchsauswertung

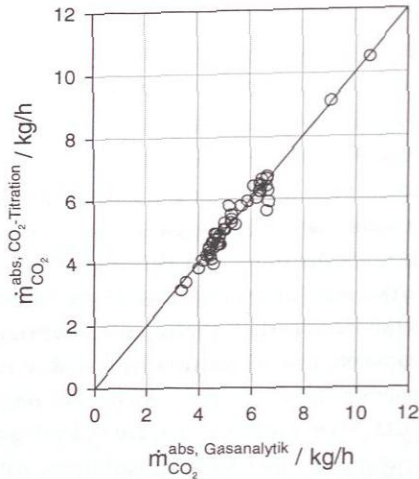
An der Technikumsanlage wurden zahlreiche Versuche mit MEA durchgeführt, um ein tieferes Verständnis über die Zusammenhänge verschiedener Betriebsgrößen des Absorptions-Desorptions-Prozesses zu erlangen. Sämtliche in dieser Arbeit betrachteten Versuche A1 - A47 sind in Tabelle 61 im Anhang C.1 zusammengestellt. Die Versuchsdaten sind ebenfalls im Anhang C.1 in den Abbildungen 68 - 114 für jeden einzelnen Versuch in einem Prozessfließbild angegeben. Aufgrund von Modifikationen der Anlage müssen die Versuche in zwei Gruppen eingeteilt werden. Die Experimente A30 - A47 wurden vor verschiedenen Anlagenmodifikationen durchgeführt. Hier standen u.a. die Massenstrommessung des beladenen Lösungsmittels, die Bestimmung des  $\text{CO}_2$ -Produktstroms mittels thermischer Massendurchflussmessung sowie in der Waschsektion die Volumenstrommessung und der Wärmeübertrager W5 nicht zur Verfügung. Dies führt zu entsprechenden Änderungen bei der Versuchsauswertung, so dass jeweils die verfügbaren Messdaten und die vorhandene Anlagenkonfigurati-

on berücksichtigt werden.

Weiterhin hat die Versuchsauswertung anhand der  $\text{CO}_2$ -Gesamtbilanz gezeigt, dass die Messergebnisse der  $\text{CO}_2$ -Analytik im Rauchgas und im gereinigten Abgas für die Versuche A30 - A47 eine systematische Abweichung aufweisen. Die Ursache dürfte eine unzureichende Entfeuchtung des entnommenen Gases durch einen Gaskühler sein, da die Überprüfung der Messgenauigkeit mit trockenem Prüfgas und gegebenenfalls die Kalibrierung zu Beginn jeden Versuchstags keine Probleme aufzeigte. Für die (später als die Versuche A30 - A47 durchgeführten) Versuche A1 - A29 wurde deshalb die Kühlleistung verdoppelt. Zur Überprüfung der  $\text{CO}_2$ -Bestimmung im Rauchgas mittels Gasanalytik wurde der Gasbrenner unter Berücksichtigung der relevanten Oxidationsreaktionen des Erdgases bilanziert und somit der  $\text{CO}_2$ -Gehalt im Rauchgas rechnerisch ermittelt. Die Vorgehensweise und die Ergebnisse sind in Anhang B.6.1 dargestellt. Dabei ergibt sich für die Versuche A1 bis A29 eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen  $\text{CO}_2$ -Volumenanteilen und den in der Brennerbilanzierung berechneten Werten. Bei den Versuchen A30 - A47 treten Abweichungen in dem  $\text{CO}_2$ -Volumenanteil von ca. 0.4 - 1.0 Vol% auf. Zur Auswertung derjenigen Versuche aus der Gruppe A30 - A47, die ohne zusätzliche  $\text{CO}_2$ -Zufuhr aus Gasflaschen durchgeführt wurden, wird in dieser Arbeit der  $\text{CO}_2$ -Gehalt im Rauchgas aus der Brennerbilanzierung verwendet. Bei den Versuchen mit zusätzlicher  $\text{CO}_2$ -Zufuhr zum Erreichen eines erhöhten  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks im Rauchgas wird der Messfehler der Gasanalytik aus dem Vergleich der aufgezeichneten Messdaten vor Beginn der zusätzlichen  $\text{CO}_2$ -Zufuhr mit dem Ergebnis der Brennerbilanzierung ermittelt und eine entsprechende Korrektur vorgenommen.

Im Zusammenhang mit der Flüssigkeitsanalytik wurde für die Versuche A30 bis A47 weiterhin festgestellt, dass bei der  $\text{CO}_2$ -Bestimmung mittels Titration das Ethanol-Wasser-Verhältnis der Vorlage insbesondere bei höheren Beladungen des Rich Solvent einen Einfluss auf das Analyseergebnis hat. Dies beeinflusst den mittels Flüssigkeitsanalytik bestimmten abgetrennten  $\text{CO}_2$ -Massenstrom. Aufgrund der in Anhang C.2.1 gezeigten Studie wurde bei den Versuchen A1 bis A29 der Ethanolvolumenanteil von 0.33 l/l auf 0.5 l/l geändert. Der für die Experimente A30 - A47 bestimmte  $\text{CO}_2$ -Massenanteil wurde für die Versuchsauswertung entsprechend der dort gegebenen Erläuterung korrigiert.

Abbildung 18 zeigt einen Vergleich des mittels Gasanalytik und Flüssigkeitsanalytik bestimmten abgetrennten  $\text{CO}_2$ -Massenstroms, wobei die erläuterten Korrekturen bei den Versuchen A30 bis A47 berücksichtigt sind. Die Ergebnisse verdeutlichen eine gute Übereinstimmung, so dass die  $\text{CO}_2$ -Bilanz im Absorber mit zufriedenstellender Genauigkeit erfüllt wird. Zudem zeigt dieses Ergebnis ebenfalls, dass die erläuterte Korrektur bei den diskutierten Analyseproblemen in den Versuchen A30 bis A47 gerechtfertigt ist. Die Güte der Gasanalytik wird weiterhin durch den Vergleich mit weiteren Methoden zur Bestimmung des abgetrennten  $\text{CO}_2$ -Massenstroms bestätigt, wie in Anhang C.2.1 gezeigt wird. Da der mittels Gasanalytik bestimmte abgetrennte  $\text{CO}_2$ -Massenstrom online während des Versuchsbetriebs ausgewertet



**Abbildung 18:** Vergleich des mittels Gasanalytik und durch  $\text{CO}_2$ -Titration von Rich und Lean Solvent ermittelten abgetrennten  $\text{CO}_2$ -Massenstroms für die Versuche A1 - A47 nach Berücksichtigung der erläuterten Korrekturen in den Versuchen A30 - A47.

wird, stellt dieser Wert auch die Basis für weitere Auswertungen dar, wie z.B. zur Bestimmung des spezifischen Energiebedarfs des Verdampfers.

Zur weiteren Beurteilung der Genauigkeit von Messwerten werden Komponentenmassenbilanzen für den Absorber inklusive Waschsektion betrachtet. Die Bilanz für die relevanten Komponenten  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wird in der Regel mit einer Genauigkeit von weniger als 2% bezogen auf die Summe der eintretenden Komponentenmassenströme erfüllt. Hierdurch werden auch die Annahmen bestätigt, die bei der Berechnung der Komponentenmassenströme im Rauchgas getroffen werden (siehe Anhang B.6.3). Die entsprechenden Ergebnisse der Komponentenmassenbilanzen sind für alle Versuche A1 - A47 in Anhang C.2.2 grafisch veranschaulicht.

Im vorherigen Kapitel 3.3.3 wurde bereits auf die Behandlung von Wärmeverlusten bei der Versuchsauswertung eingegangen. Hierbei hat sich die Vermutung ergeben, dass bei Versuchen mit einer hohen  $\text{CO}_2$ -Beladung in der Flüssigphase bereits in dem Rich-Lean-Wärmeübertrager W4 aufgrund der Temperaturzunahme Ausgasen von  $\text{CO}_2$  auftritt. Um dies anhand aller MEA-Versuche A1 - A47 zu betrachten, ist in Abbildung 19a der berechnete Wärmeverlust im Desorber über der  $\text{CO}_2$ -Beladung  $\alpha_{\text{CO}_2}$  gezeigt. Bei kleinen  $\text{CO}_2$ -Beladungen liegt der Wärmeverlust im Desorber in einem Schwankungsbereich von ca. 500 - 1100 W, während bei  $\text{CO}_2$ -Beladungen größer als etwa  $0.44 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{MEA}}$  eine deutliche

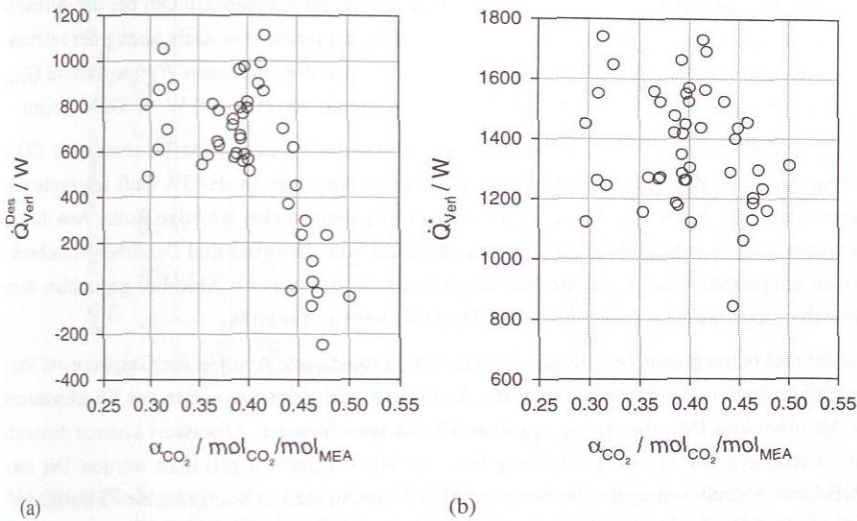


Abbildung 19: Wärmeverluste aufgetragen über der  $\text{CO}_2$ -Beladung  $\alpha_{\text{CO}_2}^{\text{Rich}}$ : (a) Wärmeverluste im Desorber. (b) Wärmestrom zur Kompensation der Verdampferleistung um die relevanten Wärmeverluste.

Abnahme der berechneten Wärmeverluste zu erkennen ist. Da sich die Desorbortemperatur jedoch nicht drastisch ändert, ist somit keine deutliche Änderung der in Realität auftretenden Wärmeverluste im Desorber zu erwarten. Die Abnahme des Wärmeverlustes im Desorber mit zunehmender  $\text{CO}_2$ -Beladung, die sich aus der Auswertung der experimentellen Daten ergibt, kann nur dadurch erklärt werden, dass bereits  $\text{CO}_2$  im Rich-Lean-Wärmeübertrager W4 ausgast und lediglich ein Teil des im Absorber abgetrennten  $\text{CO}_2$ -Stroms im Desorber in die Gasphase übergeht (siehe auch Diskussion in Kap. 3.3.3 anhand der Referenzversuche A1 und A2). In der Energiebilanz wird jedoch angenommen, dass das Austreiben des  $\text{CO}_2$  ausschließlich im Desorber stattfindet. Demnach kann auch aus den in Abbildung 19a gezeigten Ergebnissen die Schlussfolgerung gezogen werden, dass  $\text{CO}_2$  bereits in dem Rich-Lean-Wärmeübertrager W4 ausgast.

Zur Berechnung des spezifischen Energiebedarfs des Verdampfers nach Abzug von Wärmeverlusten wird die Verdampferleistung um die in Kapitel 3.3.3 erläuterten Wärmeverluste  $\dot{Q}_{\text{Verl}}^*$  korrigiert. Dieser Wert ist in Abbildung 19b ebenfalls über der  $\text{CO}_2$ -Beladung aufgetragen. Das Ergebnis zeigt, dass die Summe der Wärmeverluste in der Rohrleitung 12 vom Absorber zum Wärmeübertrager W4 ( $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{RL12}}$ ), im Wärmeübertrager W4 ( $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{W4}}$ ), in der Rohrleitung 18 von W4 zum Desorber ( $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{RL18}}$ ) und im Desorber ( $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{Des}}$ ) keine erkennbare Abhängigkeit von der  $\text{CO}_2$ -Beladung aufweist. Dies entspricht der Erwartung, da Wärmeverluste nur

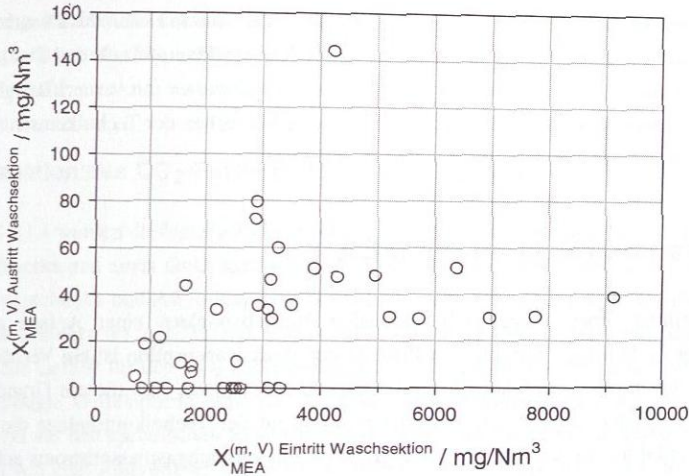
von den Temperaturen in den Apparaten und Rohrleitungen abhängen. Um bei der Auswertung von Versuchen der Technikumsanlage die Verdampferleistung nach Abzug der relevanten Wärmeverluste anzugeben, werden für jeden Versuch die genannten Wärmeverluste  $\dot{Q}_{\text{Verl}}^*$  subtrahiert (siehe auch Kapitel 3.3.3), die in dem Bereich von ca. 1100 W - 1700 W liegen.

Für die Genehmigung eines großtechnischen Absorptions-Desorptions-Prozesses zur  $\text{CO}_2$ -Abtrennung aus Kraftwerksabgasen spielt die Einhaltung des in der TA Luft angegebenen Grenzwertes für MEA von  $20 \text{ mg}/\mathcal{N}\text{m}^3$  in dem Abgasstrom eine wichtige Rolle. Aus diesen Gründen sind in entsprechenden Anlagen oberhalb von Absorber und Desorber Waschsektionen vorgesehen. Aufgrund der deutlich größeren Gasströme im Absorber gegenüber dem Desorber liegt das Hauptaugenmerk auf der Absorberwaschsektion.

An der hier betrachteten Technikumsanlage steht keine direkte Analyse der Gasphase auf Verunreinigungen zur Verfügung. Durch die Analyse von Flüssigkeitsproben des Waschwassers in Absorber und Desorber sowie des über V53 ausgeschleusten Abwassers können dennoch Abschätzungen zur MEA-Rückhaltung bzw. zu MEA-Verlusten getroffen werden. Die entsprechenden Analysenergebnisse für den MEA-Massenanteil in den genannten Flüssigkeitsproben der Betriebspunkte A1 - A47 sind in Anhang C.2.3 in den Abbildungen 124 und 125 in Diagrammform zusammengestellt. Für die allermeisten Versuche liegt der MEA-Massenanteil im beladenen Waschwasser der Absorber- und Desorberwaschsektion unterhalb von  $0.01 \text{ g/g}$ . Im Kondensatsammelbehälter nach dem Kondensator am Desorberkopf kann mittels GC nur in den seltensten Fällen überhaupt MEA nachgewiesen werden.

Um Aussagen über die Größenordnung des MEA-Gehalts im Rauchgas am Ein- und Austritt der Absorberwaschsektion zu treffen, wird mit den gemessenen MEA-Massenanteilen in den Flüssigkeitsproben hier eine einfache Abschätzung auf Basis des vereinfachten Raoult'schen Gesetzes durchgeführt (siehe Anhang B.6.6.2). Die Ergebnisse für die abgeschätzten MEA-Anteile im Rauchgas sind für die Versuche A1 bis A47 in Abbildung 20 aus Vergleichsgründen mit der TA Luft als Massenkonzentration  $X_{\text{MEA}}^{(m, V)}$  bezogen auf das Abgas ohne Berücksichtigung von Wasserdampf angegeben (Definition siehe Anhang B.6.6.1). Darin ist der MEA-Gehalt im Rauchgas am Austritt der Absorberwaschsektion über dem zugehörigen Wert im Rauchgas am Eintritt in die Waschsektion aufgetragen. Demnach wird in der Waschsektion eine deutliche Abreicherung von ca. 730 - 9100  $\text{mg MEA}/\mathcal{N}\text{m}^3$  am Gaseintritt auf Werte in der Regel unter  $80 \text{ mg MEA}/\mathcal{N}\text{m}^3$  am Gasaustritt erreicht. Der für den Abgasstrom eines Kraftwerks relevante Grenzwert von  $20 \text{ mg MEA}/\mathcal{N}\text{m}^3$  kann nach dieser einfachen Abschätzung mit den Bedingungen der Waschsektion der Technikumsanlage nicht in allen Versuchen erreicht werden. Allerdings wird für die Technikumsanlage der maßgebliche Grenzwert für einen MEA-Massenstrom von  $0.1 \text{ kg/h}$  jedoch deutlich unterschritten.

Der MEA-Gehalt im gereinigten Rauchgas am Austritt des Prozesses kann durch unterschiedliche Betriebsgrößen der Absorberwaschsektion beeinflusst werden, wie in Anhang B.6.6.3 anhand eines einfachen Modells gezeigt wird. Bei vorgegebenem MEA-Molanteil am Gas-



**Abbildung 20:** Ergebnisse einer einfachen Abschätzung der Massenkonzentration von MEA im gereinigten Rauchgas am Austritt der Absorber-Waschsektion über der zugehörigen Konzentration am Eintritt der Waschsektion.

eintritt der Waschsektion und bei konstantem Absorberdruck kann der MEA-Gehalt im gereinigten Gas am Austritt der Waschsektion durch mehrere Maßnahmen reduziert werden. Über die Washwassertemperatur kann eine Temperatursenkung erreicht werden, wodurch der MEA-Dampfdruck reduziert wird. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass in diesem Fall die Kondensation von Wasserdampf ebenfalls verstärkt wird, wodurch zur Schließung der Gesamtwasserbilanz ein höherer Wasserstrom am Kondensator des Desorbers ausgeschleust werden muss. Durch eine starke Kondensation von Wasserdampf in der Waschsektion kann jedoch gegebenenfalls auf den zusätzlichen Frischwasserstrom verzichtet werden. Die Betrachtungen in Anhang B.6.6.3 zeigen weiterhin, dass der MEA-Gehalt in der Gasphase durch ein großes Verhältnis zwischen dem Frischwasserstrom und dem Washwasserkreislaufstrom reduziert werden kann. Dies liegt daran, dass durch eine Verringerung der MEA-Konzentration im Washwasser am Kopf der Waschsektion auch die zugehörige Gleichgewichtskonzentration von MEA in der Gasphase reduziert wird. Bei der Auslegung der Waschsektion muss diesbezüglich allerdings sichergestellt werden, dass der Washwasserstrom in der Kolonne ausreichend groß ist, um eine vollständige Benetzung der Kolonneneinbauten zu erreichen.

Zur Beurteilung der MEA-Rückhaltung in der Desorberwaschsektion kann neben der Washwasserprobe V18 auch der MEA-Gehalt in dem als Abwasser über Ventil V53 ausgeschleusten Kondensat analysiert werden. Entsprechend der in Abbildung 125a in Anhang C.2.3 dargestellten Ergebnisse kann in dem Kondensatstrom in den allermeisten Fällen MEA nicht nachgewiesen werden, so dass auch in dem CO<sub>2</sub>-Produktstrom MEA nur in nicht detektier-

baren Spuren auftritt. Die gute MEA-Rückhaltung in der Waschsektion des Desorbers ist sowohl durch das kleine Verhältnis zwischen MEA-Reinstoffdampfdruck und Desorberdruck sowie durch die Zufuhr von deutlich unterkühltem Waschwasser mit vernachlässigbar geringer MEA-Konzentration zu erklären, welches in den Versuchen der Technikumsanlage in der Regel eine Temperatur von weniger als 20 °C aufweist.

### 3.5 Parameterstudien mit MEA

Zur Einstellung eines energetisch optimalen Betriebspunktes einer Anlage zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung in dem hier betrachteten Prozess der Reaktivabsorption ist ein Verständnis des Einflusses der unterschiedlichen Prozessparameter wesentlich. Aus diesem Grund wird im Folgenden zunächst anhand von Parameterstudien an der Technikumsanlage die Wirkung des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks, des CO<sub>2</sub>-Abtrenngrads und des Rauchgasmassenstroms auf das Prozessverhalten erläutert. Dabei erfolgt die Variation der genannten Größen ausgehend von den Referenzversuchen A1 bzw. A2. Eine Übersicht dieser Studien ist in Tabelle 18 gegeben. Bei festgelegten Rauchgasbedingungen und einem spezifizierten CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad hängt der Regenerationsenergiebedarf von der geeigneten Wahl von Betriebsparametern ab. Aus diesem Grund wird in Kapitel 3.5.4 der Zusammenhang zwischen den relevanten Betriebsgrößen und dem Regenerationsenergiebedarf im Desorber anhand von Parameterstudien aufgezeigt. Eine Übersicht über sämtliche MEA-Versuche in der Technikumsanlage sowie deren Zuordnung zu den Parameterstudien ist in Tabelle 61 in Anhang C.1 zusammengestellt. Dort sind auch für jeden einzelnen Versuch in den Abbildungen 68 - 114 die Versuchsdaten jeweils in einem Prozessfließbild angegeben. Abgesehen von den Parameterstudien zur Variation der Lösungsmittelzusammensetzung wurden alle Versuche mit einer wässrigen Lösung von ca. 0.3 g/g MEA durchgeführt. In Ergänzung zu den in diesem Kapitel diskutierten Diagrammen zur Veran-

**Tabelle 18:** Übersicht über Variationsstudien zur Untersuchung des Prozessverhaltens bei Veränderung des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks  $p_{\text{CO}_2}$ , des CO<sub>2</sub>-Abtrenngrads  $\Psi$  und des Rauchgasmassenstroms  $\dot{m}^{\text{RG}}$  ausgehend von den Referenzversuchen A1 bzw. A2.

variierter Prozessparameter	Variationsstudie	Variationsbereich
CO <sub>2</sub> -Partialdruck	V1	$p_{\text{CO}_2} = 35.5 - 133.7$ mbar
CO <sub>2</sub> -Abtrenngrad bei niedrigem und hohem CO <sub>2</sub> -Partialdruck	V2.1 ( $p_{\text{CO}_2} \approx 55$ mbar)	$\Psi = 68 - 88\%$
	V2.2 ( $p_{\text{CO}_2} \approx 110$ mbar)	$\Psi = 40 - 88\%$
Rauchgasmassenstrom bei konstantem L/G-Verhältnis und konstantem CO <sub>2</sub> -Abtrenngrad	V3 (L/G $\approx 2.8$ ; $\Psi \approx 76\%$ )	$\dot{m}^{\text{RG}} = 55.5 - 100.0$ kg/h

schaulichung des Prozessverhaltens bei Variation von Prozessparametern sind ergänzende Abbildungen zur grafischen Veranschaulichung der Versuchsergebnisse in Anhang C.3 dargestellt.

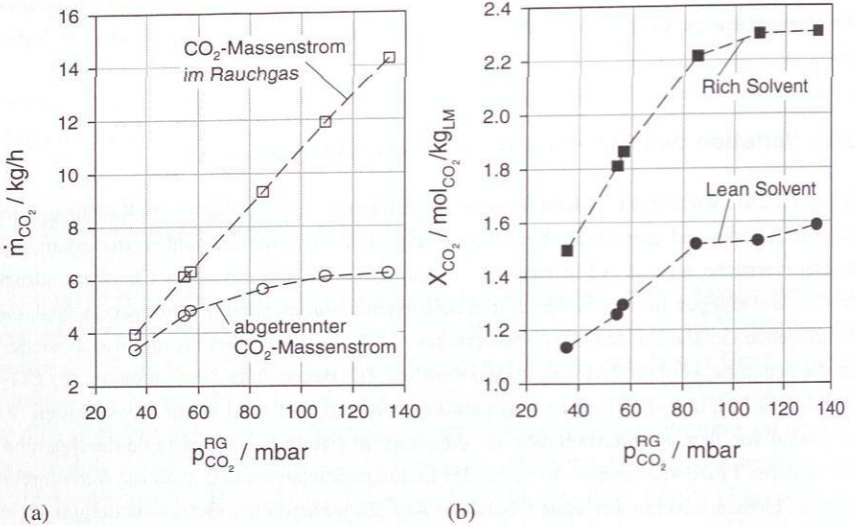
### 3.5.1 Variation des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks im Rauchgas

In Kapitel 2.1.1 wurden die Unterschiede zwischen dem CO<sub>2</sub>-Partialdruck im Rauchgas eines Kohlekraftwerks und eines GuD-Kraftwerks dargestellt. Wie bereits anhand der erläuterten Referenzversuche A1 und A2 in Kapitel 3.3 deutlich wird, beeinflusst der CO<sub>2</sub>-Partialdruck die CO<sub>2</sub>-Beladungen im regenerierten und beladenen Lösungsmittel, die notwendig sind, um das treibende Gefälle für den CO<sub>2</sub>-Stofftransport bereitzustellen. Hieraus ergibt sich wiederum die benötigte Verdampferleistung im Desorber. Zur Beurteilung des Einflusses des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks auf den spezifischen Regenerationsenergiebedarf wird in der Versuchsreihe V1 ausgehend von dem Referenzversuch A1 eine entsprechende Variationsstudie durchgeführt. Alle anderen Prozessparameter, wie z.B. der Lösungsmittelstrom und auch die Verdampferleistung, bleiben unverändert. Eine Übersicht über die wesentlichen Betriebsbedingungen ist in Tabelle 19 gegeben.

Gemäß Abbildung 21a nimmt der CO<sub>2</sub>-Massenstrom im Rauchgas mit zunehmendem CO<sub>2</sub>-Partialdruck linear zu, während sich der abgetrennte CO<sub>2</sub>-Massenstrom scheinbar asymptotisch einer Obergrenze annähert. In ähnlicher Weise zu diesem Verlauf zeigen die CO<sub>2</sub>-Beladungen im regenerierten und beladenen Lösungsmittel in Abbildung 21b bei niedrigen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken einen nahezu linearen Anstieg, während bei höheren CO<sub>2</sub>-Partialdrücken lediglich eine geringe Zunahme zu verzeichnen ist. Dieses Verhalten kann mithilfe der Arbeitslinien im Absorber in Verbindung mit der Gleichgewichtsisothermen bei 50 °C für eine wässrige Lösung mit 0.3 g/g MEA anhand von Abbildung 22a erklärt werden. Aufgrund der typischen Temperaturen im Absorbersumpf von ca. 50 °C - 55 °C kann damit zu dem

**Tabelle 19:** Wesentliche Betriebsbedingungen für die Variation des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks.

	V1
Rauchgasmassenstrom $\dot{m}^{\text{RG}}$ / kg/h	72.0
Lösungsmittelmassenstrom $\dot{m}^{\text{LM}}$ / kg/h	200.0
CO <sub>2</sub> -Partialdruck $p_{\text{CO}_2}$ / mbar	35.5 - 133.7
Verdampferleistung $\dot{Q}^{\text{Verd}}$ / kW	7.9
CO <sub>2</sub> -Abtrenngrad $\Psi$ / %	84.9 - 43.7
absorbierter CO <sub>2</sub> -Massenstrom $\dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{abs}}$ / kg/h	3.36 - 6.24



**Abbildung 21:** Variation des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks im Rauchgas in der Versuchsreihe VI1:  
 (a) CO<sub>2</sub>-Massenstrom im Rauchgas und abgetrennter CO<sub>2</sub>-Massenstrom.  
 (b) CO<sub>2</sub>-Beladungen im regenerierten und beladenen Lösungsmittel.

bekanntem CO<sub>2</sub>-Partialdruck im Rauchgas die zugehörige Gleichgewichtsbeladung im Absorbersumpf abgeschätzt werden. Abbildung 22a zeigt, dass sich die Arbeitslinie bei Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks zunächst deutlich zu höheren CO<sub>2</sub>-Beladungen verschiebt und dabei im Absorbersumpf der Abstand zur Gleichgewichtsbeladung abnimmt. Bei den Versuchen mit höherem CO<sub>2</sub>-Partialdruck (85.1 mbar, 109.4 mbar, 133.7 mbar) erreicht die CO<sub>2</sub>-Beladung mehr als 90% der zugehörigen Gleichgewichtsbeladung. Eine Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks führt bei diesen drei Versuchen zu keiner starken Veränderung des Abstands zum Gleichgewicht.

Der Abstand der Arbeitslinie zur Gleichgewichtslinie ist eng mit der Absorptionsgeschwindigkeit bzw. der notwendigen Triebkraft für den Stofftransport verknüpft. Aus Abbildung 2a ergibt sich somit, dass bei den Versuchen mit niedrigem CO<sub>2</sub>-Partialdruck (35.5 mbar, 4.6 mbar) im Vergleich zu den Versuchen mit höherem CO<sub>2</sub>-Partialdruck (85.1 mbar, 109.4 mbar, 133.7 mbar) aufgrund des größeren Abstands zwischen Arbeitslinie und Gleichgewichtsisotherme im Absorbersumpf ein größeres treibendes Gefälle für den Stofftransport benötigt wird. Dies bedeutet, dass die Netto-Absorptionsgeschwindigkeit mit zunehmendem CO<sub>2</sub>-Partialdruck zunimmt.

Eine Erklärung hierfür kann in einer niedrigen Konzentration von molekularem CO<sub>2</sub> in der

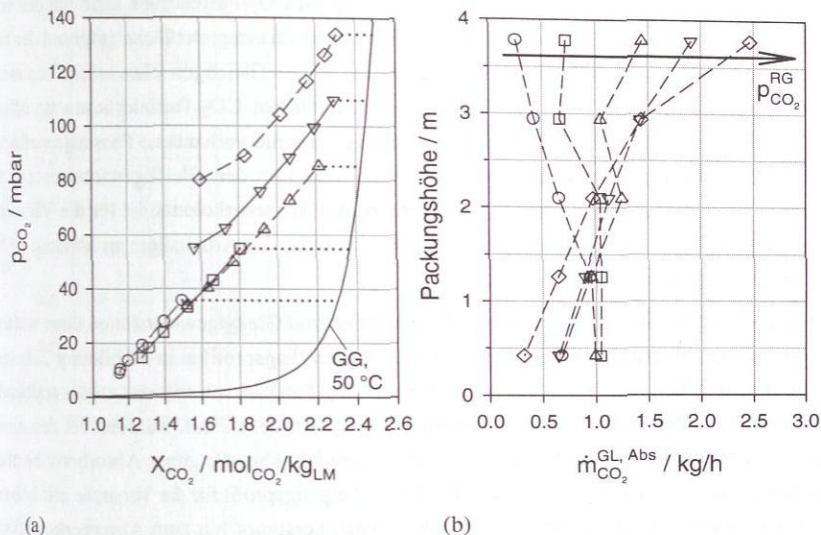


Abbildung 22: Variation des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks im Rauchgas in der Versuchsreihe VI ( $p_{CO_2}$ :  $\circ$  = 35.5 mbar,  $\square$  = 54.6 mbar,  $\triangle$  = 85.1 mbar,  $\nabla$  = 109.4 mbar,  $\diamond$  = 133.7 mbar): (a) Arbeitslinien und Gleichgewichtsisotherme bei 50 °C für eine wässrige Lösung mit 0.3 g/g MEA mit dem jeweils eingezeichneten Abstand zum Gleichgewicht am Absorbersumpf. (b) CO<sub>2</sub>-Stoffübergangsprofile im Absorber.

Flüssigphase aufgrund des Phasengleichgewichts bei niedrigem CO<sub>2</sub>-Partialdruck und damit in einer niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeit liegen. Darüber hinaus kann das Verhalten der in Abbildung 128a in Anhang C.3.1 gezeigten Temperaturprofile im Absorber bei dieser Variationsstudie einen Hinweis auf den Temperatureinfluss der Absorptionsgeschwindigkeit geben. Bei dem Versuch mit dem niedrigsten CO<sub>2</sub>-Partialdruck von 35.5 mbar weist das Temperaturprofil im Absorber die niedrigsten Werte auf, was durch eine niedrigere Rauchgastemperatur aufgrund des Gasbrennerbetriebs in der Stufe 1 sowie in der geringen frei werdenen Absorptionenthalpie aufgrund einer kleinen absorbierten CO<sub>2</sub>-Menge begründet werden kann. Da bei diesen Versuchsbedingungen der größte Abstand der Arbeitslinie zu den Gleichgewichtsisothermen auftritt, besteht die Vermutung, dass die Reaktionskinetik aufgrund der niedrigen Temperaturen gehemmt ist.

Basierend auf dem in Abbildung 22a gezeigten Verhalten der Arbeitslinien im Vergleich zur 50 °C-Gleichgewichtsisothermen bei Variation des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks kann der Einfluss der Absorberhöhe diskutiert werden. Der CO<sub>2</sub>-Stofftransport wird neben dem treibenden Gefälle durch Stoffübergangskoeffizienten, Reaktionsgeschwindigkeiten und die effektive Phasen-

grenzfläche beeinflusst. Bei den Versuchen mit höherem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck kann mit der vorhandenen Kolonnenhöhe und der verfügbaren effektiven Phasengrenzfläche aufgrund der höheren Absorptionsgeschwindigkeit eine Annäherung an den Gleichgewichtszustand von mehr als 90% erreicht werden. Bei den Versuchen mit niedrigen  $\text{CO}_2$ -Partialdrücken ist offensichtlich die Absorptionsgeschwindigkeit so niedrig, dass die vorhandene Phasengrenzfläche nicht ausreicht, um im Absorbersumpf eine Annäherung an den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Bei Erhöhung der Phasengrenzfläche in der Absorberkolonne ist für die Versuche mit niedrigen  $\text{CO}_2$ -Partialdrücken mit einer Verschiebung der Arbeitslinie zu höheren  $\text{CO}_2$ -Beladungen zu rechnen.

Die Betrachtung des Abstands zwischen Arbeitslinien und Gleichgewichtslinien kann weiterhin mit den aus Messdaten berechneten  $\text{CO}_2$ -Stoffübergangsprofilen in Abbildung 22b verglichen werden. Bei den Versuchen mit höherem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck tritt das größte treibende Gefälle für den  $\text{CO}_2$ -Stofftransport im oberen Teil des Absorbers auf, während bei den niedrigen  $\text{CO}_2$ -Partialdrücken der Abstand zum Gleichgewicht über die ganze Absorberhöhe eher ausgeglichen ist. Demzufolge zeigt das  $\text{CO}_2$ -Stoffübergangsprofil für die Versuche mit hohem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck eine deutliche Zunahme vom Absorbersumpf hin zum Absorberkopf (vgl. Abb. 22b). Bei den niedrigen  $\text{CO}_2$ -Partialdrücken ist der übergehende  $\text{CO}_2$ -Massenstrom über die gesamte Kolonne ähnlich oder nimmt sogar zum Kolonnenkopf hin ab.

Da die  $\text{CO}_2$ -Beladung im regenerierten Lösungsmittel einen direkten Einfluss auf den Regenerationsaufwand im Desorber aufweist, spiegelt sich der Verlauf des Lean Loading in Abbildung 21b direkt in dem Verhalten der spezifischen Verdampferleistung in Abbildung 23a wider. Mit zunehmendem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck und gleichzeitig ansteigendem Lean Loading ergibt sich eine deutliche Abnahme von ca.  $7.2 \text{ GJ/tCO}_2$  auf  $3.8 \text{ GJ/tCO}_2$ . Für die Versuche mit niedrigen  $\text{CO}_2$ -Partialdrücken wird aufgrund des hohen Abstands zum Gleichgewicht und den kleinen Werten für das Lean Loading ein extrem hoher spezifischer Energiebedarf benötigt. Die Ursache liegt in dem großen Strippdampfstrom, der entsprechend den in Abbildung 23b gezeigten Energiebeiträgen den Gesamtverlauf der spezifischen Verdampferleistung prägt. Der Energiebedarf zum Aufheizen des Kondensatrücklaufs ist direkt mit dem Strippdampfstrom gekoppelt und zeigt ein analoges Verhalten. Die geringfügige Abnahme des Energieanteils zur Desorption des  $\text{CO}_2$  erklärt sich durch die abnehmende Temperatur am Desorberaustritt. Zum Aufheizen des Lösungsmittels wird mit zunehmendem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck ein geringerer spezifischer Energiebedarf benötigt. Da der Lösungsmittelstrom bei der Versuchsreihe konstant ist, liegt die Ursache hierfür in dem zunehmenden abgetrennten  $\text{CO}_2$ -Strom, wodurch der spezifische Energiebeitrag zwangsläufig abnimmt.

Die Betrachtung des Zusammenhangs zwischen der Lage der Arbeitslinien und des Energiebedarfs, dabei insbesondere des Strippdampfstroms, macht deutlich, dass für den Betrieb des Absorptions-Desorptions-Prozesses im energetischen Optimum an einer Stelle im Absorber, typischerweise im Sumpf, nahezu der Gleichgewichtszustand erreicht werden muss. Um ent-

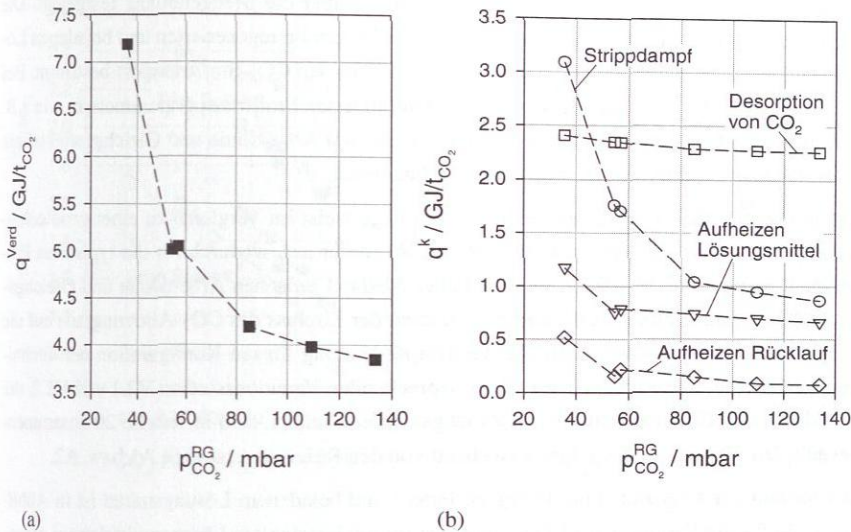


Abbildung 23: Variation des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks im Rauchgas in der Versuchsreihe V1: (a) Spezifischer Energiebedarf des Verdampfers. (b) Einzelne Beiträge zum spezifischen Energiebedarf des Verdampfers.

sprechend ein minimales Triebkraftintegral für den CO<sub>2</sub>-Stofftransport sicherzustellen, muss eine ausreichende Phasengrenzfläche angeboten werden. Bei der hier betrachteten Variationsstudie könnte durch eine vergrößerte Kontaktfläche zwischen Gas und Flüssigkeit bei den Versuchen mit niedrigem CO<sub>2</sub>-Partialdruck der Abstand zum Gleichgewicht reduziert werden. Dies würde in der Konsequenz zu einem größeren Lean Loading und einer geringeren spezifischen Verdampferleistung führen.

### 3.5.2 Variation des CO<sub>2</sub>-Abtrenngrads

Die Festlegung des CO<sub>2</sub>-Abtrenngrads  $\Psi$  bei der Auslegung eines Absorptions-Desorptions-Prozesses bestimmt maßgeblich die Kolonnenhöhen und den Energiebedarf zur Lösungsmittelregeneration, wodurch Investitions- und Betriebskosten beeinflusst werden. Die Kolonnenhöhen werden dabei so ausgelegt, dass jeweils an einer Stelle in Absorber bzw. Desorber ein möglichst geringer Abstand zum Gleichgewichtszustand erreicht wird.

Soll der im Betrieb einer bestehenden Anlage erreichte CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad variiert werden, so muss die Verdampferleistung entsprechend angepasst werden. Der Zusammenhang dieser beiden Prozessgrößen ergibt sich über die CO<sub>2</sub>-Beladungen im regenerierten und beladenen

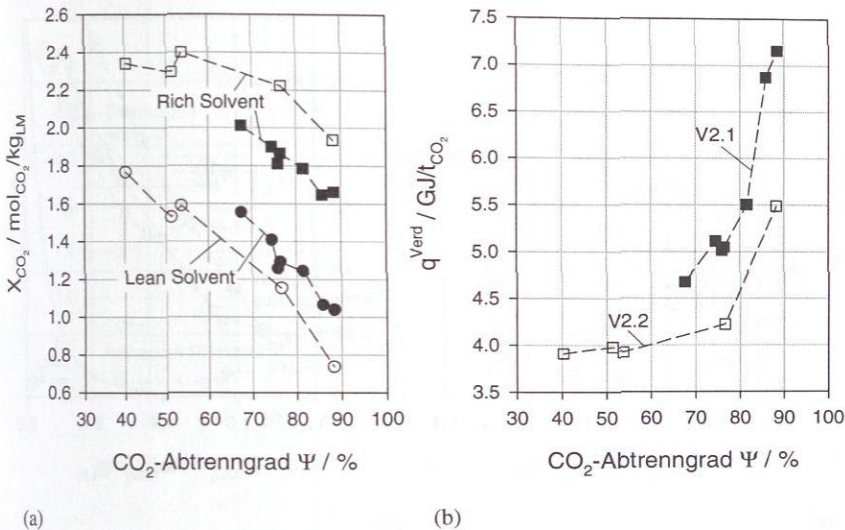
Lösungsmittel. Die Beladungsdifferenz wird direkt über die Mengenbilanz festgelegt. Die Lage der Absorberarbeitslinie (also die  $\text{CO}_2$ -Beladungen im regenerierten und beladenen Lösungsmittel) wird durch die notwendige Triebkraft für den  $\text{CO}_2$ -Stofftransport bestimmt. Bei Erhöhung des  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrads muss bei unveränderten Stofftransportparametern, wie z.B. die effektive Phasengrenzfläche, der Abstand zwischen Arbeitslinie und Gleichgewichtslinie als treibendes Gefälle für den Stofftransport zunehmen.

Die in dieser Arbeit verwendete Technikumsanlage weist im Vergleich zu einer großtechnischen Anlage eine kleinere Packungshöhe im Absorber auf, wodurch für die typischen Prozessbedingungen mit  $\Psi = 90\%$  ein merklicher Abstand zwischen Arbeitslinie und Gleichgewichtslinie vorhanden ist. Aufgrund dessen kann der Einfluss des  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrads auf die  $\text{CO}_2$ -Beladungen und die spezifische Verdampferleistung für die Konfiguration der Technikumsanlage gut untersucht werden. Die entsprechenden Variationsstudien V2.1 und V2.2, die sich durch den  $\text{CO}_2$ -Partialdruck im Rauchgas unterscheiden, sind in Tabelle 20 zusammengestellt. Die Variation erfolgt hier ausgehend von den Referenzversuchen A1 bzw. A2.

Der Verlauf der  $\text{CO}_2$ -Beladung in regeneriertem und beladenem Lösungsmittel ist in Abbildung 24a für die Variation des  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrads bei konstantem Lösungsmittelstrom dargestellt. Entsprechend der  $\text{CO}_2$ -Massenbilanz im Absorber nimmt die Beladungsdifferenz zwischen dem Lean und Rich Solvent mit steigendem Abtrenngrad zu. Aufgrund des höheren abgetrennten  $\text{CO}_2$ -Massenstroms bei der Versuchsreihe V2.2 mit hohem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck ist die Beladungsdifferenz im Vergleich zu V2.1 größer. Das in Abbildung 24a gezeigte Verhalten von abnehmenden  $\text{CO}_2$ -Beladungen im regenerierten und beladenen Lösungsmittel bei Erhöhung des Abtrenngrads und ansonsten konstanten Bedingungen ist charakteristisch für den Einfluss der benötigten Triebkraft für den  $\text{CO}_2$ -Stofftransport im Absorber. Dadurch ergibt sich mit zunehmendem Abtrenngrad ein erhöhter Aufwand für die Regeneration im Desorber und der daraus folgende Verlauf der spezifischen Verdampferleistung gemäß Abbildung 24b.

**Tabelle 20:** Wesentliche Randbedingungen für die Variation des  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrads  $\Psi$  in den Versuchsreihen V2.1 und V2.2.

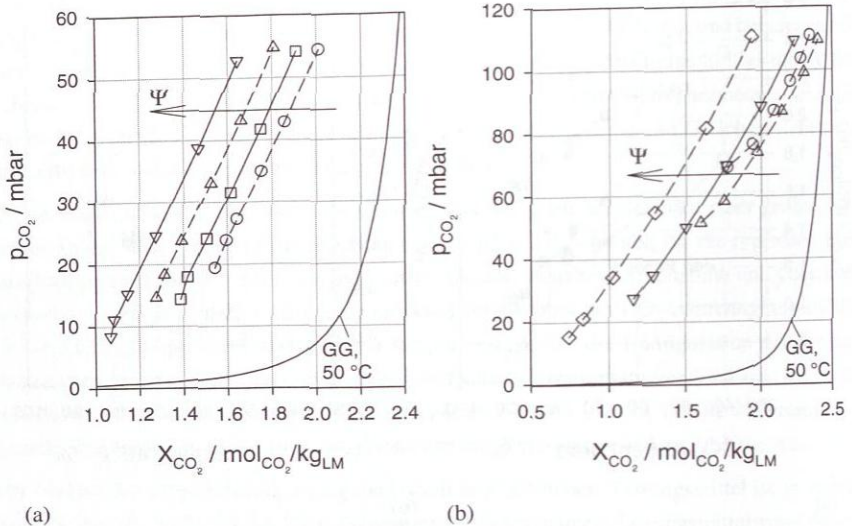
	V2.1	V2.2
Rauchgasmassenstrom $\dot{m}^{\text{RG}}$ / kg/h	70.9	73.0
Lösungsmittelmassenstrom $\dot{m}^{\text{LM}}$ / kg/h	200.1	200.0
$\text{CO}_2$ -Partialdruck $p_{\text{CO}_2}$ / mbar	54.6	109.6
$\text{CO}_2$ -Massenstrom im Rauchgas $\dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{RG, ein}}$ / kg/h	6.0	12.0
absorbierter $\text{CO}_2$ -Massenstrom $\dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{abs}}$ / kg/h	4.01 - 5.26	4.82 - 10.56
$\text{CO}_2$ -Abtrenngrad $\Psi$ / %	68 - 88	40 - 88



**Abbildung 24:** Variation des CO<sub>2</sub>-Abtrenngrads: (a) Verlauf der CO<sub>2</sub>-Beladung im Lean und Rich Solvent bei den Versuchsreihen V2.1 (●, ■) und V2.2 (○, □). (b) Verlauf des spezifischen Energiebedarfs des Verdampfers.

Es wird deutlich, dass der spezifische Energiebedarf des Verdampfers bei der Versuchsreihe V2.1 mit niedrigem CO<sub>2</sub>-Partialdruck im Vergleich zu der Studie V2.2 mit hohem CO<sub>2</sub>-Partialdruck immer höher liegt. Dies erklärt sich dadurch, dass der abgetrennte CO<sub>2</sub>-Massenstrom von der Versuchsreihe V2.1 auf die Versuchsreihe V2.2 deutlich stärker zunimmt als der im Verdampfer zugeführte Wärmestrom, so dass die bezogene Größe des spezifischen Energiebedarfs abnimmt. Die Ursache hierfür liegt in einer einfacheren Regeneration im Desorber bei der Studie V2.2, wie auch bereits die Ergebnisse der Variation des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks in Kapitel 3.5.1 gezeigt haben.

Der Verlauf der spezifischen Energie des Verdampfers zeigt in Abbildung 24b für die Versuchsreihe V2.1 einen starken Anstieg bereits bei dem kleinsten untersuchten Abtrenngrad von ca. 68%. Dies kann mithilfe der in Abbildung 25a gezeigten Arbeitslinien im Absorber erläutert werden. Darin wird deutlich, dass sich die Arbeitslinien mit steigendem CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad zu niedrigeren Beladungen verschieben, da eine größere Triebkraft für den Stofftransport benötigt wird. Um die entsprechend niedrigere Beladung im regenerierten Lösungsmittel zu erreichen, ist ein erhöhter Strippdampfbedarf nötig. Dies wird ebenfalls durch die Darstellung der vier Energiebeiträge an der Verdampferleistung in Abbildung 26a bestätigt. Hierbei wird deutlich, dass sich erwartungsgemäß lediglich der Energiebeitrag für den Stripp-



**Abbildung 25:** Arbeitslinien im Absorber für ausgewählte Versuche bei Variation des CO<sub>2</sub>-Abtrenngrads  $\Psi$  jeweils zusammen dargestellt mit der 50 °C-Gleichgewichtsisothermen für eine wässrige Lösung mit 0.3 g/g MEA. (a) Versuchsreihe V2.1 mit niedrigem CO<sub>2</sub>-Partialdruck ( $\Psi = 68\% - 86\%$ ). (b) Versuchsreihe V2.2 mit hohem Partialdruck ( $\Psi = 40\% - 88\%$ ).

dampf mit zunehmendem CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad drastisch erhöht.

Für die Versuchsreihe V2.2 zeigen die Arbeitslinien in Abbildung 25b, dass für die Betriebspunkte mit einem CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad bis zu etwa 76% im Absorbersumpf nahezu Gleichgewicht erreicht wird. Für die entsprechenden Betriebsbedingungen stellt sich somit das maximal mögliche Rich Loading ein. Da die CO<sub>2</sub>-Beladungen im regenerierten und beladenen Lösungsmittel über die Mengenbilanz des Absorbers miteinander gekoppelt sind, wird auch das maximal mögliche Lean Loading für die eingestellten Betriebsparameter erreicht. Dies bedeutet für den Desorber, dass ein minimaler Regenerationsaufwand und somit die minimal mögliche Regenerationsenergie für die vorgegebenen Betriebsbedingungen erreicht wird. Da bei diesen Versuchen nahezu der Gleichgewichtszustand im Absorbersumpf erreicht wird, nimmt das Lean Loading allein aus Massenbilanzgründen bei Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Abtrenngrads ab. Bei weiter steigendem CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad auf  $\Psi = 88\%$  verschiebt sich die Arbeitslinie im Absorber zu niedrigeren Beladungen, um das notwendige treibende Gefälle für den weiter angestiegenen absorbierten CO<sub>2</sub>-Stoffstrom bereitzustellen. Offensichtlich ist in diesem Fall die zur Verfügung stehende Phasengrenzfläche im Absorber nicht ausreichend, um im Absorbersumpf nahezu den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Die starke Abnahme der CO<sub>2</sub>-

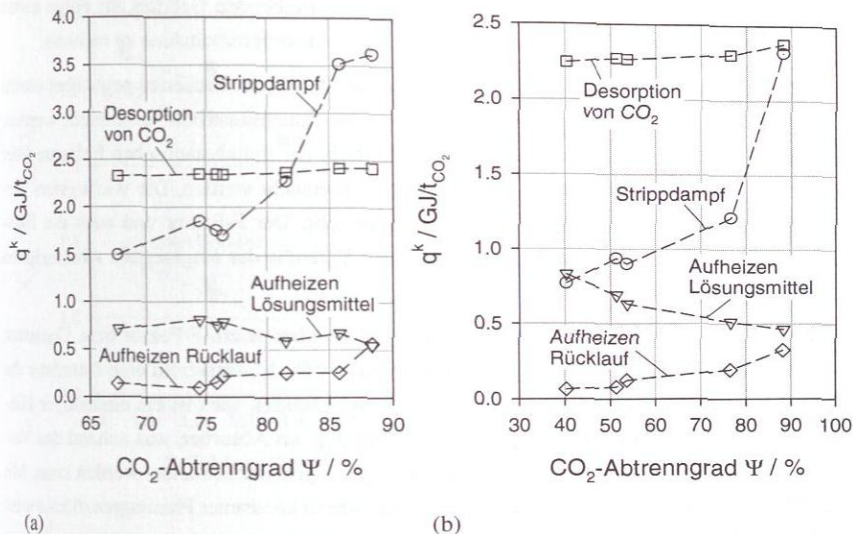


Abbildung 26: Einzelne Beiträge zum spezifischen Energiebedarf des Verdampfers bei Variation des  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrads für die Versuchsreihen V2.1 (a) und V2.2 (b).

Beladung insbesondere bei Erhöhung des  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrads auf 88% in dem regenerierten Lösungsmittel führt dann auch bei Versuchsreihe V2.2 zu einem stark ansteigenden Stripddampfbedarf, wie Abbildung 26b zeigt. Bei der Betrachtung der Energieanteile ist weiterhin auffällig, dass der Energiebedarf zum Aufheizen des Lösungsmittels mit zunehmendem Abtrenngrad erkennbar abnimmt. Dies liegt daran, dass hier der auf den abgetrennten  $\text{CO}_2$ -Massenstrom bezogene Energiebedarf betrachtet wird.

### 3.5.3 Variation des Rauchgasstroms bei konstantem $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad und konstantem L/G-Verhältnis

Bei dieser Studie wird ausgehend von dem Referenzversuch A1 der Rauchgasmassenstrom variiert, wobei der  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad und das L/G-Verhältnis konstant gehalten werden. Dies führt dazu, dass die Steigung der Arbeitslinie und auch die  $\text{CO}_2$ -Partialdrücke im Rauchgas am Absorbereintritt und -austritt konstant bleiben. Bei Betrachtung dieser Variationsstudie mit dem Gleichgewichtsstufenmodell ist unter der Annahme eines konstanten HETP-Werts keine Änderung in dem Betriebsverhalten der Anlage zu erwarten, da dann die einzelnen Versuche thermodynamisch gleichwertig sind. Die hier betrachtete  $\text{CO}_2$ -Abtrennung im Absorber ist jedoch kinetisch limitiert, so dass die Variation des abgetrennten  $\text{CO}_2$ -Massenstroms bei kon-

stanter Absorberhöhe eine Veränderung des benötigten treibenden Gefälles zur Folge haben muss. Aufgrund dessen ist mit einer Verschiebung der Absorberarbeitslinie zu rechnen.

Mit dieser Variationsstudie kann insbesondere die Flexibilität des Prozesses gegenüber einem Lastwechsel des Kraftwerks, also einer Variation des Rauchgasstroms, untersucht werden. Darüber hinaus kann mit diesen Versuchen der Einfluss der fluiddynamischen Belastung der Kolonne auf die spezifische Regenerationsenergie untersucht werden. Die wichtigsten Versuchsbedingungen sind in Tabelle 21 zusammengestellt. Der F-Faktor und auch die Flüssigkeitsbelastung liegen innerhalb eines sinnvollen Bereichs der eingesetzten strukturierten Packung Mellapak 250.Y.

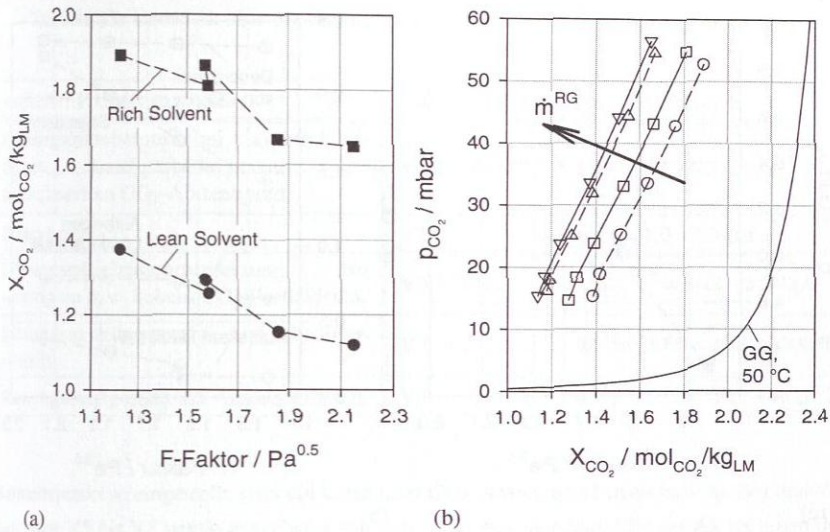
Abbildung 27a zeigt für diese Variationsstudie mit zunehmendem F-Faktor bzw. Gasstrom und somit auch mit einem zunehmendem absorbierten  $\text{CO}_2$ -Massenstrom eine Abnahme der  $\text{CO}_2$ -Beladung im regenerierten und beladenen Lösungsmittel. Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf eine kinetische Limitierung des Stoffübergangs im Absorber, was anhand des Verhaltens der Arbeitslinien im Absorber in Abbildung 27b genauer betrachtet werden kann. Mit zunehmendem absorbierten  $\text{CO}_2$ -Massenstrom bei nahezu konstanter Phasengrenzfläche wird eine größere Triebkraft für den Stofftransport benötigt. Dies führt zu der in Abbildung 27b erkennbaren Parallelverschiebung der Arbeitslinien hin zu kleineren Beladungen.

Die Reduktion insbesondere des Lean Loadings mit zunehmendem F-Faktor führt zu der direkten Konsequenz eines höheren Regenerationsaufwands im Desorber, was in der Erhöhung des spezifischen Energiebedarfs im Verdampfer gemäß Abbildung 28a deutlich wird. Dies zeigt sich ebenfalls an dem starken Anstieg des Stripddampfbedarfs in Abbildung 28b.

Anhand der gezeigten Ergebnisse wird deutlich, dass bei den hier durchgeführten Versuchen

**Tabelle 21:** Wesentliche Betriebsbedingungen für die Variation des Rauchgasmassenstroms bei konstantem  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad und bei konstantem L/G-Verhältnis.

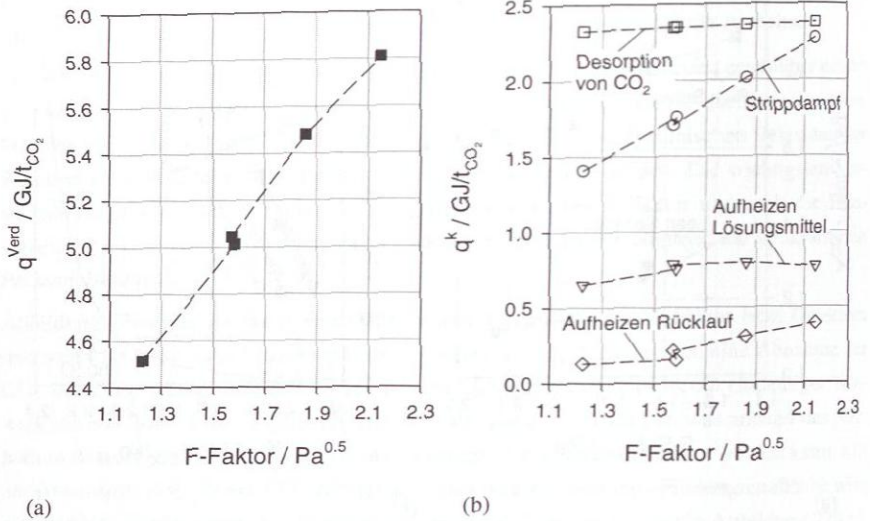
	V3
$\text{CO}_2$ -Partialdruck $p_{\text{CO}_2}$ / mbar	55.0
$\text{CO}_2$ -Abtrenngrad $\Psi$ / %	76
L/G-Verhältnis / 1	2.8
Rauchgasmassenstrom $\dot{m}^{\text{RG}}$ / kg/h	55.5 - 100.0
Lösungsmittelmassenstrom $\dot{m}^{\text{LM}}$ / kg/h	154.4 - 277.8
absorbierter $\text{CO}_2$ -Massenstrom $\dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{abs}}$ / kg/h	3.53 - 6.34
F-Faktor / $\sqrt{\text{Pa}}$	1.2 - 2.1
Flüssigkeitsbelastung / $\text{m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$	12.1 - 22.0



**Abbildung 27:** Variation des Rauchgasstroms bei konstantem CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad und konstantem L/G-Verhältnis in der Versuchsreihe V3: (a) CO<sub>2</sub>-Beladungen im regenerierten und beladenen Lösungsmittel über dem F-Faktor. (b) Arbeitslinien im Absorber ( $\dot{m}^{RG}$ : ○ = 55.5 kg/h, □ = 72.0 kg/h, △ = 85.4 kg/h, ▽ = 100.0 kg/h) zusammen dargestellt mit der 50 °C-Gleichgewichtsisothermen für eine wässrige Lösung mit 0.3 g/g MEA.

an der Technikumsanlage der Abstand der Arbeitslinie zur Gleichgewichtslinie im Absorber durch Absenken des abgetrennten CO<sub>2</sub>-Massenstroms bei konstantem CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad und konstantem L/G-Verhältnis verringert werden kann (vgl. Abb. 27b). Jedoch ist auch bei dem Versuch mit dem kleinsten Rauchgasstrom im Absorbersumpf ein erhebliches treibendes Gefälle notwendig. Um annähernd Gleichgewicht zu erreichen, müsste für die Konfiguration der Technikumsanlage der Rauchgasstrom weiter reduziert werden. Andererseits könnte durch den Einbau einer strukturierten Packung mit einer höheren spezifischen Stoffübergangsfläche ebenfalls das notwendige treibende Gefälle für den Stofftransport reduziert werden.

Aus den Ergebnisse der hier durchgeführten Parameterstudie können Schlussfolgerungen für die Auslegung eines großtechnischen Absorptions-Desorptions-Prozesses gezogen werden. Die Festlegung der Absorberhöhe bzw. der Stoffübergangsfläche soll für die Betriebsbedingungen mit dem maximalen Gas- und Flüssigkeitsstrom in der Weise erfolgen, dass an einer Stelle im Absorber, üblicherweise im Absorbersumpf, der Gleichgewichtszustand annähernd erreicht wird. Damit ist sichergestellt, dass sich auch bei einer Reduktion des Gasstroms die minimal notwendige Triebkraft für den CO<sub>2</sub>-Stofftransport ergibt, was zu einem optimalen



**Abbildung 28:** Variation des Rauchgasstroms bei konstantem  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad und konstantem L/G-Verhältnis in der Versuchsreihe V3: (a) Spezifischer Energiebedarf des Verdampfers. (b) Einzelne Beiträge zum spezifischen Energiebedarf des Verdampfers.

Energiebedarf des Verdampfers führt. Bei einem Lastwechsel ist dann mit einem nahezu unveränderten spezifischen Energiebedarf zu rechnen, solange der Gas- und insbesondere der Flüssigkeitsstrom so eingestellt sind, dass die Kolonneneinbauten vollständig benetzt sind. Bei einer unzureichenden Benetzung der Kolonneneinbauten sinkt die Phasengrenzfläche deutlich ab, was zu einer Erhöhung des spezifischen Energiebedarfs führen kann.

### 3.5.4 Variationen von Prozessparametern

Die in den vorherigen Abschnitten gezeigten Variationsstudien dienen zur Erläuterung des Zusammenhangs zwischen vorgegebenen Prozessrandbedingungen und den Auswirkungen auf den Absorptions-Desorptions-Prozess. Üblicherweise sind die Randbedingungen festgelegt, so dass das Ziel für einen optimalen Anlagenbetrieb in der Minimierung der Verdampferleistung durch Variation von einstellbaren Betriebsparametern liegt. Diese Parameter sind in Tabelle 22 zusammengestellt. Um den Einfluss von diesen Betriebsgrößen auf den spezifischen Regenerationsenergiebedarf zu erläutern, werden im Folgenden experimentelle Parametervariationen an der Technikanlage mit den Bedingungen nach Tabelle 22 diskutiert. Bei den Variationen des Lösungsmittelstroms (V4.1 - V4.4) wurde die Verdampferleistung bei jedem

**Tabelle 22:** Übersicht über die durchgeführten Variationen von Prozessparametern.

variiertes Prozessparameter	Variationsstudie	Variationsbereich
Lösungsmittelstrom bei unterschiedlichen Rauchgasbedingungen und spezifiziertem CO <sub>2</sub> -Abtrenngrad	V4.1 - V4.4	L/G = 1.1 - 4.5
Desorberdruck	V5	p <sup>Des</sup> = 1.0 - 2.3 bar
Lösungsmittelzusammensetzung bei niedrigem bzw. hohem CO <sub>2</sub> -Partialdruck	V6.1, V6.2	x <sub>MEA</sub> <sup>(m),LM*</sup> = 0.11 - 0.30 g/g
Lösungsmitteltemperatur am Absorbereintritt	V7	T <sup>LM, Abs, ein</sup> = 30.0 - 49.9 °C
Rauchgastemperatur am Absorbereintritt	V8	T <sup>RG, Abs, ein</sup> = 23.2 - 48.0 °C

Betriebspunkt so eingestellt, dass ein konstanter CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad erreicht wird. Bei den Variationen V5 bis V8 wurde ausgehend von den Referenzversuchen A1 oder A2 lediglich der zu variierende Parameter verändert, so dass sich in der Regel eine Änderung in dem CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad ergibt.

#### 3.5.4.1 Optimierung der Regenerationsenergie durch Variation des Lösungsmittelstroms

Wie bereits in Kapitel 2.3.3.4 diskutiert, hat der Lösungsmittelstrom einen maßgeblichen Einfluss auf den Energiebedarf im Desorber. Der Lösungsmittelstrom ist somit einer der wichtigsten Betriebsparameter. Ein falsch eingestellter Lösungsmittelstrom kann gegenüber dem Optimum zu einem deutlich erhöhten Energiebedarf führen. Der Einfluss des Lösungsmittelstroms auf die spezifische Verdampferleistung soll hier anhand der in Tabelle 23 dargestellten Variationen bei unterschiedlichen Randbedingungen diskutiert werden. Dabei werden vier Versuchsreihen mit unterschiedlichen Rauchgasströmen und CO<sub>2</sub>-Partialdrücken sowie verschiedenen CO<sub>2</sub>-Abtrenngraden durchgeführt. Das L/G-Verhältnis liegt bei diesen Versuchen zwischen 1.1 und 4.5. Um für einen Betriebspunkt den gewünschten CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad einzustellen, wird bei ansonsten konstanten Bedingungen die Verdampferleistung schrittweise angepasst. Diese Fahrweise ist zwar aufwändig, erlaubt aber direkt die Beurteilung des Einflusses des Lösungsmittelstroms auf den Energiebedarf des Verdampfers bei einem spezifizierten Abtrenngrad.

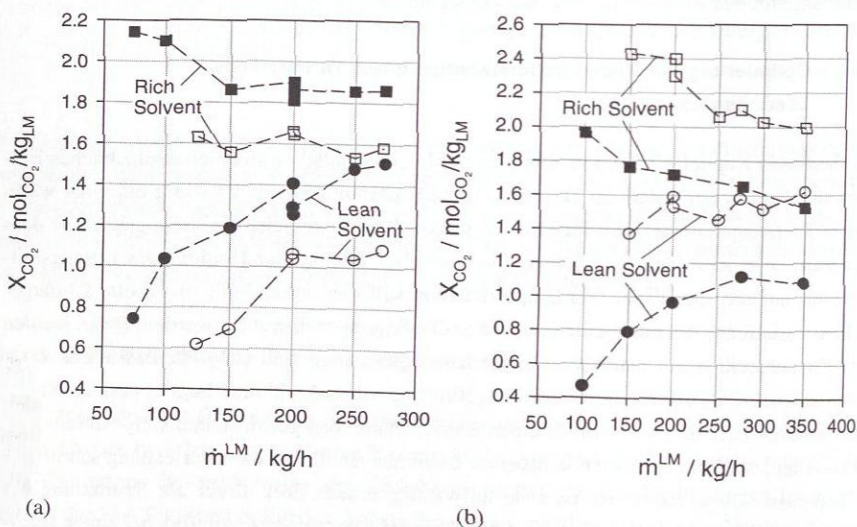
Die Veränderung des Lösungsmittelstroms bei einem konstant gehaltenen abgetrennten CO<sub>2</sub>-Massenstrom im Absorber führt aus Massenbilanzgründen zu einer Veränderung der CO<sub>2</sub>-Beladungsdifferenz zwischen regeneriertem und beladenem Lösungsmittel. Diese Beladun-

**Tabelle 23:** Wesentliche Randbedingungen für die Variationen des Lösungsmittelstroms.

	V4.1	V4.2	V4.3	V4.4
Rauchgasmassenstrom $\dot{m}^{\text{RG}}$ / kg/h	71.2	70.8	99.6	75.5
CO <sub>2</sub> -Partialdruck $p_{\text{CO}_2}$ / mbar	54.7	53.7	57.1	107.5
CO <sub>2</sub> -Abtrenngrad $\Psi$ / %	76	88	75	54
absorbierter CO <sub>2</sub> -Massenstrom $\dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{abs}}$ / kg/h	4.54	5.16	6.39	6.57

gen bestimmen über den Regenerationsaufwand letztlich den Energiebedarf im Desorber. Die Verläufe der CO<sub>2</sub>-Beladungen sind für die Variationsstudien V4.1 und V4.2 in Abbildung 29a sowie für die Versuchsreihen V4.3 und V4.4 in Abbildung 29b dargestellt. Es wird deutlich, dass mit Verringerung des Lösungsmittelstroms das Rich Loading ansteigt und insbesondere das Lean Loading abnimmt. Dabei verschieben sich die CO<sub>2</sub>-Beladungen so, dass sich das notwendige treibende Gefälle für den CO<sub>2</sub>-Stofftransport im Absorber einstellt.

Dieses Verhalten soll im Folgenden ausführlicher anhand der Verläufe der CO<sub>2</sub>-Beladungen in



**Abbildung 29:** Verläufe der CO<sub>2</sub>-Beladung von Rich und Lean Solvent bei Variation des Lösungsmittelstroms bei konstantem CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad  $\Psi$ : (a) Versuchsreihen V4.1 (●, ■) und V4.2 (○, □). (b) Versuchsreihen V4.3 (●, ■) und V4.4 (○, □). Versuchsbedingungen: siehe Tabelle 23.

den Versuchen V4.3 mit niedrigem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck und V4.4 mit hohem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck diskutiert werden. Das im Absorber notwendige treibende Gefälle für den  $\text{CO}_2$ -Stofftransport von der Gas- in die Flüssigphase wird neben der Lösungsmittelzusammensetzung und der Temperatur auch von dem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck im Rauchgas und von dem spezifizierten  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad  $\Psi$  beeinflusst. Anhand der Differenz zwischen Arbeitslinie und Gleichgewichtslinie wird für ausgewählte Versuche der Versuchsreihen V4.3 und V4.4 in Abbildung 30 das treibende Gefälle für den  $\text{CO}_2$ -Stofftransport in der pauschalen Betrachtung sichtbar. Wie bereits in Kapitel 3.3.1 erläutert, ergibt sich ein einzelner Punkt der Gleichgewichtslinie jeweils durch Berechnung der  $\text{CO}_2$ -Beladung zu dem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck aus dem Experiment bei der gemessenen Flüssigkeitstemperatur und der zugehörigen Lösungsmittelzusammensetzung. Die deutlichen Unterschiede in den Gleichgewichtslinien zwischen den einzelnen Versuchen resultieren aus der Schwankung des MEA-Massenanteils im Lösungsmittelsystem zwischen 0.265 g/g und 0.316 g/g.

In Verbindung mit der Diskussion des Abstandes von Arbeitslinien und Gleichgewichtslinien können zudem die in Abbildung 31 gezeigten  $\text{CO}_2$ -Stoffübergangsprofile im Absorber für

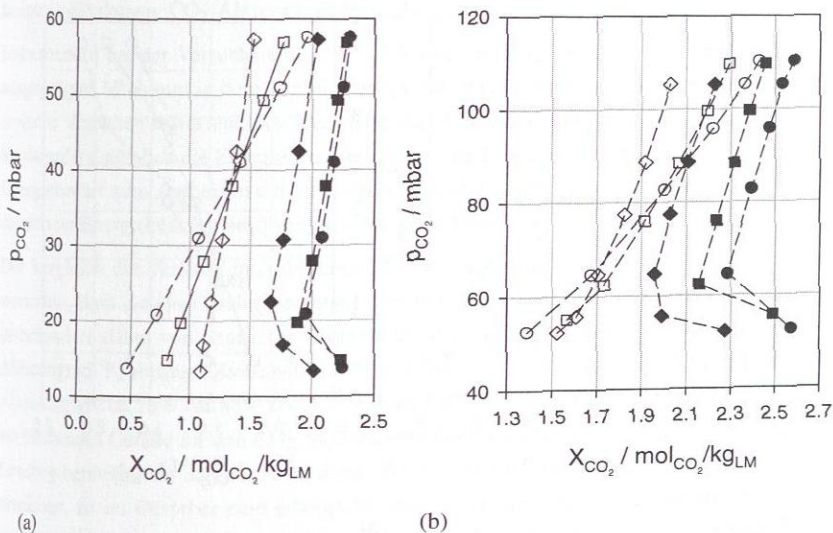
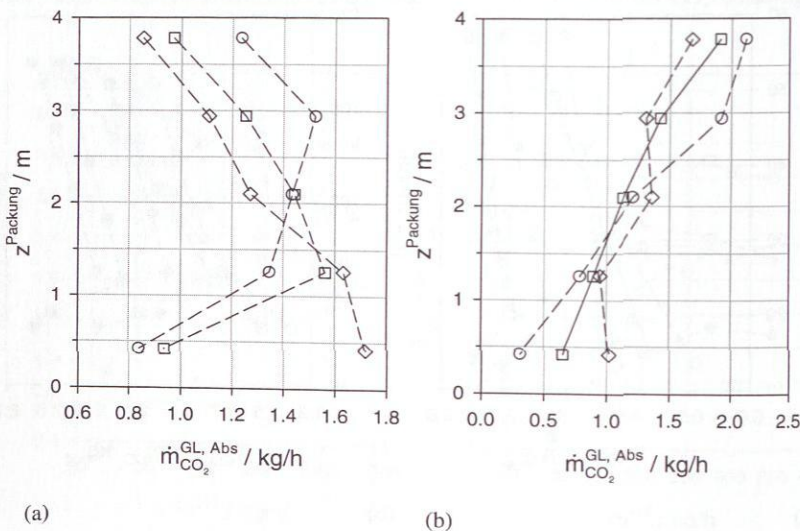


Abbildung 30: Arbeitslinien im Absorber ( $\circ$ ,  $\square$ ,  $\diamond$ ) und zugehörige Gleichgewichtspunkte ( $\bullet$ ,  $\blacksquare$ ,  $\blacklozenge$ ) bei Variation des Lösungsmittelstroms bei konstantem  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad  $\Psi$ : (a) Ausgewählte Versuche der Versuchsreihe V4.3 ( $\dot{m}^{\text{LM}}$ :  $\circ = 100$  kg/h,  $\square = 150$  kg/h,  $\diamond = 350$  kg/h). (b) Ausgewählte Versuche der Versuchsreihe V4.4 ( $\dot{m}^{\text{LM}}$ :  $\circ = 150$  kg/h,  $\square = 200$  kg/h,  $\diamond = 300$  kg/h).

ausgewählte Versuche der Versuchsreihen V4.3 und V4.4 betrachtet werden. Dabei muss beachtet werden, dass der Stofftransport jeweils für eine Packungssektion berechnet wird.

In den Abbildungen 30a und 30b ergibt sich das Triebkraftintegral des  $\text{CO}_2$ -Stofftransports jeweils in einer Packungssektion als Fläche zwischen der Arbeits- und Gleichgewichtslinie innerhalb des zugehörigen  $\text{CO}_2$ -Partialdruckbereichs. Das den einzelnen Packungssegmenten zugeordnete Triebkraftintegral verhält sich für die drei in Abbildung 30a gezeigten Versuche mit den Lösungsmittelströmen von 100 kg/h, 150 kg/h und 350 kg/h unterschiedlich. Für den Versuch mit einem Lösungsmittelstrom von 300 kg/h nimmt die Fläche zwischen der Arbeitslinie und der Gleichgewichtslinie vom Absorbersumpf zum Absorberkopf ab. Dementsprechend nimmt auch der in Abbildung 31a für jedes Packungssegment gezeigte absorbierte  $\text{CO}_2$ -Massenstrom vom Absorbersumpf zum Absorberkopf stetig ab. Die maximale Fläche zwischen der Arbeits- und Gleichgewichtslinie bei den Versuchen mit einem Lösungsmittelstrom von 100 kg/h bzw. 150 kg/h tritt in dem zweiten bzw. in dem vierten Packungssegment (von unten ausgehend) auf. Dies stimmt mit den zugehörigen Verläufen des abgetrennten  $\text{CO}_2$ -Massenstroms in Abbildung 31a überein.



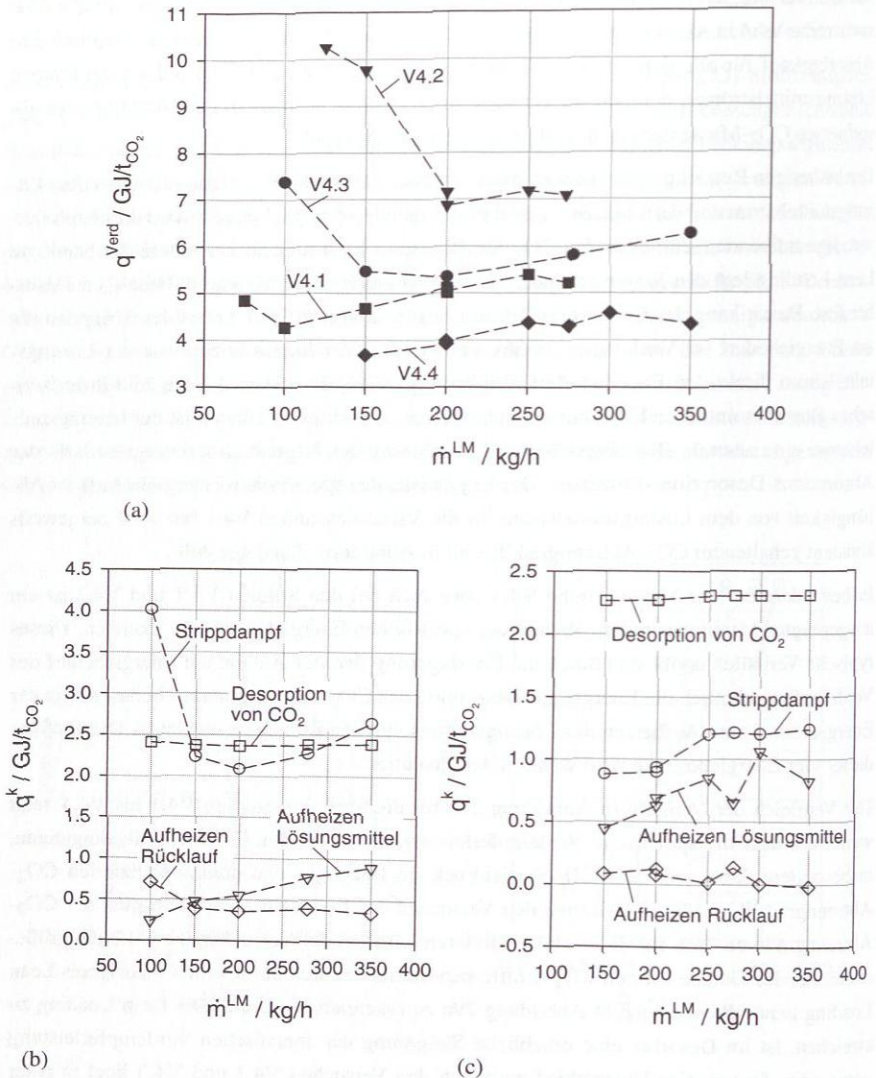
**Abbildung 31:** Stoffübergangsprofile im Absorber bei Variation des Lösungsmittelstroms bei konstantem  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad  $\Psi$ : (a) Ausgewählte Versuche der Versuchsreihe V4.3 ( $\dot{m}^{\text{LM}}$ : ○ = 100 kg/h, □ = 150 kg/h, ◇ = 350 kg/h). (b) Ausgewählte Versuche der Versuchsreihe V4.4 ( $\dot{m}^{\text{LM}}$ : ○ = 150 kg/h, □ = 200 kg/h, ◇ = 300 kg/h).

Die Betrachtung des Triebkraftintegrals über die einzelnen Packungssektionen für die Versuchsreihe V4.4 in Abbildung 30b zeigt eine zunehmende Tendenz vom Absorbersumpf zum Absorberkopf für alle dargestellten Versuchspunkte. Diese Zunahme ist jedoch bei kleinen Lösungsmittelströmen deutlich stärker ausgeprägt, was sich direkt in den Verläufen des absorbierten  $\text{CO}_2$ -Massenstroms in Abbildung 31b widerspiegelt.

Die bisherigen Betrachtungen machen deutlich, dass eine starke Kopplung zwischen dem Lösungsmittelstrom und der Lage der Absorberarbeitslinie vorliegt. Letztere wird durch das notwendige treibende Gefälle für den  $\text{CO}_2$ -Stofftransport bestimmt. Insbesondere das benötigte Lean Loading legt den Regenerationsaufwand und damit den Stripddampfbedarf im Desorber fest. Damit kann der Einfluss des Lösungsmittelstroms auf den Anteil des Stripddampfes am Energiebedarf im Verdampfer erklärt werden. Darüber hinaus beeinflusst der Lösungsmittelstrom direkt den Energiebedarf, der benötigt wird, um diesen Flüssigkeitsstrom zwischen Desorbereintritt und Verdampfer aufzuheizen. Aus diesen Gründen ist der Lösungsmittelstrom eine zentrale Betriebsgröße zur Optimierung des Regenerationsenergiebedarfs des Absorptions-Desorptions-Prozesses. Die Ergebnisse des spezifischen Energiebedarfs in Abhängigkeit von dem Lösungsmittelstrom für die Variationsstudien V4.1 bis V4.4 bei jeweils konstant gehaltenem  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad  $\Psi$  sind in Abbildung 32a dargestellt.

Insbesondere bei der Versuchsreihe V4.3 aber auch bei den Studien V4.1 und V4.2 ist ein ausgeprägtes Minimum in dem Verlauf des spezifischen Energiebedarfs zu erkennen. Dieses typische Verhalten ergibt sich durch die Überlagerung der vier Anteile am Energiebedarf des Verdampfers, nämlich die Energie zur Desorption des  $\text{CO}_2$ , der Stripddampfbedarf sowie der Energiebedarf zum Aufheizen des Lösungsmittels und des Kondensatrücklaufs. Der Einfluss dieser vier Energiebeiträge wird weiter unten diskutiert.

Der Vergleich der Verläufe in Abbildung 32a für die Variationsstudien V4.1 bis V4.4 zeigt weiterhin, dass die spezifische Verdampferleistung stark von den Prozessrandbedingungen, insbesondere dabei von dem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck im Rauchgas und dem spezifizierten  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad  $\Psi$ , abhängt. Zwischen den Versuchen V4.1 und V4.2 wird lediglich der  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad von 76% auf 88% erhöht. Dadurch wird bei der Versuchsreihe V4.2 ein größeres treibendes Gefälle für den  $\text{CO}_2$ -Stofftransport und dadurch ein deutlich niedrigeres Lean Loading benötigt, was auch in Abbildung 29a zu erkennen ist. Um dieses Lean Loading zu erreichen, ist im Desorber eine erhebliche Steigerung der spezifischen Verdampferleistung notwendig. Der einzige Unterschied zwischen den Versuchen V4.1 und V4.3 liegt in einer Erhöhung des Rauchgasstroms um den Faktor 1.4. Bei nahezu konstantem  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad ist dementsprechend der abgetrennte  $\text{CO}_2$ -Massenstrom größer, woraus eine größere Beladungsdifferenz zwischen Rich und Lean Solvent resultiert (vgl. Abb. 29a). Zudem wird ein größeres treibendes Gefälle für den  $\text{CO}_2$ -Stofftransport benötigt, wodurch sich ein niedrigeres Lean Loading und deshalb ein höherer spezifischer Energiebedarf ergibt. Wegen des erhöhten Rauchgasmassenstroms liegt auch das Minimum im Energiebedarf in der Versuchsreihe V4.3



**Abbildung 32:** Variation des Lösungsmittelmassenstroms bei konstantem CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad  $\Psi$ : (a) Verlauf des spezifischen Energiebedarfs des Verdampfers für die Versuchsreihen V4.1 bis V4.4. Einzelne Beiträge zum spezifischen Energiebedarf des Verdampfers für die Versuchsreihen V4.3 (b) bzw. V4.4 (c).

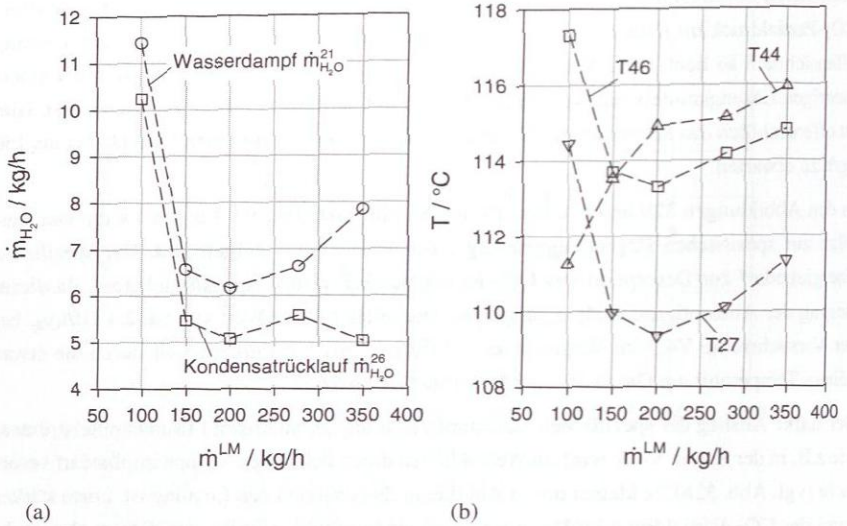
bei höheren Lösungsmittelströmen im Vergleich zu V4.1. Bei dem Versuch V4.4 mit höherem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck im Rauchgas und einem Abtrenngrad von etwa 54% ist das Lean Loading offensichtlich so hoch (vgl. Abb. 29b), dass die Regeneration im Desorber auch bei einem niedrigen Lösungsmittelstrom von 150 kg/h noch mit geringem Aufwand erreichbar ist. Hier ist offensichtlich das Minimum des Energiebedarfs bei Lösungsmittelströmen kleiner als 150 kg/h zu erwarten.

In den Abbildungen 32b und 32c sind für die Variationsstudien V4.3 und V4.4 die vier Beiträge zur spezifischen Regenerationsenergie des Verdampfers aufgetragen. Der spezifische Energiebedarf zur Desorption des  $\text{CO}_2$  ist unabhängig vom Lösungsmittelstrom, da dieser Beitrag der Absorptionenthalpie entspricht. Der leicht höhere Wert von ca. 2.4 GJ/t $\text{CO}_2$  bei der Versuchsreihe V4.3 im Vergleich zu 2.3 GJ/t $\text{CO}_2$  bei V4.4 erklärt sich durch die etwas höhere Temperatur am Gasaustritt der Desorberwaschsektion.

Der starke Anstieg der spezifischen Verdampferleistung bei niedrigen Lösungsmittelströmen, wie z.B. in der Studie V4.3, wird im Wesentlichen durch den hohen Strippdampfbedarf verursacht (vgl. Abb. 32b). Je kleiner das in Abbildung 29 gezeigte Lean Loading ist, umso stärker muss der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck im Desorber durch einen erhöhten Strippdampfstrom abgesenkt werden. Dies ist bei der Versuchsreihe V4.4 nicht zu beobachten, da das Lean Loading so groß ist, dass die Regeneration im Desorber mit einem geringen Strippdampfstrom abläuft.

Die Zunahme des Strippdampfbedarfs bei großen Lösungsmittelströmen, die bei den beiden Versuchsreihen V4.3 und V4.4 in den Abbildungen 32b und 32c zu beobachten ist, liegt darin begründet, dass der Wasserdampfstrom am Austritt der Waschsektion des Desorbers ( $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{21}$ ) als Strippdampfstrom interpretiert wird. Der Verlauf des Energiebeitrags für den Strippdampf ist demnach analog zu dem Verlauf des Wasserdampfstroms  $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{21}$ , wie der Vergleich der Abbildungen 32b und 33a für die Versuchsreihe V4.3 zeigt. Dieser Wasserdampfstrom ist über die Dampfdruckkurve von Wasser mit der Temperatur am Austritt der Waschsektion (T27) verknüpft, wie der Verlauf in Abbildung 33b zeigt. Der Verlauf der Temperatur T27 in Abhängigkeit vom Lösungsmittelstrom ergibt sich im Wesentlichen durch den Temperaturverlauf der Gasphase am Eintritt der Waschsektion (T46), der u.a. durch die Temperatur des beladenen Lösungsmittels am Desorbereintritt (T44) bestimmt wird. Durch den kontinuierlichen Anstieg der Lösungsmitteltemperatur T44 mit zunehmendem Lösungsmittelstrom erklärt sich der Anstieg der Gastemperatur T46 und T27 bei größeren Lösungsmittelströmen (siehe Abb. 33b). Die Zunahme der Temperatur des beladenen Lösungsmittels am Desorbereintritt (T44) ist eine Folge der erhöhten Temperatur im Absorbersumpf, die sich insbesondere durch eine erhöhte Absorption im unteren Bereich des Absorbers bei erhöhten Lösungsmittelströmen ergibt.

Der nach dem Austritt aus der Desorberwaschsektion kondensierte Dampfstrom muss abzüglich der Wasserausschleusung als Washwasser in die Waschsektion zurückgeführt und aufgeheizt werden. Dieser Kondensatrücklaufstrom ist also direkt mit dem Strippdampfstrom



**Abbildung 33:** Variation des Lösungsmittelmassenstroms bei konstantem  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad  $\Psi$  in Versuchsreihe V4.3: (a) Wasserdampfstrom am Desorberkopf ( $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{21}$ ) und Kondensatrücklaufstrom ( $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{26}$ ). (b) Temperaturen am Desorberkopf: Gas unterhalb der Waschsektion (T46) und am Desorbereintritt (T27); Lösungsmittel am Desorbereintritt (T44).

gekoppelt, was in Abbildung 33a durch Vergleich der beiden Verläufe zu erkennen ist. Der Unterschied bei dem Lösungsmittelstrom von 350  $\text{kg/h}$  ergibt sich durch eine starke Zunahme des auszuschleusenden Abwasserstroms, der sich wiederum durch die stark veränderten Temperaturen im Absorberkopf ergibt. Mit dem Verlauf des Kondensatrücklaufstroms in Abbildung 33a erklärt sich der in Abbildung 32b für die Versuchsreihe V4.3 gezeigte abfallende Verlauf des Energiebedarfs zum Aufheizen des Kondensatrücklaufstroms. Der für die Versuchsreihe V4.4 in Abbildung 32c dargestellte Verlauf zeigt einen kleinen Beitrag. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass der Energiebeitrag zum Aufheizen des Kondensatrücklaufs in der Regel einen geringen Beitrag zu der spezifischen Regenerationsenergie liefert.

Der Anstieg der spezifischen Verdampferleistung bei zunehmendem Lösungsmittelstrom nach Erreichen des Minimums (vgl. Abb. 32a) ergibt sich neben dem bereits erläuterten Verhalten des Strippdampfstroms insbesondere durch das Aufheizen des Lösungsmittelstroms vom Desorbereintritt bis zum Verdampfer. Der entsprechende spezifische Energiebedarf steigt erwartungsgemäß etwa linear mit dem Lösungsmittelstrom an, wie die Abbildungen 32b und 32c zeigen.

Die Diskussion der Verläufe in Abbildung 32 macht deutlich, dass der optimale Lösungsmittelstrom stark von den Prozessrandbedingungen, dabei insbesondere von dem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck im Rauchgas und dem spezifizierten  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad  $\Psi$ , abhängt. Die Ergebnisse zeigen weiterhin den komplexen Zusammenhang zwischen dem Lösungsmittelstrom und dem Regenerationsenergiebedarf auf. Der Lösungsmittelstrom beeinflusst den Energiebedarf im Desorber einerseits direkt über den Wärmestrom zum Aufheizen des Flüssigkeitsstroms vom Desorbereintritt zum Verdampfer. Andererseits beeinflusst der Lösungsmittelstrom auch maßgeblich das Lean Loading, wodurch sich der Strippdampfbedarf und der Energieanteil zum Aufheizen des Kondensatrücklaufs ergibt. Aus dem Verständnis der Wirkung der vier Energiebeiträge können die wichtigsten Kriterien für die Auswahl von neuen Lösungsmitteln zur Prozessverbesserung angegeben werden. Hierauf wird in Kapitel 5 näher eingegangen.

#### 3.5.4.2 Desorberdruck

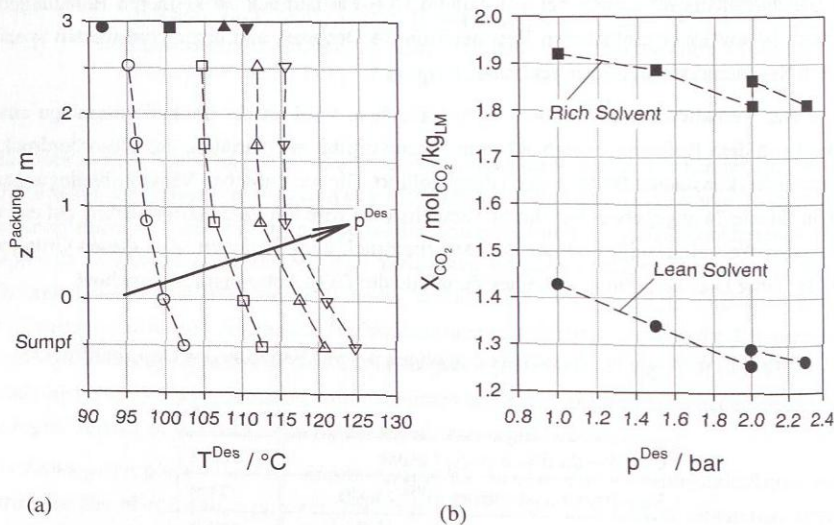
Der Desorberdruck beeinflusst über die Siedebedingungen im Verdampfer direkt das Temperaturniveau im Desorber, wodurch wiederum das  $\text{CO}_2$ -Löslichkeitsgleichgewicht bestimmt wird. Mit zunehmendem Druck und damit ansteigender Desorbortemperatur verschieben sich die Gleichgewichtsisothermen bei konstantem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck zu kleineren Beladungen. Dadurch ist mit einer einfacheren Regeneration im Desorber und einer verringerten spezifischen Regenerationsenergie zu rechnen.

Um dieses Verhalten im Experiment zu untersuchen, wird an der Technikumsanlage ausgehend von dem Referenzversuch A1 eine Versuchsreihe mit Variation des Desorberdrucks bei ansonsten konstanten Bedingungen durchgeführt. Die wesentlichen Versuchsbedingungen sind in Tabelle 24 angegeben. Bei dieser Versuchsreihe wird die Verdampferleistung auf einen konstanten Wert eingestellt und nur der Desorberdruck wird verändert. Aus diesen Gründen wird bei einer Druckerhöhung mit einer Zunahme des  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrads gerechnet.

**Tabelle 24:** Wesentliche Versuchsbedingungen bei der Variation des Desorberdrucks.

	V5
$\text{CO}_2$ -Partialdruck $p_{\text{CO}_2}$ / mbar	56.2
Rauchgasmassenstrom $\dot{m}^{\text{RG}}$ / kg/h	71.8
Lösungsmittelmassenstrom $\dot{m}^{\text{LM}}$ / kg/h	200.0
Verdampferleistung $\dot{Q}^{\text{Verd}}$ / kW	8.0
Desorberdruck $p^{\text{Des}}$ / bar	1.0 - 2.3

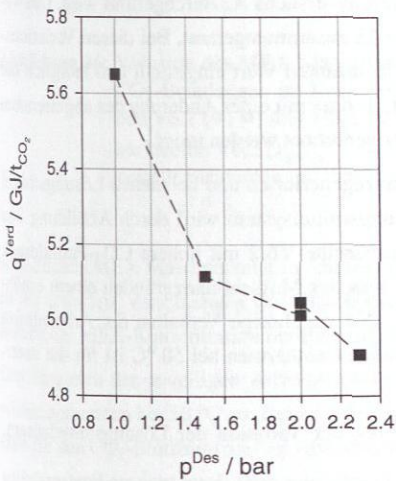
Die Versuchsergebnisse bestätigen erwartungsgemäß, dass das Temperaturniveau im Desorber bei einer Druckerhöhung zunimmt, wie *Abbildung 34a* anhand des Temperaturprofils zeigt. Als Konsequenz der Temperaturzunahme verschieben sich die zu den  $\text{CO}_2$ -Beladungen im Lösungsmittel gehörenden Gleichgewichtspartialdrücke in der Gasphase zu größeren Werten. Dadurch nimmt das treibende Gefälle für den  $\text{CO}_2$ -Stofftransport im Desorber zu, so dass der Aufwand zur Lösungsmittelregeneration verringert wird. Damit kann bei konstanter Verdampferleistung in den Versuchen ein kleineres Lean Loading und ein größerer abgetrennter  $\text{CO}_2$ -Massenstrom erreicht werden. Der entsprechende Verlauf der  $\text{CO}_2$ -Beladungen im regenerierten und beladenen Lösungsmittel ist in *Abbildung 34b* dargestellt. Die Änderung des Desorberdrucks von 1 bar auf 2 bar führt zu einer deutlichen Zunahme der Desorbertemperatur und entsprechend zu einer merklichen Abnahme in den Beladungen. Die weitere Erhöhung des Desorberdrucks auf 2.3 bar ergibt zwar eine weitere Temperaturerhöhung, die Auswirkung auf die Beladungen ist aber gering. Die im Anhang C.3.5 dargestellten Arbeitslinien zeigen ebenfalls nur eine geringfügige Verschiebung zu niedrigeren Beladungen bei der Druckerhöhung von 2.0 bar auf 2.3 bar. Bei Erhöhung des Desorberdrucks muss beachtet werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von unerwünschten Degradationsreaktionen des Lösungsmittels mit zunehmender Temperatur ansteigt. Aus diesem Grund ist für das zur De-



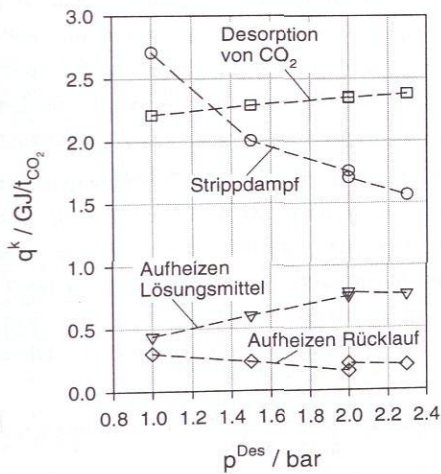
**Abbildung 34:** Variation des Desorberdrucks in der Versuchsreihe V5: (a) Temperaturprofile im Desorber (Flüssigkeit = offene Symbole, Gas = gefüllte Symbole,  $p^{\text{Des}}$ :  $\circ = 1$  bar,  $\square = 1.5$  bar,  $\triangle = 2.0$  bar,  $\nabla = 2.3$  bar). (b) Verlauf der  $\text{CO}_2$ -Beladungen im regenerierten und beladenen Lösungsmittel.

gradation neigende Lösungsmittel MEA der Betrieb des Desorbers bei höheren Drücken als die hier untersuchten nicht sinnvoll.

Dadurch, dass die Lösungsmittelregeneration im Desorber bei einer Druckerhöhung aufgrund der Verschiebung der Gleichgewichtsbelastungen einfacher wird, resultiert daraus ein Absinken des spezifischen Energiebedarfs des Verdampfers, wie Abbildung 35a zeigt. Der Verlauf der einzelnen Energiebeiträge in Abbildung 35b zeigt mit zunehmendem Desorberdruck erwartungsgemäß eine deutliche Abnahme des Strippdampfbedarfs und des damit gekoppelten Energiebedarfs zum Aufheizen des Rücklaufs. Der höhere spezifische Energiebedarf zum Aufheizen des Lösungsmittels erklärt sich durch die merkliche Zunahme der Temperaturdifferenz zwischen dem Desorbereintritt und dem Desorbereumpf. Diese Temperaturdifferenz kann durch eine Erhöhung der Fläche des Rich-Lean-Wärmeübertragers reduziert werden, was allerdings zu erhöhten Investitionskosten führt. In dem mit zunehmendem Desorberdruck leicht steigenden Energiebedarf zur Desorption des  $\text{CO}_2$  spiegelt sich der Temperatureinfluss auf die Absorptionenthalpie wider.



(a)



(b)

Abbildung 35: Variation des Desorberdrucks in der Versuchsreihe V5: (a) Spezifischer Energiebedarf des Verdampfers. (b) Einzelne Beiträge zum spezifischen Energiebedarf des Verdampfers.

### 3.5.4.3 Lösungsmittelzusammensetzung

Durch Variation des Amingehalts im Lösungsmittel werden die Gleichgewichtsisothermen der  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit beeinflusst, wodurch das zur Verfügung stehende treibende Gefälle für den  $\text{CO}_2$ -Stofftransport in Absorber und Desorber verschoben werden kann. Wird durch Variation des Amingehalts erreicht, dass die Differenz zwischen den Gleichgewichtsisothermen bei niedriger und hoher Temperatur zunimmt, so ist aufgrund der erhöhten zyklischen Kapazität eine Abnahme der spezifischen Regenerationsenergie zu erwarten.

Um diesen Einfluss an der Technikumsanlage zu untersuchen, wird in der Versuchsreihe V6 bei zwei unterschiedlichen  $\text{CO}_2$ -Partialdrücken im Rauchgas jeweils die MEA-Konzentration bei ansonsten unveränderten Bedingungen variiert. Der MEA-Massenanteil im  $\text{CO}_2$ -freien Lösungsmittelsystem, das in der vorliegenden Arbeit mit LM\* bezeichnet wird, wird dabei von ca. 0.3 g/g auf ca. 0.23 g/g und ca. 0.11 g/g abgesenkt. In der Versuchsreihe V6.1 erfolgt die Variation des MEA-Massenanteils bei einem niedrigen  $\text{CO}_2$ -Partialdruck ausgehend von den Bedingungen des Referenzversuchs A1, während die Variationsstudie V6.2 bei hohem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck mit den Bedingungen des Referenzversuchs A2 durchgeführt wird. Die wesentlichen Versuchsbedingungen sind in Tabelle 25 zusammengefasst. Bei diesen Variationsstudien wird die Verdampferleistung auf einen konstanten Wert eingestellt und lediglich die Lösungsmittelzusammensetzung wird verändert, so dass mit einer Änderung des abgetrennten  $\text{CO}_2$ -Massenstroms bzw. des  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrads gerechnet werden muss.

Die erwartete Zunahme der  $\text{CO}_2$ -Beladungen im regenerierten und beladenen Lösungsmittel mit zunehmendem MEA-Massenanteil im Lösungsmittelsystem wird durch Abbildung 36a bestätigt. Hier wird insbesondere für die Versuchsreihe V6.2 mit hohem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck eine zunehmende zyklische Kapazität deutlich, was aus Massenbilanzgründen einem erhöhten abgetrennten  $\text{CO}_2$ -Massenstrom entspricht. Das zugehörige Verhalten der Arbeitslinien im Absorber und der entsprechenden Gleichgewichtsisothermen bei 50 °C ist für die unter-

**Tabelle 25:** Wesentliche Versuchsbedingungen bei der Variation der Lösungsmittelzusammensetzung.

	V6.1	V6.2
$\text{CO}_2$ -Partialdruck $p_{\text{CO}_2}$ / mbar	55.5	109.5
Rauchgasmassenstrom $\dot{m}^{\text{RG}}$ / kg/h	71.9	72.5
Lösungsmittelmassenstrom $\dot{m}^{\text{LM}}$ / kg/h	200.0	200.0
Verdampferleistung $\dot{Q}^{\text{Verd}}$ / kW	7.9	8.0
MEA-Massenanteil im Lösungsmittelsystem $x_{\text{MEA}}^{(\text{m}), \text{LM}^*}$ / g/g	0.105 - 0.290	0.105 - 0.303

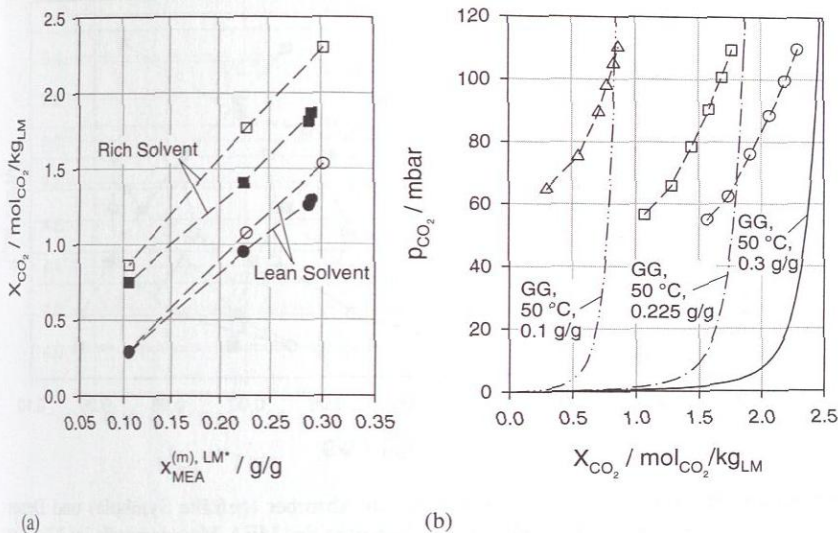
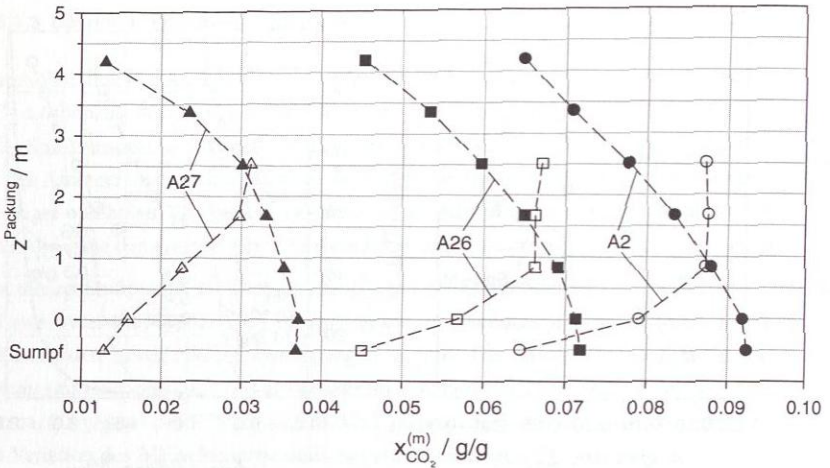


Abbildung 36: Variation des MEA-Massenanteils in den Versuchsreihen V6: (a) Verlauf der CO<sub>2</sub>-Beladungen im Lean Solvent und im Rich Solvent für die Versuchsreihen V6.1 (●, ■) und V6.2 (○, □). (b) Arbeitslinien im Absorber für die Versuchsreihe V6.2 ( $x_{\text{MEA}}^{(m), \text{LM}^*}$ :  $\Delta = 0.105$  g/g,  $\square = 0.227$  g/g,  $\circ = 0.303$  g/g) dargestellt zusammen mit den zugehörigen Gleichgewichtsisothermen bei 50 °C.

schiedlichen MEA-Massenanteile in Abbildung 36b für die Versuchsreihe V6.2 gezeigt. Darin ist die erwartete Verschiebung der Gleichgewichtsisothermen und der Arbeitslinien mit Änderung der MEA-Konzentration deutlich zu erkennen.

Der Vergleich der jeweiligen Arbeitslinie des Absorbers mit der dazugehörigen Gleichgewichtsisothermen bei 50 °C am Beispiel der Versuchsreihe V6.2 zeigt, dass das treibende Gefälle für den CO<sub>2</sub>-Stofftransport im Absorbersumpf minimal ist und dort nahezu der Gleichgewichtszustand erreicht wird. Dies wird durch die Profile des CO<sub>2</sub>-Massenanteils in der Flüssigphase im Absorber für die Versuchsreihe V6.2 in Abbildung 37 bestätigt. Darin zeigen die Verläufe für die einzelnen Experimente der Versuchsreihe V6.2 jeweils eine geringe Änderung des CO<sub>2</sub>-Massenanteils im unteren Bereich des Absorbers und eine deutlich größere Änderung in den oberen Packungssektionen.

Bei den Verläufen der Profile des CO<sub>2</sub>-Massenanteils im Desorber zeigt sich für die Versuche A26 und A2 das häufig im Desorber der Technikumsanlage beobachtete Verhalten, dass in den oberen zwei Packungssektionen keine Abtrennung auftritt, da bereits der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Demgegenüber fällt für den Versuch A27 mit niedrigem MEA-Massenanteil



**Abbildung 37:** Profile des  $\text{CO}_2$ -Massenanteils in Absorber (gefüllte Symbole) und Desorber (offene Symbole) für die Variation des MEA-Massenanteils im Lösungsmittel in Versuchsreihe V6.2 ( $x_{\text{MEA}}^{(m), \text{LM}^*}$ :  $\Delta = 0.105 \text{ g/g}$ ,  $\square = 0.227 \text{ g/g}$ ,  $\circ = 0.303 \text{ g/g}$ ).

auf, dass der Desorber über die gesamte Höhe ausgenutzt wird. Offensichtlich ist in diesem Fall die Lösungsmittelregeneration nur mit deutlich größerem Aufwand möglich.

Die in Abbildung 38a gezeigten Verläufe des spezifischen Energiebedarfs für die Versuchsreihen V6.1 und V6.2 zeigen den erwarteten absinkenden Verlauf mit zunehmendem MEA-Massenanteil im Lösungsmittelsystem. Die Ursache hierfür liegt in einer einfacheren Lösungsmittelregeneration mit steigendem MEA-Massenanteil aufgrund der Verschiebung der Gleichgewichtisothermen. Dadurch sinkt der spezifische Regenerationsenergiebedarf. Dieses Verhalten ist im Wesentlichen mit dem Strippdampfbedarf verknüpft, der in Abbildung 38b für die Versuchsreihe V6.2 neben den weiteren Energieanteilen dargestellt ist. Letztere weisen eine deutlich geringere Änderung mit dem MEA-Massenanteil auf. Die Abnahme des spezifischen Energiebedarfs zum Aufheizen des Lösungsmittels ergibt sich aus der Division der konstant gehaltenen Verdampferleistung durch einen zunehmenden abgetrennten  $\text{CO}_2$ -Massenstrom.

#### 3.5.4.4 Lösungsmittel- und Rauchgastemperatur

Das Temperaturprofil der Flüssigphase im Absorber beeinflusst sowohl die Reaktionsgeschwindigkeiten der in der Flüssigphase ablaufenden kinetisch limitierten Reaktionen als auch die Gleichgewichtsbeladung von  $\text{CO}_2$  in der Flüssigphase. Die Temperatureffekte auf

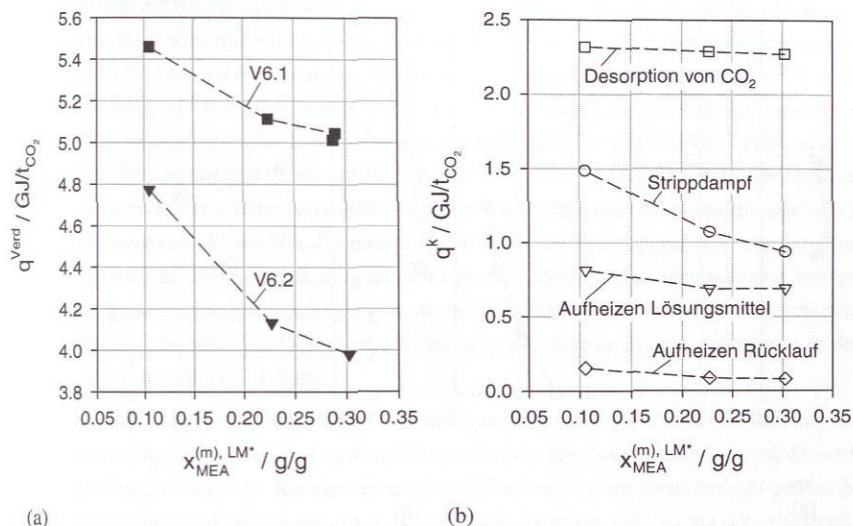
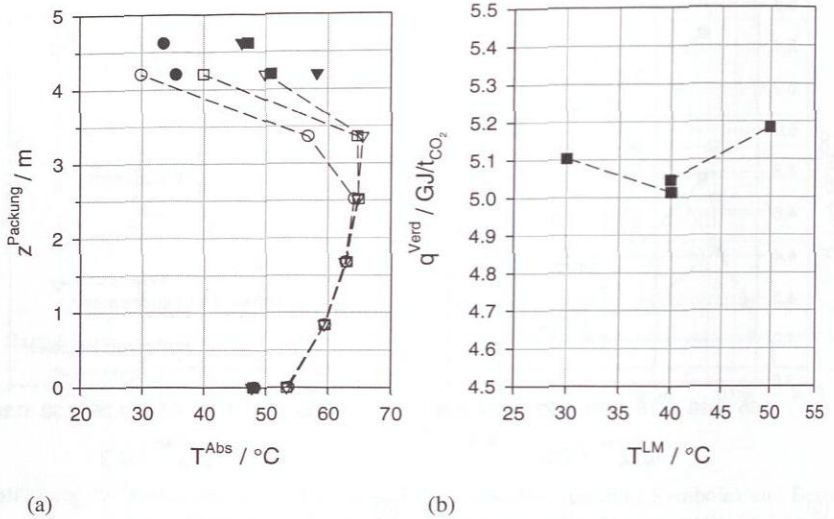


Abbildung 38: Variation des MEA-Massenanteils in den Versuchsreihen V6: (a) Spezifischer Energiebedarf des Verdampfers. (b) Einzelne Beiträge zum spezifischen Energiebedarf des Verdampfers bei der Versuchsreihe V6.2.

die beiden genannten physikalisch-chemischen Vorgänge sind gegenläufig. Eine Temperaturabnahme führt zu einer höheren Gleichgewichtsbeladung und damit zu einem erhöhten treibenden Gefälle für den  $\text{CO}_2$ -Stofftransport. Andererseits nimmt die Reaktionskinetik der Carbamatbildung mit abnehmender Temperatur gemäß des Arrhenius-Ansatzes ab. Der Effekt der Temperaturänderung im Absorber wird hier anhand der Variation der Lösungsmittel- sowie der Rauchgastemperatur jeweils am Absorbereintritt ausgehend von dem Referenzversuch A1 betrachtet.

#### Variation der Lösungsmitteltemperatur

In der Variationsstudie V7 wird eine Lösungsmitteltemperatur am Absorbereintritt von 30 °C, 40 °C und 50 °C (Versuche A20, A1, A21) eingestellt. Alle anderen Bedingungen entsprechen denen des Referenzversuchs A1 (vgl. Tabelle 14 in Kapitel 3.3). Die Abbildung 39a zeigt den Einfluss auf das Temperaturprofil im Absorber. Für die vorliegenden Versuchsbedingungen ergibt sich eine Temperaturänderung lediglich in den zwei obersten Packungssektionen. In den drei untersten Packungssektionen ist kein Einfluss der Variation der Lösungsmitteltemperatur auf das Temperaturprofil spürbar. In der Konsequenz ist in dem Verlauf der spezifischen Verdampferleistung in Abbildung 39b keine klare Tendenz zu erkennen, so dass keine



**Abbildung 39:** Variation der Lösungsmitteltemperatur am Absorbereintritt in der Variationsstudie V7: (a) Temperaturprofile im Absorber für die Flüssigphase (offene Symbole) und die Gasphase (gefüllte Symbole) für die Versuche A20, A1, A21 ( $T^{LM}$ :  $\circ = 30,0^\circ C$ ,  $\square = 40,0^\circ C$ ,  $\Delta = 49,9^\circ C$ ). (b) Spezifischer Energiebedarf des Verdampfers.

eindeutige Schlussfolgerung aus den Ergebnissen gezogen werden kann. Die hier betrachtete Variationsstudie wurde bei einem L/G-Verhältnis von 2,8 durchgeführt. Bei einem höheren L/G-Verhältnis ist zu erwarten, dass das Temperaturprofil im Absorber stärker beeinflusst wird, wodurch der Einfluss der Lösungsmitteltemperatur auf die spezifische Regenerationsenergie stärker erkennbar sein sollte. Allerdings ist zu beachten, dass bei einem höheren Flüssigkeitsstrom der Energieanteil zum Aufheizen des Lösungsmittels ansteigt. Zudem muss berücksichtigt werden, dass eine Reduktion des spezifischen Energiebedarfs durch eine erhöhte  $CO_2$ -Beladbarkeit des Lösungsmittels bei niedrigeren Temperaturen nur dann zu erkennen ist, wenn eine ausreichend hohe Absorberkolonne zur Verfügung steht. Nur dann hat die Verlangsamung der Reaktionskinetik keinen Einfluss auf das treibende Gefälle des Stofftransports und auf den spezifischen Energiebedarf.

Bei der Variation der Lösungsmitteltemperatur muss in dem Betrieb der Anlage die Erfüllung der Gesamtwasserbilanz berücksichtigt werden, wie bereits in Kapitel 3.1 diskutiert wurde. Die Wasserausschleusung nach dem Kondensator am Desorberkopf wird demnach insbesondere von den Rauchgastemperaturen am Absorbereintritt ( $T_5$ ) und -austritt ( $T_{22}$ ) aber auch von der Frischwasserzufuhr in die Absorberwaschsektion bestimmt. Bei den hier betrachteten

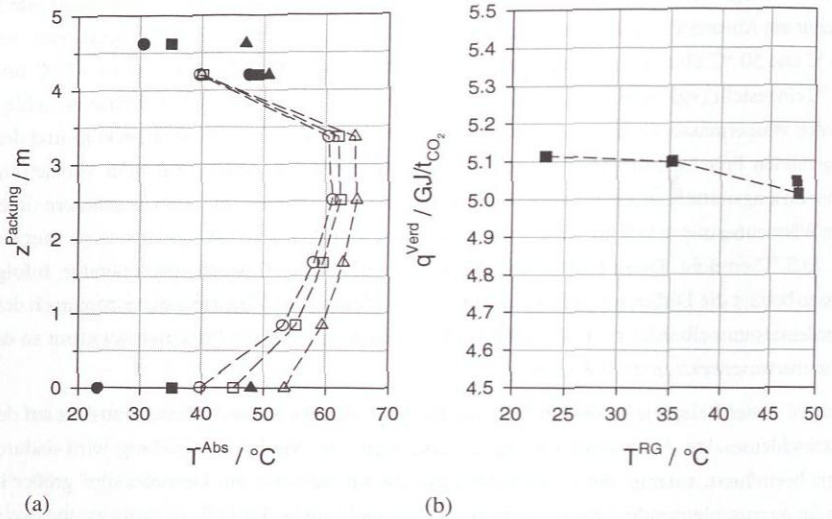
Versuchen liegt die Rauchgastemperatur am Absorbereintritt bei ca. 48 °C. Die Rauchgastemperatur am Absorbераustritt wurde bei den Versuchen mit einer Lösungsmitteltemperatur von 40 °C und 50 °C über die Bedingungen der Waschsektion auf einen Wert von ca. 47 °C bzw. 46 °C eingestellt (vgl. Abb. 39a). In diesen Fällen ist die Differenz zwischen dem auszuschleusenden Wassermassenstrom nach dem Kondensatsammelbehälter am Desorberkopf und dem zugeführten Frischwasserstrom an der Absorberwaschsektion gering. Bei dem Versuch mit einer Lösungsmitteltemperatur von 30 °C wird trotz abgeschaltetem Kühlwasserstrom durch den Wärmeübertrager W5 im Waschwasserkreislauf lediglich eine Gasaustrittstemperatur von ca. 33.5 °C erreicht. Diese liegt damit deutlich unterhalb der Gaseintrittstemperatur. Infolge dessen beträgt die Differenz zwischen dem auszuschleusenden Wassermassenstrom nach dem Kondensatsammelbehälter am Desorberkopf und dem zugeführten Frischwasserstrom an der Absorberwaschsektion ca. 2.8 kg/h.

Anhand dieser Beispiele ist der Einfluss der Rauchgastemperatur am Absorbераustritt auf den auszuschleusenden Abwasserstrom gut zu erkennen. Die Verdampferleistung wird dadurch nicht beeinflusst, solange die Kondensatmenge im Kondensator am Desorberkopf größer ist als der auszuschleusende Abwasserstrom. Ist dies nicht mehr der Fall, so muss zwangsweise die Verdampferleistung erhöht werden, um einen ausreichend hohen Dampf- bzw. Kondensatstrom und damit den erforderlichen Abwasserstrom zu erreichen.

### Variation der Rauchgastemperatur

Der Einfluss der Rauchgastemperatur am Absorbereintritt auf die spezifische Verdampferleistung wird in der Variationsstudie V8 ausgehend von dem Referenzversuch A1 untersucht. Dabei wird die Rauchgastemperatur mithilfe des Vorwäschers auf Werte von ca. 23 °C, 35 °C und 48 °C (Versuche A23, A22, A1) eingestellt. Die Bedingungen an der Absorberwaschsektion werden so festgelegt, dass die Gasaustrittstemperatur in etwa der Rauchgastemperatur am Absorbereintritt entspricht. Dadurch wird sichergestellt, dass zur Erfüllung der Gesamtwasserbilanz weder der Frischwasserstrom noch der Abwasserstrom zu große Werte annehmen. Die sonstigen Prozessparameter entsprechen denen des Referenzversuchs A1 (vgl. Tabelle 14 in Kapitel 3.3). Das L/G-Verhältnis beträgt demnach bei allen drei Versuchen 2.8. Das bei den Versuchen auftretende Temperaturprofil im Absorber ist in Abbildung 40a dargestellt.

Es wird deutlich, dass die Variation der Rauchgastemperatur einen Einfluss auf nahezu das gesamte Temperaturprofil aufweist. Bei Reduktion der Rauchgastemperatur um 25 °C ausgehend von dem Versuch A1 bis zum Versuch A23 verschiebt sich die Flüssigkeitstemperatur am Absorbbersumpf um ca. 13.7 °C, während sich das restliche Temperaturprofil um maximal 6.4 °C verändert. Die geringere Änderung der Flüssigkeitstemperatur im Vergleich zur Rauchgastemperatur resultiert aus dem L/G-Verhältnis von 2.8 und der höheren spezifischen Wärmekapazität der Flüssigphase.



**Abbildung 40:** Variation der Rauchgastemperatur am Absorbereintritt in der Versuchsreihe V8: (a) Temperaturprofile im Absorber für die Flüssigphase (offene Symbole) und die Gasphase (gefüllte Symbole) für die Versuche A23, A22, A1 ( $T^{\text{RG}}$ :  $\circ = 23.2$  °C,  $\square = 35.2$  °C,  $\triangle = 48.0$  °C). (b) Verlauf der spezifischen Verdampferleistung.

Der Verlauf der spezifischen Verdampferleistung ist in Abbildung 40b dargestellt. Demnach ist kein starker Einfluss der Rauchgastemperatur auf die spezifische Verdampferleistung zu erkennen. Dies entspricht auch der Beobachtung, dass die Verläufe der  $\text{CO}_2$ -Beladungen im regenerierten und beladenen Lösungsmittel, die den Regenerationsaufwand im Desorber bestimmen, keine eindeutige Tendenz mit zunehmender Rauchgastemperatur aufweisen (vgl. Abb. 155a in Anhang C.3.8). Die Betrachtung der einzelnen Beiträge an der Regenerationsenergie (vgl. Abb. 155b in Anhang C.3.8) zeigt, dass der Strippdampfbedarf mit zunehmender Rauchgastemperatur zwar leicht zunimmt, aber der Energiebedarf zum Aufheizen des Lösungsmittels dementsprechend abnimmt. Die Ursache für den zuletzt genannten Effekt liegt in der veränderten Temperatur im Absorbereintritt, die sich sowohl auf die Flüssigkeitstemperatur T44 am Desorbereintritt als auch auf die Dampftemperatur T27 am Gasaustritt am Desorberkopf auswirkt.

## 3.6 Schlussfolgerungen für den optimalen Anlagenbetrieb

Für die Auslegung eines Absorptions-Desorptions-Prozesses zur  $\text{CO}_2$ -Abtrennung mit wässrigen Aminlösungen und zur Optimierung des Anlagenbetriebs ist insbesondere ein Verständnis der Kopplung zwischen Absorber und Desorber wichtig. Die Zusammenhänge zwischen dem treibenden Gefälle für den  $\text{CO}_2$ -Stofftransport im Absorber und dem spezifischen Regenerationsenergiebedarf im Desorber wurden hier anhand von Variationen des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks, des  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrads und des Rauchgasstroms erläutert. Bei vorgegebenen Rauchgasbedingungen, einem spezifizierten  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad und festgelegten sonstigen Prozessbedingungen, wie z.B. der Lösungsmittelstrom, liegt das im Absorber benötigte treibende Gefälle des  $\text{CO}_2$ -Stoffübergangs fest. Die  $\text{CO}_2$ -Beladungen im regenerierten und beladenen Lösungsmittel müssen sich dann so einstellen, dass sich dieses benötigte treibende Gefälle ergibt. Dadurch ist auch die Trennaufgabe im Desorber festgelegt, wodurch zwingend der benötigte spezifische Regenerationsenergiebedarf im Desorber bestimmt wird.

Zur Optimierung des Energiebedarfs des Absorptions-Desorptions-Prozesses bei bekannten Rauchgasrandbedingungen und festgelegtem  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad kann das treibende Gefälle für den Stofftransport durch mehrere Prozessparameter beeinflusst werden. Diese Einflussmöglichkeiten sind im Folgenden zusammengefasst:

- Bei der Auslegung einer Anlage spielt die Festlegung der Kolonnenhöhen von Absorber und Desorber eine wichtige Rolle. Insbesondere die Absorberhöhe stellt einen limitierenden Faktor für den  $\text{CO}_2$ -Stofftransport aus dem Rauchgas in das Lösungsmittel dar. Wird die Absorberhöhe so dimensioniert, dass beim Anlagenbetrieb an einer Stelle im Absorber die Arbeitslinie nahezu die zugehörige Gleichgewichtslinie erreicht, so wird ein minimaler Energiebedarf erzielt. Allerdings ist hierbei ein Kompromiss zwischen Investitionskosten und Betriebskosten zu finden. Bei einer existierenden Anlage besteht durch Verwendung von Kolonneneinbauten mit einer höheren spezifischen Oberfläche die Möglichkeit zur Reduzierung der Verdampferleistung.
- Der Lösungsmittelstrom ist der wichtigste und auch in der Regel der am einfachsten zu ändernde Prozessparameter. Dadurch werden drei der vier Energiebeiträge zur Verdampferleistung im Desorber bestimmt. Einerseits wird direkt durch den Lösungsmittelstrom der Energiebedarf zum Aufheizen des Flüssigkeitsstroms im Desorber festgelegt. Andererseits beeinflusst der Lösungsmittelstrom über die Mengenbilanz die Differenz zwischen Rich Loading und Lean Loading, wodurch der Aufwand der Regeneration im Desorber und insbesondere der Stripddampfbedarf festgelegt werden. Der Stripddampfstrom beeinflusst wiederum direkt den Energiebedarf zum Aufheizen des Kondensatrücklaufs. Der optimale Lösungsmittelstrom lässt sich durch eine Variationsstudie bei gleichzeitiger Anpassung des Energiebedarfs auf einen konstanten  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad und ansonsten konstanten Prozessbedingungen ermitteln.

- Durch den Desorberdruck wird die Temperatur im Desorber und im Verdampfer beeinflusst. Durch eine Druckerhöhung kann so die zyklische Beladbarkeit des Lösungsmittels zwischen der Gleichgewichtskurve des Absorbers und derjenigen des Desorbers erhöht werden. Dadurch nimmt der Aufwand zur Lösungsmittelregeneration im Desorber ab, so dass durch Reduktion des Stripddampfbedarfs eine geringere Verdampferleistung erzielt werden kann. Bei zu hohen Temperaturen muss allerdings mit einer verstärkten Lösungsmitteldegradation gerechnet werden.
- Die Art und die Zusammensetzung des Lösungsmittels beeinflussen zahlreiche Stoffeigenschaften, u.a. die Absorptionenthalpie und insbesondere die Verläufe der Gleichgewichtsisothermen der  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit bei unterschiedlichen Temperaturen. Damit können alle vier Energiebeiträge zur Verdampferleistung im Desorber beeinflusst werden. Die Gleichgewichtsdaten legen über die zyklische Kapazität den optimalen Lösungsmittelstrom fest. Wie bereits bei der Diskussion des Einflusses des Lösungsmittelstroms erläutert, werden dadurch drei Beiträge zur Regenerationsenergie festgelegt. Darüber hinaus bestimmt die Absorptionenthalpie den Energiebedarf zur Desorption des  $\text{CO}_2$ .
- Die Festlegung der Rauchgas- und Lösungsmitteltemperatur am Absorbereintritt kann sowohl die Reaktionsgeschwindigkeiten in der Flüssigphase als auch die Lage des Gleichgewichtszustandes beeinflussen. Dabei hängt der Temperatureinfluss von dem L/G-Verhältnis ab. Bei der Variation der genannten Temperaturen muss die Gesamtwasserbilanz des Absorptions-Desorptions-Prozesses stets erfüllt werden. Dabei muss vermieden werden, dass die Verdampferleistung nur aus Gründen der Einhaltung der Wasserbilanz erhöht werden muss.

## 4 Simulation der Reaktivabsorption von CO<sub>2</sub> mit wässrigen MEA-Lösungen

### 4.1 Übersicht über Kolonnenmodelle

Zur Auslegung und Optimierung von verfahrenstechnischen Prozessen werden heute Prozesssimulationswerkzeuge eingesetzt, in denen ein Prozessfließbild durch Verschaltung von Apparatmodellen aufgebaut wird [45, 125]. Dabei stehen zur mathematischen Beschreibung von einzelnen Apparaten Modelle mit unterschiedlichem Detaillierungsgrad zur Verfügung. Die geeignete Auswahl eines Apparatmodells stellt immer einen Kompromiss zwischen dem Modellierungs- und Simulationsaufwand einerseits und der Güte der Abbildung des realen Apparates andererseits dar. Voraussetzung für die simulationsbasierte Auslegung einer großtechnischen Anlage ist, dass ein Modell eingesetzt wird, welches scale-up-fähig ist und anhand von geeigneten experimentellen Daten validiert wurde. Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche an der Technikumsanlage können entsprechend zur Modellvalidierung genutzt werden.

Bei dem Prozess der CO<sub>2</sub>-Abtrennung mittels Reaktivabsorption liegt die Herausforderung in einer möglichst realitätsnahen Abbildung des Absorbers und des Desorbers. Hierzu sind, wie in der thermischen Verfahrenstechnik allgemein, zwei grundlegend verschiedene Modellierungskonzepte bekannt, nämlich das Gleichgewichtsstufenmodell einerseits und Stoffübergangsmodelle andererseits. In der Literatur werden diese unterschiedlichen Modellierungsansätze zur Simulation des Absorptions-Desorptions-Prozesses zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung eingesetzt, worauf im Folgenden eingegangen wird. Die vorliegenden Veröffentlichungen beschränken sich aufgrund der ungenügenden Stoffdatenlage bei anderen Systemen auf die CO<sub>2</sub>-Absorption mit wässrigen MEA-Lösungen.

Das Gleichgewichtsstufenmodell wird beispielsweise in [5] eingesetzt. Dabei werden Absorber und Desorber jeweils mit einer bestimmten Anzahl an Gleichgewichtsstufen abgebildet. Die Schwierigkeit bei dieser Vorgehensweise liegt in der Übertragung der theoretischen Stufenzahlen auf die reale Kolonnenhöhe. Diese kann bei Packungs- und Füllkörperkolonnen mithilfe des HETP-Werts ermittelt werden, der die Höhe einer theoretischen Trennstufe angibt. Der HETP-Wert fasst sämtliche Einflussgrößen auf den Stoffübergang zusammen und gibt damit die Stoffübergangscharakteristik einer Kolonne mit definierten Einbauten für ein

bestimmtes Stoffsystem an. Die Übertragung des HETP-Werts aus Messungen an Testsystemen insbesondere auf Absorptions- und Reaktivabsorptionsprozesse ist aufgrund einer erheblichen Stoffübergangslimitierung und wegen des starken Einflusses von Reaktionsgeschwindigkeiten nahezu unmöglich [45, 125]. In [5] wird deshalb mit den Ergebnissen der Gleichgewichtsstufenrechnung eine nachgeschaltete Stoffübergangsrechnung durchgeführt, um die Kolonnenhöhen zu bestimmen. Diese Vorgehensweise weist allerdings den Nachteil auf, dass die Kolonnenhöhen erst ein Ergebnis der Simulationsrechnungen sind. Aufgrund dessen ist bei dieser Methodik die Simulation des Absorptions-Desorptions-Prozesses bei vorgegebenen Kolonnenhöhen nur iterativ möglich. Zudem muss beachtet werden, dass bei einer geringen Anzahl an theoretischen Stufen im Absorber bzw. Desorber Temperatur- und Konzentrationsprofile nur unzureichend abgebildet werden können. Diese Ergebnisse beeinflussen aber den Stoffübergang, so dass es bei der nachgeschalteten Stoffübergangsrechnung zu einer ungenauen Berechnung der Kolonnenhöhe kommen kann.

Die in der Literatur verwendeten Stoffübergangsmodelle zur Simulation der CO<sub>2</sub>-Absorption in wässrige MEA-Lösungen unterscheiden sich in dem Detaillierungsgrad, der direkt mit der Anzahl an benötigten Modellparametern verknüpft ist. Häufig werden Modelle verwendet, die auf der Zweifilmtheorie basieren. Der Hauptunterschied verschiedener Modellierungsansätze liegt insbesondere in der Art und Weise, wie der Einfluss der chemischen Reaktion auf die Verstärkung des Stofftransports berücksichtigt wird. Das in [94, 131] verwendete Stoffübergangsmodell betrachtet nur den Stoffübergang der pauschalen Komponenten CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Die Verstärkung des Stofftransports wird dabei mit einem Enhancementfaktor E beschrieben. Für einfache Reaktionen kann ein analytischer Ansatz zur Bestimmung des Enhancementfaktors abgeleitet werden [45]. Für komplexere Reaktionssysteme, wie es hier bei der CO<sub>2</sub>-Abtrennung mit wässrigen MEA-Lösungen vorliegt, besteht die Schwierigkeit einer realitätsnahen Bestimmung des Enhancementfaktors, der u.a. von der Temperatur und der wahren Zusammensetzung der Flüssigphase beeinflusst wird [125]. In [94, 131] werden Ansätze aus der Literatur zur Beschreibung des Enhancementfaktors E verwendet.

In [43] wird ein rigoroses Stoffübergangsmodell in einem kommerziellen Prozesssimulator mit Berücksichtigung der wahren Speziesverteilung in der Flüssigphase verwendet. Dabei wird der Flüssigkeitsfilm als ein Element ohne weitere Diskretisierung betrachtet. Die Verstärkung des Stofftransports durch die chemische Reaktion ergibt sich durch Berücksichtigung der kinetisch limitierten Reaktionen (V) und (X) sowie der Gleichgewichtsreaktionen (IV), (VI) und (VII) in dem Volumen des Flüssigkeitsfilms. Der Nachteil dieser Vorgehensweise liegt darin, dass der Einfluss der Konzentrationsverläufe im Flüssigkeitsfilm nicht enthalten ist. Aus diesem Grund wird die Reaktionsrate üblicherweise mit einer gemittelten Konzentration für den gesamten Flüssigkeitsfilm berechnet, was zu einer ungenauen Abbildung des Reaktionsumsatzes führen kann. Um die Übereinstimmung mit experimentellen Daten zu erreichen, wurde in [43] die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Carbamatbildung (X) angepasst.

Zur weiteren Detaillierung eines Stoffübergangsmodells wird in [73] der Einfluss der chemischen Reaktionen im Flüssigkeitsfilm auf das Konzentrationsprofil durch eine äquidistante Filmdiskretisierung berücksichtigt, wodurch sich die Verstärkung des Stofftransports aus der Lösung des gesamten Gleichungssystems ergibt. Der Konzentrationsgradient im gasseitigen Film ist für das betrachtete System  $\text{H}_2\text{O}$ -MEA- $\text{CO}_2$  typischerweise klein, so dass eine Diskretisierung nicht notwendig ist. Um die Konzentrationsprofile und die Profile der Reaktionsraten im Flüssigkeitsfilm ausreichend abzubilden, muss eine geeignete Anzahl an Diskretisierungselementen gewählt werden. Da mit zunehmender Zahl an Diskretisierungselementen der Rechenaufwand ansteigt, muss ein Kompromiss zwischen Genauigkeit und Aufwand gefunden werden. Bei dem System  $\text{H}_2\text{O}$ -MEA- $\text{CO}_2$  treten üblicherweise große Gradienten in der Nähe der Phasengrenze auf, während sich zur Bulkphase hin geringere Gradienten ergeben. Aus diesem Grund wird zur Steigerung der Recheneffizienz in [6, 7] eine nichtäquidistante Diskretisierung des Flüssigkeitsfilms vorgeschlagen.

Neben dem Zweifilmmodell sind weitere Stoffübergangstheorien bekannt. In [128] wird die Penetrationstheorie verwendet, welche zudem mit dem Zweifilmmodell mit verschiedenen Ansätzen zur Berechnung des Enhancement-Faktors verglichen wird. Die Ergebnisse zeigen insbesondere im Bereich hoher  $\text{CO}_2$ -Beladungen  $\alpha_{\text{CO}_2}$  erhebliche Abweichungen zur Penetrationstheorie. Der Vergleich mit einem rigorosen Zweifilmmodell mit Filmdiskretisierung wird allerdings nicht geführt.

## 4.2 Stoffübergangsmodell in dem Prozesssimulationswerkzeug CHEMASIM

Die notwendigen Modellgleichungen zur Abbildung des Absorptions-Desorptions-Prozesses können in zwei Klassen, nämlich Stoffdatenmodelle und Apparatemodelle, unterschieden werden. Letztere umfassen Modelle für die Kolonnen als Hauptapparate sowie zusätzliche einfache Modelle für Wärmeübertrager, Mischer, Splitter und Entspannungsbehälter. Zur Beschreibung der Kolonnen wird in der vorliegenden Arbeit das in [6, 7] beschriebene Stoffübergangsmodell mit Berücksichtigung von Filmreaktionen bei Verwendung einer nicht-äquidistanten Filmdiskretisierung eingesetzt, welches in dem Prozesssimulationswerkzeug CHEMASIM<sup>1</sup> verfügbar ist. Eine Übersicht über die wichtigsten benötigten Stoffdaten wird in Tabelle 26 gegeben. Weitere Details, insbesondere zur Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts und zur Reaktionskinetik, sind in Anhang D.1 dargestellt.

Der Aufbau des verwendeten Stoffübergangsmodells einer Kolonne wird im Folgenden anhand des Schemas in Abbildung 41 erläutert. Die Kolonne wird dabei äquidistant in  $N_H$  Höhenelemente diskretisiert, um Änderungen von Zustandsgrößen über der Höhe mit ausrei-

<sup>1</sup>Prozesssimulationswerkzeug der BASF SE, Ludwigshafen.

**Tabelle 26:** Übersicht über die wichtigsten benötigten Stoffdaten.

Stoffdaten	Verwendung
Dampfdruck für H <sub>2</sub> O und Amine	Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts
Henry-Konstante für CO <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O	
Gleichgewichtskonstanten der auftretenden Reaktionen	
Aktivitätskoeffizienten molekularer und ionischer Spezies in der Flüssigphase (z.B. aus dem Elektrolyt-NRTL-Modell)	
Kalorische Daten: Wärmekapazitäten, Verdampfungsenthalpie, Absorptionenthalpie, Wärmeleitfähigkeiten	Energiebilanzierung
Reaktionskinetische Parameter: Stoßfaktor und Aktivierungsenergie	Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit
Diffusionskoeffizienten in der Gas- und Flüssigphase	Maxwell-Stefan-Transportansatz, fluiddynamische Korrelationen
Dichte der Gas- und Flüssigphase	Fluiddynamische Korrelationen für Grenzschichtdicken und effektive Phasengrenzfläche
Viskosität der Gas- und Flüssigphase	
Oberflächenspannung der Flüssigphase	

chender Genauigkeit aufzulösen. Jedes Höhenelement besteht dabei aus ideal durchmischten Bulkphasen von Gas und Flüssigkeit, sowie aus dem Zweifilmmodell, das den Wärme- und Stofftransportwiderstand abbildet. In diesem Modell wird angenommen, dass an der Phasengrenze zwischen Gas und Flüssigkeit thermodynamisches Gleichgewicht vorliegt. Um die physikalisch-chemischen Vorgänge im Film aufzulösen, erfolgt eine Diskretisierung in  $N_F$  Bilanzelemente. Eine wesentliche Annahme zur konsistenten Lösung der Modellgleichungen liegt in der Festlegung einer einheitlichen Filmdicke  $\delta^F$  bzw.  $\delta^G$  für alle Komponenten. Für jedes Bilanzelement werden Mengenbilanzen, die Energiebilanz, Wärme- und Stofftransportansätze sowie Ansätze zur Beschreibung von chemischen Reaktionen aufgestellt. Dabei wird angenommen, dass der Wärme- und Stofftransport lediglich senkrecht zur Phasengrenze auftritt. Das bei der CO<sub>2</sub>-Absorption in wässrige MEA-Lösungen auftretende Reaktionssystem kann entsprechend den Erläuterungen in Kapitel 2.3.2 in kinetisch limitierte Reaktionen und Gleichgewichtsreaktionen unterschieden werden. Letztere werden jeweils durch eine Gleichgewichtskonstante beschrieben, während für die kinetisch limitierten Reaktionen ein Geschwindigkeitsansatz benötigt wird. Der hier verwendete thermodynamisch konsistente Kinetikansatz ist in Anhang D.1.2 angegeben. Die Diffusionsströme werden mit dem erweiterten Maxwell-Stefan-Ansatz für Mehrkomponentendiffusion in elektrolythaltigen Systemen

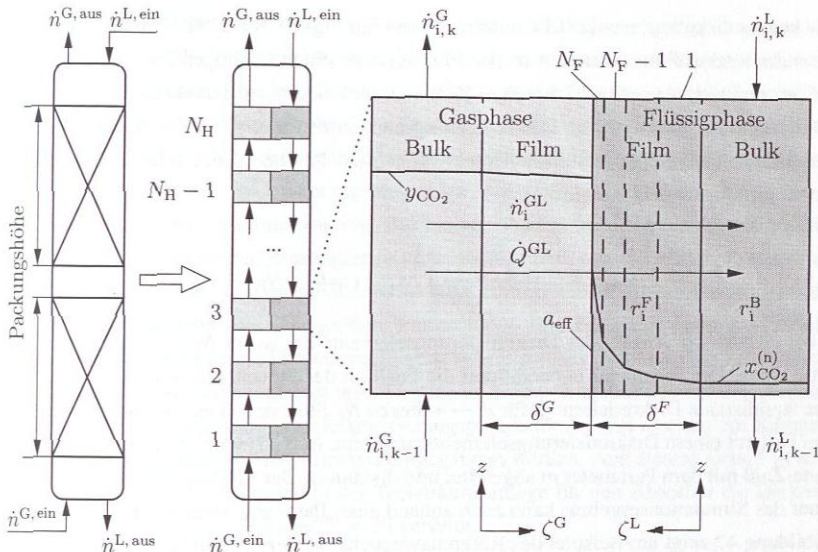


Abbildung 41: Stoffübergangsmodell einer Kolonne mit Diskretisierung der Kolonnenhöhe und des Flüssigkeitsfilms.

beschrieben.

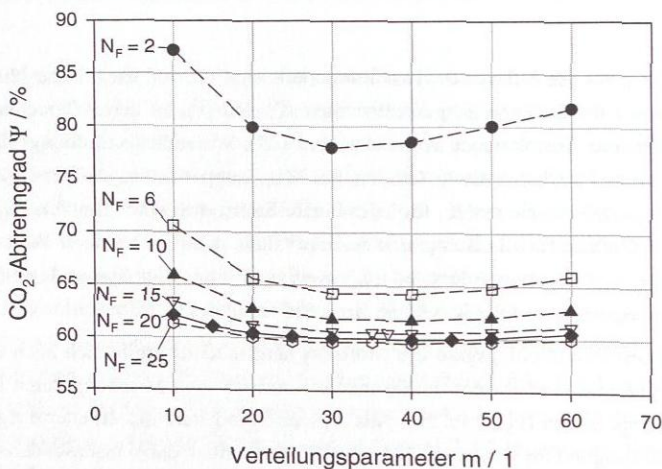
Wichtige Parameter des erläuterten Zweifilmmodells sind u.a. die spezifische Phasengrenzfläche  $a_{\text{eff}}$  sowie die Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_{ij}^G$  und  $\beta_{ij}^L$ , zu deren Berechnung in der Literatur zahlreiche Korrelationen vorhanden sind [45]. Wesentliche Einflussgrößen hierbei sind Stoffdaten und fluiddynamische Größen. Bei Mehrkomponentensystemen ergibt sich aus den Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_{ij}$  für jedes binäre Stoffpaar  $ij$  eine Filmdicke  $\delta_{ij}$ . Um eine einheitliche Filmdicke für alle Komponenten zu erhalten, muss ein mittlerer Wert verwendet werden. Da der Stofftransportwiderstand im gaseitigen Film in dem System  $\text{H}_2\text{O}$ -MEA- $\text{CO}_2$  üblicherweise gering ist, erfolgt hier keine Diskretisierung des Gasfilms.

Mit dem großen Detaillierungsgrad des Stoffübergangsmodells ergibt sich auch eine große Anzahl an benötigten Parametern, insbesondere Reinstoff- und Mischungsdaten für die betrachteten Komponenten (vgl. Tab. 26). Aus diesem Grund steht das erläuterte rigorose Kolonnenmodell lediglich für wenige gut bekannte Lösungsmittel, dabei insbesondere MEA, zur Verfügung. Zur Validierung des Stoffübergangsmodells sollten die mit den verwendeten Parametern berechneten Stoffdaten anhand von experimentellen Daten überprüft werden. Aus diesem Grund wird in Anhang D.1.1.2 ein Vergleich von berechneten Gleichgewichtsdaten der  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit in wässrigen MEA-Lösungen mit experimentellen Ergebnissen gezeigt.

Wie bereits diskutiert, hat die Diskretisierung des Flüssigkeitsfilms bei Absorptionsprozessen mit auftretenden Filmreaktionen in der Flüssigphase einen wichtigen Einfluss auf die Güte einer realitätsnahen Abbildung einer Kolonne. Um eine ausreichende Diskretisierung mit möglichst geringer Anzahl an Diskretisierungselementen zu erreichen, wird hier eine nicht-äquidistante Verteilung der Stützstellen verwendet. Die Position  $\zeta_i$  der Stützstelle  $i$  ergibt sich gemäß [6, 7] nach Gleichung (2).

$$\zeta_i = \delta \cdot \left( \frac{i}{N_F} \right)^{\frac{1}{m}} \quad i = 0 \dots N_F \quad (2)$$

Dabei gibt  $N_F$  die Anzahl der Diskretisierungselemente an, wofür  $N_F + 1$  Stützstellen benötigt werden. Der Parameter  $m$  beeinflusst die Position der Stützstellen. Für  $m = 1$  ergibt sich eine äquidistante Diskretisierung, für  $m \rightarrow \infty$  liegen  $N_F$  Stützstellen an der Phasengrenze, was dem Fall mit einem Diskretisierungselement entspricht. In [6, 7] wird ein Zusammenhang der Hatta-Zahl mit dem Parameter  $m$  abgeleitet und diskutiert. Der Einfluss der Parameter  $N_F$  und  $m$  auf das Simulationsergebnis kann auch anhand einer Parametervariation diskutiert werden. Abbildung 42 zeigt am Beispiel des Referenzversuchs A1 der Technikumsanlage das Verhalten des  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrads bei Variation von  $N_F$  und  $m$  für die Simulation des Absorbers bei festgelegter Kolonnenhöhe und bei Vorgabe des Gas- und Flüssigkeitsstroms am Absorbereintritt.



**Abbildung 42:** Einfluss der Anzahl  $N_F$  an Diskretisierungselementen im Flüssigkeitsfilm und des Verteilungsparameters  $m$  auf den  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad  $\Psi$  bei Simulation des Absorbers mit den Bedingungen des Referenzversuchs A1 der Technikumsanlage.

Zum einen wird deutlich, dass bei einer geringen Anzahl an Diskretisierungselementen die  $\text{CO}_2$ -Abtrennung deutlich zu hoch ist. Die Ursache liegt in einer unzureichenden Abbildung der Konzentrationsprofile. Bei lediglich zwei Diskretisierungselementen ergeben sich über den gesamten Flüssigkeitsfilm zu hohe  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen, wodurch sich bei Berechnung der Reaktionskinetik ein zu starker Reaktionsumsatz ergibt. Der Verlauf der  $\text{CO}_2$ -Abtrennung bei konstanter Anzahl an Diskretisierungselementen in Abhängigkeit von dem Parameter  $m$  zeigt das Verhalten einer Minimumskurve. Bei kleinen Werten für  $m$  ist die Anzahl an Diskretisierungselementen an der Phasengrenze nicht ausreichend, um die steilen Konzentrationsgradienten aufzulösen. In diesen Fällen wird die Reaktion wieder überschätzt, so dass die  $\text{CO}_2$ -Abtrennung ansteigt. Bei sehr großen Werten für  $m$  sind die allermeisten Diskretisierungselemente sehr nahe an die Phasengrenze verschoben, so dass wiederum die Konzentrationsgradienten nicht richtig abgebildet werden können, wodurch erneut der Reaktionsumsatz überschätzt wird. Bei der Wahl der Diskretisierungsparameter  $N_F$  und  $m$  muss ein Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenzeit eingegangen werden. Aus diesem Grund werden im Folgenden bei der Nachsimulation der Technikumsanlage für den Absorber die Diskretisierungsparameter  $N_F^{\text{Abs}} = 15$  und  $m^{\text{Abs}} = 30$  gewählt.

Die hier zur Simulation des Absorptions-Desorptions-Prozesses spezifizierten Freiheitsgrade entsprechen den Betriebsgrößen, die auch beim Anlagenbetrieb vorgegeben werden müssen. Dies sind im Wesentlichen die bereits in Tabelle 14 zusammengefassten Größen. Dabei wird die Verdampferleistung eingestellt und der  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad  $\Psi$  ergibt sich aus den Zwangsbedingungen des Systems. Üblicherweise wird jedoch für den Absorber ein definierter  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad gefordert, so dass dieser in der Simulation spezifiziert wird. Dann ergibt sich die benötigte Verdampferleistung als Ergebnis der Simulation. Diese Vorgehensweise ist insbesondere für die Simulation einer Anlage mit hohen Wärmeverlusten sinnvoll, da der experimentelle  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad üblicherweise mit höherer Genauigkeit bestimmt werden kann als die Wärmeverluste.

### 4.3 Modellvalidierung anhand von Experimenten der Technikumsanlage

Die Validierung des im vorherigen Abschnitt erläuterten Modells erfolgte mit den in Kapitel 3 gezeigten MEA-Versuchen an der Technikumsanlage. Zur Bestimmung der effektiven Phasengrenzfläche sowie der Stoffübergangskoeffizienten bzw. der Filmdicken für die Simulation der mit der strukturierten Packung Mellapak 250.Y<sup>TM</sup> ausgestatteten Technikumsanlage werden die entsprechenden Korrelationen von Billet und Schultes [45] eingesetzt.

Eine Vorabsimulation des Absorbers für den Referenzversuch A1 mit spezifiziertem Rauchgas- und Lösungsmittelstrom hat gezeigt, dass auch mit Verwendung der optimierten

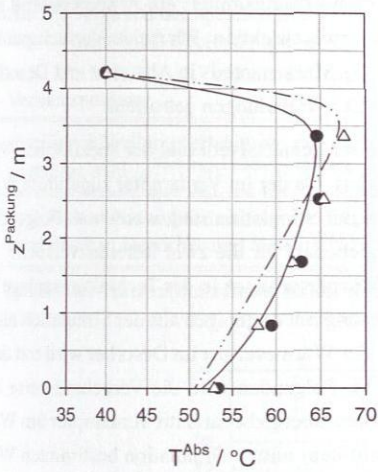
Diskretisierungsparameter  $N_F$  und  $m$  ein zu geringer CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad vorhergesagt wird (siehe auch Abb. 168 in Anhang D.1.2). Da experimentelle Gleichgewichtsdaten zur CO<sub>2</sub>-Löslichkeit in einer wässrigen MEA-Lösung mit akzeptabler Genauigkeit durch das Modell wiedergegeben werden (siehe Anhang D.1.1.2), wird auch das treibende Gefälle für den CO<sub>2</sub>-Stofftransport im Absorber richtig wiedergegeben. Folglich muss die Abweichung im CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad zwischen Experiment und Simulation durch eine unzureichende Beschreibung von Parametern herrühren, die den Stoffübergang beeinflussen. Dies sind Reaktionskinetiken, Diffusionskoeffizienten, die effektive Phasengrenzfläche oder die Filmdicken. Analog zur Vorgehensweise in [43] wird hier der Stoßfaktor  $k_{\infty}$  der Carbamatbildungsreaktion (X) einmalig anhand der Absorbersimulation für den Referenzversuch A1 angepasst. Um eine Übereinstimmung des CO<sub>2</sub>-Abtrenngrads und des Profils des CO<sub>2</sub>-Massenanteils im Absorber zu erreichen, wird der Stoßfaktor um einen Faktor von ca. 2.7 erhöht. Eine physikalisch-chemisch besser begründete Modellanpassung hätte den Rahmen der vorliegenden Arbeit gesprengt. Der grafische Vergleich der Absorbersimulationen mit dem Experiment ist für die Anpassung des Stoßfaktors in Anhang D.1.2 dargestellt.

Zur Abbildung der Technikumsanlage wird das in Abbildung 169 in Anhang D.2.1 dargestellte Prozessflussbild mit den dort ebenfalls angegebenen Diskretisierungsparametern verwendet. Da der Fokus bei der Validierung des Simulationsmodells auf der technisch interessierenden Lösungsmittelzusammensetzung mit 0,3 g/g MEA liegt, werden hier die Versuche A1 bis A23, A28 und A29 simuliert. Bei den Simulationen wird jeweils der CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad spezifiziert, so dass die Verdampferleistung ein Ergebnis der Berechnung ist. Zusätzlich werden in dem Simulationsflowsheet weitere Wärmeübertrager eingeführt, um Wärmeverluste in Rohrleitungen zu berücksichtigen. Aufgrund dessen wird in der Simulation insbesondere auch direkt die Temperatur des beladenen Lösungsmittels am Desorbereintritt spezifiziert.

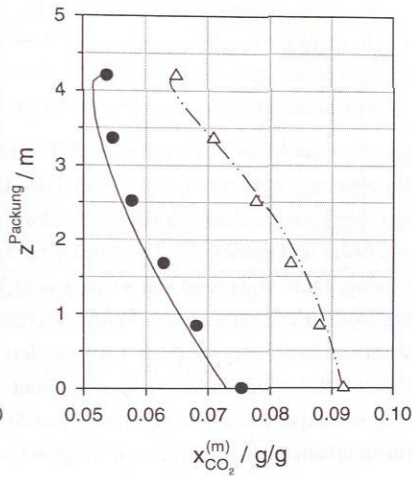
Der Vergleich der Temperatur- und Konzentrationsprofile<sup>1</sup> in Absorber und Desorber ist beispielhaft für die in Kapitel 3.3 diskutierten Referenzversuche A1 und A2 der Technikumsanlage in Abbildung 43 zusammengefasst.

Die Temperatur- und Konzentrationsprofile zeigen alle eine akzeptable Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Zu betonen ist, dass die Kinetikanpassung lediglich für die Absorbersimulation des Referenzversuchs A1 erfolgte. Die Abbildung des Desorbers ist ohne weitere Anpassung möglich. Auch die Simulation des Referenzversuchs A2 mit deutlich unterschiedlichen Bedingungen im Vergleich zu A1 zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation ohne weitere Anpassung. Die geringfügige Abnahme des CO<sub>2</sub>-Massenanteils in dem obersten Diskretisierungselement des Absorbers in Abbildung

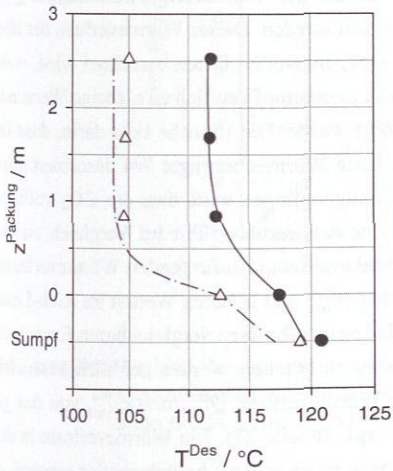
<sup>1</sup>Die CO<sub>2</sub>-Massenanteile aus dem Experiment werden jeweils in der nicht normierten Form dargestellt. Eine Normierung auf die Komponenten H<sub>2</sub>O+MEA+CO<sub>2</sub> ist aufgrund fehlender Profile des H<sub>2</sub>O-Massenanteils nicht möglich, der sich dadurch ergebende Fehler in den CO<sub>2</sub>-Massenanteilen ist jedoch gering. Bei den Proben des regenerierten und beladenen Lösungsmittels der Versuche A1 und A2 wird die Schließbedingung mit einer Genauigkeit von 0,4 - 2,3 % erfüllt.



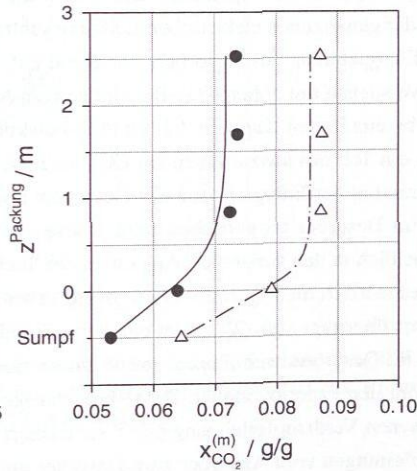
(a)



(b)



(c)



(d)

**Abbildung 43:** Vergleich von Simulation (Linien) und Experiment (Symbole) für die Referenzversuche A1 (—, ●) und A2 (---, △): (a) Temperaturprofile im Absorber. (b) Profile des CO<sub>2</sub>-Massenanteils im Absorber. (c) Temperaturprofile im Desorber. (d) Profile des CO<sub>2</sub>-Massenanteils im Desorber.

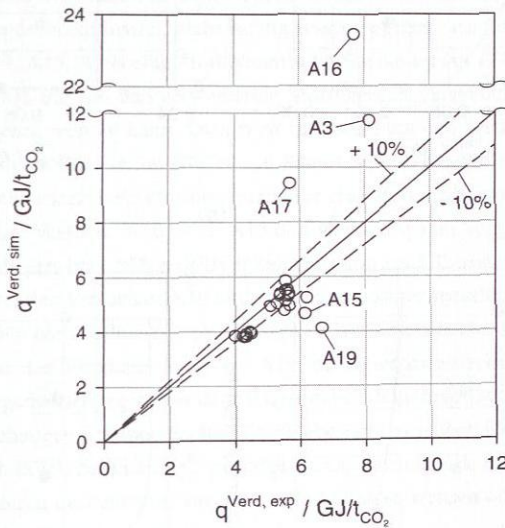
43b resultiert aus dem Vermischen des regenerierten Lösungsmittels am Absorbereintritt mit dem überlaufenden Waschwasser aus der Absorberwaschsektion. Für beide Versuchspunkte A1 und A2 werden die gemessenen Profile des CO<sub>2</sub>-Massenanteils in Absorber und Desorber gut von dem simulierten Profil ohne Vorgabe der CO<sub>2</sub>-Beladungen getroffen.

Die enge Kopplung zwischen der CO<sub>2</sub>-Beladung im Lean Solvent und der spezifischen Verdampferleistung wurde bereits in Kapitel 3 diskutiert. Da der im Verdampfer zugeführte Wärmestrom, wie auch das Lean Loading, Ergebnisse der Simulation sind, werden im Folgenden der berechnete und gemessene spezifische Energiebedarf für die zwei Referenzversuche A1 und A2 verglichen. Aufgrund von auftretenden Wärmeverlusten in der Technikumsanlage ist der Vergleich der experimentellen Verdampferleistung mit derjenigen aus der Simulation nicht ohne weitere Auswertung möglich. Insbesondere der Wärmeverlust im Desorber wird mit dem verwendeten Kolonnenmodell nicht abgebildet. Im Folgenden wird die Vorgehensweise zur Korrektur des experimentell bestimmten spezifischen Energiebedarfs im Verdampfer um Wärmeverluste erläutert, um einen fairen Vergleich mit dem mittels Simulation bestimmten Wert zu gewährleisten. Die bei der Simulation verwendeten Modelle für den Desorber und den Verdampfer berücksichtigen keine Wärmeverluste. Zum Vergleich mit der experimentell benötigten spezifischen Verdampferleistung muss deshalb der Wärmeverlust im Desorber  $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{Des}}$  von der gemessenen elektrischen Leistung subtrahiert werden. Dieser Wärmeverlust, der über die Energiebilanz des Desorbers basierend auf experimentellen Daten berechnet wird, weist bei Versuchen mit hohen CO<sub>2</sub>-Beladungen am Absorbersumpf deutlich zu niedrige Werte auf, wie bereits in den Kapiteln 3.3.3 und 3.4 diskutiert wurde. Die Ursache liegt darin, dass bereits ein Teil des auszutreibenden CO<sub>2</sub> im Rich-Lean-Wärmeübertrager W4 desorbiert wird, während in der Energiebilanz des Desorbers aber angenommen wird, dass das CO<sub>2</sub> vollständig im Desorber ausgetrieben wird. Diese Art der Auswertung führt im Vergleich zu den tatsächlich in den genannten Apparaten der Technikumsanlage auftretenden Wärmeverlusten zu rechnerisch niedrigeren Werten im Desorber für  $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{Des}}$  und höheren Werten im Rich-Lean-Wärmeübertrager für  $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{W4}}$ . Um einen mit Simulationsergebnissen vergleichbaren Energiebedarf im Desorber nach Abzug von Wärmeverlusten zu erhalten, werden bei allen Versuchen die mit den experimentellen Daten berechneten Wärmeverluste  $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{Des}}$  und  $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{W4}}$  von der gemessenen Verdampferleistung  $\dot{Q}^{\text{Verd}}$  subtrahiert (vgl. Tabelle 27). Die Wärmeverluste in den Rohrleitungen vom Absorber zum Desorber müssen nicht explizit berücksichtigt werden, da bei der Simulation die Lösungsmitteltemperatur am Desorbereintritt spezifiziert wird.

Zur Validierung des verwendeten Prozessmodells wird im Folgenden für die Versuche A1 bis A23, A28 und A29 die spezifische Verdampferleistung in der Simulation mit derjenigen im Experiment nach Abzug von Wärmeverlusten verglichen. Dazu sind beide Werte in dem Paritätsdiagramm in Abbildung 44 gegeneinander aufgetragen. Der Vergleich ergibt für die meisten Versuche eine relative Abweichung von weniger als 10%. Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass die spezifische Verdampferleistung in der Simulation im Vergleich zum Experiment

**Tabelle 27:** Vergleich der spezifischen Verdampferleistung zwischen Simulation und Experiment bei Berücksichtigung von Wärmeverlusten.

Versuchsnummer	A1	A2
spezifische Verdampferleistung, die im Experiment im Desorbersumpf zugeführt wird: $q^{\text{Verd, exp. Leistungsmessung}} / \text{GJ/tCO}_2$	6.16	4.68
spezifische Verdampferleistung im Experiment nach Abzug der Wärmeverluste in Desorber und W4: $q^{\text{Verd, exp}} / \text{GJ/tCO}_2$	5.58	4.35
spezifische Verdampferleistung in der Simulation: $q^{\text{Verd, sim}} / \text{GJ/tCO}_2$	5.10	3.81

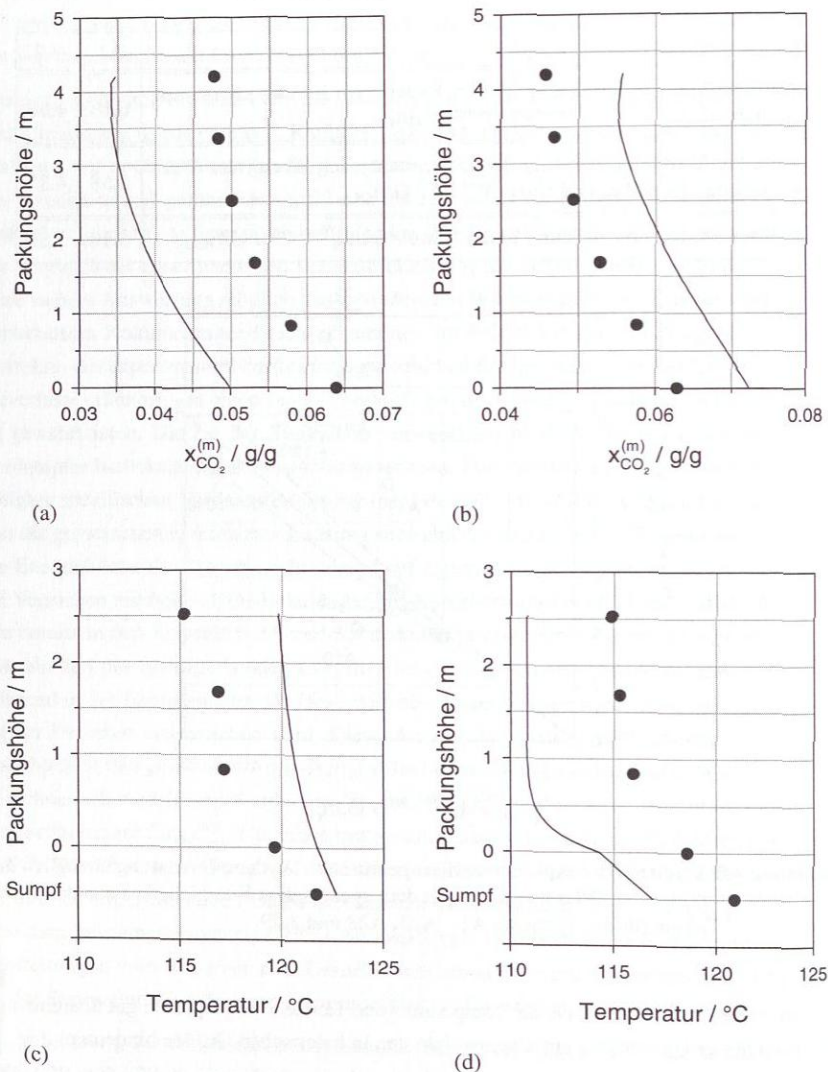


**Abbildung 44:** Vergleich der experimentellen spezifischen Verdampferleistung abzüglich der relevanten Wärmeverluste mit dem spezifischen Energiebedarf aus der Simulation für die Versuche A1 - A23, A28 und A29.

in vielen Fällen zu niedrig ist. Da die Temperatur- und Konzentrationsprofile gut übereinstimmen, kann dieser Unterschied auf Ungenauigkeiten in kalorischen Größen hindeuten.

Bei Betrachtung des Paritätsdiagramms fallen fünf Versuche mit einer besonders großen Abweichung zwischen Experiment und Simulation auf. Für diese Versuche zeigt der Vergleich sowohl der  $\text{CO}_2$ -Konzentrationsprofile in der Flüssigphase im Absorber als auch der Temperaturprofile im Desorber zwischen Experiment und Simulation eine typische Abhängigkeit von der Abweichung des spezifischen Energiebedarfs zwischen Experiment und Simulation.

Dies wird beispielhaft für die Versuche A3 und A19 in Abbildung 45 veranschaulicht.

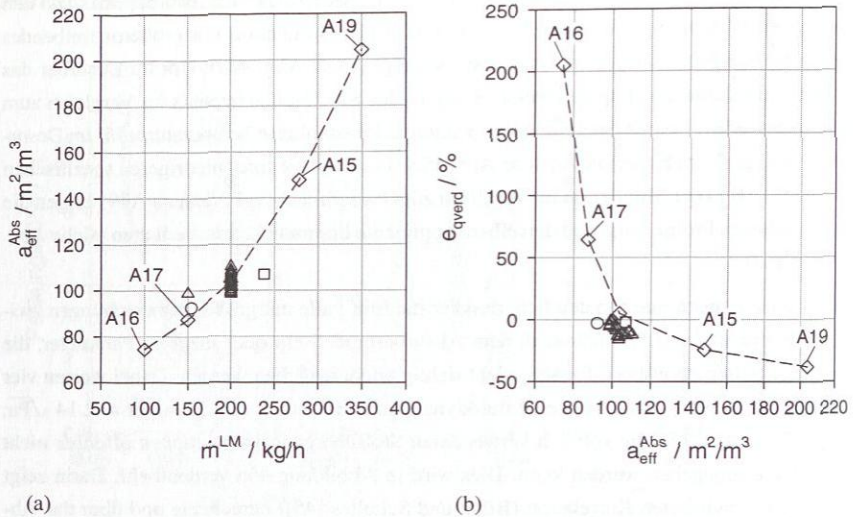


**Abbildung 45:** Vergleich von Kolonnenprofilen aus Simulation (Linien) und Experiment (Symbole) für die Versuche A3 und A19: I. Profile des CO<sub>2</sub>-Massenanteils in der Flüssigphase im Absorber: (a) A3, (b) A19. II. Temperaturprofile im Desorber: (c) A3, (d) A19.

Liegt das simulierte  $\text{CO}_2$ -Konzentrationsprofil in der Flüssigphase im Absorber links von den gemessenen Werten (vgl. Versuch A3), so wird in der Simulation ein größeres treibendes Gefälle für den Stofftransport im Absorber benötigt (siehe Abb. 45a). Um im Desorber das entsprechende Lean Loading zu erreichen, ergibt das Simulationsergebnis im Vergleich zum Experiment einen höheren Energiebedarf, wodurch das simulierte Temperaturprofil im Desorber höher liegt als im Experiment (siehe Abb. 45c). Für den Fall eines niedrigeren spezifischen Energiebedarfs in der Simulation im Vergleich zum Experiment (vgl. Versuch A19) zeigen die angesprochenen Profile aufgrund derselben Argumente das umgekehrte Verhalten (siehe Abb. 45b und 45d).

Diese Betrachtungen machen deutlich, dass für die fünf Fälle mit großen Abweichungen zwischen Experiment und Simulation in dem Absorbermodell ein oder mehrere Parameter, die den  $\text{CO}_2$ -Stofftransport beeinflussen, nicht richtig wiedergegeben werden. Dabei weisen vier Versuche (A16, A17, A15, A19) eine fluiddynamische Belastung auf ( $F$ -Faktor  $\approx 2.14 \sqrt{P_a}$ ;  $w_L = 8\text{-}28 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$ ), die von den verwendeten Stoffübergangskorrelationen offenbar nicht sinnvoll wiedergegeben werden kann. Dies wird in Abbildung 46a verdeutlicht. Darin zeigt die mit der verwendeten Korrelation (Billet und Schultes [45]) berechnete und über das Absorberprofil gemittelte spezifische Phasengrenzfläche eine starke Abhängigkeit von der Flüssigkeitsbelastung. Die Versuche A16, A17, A15 und A19 weisen im Vergleich zu den meisten Versuchen eine niedrigere bzw. höhere Flüssigkeitsbelastung auf. Dementsprechend zeigt Abbildung 46b, dass bei den Versuchen A16 und A17 mit niedriger spezifischer Phasengrenzfläche in der Simulation ein deutlich höherer Energiebedarf berechnet wird als im Experiment auftritt, während bei den Versuchen A15 und A19 mit hoher spezifischer Phasengrenzfläche der simulierte Energiebedarf gegenüber dem Experiment kleiner ist. Der fünfte Versuch (A3) mit starken Abweichungen des spezifischen Energiebedarfs zwischen Experiment und Simulation zeichnet sich durch einen extrem niedrigen  $\text{CO}_2$ -Partialdruck im Rauchgas und sehr niedrigen Temperaturen im Absorber aus. Diese Verhältnisse werden offenbar von dem verwendeten Modell nicht zuverlässig beschrieben.

Für die Auslegung einer großtechnischen Anlage ist der benötigte Regenerationsenergiebedarf von großem Interesse. Das aus der Simulation resultierende Ergebnis für die Verdampferleistung ist bei ausreichend hohen Kolonnen stark mit den Gleichgewichtsdaten der  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit verknüpft. Da diese von dem verwendeten Modell gut wiedergegeben werden, kann erwartet werden, dass der mit dem Prozessmodell ermittelte spezifische Energiebedarf mit akzeptabler Genauigkeit die Realität abbildet.



**Abbildung 46:** Untersuchung des Einflusses der Phasengrenzfläche bei verschiedenen Gasströmen ( $\dot{m}^{\text{RG}}$ :  $\circ = 56 \text{ kg/h}$ ,  $\triangle = 72 \text{ kg/h}$ ,  $\square = 85 \text{ kg/h}$ ,  $\diamond = 100 \text{ kg/h}$ ): (a) Mittlere spezifische Phasengrenzfläche im Absorber aus der Simulation in Abhängigkeit von dem Lösungsmittelstrom. (b) Relative Abweichung der spezifischen Verdampferleistung in der Simulation von derjenigen im Experiment nach Abzug der Wärmeverluste aufgetragen über der mittleren spezifischen Phasengrenzfläche im Absorber aus der Simulation.

#### 4.4 Auslegung der CO<sub>2</sub>-Abtrennung eines Kohlekraftwerks

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass das verwendete Prozessmodell mit dem Stoffübergangsmodell für Absorber, Desorber und die Absorberwaschsektion den Absorptions-Desorptions-Prozess in akzeptabler Genauigkeit abbilden kann, sofern die spezifische Phasengrenzfläche richtig beschrieben wird. In diesem Modell sind lediglich die fluidodynamischen Parameter wie die effektive Phasengrenzfläche und die Stoffübergangskoeffizienten von der Apparategröße und -geometrie abhängig. Werden entsprechende fluiddynamische Korrelationen verwendet, die die genannten Parameter für eine großtechnische Anlage mit ausreichender Genauigkeit abbilden können, so ist mit dem Modell ein Scale-Up möglich. Damit steht ein Simulationswerkzeug zur Verfügung, mit dem die rechnergestützte Auslegung einer großtechnischen Anlage zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung durchgeführt werden kann.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit hinsichtlich der modellgestützten Abbildung des absorptions-Desorptions-Prozesses ist die Modellvalidierung, nicht dessen Anwendung zur

Auslegung eines großtechnischen Prozesses an einem Kraftwerk. Hier soll lediglich beispielhaft anhand des Auslegungspunktes einer CO<sub>2</sub>-Abtrennung für ein Braunkohlekraftwerk die Dimension solcher Anlagen verdeutlicht werden. Die Rauchgasbedingungen werden aus Tabelle 1 übernommen, ferner sollen die in Tabelle 28 zusammengestellten Bedingungen gelten. Bei der Realisierung einer großtechnischen Anlage an einem Kraftwerk würde eine mehrsträngige Fahrweise bevorzugt werden, um extreme Baugrößen von Apparaten zu vermeiden und eine hohe Flexibilität der Anlage bei Lastwechseln des Kraftwerks zu gewährleisten. Hier soll anhand einer einsträngigen Anlage ein Eindruck über die Größenordnung von Massenströmen, des Energiebedarfs und von Kolonnenabmessungen gegeben werden. Die für die Simulation benötigten fluiddynamischen Parameter der hier verwendeten regellosen Füllkörperschüttung IMTP50<sup>TM</sup> werden mittels der Korrelation von Onda [45] berechnet. Bei der hier durchgeführten Simulation werden die Kinetikparameter der Carbamatbildungsreaktion entsprechend [73] ohne Anpassung des Stoßfaktors verwendet. In Ergänzung zu dem bisher betrachteten Prozessfließbild wird hier auch der Bedarf an elektrischer Energie für das Gebläse zur Förderung des Rauchgases durch den Absorber sowie für die Kompression des CO<sub>2</sub>-Produktgases bestimmt. Die Kompression wird dabei in drei Stufen mit Zwischenkühlung betrachtet. Das verwendete Simulationsflowsheet sowie die vorgegebenen Diskretisierungsparameter sind in Anhang D.2.2 dargestellt.

Zur Wahl des Betriebspunktes wurden Parameterstudien durchgeführt, bei denen u.a. die Kolonnenhöhen und der Lösungsmittelstrom variiert wurden (Näheres hierzu siehe [55]). Die Ergebnisse für den optimalen Auslegungspunkt sind in Form des Prozessfließbildes in Abbildung 47 zusammengefasst. In Anhang D.3 werden zudem Kolonnenprofile für Absorber und Desorber gezeigt. Für den Rauchgasstrom von ca. 3570 t/h wird ein Lösungsmittelmassestrom von 13500 t/h benötigt, was einem L/G-Verhältnis von etwa 3.8 entspricht. Der Hauptenergiebedarf des Prozesses liegt erwartungsgemäß in dem Verdampfer des Desorbers. Hier muss thermische Energie von etwa 4.05 GJ/t<sub>CO<sub>2</sub></sub> zugeführt werden, die in Form von Wasserdampf dem Kraftwerksprozess entnommen werden muss. Der Hauptbedarf an elektrischer Energie wird mit 0.34 GJ/t<sub>CO<sub>2</sub></sub> bei der Kompression des CO<sub>2</sub>-benötigt. Die elektrische Ener-

**Tabelle 28:** Spezifikationen für die Auslegung einer CO<sub>2</sub>-Abtrennung für ein Braunkohlekraftwerk mit den in Tabelle 1 angegebenen Rauchgasbedingungen.

Anlagenkonfiguration	einsträngige Betriebsweise
Kolonneneinbauten	regellose Füllkörperschüttung IMTP50 <sup>TM</sup>
CO <sub>2</sub> -Abtrenngrad	90%
Lösungsmittelzusammensetzung	0.3 g/g MEA + 0.7 g/g H <sub>2</sub> O
Kompressionsdruck des CO <sub>2</sub> -Produktstroms	100 bar

gie für das Gebläse zur Rauchgasförderung sowie Pumpenleistungen spielen eine geringere Rolle. Der elektrische Energiebedarf muss ebenfalls durch das Kraftwerk gedeckt werden, so dass die netto in das Leitungsnetz eingespeiste elektrische Leistung reduziert wird. Eine weitere Kopplung des Absorptions-Desorptions-Prozesses mit dem Kraftwerk liegt in den benötigten Kühlwasserströmen, durch die in der Summe ein Wärmestrom von 929 MW abgeführt werden muss. Für den Betrieb einer großtechnischen Anlage ist weiterhin die Erfüllung der Wasser- und MEA-Bilanz wichtig. Der nach dem Kondensator am Desorber abzuführende Abwasserstrom wird maßgeblich von den Temperaturen des dem Prozess zu- und abgeführten Rauchgases und den damit verknüpften Wasserdampfanteilen bestimmt. Der Abwasserstrom beläuft sich hier auf 74,7 t/h. Über die Gas- und Flüssigkeitstemperaturen in der Absorberwaschsektion wird auch der MEA-Verlust über den Rauchgasstrom beeinflusst. Darüber hinaus treten auch über den ausgeschleusten Abwasserstrom MEA-Verluste auf. Diese können durch den Einsatz einer Waschsektion am Desorber verringert werden. Bei der hier gezeigten Auslegung beläuft sich die notwendige Zufuhr von MEA zur Kompensation von Verlusten auf etwa  $0,46 \text{ kg}_{\text{MEA}}/\text{t}_{\text{CO}_2}$ , wobei Verluste durch Degradationsprozesse nicht beinhaltet sind. Dieser Wert liegt in dem Bereich, der in der Literatur für MEA-Verluste inklusive Degradation genannt wird [115, 117].

Die bei dieser Auslegung ermittelten Kolonnenabmessungen (siehe Abb. 47) gelten für die Verwendung einer regellosen Schüttung mit den Füllkörpern IMTP50<sup>TM</sup> als Einbauten. Der Kolonnendurchmesser ist bei dieser einsträngigen Auslegung im Vergleich zu gängigen Anlagen der chemischen Industrie deutlich größer, während die Kolonnenhöhen im Standardbereich liegen. Bei Einsatz einer strukturierten Packung, wie z.B. Mellapak 250.Y<sup>TM</sup>, wird sich der Kolonnendurchmesser aus fluiddynamischen Gründen nur geringfügig ändern, während eine deutlich geringere Kolonnenhöhe aufgrund einer Erhöhung der spezifischen Phasengrenzfläche zu erwarten ist [56]. Da eine strukturierte Packung im Vergleich zu einer regellosen Füllkörperschüttung üblicherweise einen geringeren Druckverlust aufweist, reduziert sich die notwendige Leistung des Gebläses zur Rauchgasförderung. Die volumenbezogenen Kosten einer strukturierten Packung liegen typischerweise über denjenigen von Füllkörpern, was sich aber aufgrund der unterschiedlichen Kolonnenhöhen relativiert. Dennoch muss letztlich eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des Gesamtprozesses über die Auswahl der Kolonneneinbauten entscheiden.

Bei dem Vergleich eines Kraftwerks mit und ohne  $\text{CO}_2$ -Abtrennung wird deutlich, dass ein merklicher Anteil der Kraftwerksleistung für den Absorptions-Desorptions-Prozess benötigt wird, wodurch der Kraftwerkswirkungsgrad erheblich abnimmt. Der hier ermittelte hohe Wert für den Energiebedarf kann durch die Apparateauslegung (z.B. höhere Kolonnen, größere Wärmeübertrager) sowie durch kleinere Modifikationen des Prozesses, wie z.B. Zwischenkühlung im Absorber, noch gesenkt werden. Die Wirkung solcher Maßnahmen kann mit dem hier verwendeten Prozessmodell untersucht werden.

Der Hauptenergiebedarf des Absorptions-Desorptions-Prozesses muss für die Lösungsmittelregeneration im Desorber aufgebracht werden. Entsprechend den Erläuterungen in Kapitel 3 kann die Regenerationsenergie im Wesentlichen durch den Einsatz von neuen Lösungsmitteln reduziert werden. Wie dort gezeigt wurde, weisen insbesondere die Absorptionsenthalpie und die Gleichgewichtsdaten zur CO<sub>2</sub>-Löslichkeit den Haupteinfluss auf den Energiebedarf auf. Diese Stoffdaten werden somit bei der Lösungsmittelauswahl eine entscheidende Rolle spielen, worauf im folgenden Kapitel genauer eingegangen wird.

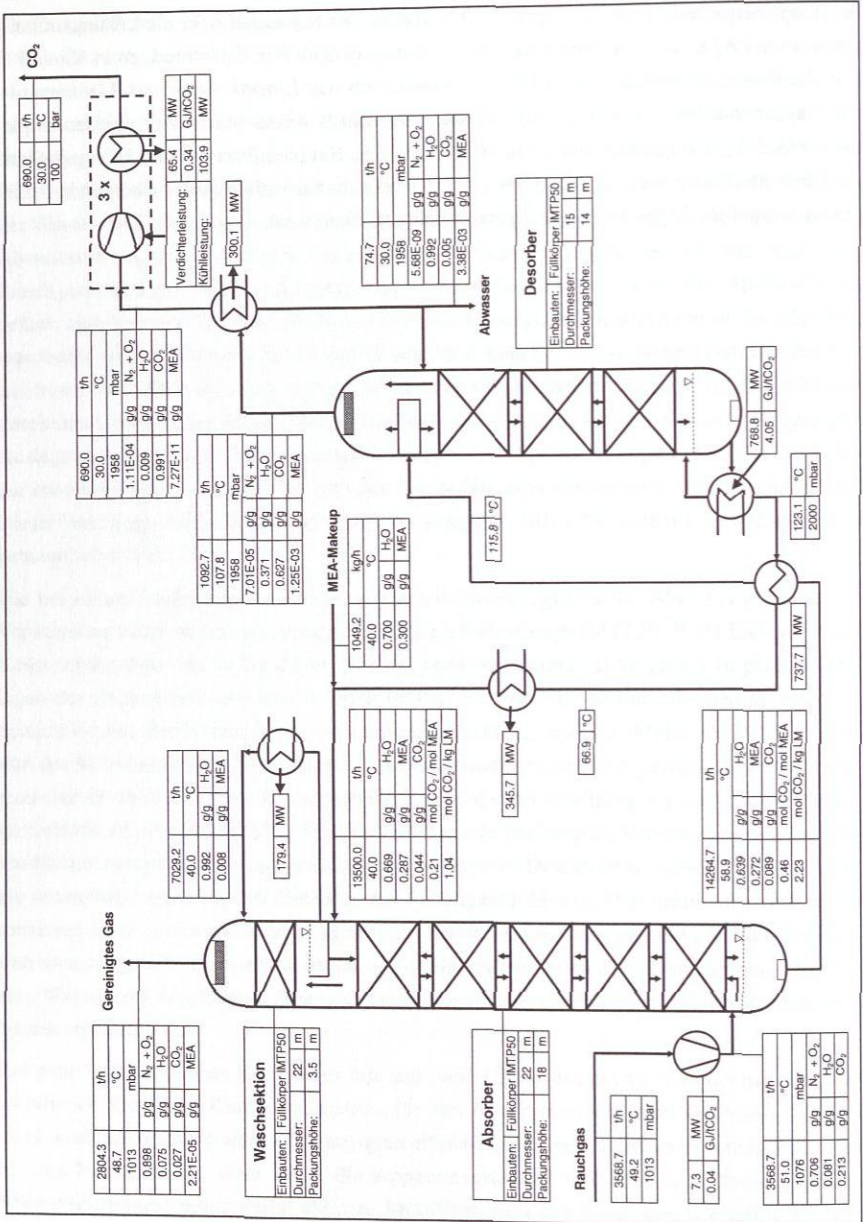


Abbildung 47: Prozessfließbild für die Auslegung der CO<sub>2</sub>-Abtrennung mit einer wässrigen Lösung von 0.3 g/g MEA für ein Braunkohlekraftwerk mit den Randbedingungen gemäß Tabelle 1.

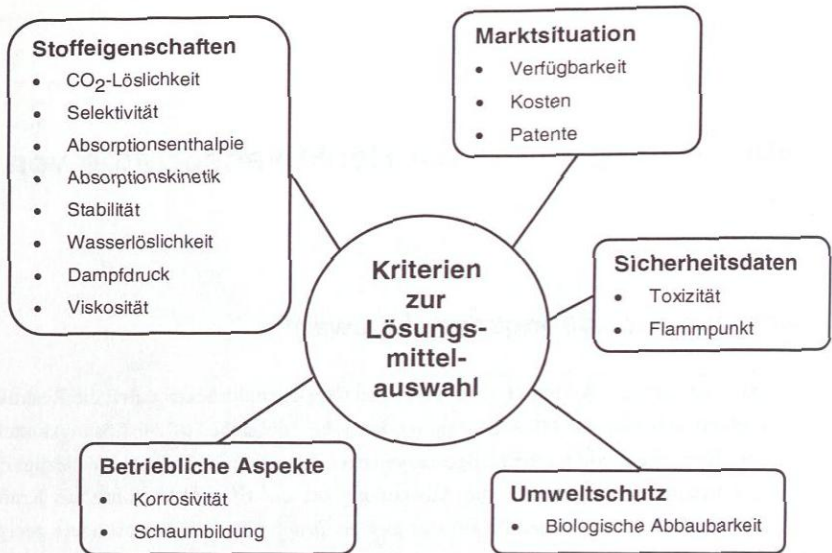
## 5 Neue Lösungsmittel zur Reaktivabsorption von CO<sub>2</sub>

### 5.1 Kriterien zur Lösungsmittelauswahl

Der Hauptnachteil der CO<sub>2</sub>-Abtrennung bei niedrigen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken durch die Reaktivabsorption mit einer wässrigen MEA-Lösung ist der hohe Energiebedarf zur Lösungsmittelregeneration. Der Einsatz von neuen maßgeschneiderten Lösungsmitteln kann diesbezüglich wesentliche Fortschritte bringen. Für die Anwendung bei der CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen sind vor allem Moleküle aus der großen Gruppe der Amine besonders geeignet, da sie basisches Verhalten in wässrigen Lösungen zeigen und die Fähigkeit zur Bindung des CO<sub>2</sub> in Form von Carbamaten bei primären und sekundären Aminen aufweisen. Dadurch ist eine hohe Selektivität für CO<sub>2</sub> gegenüber den weiteren Rauchgaskomponenten N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O gegeben. Verschiedene Autoren in der Literatur beschäftigen sich mit der Auswahl von Aminlösungen zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung [23, 82, 129]. Zur Lösungsmittelauswahl werden darin im Wesentlichen Screeningexperimente zur Beurteilung der Absorptionsrate und der Beladbarkeit herangezogen. In [18, 110, 111] werden Untersuchungen zu dem *Struktur-einfluss von Aminen auf die Absorptionsfähigkeit* untersucht. Darüber hinaus wird in [42] der Einsatz von Salzlösungen von Aminosäuren aufgrund der ebenfalls vorhandenen CO<sub>2</sub>-Absorptionsfähigkeit diskutiert. Im Rahmen des EU-Projektes CASTOR wurde der Auswahlprozess unter Beteiligung von zahlreichen Projektpartnern mit dem Fokus auf Lösungsmittel aus der großen Gruppe der Amine durchgeführt. Bei der Lösungsmittelauswahl müssen zahlreiche Kriterien beachtet werden [100], wovon die wichtigsten in Abbildung 48 zusammengefasst sind. Ausgehend von einer zusammengestellten Liste potenzieller Lösungsmittel müssen in einem möglichst effizienten *Auswahlprozess* die vielversprechendsten Lösungsmittel identifiziert werden. Aus diesem Grund werden möglichst einfache, aber aussagekräftige Screeningmethoden benötigt.

*In einem ersten Schritt der Lösungsmittelauswahl* können durch Betrachtung von Ausschlusskriterien ungeeignete Moleküle eliminiert werden. Dabei spielen sicherheitsrelevante Aspekte, wie z.B. die Toxizität, und auch Kriterien des Umweltschutzes, wie z.B. die Bioabbaubarkeit, die Hauptrolle.

Da die Reduktion des Energiebedarfs für die Lösungsmittelregeneration das Hauptziel bei



**Abbildung 48:** Wichtigste Kriterien zur Auswahl neuer Lösungsmittel für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen.

der Suche nach neuen Lösungsmitteln ist, müssen in einem zweiten Schritt des Auswahlprozesses die relevanten Einflussgrößen verglichen werden. Die Betrachtung des Absorptions-Desorptions-Prozesses in den vorherigen Kapiteln liefert die Erkenntnis, dass die Gleichgewichtsdaten der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit den Haupteinfluss auf die Verdampferleistung aufweisen. Diese beeinflussen sowohl den Strippdampfbedarf im Desorber als auch den optimalen Lösungsmittelstrom, der wiederum den Energieanteil im Desorber zum Aufheizen des Flüssigkeitsstroms bestimmt. Weitere Vorteile einer Reduktion des benötigten Lösungsmittelstroms liegen in einer verringerten Baugröße von Wärmeübertragern und einer geringeren Pumpenleistung.

Der weitere wesentliche Energieanteil im Desorber wird durch die Absorptionsenthalpie von CO<sub>2</sub> bestimmt. Diese hängt aber über die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslöslichkeit von CO<sub>2</sub> entsprechend der in Kapitel 2.3.2.4 gezeigten thermodynamischen Beziehung nach Gleichung (1) direkt mit den Gleichgewichtsdaten zusammen. Ein großer Abstand zwischen den Gleichgewichtsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen ist für die Beladbarkeit und insbesondere für den benötigten Strippdampfbedarf vorteilhaft, führt aber zwangsläufig zu einer höheren Absorptionsenthalpie. Die Ursache hierfür kann auch durch Betrachtung des Reaktionssystems erläutert werden, da die Reaktionsenthalpien der auftretenden Reaktionen einen relevanten Beitrag an der Absorptionsenthalpie aufweisen. Durch die Carbamat-

bildung bei primären und sekundären Aminen ergibt sich insbesondere bei niedrigen Partialdrücken eine deutlich höhere zyklische Kapazität im Vergleich zu tertiären Aminen ohne Carbamatbildung. Die Reaktionsenthalpie der Carbamatbildung führt aber zwangsläufig zu höheren Absorptionenthalpien bei primären und sekundären Aminen im Vergleich zu tertiären Aminen.

Aufgrund der diskutierten Einflüsse auf den Energiebedarf im Desorber und damit letztlich auf Betriebskosten liegt die zentrale Aufgabe bei der Lösungsmittelauswahl darin, anhand von Gleichgewichtsdaten und Daten zur Absorptionenthalpie das Reduktionspotenzial neuer Lösungsmittel zu beurteilen. Da die genannten Stoffgrößen eng mit den verschiedenen Beiträgen zur Regenerationsenergie gekoppelt sind, ist eine getrennte Beurteilung für den Lösungsmittelvergleich nicht ausreichend. Um alle relevanten Einflussgrößen auf den spezifischen Energiebedarf beim Lösungsmittelscreening beurteilen zu können, wurde in der vorliegenden Arbeit eine neue Methode entwickelt, die in Kapitel 5.2 vorgestellt wird. Sind potenzielle Lösungsmittelkandidaten gefunden, die eine Reduktion des Energiebedarfs versprechen, müssen die weiteren Kriterien aus Abbildung 48 betrachtet werden.

Die Absorptionsgeschwindigkeit in der Absorberkolonne beeinflusst maßgeblich die benötigte Stoffübergangsfläche und damit letztlich die Kolonnenhöhe. Dabei wird die Absorptionsgeschwindigkeit sowohl durch Stoffübergangsparameter als auch durch Reaktionsgeschwindigkeitsparameter bestimmt. Falls die Absorberkolonne ausreichend hoch ist, wird im Absorber an einer Stelle nahezu der Gleichgewichtszustand erreicht, so dass das minimal mögliche treibende Gefälle für den  $\text{CO}_2$ -Stofftransport benötigt wird. In diesem Fall hat die Absorptionsgeschwindigkeit einen geringen Einfluss auf den Energiebedarf des Prozesses. Ist die Absorberhöhe zu niedrig, muss die reduzierte Phasengrenzfläche durch ein höheres treibendes Gefälle für den  $\text{CO}_2$ -Stofftransport kompensiert werden. In diesem Fall wird ein kleineres Lean Loading benötigt, was zu einem größeren Aufwand zur Regeneration im Desorber und damit zu einem erhöhten Energiebedarf führt. Die Absorptionsgeschwindigkeit hat einen wichtigen Einfluss auf Investitionskosten, während die Betriebskosten bei ausreichender Dimensionierung der Absorberhöhe in geringem Maße beeinflusst werden. Aufgrund der hohen Temperaturen im Desorber laufen die kinetisch limitierten Reaktionen mit hoher Geschwindigkeit ab, so dass das Austreiben des  $\text{CO}_2$  schneller abläuft als die  $\text{CO}_2$ -Aufnahme im Absorber. Allerdings muss auch die Desorberhöhe ausreichend dimensioniert sein. Die Vorgehensweise zum Screening der Absorptionsgeschwindigkeit bzw. zur detaillierten Bestimmung insbesondere von Reaktionskinetiken ist in zahlreichen Literaturstellen, u.a. in [17, 36, 64, 65, 73, 82, 86], beschrieben.

Die Lösungsmittelstabilität und der Dampfdruck bestimmen die Verluste und damit die Menge an zuzuführendem frischem Lösungsmittel. Um entsprechende Betriebskosten zu minimieren, sind möglichst geringe Degradationsraten und Lösungsmittel mit einem niedrigen Dampfdruck zu bevorzugen. Bei letzterem Kriterium muss neben den Reinstoffdaten auch ein even-

tuelles Auftreten von Leichtsiederazeotropen berücksichtigt werden. In der vorliegenden Arbeit wurden Screeningversuche zur Beurteilung des Degradationsverhaltens durchgeführt, die in Kapitel 5.3 vorgestellt werden.

Weitere Stoffdaten, wie z.B. die Viskosität oder Diffusionskoeffizienten, beeinflussen u.a. Stoffübergangskoeffizienten und die spezifische Phasengrenzfläche und haben damit ebenfalls einen Einfluss auf die benötigte Kolonnenhöhe im Absorber. Die Viskosität bestimmt andererseits den Druckverlust in Rohrleitungen und damit die Dimensionierung von Pumpen und der Rohrlängendurchmesser. Darüber hinaus müssen betriebliche Aspekte, wie die Neigung zur Korrosion und zur Schaumbildung, betrachtet werden. Diesen Effekten kann eventuell durch die Auswahl geeigneter Korrosionsinhibitoren oder Entschäumern entgegengewirkt werden. Anzumerken ist, dass Kriterien, die die Marktsituation eines potenziellen Lösungsmittels betreffen, nicht zwingend ausschlaggebend sein müssen. Produktionskapazitäten und der Marktpreis für ein bestimmtes Amin können sich bei einer entstehenden Nachfrage für den Einsatz bei der CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen erheblich verändern.

Ziel des Prozesses zur Lösungsmittelauswahl ist es, aus einer umfangreichen Liste an Lösungsmitteln die vielversprechendsten Kandidaten zu identifizieren. Aufgrund der großen Anzahl an möglichen Lösungsmitteln müssen einfache, aber aussagekräftige Screeningmethoden eingesetzt werden. Erst in einem nachfolgenden Schritt kann die aufwändige Untersuchung einer geringen Anzahl ausgewählter Lösungsmittel im Technikums- oder Pilotmaßstab durchgeführt werden. Basierend auf den dabei erlangten Kenntnissen kann dann entschieden werden, ob die gefundenen Lösungsmittel zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen im großtechnischen Maßstab eingesetzt werden können. Dann müssen auch die zur simulationsbasierten Auslegung benötigten Stoffdaten bestimmt werden.

Im Rahmen des EU-Projekts CASTOR wurden in einem solchen Screeningprozess die beiden Lösungsmittel CASTOR1 und CASTOR2 als aussichtsreiche Kandidaten ausgewählt, die sich jeweils aus einer wässrigen Lösung von zwei Aminen zusammensetzen. Im Folgenden werden anhand dieser beiden Lösungsmittel im Vergleich zu einer wässrigen Lösung mit 0.3 g/g MEA Screeningmethoden zur Beurteilung des Reduktionspotenzials in dem Energiebedarf sowie zur Beurteilung der Lösungsmitteldegradation vorgestellt. In Kapitel 5.4 wird eine Methodik zum Lösungsmittelvergleich in der Technikumsanlage diskutiert.

## 5.2 Lösungsmittelbeurteilung anhand von Gleichgewichtsdaten

In Kapitel 3 wurde anhand der detaillierten Betrachtung des Prozessverhaltens und insbesondere anhand der Beiträge zur Regenerationsenergie im Desorber gezeigt, dass der Energiebedarf durch die Absorptionenthalpie und insbesondere durch Gleichgewichtsdaten zur

CO<sub>2</sub>-Löslichkeit bestimmt wird. Dabei ist nicht nur die Beladbarkeit des Lösungsmittels mit CO<sub>2</sub> bei niedrigen Temperaturen im Absorber relevant, sondern auch die CO<sub>2</sub>-Löslichkeit bei hohen Temperaturen, wodurch die Regenerierbarkeit im Desorber bestimmt wird. Ein wesentliches Kriterium für die Lösungsmittelauswahl ist somit der Abstand von Gleichgewichtsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen. Da für neue Lösungsmittel meist nur wenige Stoffdaten vorliegen, müssen diese Gleichgewichtsisothermen in der Regel experimentell ermittelt werden.

In der Literatur wird die zyklische Kapazität verschiedener Lösungsmittel über die Bestimmung von Lean und Rich Loading bei vorher festgelegten CO<sub>2</sub>-Partialdrücken ausgewertet, wobei in [129] z.B. die Gleichgewichtsisothermen bei 40 °C und 80 °C betrachtet werden, während in [82] die CO<sub>2</sub>-Löslichkeit bei 40 °C und 120 °C untersucht wird. Das Rich Loading kann beispielsweise aus der Gleichgewichtsbeladung zu dem CO<sub>2</sub>-Partialdruck im Rauchgas bestimmt werden. Der Nachteil der Methode zur Bestimmung des Lean Loading liegt darin, dass der CO<sub>2</sub>-Partialdruck am Austritt des Verdampfers im Desorbersumpf a priori festgelegt werden muss und somit die Abhängigkeit von Prozessbedingungen nicht berücksichtigt wird. Diese haben aber einen erheblichen Einfluss, wie z.B. die Arbeitslinien im Desorber für die zwei Referenzversuche A1 und A2 der Technikumsanlage in Abbildung 16 in Kapitel 3.3.2 zeigen. Bei der Bestimmung der zyklischen Kapazität muss zudem beachtet werden, dass die verwendeten Beladungsmaße einen Einfluss auf den Lösungsmittelvergleich haben, wie bereits in Kapitel 2.3.2.1 diskutiert wurde. Im Folgenden werden die Gleichgewichtsisothermen in den Koordinaten  $p_{\text{CO}_2}$  und  $X_{\text{CO}_2}$  verwendet, da dann der Vergleich der zyklischen Kapazität direkt eine Aussage über den minimalen Lösungsmittelstrom erlaubt. Die zyklische Kapazität beeinflusst drei der vier Beiträge zur Regenerationsenergie, nämlich den Strippdampfbedarf sowie die Energie zum Aufheizen des Lösungsmittelstroms und des Kondensatrücklaufs. Eine einfache quantitative Aussage über das Reduktionspotenzial des Energiebedarfs bei zwei unterschiedlichen Lösungsmitteln ist alleine durch den Vergleich der jeweiligen zyklischen Kapazität nicht möglich.

Da bei der Lösungsmittelauswahl die Minimierung des Energiebedarfs im Fokus steht, wird im Folgenden eine einfache Methode entwickelt, die einen Bezug von Gleichgewichtsdaten und der Absorptionenthalpie zu der Verdampferleistung im Desorber unter Berücksichtigung der vier auftretenden Energieanteile herstellt. Als Ergebnis der Methode ergibt sich analog zu den in Kapitel 3.5.4.1 gezeigten Variationsstudien des Lösungsmittelstroms bei konstantem CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad der charakteristische Verlauf der spezifischen Verdampferleistung in Abhängigkeit von dem Lösungsmittelstrom (vgl. Abb. 32). Da keine kinetischen Limitierungen betrachtet werden, liefert die Methode den minimalen Energiebedarf, der unter den getroffenen Modellannahmen erreicht werden kann. Zu betonen ist, dass der Fokus der Methode auf einem einfachen Screening verschiedener Lösungsmittel basierend auf wenigen relevanten Stoffdaten liegt und sie nicht für eine Prozessauslegung eingesetzt werden kann. Das Ergebnis

ist insbesondere für einen Vergleich verschiedener Lösungsmittel bezüglich des Regenerationsenergiebedarfs im Rahmen eines Auswahlprozesses von neuen Lösungsmittelkandidaten geeignet.

### 5.2.1 Modifizierte Kremser-Methode

Zur Abbildung der Kopplung zwischen dem Lösungsmittelstrom, den CO<sub>2</sub>-Beladungen im regenerierten und beladenen Lösungsmittel sowie dem Energiebedarf im Desorber bei einem definierten CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad  $\Psi$  müssen die Trennvorgänge in Absorber und Desorber in dem geschlossenen Lösungsmittelkreislauf betrachtet werden. Da der minimale Energiebedarf des Prozesses lediglich durch Gleichgewichtsdaten der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit bestimmt wird, bietet sich hier der Einsatz eines Gleichgewichtsstufenmodells an. Aufgrund der meist unzureichenden Stoffdatenbasis für neue Lösungsmittel ist keine rigorose Simulation möglich, so dass auf vereinfachte Methoden zurückgegriffen werden muss. In der Thermischen Verfahrenstechnik ist die Kremser-Gleichung als Shortcut-Methode zur Bestimmung der Anzahl von theoretischen Stufenzahlen bei Anwendung des Gleichgewichtsstufenkonzepts bekannt [45, 91, 100]. Dabei werden die Arbeitslinie und die Gleichgewichtslinie als Geraden betrachtet. Basierend auf diesem Konzept wird in Anhang E.1 eine modifizierte Kremser-Gleichung in den Koordinaten  $p_{\text{CO}_2}$  und  $X_{\text{CO}_2}$  abgeleitet. Dabei kann auf die bei der Kremser-Gleichung verwendete Annahme, dass die Gleichgewichtsgerade durch den Ursprung verläuft, verzichtet werden. Die hier betrachteten Gleichgewichtsisothermen der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit in wässrigen Aminlösungen weisen einen deutlich gekrümmten Verlauf auf. Um diese Verläufe wiederzugeben, erfolgt hier eine Diskretisierung dieser Gleichgewichtsisothermen in Liniensegmente.

Die wesentlichen Modellannahmen zur Beschreibung des Absorptions-Desorptions-Prozesses bei Anwendung dieser modifizierten Kremser-Gleichung sind im Folgenden zusammengefasst:

- Der Rauchgasstrom  $\dot{n}^{\text{RG}}$  im Absorber und der Dampfstrom  $\dot{n}^{\text{D}}$  im Desorber werden jeweils als konstant über die Kolonnenhöhe angenommen. Weiterhin ist der unbeladene Lösungsmittelstrom  $\dot{m}^{\text{LM}*}$  im gesamten Prozess identisch. Damit können die Arbeitslinien in Absorber und Desorber als Geraden betrachtet werden.
- Absorber und Desorber werden als isotherme Apparate angenommen. Dadurch müssen für neue Lösungsmittel nur die Gleichgewichtsisothermen bei zwei Temperaturen experimentell bestimmt werden.
- Die Gleichgewichtsisothermen bei Absorber- und Desorbertemperatur werden in drei Liniensegmente innerhalb des jeweils interessierenden Partialdruckbereichs diskretisiert. Jedes Liniensegment wird durch eine Geradengleichung gemäß Gl. (3) in den

Koordinaten  $p_{\text{CO}_2}$  und  $X_{\text{CO}_2}$  beschrieben.

$$p_{\text{CO}_2} = a \cdot X_{\text{CO}_2} + b \quad (3)$$

Die modifizierte Kremser-Gleichung kann dann für jedes Liniensegment gelöst werden.

- Der Verdampfer wird als Gleichgewichtsstufe betrachtet.
- Die Anzahl an Gleichgewichtsstufen in Absorber  $N^{\text{Abs}}$  und Desorber  $N^{\text{Des}}$  kann zur Lösung des Gleichungssystems grundsätzlich beliebig gewählt werden. Bei der hier vorgestellten Methode zum Vergleich des minimalen Energiebedarfs wird die Anzahl an Gleichgewichtsstufen in Absorber und Desorber so hoch gewählt, dass eine weitere Erhöhung keine Änderung im Ergebnis mehr bringt. Dies entspricht der Annahme von unendlicher Stufenzahl in beiden Kolonnen. Dann wird jeweils an einer Stelle in den Kolonnen annähernd das Phasengleichgewicht erreicht.
- Zur Berechnung der benötigten Verdampferleistung des Prozesses werden die vier Energieanteile getrennt berechnet. Dabei werden die kalorischen Stoffdaten  $c_p^{\text{LM,mix}}$ ,  $c_p^{\text{L,H}_2\text{O}}$ ,  $\Delta h_{\text{abs}}$  und  $\Delta h_{\text{v,H}_2\text{O}}$  im interessierenden Bereich als konstant angenommen.

Das Gleichungssystem zur Abbildung des Absorptions-Desorptions-Prozesses mit der modifizierten Kremser-Methode wird in Anhang E.2 erläutert. Die zur Lösung dieses Gleichungssystems benötigten Eingabedaten sind in Abbildung 49 angegeben. Zudem sind darin die als Ergebnis der Rechnung ermittelten Prozessgrößen dargestellt.

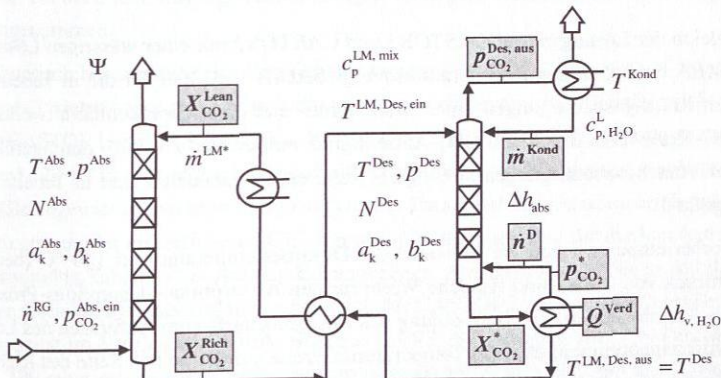


Abbildung 49: Schematische Darstellung des Absorptions-Desorptions-Prozesses mit den Eingabedaten für die modifizierte Kremser-Methode und den dazugehörigen Ergebnisgrößen (grau hinterlegt).

Die Lösung der modifizierten Kremser-Gleichungen für den Absorber liefert bei Vorgabe der zugehörigen Spezifikationen direkt die CO<sub>2</sub>-Beladungen im Lean und Rich Solvent, wodurch die Absorberarbeitslinie festgelegt ist. In einem zweiten Schritt wird die Desorberarbeitslinie durch Berechnung der Gleichgewichtsstufe des Verdampfers und Lösung der modifizierten Kremser-Gleichungen des Desorbers bestimmt. Damit ist über die Steigung der Desorberarbeitslinie auch der für die Lösungsmittelregeneration benötigte Strippdampfstrom bekannt. Die Vorgehensweise zur Bestimmung der Arbeitslinie in Absorber und Desorber bei Anwendung der vorgestellten modifizierten Kremser-Methode wird im folgenden Abschnitt 5.2.2 an einem Beispiel veranschaulicht.

Entsprechend der Energiebilanz des Desorbers (siehe Kapitel 3.3.3) setzt sich die benötigte Verdampferleistung aus vier Anteilen zusammen. Mit dem Ergebnis für den Strippdampfstrom  $\dot{n}^D$ , dem bekannten Lösungsmittelstrom  $\dot{m}^{LM*}$  sowie der Vorgabe der relevanten Temperaturen ( $T^{LM, Des, aus}$ ,  $T^{LM, Des, ein}$ ,  $T^{Kond}$ ) und kalorischen Stoffgrößen ( $c_p^{LM, mix}$ ,  $c_{p, H_2O}^L$ ,  $\Delta h_{abs}$  und  $\Delta h_{v, H_2O}$ ) kann die Verdampferleistung berechnet werden. Die detaillierten Berechnungsgleichungen hierzu sind in Anhang E.2 angegeben. Für einen vorgegebenen Lösungsmittelstrom ergibt sich somit aus der Anwendung der modifizierten Kremser-Methode die zugehörige Regenerationsenergie. Das erwünschte Diagramm des spezifischen Energiebedarfs über dem Lösungsmittelstrom erhält man durch wiederholte Anwendung dieser Methode bei Vorgabe unterschiedlicher Lösungsmittelströme. Das nichtlineare Gleichungssystem wird hier mit Hilfe des gleichungsbasierten Simulationswerkzeugs gPROMS<sup>TM 1</sup> gelöst.

## 5.2.2 Vorgaben und Ergebnisse

Der Vergleich der Lösungsmittel CASTOR1 und CASTOR2 mit einer wässrigen Lösung von 0.3 g/g MEA bezüglich des Regenerationsenergiebedarfs wird hier für die in Tabelle 1 angegebenen Rauchgasbedingungen eines Braunkohle- und eines Steinkohlekraftwerks sowie eines GuD-Kraftwerks mit einem CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad von jeweils  $\Psi = 90\%$  durchgeführt. Die neben den Rauchgasbedingungen benötigten weiteren Eingabedaten sind in Tabelle 29 zusammengefasst.

Die Absorbentemperatur von 40 °C sowie die Desorbentemperatur von 120 °C (bei einem Desorberdruck von 2 bar) sind typische Werte für den Absorptions-Desorptions-Prozess mit wässrigen Aminlösungen. Zur Betrachtung des Energiebedarfs zum Aufheizen des Lösungsmittels wird angenommen, dass die Temperaturdifferenz auf der heißen Seite des Rich-Lean-Wärmeübertragers 10 K beträgt. Für den Kondensatrücklauf wird eine Temperatur von 20 °C verwendet, da angenommen wird, dass der Kondensatsammelbehälter Umgebungstemperatur annimmt. Üblicherweise weist der Energiebedarf zum Aufheizen des Kondensatrücklaufs einen geringen Anteil an der Verdampferleistung auf, so dass der Einfluss von Ungenauigkei-

<sup>1</sup>Copyright © 1997-2004 Process Systems Enterprise Limited

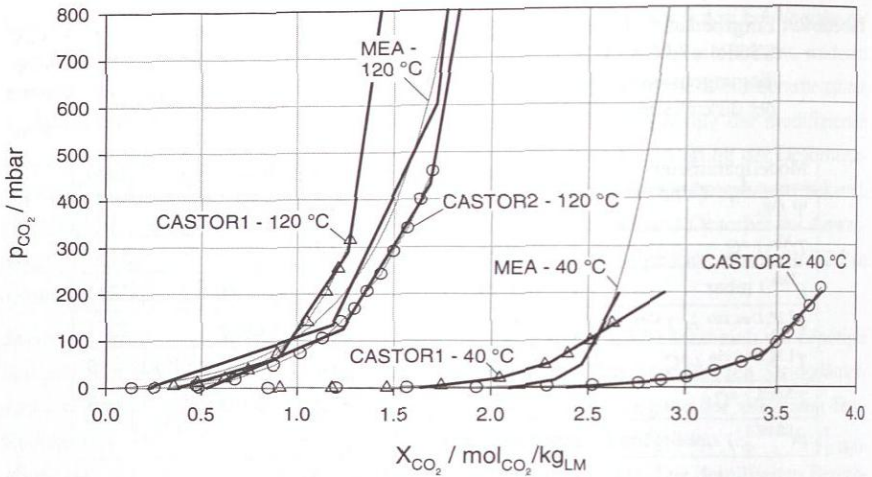
**Tabelle 29:** Eingabedaten zur Berechnung des spezifischen Energiebedarfs für MEA, CASTOR1 und CASTOR2 mit der modifizierten KREMSEYER-Methode. Rauchgasbedingungen: siehe Tabelle 1 in Kapitel 2.1.1. Parameter für die einzelnen Segmente der diskretisierten Gleichgewichtsisothermen: siehe Tabelle 67 in Anhang E.3.

Modellparameter	Wert		Modellparameter	Wert
$\Psi / \%$	90		$N^{\text{Abs}}$	10
$T^{\text{Abs}} / ^\circ\text{C}$	40		$N^{\text{Des}}$	15
$p^{\text{Des}} / \text{mbar}$	2000		$\Delta h_{\text{v}, \text{H}_2\text{O}} / \text{kJ/kg}$	2211
$T^{\text{LM, Des, aus}} = T^{\text{Des}} / ^\circ\text{C}$	120		$\Delta h_{\text{abs}} / \text{kJ/kg}$	2291
$T^{\text{LM, Des, ein}} / ^\circ\text{C}$	110		$c_{\text{p}}^{\text{LM, mix}} / \text{kJ}/(\text{kg K})$	4.05
$T^{\text{Kond}} / ^\circ\text{C}$	20		$c_{\text{p}, \text{H}_2\text{O}}^{\text{L}} / \text{kJ}/(\text{kg K})$	4.20
$m^{\text{LM*}}$	wird variiert			

ten der angenommenen Temperatur des Kondensatrücklaufs gering ist. Die Anzahl an Gleichgewichtsstufen wurde so gewählt, dass nahezu Gleichgewicht in Absorber und Desorber erreicht wird. Dies ist daran zu erkennen, dass eine weitere Erhöhung der Stufenzahl zu keiner merklichen Änderung in den Ergebnissen führt, da bereits der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Dann ist annähernd der Fall von unendlichen Stufen erreicht. Die in Tabelle 29 angegebenen aminspezifischen kalorischen Stoffdaten basieren auf den Angaben für MEA in Anhang B.5. Für die neuen Lösungsmittel CASTOR1 und CASTOR2 sind keine kalorischen Daten verfügbar. Da auch hier wässrige Aminlösungen vorliegen, werden dieselben Werte wie bei MEA angenommen.

Die rechnerisch bestimmten Gleichgewichtsisothermen der  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit in MEA (Stoffdatenmodell: siehe Anhang D.1) sowie die experimentell bestimmten Gleichgewichtsisothermen für CASTOR1 und CASTOR2 (EU-Projekt CASTOR [11]) sind für die Temperaturen von 40 °C und 120 °C in Abbildung 50 dargestellt. Darin sind auch die hier verwendeten linearisierten Gleichgewichtsisothermen eingetragen. Die Parameter der Geradengleichung der einzelnen Segmente der diskretisierten Gleichgewichtsisothermen sind für die hier betrachteten Lösungsmittel in Tabelle 67 in Anhang E.3 angegeben. Aus Betrachtung der in Abbildung 50 gezeigten Gleichgewichtsisothermen ergibt sich für CASTOR2 eine erheblich größere zyklische Kapazität im Vergleich zu MEA, während CASTOR1 lediglich bei  $\text{CO}_2$ -Partialdrücken über ca. 100 mbar eine größere zyklische Kapazität als MEA aufweist. Bei dem Lösungsmittel CASTOR1 ist die Steigung der 120 °C-Isothermen im Vergleich zu MEA und CASTOR2 größer. Die Auswirkung auf den spezifischen Regenerationsenergiebedarf wird anhand der Ergebnisse der modifizierten Kremser-Methode weiter unten diskutiert.

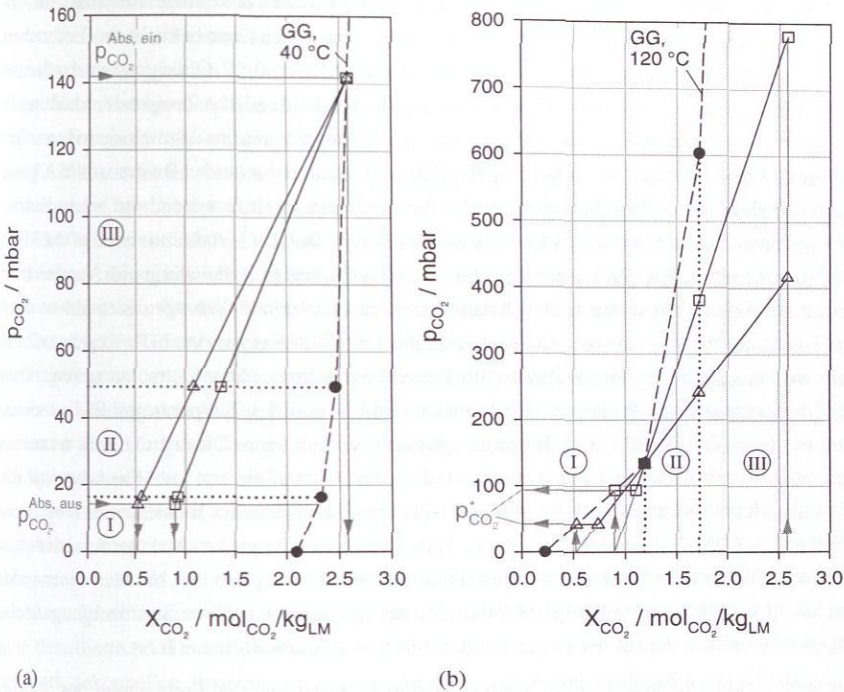
Im Folgenden wird zunächst die Vorgehensweise bei Anwendung der modifizierten Kremser-



**Abbildung 50:** Gleichgewichtsisothermen der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit bei 40 °C und 120 °C für MEA (—, berechnet, Stoffdatenmodell: siehe Anhang D.1) sowie CASTOR1 (Δ) und CASTOR2 (○) (jeweils gemessen, EU-Projekt CASTOR [1]). Weiterhin sind die hier verwendeten diskreten Liniensegmente für die jeweiligen Gleichgewichtsisothermen eingezeichnet (dicke Linien).

Methode sowie das Zusammenspiel von Arbeitslinien und den diskretisierten Gleichgewichtsisothermen anhand von Beispielen veranschaulicht. Hierzu ist in Abbildung 51 das McCabe-Thiele-Diagramm für Absorber (a) und Desorber (b) für zwei Rechnungen mit unterschiedlichem L/G-Verhältnis für die Randbedingungen des Braunkohlekraftwerks (siehe Tabelle 1) bei Verwendung der Gleichgewichtsisothermen für MEA gezeigt. Darin sind auch jeweils die drei Bereiche der linearen Segmente der Gleichgewichtsisothermen bezeichnet.

Bei Anwendung der modifizierten Kremser-Methode wird in einem ersten Schritt der Absorber betrachtet. Bei Vorgabe des Rauchgasmassenstroms, des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks am Absorbereintritt sowie des CO<sub>2</sub>-Abtrenngrads, wodurch der CO<sub>2</sub>-Partialdruck im gereinigten Abgas am Absorberraustritt bestimmt wird, ist der abzutrennende CO<sub>2</sub>-Massenstrom festgelegt. Mit dem vorgegebenen Lösungsmittelstrom ist über die CO<sub>2</sub>-Mengenbilanz direkt die Differenz in der CO<sub>2</sub>-Beladung zwischen beladenem und regeneriertem Lösungsmittel und somit auch die Steigung der Absorberarbeitslinie bekannt. Die konkrete Lage der Arbeitslinie hinsichtlich der CO<sub>2</sub>-Beladungen ergibt sich durch den Abstand zur Gleichgewichtslinie, der bei dem hier verwendeten Gleichgewichtsstufenmodell durch die vorgegebene Anzahl an theoretischen Stufen festgelegt wird. Um den minimalen Regenerationsenergieaufwand des Desorbers zu ermitteln, muss bei Betrachtung des Absorbers dieser Abstand zwischen Arbeitslinie und Gleichgewichtslinie minimal werden. Dies bedeutet, dass die CO<sub>2</sub>-Beladungen im rege-



**Abbildung 51:** Beispiele für Arbeitslinien als Ergebnis der modifizierten Kremser-Methode bei zwei Lösungsmittelströmen ( $L/G$ :  $\Delta = 2.10$ ;  $\square = 2.56$ ) für die Bedingungen des betrachteten Braunkohlekraftwerks im Vergleich mit den diskretisierten Gleichgewichtsisothermen für MEA: (a) Absorber. (b) Desorber.

nerierten und beladenen Lösungsmittel für einen festgelegten Lösungsmittelstrom den maximal möglichen Wert erreichen. Dies ist der Fall, wenn die Arbeitslinie die Gleichgewichtslinie an einem Punkt erreicht. Dann tritt eine unendliche Stufenzahl auf. Bei den hier vorliegenden Randbedingungen wird dieses Verhalten für den Absorber bereits mit 10 Gleichgewichtsstufen annähernd erreicht. Diese Stufenzahl wird so festgelegt, dass eine weitere Erhöhung der Stufenzahl lediglich zu einer geringfügigen Änderung in den Ergebnissen führt.

Für das hier betrachtete Beispiel sind die auftretenden Absorberarbeitslinien bei den zwei unterschiedlichen  $L/G$ -Verhältnissen von 2.10 und 2.56 in Abbildung 51a dargestellt. Es wird deutlich, dass bei diesen  $L/G$ -Verhältnissen die Arbeitslinie die 40 °C-Gleichgewichtslinie am Absorbersumpf erreicht. Erst bei viel größeren  $L/G$ -Verhältnissen und damit einer viel steileren Arbeitslinie wird der Gleichgewichtszustand im Absorberkopf erreicht.

Anhand der modifizierten Kremser-Methode kann der Einfluss des Temperaturprofils im Absorber auf den Absorptionsprozess diskutiert werden. Bei dem hier betrachteten isothermen Absorber erreichen die Arbeitslinien in Abbildung 51a die 40 °C-Gleichgewichtsisotherme im Absorbersumpf. Ein realer Absorber zeigt jedoch eine deutliche Temperaturerhöhung in der Mitte der Kolonnen, so dass dort auch die Gleichgewichtslinie zu deutlich niedrigeren Beladungen verschoben ist, wie bereits in Kapitel 3.3.1 anhand der beiden Referenzfälle A1 und A2 der Technikumsanlage diskutiert wurde. Bei Realisierung einer ausreichend hohen Kolonne kann dann die Arbeitslinie die Gleichgewichtslinie je nach L/G-Verhältnis auch in der Mitte der Kolonne erreichen. Dies kann dazu führen, dass die realen Arbeitslinien im Vergleich zu den in Abbildung 51a dargestellten Arbeitslinien zu kleineren Beladungen verschoben sind. Die Konsequenz davon ist ein kleineres benötigtes Lean Loading, wodurch der Regenerationsaufwand und damit der Energiebedarf im Desorber zunimmt. Diese Betrachtung zeigt, dass der Energiebedarf des Prozesses durch eine Beeinflussung des Temperaturprofils insbesondere in der unteren Hälfte des Absorbers optimiert werden kann. Dies ist der Fall, wenn das Temperaturprofil so verändert werden kann, dass die Arbeitslinie erst im Absorbersumpf die Gleichgewichtslinie erreicht. Dies gibt den Hinweis darauf, dass der Einsatz eines Zwischenkühlers am Absorber sinnvoll sein kann. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass mit sinkender Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt. Um den Nachteil einer reduzierten Absorptionsgeschwindigkeit auszugleichen, muss eine größere Stoffübergangsfläche angeboten werden, was in der Regel zu einer höheren Absorberkolonne führt.

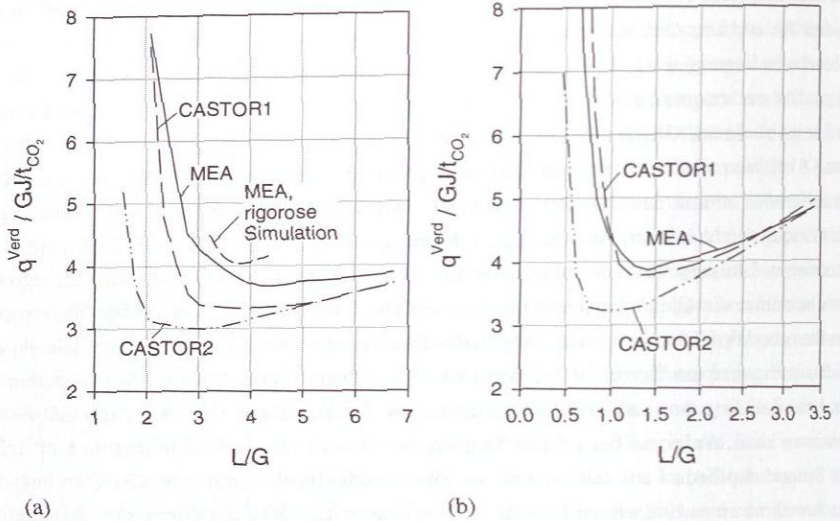
Die hier diskutierte modifizierte Kremser-Methode liefert aus der Betrachtung des Absorbers bereits die CO<sub>2</sub>-Beladungen im regenerierten und beladenen Lösungsmittel. Die Ermittlung der Desorberarbeitslinie basierend auf diesen Ergebnissen wird im Folgenden anhand der in Abbildung 51b gezeigten Beispiele diskutiert. Mit der Annahme, dass der Verdampfer am Desorbersumpf als Gleichgewichtsstufe betrachtet wird, kann der zum regenerierten Lösungsmittel zugehörige CO<sub>2</sub>-Partialdruck  $p_{\text{CO}_2}^*$  ermittelt werden. Die CO<sub>2</sub>-Beladung  $X_{\text{CO}_2}^*$  am Flüssigkeitseintritt der Gleichgewichtsstufe ergibt sich zusammen mit der Desorberarbeitslinie durch gemeinsames Lösen der Mengenbilanz um den Verdampfer und der modifizierten Kremser-Gleichungen für den Desorber bei vorgegebener Anzahl an Gleichgewichtsstufen. Bei dem hier betrachteten Beispiel werden 15 Gleichgewichtsstufen verwendet, um dem Fall mit unendlicher Stufenzahl nahe zu kommen. Als Ergebnis erhält man den CO<sub>2</sub>-Partialdruck am Desorberkopf und den benötigten Strippdampfstrom. Entsprechend der Energiebilanz des Desorbers können nun im letzten Schritt der modifizierten Kremser-Methode die vier Energiebeiträge zur Verdampferleistung berechnet werden (siehe Anhang E.2).

Die in Abbildung 51b gezeigten Beispiele der Desorberarbeitslinien für die beiden Fälle mit den L/G-Verhältnissen von 2.10 und 2.56 (Lösungsmittel- zu Gasmassenstrom im Absorber) erreichen den Gleichgewichtszustand an dem Knick der Gleichgewichtsisothermen des Abschnittswechsels von I nach II. Die Steigung der Desorberarbeitslinie entspricht dem Verhält-

nis zwischen dem Flüssigkeits- und dem Gasstrom im Desorber. Wird der Lösungsmittelstrom in dem Absorptions-Desorptions-Prozess erhöht, nimmt das Lean Loading entsprechend den Absorberbedingungen zu. Die Betrachtung des Verdampfers als Gleichgewichtsstufe führt dazu, dass mit steigendem Lean Loading zwangsläufig der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck  $p_{\text{CO}_2}^*$  im Desorbersumpf zunimmt. Gleichzeitig nimmt dabei die Steigung der Arbeitslinie zu (vgl. Abbildung 51b), was einem reduzierten Strippdampfbedarf entspricht. Wird das Lean Loading weiter erhöht, nimmt der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck im Desorbersumpf wegen des starken Anstiegs der Gleichgewichtsisothermen deutlich zu. Spätestens dann, wenn die  $\text{CO}_2$ -Beladung des regenerierten Lösungsmittels in Abbildung 51b in dem Bereich III liegt, erreicht die Desorberarbeitslinie die Gleichgewichtsisotherme aufgrund der Vorgabe einer großen Stufenzahl am Desorberkopf. Dann steigt der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck entsprechend dem Verlauf der Gleichgewichtsisothermen am Desorberkopf drastisch an und überschreitet sogar ab einem bestimmten Lean Loading den vorgegebenen Gesamtdruck des Desorbers, was in der Realität nicht passieren kann. Aufgrund der großen Steigung der Desorberarbeitslinie in diesem Fall sinkt der Strippdampfbedarf auf nahezu Null ab. Die Ursache für das erläuterte Verhalten liegt in der Annahme eines isothermen Desorbers. In einem realen Desorber nimmt die Temperatur vom Verdampfer bis zum Desorberkopf deutlich ab, so dass sich auch die Gleichgewichtsisothermen zu höheren Beladungen verschieben, wie z.B. in Abbildung 16a in Kapitel 3.3.2 zu sehen ist. Diese Betrachtung verdeutlicht, dass die modifizierte Kremser-Methode nicht für eine detaillierte Abbildung des Prozessverhaltens geeignet ist. Da jedoch in dieser Methode die stark gekoppelten Vorgänge in dem geschlossenen Absorptions-Desorptions-Prozess abgebildet werden und auch alle relevanten Beiträge zur Regenerationsenergie berücksichtigt sind, kann damit ein relativer Lösungsmittelvergleich durchgeführt werden.

Die hier erläuterte modifizierte Kremser-Methode wird zum Vergleich der spezifischen Regenerationsenergie der Lösungsmittel MEA, CASTOR1 und CASTOR2 für die in Tabelle 1 angegebenen Rauchgasbedingungen verschiedener Kraftwerkstypen eingesetzt. Die Ergebnisse für die spezifische Verdampferleistung in Abhängigkeit von dem Lösungsmittelstrom sind für das Braunkohlekraftwerk und das GuD-Kraftwerk in Abbildung 52 dargestellt. Weitere Details und die Ergebnisse für das Steinkohlekraftwerk sind in Anhang E.4 angegeben. Letztere sind aufgrund ähnlicher Rauchgasbedingungen, insbesondere einem nahezu identischen  $\text{CO}_2$ -Partialdruck, mit den Ergebnissen des Braunkohlekraftwerks vergleichbar. In Abbildung 52 ist der spezifische Energiebedarf über dem L/G-Verhältnis aufgetragen, so dass die Ergebnisse unabhängig von der Dimension des Prozesses sind und damit nur von intensiven Zustandsgrößen, wie z.B. dem  $\text{CO}_2$ -Anteil im Rauchgas, bestimmt werden.

Die Kurvenverläufe zeigen für den Braunkohlefall (Abb. 52a) im Vergleich zu den Bedingungen des GuD-Kraftwerks (Abb. 52b) niedrigere Werte für den spezifischen Energiebedarf. Dies kann durch die Betrachtung der einzelnen Energiebeiträge erklärt werden, die in Tabelle 68 in Anhang E.4 für die optimalen Lösungsmittelströme der beiden Fälle angegeben



**Abbildung 52:** Ergebnis für den spezifischen Energiebedarf in Abhängigkeit von dem L/G-Verhältnis bei konstantem CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad berechnet mit der modifizierten Kremser-Methode für unterschiedliche Rauchgaszusammensetzungen: (a) Braunkohlekraftwerk ( $\dot{m}^{\text{RG}} = 3568.7 \text{ kg/h}$ ;  $p_{\text{CO}_2}^{\text{Abs, ein}} = 141.8 \text{ mbar}$ ). (b) GuD-Kraftwerk ( $\dot{m}^{\text{RG}} = 2341.8 \text{ kg/h}$ ;  $p_{\text{CO}_2}^{\text{Abs, ein}} = 46.6 \text{ mbar}$ ).

sind. Unterschiede sind dabei hauptsächlich in dem Strippdampfbedarf und in dem Energiebedarf zum Aufheizen des Lösungsmittels zu erkennen, wobei jeweils für den Fall des GuD-Kraftwerks leicht höhere Werte auftreten. Der größere spezifische Energiebedarf zum Aufheizen des Lösungsmittels beim GuD-Fall erklärt sich durch das etwas höhere Verhältnis zwischen dem Lösungsmittelmassenstrom und dem abgetrennten CO<sub>2</sub>-Massenstrom. Der etwas erhöhte Energiebedarf zum Aufbringen des Strippdampfbedarfs resultiert aus einem geringfügig größeren Regenerationsaufwand für den Fall des GuD-Kraftwerks. Der weitere Vergleich zwischen dem Braunkohlefall und dem GuD-Kraftwerk zeigt ein merklich größeres benötigtes L/G-Verhältnis für den Braunkohlefall. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass in diesem Fall ein deutlich größerer CO<sub>2</sub>-Massenstrom von dem Lösungsmittel aufgenommen werden muss.

Die Ergebnisse für den Braunkohlefall in Abbildung 52a zeigen ein Absinken des minimalen spezifischen Energiebedarfs von MEA über CASTOR1 zu CASTOR2 bei gleichzeitiger Abnahme des optimalen L/G-Verhältnisses. Dieses Verhalten ist direkt verknüpft mit dem größer werdenden Abstand zwischen den Gleichgewichtsisothermen bei 40 °C und 120 °C (siehe Abb. 50). Aufgrund dieser Ergebnisse kann erwartet werden, dass die Lösungsmittel CA-

STOR1 und CASTOR2 für die Rauchgasbedingungen eines Braunkohlekraftwerks ein Potenzial zur Reduktion des Energiebedarfs des Absorptions-Desorptions-Prozesses aufweisen. Für das Lösungsmittel MEA ist in das Diagramm zusätzlich zu dem Ergebnis der modifizierten Kremser-Methode das Ergebnis einer rigorosen CHEMASIM-Simulation eingetragen (Bedingungen gemäß Kapitel 4.4). Es wird deutlich, dass die Verläufe tendenziell ähnlich sind, sich aber erwartungsgemäß im Detail unterscheiden. Da bei der rigorosen Simulation nichtisotherme Kolonnen mit endlicher Höhe betrachtet werden, muss der spezifische Energiebedarf über demjenigen Wert liegen, der sich aus der modifizierten Kremser-Methode mit der Annahme einer unendlichen Anzahl an Gleichgewichtsstufen ergibt. Dieses Verhalten wird von Abbildung 52a bestätigt. Der Vergleich mit der rigorosen Simulation macht deutlich, dass die Anwendung der modifizierten Kremser-Methode für ein Lösungsmittelscreening gerechtfertigt ist, aber nicht für eine Prozessauslegung verwendet werden kann. Dies liegt u.a. auch an der Tatsache, dass die Absorptionsgeschwindigkeit nicht berücksichtigt wird und damit keine Aussagen über Kolonnenhöhen möglich sind.

Abbildung 52b zeigt die Ergebnisse für den Fall eines GuD-Kraftwerks. Hier ist zwischen MEA und CASTOR1 nur ein geringfügiger Unterschied zu erkennen. Dies liegt daran, dass der Abstand der Gleichgewichtsisothermen zwischen 40 °C und 120 °C bei beiden Lösungsmitteln für niedrige CO<sub>2</sub>-Partialdrücke vergleichbar ist. Bei CASTOR2 ist dieser Abstand hingegen deutlich größer, so dass sich der gezeigte niedrigere spezifische Energiebedarf ergibt. Für die Anwendung zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung in einem GuD-Kraftwerk ist demnach nur das Lösungsmittel CASTOR2 vielversprechend.

Die Anwendung der hier verwendeten modifizierten Kremser-Gleichung setzt die Kenntnis von Gleichgewichtsisothermen und kalorischen Stoffdaten, dabei insbesondere der Absorptionenthalpie, voraus. Zur Wiedergabe der Beladbarkeit eines Lösungsmittels mit CO<sub>2</sub> unter Absorberbedingungen wird üblicherweise die Gleichgewichtsisotherme bei 40 °C vermessen. Da bei Anwendung der modifizierten Kremser-Methode üblicherweise der Gleichgewichtszustand im Absorbersumpf erreicht wird, dort aber je nach Rauchgaszustand typischerweise Temperaturen zwischen ca. 50 °C und 60 °C auftreten, sollten Gleichgewichtsisothermen bei diesen Temperaturen vermessen werden. Dies ist ein Grund dafür, warum die hier mit der modifizierten Kremser-Methode bei den Randbedingungen gemäß Tabelle 29 gewonnenen Ergebnisse des spezifischen Energiebedarfs nicht für eine genaue Prozessauslegung geeignet sind. Dennoch erlaubt die modifizierte Kremser-Methode eine Abschätzung der notwendigen Verdampferleistung und die Beurteilung von neuen Lösungsmitteln basierend auf einem relativen Vergleich des spezifischen Energiebedarfs. Die Messung von Absorptionenthalpien, insbesondere mit Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit, wird bei der Lösungsmittelauswahl nur in seltenen Fällen durchgeführt. Aufgrund der hohen Bedeutung für den Energiebedarf im Desorber ist empfehlenswert, bei der Lösungsmittelauswahl in Screeningmessungen die Absorptionenthalpie zu bestimmen. Entsprechende Messungen müssen in der

Regel in einem Kalorimeter durchgeführt werden, siehe z.B. [69].

### 5.3 Methodik zum Screening der Lösungsmitteldegradation

Degradationsvorgänge sind eine wichtige Ursache für Lösungsmittelverluste, die wiederum dazu führen, dass dem Prozess in bestimmten Abständen frisches Lösungsmittel zugeführt werden muss, um die Trennwirkung des Absorptions-Desorptions-Prozesses aufrechtzuerhalten. Die dabei entstehenden Lösungsmittelkosten tragen zu den Betriebskosten bei. Zudem ist ein zusätzlicher apparativer und verfahrenstechnischer Aufwand nötig, um Degradationsprodukte aus dem Lösungsmittelkreislauf auszuschleusen, wie bereits in Kapitel 2.3.3.1 erläutert wurde. Aus den genannten Gründen ist die Lösungsmitteldegradation ein wichtiges Kriterium für den Auswahlprozess von neuen Lösungsmitteln. In Kapitel 2.3.3.1 wurde bereits erläutert, dass unterschiedliche Mechanismen für die Degradation von Aminen verantwortlich sein können, nämlich die thermische Zersetzung, die oxidative Degradation, Nebenreaktionen mit CO<sub>2</sub> sowie Reaktionen mit den sauren Gasen SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub>.

Bei dem letztgenannten Mechanismus laufen Reaktionen von mittelstarken bis starken Säuren mit den basischen Aminen ab. Hierzu sind jedoch in der Literatur, insbesondere bezüglich des Vergleichs verschiedener Amine, kaum Aussagen zu finden. Lediglich in der jüngsten Veröffentlichung von Uyanga und Idem [133] werden u.a. Untersuchungen zur Degradation von MEA mit SO<sub>2</sub> beschrieben. Dabei wird allerdings nicht zwischen der Stofftransportgeschwindigkeit von SO<sub>2</sub> aus der Gasphase in die Flüssigphase und der Geschwindigkeit der Flüssigphasenreaktion differenziert. Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeit von SO<sub>2</sub> mit wässrigen Aminlösungen liegen nicht vor. Da Protonierungsreaktionen jedoch häufig instantan ablaufen, wird angenommen, dass der Einfluss von SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> bei unterschiedlichen Aminen ähnlich ist.

In der vorliegenden Arbeit ist der Fokus auf Screeningexperimente zur Beurteilung der oxidativen Degradation zusammen mit Nebenreaktionen mit CO<sub>2</sub> gerichtet. Weiterhin wird im Folgenden anhand von MEA eine einfache Methode zur Untersuchung der thermischen Stabilität gezeigt. Zu betonen ist, dass die Intention der in dieser Arbeit angewandten experimentellen Methoden ein einfaches Screening von zahlreichen Lösungsmittelkandidaten ist. Die Zielsetzung liegt weder in der Bestimmung der ablaufenden Degradationsmechanismen noch in einer detaillierten reaktionskinetischen Modellierung.

#### 5.3.1 Thermische Stabilität

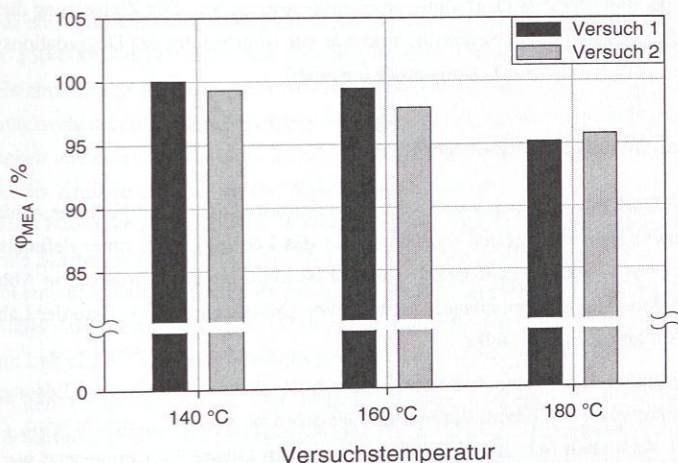
Zur Untersuchung der thermischen Stabilität ohne Einfluss weiterer Degradationsmechanismen müssen die zu untersuchenden Lösungsmittel hohen Temperaturen ausgesetzt werden,

ohne dass ein Kontakt mit den Gaskomponenten  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_2$  besteht. Hierzu wird ein dicht verschließbarer Behälter eingesetzt, in den die zu untersuchende wässrige Aminlösung unter Stickstoffatmosphäre eingefüllt und fest verschlossen wird. Zur Versuchsdurchführung wird dieser Behälter für eine Woche lang in einem Silikonölbad eines Thermostaten einer definierten Temperatur ausgesetzt. Das Abkühlen der Proben erfolgt nach Abschalten des Thermostaten über Nacht. Die Beurteilung der thermischen Zersetzung erfolgt durch Analyse des Aminmassenanteils von Flüssigkeitsproben vor und nach dem Versuch mittels GC (Näheres zu den Analysemethoden siehe Kapitel 3.2 und Anhang A.3.1). In der vorliegenden Arbeit wird die Methode zur Beurteilung der thermischen Degradation anhand von Ergebnissen für wässrige Lösungen mit 0.3 g/g MEA gezeigt.

Zur quantitativen Bestimmung der thermischen Degradation wird aus den mittels GC ermittelten MEA-Massenanteilen jeweils vor und nach dem Versuch der Wiederfindungsgrad  $\varphi_{\text{MEA}}$  berechnet. Dieser ist entsprechend Gleichung (4) definiert.

$$\varphi_{\text{MEA}} = \frac{x_{\text{MEA}}^{(m), \text{ nach Versuch}}}{x_{\text{MEA}}^{(m), \text{ vor Versuch}}} \quad (4)$$

Die Ergebnisse für Versuche mit einer wässrigen Lösung von 0.3 g/g MEA für die Temperaturen 140 °C, 160 °C und 180 °C sind für die zweimalige Versuchsdurchführung in Abbildung 53b gezeigt. Es wird deutlich, dass bei 140 °C und 160 °C im Rahmen der Mes-



**Abbildung 53:** Untersuchungen der thermischen Stabilität von MEA: Wiederfindungsgrad des MEA-Massenanteils innerhalb von 7 Tagen bei unterschiedlichen Temperaturen für eine wässrige Lösung mit 0.3 g/g MEA.

sungengenauigkeit des GC keine thermische Zersetzung erkennbar ist. Bei einer Temperatur von 180 °C hingegen gibt die relative Abnahme um ca. 5% einen Hinweis auf das Ablaufen einer thermischen Zersetzung. In der Konsequenz dieser Ergebnisse kann gefolgert werden, dass bei Verwendung von MEA bei den typischen Desorbertemperaturen von bis zu ca. 120 °C keine rein thermische Zersetzung abläuft. Dies bestätigt im Wesentlichen Literaturaussagen [28, 46].

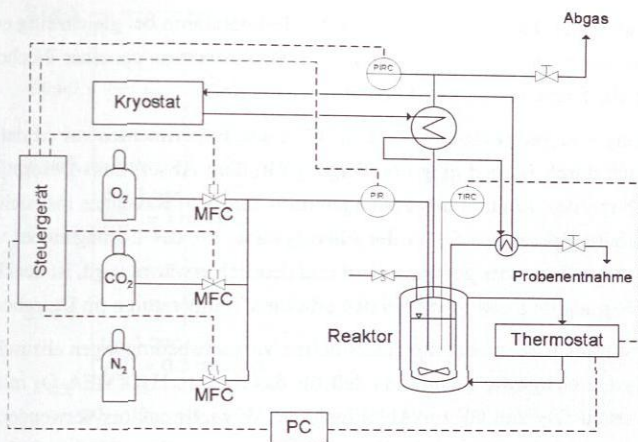
### 5.3.2 Oxidative Degradation und Nebenreaktionen mit CO<sub>2</sub>

Die oxidative Degradation von wässrigen Aminlösungen wird in der Literatur von verschiedenen Autoren im Wesentlichen anhand von Untersuchungen im Labor betrachtet. Eine Literaturübersicht mit der Angabe von Versuchsbedingungen ist im Anhang F.1 in den Tabellen 69 und 70 gegeben. Dabei werden Degradationsversuche je nach Autor bei Temperaturen zwischen 55 °C und 120 °C, in Einzelfällen bis 160 °C, und bei O<sub>2</sub>-Partialdrücken von ca. 0.21 bar bis zu 3.5 bar durchgeführt. Die Zielsetzung der Untersuchungen liegt dabei überwiegend in der Aufklärung von Reaktionsmechanismen und der Wirkung von Versuchsbedingungen, in der Aufstellung von Kinetikansätzen zur quantitativen Beschreibung der Degradationsrate sowie in der Bestimmung des Einflusses von Degradationsbeschleunigern und Inhibitoren. Darüber hinaus werden in [117] basierend auf Analysen von Proben der wässrigen MEA-Lösung einer großtechnischen Anlage zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus dem Rauchgas eines kohlebefeueren Kraftwerks identifizierte Degradationsprodukte angegeben. Die Zielsetzung dieser Arbeit liegt in der Entwicklung einer Screeningmethode zur Beurteilung des Degradationsverhaltens im Rahmen des Prozesses zur Lösungsmittelauswahl.

#### 5.3.2.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Zur Untersuchung des Verhaltens von wässrigen Aminlösungen bezüglich der oxidativen Degradation sowie Nebenreaktionen mit CO<sub>2</sub> muss das Lösungsmittel unter definierten Bedingungen mit einer Gasphase in Kontakt gebracht werden. Hierzu wurde der in Abbildung 54 schematisch dargestellte Versuchsaufbau realisiert. Details zu dem Aufbau der Laborapparatur sind in Anhang F.2 dargestellt.

Zentrales Element des Versuchsaufbaus ist ein Reaktor, in dem das Lösungsmittel in Semibatch-Fahrweise mit einem definierten Gasstrom in Kontakt gebracht wird. Zur Durchführung von Versuchen bei Umgebungsdruck kann ein Glasreaktor eingesetzt werden, während für Experimente bei erhöhtem Druck ein Edelstahlreaktor zur Verfügung steht. Der Gasstrom, der in die im Reaktor befindliche Flüssigphase eingeleitet wird, kann in variabler Zusammensetzung mit Hilfe von drei Mass-Flow-Controllern (MFC) für die Komponenten N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> über das Steuergerät vorgegeben werden. Bei Verwendung des Glasreaktors unter



**Abbildung 54:** Schema des Versuchsaufbaus zum Screening des Degradationsverhaltens neuer Lösungsmittel.

Atmosphärendruck werden die Zusammensetzung und der Gesamtgasstrom eingestellt. Bei Einsatz des Druckreaktors wird die Gaszusammensetzung spezifiziert, während der Gasstrom als Stellgröße zur Regelung des vorgegebenen Reaktordrucks dient. Der sich im stationären Zustand einstellende Gasstrom kann dann über das Feindosierventil im Abgasstrom angepasst werden. Für eine gute Durchmischung der Flüssigphase im Reaktor sorgt ein Magnetrührer, der mit ca. 550-600 Umdrehungen pro Minute betrieben wird. Die Reaktortemperatur wird über den Heizmantel des Reaktors mithilfe eines Thermostaten geregelt. Zur Vermeidung von Lösungsmittelverlusten über den Gasstrom wird ein Intensivkühler eingesetzt, der von einer Kühlflüssigkeit aus einem Kryostaten mit einer Temperatur von 5 °C durchströmt wird. Die Beurteilung der Aminzersetzung durch Degradation erfolgt über die Analyse von regelmäßig entnommenen Flüssigkeitsproben. Bei Verwendung des Glasreaktors erfolgt die Probenentnahme über eine Spritze, während der Druckreaktor mit einem Probenentnahmeventil ausgestattet ist. Die Probenentnahmeleitung wird dabei gekühlt, um ein Verdampfen von Lösungsmittel und gegebenenfalls Ausgasen von CO<sub>2</sub> zu vermeiden. Zur Aufnahme der Versuchsbedingungen wird ein mit LabVIEW<sup>TM</sup> <sup>1</sup> ausgerüsteter PC eingesetzt.

Die in der Literatur durchgeführten Degradationsexperimente zeigen, dass die oxidative Degradation erwartungsgemäß in deutlichem Maße von der Temperatur und dem Sauerstoffgehalt in der Flüssigphase abhängt. In [11, 121] wird festgestellt, dass bei einem O<sub>2</sub>-Partialdruck von 2,5 bar und einer Temperatur von 55 °C, was eine typische Temperatur im Absorber ist, keine merkliche Degradation in Versuchszeiten bis zu ca. 500 h auftritt. Aus diesem

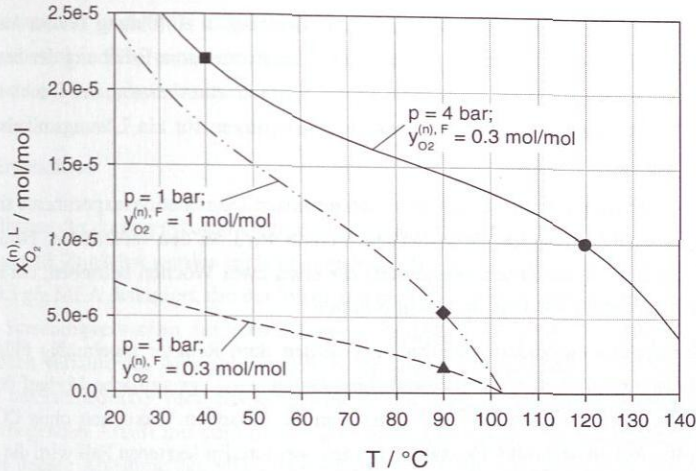
<sup>1</sup>© National Instruments Germany GmbH

Grund verwenden verschiedene Autoren erhöhte Temperaturen bei gleichzeitig erhöhten O<sub>2</sub>-Partialdrücken, um innerhalb einer begrenzten Versuchszeit von ca. einer Woche bis zu vier Wochen deutliche Degradationseffekte erkennen zu können.

Die Verwendung von Temperaturen bis 120 °C in den Experimenten zur oxidativen Degradation sind auch durch Betrachtung der Vorgänge in dem Absorptions-Desorptions-Prozess begründbar. Durch den Kontakt des Lösungsmittels mit dem Rauchgas löst sich bei den typischen Absorbenttemperaturen O<sub>2</sub> in der Flüssigphase. Da das Lösungsmittel von dort zur Regeneration in den Desorber gepumpt wird und deutlich erwärmt wird, ist denkbar, dass die eigentlichen Degradationsreaktionen bei den erhöhten Temperaturen im Desorber ablaufen.

Um die Sauerstofflöslichkeit bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen abzuschätzen, wurde ein einfaches Gleichgewichtsstufenmodell für das System H<sub>2</sub>O-MEA-O<sub>2</sub> mit der Zufuhr eines Gasstroms aus N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> zur Abbildung des Versuchsreaktors verwendet, wie in Anhang F.3 gezeigt wird. Dabei wird die Henry-Konstante von O<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O und nicht diejenige für die wässrige MEA-Lösung verwendet. In [96] werden Messwerte für die O<sub>2</sub>-Löslichkeit in H<sub>2</sub>O und in wässrigen unbeladenen Aminlösungen angegeben. Die Ergebnisse darin zeigen lediglich einen geringen Unterschied in der O<sub>2</sub>-Löslichkeit zwischen den verschiedenen Flüssigphasen. Demnach ist die Abschätzung des Sauerstoffgehalts in wässrigen Aminlösungen mittels der Henrykonstanten H<sub>O<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O</sub> für die O<sub>2</sub>-Löslichkeit in reinem Wasser bei der hier durchgeführten Betrachtung gerechtfertigt. Der Einfluss der CO<sub>2</sub>-Beladung auf die Sauerstofflöslichkeit ist allerdings unbekannt. Die Abschätzung des O<sub>2</sub>-Gehalts in einer wässrigen Lösung mit 0.3 g/g MEA für unterschiedliche O<sub>2</sub>-Anteile in dem Feedgas bei verschiedenen Reaktordrücken ist in Abbildung 55 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Darin wird deutlich, dass der Sauerstoffgehalt in der Flüssigphase erwartungsgemäß mit steigendem O<sub>2</sub>-Partialdruck und mit sinkender Temperatur zunimmt. Die gezeigte Temperaturabhängigkeit resultiert im Wesentlichen aus dem mit zunehmender Temperatur ansteigenden H<sub>2</sub>O-Partialdruck. Die Sauerstofflöslichkeit bei vorgegebenem O<sub>2</sub>-Partialdruck weist nicht diese starke Temperaturabhängigkeit auf, wie in Abbildung 176 in Anhang F.3 zu erkennen ist.

Die in Abbildung 55 eingezeichneten Punkte stellen die Bedingungen der hier durchgeführten Degradationsversuche dar. In dem Glasreaktor wurden Versuche bei 90 °C und unterschiedlichem O<sub>2</sub>-Partialdruck durchgeführt. Bei den Versuchen in dem Druckreaktor wurde ein Druck von 4 bar und Temperaturen von 40 °C und 120 °C eingestellt. Um sicherzustellen, dass insbesondere bei den hohen Temperaturen der Wasserverlust am Reaktoraustritt nach dem Gaskühler keinen merklichen Einfluss auf die Lösungsmittelzusammensetzung während der gesamten Versuchsdauer aufweist, wurden Testversuche bei Zufuhr von reinem N<sub>2</sub> und Temperaturen von 90 °C und 120 °C durchgeführt. Die Messdaten der zugehörigen Versuche DA8 und DA9 sind in Anhang F.4 tabelliert, wodurch bestätigt wird, dass der Gaskühler am Reaktoraustritt eine ausreichende Leistung aufweist. Der Wasserverlust ist in diesen Experimenten bei einer Versuchsdauer von 99 h bzw. 211 h so gering, dass der MEA-Gehalt im



**Abbildung 55:** Löslichkeit von O<sub>2</sub> in einer wässrigen Lösung mit 0.3 g/g MEA bei unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichen Sauerstoffgehalten in dem Feedstrom aus N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> aus einer Abschätzung mit dem vereinfachten Henryschen Gesetz für eine Gleichgewichtsstufe. Punkte zeigen die Bedingungen der hier durchgeführten Versuche.

Rahmen der Messgenauigkeit konstant bleibt.

Neben dem O<sub>2</sub>-Gehalt und der Temperatur muss ein geeigneter Gasstrom für die Screeningversuche festgelegt werden. Die in der Literatur durchgeführten Degradationsversuche werden bei einer eingesetzten Lösungsmittelmenge von ca. 230 ml bis 500 ml entweder kontinuierlich mit Gasströmen zwischen 5.5 ml/min und 5 l/min oder mit einer diskontinuierlichen Gaszufuhr betrieben (siehe auch Tabellen 69 und 70 in Anhang F.1). In dieser Arbeit werden in der Regel Versuche bei einem Gasstrom von 10  $\mathcal{N} \text{ cm}^3/\text{min}^1$  durchgeführt. In [46] wird diskutiert, dass die Degradationsrate sowohl von der Reaktionskinetik als auch von dem O<sub>2</sub>-Stofftransport in die Flüssigphase beeinflusst werden kann. Insbesondere bei sehr schnellen Reaktionen ist der Einfluss des Stofftransports dominierend. Da die Lösungsmitteldegradation eher ein Langzeiteffekt ist, dürfte der Einfluss des Stofftransports auf die Degradationsrate gering sein. Um dies für die hier gewählten Versuchsbedingungen (T = 120 °C, p = 4 bar,  $y_{\text{N}_2}/y_{\text{O}_2} = 7/3$ ) zu zeigen, wurde eine Variation des Gasstroms bei ansonsten unveränderten Bedingungen durchgeführt. Da der Gasstrom in Form von einzelnen Gasblasen durch die Flüssigphase strömt, wird über die Anzahl der Gasblasen die Phasengrenzfläche bestimmt. Eine Variation des Gasstroms führt damit zu einer veränderten Phasengrenzfläche, wodurch

<sup>1</sup>Die verwendeten Mass-Flow-Controller dosieren Massen- bzw. Stoffströme. Üblicherweise wird bei diesen Geräten der Durchfluss in der Einheit  $\mathcal{N} \text{ cm}^3/\text{min}$  bei den Standardbedingungen 0 °C und 1013.25 mbar angegeben. Es gilt:  $10 \mathcal{N} \text{ cm}^3/\text{min} = 10 \mathcal{N} \text{ ml}/\text{min}$

der Stofftransport beeinflusst wird. Das Ergebnis, welches in Abbildung 177 im Anhang F.5 zusammengefasst ist, zeigt bei Verdopplung des Gasstroms eine Erhöhung der bestimmten Degradationsrate um ca. 20 %. Demnach ist ein Einfluss zu erkennen, der jedoch nicht dominierend ist, so dass die gewählten Versuchsbedingungen für ein Lösungsmittelscreening geeignet sind.

Die Bedingungen für die in dieser Arbeit durchgeführten Degradationsexperimente sind in Tabelle 30 zusammengefasst. Ein Degradationsversuch wird bei den verschärften Bedingungen bezüglich der Gaszusammensetzung jeweils für etwa zwei Wochen betrieben, um innerhalb dieser Zeit aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.

Zur Beurteilung des Degradationsverhaltens werden dem Reaktor regelmäßig Flüssigkeitsproben entnommen und mittels GC analysiert. Dabei wird der zeitliche Verlauf des Aminmassenanteils betrachtet. Bei der Auswertung muss zwischen Versuchen ohne CO<sub>2</sub> in der Gaszufuhr und Versuchen mit CO<sub>2</sub> unterschieden werden. Im letzteren Fall wird die wässrige Aminlösung mit CO<sub>2</sub> beladen, wodurch sich bereits in dem System H<sub>2</sub>O-Amin-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> ohne jegliche Degradationsvorgänge der Amin-Massenanteil ändert. Deshalb wird bei diesen Versuchen der Massenanteil der in der Flüssigphase relevanten Komponenten Amin, H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> mit den in Anhang A.3 angegebenen Analysemethoden bestimmt. Die Beurteilung der oxidativen Degradation des Amins erfolgt über die Berechnung des zeitlichen Verlaufs des

**Tabelle 30:** Übersicht über Bedingungen der Screeningversuche zur Untersuchung des Degradationsverhaltens von Lösungsmitteln.

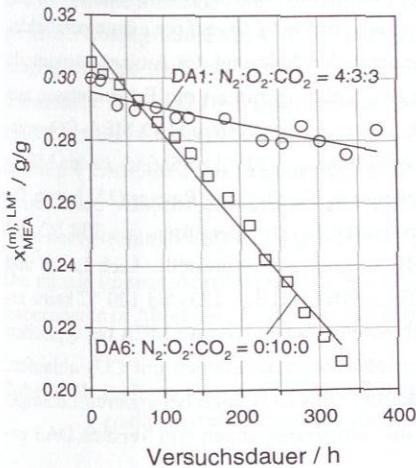
Versuchsparameter		Wert	
Reaktordruck		1 bar	4 bar
Reaktortemperatur		90 °C	120 °C, 40 °C
Masse des Lösungsmittels (bei Versuchsbeginn)		ca. 350 g	
Gasvolumenstrom		10 - 20 $\mathcal{N}$ cm <sup>3</sup> /min	
Komponenten im Gas		N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> mit wechselnder Zusammensetzung	
Rührerdrehzahl		ca. 550-600 U/min	
Temperatur der Kühlflüssigkeit		5 °C	
Versuchsdauer		ca. 12 Tage	
Probennahme		i. d. R. täglich, ca. 5 ml Probe	
Flüssigkeitsanalysen <sup>1</sup>	Versuche mit N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Amin (GC)	
	Versuche mit N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	Amin (GC), H <sub>2</sub> O (KF), CO <sub>2</sub> (Titration)	

<sup>1</sup>Details zu den Analysemethoden siehe Kapitel 3.2 und Anhang A.3

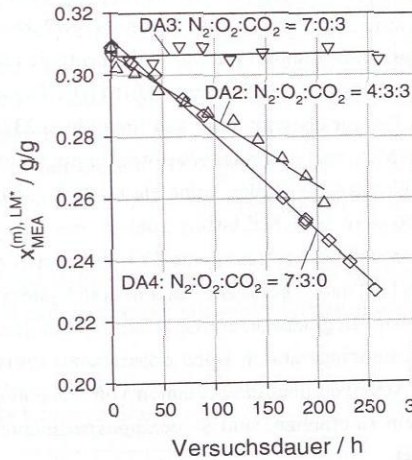
Aminmassenanteils in dem als  $\text{CO}_2$ -frei betrachteten Lösungsmittelsystem  $\text{H}_2\text{O}$ -Amin. Bei den Versuchen ohne  $\text{CO}_2$  wird der zeitliche Verlauf des Aminmassenanteils direkt über die Ergebnisse der GC-Analyse ermittelt.

### 5.3.2.2 Ergebnisse

Eine Auflistung der durchgeführten Degradationsversuche ist in Tabelle 73 im Anhang F.4 zusammengestellt. Zunächst werden im vorliegenden Abschnitt Versuche mit wässrigen Lösungen mit 0.3 g/g MEA diskutiert, die der Wahl von geeigneten Bedingungen für die Durchführung von Screeningversuchen mit verschiedenen Lösungsmitteln dienen. Abbildung 56 zeigt die zeitlichen Verläufe des Aminmassenanteils für das  $\text{CO}_2$ -freie Lösungsmittelsystem  $\text{H}_2\text{O}$ -MEA für unterschiedliche Versuchsbedingungen. Das  $\text{CO}_2$ -freie Lösungsmittelsystem wird in der vorliegenden Arbeit mit dem Index  $\text{LM}^*$  bezeichnet. Die Verläufe zeigen näherungsweise eine lineare Abnahme des MEA-Massenanteils. Für den Vergleich von Lösungsmitteln in Screeningversuchen ist demnach die Betrachtung der Steigung der linearen Approximation des Aminmassenanteils  $x_i^{(m), \text{LM}^*}$  gerechtfertigt. Diese Steigung wird hier gemäß Gleichung



(a)



(b)

**Abbildung 56:** Zeitliche Verläufe des MEA-Massenanteils im Lösungsmittelsystem  $\text{H}_2\text{O}$ -MEA mit der Ausgangszusammensetzung 0.7 g/g  $\text{H}_2\text{O}$  + 0.3 g/g MEA bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen der Screeningexperimente: (a)  $p \approx 1$  bar,  $T = 90^\circ\text{C}$  (Versuche: DA1  $\circ$ , DA6  $\square$ ). (b)  $p = 4$  bar,  $T \approx 120^\circ\text{C}$  (Versuche: DA2  $\triangle$ , DA3  $\nabla$ , DA4  $\diamond$ ).

(5) als Degradationsrate  $\xi$  interpretiert, womit der Verlust einer bestimmten Masse an Amin bezogen auf die gesamte Lösungsmittelmasse pro Zeiteinheit abgeschätzt werden kann.

$$\xi = - \frac{dx_i^{(m), LM^*}}{dt} \quad (5)$$

Die in Abbildung 56a gezeigten Degradationsexperimente wurden bei 90 °C durchgeführt. Bei dem Versuch DA1 mit der Zufuhr einer Mischung aus N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> zeigt sich innerhalb der Versuchsdauer von 374 h eine relative Abnahme des Aminmassenanteils um ca. 6%. Aufgrund der Genauigkeit der einzelnen Analysenmethoden von ca. 1- 3% kann in diesem Fall die Degradationsrate  $\xi$  nur mit großer Schwankungsbreite ermittelt werden, wie auch die Streuung der einzelnen Messwerte in Abbildung 56a erkennen lässt. Demgegenüber ergibt sich in dem Versuch DA6 mit einem O<sub>2</sub>-Partialdruck von ca. 1 bar ein gut auswertbarer Verlauf des Aminmassenanteils mit einer starken Abnahme. Um jedoch den gekoppelten Einfluss von O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> mit ausreichend großen Degradationsraten zu betrachten, ist die Steigerung der Temperatur und/oder des Gesamtdrucks erforderlich.

Abbildung 56b zeigt die Ergebnisse für Degradationsversuche bei 120 °C und einem Gesamtdruck von 4 bar. Hier dient das Experiment DA3 mit Zufuhr einer Gasmischung aus N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> zur Untersuchung des Einflusses von Nebenreaktionen mit CO<sub>2</sub> auf die Lösungsmitteldegradation. Bei diesen Bedingungen zeigt sich keinerlei Veränderung des Aminmassenanteils in dem Lösungsmittelsystem MEA-H<sub>2</sub>O. Diese Beobachtung stimmt mit Erkenntnissen aus der Literatur überein: Talzi und Ignashin [123] konnten in dem System H<sub>2</sub>O-MEA-CO<sub>2</sub> mittels NMR-Analyse im untersuchten Temperaturbereich bis zu 120 °C zusätzlich zu den MEA- und Carbamat-Signalen keine Nebenprodukte erkennen. Blachly und Ravner [15] haben für das System H<sub>2</sub>O-MEA-CO<sub>2</sub> anhand von Experimenten bei Temperaturen von 138 °C und 149 °C keine Zersetzung von CO<sub>2</sub>-beladenen MEA-Lösungen festgestellt. Auch Lawal und Idem [76] haben gefunden, dass in dem System H<sub>2</sub>O-MEA-MDEA-CO<sub>2</sub> bei 120 °C keine erkennbare Degradation auftritt. Daraus kann geschlossen werden, dass für MEA bei typischen Desorbertemperaturen keine erkennbaren irreversiblen Nebenreaktionen mit CO<sub>2</sub> ablaufen. Um Aussagen über das Ablaufen von Nebenreaktionen mit CO<sub>2</sub> auch bei anderen Lösungsmitteln zu erhalten, sind Screeningexperimente mit den Bedingungen von Versuch DA3 geeignet.

Da bei den hier betrachteten Versuchen demnach keine irreversiblen Nebenreaktionen mit CO<sub>2</sub> ablaufen, kann durch die Degradationsversuche DA2 mit CO<sub>2</sub> und DA4 ohne CO<sub>2</sub> bei unverändertem O<sub>2</sub>-Partialdruck der Einfluss von CO<sub>2</sub> auf die oxidative Degradation untersucht werden. Die Ergebnisse in Abbildung 56b zeigen eine deutlich erkennbar niedrigere Degradationsrate in dem Versuch DA2 im Vergleich zu DA4. Offensichtlich führt das Vorhandensein von CO<sub>2</sub> zu einer reduzierten oxidativen Degradation. Dieses Verhalten kann mehrere Ursachen haben. Einerseits kann die Begründung darin liegen, dass das Carbamat-Ion, wel-

ches durch die  $\text{CO}_2$ -Beladung des MEA-Moleküls entsteht, stabiler gegenüber Degradation ist. Weiterhin ist aber auch denkbar, dass die  $\text{CO}_2$ -Beladung die  $\text{O}_2$ -Löslichkeit in der Flüssigphase reduziert. Der beobachtete Unterschied in dem Degradationsverhalten für Versuche mit und ohne  $\text{CO}_2$  wird auch in der Literatur [11, 46] beschrieben. Bello und Idem [11] stellen dabei die Vermutung auf, dass durch das Vorhandensein von  $\text{CO}_2$  Degradationsmechanismen geändert werden.

In dem Versuch DA7 bei einem Druck von 4 bar und einer Temperatur von  $40\text{ }^\circ\text{C}$  bei Zufuhr von  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}_2$ , dessen Ergebnisse in Anhang F.4 in Tabelle 80 zusammengefasst sind, wurde keine Degradation beobachtet. Dies wird durch Aussagen in der Literatur [11, 121] bestätigt.

Da in dem Absorptions-Desorptions-Prozess zur  $\text{CO}_2$ -Abtrennung aus Kraftwerksabgasen neben  $\text{CO}_2$  auch  $\text{O}_2$  durch das Lösungsmittel aufgenommen wird, sollte bei den Screeningversuchen zur Beurteilung der oxidativen Degradation eine Gasmischung aus  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}_2$  verwendet werden. Deshalb sind insbesondere die Bedingungen des Degradationsversuchs DA2 für ein Lösungsmittelscreening geeignet. In diesem Fall tritt aufgrund der Temperatur von  $120\text{ }^\circ\text{C}$  eine ausreichend hohe Degradationsrate auf, die gut quantifiziert werden kann.

Die vorgestellte Methode zum Screening des Degradationsverhaltens wird hier für einen Vergleich der Lösungsmittel MEA, CASTOR1 und CASTOR2 angewendet. Dabei werden Screeningexperimente mit den in Tabelle 31 genannten Bedingungen entsprechend der Degradationsversuche DA1 und DA2 durchgeführt. Die Ergebnisse für die drei Lösungsmittel MEA, CASTOR1 und CASTOR2 erlauben eine vergleichende Aussage über das Degradationsverhalten der Lösungsmittelkomponenten. Zudem kann anhand der Ergebnisse mit den unterschiedlichen Versuchsbedingungen gemäß DA1 und DA2 eine Aussage über die geeignete Wahl der Screeningbedingungen getroffen werden.

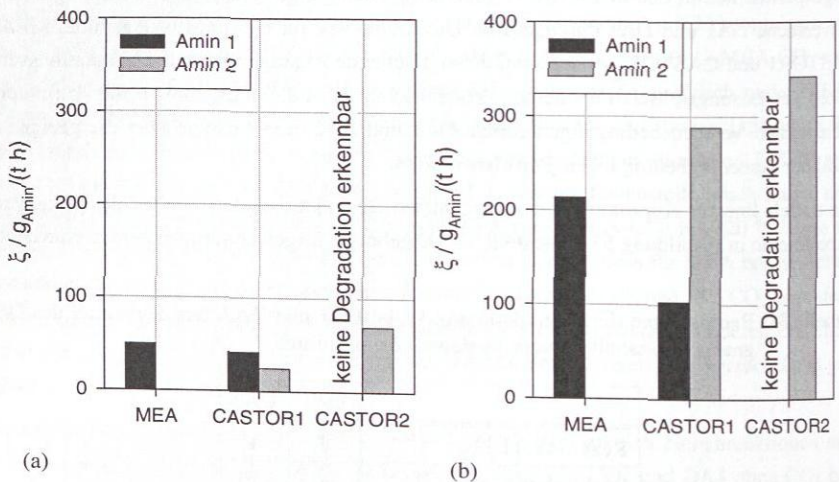
Die mittels linearer Approximation abgeschätzten Degradationsraten sind für die genannten Experimente in Abbildung 57 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen erwartungsgemäß eine deut-

**Tabelle 31:** Bedingungen der Degradationsversuche DA1 und DA2 zum Screening des Degradationsverhaltens verschiedener Lösungsmittel.

		DA1	DA2
Reaktordruck / bar		1	4
Reaktortemperatur / $^\circ\text{C}$		90	120
Gasvolumenstrom / $\mathcal{N}\text{cm}^3/\text{min}$	$\text{N}_2$	4	4
	$\text{O}_2$	3	3
	$\text{CO}_2$	3	3

lich höhere Degradationsrate bei den Versuchen bei 120 °C und 4 bar (Abb. 57b) im Vergleich zu den Versuchen bei 90 °C und Atmosphärendruck (Abb. 57a). Aufgrund der geringen Degradationsraten bei den zuletzt genannten Bedingungen spielen Ungenauigkeiten in der Flüssigkeitsanalytik eine größere Rolle, so dass die Unsicherheit in der Aussagekraft der Ergebnisse größer ist. Dies kann eine Erklärung dafür sein, dass der relative Vergleich zwischen den Lösungsmitteln MEA und CASTOR1 bei 90 °C anders ausfällt als bei 120 °C. Die Versuche bei 120 °C sind aufgrund der guten quantitativen Bestimmung der Degradationsrate für das Lösungsmittelscreening maßgeblich. Hier zeigt sich, dass die Degradationsrate des Amins 1 in CASTOR1 und CASTOR2 jeweils deutlich unter dem Wert von MEA liegt. Bei CASTOR2 ist in dem Screeningversuch sogar überhaupt keine Abnahme des Massenanteils des Amins 1 zu erkennen. Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass hingegen das Amin 2 in CASTOR1 und CASTOR2 jeweils eine erhöhte Degradationsrate aufweist. Aufgrund der niedrigeren Konzentration des Amins 2 können die Lösungsmittel CASTOR1 und CASTOR2 für die Anwendung bei der CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen weiter betrachtet werden und müssen aufgrund des Degradationsverhaltens nicht ausgeschlossen werden.

Die in den Screeningexperimenten bestimmten Degradationsraten wurden bei O<sub>2</sub>-Partialdrücken gemessen, die im Vergleich zu den Bedingungen des Absorptions-Desorptionsprozesses bei der CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen deutlich zu hoch sind. Aufgrund



**Abbildung 57:** Experimentell bestimmte Degradationsraten für die Lösungsmittel MEA, CASTOR1 und CASTOR2 bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen: (a) p = 1 bar, T = 90 °C (Versuche DA1, DB1, DC1). (b) p = 4 bar, T = 120 °C (Versuche DA2, DB2, DC2).

dessen ist zu erwarten, dass auch die ermittelten Degradationsraten und damit die Aminverluste erheblich über denen einer großtechnischen Anlage liegen. Um einen Eindruck über die Größenordnung des Aminverlustes mit den aus den Screeningexperimenten erhaltenen Degradationsraten zu gewinnen, wurde für MEA mit dem Ergebnis des Versuchs DA2 eine Abschätzung für die Bedingungen eines Prozesses zur  $\text{CO}_2$ -Abtrennung an einem Braunkohlekraftwerk gemäß Tabelle 1 (in Kapitel 2.1.1) durchgeführt. Die Berechnung ist in Tabelle 83 in Anhang F.4 dargestellt. Demnach würde sich bei den verschärften Bedingungen ein MEA-Verlust von ca.  $1.1 \text{ kg}_{\text{MEA}}/\text{t}_{\text{CO}_2}$  ergeben. Bei realen Bedingungen mit einem  $\text{O}_2$ -Partialdruck von ca. 34 mbar hingegen ist mit erheblich kleineren Werten zu rechnen. Wie bereits in Kapitel 2.3.3.1 erwähnt, werden in der Literatur MEA-Verluste von ca. 0.2 - 1.6  $\text{kg}_{\text{MEA}}/\text{t}_{\text{CO}_2}$  angegeben. Der Vergleich zeigt, dass bei den Literaturangaben vermutlich ein bedeutender Anteil durch Lösungsmittelverluste über das gereinigte Gas und das Abwasser resultiert. Dies wird auch durch den Vergleich mit den Simulationsergebnissen aus Kapitel 4.4 bestätigt, die einen MEA-Verlust durch den Austrag über den Rauchgasstrom und das Abwasser von ca.  $0.46 \text{ kg}_{\text{MEA}}/\text{t}_{\text{CO}_2}$  ergeben. Demnach spielt bei den Kriterien zur Lösungsmittelauswahl der Dampfdruck bzw. die Flüchtigkeit eine mindestens ebenso große Rolle wie die oxidative Degradation. Darüber hinaus sollte auch der Aminverlust durch Reaktion mit den sauren Gasen  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_2$  in geeigneten Screeningexperimenten quantifiziert werden.

## 5.4 Beurteilung neuer Lösungsmittel an der Technikumsanlage

Mit den in den vorherigen Abschnitten diskutierten Screeningmethoden zur Untersuchung einzelner Kriterien lassen sich Lösungsmittel identifizieren, die für den Einsatz zur  $\text{CO}_2$ -Absorption aus Kraftwerksabgasen geeignet sind und ein Potenzial zur Reduktion des Regenerationsenergiebedarfs aufweisen. In dem realen Prozess sind die im Screening einzeln untersuchten Einflussgrößen miteinander gekoppelt, so dass eine Validierung des Prozessverhaltens von vielversprechenden Lösungsmitteln im Technikums- und Pilotmaßstab erfolgen muss. Hieraus können auch wertvolle Hinweise zum Anlagenbetrieb, wie z.B. auf das Schaumverhalten, gewonnen werden.

Die in der vorliegenden Arbeit angewendete Methodik für den Vergleich des Verbesserungspotenzials im Energiebedarf von neuen Lösungsmitteln gegenüber MEA in der Technikumsanlage basiert auf der Durchführung von Experimenten, in denen der Lösungsmittelstrom bei konstant gehaltenem  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad  $\Psi$  variiert wird. Dabei muss die Verdampferleistung angepasst werden, während alle anderen Versuchsbedingungen unverändert bleiben. Als Ergebnis erhält man für alle Lösungsmittel bei identischen Randbedingungen den Verlauf der spezifischen Verdampferleistung über dem Lösungsmittelstrom. Der Vergleich des

energetischen Optimums für jedes Lösungsmittel erlaubt dann eine Aussage über das Verbesserungspotenzial. Da in der vorliegenden Technikumsanlage ein typischer CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad von 90% aufgrund der geringen Kolonnenhöhen nur mit extrem hohem Energieaufwand zu erreichen ist, werden hier Experimente bei unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken im Rauchgas und verschiedenen CO<sub>2</sub>-Abtrenngraden vorgeschlagen. Eine detaillierte Diskussion von Versuchsbedingungen erfolgt in der zur Zeit laufenden Dissertation von Mangalapally [83]. In der vorliegenden Arbeit soll die Vorgehensweise anhand der Lösungsmittel MEA, CASTOR1 und CASTOR2 beispielhaft gezeigt werden.

Für die hier betrachteten Versuche zum Vergleich der Lösungsmittel MEA, CASTOR1 und CASTOR2 werden die Bedingungen gemäß Tabelle 32 eingestellt. Wie in Kapitel 3.3.3 erläutert wurde, müssen zur Ermittlung des Regenerationsenergiebedarfs im Desorber die über Energiebilanzen bestimmten Wärmeverluste von der Verdampferleistung subtrahiert werden. Da insbesondere kalorische Stoffdaten für die neuen Lösungsmittel nicht vorliegen, müssen im Hinblick auf die Berechnung der Wärmeverluste Abschätzungen vorgenommen werden. Es werden hier zwei unterschiedliche Methoden angewendet, um für die neuen Lösungsmittel CASTOR1 und CASTOR2 die Summe der Wärmeverluste zu bestimmen, die von der Verdampferleistung subtrahiert werden muss. Einerseits erfolgt die Auswertung der Energiebilanzen mit den Stoffdaten für MEA, andererseits wird von der Verdampferleistung ein konstanter Wärmestrom von 1397.8 W subtrahiert, der sich als Mittelwert für die Kompensation von Wärmeverlusten aus allen MEA-Experimenten ergibt. Die letztere Vorgehensweise ist gerechtfertigt, da Wärmeverluste im Wesentlichen von der Temperaturdifferenz zur Umgebung abhängen und damit nahezu unabhängig von den verschiedenen Lösungsmitteln sein sollten. Zum Lösungsmittelvergleich wird ein Mittelwert des mit beiden Methoden bestimmten spezi-

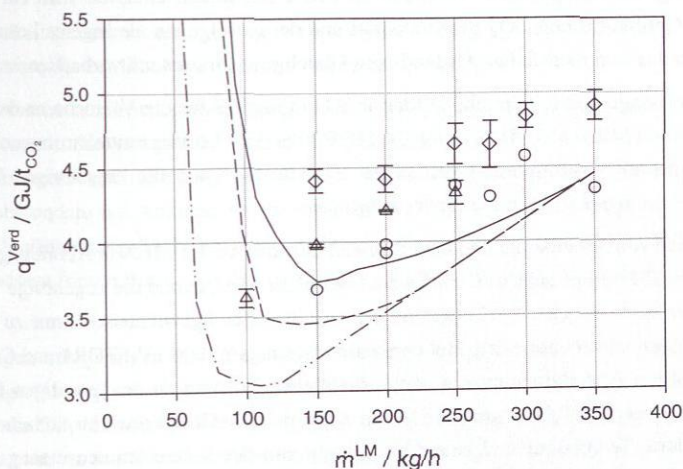
**Tabelle 32:** Bedingungen für den Betrieb der Technikumsanlage zum Vergleich der Lösungsmittel MEA, CASTOR1 und CASTOR2 als Mittelwerte aus den Versuchen A28-A33, B1-B6 und C1-C4.

Prozessbedingungen	
Rauchgasmassenstrom $\dot{m}^{\text{RG}}$ / kg/h	75.5
Rauchgastemperatur $T^{\text{RG}}$ / °C	46.8
Rauchgasdruck $p^{\text{RG}}$ / mbar	1012.2
CO <sub>2</sub> -Partialdruck im Rauchgas $p_{\text{CO}_2}^{\text{RG}}$ / mbar	107.5
Lösungsmitteltemperatur am Absorbereintritt $T^{\text{LM, Abs, ein}}$ / °C	41.0
Desorberdruck $p^{\text{Des}}$ / mbar	1999.6
CO <sub>2</sub> -Abtrenngrad $\Psi$ / %	53.7

fischen Energiebedarfs gebildet. Die Abweichung der mit den beiden Methoden bestimmten Werte vom Mittelwert wird mit Fehlerbalken angegeben. Sie liegt bei 0.1-3.4% jeweils bezogen auf den Mittelwert.

In Ergänzung zu den an der Technikumsanlage experimentell gewonnenen Daten für den spezifischen Energiebedarf kann für den Lösungsmittelvergleich zusätzlich die in Kapitel 5.2.1 diskutierte, modifizierte Kremser-Methode angewendet werden. Neben den in Tabelle 32 angegebenen Spezifikationen werden dabei ansonsten die Bedingungen gemäß Tabelle 29 verwendet. Die experimentellen Ergebnisse aus der Technikumsanlage sowie die Daten aus der modifizierten Kremser-Methode sind zum Vergleich des spezifischen Energiebedarfs bei MEA, CASTOR1 und CASTOR2 in Abbildung 58 in Abhängigkeit vom Lösungsmittelstrom dargestellt.

Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse aus den Versuchen an der Technikumsanlage zeigt, im Gegensatz zu den Erwartungen insbesondere aus Betrachtung der Gleichgewichtsdaten (vgl. Abb. 50 in Kapitel 5.2.2), für nahezu alle Versuche der Lösungsmittel CASTOR1 und CASTOR2 höhere Werte des spezifischen Energiebedarfs im Vergleich zu MEA. Lediglich der Versuch mit CASTOR2 bei dem niedrigen Lösungsmittelstrom von 100 kg/h weist einen etwas kleineren Wert gegenüber dem Versuch mit MEA bei einem Lösungsmittelstrom von 150 kg/h auf. Für den Lösungsmittelstrom von 100 kg/h selbst liegt jedoch kein Ver-



**Abbildung 58:** Lösungsmittelvergleich von MEA ( $\circ$ , —), CASTOR1 ( $\diamond$ , - - -) und CASTOR2 ( $\Delta$ , - · - ·): Gegenüberstellung von Versuchen an der Technikumsanlage (Symbole) mit Ergebnissen aus der modifizierten Kremser-Methode (Linien). Prozessbedingungen: siehe Tabelle 32.

gleichswert für MEA vor.

Zur Erklärung der experimentellen Beobachtungen wird das Ergebnis der modifizierten Kremser-Methode mit der Annahme von unendlich hohen Kolonnen herangezogen. Der Vergleich des berechneten Verlaufs des spezifischen Energiebedarfs zeigt für MEA eine relativ gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Die Ursache hierfür liegt in einer hohen Absorptionsgeschwindigkeit bei MEA. Dies führt dazu, dass im Absorbersumpf im Experiment fast der Gleichgewichtszustand erreicht wird (siehe auch Abb. 30b in Kapitel 3.5.4.1), was gut mit der Grundannahme der modifizierten Kremser-Methode übereinstimmt. Der von der Kremser-Methode vorhergesagte Anstieg des spezifischen Energiebedarfs bei Lösungsmittelströmen unterhalb von 150 kg/h dürfte auch real auftreten. Demnach muss erwartet werden, dass der experimentelle Wert für MEA bei einem Lösungsmittelstrom von 100 kg/h deutlich über demjenigen von CASTOR2 liegt. Dies ist ein Anzeichen für das Verbesserungspotenzial von CASTOR2.

Bei Anwendung der modifizierten Kremser-Methode auf die Lösungsmittel CASTOR1 und CASTOR2 werden im Vergleich zu den experimentellen Werten deutlich niedrigere spezifische Energien vorhergesagt, die auch gegenüber MEA ein merkliches Reduktionspotenzial aufzeigen. Der erhebliche Unterschied zwischen den experimentellen und berechneten Ergebnissen für die Lösungsmittel CASTOR1 und CASTOR2 ist durch eine deutlich niedrigere Absorptionsgeschwindigkeit im Vergleich zu MEA begründet. Dadurch wird ein größeres treibendes Gefälle für den CO<sub>2</sub>-Stofftransport und demzufolge ein niedrigeres Lean Loading benötigt, so dass ein merklicher Abstand zum Gleichgewichtszustand vorhanden ist.

Um diese Aussage zu verifizieren, werden in Abbildung 59 für die Versuche an der Techniksanlage mit MEA, CASTOR1 und CASTOR2 bei dem Lösungsmittelstrom von 200 kg/h die experimentell bestimmten Arbeitslinien im Absorber und die zugehörigen Gleichgewichtsisothermen bei 40 °C miteinander verglichen.

Der Vergleich von Arbeitslinie und Gleichgewichtsisotherme für MEA in Abbildung 59 zeigt, dass im Absorbersumpf nahezu Gleichgewicht erreicht wird, zumal die zugehörige Temperatur an dieser Stelle bei ca. 52 °C liegt und dadurch die Gleichgewichtsisotherme zu niedrigeren Beladungen verschoben wird. Bei den neuen Lösungsmitteln CASTOR1 und CASTOR2 hingegen ist am Absorbersumpf ein noch erheblicher Abstand zu der jeweiligen Gleichgewichtsisothermen bei 40 °C vorhanden. Auch wenn sich die Gleichgewichtsisothermen durch eine veränderte Temperatur und eine Abweichung von der Sollzusammensetzung geringfügig verschieben können, kann die Aussage getroffen werden, dass die Absorptionskinetik im Vergleich zu MEA deutlich langsamer ist, da offensichtlich ein viel größeres treibendes Gefälle für den Stofftransport benötigt wird, um denselben absorbierten CO<sub>2</sub>-Massenstrom zu erreichen. Kann die notwendige Triebkraft durch eine Erhöhung der Stoffübergangsfläche reduziert werden, so werden sich die Arbeitslinien bei CASTOR1 und CASTOR2 zu höheren Beladungen verschieben, so dass der Regenerationsaufwand im Desorber reduziert wird. In

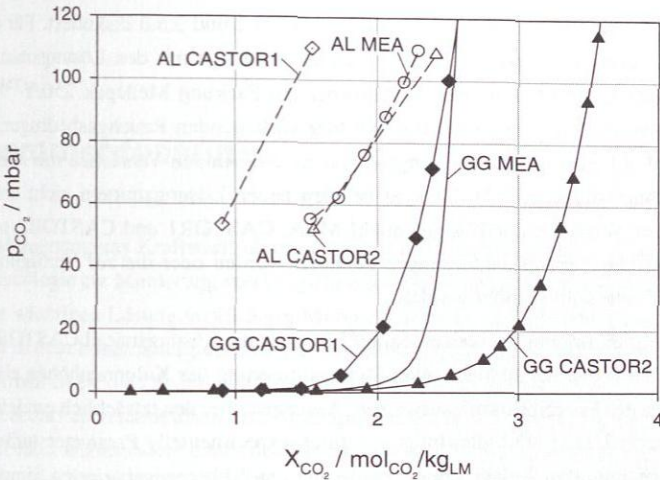


Abbildung 59: Arbeitslinien im Absorber für die Lösungsmittel MEA (○), CASTOR1 (◇) und CASTOR2 (△) bei den Versuchen A29, B2 und C3 an der Technikumsanlage mit einem Lösungsmittelstrom von 200 kg/h zusammen dargestellt mit den zugehörigen Gleichgewichtsisothermen bei 40 °C.

diesem Fall ist mit einer Verringerung des spezifischen Energiebedarfs zu rechnen, wie auch die Ergebnisse der modifizierten Kremser-Methode vorhersagen.

Für die Versuche zum Lösungsmittelvergleich an einer Technikums- oder Pilotanlage bedeutet diese Erkenntnis, dass neben dem Verlauf des spezifischen Energiebedarfs über dem Lösungsmittelstrom immer auch die Lage von Arbeits- und Gleichgewichtslinien betrachtet werden muss. Insbesondere bei Anlagen mit niedrigen Kolonnen kann eine geringe zur Verfügung stehende Stoffübergangsfläche zu einem hohen Energiebedarf führen, was fälschlicherweise zu der Aussage führen kann, dass das betrachtete Lösungsmittel kein Verbesserungspotenzial aufweist.

Um Anlagen mit geringen Kolonnenhöhen für einen fairen Vergleich von Lösungsmitteln mit niedriger Absorptionskinetik zu nutzen, müssen die Prozessbedingungen so gewählt werden, dass die CO<sub>2</sub>-Beladung an einer Stelle im Absorber, typischerweise im Kolonnensumpf, möglichst nahe an das Gleichgewicht herankommt. Dies kann einerseits durch die Verwendung von Kolonneneinbauten mit einer höheren spezifischen Oberfläche erreicht werden. Andererseits kann das notwendige treibende Gefälle für den CO<sub>2</sub>-Stofftransport abgesenkt werden, wenn der zu absorbierende CO<sub>2</sub>-Massenstrom reduziert wird. Dies ist bei Verringerung des CO<sub>2</sub>-Abtrenngrads  $\Psi$  oder bei Reduktion des Rauchgasstroms bei konstantem CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad und konstantem L/G-Verhältnis der Fall. Entsprechende Versuche mit MEA

an der Technikumsanlage wurden in den Kapiteln 3.5.2 und 3.5.3 diskutiert. Für die in diesem Kapitel gezeigten Versuche an der Technikumsanlage mit den Lösungsmitteln MEA, CASTOR1 und CASTOR2 wurde im Absorber die Packung Mellapak 250.Y<sup>TM</sup> mit einer Gesamthöhe von 4.2 m eingesetzt. Bei den hier vorliegenden Rauchgasbedingungen (siehe Tab. 32) wird bei einem CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad von ca. 54% in den Versuchen mit MEA fast der Gleichgewichtszustand erreicht. Dies ist bei den neuen Lösungsmitteln nicht der Fall. Für einen weiteren Vergleich der Lösungsmittel MEA, CASTOR1 und CASTOR2 sollten, wie oben genannt, die Versuchsbedingungen geändert werden oder die zur Verfügung gestellte Phasengrenzfläche sollte erhöht werden.

Die hier gezeigten Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Lösungsmittel CASTOR1 und insbesondere CASTOR2 bei ausreichender Dimensionierung der Kolonnenhöhen ein Potenzial zur Reduktion des Energiebedarfs aufweisen. Aussagen über den tatsächlich erreichbaren spezifischen Energiebedarf sind allerdings nur durch experimentelle Parameterstudien an einer optimal dimensionierten Anlage oder mithilfe eines stoffübergangsbasierten Simulationsmodells möglich, welches für das neue Lösungsmittel vollständig parametrisiert sein muss.

## 6 Zusammenfassung

Die  $\text{CO}_2$ -Abtrennung aus Kraftwerksabgasen mittels Reaktivabsorption ist eine vielversprechende Technologie zur Minderung von  $\text{CO}_2$ -Emissionen. Der Hauptnachteil des üblicherweise mit einer wässrigen Lösung von 0.3 g/g Monoethanolamin (MEA) betriebenen Prozesses liegt jedoch in dem hohen Energiebedarf zur Regeneration des Lösungsmittels. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Zusammenhänge zwischen Prozessparametern und dem Regenerationsenergiebedarf zu verdeutlichen und Ansatzpunkte für eine Optimierung aufzuzeigen. Da der Energiebedarf insbesondere durch den Einsatz von neuen Lösungsmitteln gesenkt werden kann, werden hier Methoden entwickelt und angewendet, um deren Verbesserungspotenzial zu beurteilen.

Im Rahmen des EU-Projektes CASTOR wurde in der vorliegenden Arbeit eine Technikumsanlage aufgebaut, die entsprechend der Realisierung im großtechnischen Maßstab den gesamten Absorptions-Desorptions-Prozess abbildet. Diese Anlage ist auf eine hohe Flexibilität in den Betriebsbedingungen, insbesondere bezüglich des Lösungsmittel- und Rauchgasstroms, ausgelegt. Der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck im Rauchgas kann auf Werte zwischen ca. 36 mbar und 134 mbar eingestellt werden, so dass der Prozess für die Rauchgasbedingungen sowohl eines GuD-Kraftwerks als auch eines Kohlekraftwerks untersucht werden kann.

In der Technikumsanlage wurden zunächst umfangreiche experimentelle Studien mit dem Lösungsmittel MEA durchgeführt, die einen detaillierten Einblick in die Zusammenhänge des Absorptions-Desorptions-Prozesses geben. Anhand der Ergebnisse für zwei Referenzversuche mit unterschiedlichen  $\text{CO}_2$ -Partialdrücken werden die Vorgänge in Absorber und Desorber veranschaulicht. Hierbei wird der Zusammenhang zwischen der Spezifikation des  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrads und dem Energiebedarf zur Regeneration im Desorber deutlich. Ausgehend von einem definierten abzutrennenden  $\text{CO}_2$ -Strom im Absorber ergibt sich bei festgelegter Kolonnenhöhe und Art der Einbauten für einen bekannten Lösungsmittelstrom aus den Systemzwangsbedingungen direkt die notwendige Triebkraft für den  $\text{CO}_2$ -Stofftransport. Dadurch sind auch die  $\text{CO}_2$ -Beladungen im regenerierten und beladenen Lösungsmittel festgelegt, so dass damit bereits die Trennaufgabe im Desorber spezifiziert ist, wodurch sich wiederum direkt der notwendige Energiebedarf im Verdampfer ergibt. Dieser setzt sich aus vier Anteilen zusammen, wie anhand der Energiebilanz des Desorbers gezeigt werden kann. Dabei muss Energie zum Desorbieren des  $\text{CO}_2$ , für den Strippdampfbedarf, zum Aufheizen des Lösungsmittels und zum Aufheizen des Kondensatrücklaufs aufgebracht werden. Alle vier Energieanteile werden direkt oder indirekt durch Gleichgewichtsdaten zur  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit bzw. durch

die Absorptionenthalpie beeinflusst. Kinetische Effekte haben dann einen Einfluss auf den Energiebedarf, wenn die Arbeitslinie im Absorber einen großen Abstand zur Gleichgewichtsbeladung aufweist, was insbesondere bei niedrigen Kolonnenhöhen der Fall sein kann.

Das Verhalten der genannten Energiebeiträge bei Variation von Rauchgasbedingungen, des  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrads und von Prozessparametern wird systematisch untersucht. Die Ergebnisse machen deutlich, dass der Lösungsmittelstrom, der Desorberdruck sowie die Art und Zusammensetzung des Lösungsmittels eine zentrale Rolle bei der Optimierung des Energiebedarfs spielen.

Die Auslegung und Optimierung des Absorptions-Desorptions-Prozesses zur  $\text{CO}_2$ -Abtrennung erfolgt in der Regel simulationsbasiert. Hierzu stehen vom Gleichgewichtsstufenmodell bis zu einem Stoffübergangmodell mit Filmdiskretisierung Ansätze mit unterschiedlichen Modellierungstiefen zur Verfügung. Dazu benötigte Stoffdatenmodelle und entsprechende Parameter liegen für wässrige MEA-Lösungen vor, für zukünftig einzusetzende Lösungsmittelsysteme müssen diese Modellparameter jedoch noch bestimmt werden. Für die  $\text{CO}_2$ -Abtrennung mit einer wässrigen MEA-Lösung spielen sowohl der Stofftransport als auch die Reaktionsgeschwindigkeiten in dem Flüssigkeitsfilm eine wesentliche Rolle, weshalb zur Abbildung des Prozesses ein Stoffübergangmodell mit nichtäquidistanter Filmdiskretisierung verwendet werden sollte. Hier wird ein entsprechendes Kolonnenmodell verwendet, das in dem Simulationswerkzeug CHEMASIM implementiert ist. Zur Anwendung für die Auslegung einer großtechnischen Anlage ist die Modellvalidierung anhand von experimentellen Daten notwendig. Hierzu sind die an der Technikumsanlage durchgeführten Experimente mit dem Lösungsmittel MEA eine geeignete Datenbasis.

Eine wesentliche Voraussetzung zur zuverlässigen Abbildung des Prozesses ist die gute Wiedergabe der Gleichgewichtsdaten zur  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit. Weiterhin macht der Vergleich zwischen Simulation und Experiment für die MEA-Versuche an der Technikumsanlage den großen Einfluss der Parameter deutlich, die den Stofftransport bestimmen. Dies betrifft insbesondere die Phasengrenzfläche, die eine hohe Sensitivität auf den Energiebedarf im Desorber aufweist. Nicht zuletzt ist auch die Wahl des Vorgehens bei der Diskretisierung der Kolonnenhöhe wie auch des Flüssigkeitsfilms wichtig. Bei Letzterem spielt insbesondere die Stützstellenverteilung im Film eine wichtige Rolle.

Mit dem zur Verfügung stehenden Simulationswerkzeug erfolgt eine Auslegung der  $\text{CO}_2$ -Abtrennung für ein Braunkohlekraftwerk mit einer elektrischen Leistung von 1000 MW. Damit können die Dimensionen und insbesondere der Energiebedarf eines großtechnischen Prozesses verdeutlicht werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Verbesserung der Wirtschaftlichkeit einer solchen Anlage zwingend erforderlich ist. Ausgehend von dem für MEA optimierten Standardprozessschema kann der Regenerationsenergiebedarf neben Prozessmodifikationen, wie z.B. dem Einsatz eines Zwischenkühlers im Absorber, im Wesentlichen durch die Verwendung von neuen Lösungsmitteln reduziert werden.

Bei der Lösungsmittelauswahl müssen zahlreiche Kriterien berücksichtigt werden, wobei der Energiebedarf zur Lösungsmittelregeneration maßgeblich durch Gleichgewichtsdaten der  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit bei unterschiedlichen Temperaturen sowie durch die Absorptionenthalpie bestimmt wird. Um geeignete Lösungsmittel mit einem Potenzial zur Reduktion des Energiebedarfs beim Screening identifizieren zu können, wird in der vorliegenden Arbeit eine einfache Methode zur Betrachtung des geschlossenen Absorptions-Desorptions-Kreislaufs vorgestellt, die nur wenige, leicht verfügbare oder abschätzbare Daten über die Lösungsmittel benötigt. Dabei wird eine modifizierte Kremser-Gleichung mit Diskretisierung der Gleichgewichtsisothermen in drei Liniensegmente verwendet. Die Anwendung dieser Methode auf die Lösungsmittel MEA, CASTOR1 und CASTOR2 zeigt das Potenzial der beiden letztgenannten Lösungsmittel zur Senkung des Regenerationsenergiebedarfs des Prozesses. Für die Randbedingungen eines Kohlekraftwerks wird für CASTOR1 bzw. CASTOR2 ein Reduktionspotenzial von ca. 9 % bzw. 19 % abgeschätzt. Für die Randbedingungen eines GuD-Kraftwerks ist das Verbesserungspotenzial von CASTOR1 gering, das von CASTOR2 liegt bei ca. 17 %. Dies gilt bei ausreichend dimensionierten Kolonnenhöhen, wobei das Hauptaugenmerk auf dem Absorber liegen muss. Eine Aussage über benötigte Kolonnenhöhen kann bedingt aus Screeningergebnissen zur Absorptionskinetik und insbesondere aus dem Betrieb von Pilotanlagen gewonnen werden.

Vielversprechende Lösungsmittelkandidaten müssen in dem Auswahlprozess auf zahlreiche weitere Kriterien, wie z.B. Sicherheitsdaten, Absorptionskinetik und Lösungsmittelstabilität, untersucht werden. Um Lösungsmittelverluste durch Degradationsvorgänge beurteilen zu können, werden in der vorliegenden Arbeit verschiedene Screeningmethoden angewendet. Es zeigt sich anhand von Versuchen mit MEA, dass bei diesem Lösungsmittel eine thermische Degradation erst ab einer Temperatur von ca. 180 °C auftritt und somit bei typischen Desorbtemperaturen im Bereich um 120 °C keine thermische Zersetzung zu erwarten ist. Weiterhin wird ein Laborprüfstand zum Screening der oxidativen Degradation und Nebenreaktionen mit  $\text{CO}_2$  aufgebaut. Bei den Screeningversuchen wird die zu untersuchende Aminlösung kontinuierlich mit einer definierten gasförmigen Mischung durchströmt, deren Zusammensetzung mit unterschiedlichen Anteilen von  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}_2$  eingestellt werden kann. Die Versuche werden bei einem Druck von 4 bar und einer Temperatur von 120 °C in der Regel mit einer Versuchsdauer von etwa 12 Tagen betrieben. Die Screeningexperimente erlauben eine vergleichende Beurteilung unterschiedlicher Lösungsmittel, wobei als Referenz eine wässrige Lösung mit 0,3 g/g MEA dient. Die Ergebnisse der durchgeführten Screeningversuche zur Beurteilung der oxidativen Degradation zeigen für die einzelnen Bestandteile der neuen Lösungsmittel CASTOR1 und CASTOR2 teilweise eine geringere bzw. sogar eine nicht erkennbare Degradationsrate im Vergleich zu MEA, teilweise aber auch eine etwas größere Degradationsrate. Darüber hinaus gibt eine Untersuchung mit MEA bei Zufuhr von  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2$  Aufschluss darüber, dass bei der typischen Desorbtemperatur von 120 °C keine erkennbaren

irreversiblen Nebenreaktionen mit  $\text{CO}_2$  ablaufen. Die hier durchgeführten Screeninguntersuchungen zur Lösungsmitteldegradation dienen zur Erstellung eines Lösungsmittelrankings für den weiteren Auswahlprozess und zum Ausschluss von besonders instabilen Komponenten. Aussagen über benötigte Nachfüllmengen von Lösungsmitteln müssen durch Langzeitversuche in Pilotanlagen unter realen Bedingungen, insbesondere hinsichtlich der Rauchgaszusammensetzung, gewonnen werden.

Potenzielle Lösungsmittel, die nach Betrachtung der Auswahlkriterien vielversprechend sind, müssen in einem weiteren Schritt im Technikums- und Pilotmaßstab validiert werden. In der vorliegenden Arbeit wurde für die Technikumsanlage eine Methode erarbeitet, um verschiedene Lösungsmittel hinsichtlich des Regenerationsenergiebedarfs vergleichen zu können. Dabei wird für alle Lösungsmittel eine Variation des Lösungsmittelstroms unter identischen Rauchgasbedingungen und einem konstant gehaltenen  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad durchgeführt, wobei die Verdampferleistung jeweils angepasst werden muss. Die Ergebnisse zeigen, dass zur Beurteilung von Lösungsmitteln neben dem spezifischen Energiebedarf auch der Abstand der Absorberarbeitslinie von der zugehörigen Gleichgewichtslinie betrachtet werden muss. Insbesondere bei kleinen Absorberkolonnen können niedrigere Absorptionsgeschwindigkeiten zu einer größeren notwendigen Triebkraft für den Stofftransport und damit zu einem deutlich erhöhten Energiebedarf im Vergleich zu einer größeren Kolonne führen. Wird in diesen Fällen nur der Energiebedarf betrachtet, kann dies zu falschen Aussagen hinsichtlich des Verbesserungspotenzials von neuen Lösungsmitteln führen.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die neuen Lösungsmittel CASTOR1 und insbesondere CASTOR2 im Vergleich zu MEA ein Potenzial zur Senkung des Regenerationsenergiebedarfs des Absorptions-Desorptions-Prozesses aufweisen. Die hier entwickelte Screeningmethode für den Regenerationsenergiebedarf liefert unter der Annahme von ausreichend dimensionierten Kolonnenhöhen für unterschiedliche Kraftwerkstypen eine Abschätzung des Reduktionspotenzials der Regenerationsenergie von ca. 17-19 % bei Einsatz des Lösungsmittels CASTOR2. Ausgehend von diesen Ergebnissen muss in den nächsten Schritten der Fokus bei weiteren durchzuführenden Untersuchungen in Screening- bzw. Pilotanlagen auf die Beurteilung der notwendigen Kolonnenhöhe des Desorbers und insbesondere des Absorbers gerichtet werden. In geeigneten Pilotanlagenversuchen muss dann das Reduktionspotenzial in der Regenerationsenergie bestätigt werden. Langzeituntersuchungen in Pilotanlagen mit realen Rauchgasbedingungen müssen zudem Aufschluss über das Betriebsverhalten und insbesondere über Lösungsmittelverluste durch Flüchtigkeit und durch Degradation geben.

Sobald das Anwendungspotenzial von neuen Lösungsmittelsystemen in großtechnischen Anlagen gegeben ist, müssen die für die Prozesssimulation benötigten Stoffdatenmodelle bereitgestellt werden. Basierend auf der gekoppelten Simulation des Absorptions-Desorptions-Prozesses mit dem Kraftwerksprozess kann dann der durch die  $\text{CO}_2$ -Abtrennung verursachte





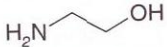
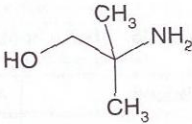
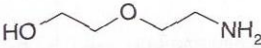
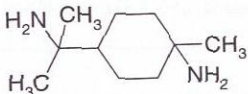
## Anhang

## A Ergänzung der Grundlagen

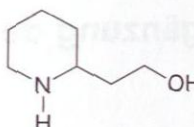
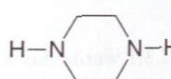
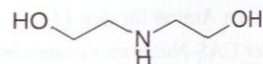
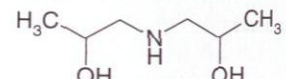
A.1 Übersicht über bekannte Amine zur Absorption von CO<sub>2</sub>

In Kapitel 2.3.1 wurde die Klassifizierung von Molekülen aus der Gruppe der Amine in primäre, sekundäre und tertiäre Amine erläutert. Im Folgenden sind die nach [70] wichtigsten bekannten Amine für den Einsatz zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Gasen mit deren Strukturformel und der CAS-Nummer zusammengestellt. Dabei sind in Tabelle 33 primäre Amine angegeben, während Tabelle 34 sekundäre Amine zeigt. Bekannte tertiäre Amine sind in Tabelle 35 aufgelistet.

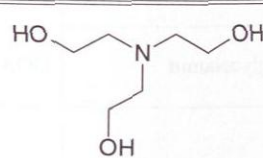
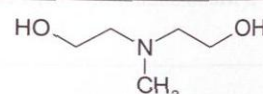
**Tabelle 33:** Übersicht über bekannte primäre Amine zur Absorption von CO<sub>2</sub> [70].

Bezeichnung	Abkürzung	CAS-Nr.	Strukturformel
Monoethanolamin	MEA	141-43-5	
2-Amino-2-Methyl-1-Propanol	AMP	124-68-5	
Diglycolamin	DGA	929-06-6	
1,8-p-Menthandiamin	MDA	80-52-4	

**Tabelle 34:** Übersicht über bekannte sekundäre Amine zur Absorption von CO<sub>2</sub> [70].

Bezeichnung	Abkürzung	CAS-Nr.	Strukturformel
2-Piperidin Ethanol	PE	1484-84-0	
Piperazin	PZ	110-85-0	
Diethanolamin	DEA	111-42-2	
Diisopropanolamin	DIPA	110-97-4	

**Tabelle 35:** Übersicht über bekannte tertiäre Amine zur Absorption von CO<sub>2</sub> [70].

Bezeichnung	Abkürzung	CAS-Nr.	Strukturformel
Triethanolamin	TEA	102-71-6	
Methyldiethanolamin	MDEA	105-59-9	

## A.2 Konzentrationsmaße

Im Folgenden werden die verschiedenen gängigen Konzentrationsmaße zur Angabe des Amingehalts im  $\text{CO}_2$ -freien Lösungsmittel sowie der  $\text{CO}_2$ -Konzentration in dem beladenen Lösungsmittel angegeben.

### A.2.1 Amingehalt

In der Literatur werden die in Tabelle 36 zusammengestellten Konzentrationsmaße zur Angabe des Amingehalts in der Flüssigphase für das System  $\text{H}_2\text{O}$ -Amine- $\text{CO}_2$  verwendet. Dabei muss insbesondere unterschieden werden, ob der Amingehalt auf das mit  $\text{CO}_2$  beladene Gesamtsystem oder auf das unbeladene Lösungsmittelsystem bezogen wird. Letzteres wird hier mit dem Index  $\text{LM}^*$  bezeichnet.

**Tabelle 36:** Übersicht über Konzentrationsmaße zur Angabe der Lösungsmittelzusammensetzung. Der Index  $\text{LM}^*$  bezeichnet dabei das  $\text{CO}_2$ -freie Lösungsmittelsystem bestehend aus Wasser und Aminen.

Konzentrationsmaß	Einheit
$x_{\text{Amin } i}^{(m)} = m_{\text{Amin } i} / (m_{\text{CO}_2} + m^{\text{LM}^*})$	$\text{g}_{\text{Amin } i} / \text{g}_{\text{Lösung}}$
$x_{\text{Amin } i}^{(n)} = n_{\text{Amin } i} / (n_{\text{CO}_2} + n^{\text{LM}^*})$	$\text{mol}_{\text{Amin } i} / \text{mol}_{\text{Lösung}}$
$x_{\text{Amin } i}^{(m), \text{LM}^*} = m_{\text{Amin } i} / m^{\text{LM}^*}$	$\text{g}_{\text{Amin } i} / \text{g}_{\text{unbeladenes Lösungsmittel}}$
$x_{\text{Amin } i}^{(n), \text{LM}^*} = n_{\text{Amin } i} / n^{\text{LM}^*}$	$\text{mol}_{\text{Amin } i} / \text{mol}_{\text{unbeladenes Lösungsmittel}}$
$c_{\text{Amin } i}^{\text{LM}^*} = n_{\text{Amin } i} / V^{\text{LM}^*}$	$\text{mol}_{\text{Amin } i} / \text{l}_{\text{unbeladenes Lösungsmittel}}$
$\tilde{X}_{\text{Amin } i, \text{H}_2\text{O}} = n_{\text{Amin } i} / m_{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{mol}_{\text{Amin } i} / \text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$

In Tabelle 37 sind beispielhaft für das Lösungsmittelsystem  $\text{H}_2\text{O}$ -MEA Zahlenwerte für die verschiedenen Konzentrationsmaße ausgehend von unterschiedlichen MEA-Massenanteilen angegeben.

**Tabelle 37:** Beispiele für Werte von verschiedenen Konzentrationsmaßen zur Angabe der Lösungsmittelzusammensetzung einer wässrigen MEA-Lösung.

$x_{\text{MEA}}^{(m), \text{LM}^*}$	$x_{\text{MEA}}^{(n), \text{LM}^*}$	$c_{\text{MEA}}^{\text{LM}^*} (40^\circ \text{C})$	$\tilde{X}_{\text{MEA}, \text{H}_2\text{O}}$
[g/g]	[mol/mol]	[mol/l]	[mol <sub>MEA</sub> /kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> ]
0.1	0.032	1.6	1.8
0.2	0.069	3.3	4.1
0.3	0.112	4.9	7.0
0.4	0.164	6.5	10.9

### A.2.2 CO<sub>2</sub>-Beladung

Zur Angabe des CO<sub>2</sub>-Gehaltes in einer wässrigen Aminlösung werden die in Tabelle 38 angegebenen Konzentrationsmaße verwendet. Das CO<sub>2</sub>-freie Teilsystem bestehend aus Aminem und H<sub>2</sub>O wird mit dem Index LM\* bezeichnet.

**Tabelle 38:** Übersicht über Konzentrationsmaße zur Angabe der pauschalen CO<sub>2</sub>-Beladung in einem Absorptionsmittel. Der Index LM\* bezeichnet dabei das CO<sub>2</sub>-freie Lösungsmittelsystem bestehend aus Wasser und Aminen.

Konzentrationsmaß	Einheit
$x_{\text{CO}_2}^{(m)} = m_{\text{CO}_2} / (m_{\text{CO}_2} + m^{\text{LM}^*})$	g <sub>CO<sub>2</sub></sub> /g <sub>Lösung</sub>
$x_{\text{CO}_2}^{(n)} = n_{\text{CO}_2} / (n_{\text{CO}_2} + n^{\text{LM}^*})$	mol <sub>CO<sub>2</sub></sub> /mol <sub>Lösung</sub>
$\alpha_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} / \sum_{i=1}^{N_{\text{Amine}}} n_{\text{Amin } i}$	mol <sub>CO<sub>2</sub></sub> /mol <sub>Amine</sub>
$X_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} / m^{\text{LM}^*}$	mol <sub>CO<sub>2</sub></sub> /kg <sub>unbeladenes Lösungsmittel</sub>
$X_{\text{CO}_2}^{(V)} = V_{\text{CO}_2}^0 / m^{\text{LM}^*}$	$\mathcal{N} \text{ m}^3 \text{ CO}_2 / \text{t}_{\text{unbeladenes Lösungsmittel}}$
$x_{\text{CO}_2}^{(V, V)} = V_{\text{CO}_2}^0 / V^{\text{LM}^*}$	$\mathcal{N} \text{ m}^3 \text{ CO}_2 / \text{m}^3 \text{ unbeladenes Lösungsmittel}$
$\tilde{X}_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}} = n_{\text{CO}_2} / m_{\text{H}_2\text{O}}$	mol <sub>CO<sub>2</sub></sub> /kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub>

Tabelle 39 gibt beispielhaft für eine wässrige Lösung mit 0.3 g/g MEA Zahlenwerte für die verschiedenen Konzentrationsmaße ausgehend von der CO<sub>2</sub>-Beladung  $X_{\text{CO}_2}$  an.

**Tabelle 39:** Angabe von Zahlenwerten für die unterschiedlichen Konzentrationsmaße der CO<sub>2</sub>-Beladung am Beispiel einer wässrigen Lösung mit 0.3 g/g MEA.

$\bar{X}_{\text{CO}_2}$ [molCO <sub>2</sub> / kgLM]	$\alpha_{\text{CO}_2}$ [molCO <sub>2</sub> / molMEA]	$X_{\text{CO}_2}^{(V)}$ [ $\mathcal{N}^3 \text{ m}^3 \text{ CO}_2 / \text{t}_{\text{LM}}$ ]	$x_{\text{CO}_2}^{(V,V)}$ (40 °C) [ $\mathcal{N}^3 \text{ m}^3 \text{ CO}_2 / \text{m}^3 \text{ LM}$ ]	$x_{\text{CO}_2}^{(m)}$ [gCO <sub>2</sub> / gLösung]	$x_{\text{CO}_2}^{(n)}$ [molCO <sub>2</sub> / molLösung]	$\bar{X}_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}$ [molCO <sub>2</sub> / kgH <sub>2</sub> O]
0.0	0.000	0.0	0.0	0.000	0.000	0.00
0.2	0.041	4.5	4.4	0.009	0.005	0.29
0.4	0.081	9.0	8.8	0.017	0.009	0.57
0.6	0.122	13.4	13.3	0.026	0.014	0.86
0.8	0.163	17.9	17.7	0.034	0.018	1.14
1.0	0.204	22.4	22.1	0.042	0.022	1.43
1.2	0.244	26.9	26.5	0.050	0.027	1.71
1.4	0.285	31.4	30.9	0.058	0.031	2.00
1.6	0.326	35.9	35.4	0.066	0.035	2.29
1.8	0.366	40.3	39.8	0.073	0.040	2.57
2.0	0.407	44.8	44.2	0.081	0.044	2.86
2.2	0.448	49.3	48.6	0.088	0.048	3.14
2.4	0.489	53.8	53.1	0.096	0.052	3.43
2.6	0.529	58.3	57.5	0.103	0.056	3.71
2.8	0.570	62.8	61.9	0.110	0.060	4.00
3.0	0.611	67.2	66.3	0.117	0.064	4.29

## A.3 Methoden zur Flüssigkeitsanalytik

### A.3.1 Aminbestimmung mittels Gaschromatographie

Die Bestimmung des Aminmassenanteils in Flüssigkeitsproben erfolgt in dieser Arbeit mit einem Gaschromatographen des Typs HP6890 der Firma Agilent, der mit einem Flammenionisationsdetektor ausgerüstet ist. Als Trennsäule wird eine für Amine geeignete Kapillarsäule der Firma Restek eingesetzt (RTX5, 30 m x 0.25 mm x 1.0  $\mu\text{m}$ ). Als Trägergas wird Helium verwendet. Für die quantitative Analyse des Aminmassenanteils erfolgt eine Kalibrierung mit dem internen Standard 1-Propanol (Firma Carl Roth, 1-Propanol ROTIPURAN®  $\geq 99.5\%$ , p.a., Art.-Nr. 6776). Zur Bestimmung des Aminmassenanteils in einer Flüssigkeitsprobe werden jeweils drei GC-Analysen durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit zu beurteilen und Messfehler durch Mittelwertbildung zu reduzieren. Die Genauigkeit und die Reproduzierbarkeit dieser Methode sind in Tabelle 13 in Kapitel 3.2 angegeben.

### A.3.2 Wasserbestimmung mittels Karl-Fischer-Titration

Die Bestimmung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Massenanteils in Flüssigkeitsproben erfolgt mittels Karl-Fischer-Titration. Hierzu steht der Karl-Fischer Titrino 701 der Firma Metrohm zur Verfügung. Als Titrationsreagenz wird Hydranal Composite 5 der Firma Sigma-Aldrich (Art.-Nr. 34805) verwendet. Als Vorlage dient wasserfreies Methanol (Firma Sigma-Aldrich, max. 0.01%  $\text{H}_2\text{O}$ , Art.-Nr. 34741), dem 5 Gewichtsprozent Salicylsäure (Firma Merck, Salicylsäure reinst, Art.-Nr. 100631) als Puffer zugesetzt werden.

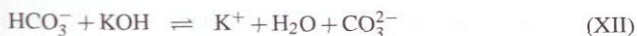
Da die Karl-Fischer-Titration besonders für die Analyse von kleinen  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteilen geeignet ist, werden die zu analysierenden Flüssigkeitsproben im Verhältnis 1:10 mit wasserfreiem Methanol verdünnt, um eine ausreichende Genauigkeit zu erhalten. Um quantitative Ergebnisse mit möglichst hoher Genauigkeit zu erhalten, erfolgt an jedem Analysentag eine Kalibrierung mit geeigneten Testgemischen. Um die Reproduzierbarkeit zu beurteilen und Messfehler durch Mittelwertbildung zu reduzieren, werden je Probe mindestens zwei Analysen durchgeführt. Die Genauigkeit und die Reproduzierbarkeit dieser Methode sind in Tabelle 13 in Kapitel 3.2 angegeben.

### A.3.3 $\text{CO}_2$ -Bestimmung durch Titration mit Kalilauge

Eine Methode zur Bestimmung des  $\text{CO}_2$ -Massenanteils in Flüssigkeitsproben ist die Titration mit einer KOH-Lösung in Ethanol (Firma Merck, Kalilauge in Ethanol,  $c(\text{KOH}) = 0.5 \text{ mol/l}$ , Art.-Nr. 109114). Hierzu wird der Basic Titrino 794 der Firma Metrohm eingesetzt. Als Vorlage wird eine Ethanol- $\text{H}_2\text{O}$ -Mischung verwendet ( $\text{H}_2\text{O}$  aus eigener Herstellung mittels zwei-

facher Destillation; Ethanol vergällt mit ca. 1% Ethylmethylketon zur Analyse von der Firma Merck, Art.-Nr. 100974). Der Einfluss des Mischungsverhältnisses wird in Kapitel C.2.1 diskutiert.

Die Bestimmung des  $\text{CO}_2$ -Massenanteils mittels Titration mit Kalilauge beruht auf einer Säure-Base-Reaktion des Carbamations bzw. des Hydrogencarbonations mit der basischen Kalilauge entsprechend den Reaktionsgleichungen (XII) und (XIII).



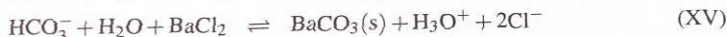
Die bei der Titration bis zum Äquivalenzpunkt verbrauchte Stoffmenge an KOH entspricht direkt der umgewandelten  $\text{CO}_2$ -Stoffmenge. Mit Hilfe der eingewogenen Probenmasse kann somit direkt der  $\text{CO}_2$ -Massenanteil nach Gleichung (6) bestimmt werden:

$$x_{\text{CO}_2}^{(m)} = \frac{V_{\text{KOH}} \cdot c_{\text{KOH}} \cdot M_{\text{CO}_2}}{m_{\text{Probe}}} \quad (6)$$

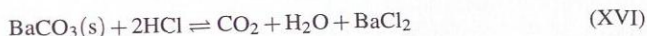
Um die Reproduzierbarkeit zu beurteilen und Messfehler durch Mittelwertbildung zu reduzieren, werden je Probe mindestens zwei Analysen durchgeführt. Die Genauigkeit und die Reproduzierbarkeit dieser Methode sind in Tabelle 13 in Kapitel 3.2 angegeben. Die Güte der  $\text{CO}_2$ -Bestimmung mittels Titration wird in Anhang C.2.1 anhand von MEA-Versuchen in der Technikumsanlage diskutiert.

### A.3.4 $\text{CO}_2$ -Bestimmung mit der Bariumchloridmethode

Alternativ zur Titration mit Kalilauge kann der  $\text{CO}_2$ -Massenanteil durch eine Fällungsreaktion mit Bariumchlorid mit anschließender Titration bestimmt werden. Dabei wird in einem ersten Schritt das Carbamat-Ion bzw. das Hydrogencarbonat-Ion mit Bariumchlorid (Firma Merck, Bariumchlorid-Dihydrat, Art.-Nr. 101719) entsprechend der Reaktionen (XIV) bzw. (XV) als Bariumcarbonat gefällt.



In einem zweiten Schritt wird das ausgefällte  $\text{BaCO}_3$  abfiltriert und mit Salzsäure (Firma Merck, Salzsäure  $c(\text{HCl}) = 0.5 \text{ mol/l}$ , Art.-Nr. 109058) im Überschuss gemäß Reaktion (XVI) aufgelöst.



Die nicht umgesetzte Salzsäuremenge wird anschließend durch Titration mit NaOH (Firma Merck, Natronlauge  $c(\text{KOH}) = 0.5 \text{ mol/l}$ , Art.-Nr. 109138) bestimmt (Reaktion (XVII)).



Durch Differenzbildung der anfänglich eingesetzten HCl-Stoffmenge und der nicht umgesetzten Salzsäuremenge kann der  $\text{CO}_2$ -Massenanteil in der Probe mit Gleichung (7) berechnet werden. Um die Reproduzierbarkeit zu beurteilen und Messfehler durch Mittelwertbildung zu reduzieren, werden je Probe zwei Analysen durchgeführt.

$$x_{\text{CO}_2}^{(m)} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}}}{2} \cdot \frac{M_{\text{CO}_2}}{m_{\text{Probe}}} \quad (7)$$

$n_{\text{BaCO}_3} \triangleq n_{\text{CO}_2}$

Die Bestimmung des  $\text{CO}_2$ -Massenanteils mit der  $\text{BaCl}_2$ -Methode ist aufgrund der zahlreichen Arbeitsschritte im Vergleich zur Titration deutlich zeitintensiver. Die Reproduzierbarkeit der Methode liegt bei ca. 3 - 4%. In Anhang C.2.1 erfolgt für MEA-Versuche in der Technikumsanlage hinsichtlich des abgetrennten  $\text{CO}_2$ -Massenstroms ein Vergleich der Bariumchloridmethode mit anderen Messmethoden.

## B Aufbau der Technikumsanlage und Versuchsauswertung

### B.1 Übersicht über Apparate und Maschinen

#### Gasbrenner, Erdgaszusammensetzung

Zur Erzeugung des Rauchgases wird ein Gasbrenner der Firma Oertli vom Typ GSR 230-10 N/II eingesetzt. Der Brennerbetrieb ist in zwei Stufen möglich, wodurch die Nennwärmeleistung und die Abgaszusammensetzung verändert werden kann. Die wesentlichen Daten des Gasbrenners sind in Tabelle 40 zusammengefasst. Die typische Spezifikation des verfügbaren Erdgases (Typ H) aus dem Leitungsnetz ist in Tabelle 41 mit den Mittelwerten für das Jahr 2006 angegeben.

**Tabelle 40:** Betriebsdaten des Gasbrenners.

	1. Stufe	2. Stufe
Nennwärmeleistung / kW	49.1	88.4
Abgasmassenstrom / kg/h	166	177
CO <sub>2</sub> -Gehalt im trockenen Gas <sup>1</sup> / Vol%	≈ 3.8	≈ 6.0
Erdgasbedarf (Typ H) / m <sup>3</sup> /h	- <sup>2</sup>	8.33
Minimale Vorlauftemperatur / °C	30	

<sup>1</sup>Werte wurden im Versuchsbetrieb gemessen.

<sup>2</sup>Wert ist nicht verfügbar.

**Tabelle 41:** Analyseergebnisse für das verwendete Erdgas als Durchschnittswerte für das Jahr 2006 (Quelle: EnBW).

Analysengrößen		Wert
Kohlendioxid (CO <sub>2</sub> )	Mol%	0.924
Stickstoff (N <sub>2</sub> )	Mol%	2.410
Methan (CH <sub>4</sub> )	Mol%	92.475
Ethan (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	Mol%	3.424
Propan (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	Mol%	0.563
2-Methylpropan (i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	Mol%	0.062
n-Butan (n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	Mol%	0.564
2-Methylbutan (i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	Mol%	0.013
n-Pentan (n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	Mol%	0.010
Hexan (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> ) + höhere KW	Mol%	0.008
Brennwert $H_0$	kWh/m <sup>3</sup>	11.11
Heizwert $H_u$	kWh/m <sup>3</sup>	10.03

### Gebälse zur Rauchgasförderung

Zur Förderung des Rauchgases vom Austritt des Gasbrenners durch die Technikumsanlage wird das Drehkolbengebläse F3-4/R65-G der Firma RKR Gebälse und Verdichter GmbH eingesetzt. Die wesentlichen technischen Daten sind in Tabelle 42 angegeben. Das Gebälse ist in einer Schallschutzkabine aufgebaut.

**Tabelle 42:** Technische Daten des Drehkolbengebläses F3-4/R65-G zur Rauchgasförderung.

Ansaugvolumenstrom im Normzustand / Nm <sup>3</sup> /h	70 - 140
Maximale Gaseintrittstemperatur / °C	110
Gebälседrehzahl / min <sup>-1</sup>	2477 - 4081
Motordrehzahl / min <sup>-1</sup>	1734 - 2857
Leistung an der Antriebswelle / kW	1.5 - 2.5
Motornennleistung / kW	4

### Kolonnen, Behälter und Rohrleitungen

Tabelle 43 gibt eine Übersicht über die wesentlichen Daten der Hauptapparate der Techni-  
kumsanlage (Vorwäscher, Absorber + Waschsektion, Desorber + Waschsektion, Kondensat-  
sammelbehälter). Die Dimensionen der gasführenden Rohrleitungen und der Rohrleitungen  
des Lösungsmittelkreislaufs sind in Tabelle 44 zusammengefasst. Sämtliche Apparate und  
Rohrleitungen sind in Edelstahl ausgeführt (1.4571, 1.4401, 1.4404). Zur Isolierung von Appa-  
raten und Rohrleitungen wird das Isolationsmaterial Armaflex HT-25 (Firma Armacell,  
 $\lambda = 0.05 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ , temperaturbeständig bis  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) verwendet.

**Tabelle 43:** Übersicht über Hauptapparate der Technikumsanlage.

	Außen- durchmesser / mm	Gesamthöhe / m	Einbauten	Sumpfvolumen bei 100% Füll- stand / l
K1: Vorwäscher	125, 168 (Sumpf)	$\approx 1.9$	Mellapak 250.Y <sup>TM</sup>	$\approx 19$
K2: Absorber + Waschsektion	125, 168 (Sumpf)	$\approx 7.5$	Mellapak 250.Y <sup>TM</sup>	$\approx 23$
K3: Desorber + Waschsektion	125, 168 (Sumpf)	$\approx 6.2$	Mellapak 250.Y <sup>TM</sup>	$\approx 42$
B1: Kondensat- sammelbehälter	76	$\approx 1.2$	-	$\approx 4.2$

**Tabelle 44:** Dimensionen der wesentlichen Rohrleitungen.

	Außendurch- messer / mm	Innendurch- messer / mm
Rauchgasleitungen, CO <sub>2</sub> -Produktleitung	44.5	40.5
Leitungen des Flüssigkeitskreislaufs	20	16

Die Absorber- und Desorberkolonne sind, wie in Kapitel 3.1 erläutert, aus mehreren Schüs-  
sen aufgebaut. Zudem ist jeweils auf die Hauptkolonnen eine Waschsektion aufgesetzt. Über  
die Kolonnenhöhen verteilt stehen zahlreiche Temperaturmessstellen und Probennahmestellen  
zur Entnahme von Flüssigkeit zur Verfügung, die für den Absorber bzw. den Desorber in den  
Tabellen 45 bzw. 46 zusammengestellt sind. Die Realisierung der Temperaturmessung und  
der Probennahme an den Flüssigkeitssammlern ist in der Skizze in Abbildung 60 dargestellt.

**Tabelle 45:** Positionen von Temperaturmessstellen im Gas (G) und in der Flüssigphase (L) sowie Positionen von Probenahmeventilen im Absorber und in der zugehörigen Waschsektion.

	Packungshöhe / m	Temperaturmessstelle	Probenahmeventil
Waschsektion	4.62	T22 (G), T45 (L)	-
	4.2	T47 (G), T7 (L)	V42
Absorber	4.2	T6 (L), T32 (L)	V36
	3.36	T8 (L)	V37
	2.52	T9 (L)	V38
	1.68	T10 (L)	V39
	0.84	T11 (L)	V40
	0	T5 (G), T12 (L)	V41
	Sumpf	T35 (L)	-
	Ablauf	T37 (L)	V80

**Tabelle 46:** Positionen von Temperaturmessstellen im Gas (G) und in der Flüssigphase (L) sowie Positionen von Probenahmeventilen im Desorber und in der zugehörigen Waschsektion.

	Packungshöhe / m	Temperaturmessstelle	Probenahmeventil
Waschsektion	2.94	T27 (G), T33 (L)	V53
	2.52	T46 (G)	V18
Desorber	2.52 (Flash)	T44 (L), T31 (L)	V19
	1.68	T15 (L)	V20
	0.84	T16 (L)	V21
	0	T17 (L)	V22
	Sumpf	T38 (L)	V84

### Verdampfer, Wärmeübertrager

Der Desorbersumpf ist mit einem integrierten elektrischen Verdampfer der Firma Elmess Thermosystemtechnik GmbH&Co ausgerüstet. Die elektrischen Heizstäbe sind von der Unterseite des Desorbersumpfs eingebaut und sind dabei senkrecht angeordnet. Die wesentlichen Spezifikationen des elektrischen Verdampfers sind in Tabelle 47 zusammengefasst.

Die Wärmeübertrager W1, W3, W4 und W5 werden jeweils auf der heißen und der kalten

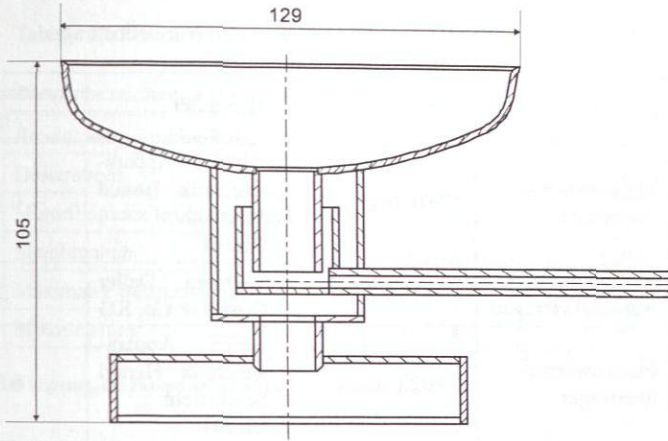


Abbildung 60: Skizze des in den Kolonnen eingebauten Flüssigkeitssammlers mit der seitlichen Leitung zur Temperaturmessung und zur Probenahme. Als Verteiler wird am Flüssigkeitsauslass ein Rohr verwendet, welches auf der unteren Seite über die gesamte Breite eine Spaltöffnung aufweist.

Tabelle 47: Wesentliche Spezifikationen des elektrischen Verdampfers im Desorbersumpf.

Typ	Elektro-Verdampfer HF/SE-30
Heizleistung	0 - 30 kW
spezifische Oberflächenbelastung	1.95 W/cm <sup>2</sup>
Wärmedämmung	umlaufend, 80 mm dick

Seite mit einem Flüssigkeitsstrom betrieben und sind als Plattenwärmeübertrager ausgeführt. Der Kondensator nach dem Austritt der dampfförmigen Mischung von H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> aus der Desorberwaschsektion ist als Rohrbündelwärmeübertrager ausgeführt. Die wesentlichen Spezifikationen der Wärmeübertrager sind in Tabelle 48 dargestellt. Alle Wärmeübertrager sind mit Wärmedämmung ausgeführt.

Die Wärmeübertrager W1, W2, W3 und W5 werden mit Kühlwasser betrieben, welches durch ein Kühlwassernetz zur Verfügung gestellt wird. Die Kühlwassertemperatur liegt bei ca. 6 - 10 °C.

**Tabelle 48:** Wesentliche Spezifikationen der Wärmeübertrager.

Apparat	Bauart	Typ	Hersteller	Austauschfläche / m <sup>2</sup>
W1	Plattenwärmeübertrager	NP01-010	APTE Apparatetechnik Harald Schönstein GmbH	0.11
W2	U-Rohr-Bündelwärmeübertrager	GD 168/2000	Wilhelm Deller GmbH & Co. KG	3
W3	Plattenwärmeübertrager	NP022-014	APTE Apparatetechnik Harald Schönstein GmbH	0.31
W4	Plattenwärmeübertrager	2 x NB51-60H Alloy 316 (in Reihenschaltung angeordnet)	Alfa Laval Mid Europe GmbH	≈ 6
W5	Plattenwärmeübertrager	NP01-020	APTE Apparatetechnik Harald Schönstein GmbH	0.25

## Pumpen

Zur Förderung von Flüssigkeiten in der Technikumsanlage werden Membrandosierpumpen der Firma Lewa Herbert Ott GmbH + Co eingesetzt. Die Förderleistung der Pumpen kann sowohl über die Variation der Motorfrequenz mithilfe eines Frequenzumformers als auch über eine manuelle Einstellung der Membranhublänge beeinflusst werden. In Abhängigkeit von den erforderlichen Durchflussbereichen werden in der Anlage zwei unterschiedliche Pumpentypen eingesetzt. Eine Übersicht über die Spezifikationen der verwendeten Pumpen ist in Tabelle 49 zusammengestellt. Die Pumpen sind saugseitig mit einem Schmutzfänger (Maschenweite 0.25 mm) und druckseitig mit einem Sicherheitsventil ausgerüstet. Um Pulsationen zu reduzieren, werden jeweils druckseitig ein Druckhalteventil und ein Pulsationsdämpfer (Hydac Membranspeicher, 0.16 l bzw. 0.75 l) eingesetzt.

Die für die Versuchsauswertung wichtigen Lösungsmittelströme durch die Pumpen P2 und P3 werden messtechnisch erfasst (siehe Anhang B.2). Zur Quantifizierung der Wasserströme durch die Pumpen P5 und P7 wurde eine Kalibrierung durch Messen des Volumenstroms bei Variation der Motorfrequenz und des Membranhubs durchgeführt.

**Tabelle 49:** Übersicht über Spezifikationen der eingesetzten Pumpen.

Pumpenbezeichnung (Firma Lewa)	ecodos 25 S1	ecodos 350 S1
Bezeichnung im Fließbild	P5, P7	P1, P2, P3
Dosierstrom	ca. 1 - 50 l/h	ca. 7 - 420 l/h
Motorfrequenz im Umrichterbetrieb	10 - 100 Hz	5 - 50 Hz
Membranhub	0 - 5 mm	0 - 7.5 mm
Maximaler Betriebsdruck	10 bar	5 bar <sup>1</sup>
Motorleistung	0.37 kW	1.5 kW

<sup>1</sup>Durch Antrieb begrenzt, die Pumpe selbst ist auf 7.5 bar ausgelegt.

### Regelventile

In der Technikumsanlage werden Regelventile eingesetzt, um den Desorberdruck (V59) und die Lösungsmitteltemperatur am Absorbereintritt (V90) zu regeln sowie die Wasserausschleusung am Kondensatrücklauf (V53) und die CO<sub>2</sub>-Rückführung aus dem CO<sub>2</sub>-Produktstrom (V91) einzustellen. Hierzu werden Regelventile der Firma H. Hermann Ehlers GmbH eingesetzt. Weiterhin sind zur Einstellung des Rauchgasstroms am Absorbereintritt ein Regelventil und zur Wasserausschleusung in dem Vorwäscher ein Magnetventil, beide von der Firma Parcom, installiert. Bei allen Ventilen wird die Soll-Ventilstellung über ein elektrisches Signal vorgegeben, während die Ventilbewegung über anliegende Druckluft erfolgt.

## B.2 Messtechnik

Im Folgenden sind die in der Technikumsanlage eingesetzten Messgeräte aufgelistet.

### Durchflussmessgeräte

Die in der Technikumsanlage verwendeten Durchflussmessgeräte sind in Tabelle 50 zusammengestellt.

Tabelle 50: Durchflussmessgeräte der Technikumsanlage.

Messstelle	Messprinzip	Typ	Hersteller	Genauigkeit
F1 (Rauchgas)	Wirbelzähler	Prowirl 72F25	Endress+Hauser	$\pm 0.75\%$ vom Messwert
F2 (Lösungsmittel)	Magnetisch-Induktiv	Promag 53H04	Endress+Hauser	$\pm 0.2\%$ vom Messwert
F3 (Lösungsmittel)	Coriolis	Promass 83E08	Endress+Hauser	$\pm 0.3\%$ vom Messwert
F4 (Rauchgas)	Wirbelzähler	Prowirl 72F25	Endress+Hauser	$\pm 0.75\%$ vom Messwert
F5 (CO <sub>2</sub> -Produktgas)	Wirbelzähler	Prowirl 72F15	Endress+Hauser	$\pm 0.75\%$ vom Messwert
F8 (Frischwasser)	Schwebekörper	DK37E/P	Krohne	Genauigkeitsklasse 2.5 <sup>1</sup> (für Durchflussbereich 0.3 - 3.0 l/h)
F13 (Kühlwasser)	Magnetisch-Induktiv	Promag 10H04	Endress+Hauser	$\pm 0.5\%$ vom Messwert
F17 (Waschwasser)	Magnetisch-Induktiv	Promag 10H02	Endress+Hauser	$\pm 0.5\%$ vom Messwert
F18 (CO <sub>2</sub> -Produktgas)	thermischer Massendurchflussmesser	Top-Trak 822-S	Schwing	$\pm 1\%$ vom Endwert (8.72 kg/h)
F19 (Lösungsmittel)	Coriolis	Promass 83E08	Endress+Hauser	$\pm 0.3\%$ vom Messwert

<sup>1</sup> VDI/VDE-Richtlinie 3513 Blatt 2

### Druckmessgeräte

In der Technikumsanlage werden die in Tabelle 51 zusammengestellten Absolutdruckaufnehmer der Firma Endress+Hauser eingesetzt. Weiterhin sind zur Messung von Differenzdrücken die in Tabelle 52 angegebenen Geräte der Firma Endress+Hauser eingebaut.

**Tabelle 51:** Druckmessgeräte in der Technikumsanlage.

Messstelle	Typ	Messbereich / mbar	Genauigkeit
P1	CERABAR-S PMC 71	900 - 1400	$\pm 0.075\%$ vom Messende
P5	CERABAR-S PMC 71	800 - 2500	$\pm 0.075\%$ vom Messende
P7	CERABAR-S PMC 71	800 - 2500	$\pm 0.075\%$ vom Messende
P8	CERABAR-S PMC 71	800 - 1300	$\pm 0.075\%$ vom Messende
P9	CERABAR-T PMC 131	0 - 4000	$\pm 0.5\%$ vom Messbereich
P10	CERABAR-S PMC 71	1000 - 2000	$\pm 0.075\%$ vom Messende
P11	CERABAR-T PMC 131	0 - 4000	$\pm 0.5\%$ vom Messbereich

**Tabelle 52:** Differenzdruckmessgeräte in der Technikumsanlage.

Messstelle	Typ	Messbereich / mbar	Genauigkeit
P2	DELTABAR-S PMD 75	0 - 50	$\pm 0.075\%$ vom Messende
P4	DELTABAR-S PMD 75	0 - 100	$\pm 0.075\%$ vom Messende
P6	DELTABAR-S PMD 75	-100 - 100	$\pm 0.075\%$ vom Messende

### Füllstandsmessgeräte

Zur Messung der Füllstände in Vorwäscher (L1), Absorber (L2), Desorber (L3) und im Kondensatsammelbehälter (L4) werden Geräte des Typs Levelflex M FMP40 der Firma Endress+Hauser mit dem Messprinzip „geführtes Radar“ eingesetzt. Die Messgeräte L1, L2 und L3 sind jeweils in einem Bypassrohr eingebaut während das Gerät L4 direkt in dem Kondensatsammelbehälter sitzt.

### Temperaturmessung

Zur Temperaturmessung werden in der Technikumsanlage Pt100-Widerstandsthermometer der Genauigkeitsklasse A eingesetzt. Der Messfehler hängt dabei von der Temperatur ab und

liegt in dem interessierenden Temperaturbereich bis ca. 125 °C bei  $\leq \pm 0.4$  °C. Die verwendeten Pt100-Fühler sind in Tabelle 53 aufgelistet.

**Tabelle 53:** Pt100-Widerstandsthermometer in der Technikumsanlage.

Typ	Hersteller	Durchmesser des Pt100-Fühlers / mm	Einsatz
Pt100 A 20/25	ES Electronic Sensor GmbH	2	sämtliche Messstellen in der Anlage
Omnigrad TR 470-01CAS30A0	Endress+Hauser	6	Messstellen im Kühlwasser

Die Genauigkeit der Temperaturmessung hängt von der gesamten Messkette bestehend aus Pt100-Widerstandsthermometer, Leitungs- und Kontaktwiderständen sowie dem Messwertumformer ab. Die Genauigkeit der letztgenannten Signalwandler ist in Kapitel B.3 angegeben. Alle Pt100-Widerstandsthermometer wurden mit der gesamten Messkette kalibriert. Die Temperaturmessung weist damit einen Messfehler kleiner als 0.1 °C auf.

#### Messung der Verdampferleistung

Zur Messung der im Verdampfer zugeführten elektrischen Leistung wird ein Netzanalysator für Drehstrom vom Typ WM22-DIN der Firma Carlo Gavazzi eingesetzt. Die Genauigkeit in der gemessenen Wirkleistung liegt bei  $\pm 1\%$  des Messwertes.

#### Gasanalytik

Zur Messung des CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Gehaltes steht ein Gasanalysator des Typs Binos 100.2 2M der Firma Emerson Process Management zur Verfügung. Die wesentlichen Daten dieses Messgerätes sind in Tabelle 54 angegeben.

Voraussetzung für den Betrieb des Messgerätes ist eine reduzierte Feuchte des Messgases. Aus diesem Grund wird das Messgas mithilfe einer Gaspumpe von der Probenahmestelle über den Messgasaufbereiter vom Typ MAK 10 der Firma AGT Thermotechnik GmbH, durch den das Gas auf ca. 3 °C gekühlt und entfeuchtet wird, in das Messgerät geleitet. Dadurch werden der CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Gehalt im trockenen Gas bestimmt. Um diese Messung im Rohgas und im gereinigten Rauchgas mit dem verfügbaren Messgerät durchzuführen, wird über eine Steuerung im Prozessleitsystem mithilfe von Magnetventilen zwischen den Probenahmestellen umgeschaltet. Dabei wird eine Umschaltzeit von 3 Minuten gewählt. Der nicht aktiven Messstelle wird jeweils der zuletzt gemessene Wert zugewiesen. Dadurch kann der CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad online beobachtet werden. Um die dynamische Änderung der Messwerte

**Tabelle 54:** Messgerät zur Gasanalyse

Gerät	Mikroprozessor-gesteuerter Gasanalysator Binos 100.2 2M	
Hersteller	Emerson Process Management	
CO <sub>2</sub> -Messung (Kanal 1)	Messmethode	NDIR
	Messbereich	0 - 100 Vol%
	Reproduzierbarkeit	≤ 1 Vol% <sup>1</sup>
O <sub>2</sub> -Messung (Kanal 2)	Messmethode	Paramagnetismus
	Messbereich	0 - 25 Vol%
	Reproduzierbarkeit	≤ 1 Vol% <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Der Messfehler im Vergleich zu Prüfgas lag an jedem Versuchstag vor der Kalibrierung in der Regel bei ≤ 0.2 Vol% CO<sub>2</sub> bzw. bei ≤ 0.2 Vol% O<sub>2</sub>. Bei Bedarf erfolgt dann die Kalibrierung auf Prüfgas.

nach Umschalten der Probennahmestelle auszublenden und damit erst die Ergebnisse nach Einstellen eines stationären Zustands am Messgerät aufzuzeichnen, ist in dem Prozessleitsystem eine Haltezeit von 20 Sekunden eingestellt. Während dieser Zeit werden die zuletzt vor dem Umschalten gemessenen Werte verwendet.

Zur Kalibrierung des Gasanalysators wird reiner Stickstoff (Reinheit 5.0 = 99.999 Vol%, Firma Air Liquide) als Nullgas und ein Prüfgas mit 10 Vol% CO<sub>2</sub>, 10 Vol% O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> (relative Messunsicherheit ±1%, Firma Linde) verwendet.

## B.3 Prozesssteuerung

Wie in Kapitel 3.2 erläutert, ist die Anlagensteuerung über eine softwarebasierte SPS (TwinCAT<sup>TM</sup> 1 Version v2.9.0, Firma Beckhoff Industrie Elektronik) realisiert, die auf einem Industrie-PC in dem Schaltschrank (Firma Endress+Hauser / Firma Wintec GmbH) betrieben wird. Durch Kopplung der SPS mit der Software LabVIEW<sup>TM</sup> (Version 7.1, Firma National Instruments) auf einem Standard-PC wird als Benutzerschnittstelle ein grafisches Prozessleitsystem realisiert. Die Kommunikation mit Messgeräten und Feldgeräten erfolgt dabei über Signalwandlerkarten an dem Industrie-PC. Eine Übersicht über die verwendete Hardware (Firma Beckhoff Industrie Elektronik) wird in Tabelle 55 gegeben.

Das in LabVIEW<sup>TM</sup> erstellte Prozessleitsystem weist eine Durchlaufzeit des Programmzyklus von 2 s auf. Die Speicherung aller Anlagendaten erfolgt im Intervall von 10 s.

<sup>1</sup>TwinCAT System Manager Version v2.9.0 (Build 987), ©1996-2005;  
TwinCAT PLC Control Version v2.9.0 (Build 586), ©1996-2004

**Tabelle 55:** Übersicht über die eingesetzte Hardware zur Realisierung der Prozesssteuerung (Firma Beckhoff Industrie Elektronik).

Modul	Beschreibung
CX1001-0011	CPU-Grundmodul, Pentium MMX kompatibel, 266-MHz-Taktfrequenz, 16 MB interner Flash-Speicher, 32 MB interner Arbeitsspeicher, Schnittstellen: 1 x RJ45 (Ethernet), 1 x D-Sub-Stecker 9-polig (RS232)
KL 1404	4-Kanal-Digital-Eingangsklemme für 24 VDC Steuersignale
KL 2404	4-Kanal-Digital-Ausgangsklemme für 24 VDC Steuersignale
KL 3054	4-Kanal-Eingangsklemme für 4-20 mA-Signale
KL 4022	2-Kanal-Ausgangsklemme für 4-20 mA-Signale
KL 4424	4-Kanal-Ausgangsklemme für 4-20 mA-Signale
KL 3202	2-Kanal-Eingangsklemme Pt100 (RTD), Anschluss der Pt100-Thermometer in 3-Leitertechnik, Messbereich -250 °C bis 850 °C, Auflösung 0.1 °C, Messfehler < ± 1 °C
KL 3202-0028	2-Kanal-Eingangsklemme Pt100 (RTD), Anschluss der Pt100-Thermometer in 3-Leitertechnik, Messbereich -40 °C bis 128 °C, Auflösung 0.01 °C, Messfehler < ± 0.3 °C
KL 9200	24 VDC Einspeiseklemme
KL 9400	24 VDC Einspeiseklemme
KL 9010	Busendklemme

## B.4 Chemikalien zur Versuchsdurchführung

Die zur Durchführung der Versuche mit MEA verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 56 zusammengestellt.

Tabelle 56: Chemikalienübersicht für die Versuche mit MEA an der Technikumsanlage.

Beschreibung	Hersteller/Lieferant
Monoethanolamin rein ( $\geq 99.7\%$ )	BASF SE
Zweifach destilliertes Wasser für Lösungsmittelinwaage	eigene Herstellung am ITT in einer Bidistille
Entionisiertes Wasser für Frischwasserzufuhr der Anlage	eigene Herstellung am ITT mit dem druckfesten Mischbettwasservollentsalzer DI 1900 der Firma TKA Wasseraufbereitungssysteme GmbH
CO <sub>2</sub> der Reinheit 2.2 (99.2 Vol%) für Versuche mit erhöhtem CO <sub>2</sub> -Partialdruck	Air Liquide

## B.5 Stoffdaten für die Versuchsauswertung

Die in der vorliegenden Arbeit zur Auswertung der Versuche an der Technikumsanlage verwendeten Stoffdaten wurden mit Korrelationen aus [98] berechnet. Im Folgenden wird auf die darüber hinaus gehenden Berechnungen der spezifischen Dichte und der molaren Wärmekapazität der flüssigen Mischung von H<sub>2</sub>O-MEA-CO<sub>2</sub> sowie auf die Berechnung der Absorptionsenthalpie eingegangen.

### B.5.1 Spezifische Dichte einer flüssigen Mischung von H<sub>2</sub>O-MEA-CO<sub>2</sub>

Die spezifische Dichte einer mit CO<sub>2</sub> beladenen wässrigen MEA-Lösung ergibt sich nach [134] gemäß Gleichung (8). Darin bezeichnet  $\rho^{(m)}$  die spezifische Dichte der Mischung, während  $v$  das molare Volumen der Mischung angibt. Letzteres wird über Gleichung (9) berechnet. Dabei ergibt sich das molare Reinstoffvolumen von MEA aus Gleichung (10). Die benötigten Parameter sind in Tabelle 57 zusammengefasst. Das molare Reinstoffvolumen von H<sub>2</sub>O ( $v_{\text{H}_2\text{O}}$ ) berechnet sich mit einer Korrelation aus [98].

$$\rho^{(m)} = \frac{x_{\text{MEA}}^{(n)} \cdot M_{\text{MEA}} + x_{\text{H}_2\text{O}}^{(n)} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{CO}_2}^{(n)} \cdot M_{\text{CO}_2}}{v} \quad (8)$$

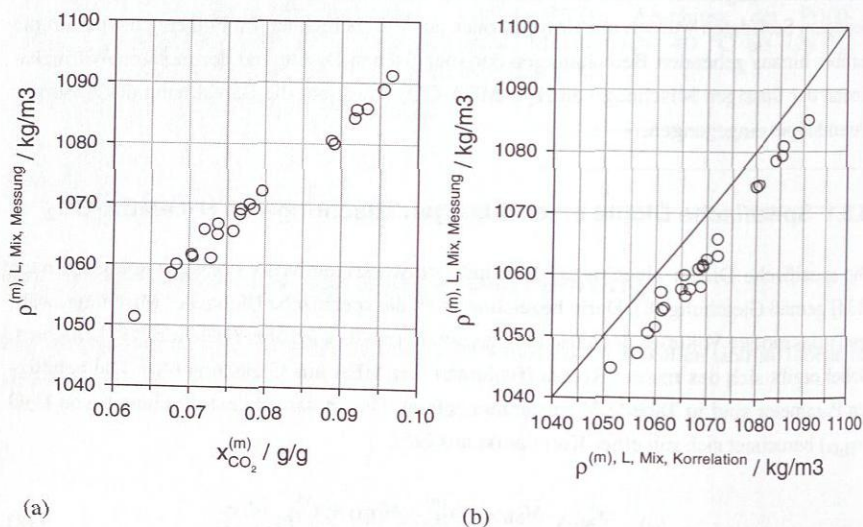
$$v = x_{\text{MEA}}^{(n)} \cdot v_{\text{MEA}} + x_{\text{H}_2\text{O}}^{(n)} \cdot v_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{CO}_2}^{(n)} \cdot v_{\text{CO}_2} + x_{\text{MEA}}^{(n)} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}^{(n)} \cdot v^* \quad (9)$$

$$v_{\text{MEA}} / \left( \frac{\text{ml}}{\text{mol}} \right) = \frac{M_{\text{MEA}} / \left( \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)}{A \cdot (T/K)^2 + B \cdot (T/K) + C} \quad (10)$$

**Tabelle 57:** Parameter für die Korrelation zur Berechnung der Dichte einer Mischung aus H<sub>2</sub>O-MEA-CO<sub>2</sub> mit den Gleichungen (9) und (10) aus [134].

A	B	C	$v_{\text{CO}_2}$ / ml/mol	$v^*$ / ml/mol
-5.35162E-07	-0.000451417	1.149451	0.04747	-1.8218

In der Technikumsanlage wird für das beladene Lösungsmittel die Dichte der Flüssigphase mit einem Coriolis-Durchflussmessgerät (Messstelle F19) ermittelt, so dass ein Vergleich mit der rechnerischen Dichte möglich ist. Die Abhängigkeit der gemessenen spezifischen Dichte von dem CO<sub>2</sub>-Massenanteil ist für die Versuche mit MEA in Abbildung 61a gezeigt. Mit den experimentellen Daten für die Temperatur und die Zusammensetzung der Flüssigphase wurde mit den Gleichungen (8) bis (10) die spezifische Dichte berechnet. Der Vergleich von gemessener und berechneter Dichte ist in Abbildung 61b dargestellt. Die relative Abweichung zwischen Messung und Experiment liegt dabei unter 1%.



**Abbildung 61:** In der Technikumsanlage mittels Coriolis-Massendurchflussmessgerät bestimmte Dichte des beladenen Lösungsmittels für Versuche mit MEA: (a) Abhängigkeit der gemessenen Dichte von dem CO<sub>2</sub>-Massenanteil. (b) Vergleich der gemessenen Dichte mit der berechneten Dichte.

## B.5.2 Molare isobare Wärmekapazität einer flüssigen Mischung von H<sub>2</sub>O-MEA-CO<sub>2</sub>

Zur Berechnung der molaren isobaren Wärmekapazität der Flüssigphase einer Mischung von H<sub>2</sub>O, MEA und CO<sub>2</sub>, die zum Lösen von Energiebilanzen benötigt wird, gilt Gleichung (11) (vgl. Definition einer Mischungsgröße z.B. in [116]).

$$c_p^{(n),L,mix}(T,\underline{x}) = x_{MEA}^{(n)} \cdot c_{p,MEA}^{(n),L,rein}(T) + x_{H_2O}^{(n)} \cdot c_{p,H_2O}^{(n),L,rein}(T) + x_{CO_2}^{(n)} \cdot c_{p,CO_2}^{(n),L,rein}(T) + c_p^{(n),L,Ex}(T,\underline{x}) \quad (11)$$

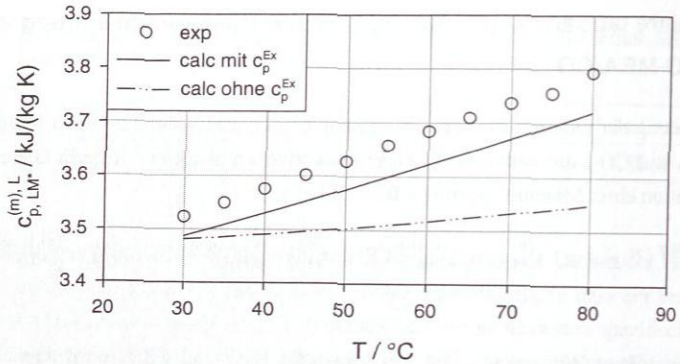
Die molare isobare Wärmekapazität der Reinstoffe H<sub>2</sub>O und MEA wird dabei nach [98] berechnet. Da CO<sub>2</sub> in dem für diese Arbeit relevanten Temperaturbereich überkritisch ist ( $T_{c,CO_2} = 31.04$  °C), wird in einer ersten Näherung für CO<sub>2</sub> die molare isobare Wärmekapazität des idealen Gases verwendet ([98]). Die Berechnung der molaren isobaren Exzesswärmekapazität für eine Mischung aus H<sub>2</sub>O und MEA erfolgt nach [30] mit der Gleichung (12). Die zugehörigen Parameter sind in Tabelle 58 angegeben. Für eine mit CO<sub>2</sub> beladene Lösung wird hier angenommen, dass aufgrund der üblicherweise geringen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen der Einfluss des CO<sub>2</sub> auf die Exzesswärmekapazität vernachlässigt werden kann.

$$c_p^{(n),L,Ex}(T,\underline{x}) / \left( \frac{J}{mol \cdot K} \right) = x_{MEA}^{(n)} \cdot x_{H_2O}^{(n)} \cdot [(A_0 + A_1 \cdot (T/K)) + (B_0 + B_1 \cdot (T/K)) \cdot (x_{MEA}^{(n)} - x_{H_2O}^{(n)})] \quad (12)$$

**Tabelle 58:** Parameter zur Berechnung der molaren isobaren Exzesswärmekapazität für eine Mischung aus H<sub>2</sub>O und MEA nach Gleichung (12) aus [30].

A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	B <sub>0</sub>	B <sub>1</sub>
-148.9	0.49208	28.033	-0.0969

Abbildung 62 zeigt den Vergleich der mit Gleichung (11) berechneten isobaren Wärmekapazität einer flüssigen Mischung von H<sub>2</sub>O und MEA mit experimentellen Daten für unterschiedliche Bedingungen. Dies zeigt, dass die Berücksichtigung der isobaren Exzesswärmekapazität notwendig ist, um die isobare Wärmekapazität der Mischung von H<sub>2</sub>O und MEA mit guter Genauigkeit wiederzugeben.



**Abbildung 62:** Vergleich der experimentell bestimmten spezifischen Wärmekapazität für eine Mischung aus 0.2 mol/mol MEA + 0.8 mol/mol H<sub>2</sub>O aus [30] mit berechneten Werten entsprechend der Gleichungen (11) und (12). Die Ergebnisse der Rechnung sind dabei mit und ohne Berücksichtigung der Exzesswärmekapazität gezeigt.

### B.5.3 Absorptionseenthalpie

In Kapitel 2.3.2.4 sind in Abbildung 6 experimentelle Daten der spezifischen Absorptionseenthalpie von CO<sub>2</sub> für eine wässrige Lösung mit 0.3 g/g MEA bei unterschiedlichen Temperaturen in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Beladung entsprechend der Quelle [69] dargestellt. Zur Verwendung in Energiebilanzen werden hier diese Messdaten bei den einzelnen Temperaturen  $T_k$  (40 °C, 80 °C, 120 °C) in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Beladung durch eine lineare Approximation gemäß Gleichung (13) dargestellt. Der Gültigkeitsbereich liegt dabei zwischen  $\alpha_{\text{CO}_2} \approx 0 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$  und  $\alpha_{\text{CO}_2} = 0.5 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$ . Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 59 zusammengestellt. Zur Berechnung der spezifischen Absorptionseenthalpie bei abweichenden Temperaturen erfolgt eine lineare Interpolation.

$$\Delta h_{\text{abs}}^{(m)}(T_k, \alpha_{\text{CO}_2}) / (\text{kJ}/\text{kg}_{\text{CO}_2}) = A_k \cdot \alpha_{\text{CO}_2} + B_k \quad \alpha_{\text{CO}_2} \leq 0.5 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}} \quad (13)$$

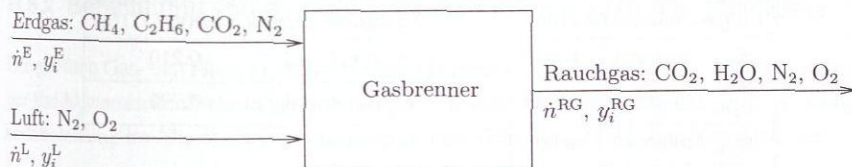
**Tabelle 59:** Parameter für die Korrelation 13 zur Berechnung der spezifischen Absorptionenthalpie für die Aufnahme von  $\text{CO}_2$  in eine wässrige Lösung mit  $0.3 \text{ g/g}$  MEA bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Parameter ergeben sich durch Anpassung von Messdaten aus [69].

k	$T_k / \text{ }^\circ\text{C}$	A	B
1	40	1.4911	1889.4
2	80	48.617	2091.8
3	120	-225.69	2551.6

## B.6 Ergänzungen zur Versuchsauswertung

### B.6.1 Bilanzierung des Gasbrenners

Wie in Kapitel 3.4 geschildert, wurde zur Überprüfung der Messung des  $\text{CO}_2$ -Volumenanteils im trockenen Gas am Absorbereintritt mit dem Gasanalysator Binos 100.2 2M eine Bilanzierung des Gasbrenners mit Berücksichtigung der ablaufenden Reaktionen durchgeführt. Eine entsprechende Skizze des Bilanzraums ist in Abbildung 63 gezeigt.

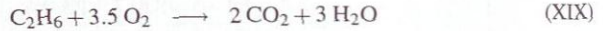


**Abbildung 63:** Skizze für die Bilanzierung des Gasbrenners.

Die bei dieser Betrachtung zugrunde liegenden Annahmen sind im Folgenden zusammengestellt:

- Der Erdgasstrom besteht aus den Komponenten  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$ . Ausgehend von der in Tabelle 41 (Anhang B.1) angegebenen Erdgaszusammensetzung werden die Molanteile von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  unverändert übernommen, während die Molanteile der Kohlenwasserstoffe  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  so normiert werden, dass die Schließbedingung erfüllt ist. Die für die Berechnung verwendete Erdgaszusammensetzung ist in Tabelle 60 angegeben.
- Der Luftstrom besteht aus den Komponenten  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$ . Argon wird als  $\text{N}_2$  betrachtet. Die verwendete Luftzusammensetzung ist in Tabelle 60 angegeben.

- Der H<sub>2</sub>O-Anteil im Erdgas- und Luftstrom ist vernachlässigbar klein.
- Im Brenner wird von einer vollständigen Oxidation von CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> gemäß der Reaktionen (XVIII) und (XIX) ausgegangen.



- Zur Durchführung der Berechnung des CO<sub>2</sub>-Volumenanteils über die Brennerbilanz müssen aus dem Experiment die Stoffströme für N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> im Rauchgas am Absorbereintritt als Eingabegrößen verwendet werden (Berechnung der Ströme: siehe Anhang B.6.3). Die Berechnung des O<sub>2</sub>-Stroms aus Messdaten hängt überhaupt nicht von der CO<sub>2</sub>-Analytik ab und die Bestimmung der N<sub>2</sub>-Stroms wird nur in geringem Maße durch die CO<sub>2</sub>-Analytik beeinflusst. Der Einfluss des gemessenen CO<sub>2</sub>-Volumenanteils auf die Berechnung der Brennerbilanz ist dadurch gering.

**Tabelle 60:** Zusammensetzung von Erdgas und Luft für die Bilanzierung des Gasbrenners.

Erdgaszusammensetzung		Luftzusammensetzung (aus [116])	
$y_{\text{CH}_4}^{\text{E}}$ / mol/mol	0.932	$y_{\text{O}_2}^{\text{L}}$ / mol/mol	0.210
$y_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{E}}$ / mol/mol	0.035	$y_{\text{N}_2}^{\text{L}}$ / mol/mol	0.790
$y_{\text{CO}_2}^{\text{E}}$ / mol/mol	0.009		
$y_{\text{N}_2}^{\text{E}}$ / mol/mol	0.024		

Zur Bilanzierung des Gasbrenners werden die Komponentenmengenbilanzen mit Berücksichtigung der Reaktionsstöchiometrie formuliert. Weiterhin muss die Schließbedingung erfüllt werden. Mit Vorgabe der im Experiment bestimmten N<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Stoffströme im Rauchgas am Absorbereintritt ergeben sich die Stoffströme von Rauchgas, Luft und Erdgas. Damit kann der CO<sub>2</sub>-Molanteil bzw. der CO<sub>2</sub>-Volumenanteil im trockenen Rauchgas berechnet werden.

In Abbildung 64 ist der aus der Gasanalytik ermittelte CO<sub>2</sub>-Volumenanteil über demjenigen Wert aus der Brennerbilanz für alle Versuche ohne Zufuhr von zusätzlichem CO<sub>2</sub> in das Rauchgas aufgetragen. Die Übereinstimmung bei den Versuchen A1 bis A29 ist gut, wodurch die Vorgehensweise bei der Brennerbilanzierung bestätigt wird. Die Abweichungen in dem CO<sub>2</sub>-Volumenanteil von ca. 0.4 - 1.0 Vol% bei den Versuchen A30 - A47 verdeutlicht, dass Ungenauigkeiten aufgetreten sind, die durch Überprüfung mit Prüfgas nicht zu erkennen waren.

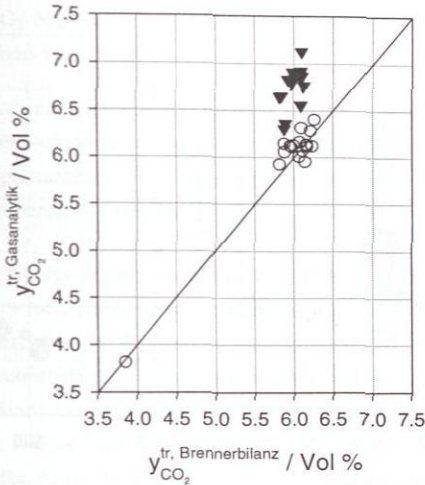


Abbildung 64: Vergleich des CO<sub>2</sub>-Volumenanteils im Rauchgas aus der Gasanalytik mit dem Wert aus der Brennerbilanz für die Versuche ohne zusätzliche CO<sub>2</sub>-Zufuhr innerhalb der Messreihen A1 - A29 (○) und A30 - A47 (▼).

### B.6.2 Berechnung von fluiddynamischen Kenngrößen des Absorbers

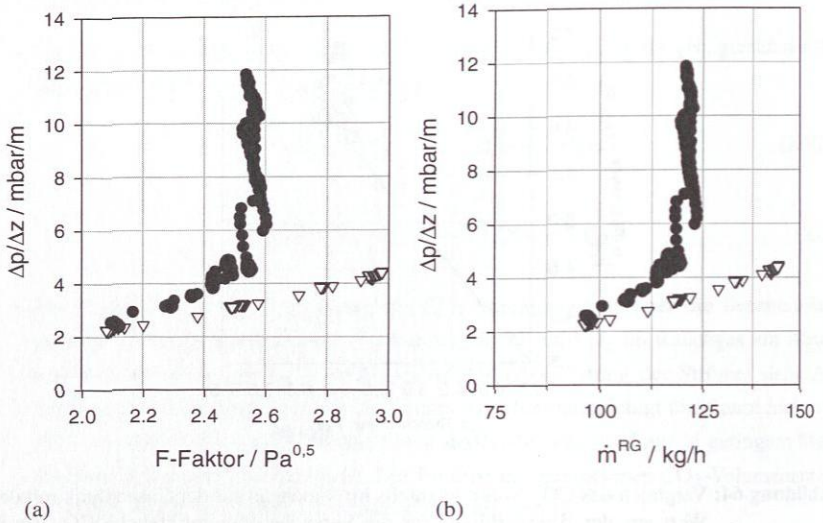
Die größten Gas- und Flüssigkeitsströme des Absorbers treten im Sumpf auf. Zur Beurteilung der fluiddynamischen Belastung der Absorbereinbauten werden der F-Faktor und die Flüssigkeitsbelastung im Absorbersumpf entsprechend der Gleichungen (14) und (15) berechnet.

$$F = \frac{\dot{V}^G}{\frac{\pi}{4} \cdot d_{\text{Abs}}^2} \cdot \sqrt{\rho^G} \quad (14)$$

$$w_L = \frac{\dot{m}^L}{\rho^L \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_{\text{Abs}}^2} \quad (15)$$

Zusammen mit dem gemessenen Druckverlust im Absorber kann eine Aussage über die Kapazitätsgrenze getroffen werden. Abbildung 65 zeigt den auf die gesamte Packungshöhe im Absorber bezogene Druckverlust in Abhängigkeit vom F-Faktor bzw. vom Gasstrom bei trockener Kolonne sowie bei einem Lösungsmittelstrom von 300 kg/h. Daran wird deutlich, dass der Rauchgasstrom auf ca. 110 kg/h begrenzt ist.

Die Gasbelastung im Desorber ist bei gleichem Kolonnendurchmesser im Vergleich zum Absorber deutlich geringer, so dass der fluiddynamische Arbeitsbereich des Desorbers unkritisch ist.



**Abbildung 65:** Auf Packungshöhe bezogener Druckverlust über dem F-Faktor (a) bzw. über dem Gasmassenstrom (b) bei unterschiedlichen Flüssigkeitsbelastungen:  $\nabla = 0 \text{ kg/h}$  bzw.  $0 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$ ,  $\bullet = 300 \text{ kg/h}$  bzw.  $24.2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$ .

### B.6.3 Bestimmung der Komponentenmassenströme in Gasen

Die Bestimmung der Komponentenmassenströme im Rauchgas am Absorbereintritt und im gereinigten Abgas am Absorbераustritt aus den Messwerten spielt eine zentrale Rolle bei der Versuchsauswertung. Dafür stehen jeweils eine Volumenstrommessung, eine Druck- und Temperaturmessung sowie die Bestimmung des  $\text{CO}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Volumenanteils im trockenen Gas zur Verfügung. Basierend auf den Ergebnissen wird der abgetrennte  $\text{CO}_2$ -Massenstrom berechnet. Zudem muss der  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Strom am Desorbераustritt und nach dem Kondensator bestimmt werden. Die zur Berechnung benötigten Annahmen sind im Folgenden zusammengestellt:

- Alle relevanten Gasströme sind bei der jeweils gemessenen Temperatur mit Wasserdampf gesättigt. Dadurch ist der Wasserdampfpartialdruck festgelegt.
- Gasförmige Ströme werden als ideales Gas behandelt.
- Im Rauchgas und im gereinigten Abgas werden lediglich die Komponenten  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  betrachtet. Basierend auf dem Wasserdampfpartialdruck, dem Gesamtdruck sowie den  $\text{CO}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Volumenanteilen im trockenen Gas können die fehlenden Partialdrücke berechnet werden.

- Der abgetrennte  $\text{CO}_2$ -Massenstrom am Desorberaustritt wird über die gasseitige Bilanzierung des Absorbers berechnet.
- In dem Dampfstrom am Desorberaustritt und in dem Produktstrom nach dem Kondensator wird angenommen, dass nur die Komponenten  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  auftreten. Mit dem Wasserdampfpartialdruck, dem Gesamtdruck und dem  $\text{CO}_2$ -Massenstrom kann der Wasserdampfstrom berechnet werden.

Bei der Berechnung der Energiebilanz des Desorbers fällt auf, dass der Wasserdampfstrom am Austritt der Desorberwaschsektion einen starken Einfluss auf den ermittelten Wärmeverlust aufweist. Nahezu der gesamte Wasserdampfstrom wird als Kondensat von der Pumpe P5 nach dem Kondensatsammelbehälter in den Desorber und in einen Abwasserbehälter gepumpt. Mittels Mengenzbilanz kann der Volumenstrom durch die Pumpe P5 berechnet werden. Andererseits kann durch Auswertung der Kalibrierung der Pumpe P5 auf den Membranhub und die Motorfrequenz der Wasservolumenstrom abgeschätzt werden. Der Vergleich des auf den beiden genannten Wegen ermittelten Kondensatstroms ist in Abbildung 66 dargestellt.

Während eine gute Übereinstimmung bei Versuchen mit einem Kondensatstrom bis ca. 8 kg/h vorliegt, ist bei größeren Volumenströmen ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Um Ungenauigkeiten bei der Auswertung von Energiebilanzen zu reduzieren, wird in diesen Fällen für den Wasserdampfstrom ein Mittelwert berechnet. Dieser ergibt sich aus dem Wasserdampfstrom über die oben erläuterte Berechnung am Desorberaustritt und aus dem über die Pum-

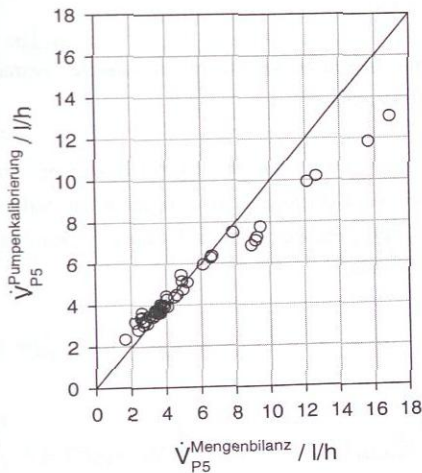


Abbildung 66: Vergleich des aus der Mengenzbilanz berechneten Volumenstroms durch Pumpe P5 mit dem über die Pumpenkalibrierung ermittelten Volumenstrom.

penkalibrierung mit der Mengenzbilanz berechneten Wasserdampfstrom.

### B.6.4 Energiebilanzen

In dieser Arbeit werden für unterschiedliche Kontrollräume der Technikumsanlage Energiebilanzen aufgestellt, um Wärmeverluste zu bestimmen und um die Beiträge zum Energiebedarf im Desorber zu analysieren. Die Energiebilanzen werden jeweils durch Aufstellen des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik und durch sinnvolles Einsetzen der Komponentenmassenzbilanzen hergeleitet. Dabei werden die im Folgenden aufgelisteten Annahmen getroffen:

- In gasförmigen Strömen wird für jede Komponente die spezifische isobare Wärmekapazität des idealen Gases verwendet. Mischungsbeiträge werden vernachlässigt.
- Die flüssige Mischung von H<sub>2</sub>O-MEA-CO<sub>2</sub> setzt sich aus den Teilsystemen H<sub>2</sub>O-MEA und CO<sub>2</sub> zusammen. Die spezifische isobare Wärmekapazität des Systems H<sub>2</sub>O-MEA ergibt sich aus den Reinstoffwerten und der spezifischen isobaren Exzesswärmekapazität (siehe Anhang B.5.2). Für die Komponente CO<sub>2</sub> wird mangels an verfügbaren Daten die spezifische isobare Wärmekapazität des idealen Gases verwendet. Der Einfluss auf die Wärmekapazität der Mischung ist aufgrund der geringen CO<sub>2</sub>-Massenanteile gering. Die Exzessenthalpie für das System H<sub>2</sub>O-MEA-CO<sub>2</sub> wird vernachlässigt.
- Die Temperatur des im Waschwasserkreislauf im Absorber zugeführten Frischwasserstroms wird mit  $T^{\text{FW, ein}} = 15 \text{ °C}$  angenommen.
- Es werden jeweils nur die relevanten Hauptkomponenten betrachtet, Spurenkomponenten werden vernachlässigt.

Die zur Berechnung von Energiebilanzen benötigten Stoffdaten sind in Anhang B.5 angegeben. Die Bezeichnungen von Komponentenmassenströmen und von Temperaturen in den Energiebilanzen erfolgt entsprechend dem in Abbildung 8 (Kapitel 3.1) dargestellten Prozessfließbild der Technikumsanlage.

#### Wärmeübertrager W2:

$$\begin{aligned} \dot{Q}^{\text{W2}} = & \dot{m}_{\text{CO}_2}^{23} \cdot \int_{T_{18}}^{T_{27}} c_{\text{p, CO}_2}^{\text{G}}(T) dT + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{21} \cdot \left( \Delta h_{\text{v, H}_2\text{O}}(T_{27}) + \int_{T_{33}}^{T_{27}} c_{\text{p, H}_2\text{O}}^{\text{L}}(T) dT \right) \\ & - \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{23} \cdot \left( \Delta h_{\text{v, H}_2\text{O}}(T_{18}) - \int_{T_{18}}^{T_{33}} c_{\text{p, H}_2\text{O}}^{\text{L}}(T) dT \right) \end{aligned} \quad (16)$$

## Wärmeübertrager W3:

$$\begin{aligned} \dot{Q}^{W3} = & \dot{m}_{\text{CO}_2}^{11} \cdot \int_{T_{39}}^{T_{41}} c_{p,\text{CO}_2}^G(T) dT + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{11} \cdot \int_{T_{39}}^{T_{41}} c_{p,\text{H}_2\text{O}}^L(T) dT + \dot{m}_{\text{MEA}}^{11} \cdot \int_{T_{39}}^{T_{41}} c_{p,\text{MEA}}^L(T) dT \\ & + (\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{11} + \dot{m}_{\text{MEA}}^{11}) \cdot \int_{T_{39}}^{T_{41}} c_{p,\text{H}_2\text{O-MEA}}^{\text{Ex}}(T) dT \end{aligned} \quad (17)$$

## Rich-Lean-Wärmeübertrager W4:

Wärmeverlust:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{\text{Verl}}^{W4} = & \dot{m}_{\text{CO}_2}^{12} \cdot \int_{T_{42}}^{T_{37}} c_{p,\text{CO}_2}^G(T) dT + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{12} \cdot \int_{T_{42}}^{T_{37}} c_{p,\text{H}_2\text{O}}^L(T) dT + \dot{m}_{\text{MEA}}^{12} \cdot \int_{T_{42}}^{T_{37}} c_{p,\text{MEA}}^L(T) dT \\ & + (\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{12} + \dot{m}_{\text{MEA}}^{12}) \cdot \int_{T_{42}}^{T_{37}} c_{p,\text{H}_2\text{O-MEA}}^{\text{Ex}}(T) dT \\ & + \dot{m}_{\text{CO}_2}^{11} \cdot \int_{T_{41}}^{T_{40}} c_{p,\text{CO}_2}^G(T) dT + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{11} \cdot \int_{T_{41}}^{T_{40}} c_{p,\text{H}_2\text{O}}^L(T) dT + \dot{m}_{\text{MEA}}^{11} \cdot \int_{T_{41}}^{T_{40}} c_{p,\text{MEA}}^L(T) dT \\ & + (\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{11} + \dot{m}_{\text{MEA}}^{11}) \cdot \int_{T_{41}}^{T_{40}} c_{p,\text{H}_2\text{O-MEA}}^{\text{Ex}}(T) dT \end{aligned} \quad (18)$$

übertragener Wärmestrom:

$$\begin{aligned} \dot{Q}^{W4} = & \dot{m}_{\text{CO}_2}^{12} \cdot \int_{T_{37}}^{T_{42}} c_{p,\text{CO}_2}^G(T) dT + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{12} \cdot \int_{T_{37}}^{T_{42}} c_{p,\text{H}_2\text{O}}^L(T) dT + \dot{m}_{\text{MEA}}^{12} \cdot \int_{T_{37}}^{T_{42}} c_{p,\text{MEA}}^L(T) dT \\ & + (\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{12} + \dot{m}_{\text{MEA}}^{12}) \cdot \int_{T_{37}}^{T_{42}} c_{p,\text{H}_2\text{O-MEA}}^{\text{Ex}}(T) dT \end{aligned} \quad (19)$$

## Wärmeübertrager W5:

$$\dot{Q}^{W5} = \dot{m}^{15} \cdot \int_{T_{45}}^{T_7} c_{p,\text{H}_2\text{O}}^L(T) dT + \dot{m}^{13} \cdot \int_{T_7}^{T^{\text{FW,ein}}} c_{p,\text{H}_2\text{O}}^L(T) dT \quad (20)$$

## Rohrleitungen:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{RL}} = & \dot{m}_{\text{CO}_2} \cdot \int_{T_{\text{aus}}}^{T_{\text{ein}}} c_{\text{p,CO}_2}^{\text{G}}(T) dT + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \int_{T_{\text{aus}}}^{T_{\text{ein}}} c_{\text{p,H}_2\text{O}}^{\text{L}}(T) dT + \dot{m}_{\text{MEA}} \cdot \int_{T_{\text{aus}}}^{T_{\text{ein}}} c_{\text{p,MEA}}^{\text{L}}(T) dT \\ & + (\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} + \dot{m}_{\text{MEA}}) \cdot \int_{T_{\text{aus}}}^{T_{\text{ein}}} c_{\text{p,H}_2\text{O-MEA}}^{\text{EX}}(T) dT \end{aligned} \quad (21)$$

## Absorber und W5:

$$\begin{aligned} 0 = & \dot{m}_{\text{N}_2}^8 \cdot \int_{T_{22}}^{T_5} c_{\text{p,N}_2}^{\text{G}}(T) dT + \dot{m}_{\text{O}_2}^8 \cdot \int_{T_{22}}^{T_5} c_{\text{p,O}_2}^{\text{G}}(T) dT \\ & + \dot{m}_{\text{CO}_2}^8 \cdot \left( \Delta h_{\text{abs}}(T_{35}) + \int_{T_{35}}^{T_5} c_{\text{p,CO}_2}^{\text{G}}(T) dT \right) - \dot{m}_{\text{CO}_2}^{10} \cdot \left( \Delta h_{\text{abs}}(T_{35}) + \int_{T_{35}}^{T_{22}} c_{\text{p,CO}_2}^{\text{G}}(T) dT \right) \\ & + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^8 \cdot \left( \Delta h_{\text{v,H}_2\text{O}}(T_5) + \int_{T_{35}}^{T_5} c_{\text{p,H}_2\text{O}}^{\text{L}}(T) dT \right) - \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{10} \cdot \left( \Delta h_{\text{v,H}_2\text{O}}(T_{22}) + \int_{T_{35}}^{T_{22}} c_{\text{p,H}_2\text{O}}^{\text{L}}(T) dT \right) \\ & + \dot{m}_{\text{CO}_2}^{11} \cdot \int_{T_{35}}^{T_6} c_{\text{p,CO}_2}^{\text{G}}(T) dT + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{11} \cdot \int_{T_{35}}^{T_6} c_{\text{p,H}_2\text{O}}^{\text{L}}(T) dT + \dot{m}_{\text{MEA}}^{11} \cdot \int_{T_{35}}^{T_6} c_{\text{p,MEA}}^{\text{L}}(T) dT \\ & + (\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{11} + \dot{m}_{\text{MEA}}^{11}) \cdot \int_{T_{35}}^{T_6} c_{\text{p,H}_2\text{O-MEA}}^{\text{EX}}(T) dT + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{13} \cdot \int_{T_{35}}^{T^{\text{FW,ein}}} c_{\text{p,H}_2\text{O}}^{\text{L}}(T) dT \\ & - \dot{Q}^{\text{W5}} - \dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{Abs+W5}} \end{aligned} \quad (22)$$

**Desorber:**

$$\begin{aligned}
\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{Des}} = & \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{19} \cdot \int_{T_{38}}^{T_{44}} c_{p,\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}}(T) dT + \dot{m}_{\text{MEA}}^{19} \cdot \int_{T_{38}}^{T_{44}} c_{p,\text{MEA}}^{\text{L}}(T) dT + \dot{m}_{\text{CO}_2}^{19} \cdot \int_{T_{38}}^{T_{44}} c_{p,\text{CO}_2}^{\text{G}}(T) dT \\
& + (\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{19} + \dot{m}_{\text{MEA}}^{19}) \cdot \int_{T_{38}}^{T_{44}} c_{p,\text{H}_2\text{O-MEA}}^{\text{EX}}(T) dT - \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{26} \cdot \int_{T_{38}}^{T_{44}} c_{p,\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}}(T) dT \\
& + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{26} \cdot \int_{T_{38}}^{T_{33}} c_{p,\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}}(T) dT + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{21} \cdot \left( \int_{T_{27}}^{T_{44}} c_{p,\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}}(T) dT - \Delta h_{v,\text{H}_2\text{O}}(T_{27}) \right) \\
& + \dot{m}_{\text{CO}_2}^{21} \cdot \left( \int_{T_{27}}^{T_{44}} c_{p,\text{CO}_2}^{\text{L}}(T) dT - \Delta h_{\text{abs}}(T_{27}) \right) + \dot{Q}^{\text{Verd}} \quad (23)
\end{aligned}$$

**Gesamtprozess:**

Der Kontrollraum zur Berechnung des Wärmeverlustes in dem Gesamtprozess umfasst Absorber, Desorber sowie die Wärmeübertrager W2, W3 und W5.

$$\begin{aligned}
\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{Ges}} = & \dot{m}_{\text{N}_2}^8 \cdot \int_{T_{22}}^{T_5} c_{p,\text{N}_2}^{\text{G}}(T) dT + \dot{m}_{\text{O}_2}^8 \cdot \int_{T_{22}}^{T_5} c_{p,\text{O}_2}^{\text{G}}(T) dT + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^8 \cdot \int_{T_{22}}^{T_5} c_{p,\text{H}_2\text{O}}^{\text{G}}(T) dT \\
& + \dot{m}_{\text{CO}_2}^8 \cdot \int_{T_{18}}^{T_5} c_{p,\text{CO}_2}^{\text{G}}(T) dT + \dot{m}_{\text{CO}_2}^{10} \cdot \int_{T_{22}}^{T_{18}} c_{p,\text{CO}_2}^{\text{G}}(T) dT \\
& + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{23} \cdot \int_{T_{18}}^{T_{22}} c_{p,\text{H}_2\text{O}}^{\text{G}}(T) dT + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{25} \cdot \int_{T_{33}}^{T^{\text{FW,ein}}} c_{p,\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}}(T) dT \\
& + (\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{25} - \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{13}) \cdot \left[ \int_{T^{\text{FW,ein}}}^{T_{22}} c_{p,\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}}(T) dT + \Delta h_{v,\text{H}_2\text{O}}(T_{22}) \right] \\
& + \dot{Q}^{\text{Verd}} - \dot{Q}^{\text{W2}} - \dot{Q}^{\text{W3}} - \dot{Q}^{\text{W5}} \quad (24)
\end{aligned}$$

**B.6.5 Berechnung von Kolonnenprofilen**

Aus den gemessenen Kolonnenprofilen in Absorber und Desorber für die Temperatur und den  $\text{CO}_2$ -Massenanteil in der Flüssigphase können unter der Annahme, dass nur die Komponenten  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  am Stoffaustausch zwischen Gas- und Flüssigphase teilnehmen, weitere Kolonnenprofile berechnet werden. Dies sind insbesondere die Stoffübergangprofile und Parti-

aldruckprofile der beiden Komponenten  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  sowie Komponentenmassenstromprofile in der Gas- und Flüssigphase. Zur Berechnung werden in der Regel Komponentenmassenbilanzen und die Energiebilanz über die einzelnen Kolonnensegmente gelöst. Es werden folgende Bilanzräume betrachtet:

- Bilanzierung einer Packungssektion im Absorber. Anwendung der Gleichungen auf alle Packungssektionen ausgehend vom Absorbersumpf.
- Verdampferstufe im Desorbersumpf. Betrachtung als Gleichgewichtsstufe.
- Bilanzierung einer Packungssektion im Desorber. Anwendung der Gleichungen auf alle Packungssektionen ausgehend von der Verdampferstufe im Desorbersumpf.
- Entspannungsbehälter am Lösungsmiteleintritt im Desorber. Anwendung der Komponentenmassenbilanz.
- Kondensation von Wasserdampf in der Absorberwaschsektion.
- Kondensation von Wasserdampf in der Desorberwaschsektion. Anwendung der Komponentenmassenbilanz mit der Annahme von Wassersättigung, so dass der Wasserdampfpartialdruck mit der gemessenen Temperatur berechnet werden kann.

## B.6.6 Aminrückhaltung in der Absorberwaschsektion

### B.6.6.1 Konzentrationsmaße

Zur Umrechnung des MEA-Molanteils im feuchten Abgas in die in der TA-Luft verwendete MEA-Massenkonzentration im trockenen Gas  $X_{\text{MEA}}^{(m,V)}$  kann Gleichung (25) verwendet werden.

$$X_{\text{MEA}}^{(m,V)} = \frac{m_{\text{MEA}}}{(n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{MEA}}) \cdot v^0} = \frac{M_{\text{MEA}}}{v^0} \cdot \frac{x_{\text{MEA}}^{(n)}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O}}^{(n)}} \quad (25)$$

### B.6.6.2 Abschätzung der MEA-Konzentration im Rauchgas

Zur Beurteilung der MEA-Abtrennung in der Waschsektion des Absorbers kann der MEA-Gehalt im Rauchgas an Eintritt und Austritt der Waschsektion unter der Annahme von Phasengleichgewicht mit Hilfe des Raoult'schen Gesetzes gemäß Gleichung (26) abgeschätzt werden. Ausgehend von dem experimentell bestimmten MEA-Massenanteil im Lean Solvent am Absorbereintritt (V84) bzw. im Washwasser (V42) wird der MEA-Molanteil in der Gasphase berechnet. Sind der Gasstrom  $\dot{n}^G$  und der trockene Gasstrom  $\dot{n}^{G,\text{tr}}$  bekannt, so kann mit Gleichung (27) die MEA-Massenkonzentration bezogen auf das trockene Gas  $X_{\text{MEA}}^{(m,V)}$  abgeschätzt

werden. Die in Kapitel 3.4 in Abbildung 20 gezeigten Ergebnisse basieren auf der Annahme, dass in einer ersten Näherung der Aktivitätskoeffizient vernachlässigt wird. Dann kann im Wesentlichen eine Aussage über die Größenordnung des MEA-Gehalts im gereinigten Rauchgas getroffen werden kann.

$$p_{\text{MEA}}^s(T) \cdot x_{\text{MEA}}^{(n)} \cdot \gamma_{\text{MEA}} = p \cdot y_{\text{MEA}} \quad (26)$$

$$x_{\text{MEA}}^{(m,v)} = \frac{M_{\text{MEA}} \cdot \dot{n}_{\text{MEA}}}{\dot{n}_{\text{G, tr}} \cdot v^0} = \frac{\dot{n}_{\text{G}}}{\dot{n}_{\text{G, tr}}} \cdot \frac{M_{\text{MEA}}}{v^0} \cdot \frac{p_{\text{MEA}}^s(T)}{p} \cdot x_{\text{MEA}}^{(n)} \cdot \gamma_{\text{MEA}} \quad (27)$$

### B.6.6.3 Vereinfachtes Modell zur Betrachtung von Einflussgrößen

In Ergänzung zur Diskussion des Einflusses von Betriebsgrößen der Absorberwaschsektion auf die MEA-Rückhaltung in Kapitel 3.4 werden die wichtigen Zusammenhänge im Folgenden anhand eines einfachen Modells verdeutlicht, welches in Abbildung 67 skizziert ist. Dabei wird von einer unendlich hohen Waschkolonne ausgegangen, in der am Gasaustritt Gleichgewicht erreicht wird. Basierend auf der Phasengleichgewichtsbeziehung für MEA am Kopf der Waschsektion sowie auf Mengenbilanzen der Flüssigkeitsströme kann die Gleichung (28) abgeleitet werden, anhand derer die Wirkung von Einflussgrößen auf die MEA-Rückhaltung in der Waschsektion sichtbar wird. Die Diskussion von Einflussgrößen wird in Kapitel 3.4 geführt.

$$y_{\text{MEA}}^{\text{Abgas}} \approx \frac{p_{\text{MEA}}^s(T)}{p^{\text{Abs}}} \cdot \frac{\dot{n}^{\text{RG}}}{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{zu}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{GL}}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{zu}}}{\dot{n}_{\text{Kreis}}}} \cdot y_{\text{MEA}}^{\text{RG}} \quad (28)$$

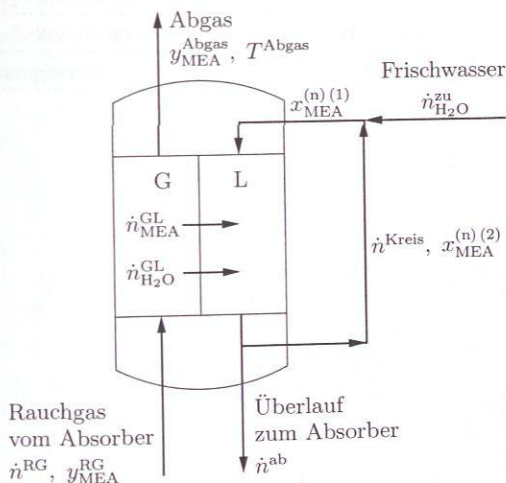


Abbildung 67: Modellskizze der Waschsektion im Absorber.

## C Versuchsergebnisse der Technikumsanlage

### C.1 Übersicht über Messdaten für alle MEA-Versuche an der Technikumsanlage

Alle an der Technikumsanlage mit MEA durchgeführten Variationsstudien sind mit der Zuordnung sämtlicher Einzelversuche in Tabelle 61 zusammengefasst. Die experimentellen Daten sowie die Ergebnisse von weiteren Auswertungen sind für jeden Einzelversuch in einem Prozessfließbild zusammengestellt. Diese Daten sind für die Versuche A1 bis A47 in den Abbildungen 68 bis 114 angegeben.

Tabelle 61: Zuordnung aller MEA-Experimente zu den durchgeführten Variationsstudien.

Variation		Versuchsnummern
V1	CO <sub>2</sub> -Partialdruck	A1, A2, A3, A4, A5, A6
V2.1	CO <sub>2</sub> -Abtrenngrad bei niedrigem CO <sub>2</sub> -Partialdruck ( $p_{\text{CO}_2} \approx 55$ mbar)	A1, A4, A37, A42, A43, A46, A47
V2.2	CO <sub>2</sub> -Abtrenngrad bei hohem CO <sub>2</sub> -Partialdruck ( $p_{\text{CO}_2} \approx 110$ mbar)	A2, A7, A8, A9, A29
V3	Rauchgasstrom bei konstantem CO <sub>2</sub> -Abtrenngrad ( $\Psi = 76\%$ ) und bei konstantem L/G-Verhältnis	A1, A4, A13, A14, A15
V4.1	Lösungsmittelstrom bei niedrigem CO <sub>2</sub> -Partialdruck und $\Psi = 76\%$	A1, A4, A34, A35, A36, A37, A38, A39
V4.2	Lösungsmittelstrom bei niedrigem CO <sub>2</sub> -Partialdruck und $\Psi = 88\%$	A40, A41, A42, A43, A44, A45
V4.3	Lösungsmittelstrom bei hohem Rauchgasstrom und $\Psi = 75\%$	A15, A16, A17, A18, A19
V4.4	Lösungsmittelstrom bei hohem CO <sub>2</sub> -Partialdruck und $\Psi \approx 53\%$	A2, A28, A29, A30, A31, A32, A33
V5	Desorberdruck	A1, A4, A10, A11, A12
V6.1	Lösungsmittelzusammensetzung bei niedrigem CO <sub>2</sub> -Partialdruck	A1, A4, A24, A25
V6.2	Lösungsmittelzusammensetzung bei hohem CO <sub>2</sub> -Partialdruck	A2, A26, A27
V7	Lösungsmitteltemperatur	A1, A4, A20, A21
V8	Rauchgastemperatur	A1, A4, A22, A23

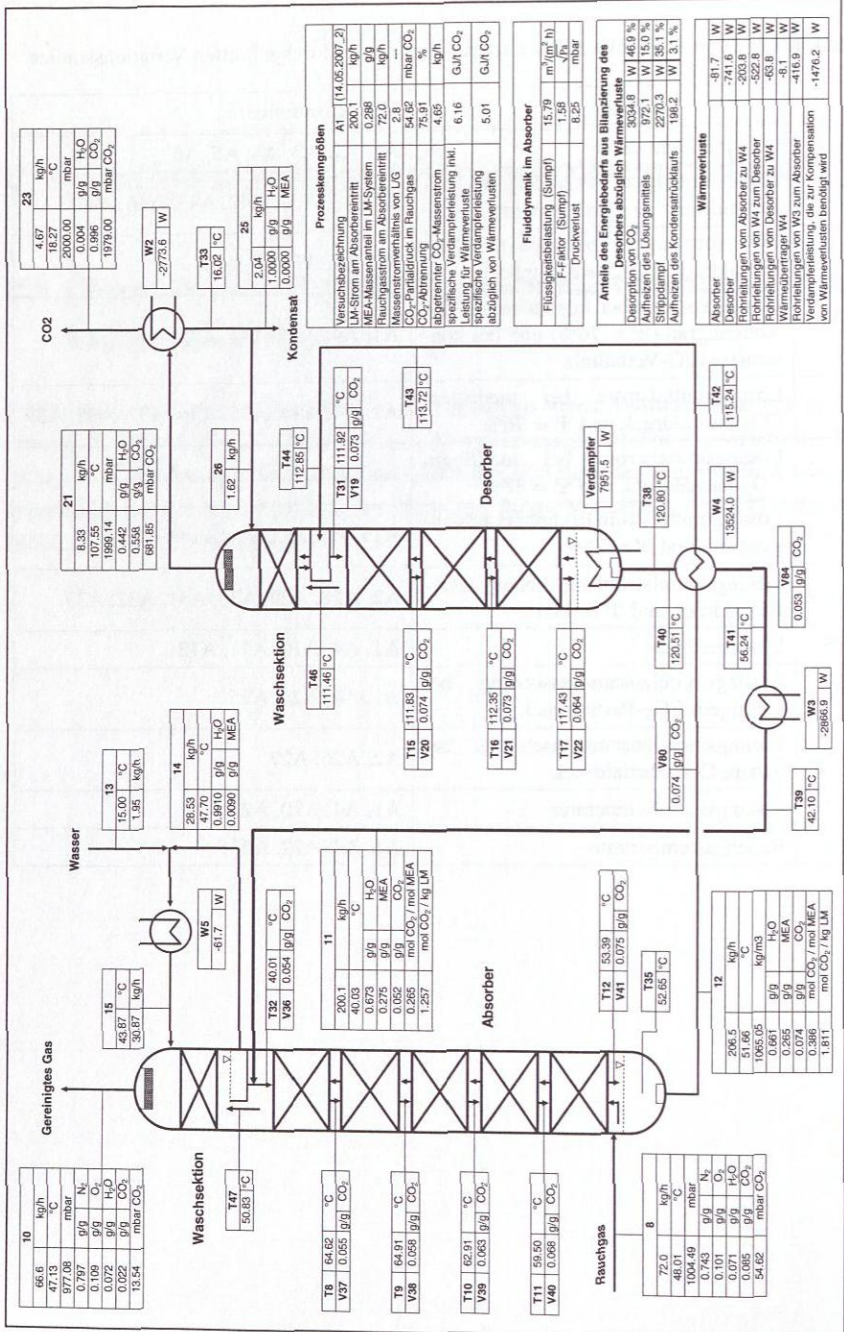
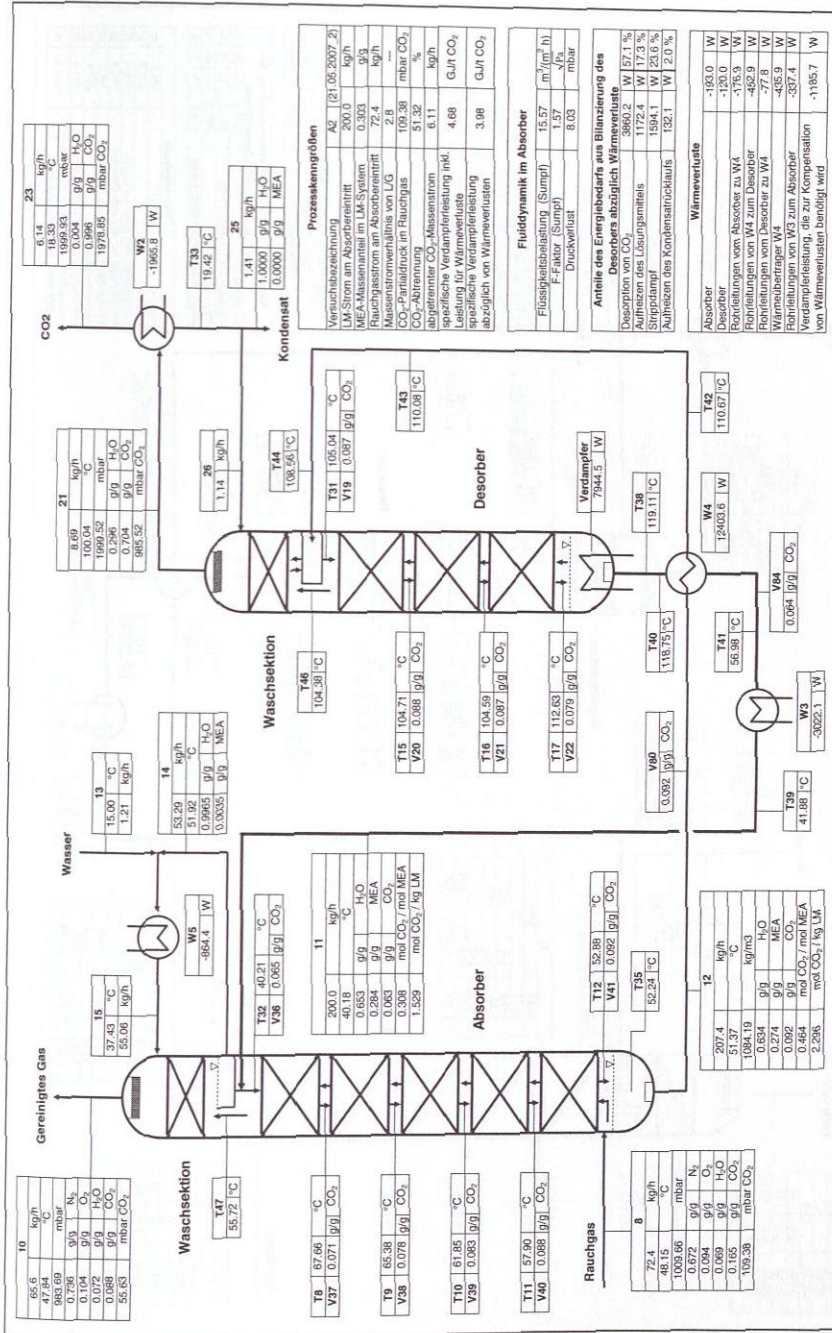


Abbildung 68: Wesentliche Versuchsdaten des Betriebspunktes A1 der Technikanlage.



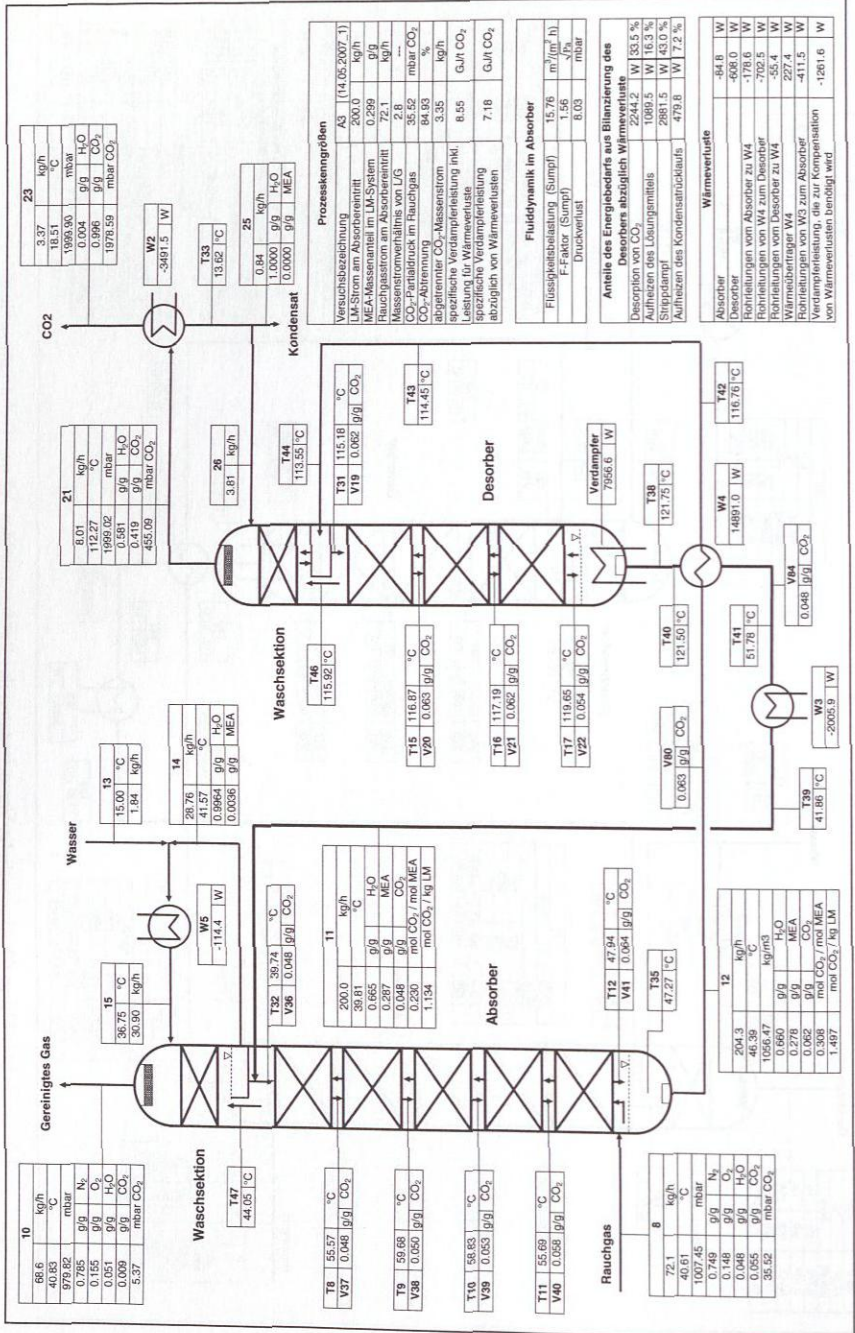


Abbildung 70: Wesentliche Versuchsdaten des Betriebspunktes A3 der Technikkumsanlage.





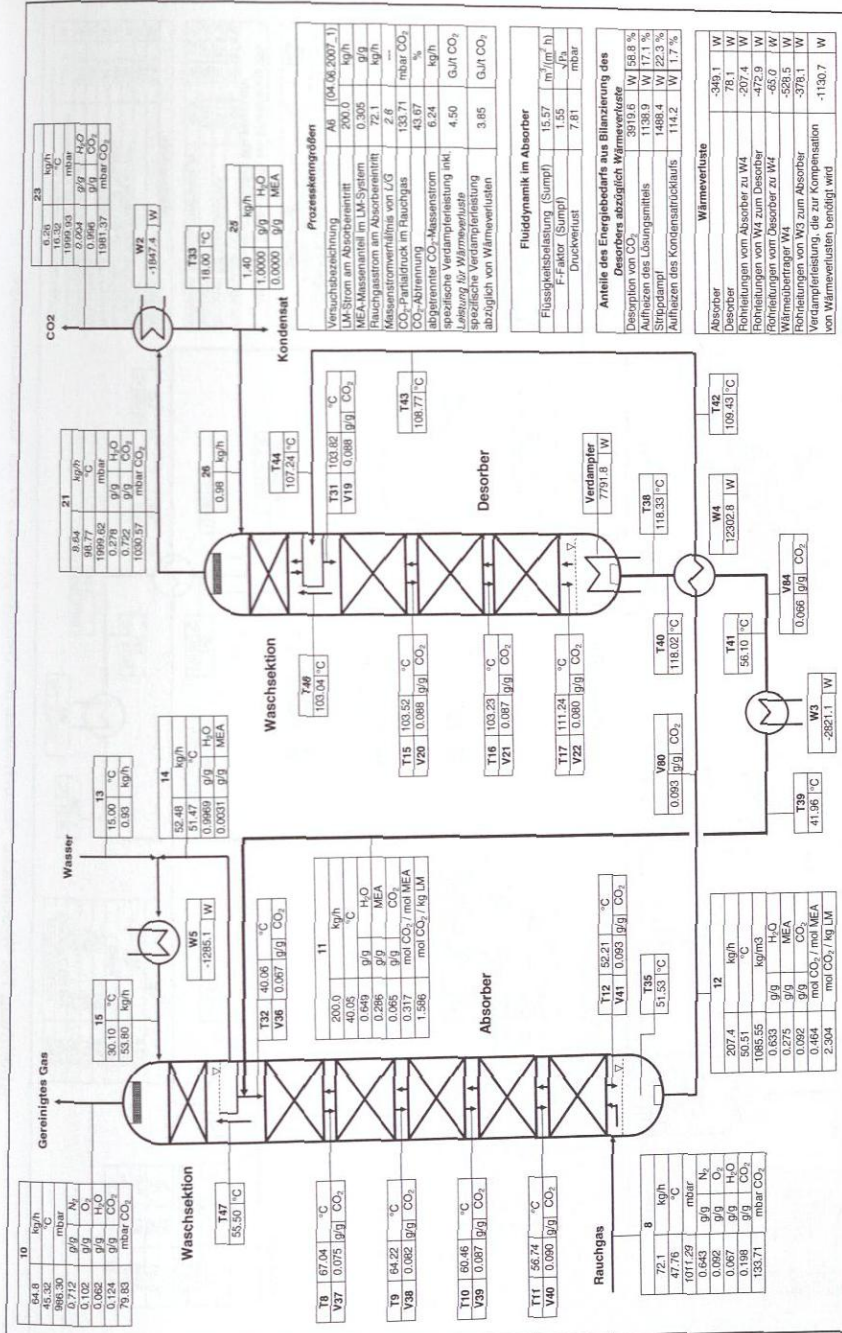
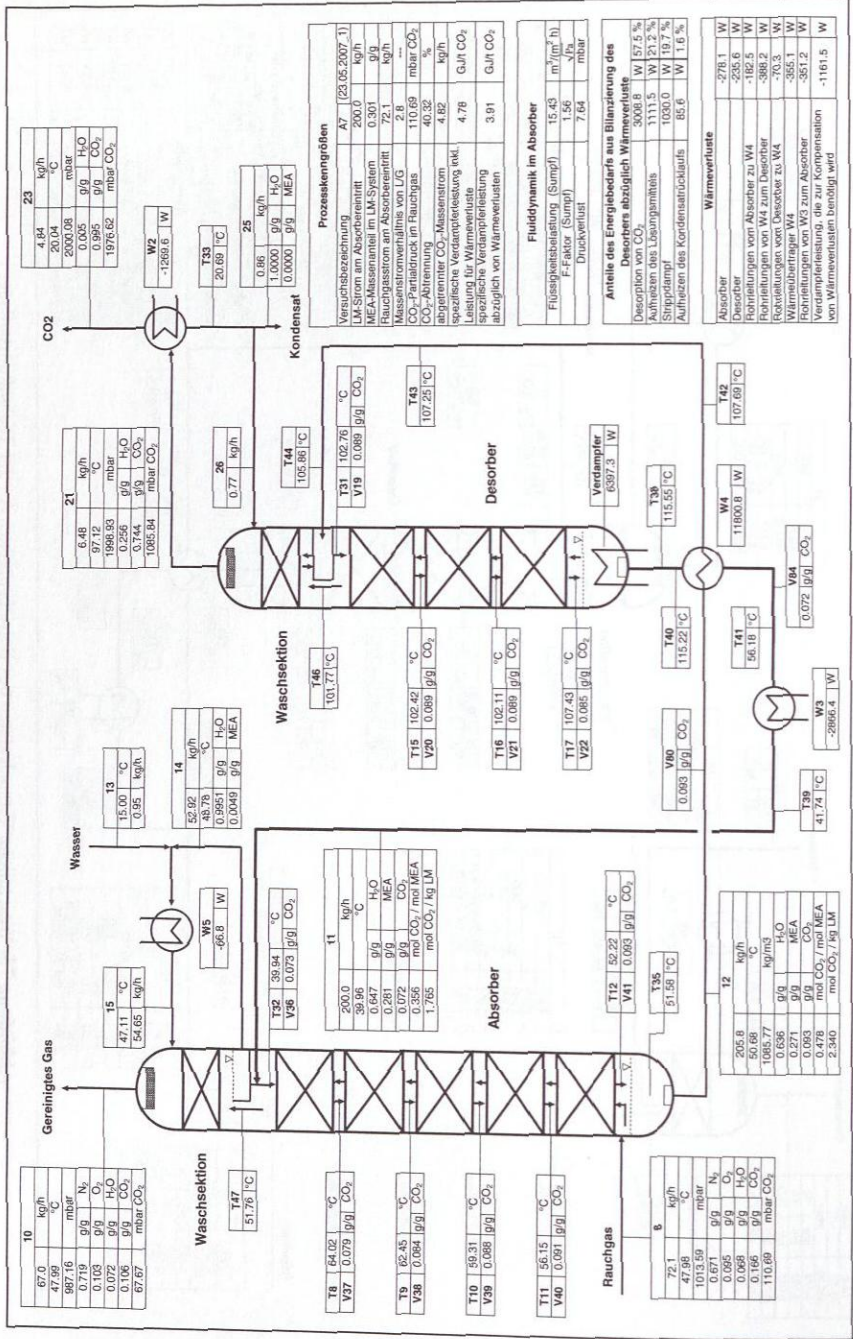
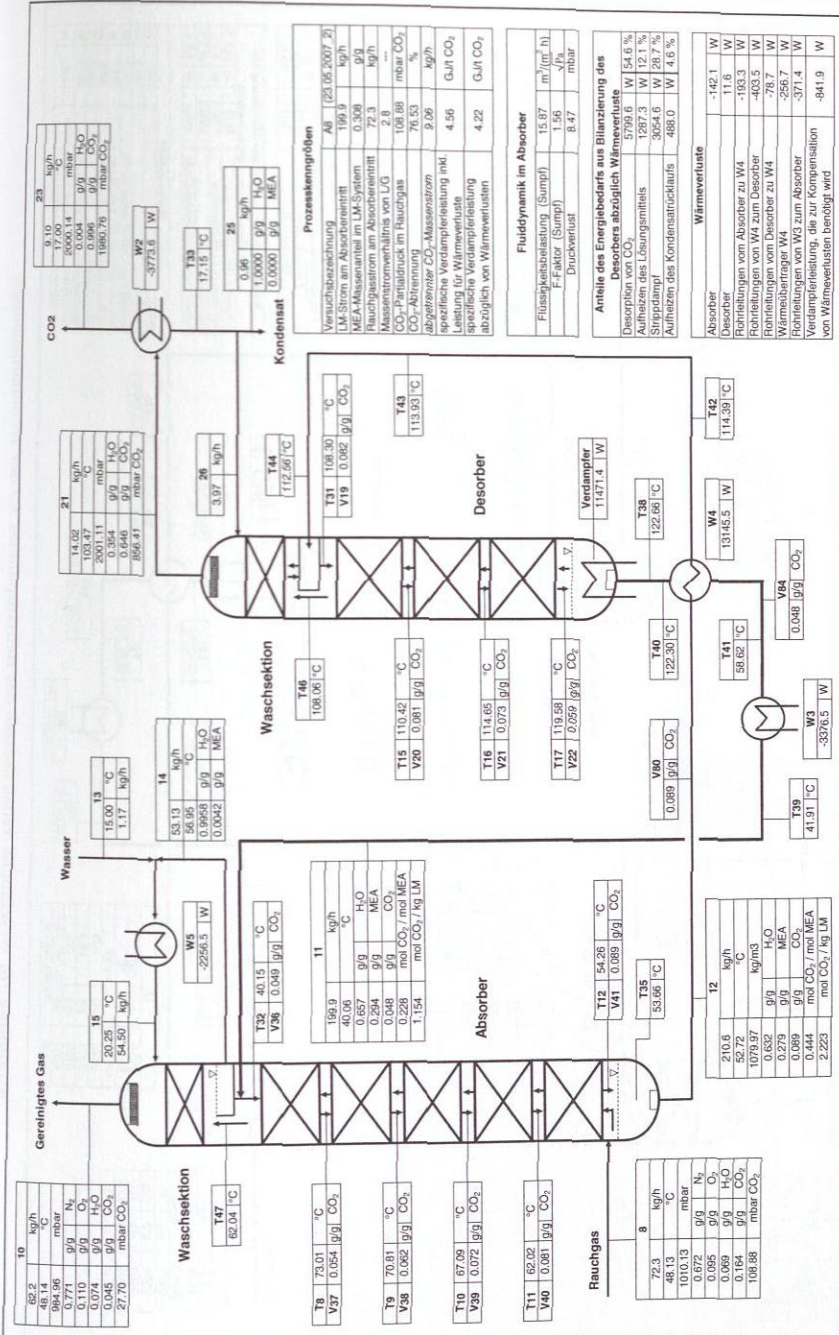
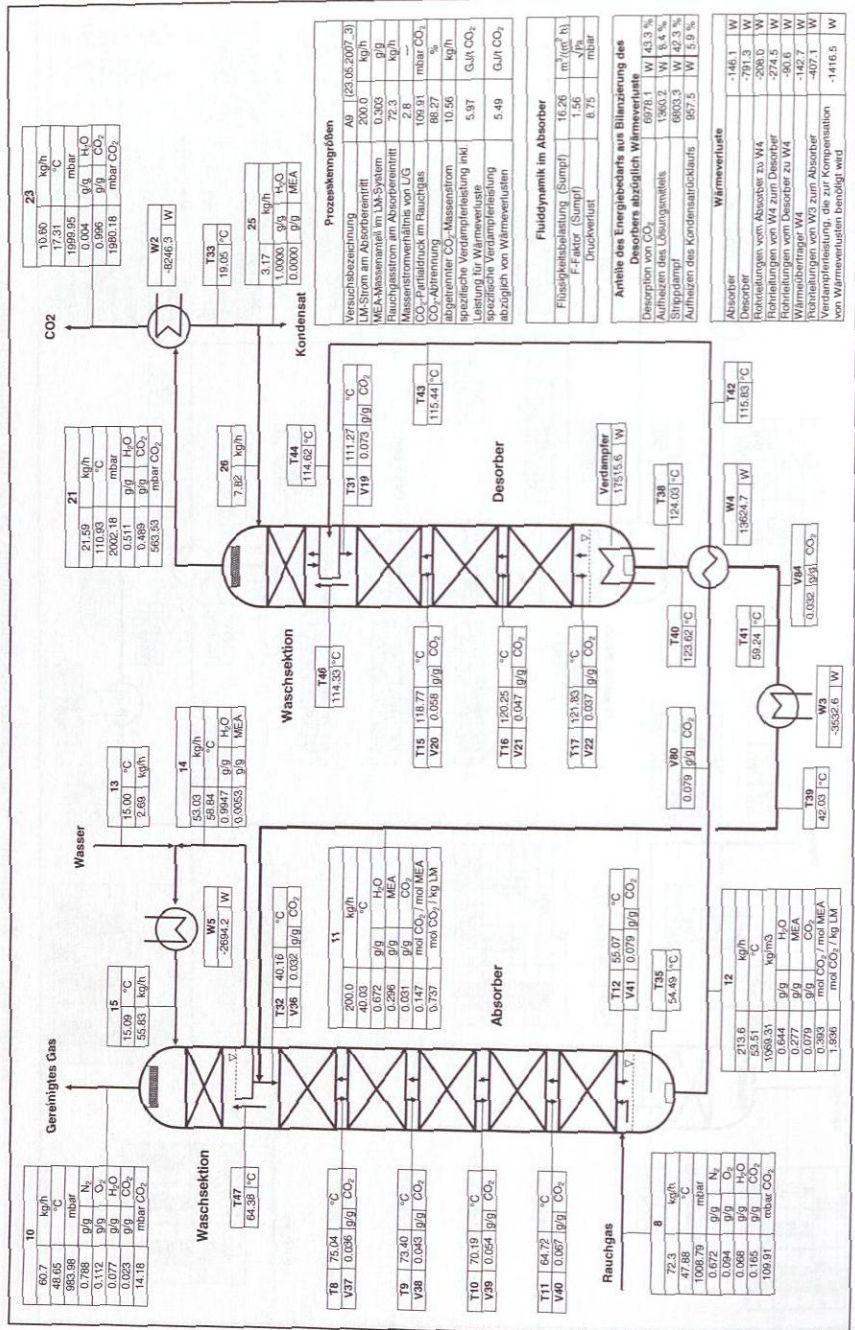


Abbildung 73: Wesentliche Versuchsdaten des Betriebspunktes A6 der Technikumsanlage.







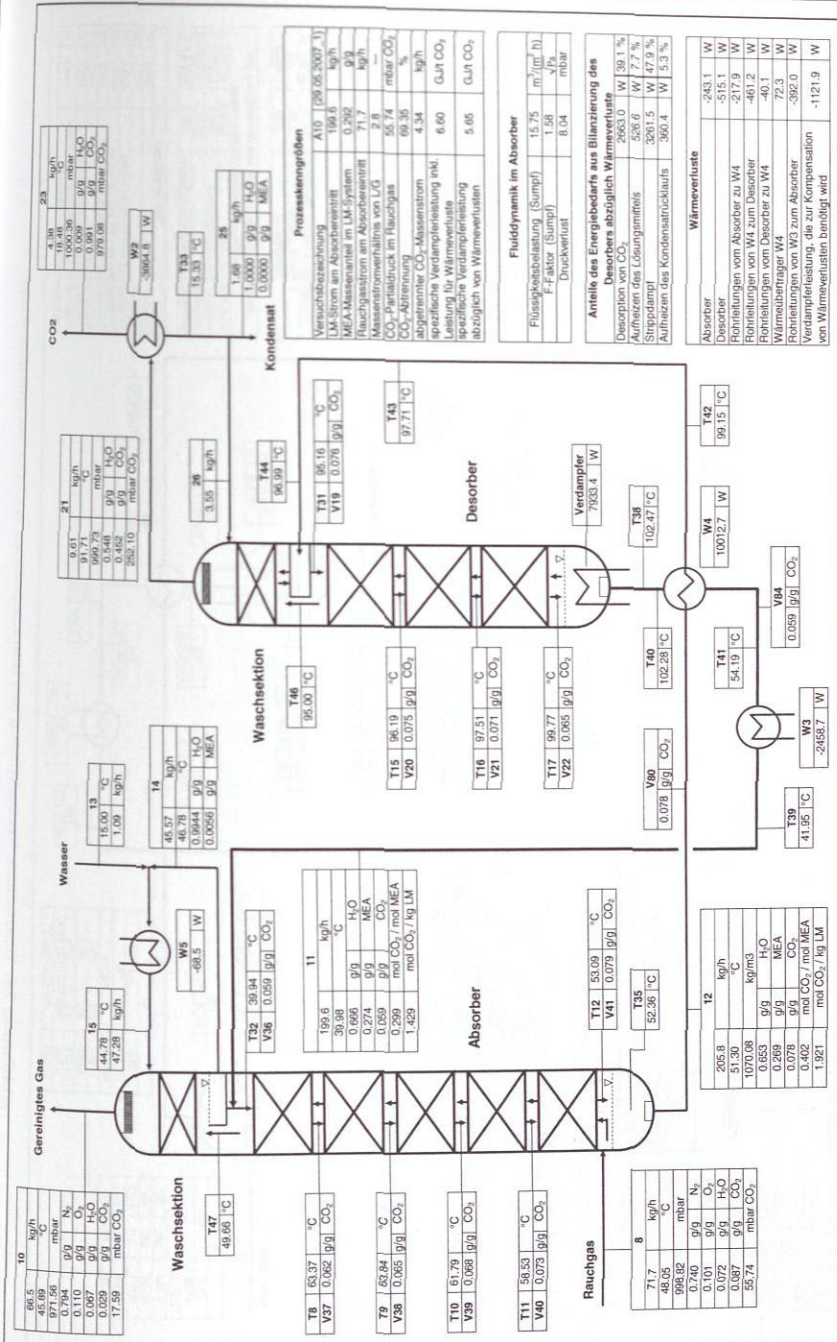
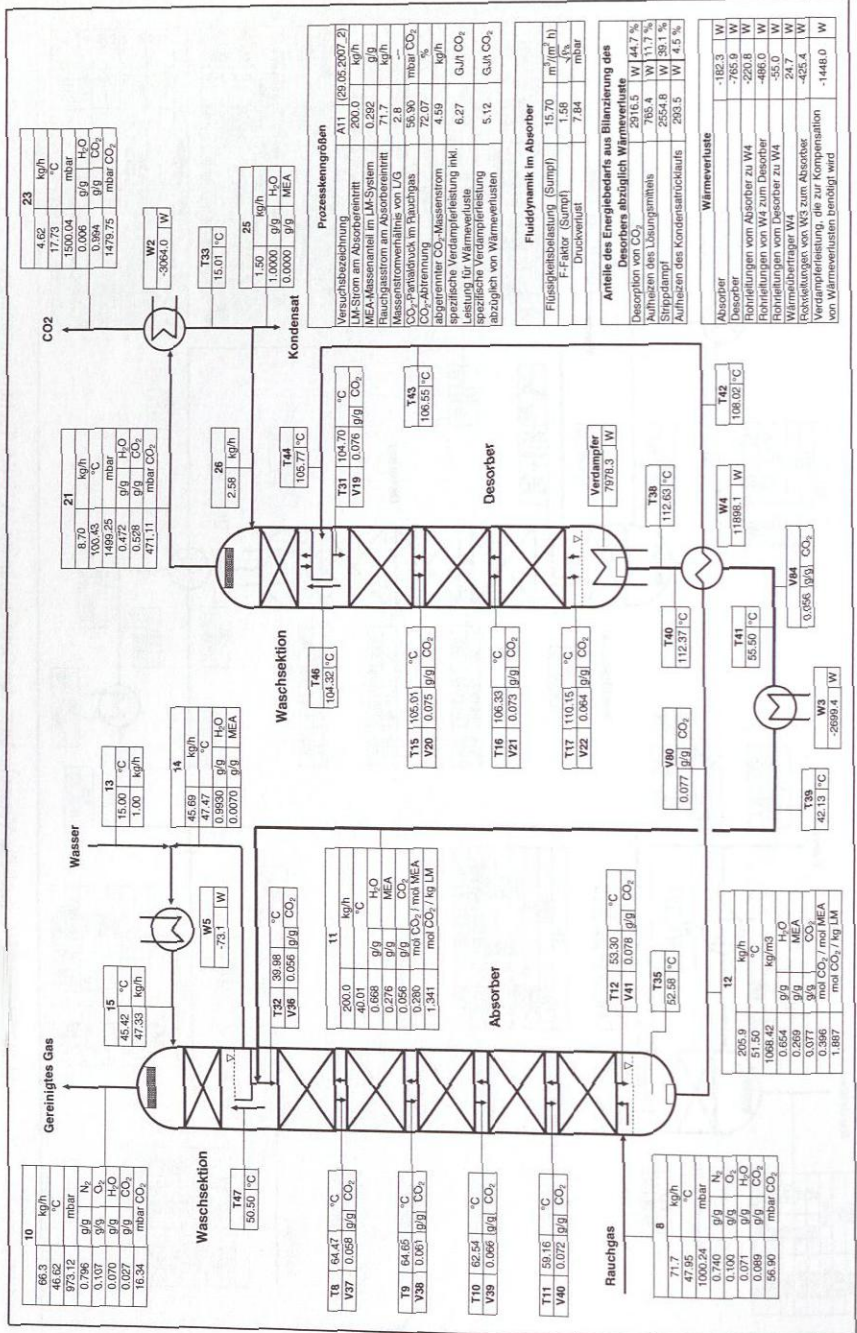
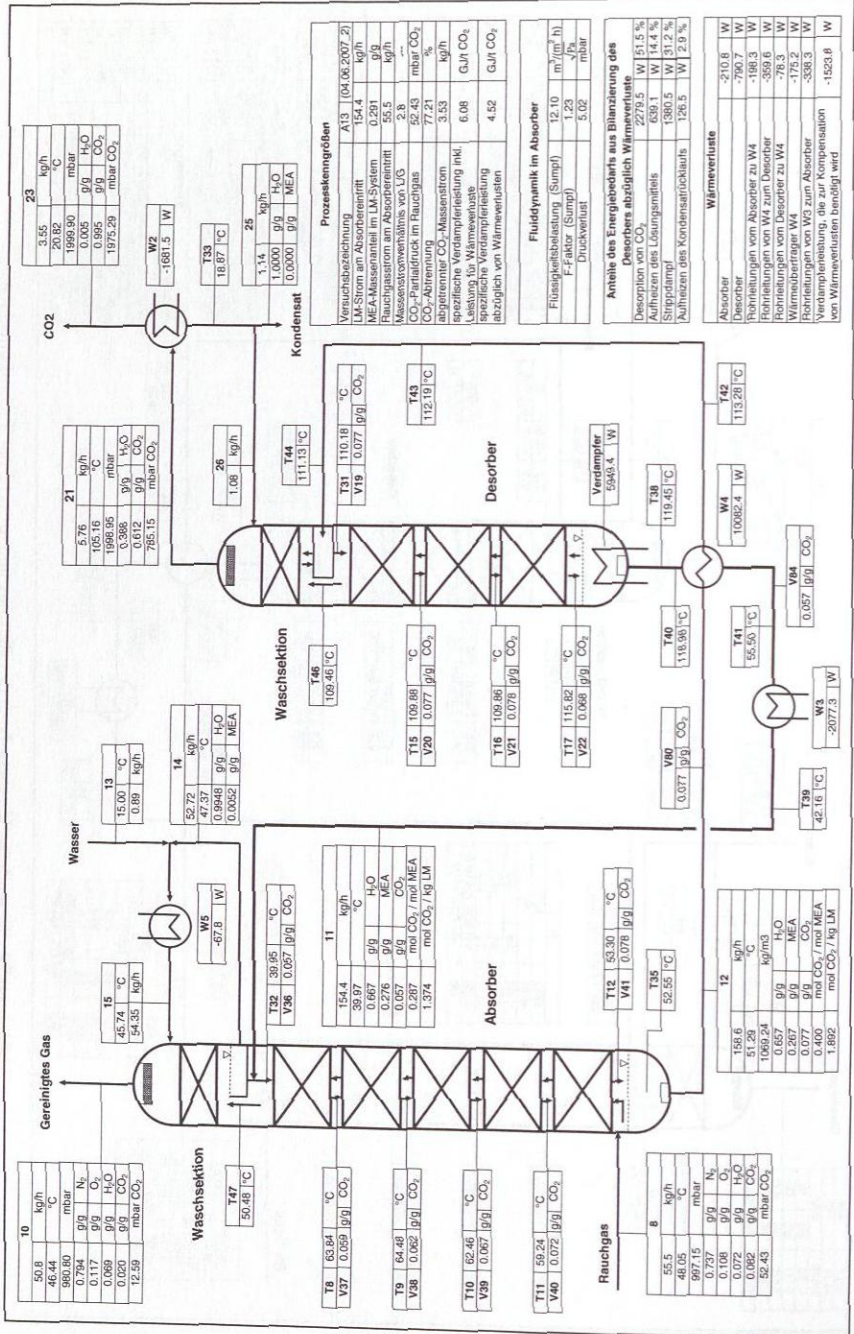


Abbildung 77: Wesentliche Versuchsdaten des Betriebspunktes A10 der Techniksanlage.







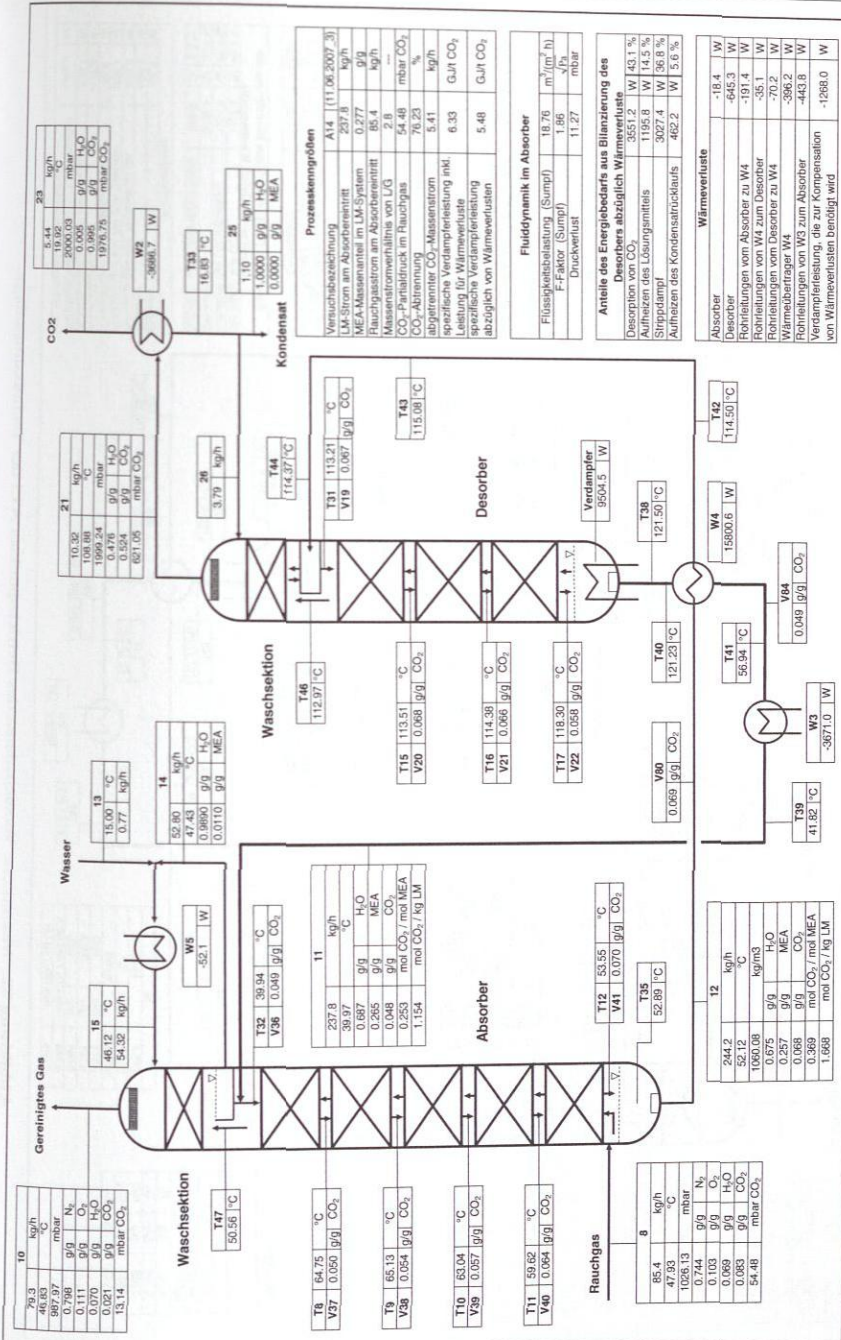
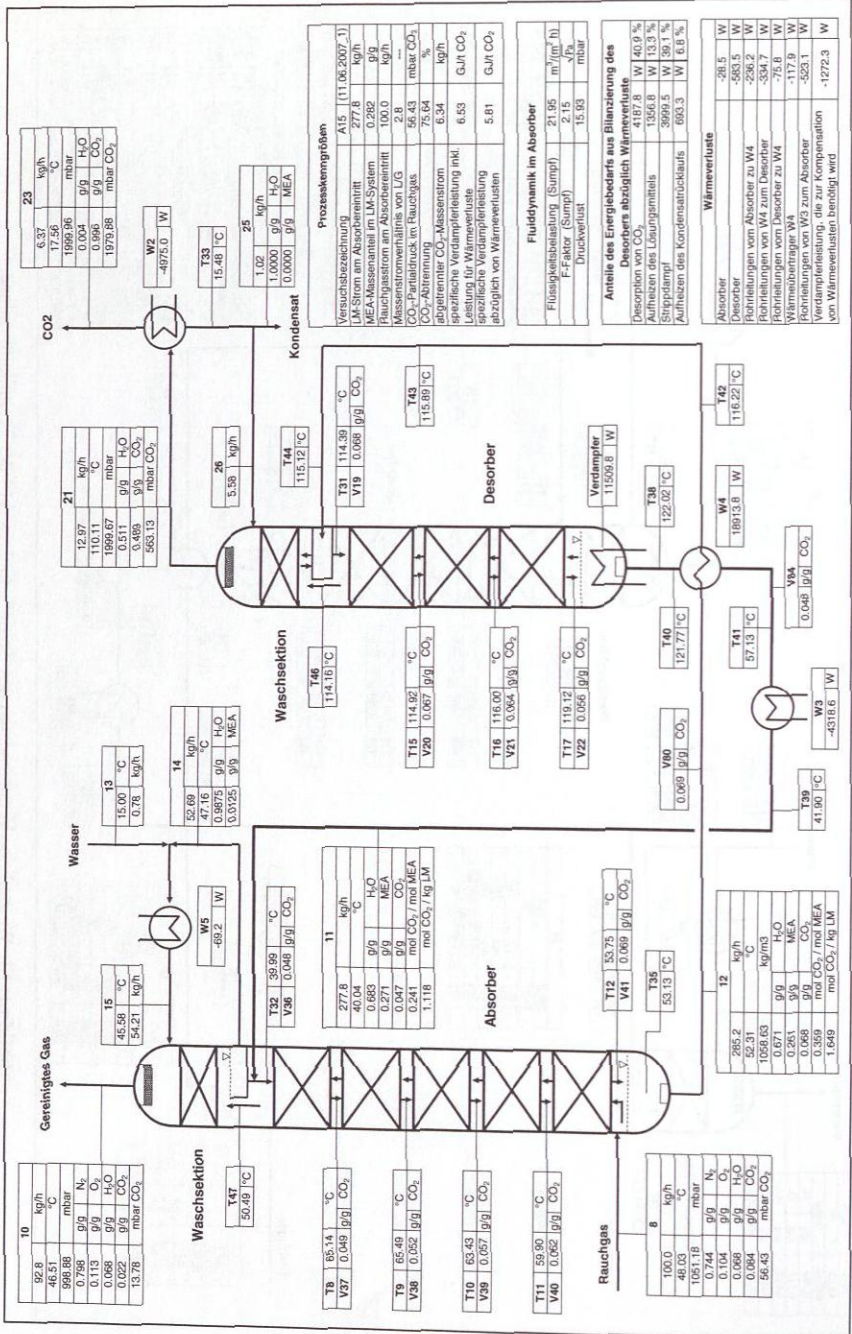
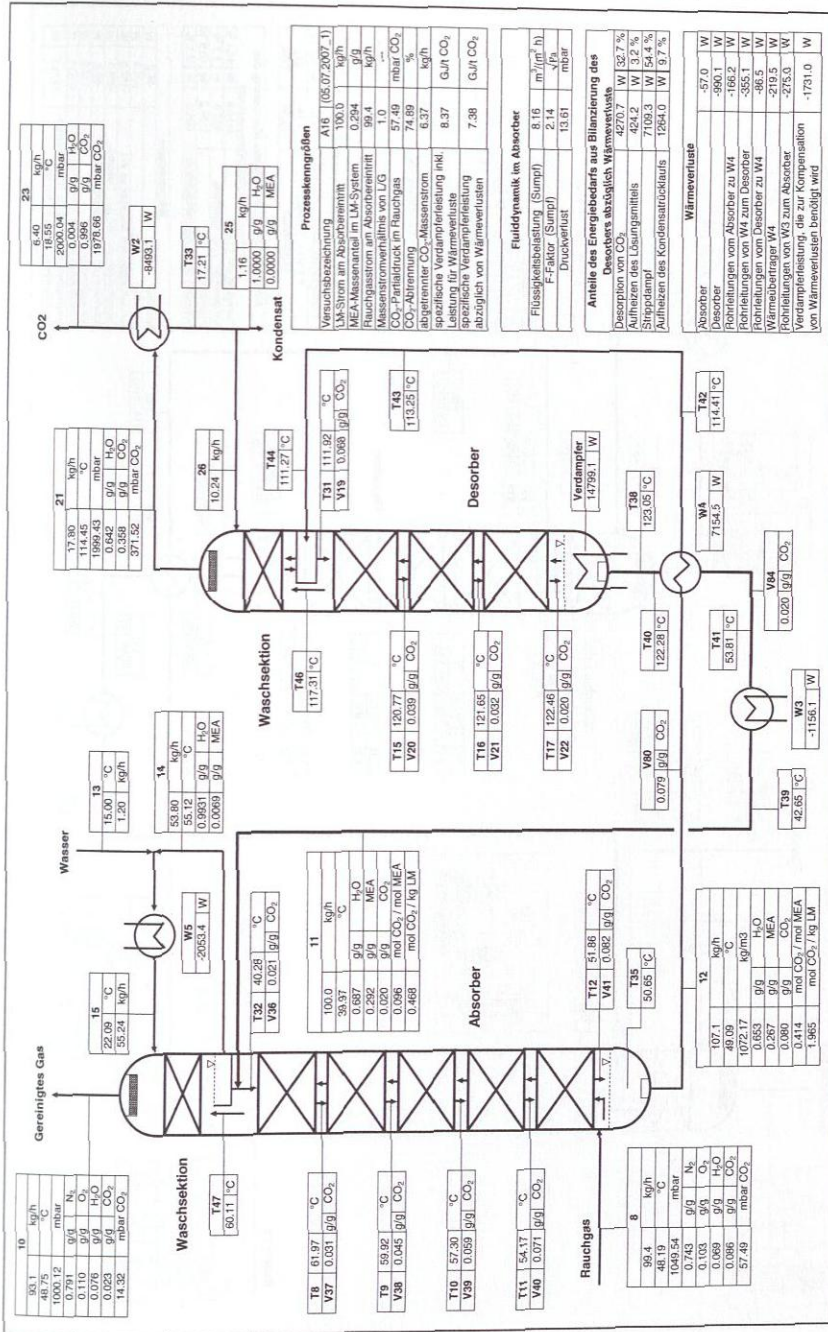
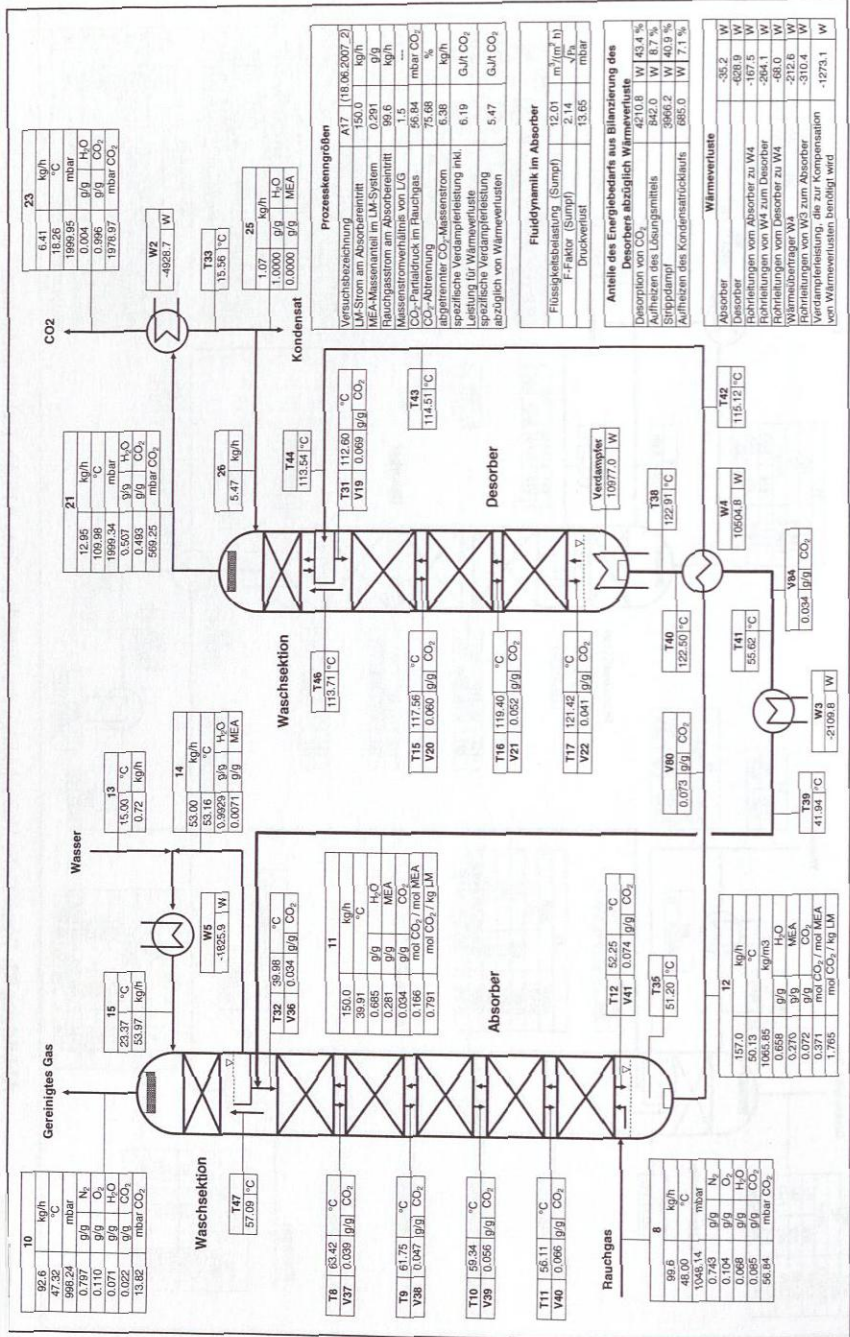


Abbildung 81: Wesentliche Versuchsdaten des Betriebpunktes A14 der Technikumsanlage.







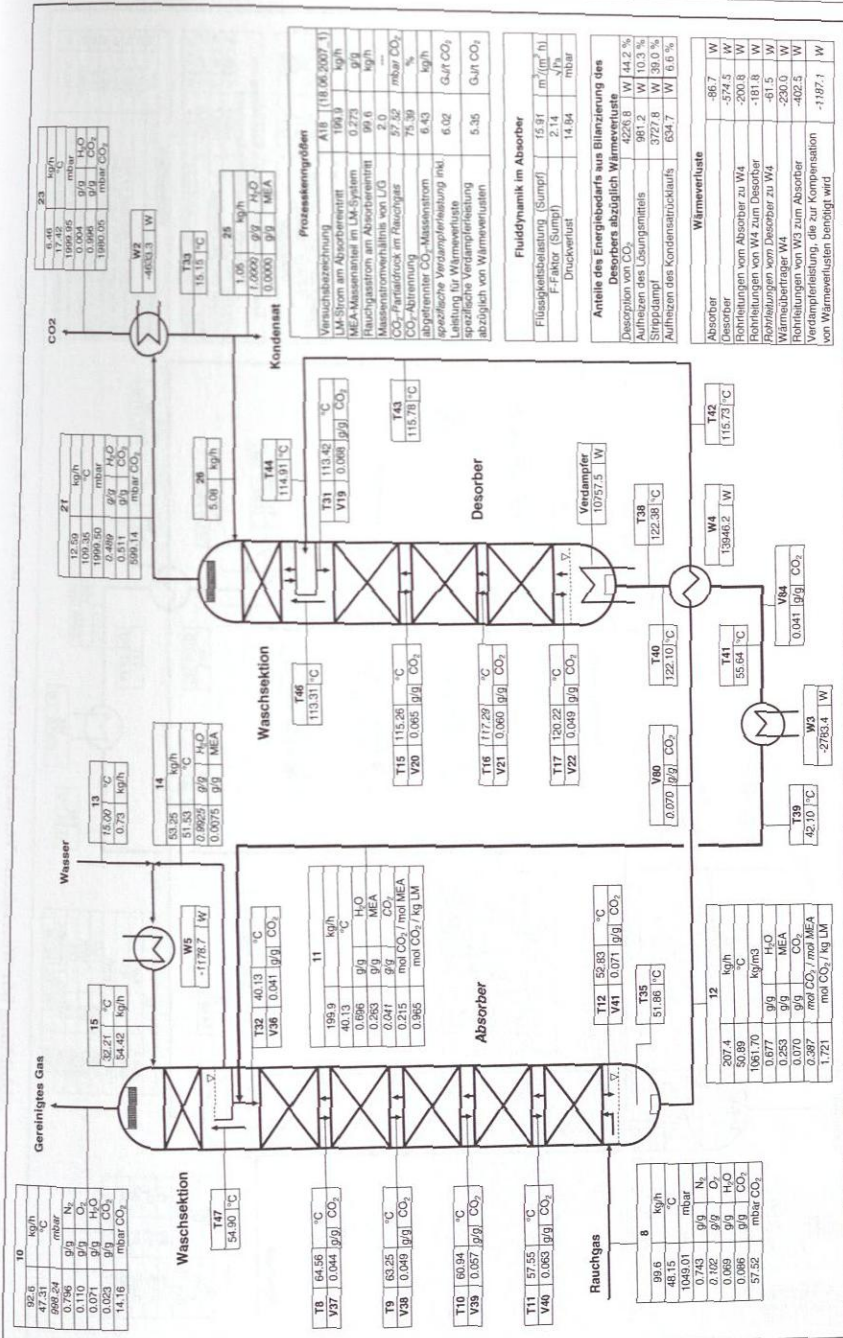


Abbildung 85: Wesentliche Versuchsdaten des Betriebspunktes A18 der Technikumspanlage.

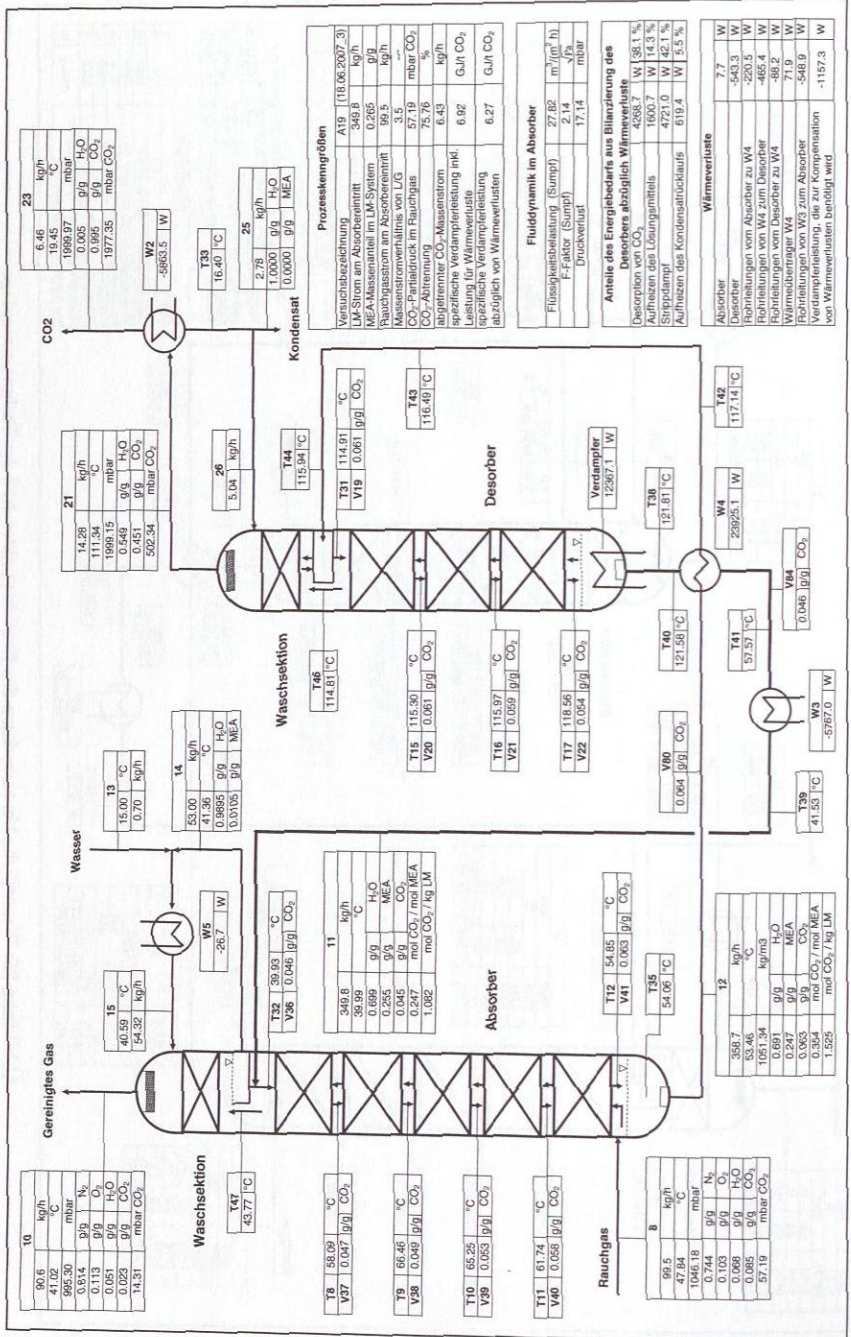
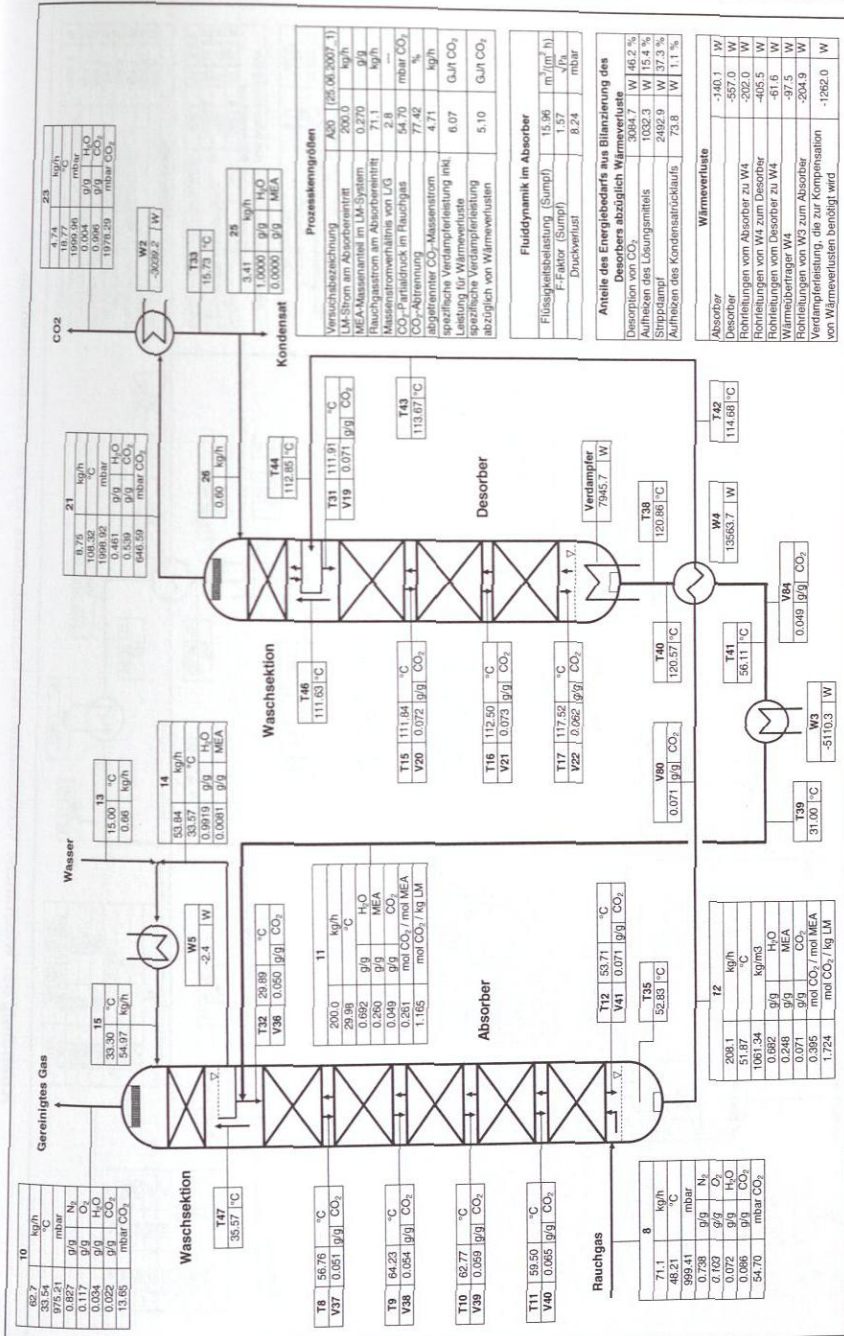


Abbildung 86: Wesentliche Versuchsdaten des Betriebspunktes A 19 der Technikkumsanlage.



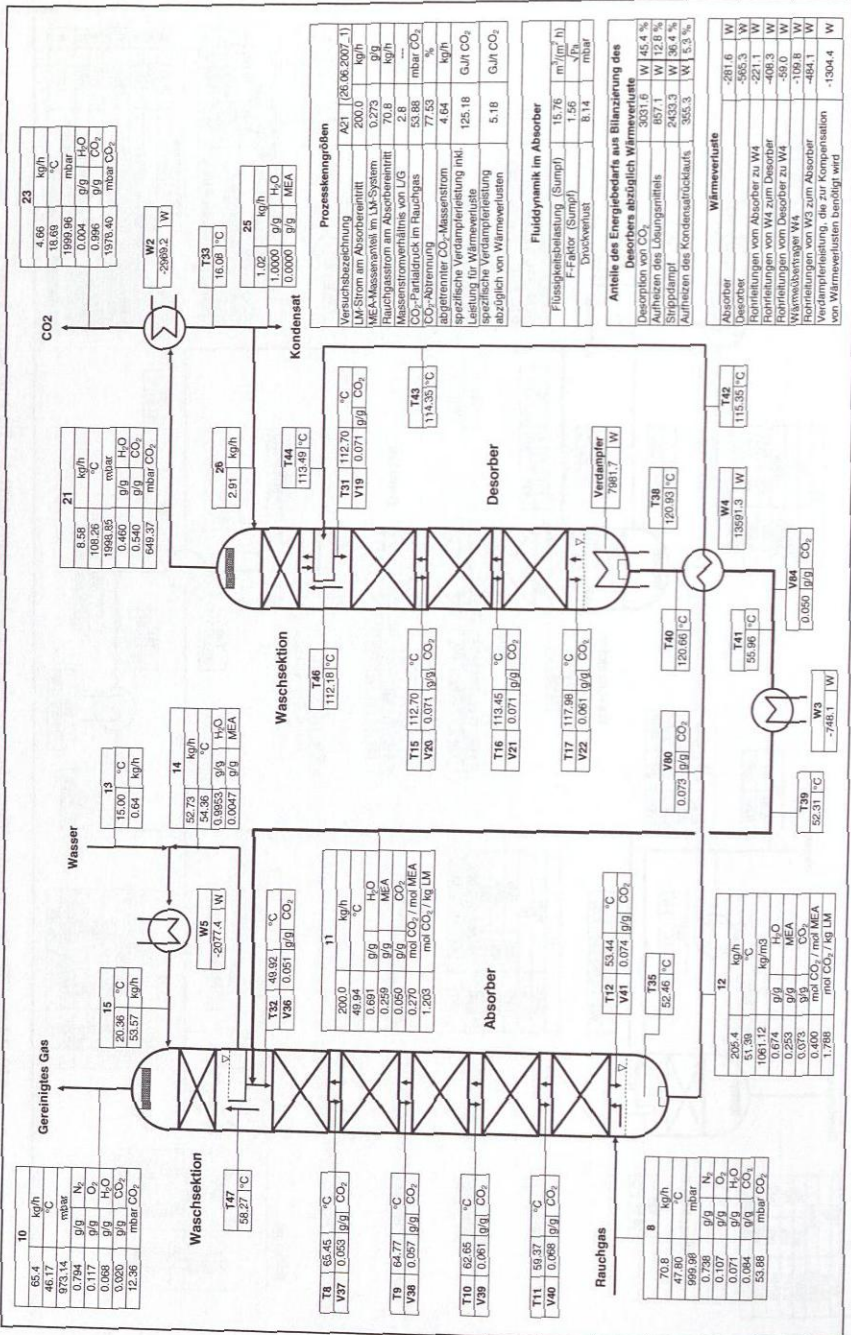
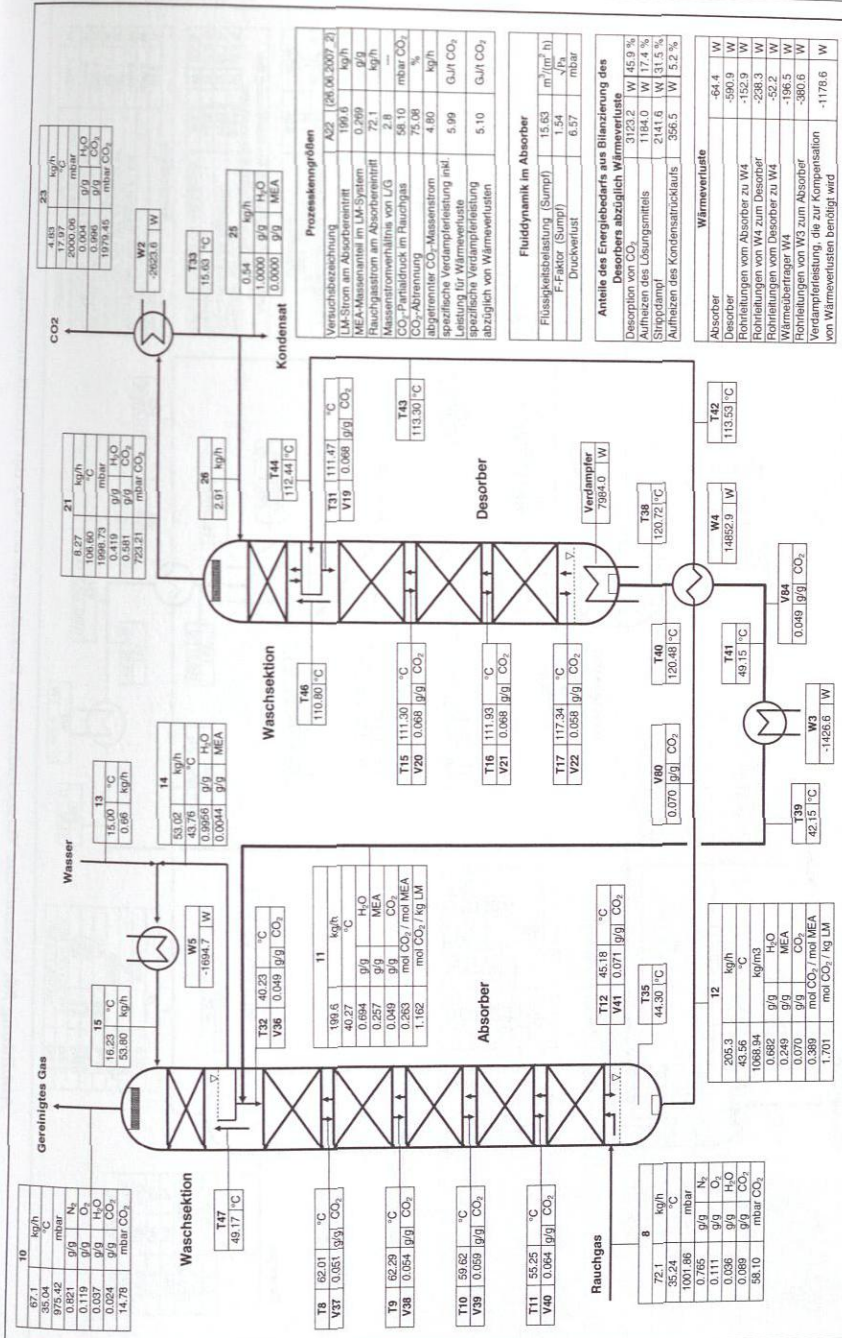
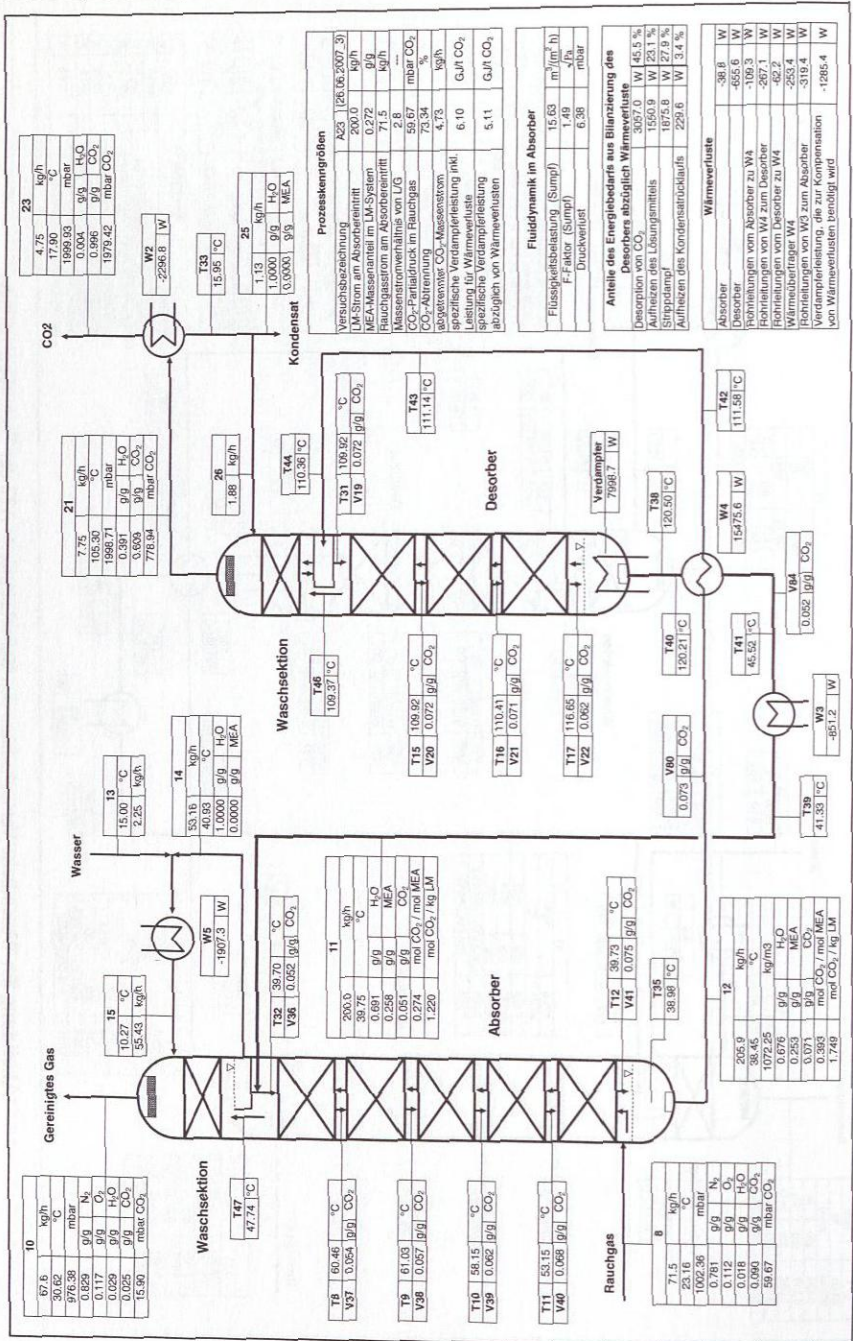


Abbildung 88: Wesentliche Versuchsdaten des Betriebspunktes A21 der Technikanlage.







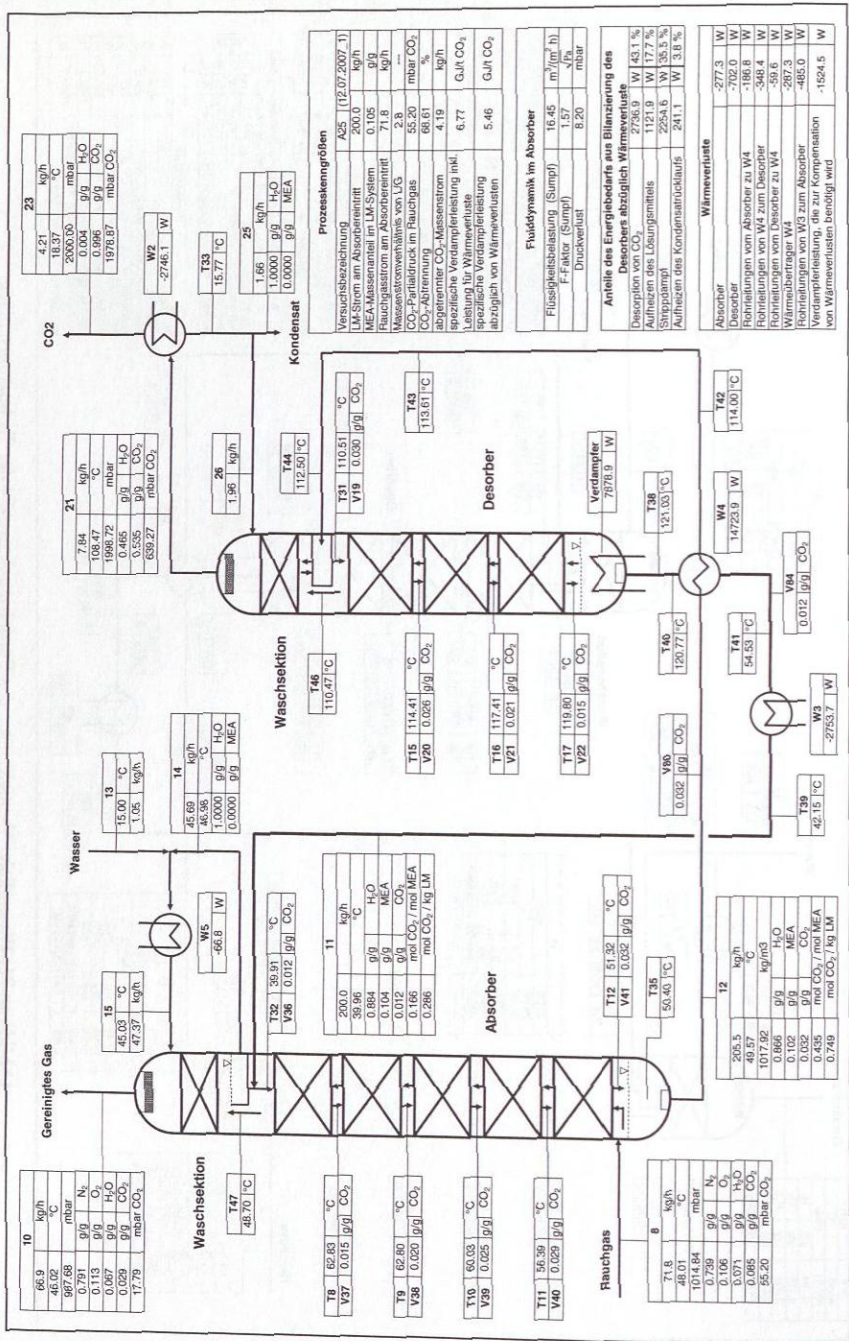


Abbildung 92: Wesentliche Versuchsdaten des Betriebspunktes A.25 der Technikanlage.

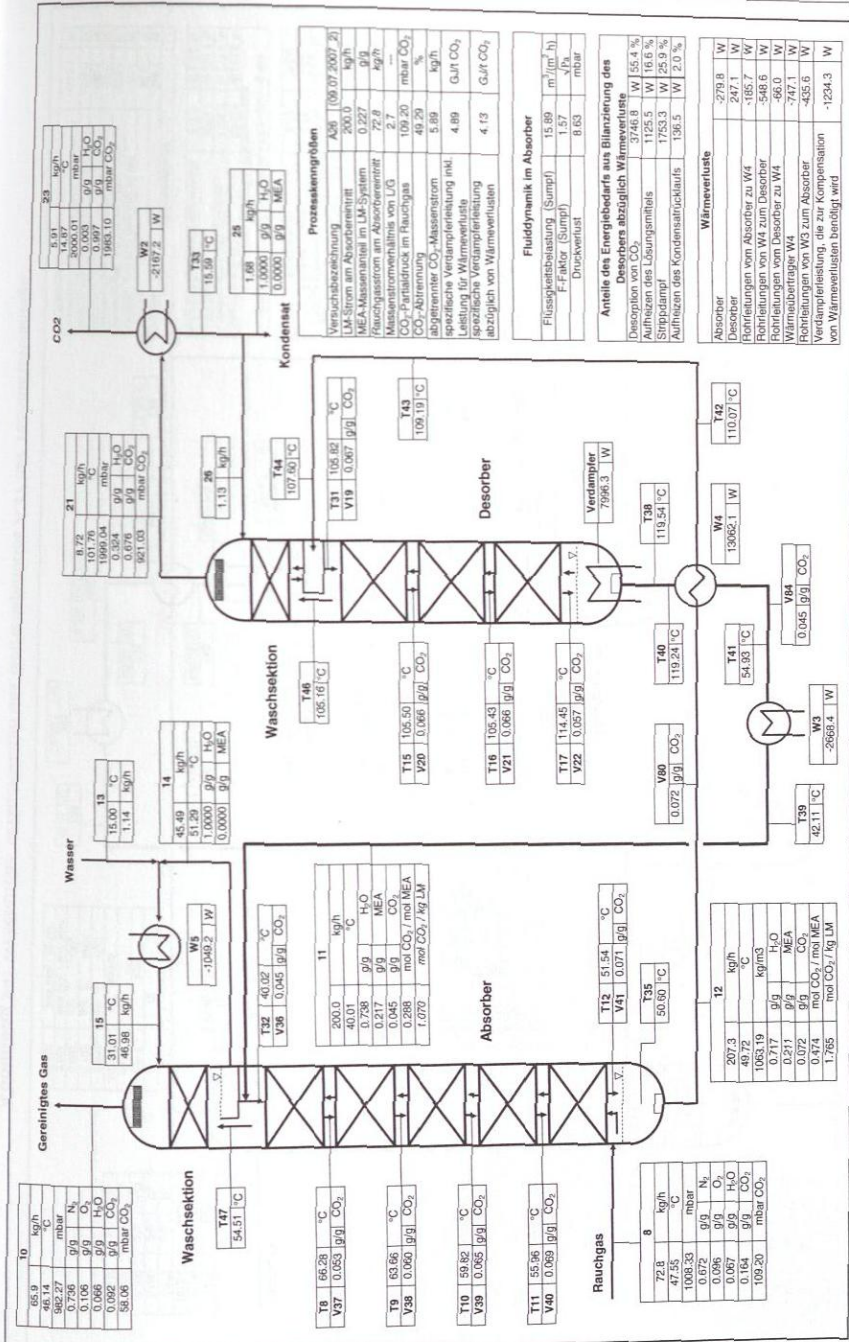
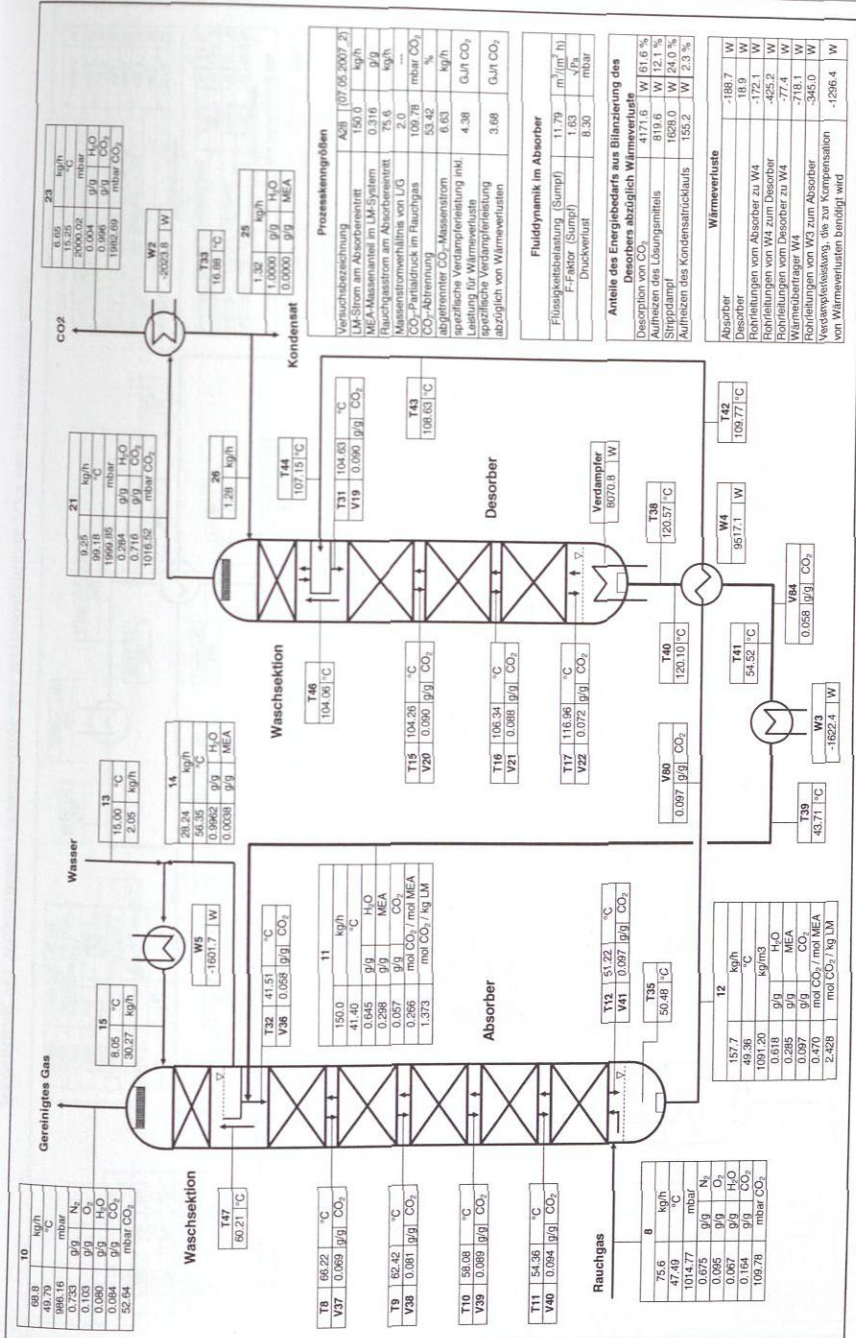
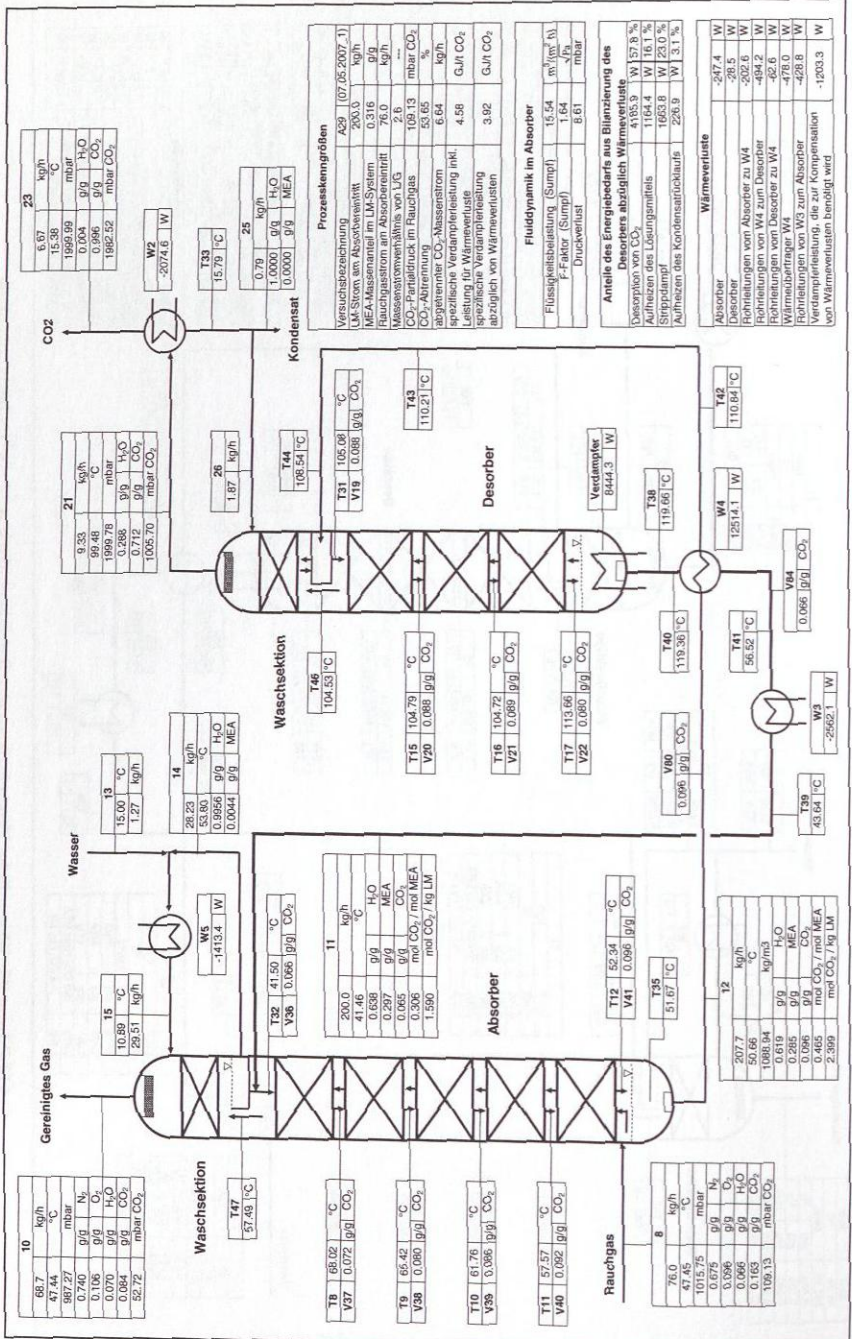


Abbildung 93: Wesentliche Versuchsdaten des Betriebspunktes A26 der Techniksanlage.









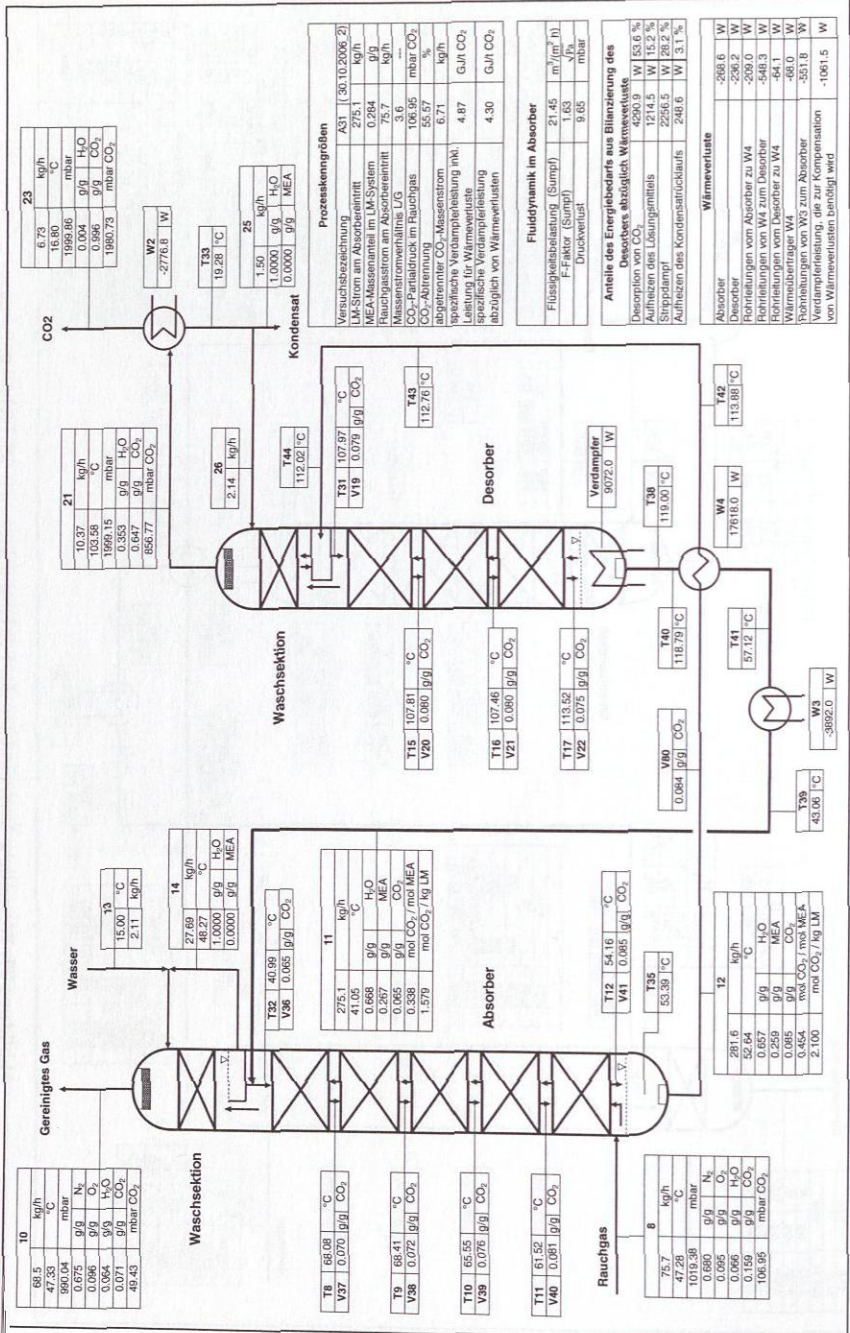


Abbildung 98: Wesentliche Versuchsdaten des Betriebspunktes A31 der Technikanlage.

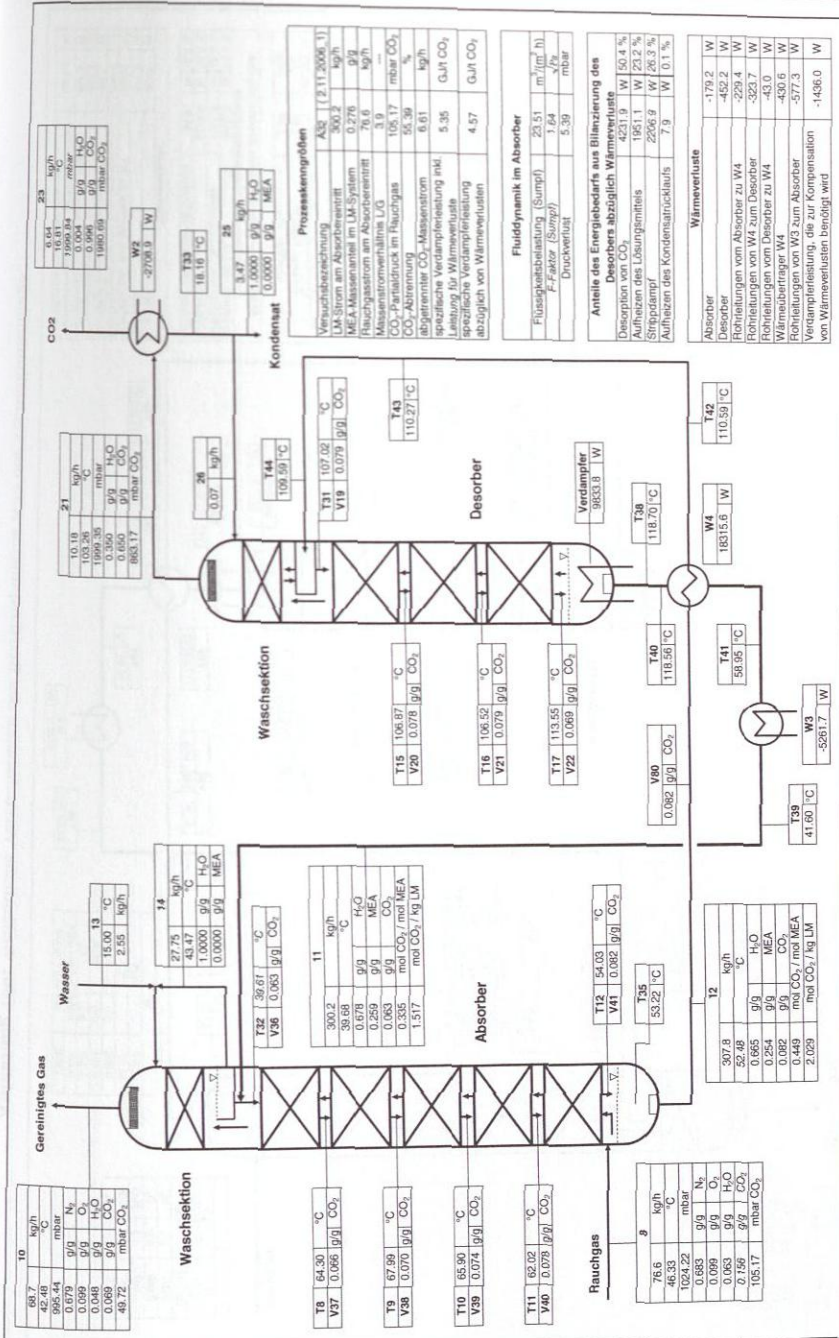
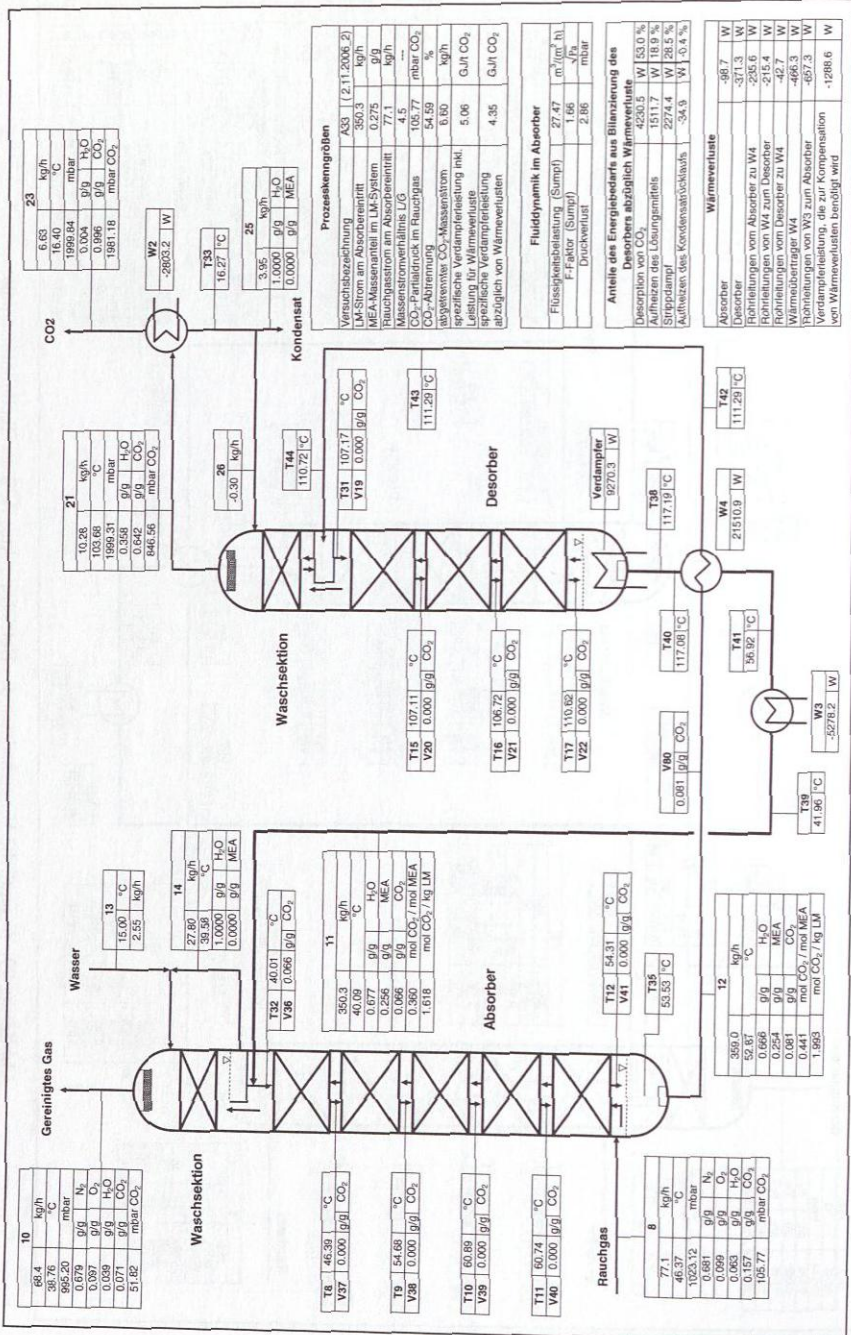


Abbildung 99: Wesentliche Versuchsdaten des Betriebspunktes A32 der Technikumsanlage.





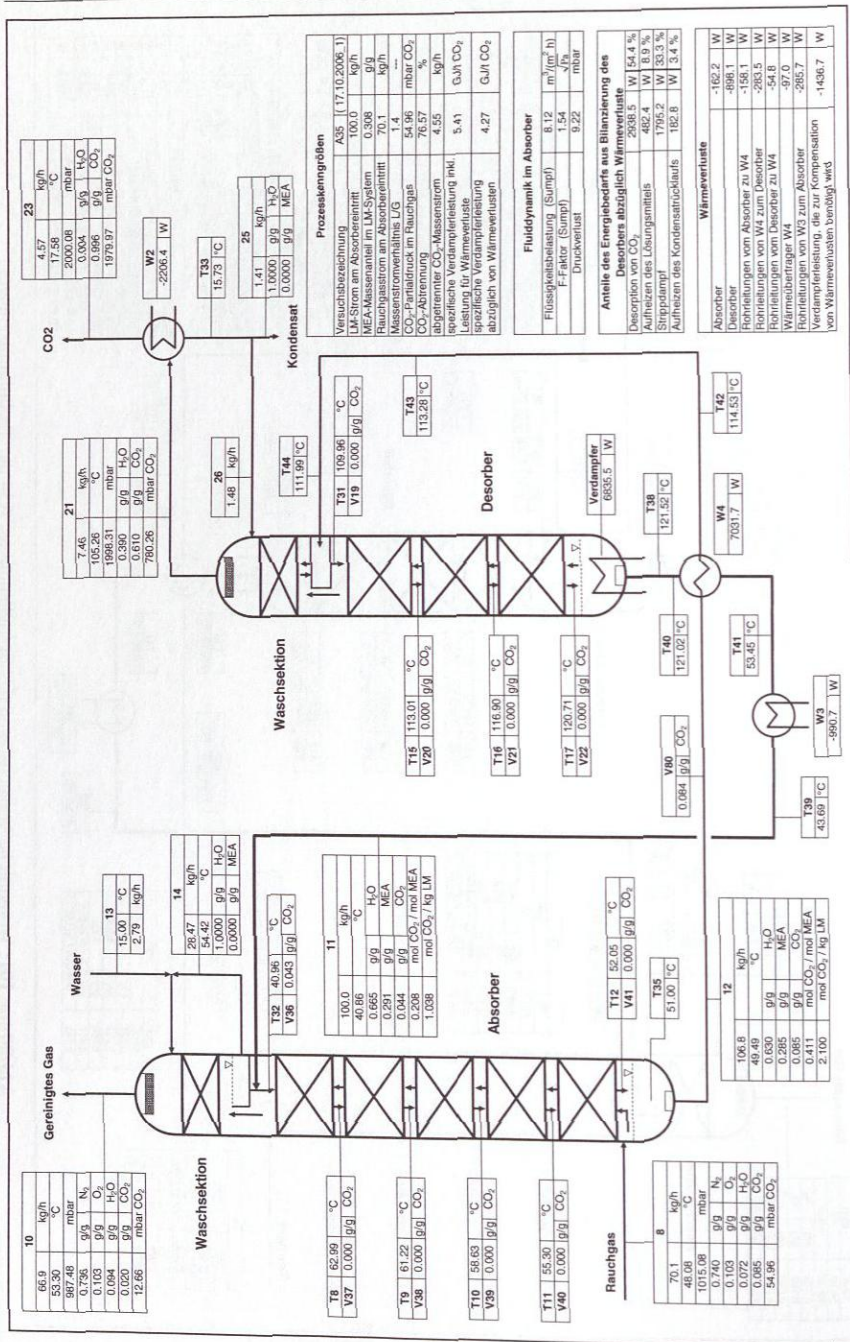


Abbildung 102: Wesentliche Versuchsdaten des Betriebspunktes A35 der Technikanlage.

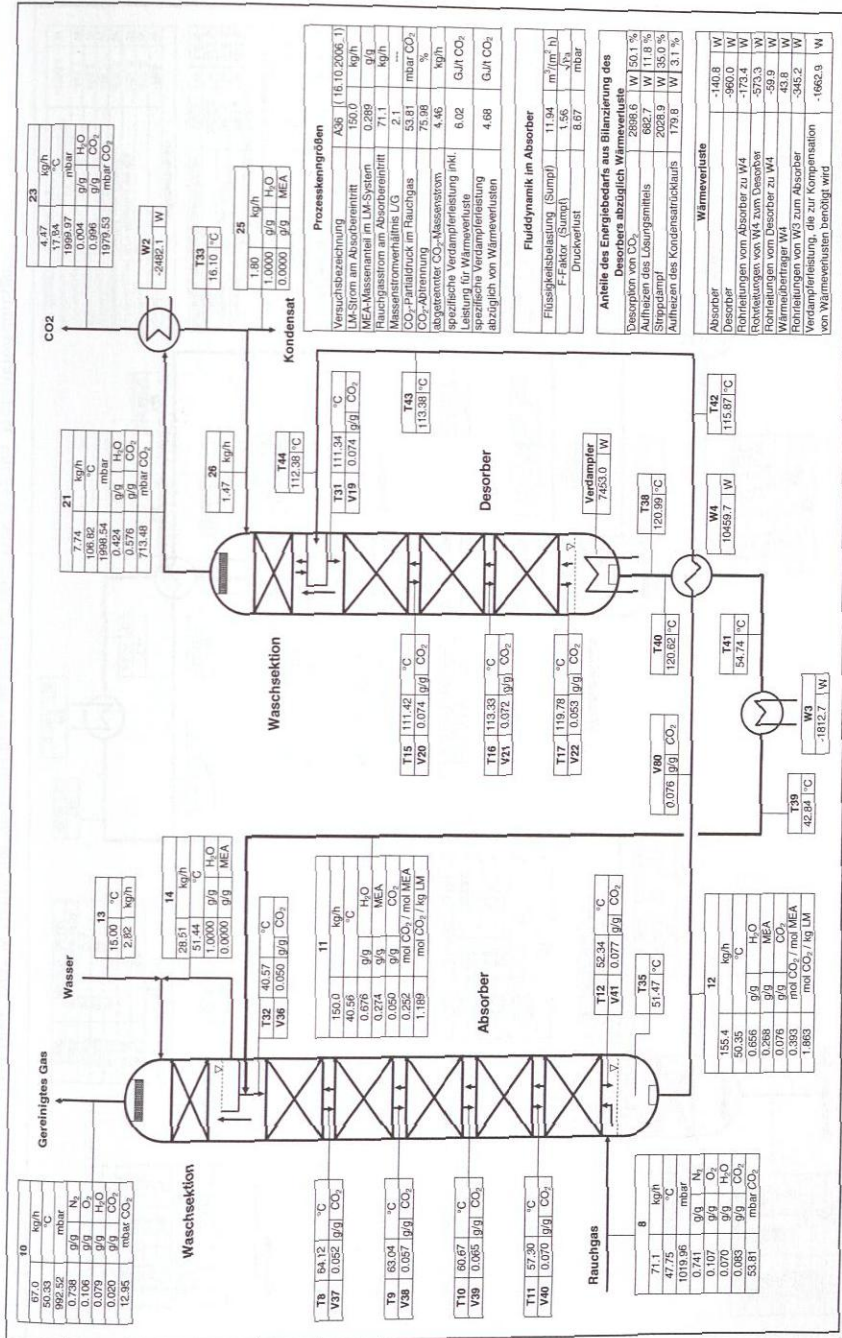
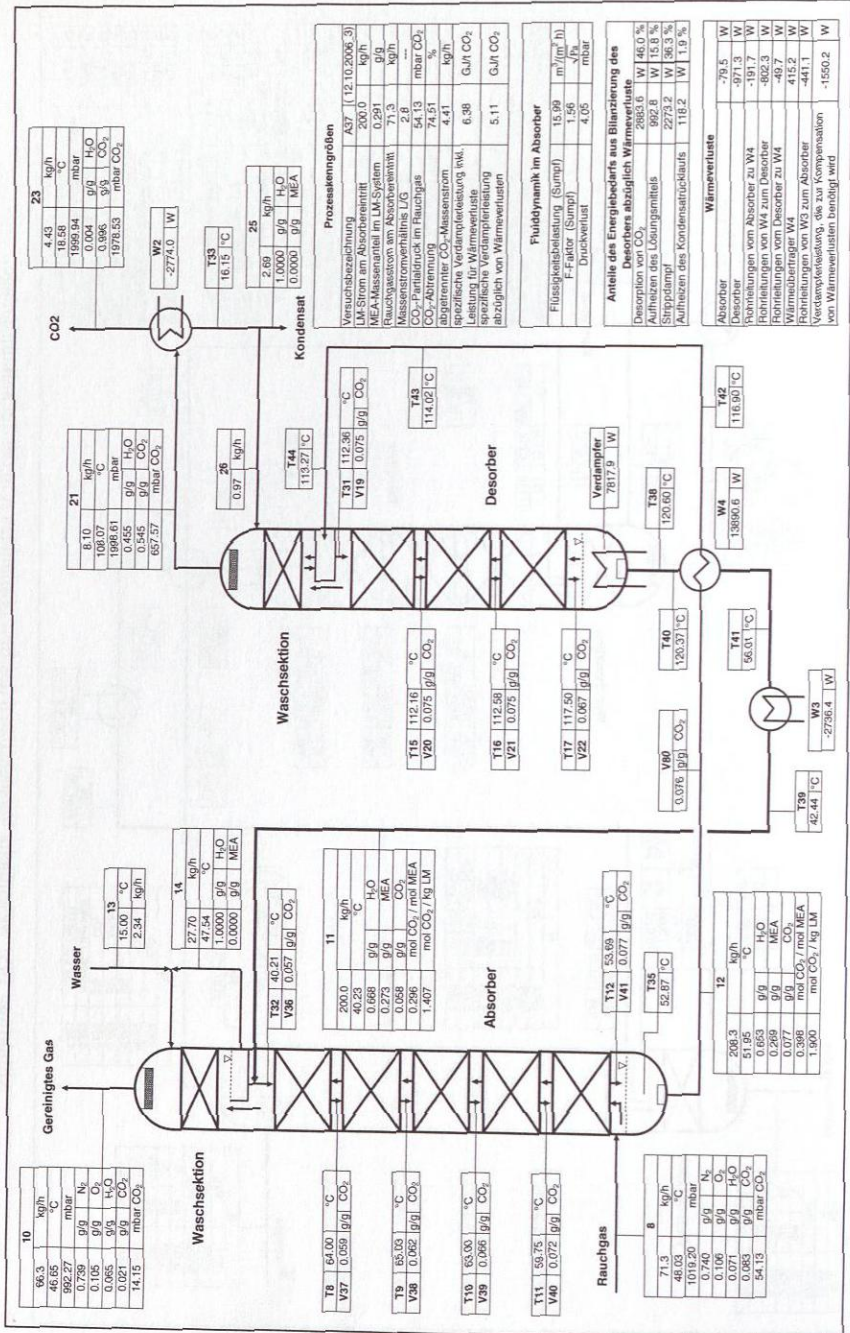
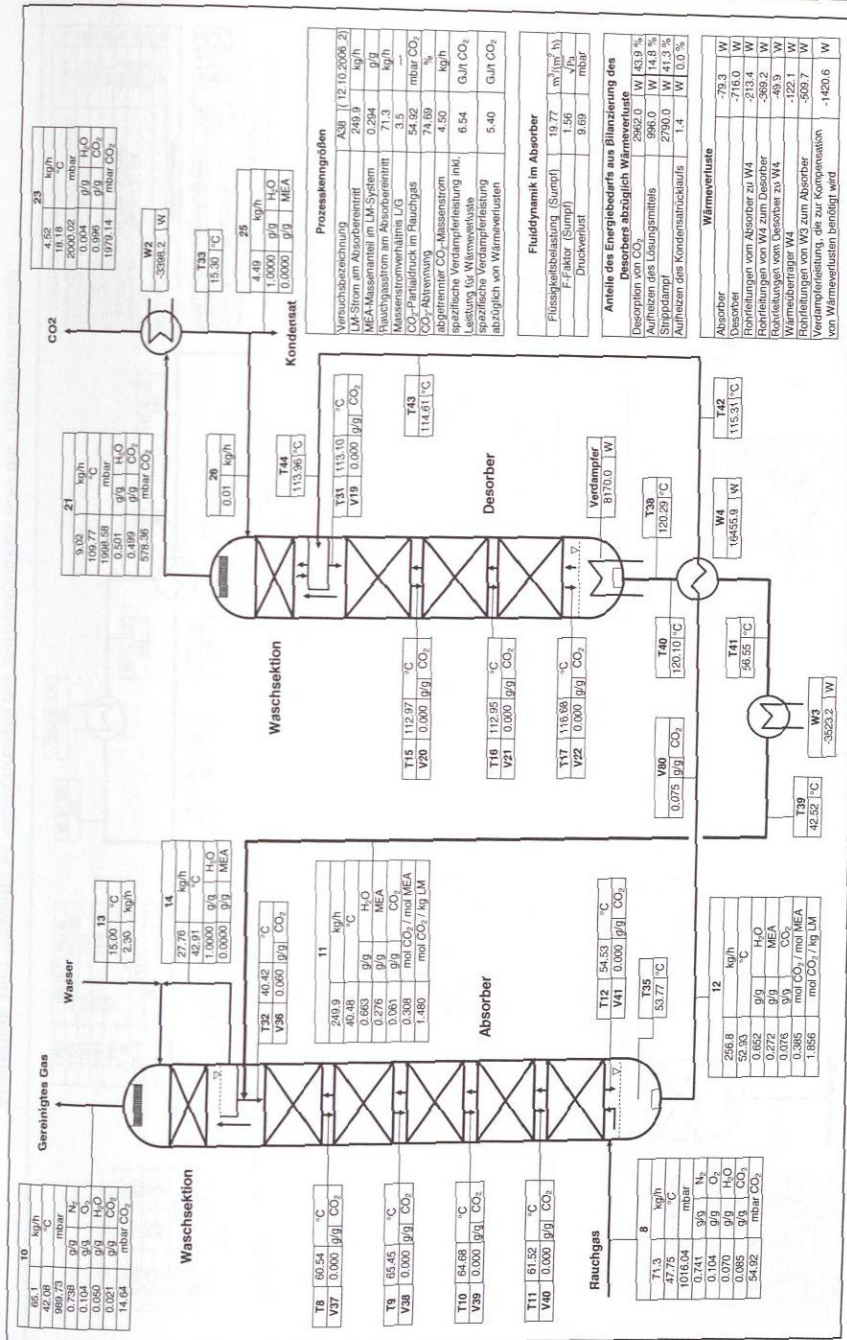


Abbildung 103: Wesentliche Versuchsdaten des Betriebspunktes A36 der Technikumsanlage.





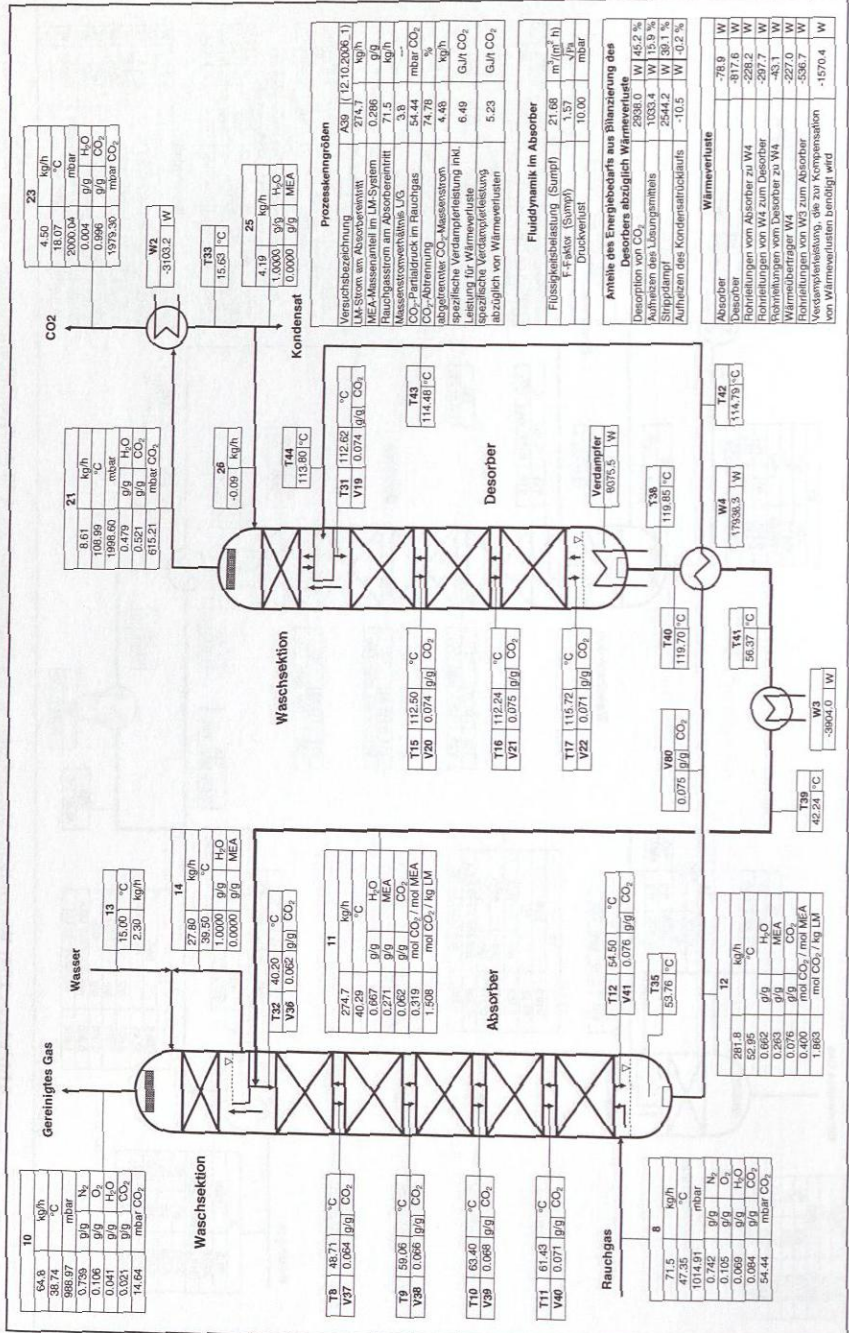
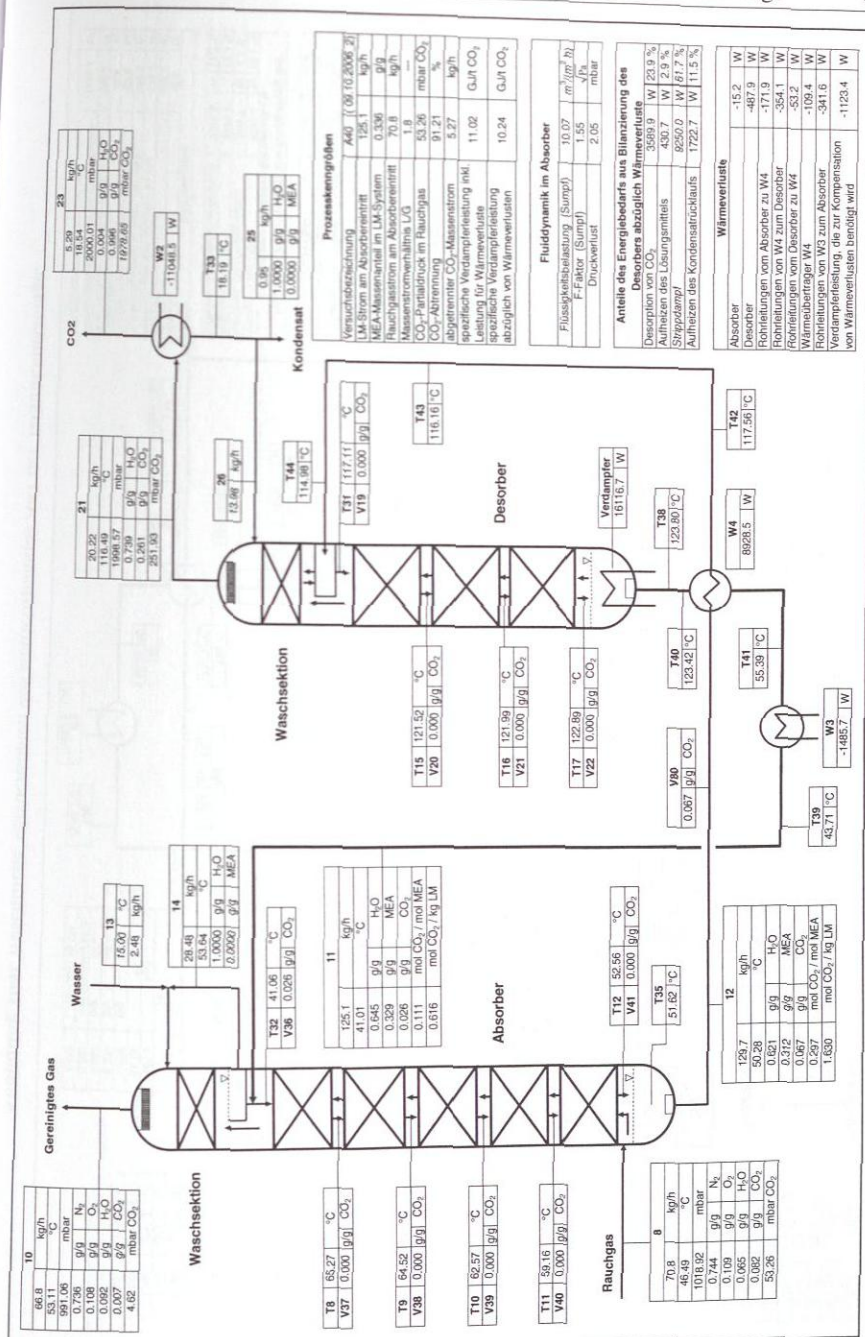
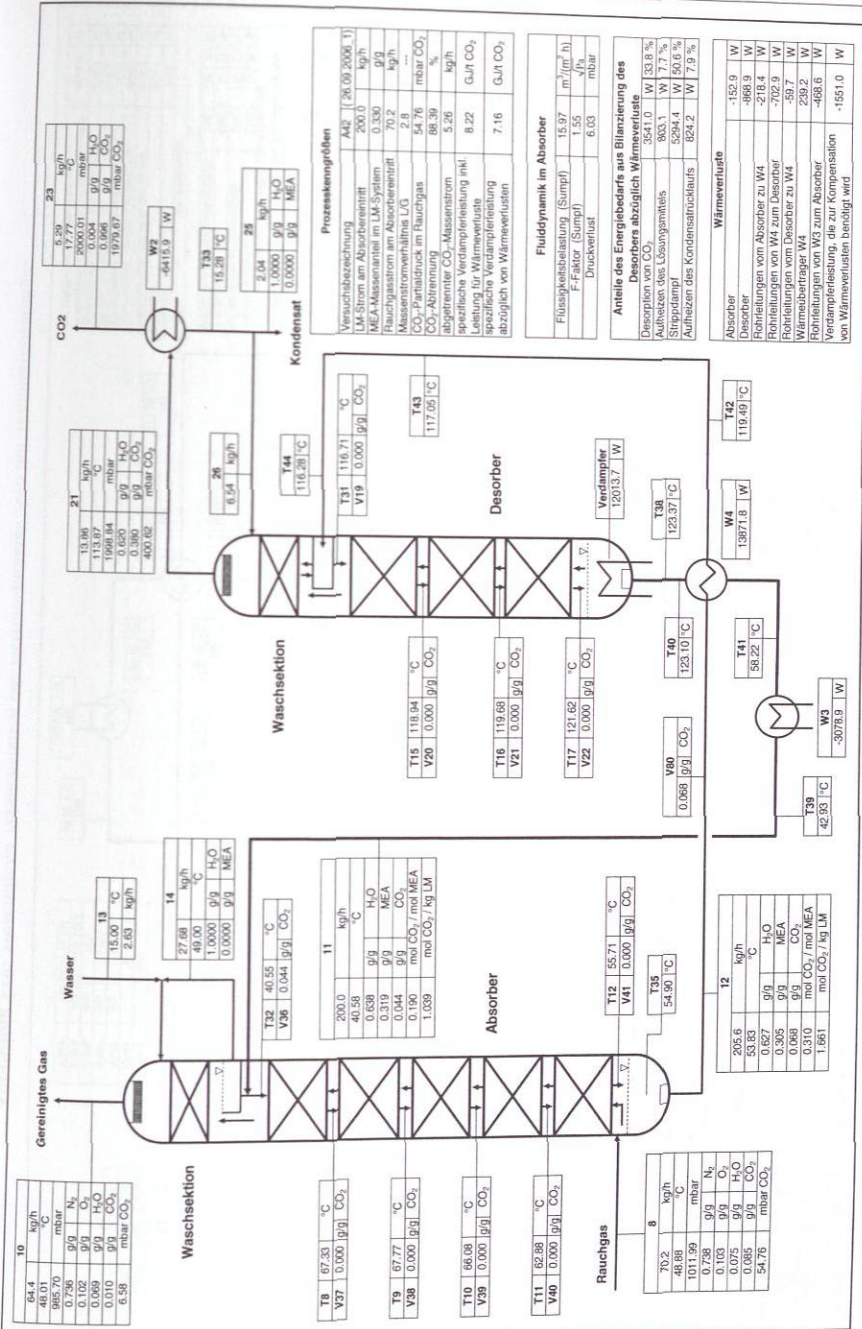
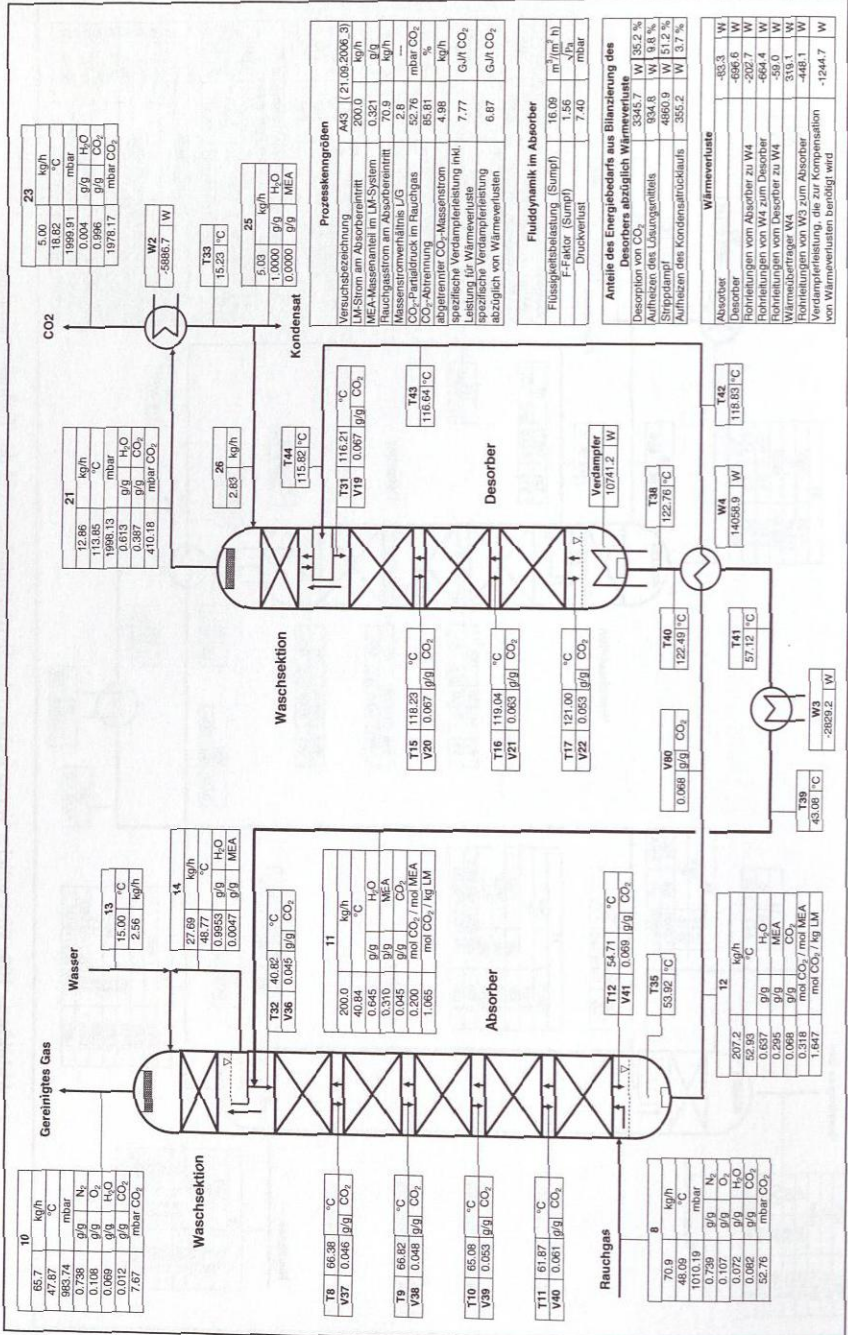


Abbildung 106: Wesentliche Versuchsdaten des Betriebspunktes A39 der Technikumsanlage.











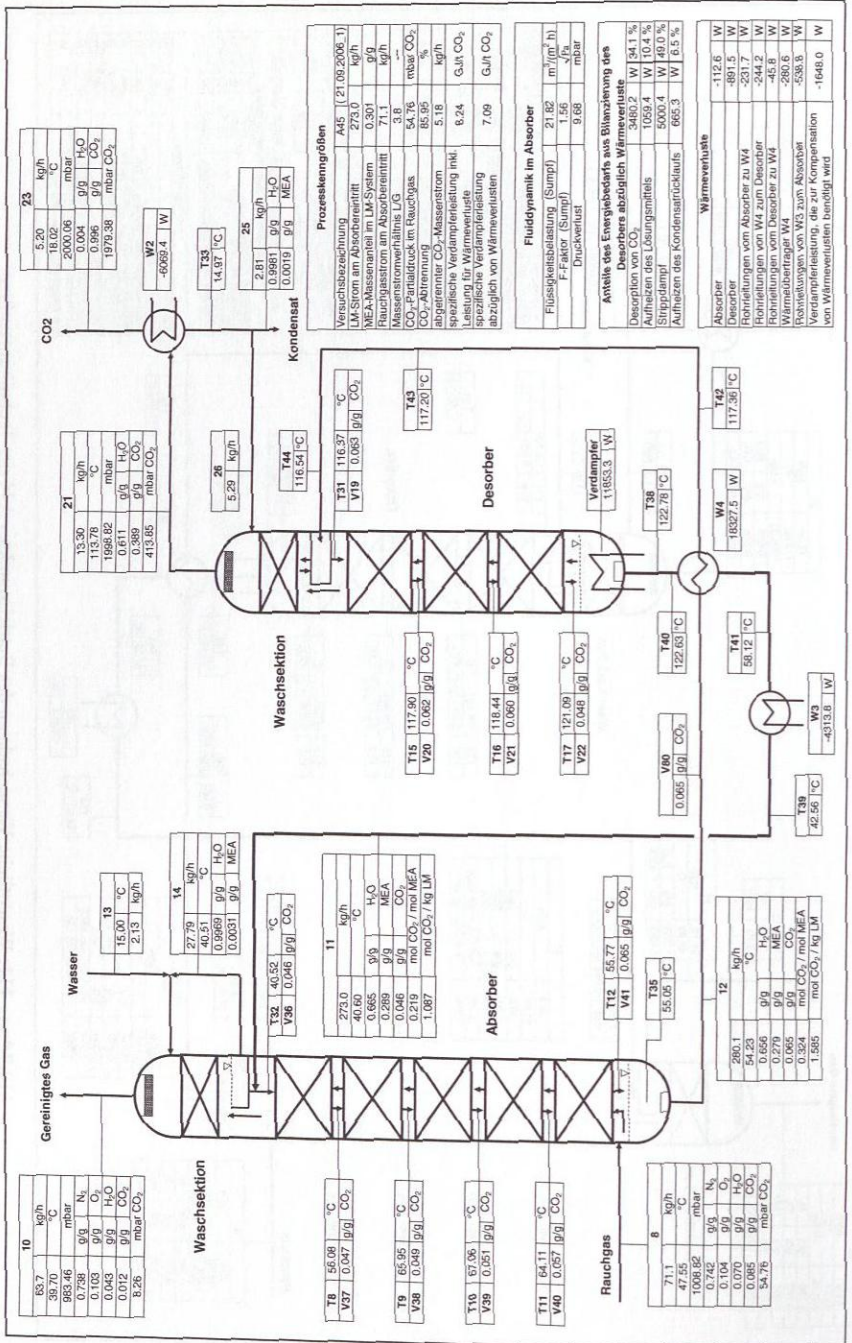
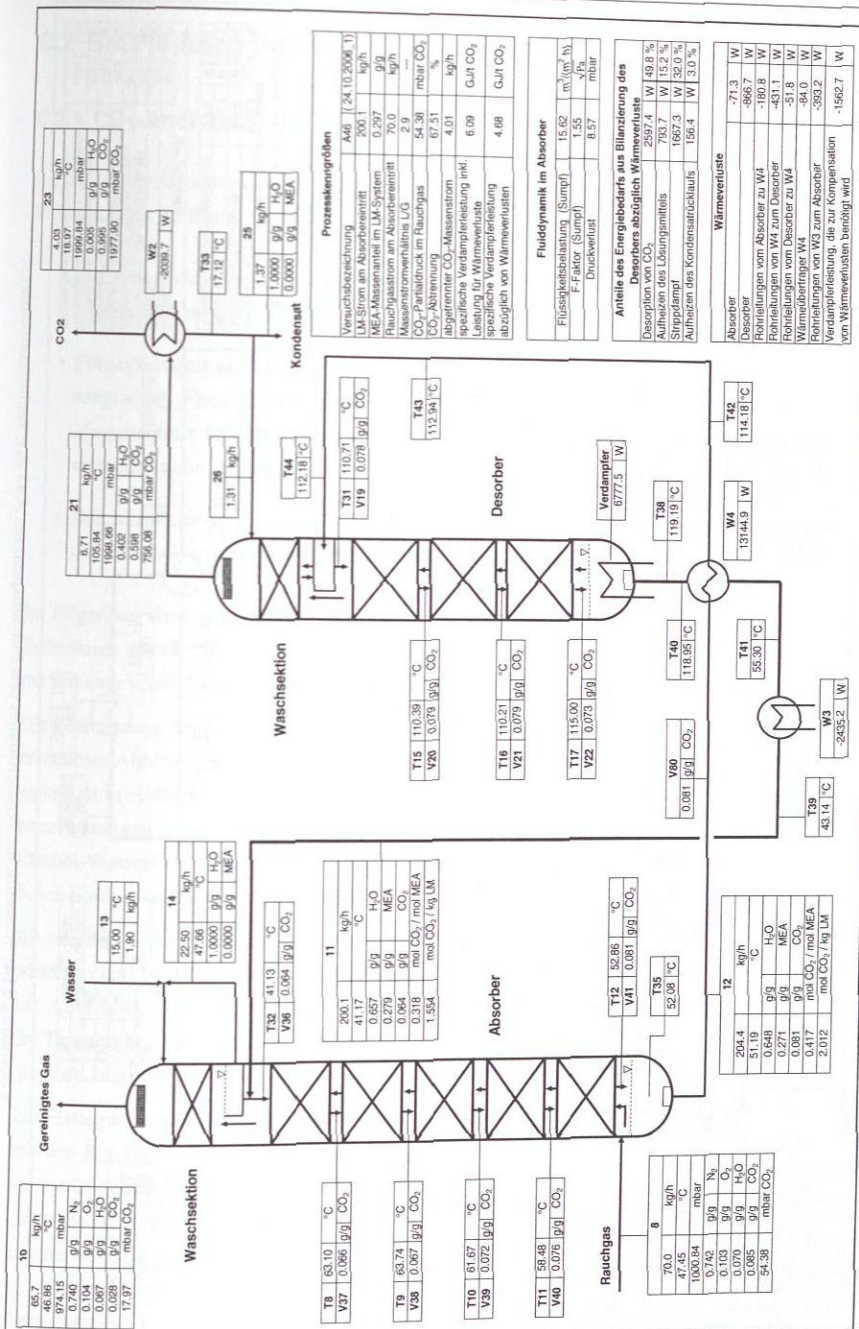


Abbildung 112: Wesentliche Versuchsdaten des Betriebpunktes A45 der Technikumsanlage.



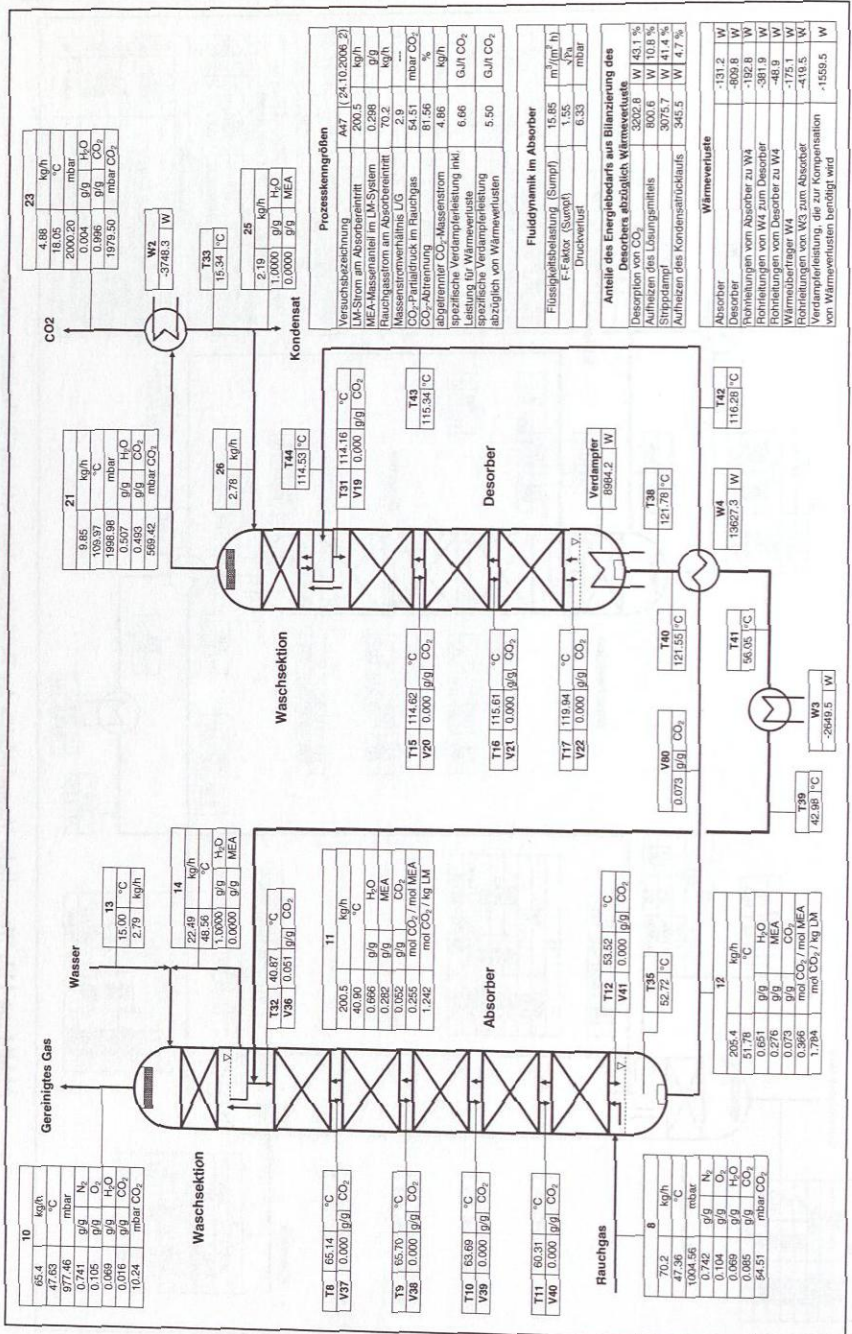


Abbildung 114: Wesentliche Versuchsdaten des Betriebspunktes A47 der Technikanlage.

## C.2 Beurteilung der Versuche mit MEA

### C.2.1 CO<sub>2</sub>-Analytik

Der in der Technikumsanlage abgetrennte CO<sub>2</sub>-Massenstrom kann über unterschiedliche Messmethoden bestimmt werden:

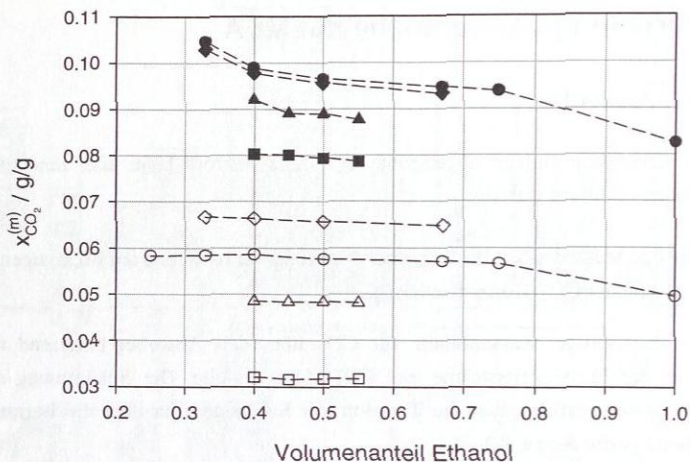
- Gasseitige Massenbilanz für CO<sub>2</sub> über den Absorber basierend auf Messungen der Gasströme und der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen.
- Flüssigkeitsseitige Massenbilanz für CO<sub>2</sub> über den Absorber basierend auf Messungen der Flüssigkeitsströme und CO<sub>2</sub>-Massenanteile. Die Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Massenanteile erfolgt über die Titration mit Kalilauge oder über die Bariumchloridmethode (siehe Anhang A.3)
- Durchflussmessung des CO<sub>2</sub>-Produktstroms nach dem Kondensator am Desorberaustritt mittels Wirbelzähler (F5) bzw. thermischem Massendurchflussmesser (F18).

Im Folgenden wird zunächst auf die Güte der Flüssigkeitsanalytik eingegangen, bevor am Ende dieses Abschnitts für die MEA-Versuche an der Technikumsanlage der Vergleich des mit den unterschiedlichen Methoden ermittelten abgetrennten CO<sub>2</sub>-Massenstroms erfolgt.

Die Bestimmung des CO<sub>2</sub>-Massenanteils einer Flüssigkeitsprobe mittels Titration weist eine erkennbare Abhängigkeit von dem Ethanol-Wasser-Verhältnis der Vorlage auf. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 115 beispielhaft für Proben mit unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-Beladungen einer wässrigen Lösung mit ca. 0.3 g/g MEA dargestellt. Dabei wird deutlich, dass das Ethanol-Wasser-Verhältnis insbesondere bei CO<sub>2</sub>-Massenanteilen über 0.06 g/g einen merklichen Einfluss auf das Ergebnis aufweist.

Als alternative Analysenmethode kann die BaCl<sub>2</sub>-Methode eingesetzt werden. Bei der aufwändigen und fehleranfälligen Methode ist eine Reproduzierbarkeit von ca. 3 - 4% erreichbar. Abbildung 116a zeigt einen Vergleich der Analyseergebnisse der BaCl<sub>2</sub>-Methode mit der Titration bei Variation des Ethanol-Wasser-Verhältnisses. Die Ergebnisse aus der BaCl<sub>2</sub>-Methode zeigen tendenziell höhere Werte im Vergleich zur Titration.

Zur Festlegung eines geeigneten Ethanol-Wasser-Verhältnisses für die CO<sub>2</sub>-Titration kann der mit den Ergebnissen der Gasanalytik, CO<sub>2</sub>-Titration und BaCl<sub>2</sub>-Methode bestimmte abgetrennte CO<sub>2</sub>-Massenstrom verglichen werden, wie Abbildung 116b beispielhaft für den Versuch A28 zeigt. Aufgrund dieser Ergebnisse wird für die Bestimmung des CO<sub>2</sub>-Massenanteils in einer wässrigen Lösung mit 0.3 g/g MEA mittels Titration ein Ethanolvolumenanteil von 0.5 l/l empfohlen. Dieser wurde für die Versuche A1 bis A29 verwendet. Bei den vor diesen Versuchen A1 bis A29 durchgeführten Versuchen A30 bis A47 wurde hingegen mit einem



**Abbildung 115:** Einfluss des Ethanolvolumenanteils bei der CO<sub>2</sub>-Titration auf das Ergebnis für den CO<sub>2</sub>-Massenanteil anhand von Proben von Lean Solvent (offene Symbole) und Rich Solvent (gefüllte Symbole) der Versuche A8 (Δ, ▲), A9 (□, ■), A28 (○, ●) und A29 (◇, ◆) mit einer wässrigen Lösung von ca. 0,3 g/g MEA.

Ethanolvolumenanteil von 0,33 l/l gearbeitet. Wie Abbildung 115 zeigt, weisen dann die ermittelten CO<sub>2</sub>-Massenanteile insbesondere bei den Proben mit hohen CO<sub>2</sub>-Beladungen zu hohe Werte auf. Um bei den Versuchen A30 bis A47 die Genauigkeit des mit den Analysenergebnissen berechneten abgetrennten CO<sub>2</sub>-Massenstroms zu erhöhen, werden die gemessenen CO<sub>2</sub>-Massenanteile anhand der Ergebnisse in Abbildung 115 durch Interpolation korrigiert. In der vorliegenden Arbeit werden nur diese korrigierten Werte verwendet.

Der mit den unterschiedlichen Methoden bestimmte abgetrennte CO<sub>2</sub>-Massenstrom für die MEA-Versuche an der Technikumsanlage ist in Abbildung 117 dargestellt. Dabei sind die mittels der flüssigkeitsseitigen CO<sub>2</sub>-Massenbilanz bestimmten Werte sowie die Messergebnisse der Durchflussmessungen im CO<sub>2</sub>-Produktstrom jeweils über dem aus der gasseitigen CO<sub>2</sub>-Massenbilanz bestimmten Wert aufgetragen. Die Übereinstimmung zwischen der Gasanalytik und der CO<sub>2</sub>-Titration bzw. der Bariumchloridmethode ist in der Regel sehr gut. Der thermische Massendurchflussmesser zeigt bis auf wenige Ausreißer ebenfalls eine gute Übereinstimmung. Die Abweichungen bei hohen CO<sub>2</sub>-Massenströmen lassen sich durch den Messbereichsendwert von 8,72 kg/h erklären. Die Messbereichsuntergrenze des Volumstrommessgeräts F5 liegt bei einem Druck von 2 bar bei ca. 7 kg/h, so dass das Messgerät bei den meisten Versuchen keine sinnvollen Werte liefern kann.

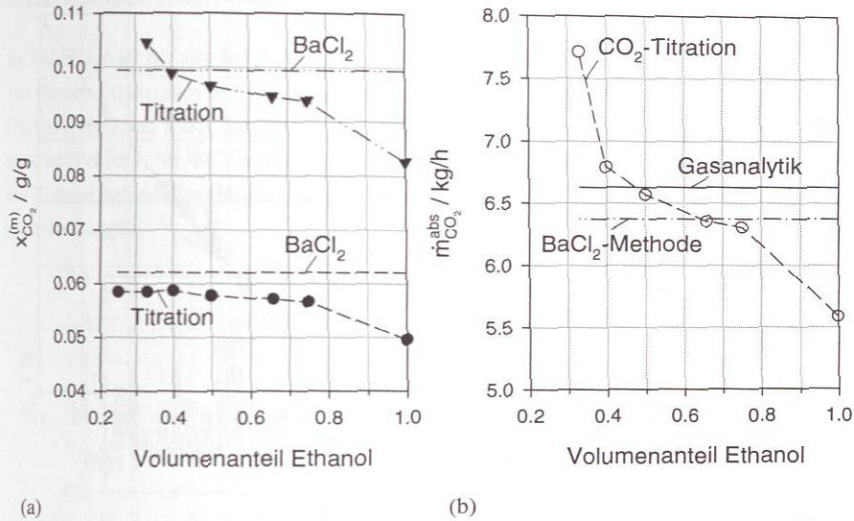
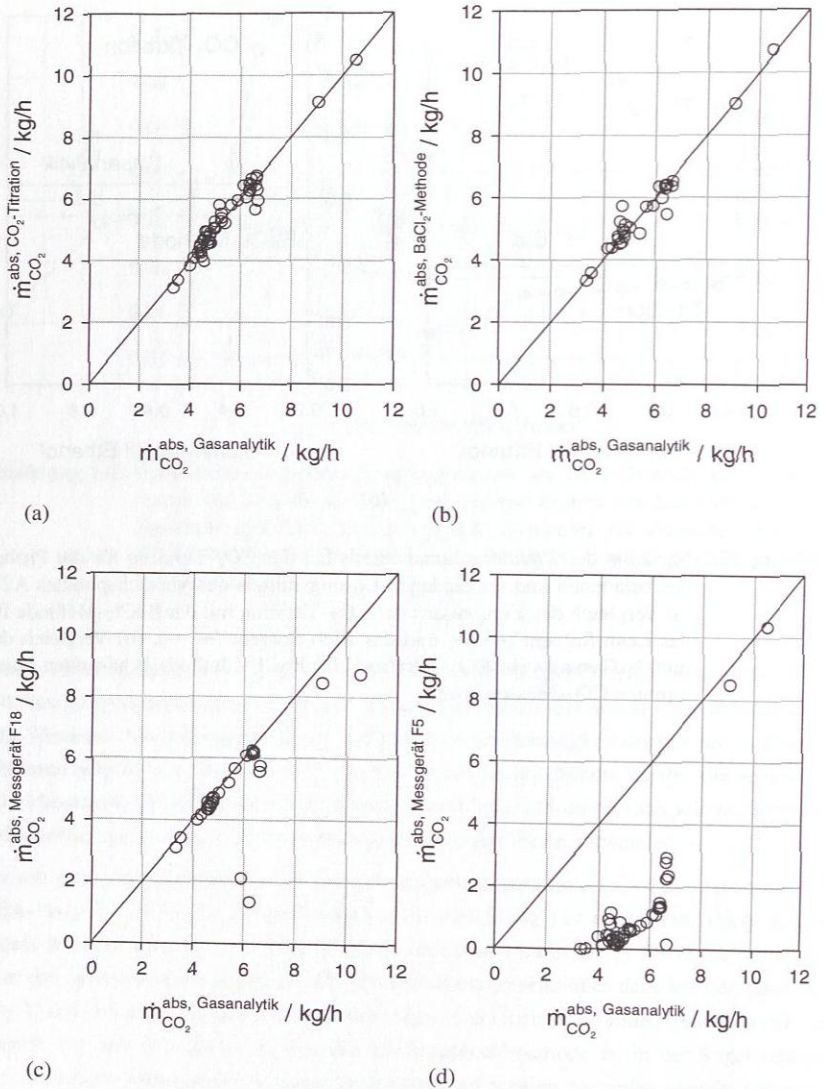


Abbildung 116: Variation des Ethanolvolumenanteils bei der  $\text{CO}_2$ -Titration für die Proben des beladenen und unbeladenen Lösungsmittels des Versuchspunktes A28: (a) Vergleich des Ergebnisses der  $\text{CO}_2$ -Titration mit der  $\text{BaCl}_2$ -Methode für das Lean Solvent (---) und das Rich Solvent (-.-.-), (b) Vergleich des mittels Gasanalytik,  $\text{CO}_2$ -Titration und  $\text{BaCl}_2$ -Methode bestimmten abgetrennten  $\text{CO}_2$ -Massenstrom.



**Abbildung 117:** Vergleich des über die Gasanalytik bestimmten abgetrennten  $\text{CO}_2$ -Massenstroms mit den über folgende Methoden bestimmten Werten für die MEA-Versuche an der Technikumsanlage: (a) Titration mit Kalilauge. (b) Bariumchloridmethode. (c) thermischer Massendurchflussmesser F18. (d) Volumenstrommessgerät F5.

### C.2.2 Komponentenmassenbilanzen

Im Folgenden ist für alle MEA-Versuche A1 - A47 die Güte der Komponentenmassenbilanzen für den Bilanzraum des Absorbers inklusive der Waschsektion für die Komponenten  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  und MEA dargestellt. Diesbezüglich zeigen die Abbildungen 118 bis 122 den relativen Fehler  $e_i$  für die Komponentenmassenbilanz der Komponente  $i$ , wobei  $e_i$  den Fehler der Komponentenmassenbilanz bezogen auf die Summe der eintretenden Komponentenmassenströme angibt.

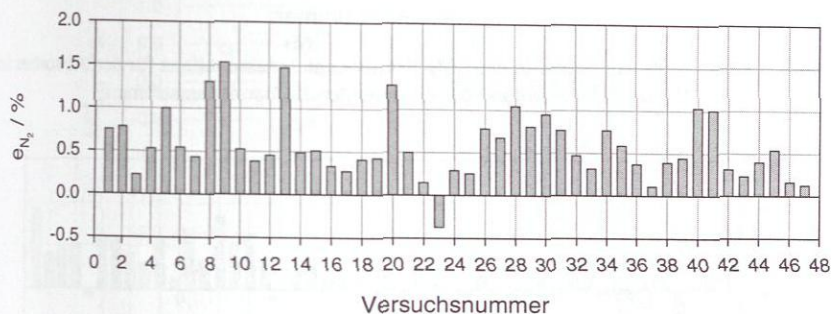


Abbildung 118: Relativer Fehler in der  $N_2$ -Komponentenmassenbilanz für den Absorber in Bezug auf die Summe der eintretenden Komponentenströme.

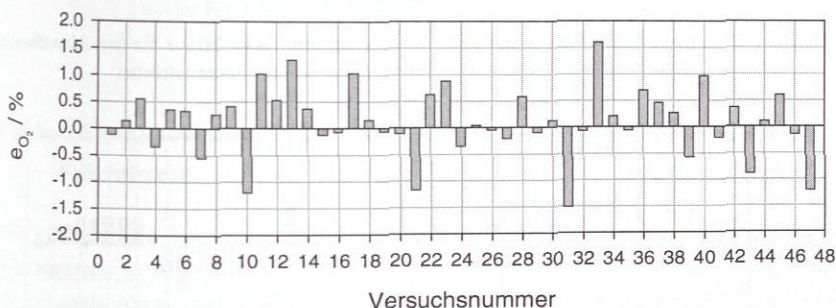
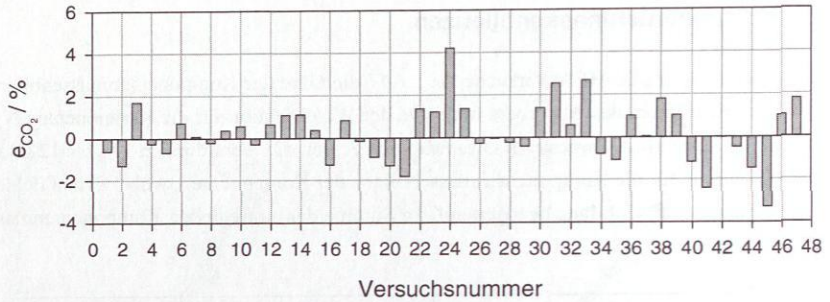
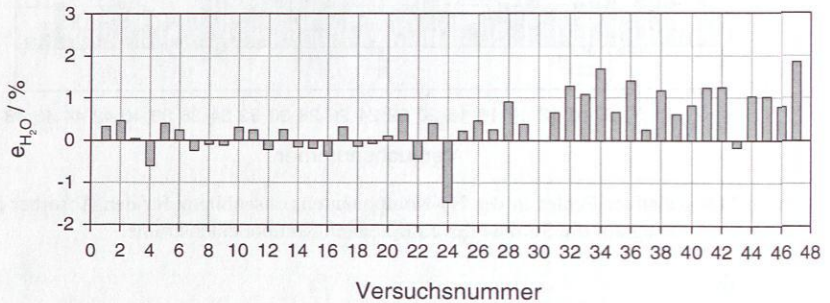


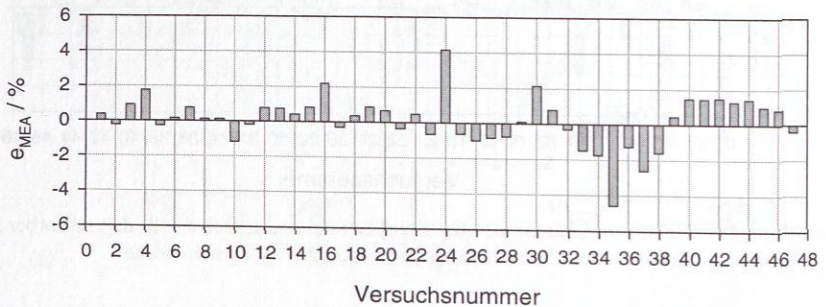
Abbildung 119: Relativer Fehler in der  $O_2$ -Komponentenmassenbilanz für den Absorber in Bezug auf die Summe der eintretenden Komponentenströme.



**Abbildung 120:** Relativer Fehler in der  $\text{CO}_2$ -Komponentenmassenbilanz für den Absorber in Bezug auf die Summe der eintretenden Komponentenströme.



**Abbildung 121:** Relativer Fehler in der  $\text{H}_2\text{O}$ -Komponentenmassenbilanz für den Absorber in Bezug auf die Summe der eintretenden Komponentenströme.



**Abbildung 122:** Relativer Fehler in der MEA-Komponentenmassenbilanz für den Absorber in Bezug auf die Summe der eintretenden Komponentenströme.

Abbildung 123 gibt die Güte der Komponentenmassenbilanz für  $\text{H}_2\text{O}$  für einen Kontrollraum um den gesamten Absorptions-Desorptions-Prozess an. Dabei ist der Fehler in der  $\text{H}_2\text{O}$ -Massenbilanz  $\Delta \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ges., ein}}$  über der Summe aller eintretender  $\text{H}_2\text{O}$ -Komponentemassenströme aufgetragen. Der Bilanzfehler liegt bei den meisten Versuchen unterhalb von  $\pm 0.5 \text{ kg/h}$ .

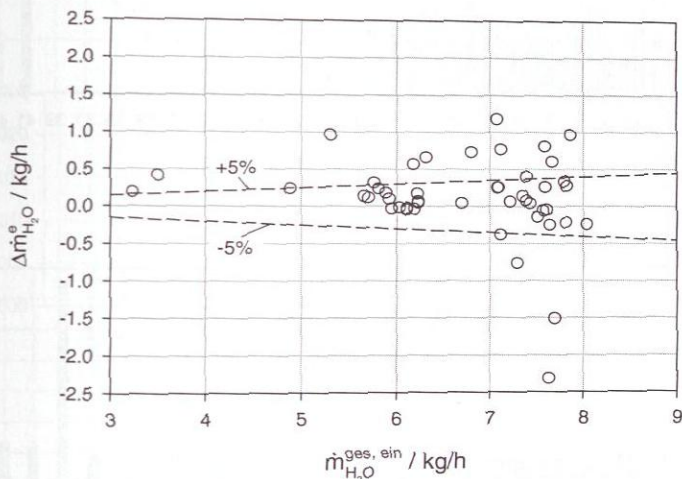
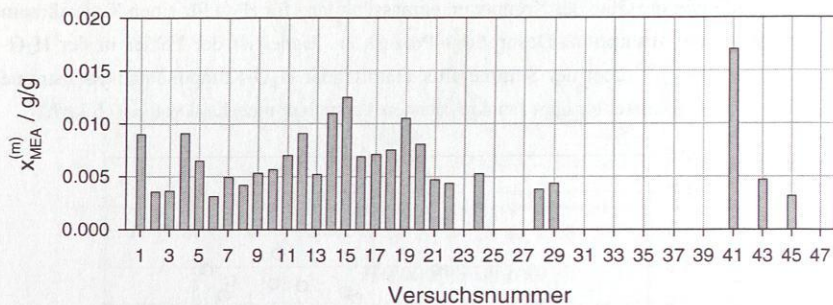


Abbildung 123: Abweichung in der  $\text{H}_2\text{O}$ -Komponentenmassenbilanz für den gesamten Absorptions-Desorptions-Prozess aufgetragen über der Summe aller eintretender  $\text{H}_2\text{O}$ -Komponentemassenströme.

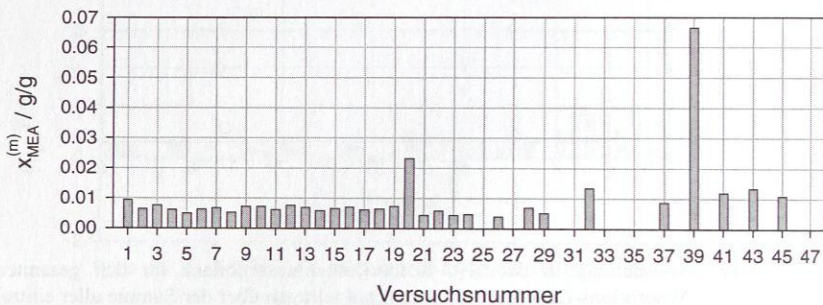
### C.2.3 MEA-Massenanteile zur Beurteilung von Verlusten durch Flüchtigkeit

Wie in Kapitel 3.4 diskutiert wurde, können durch die Analyse von Flüssigkeitsproben des Washwassers in Absorber und Desorber sowie des über V53 ausgeschleusten Abwassers abschätzende Aussagen zur MEA-Rückhaltung bzw. zu MEA-Verlusten getroffen werden. In den Abbildungen 124a und 124b sind die MEA-Massenanteile in den Flüssigkeitsproben der Probenahmestelle des Washwassers in den Waschsektionen von Absorber (V42) bzw. Desorber (V18) dargestellt.

Abbildung 125a zeigt den MEA-Massenanteil in dem auszuschleusenden Abwasser nach dem Kondensatsammelbehälter am Desorberkopf (V53). Abbildung 125b zeigt den MEA-Massenanteil in dem auftretenden Kondensat in der Abgasleitung nach Zusammenführen der Rohrleitungen von Absorber und Desorber (V83).

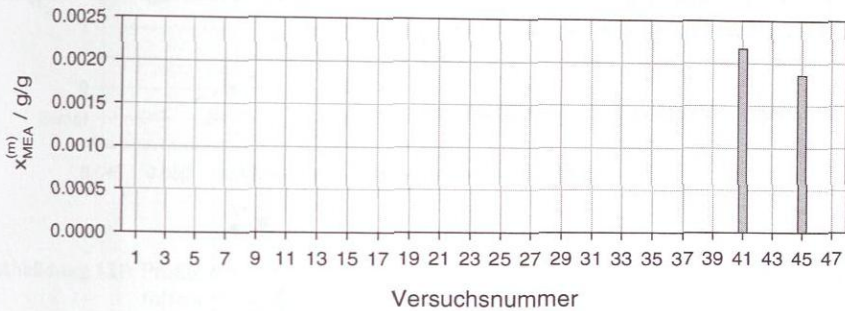


(a)

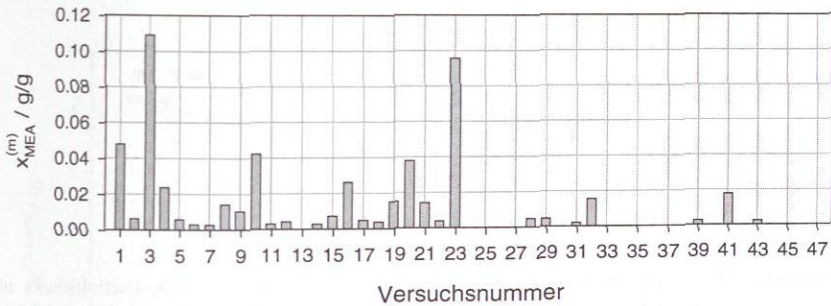


(b)

**Abbildung 124:** MEA-Massenanteil in den Flüssigkeitsproben von Probenahmestellen des Waschwassers in den Waschsektionen: (a) V42 im Absorber. (b) V18 im Desorber.



(a)



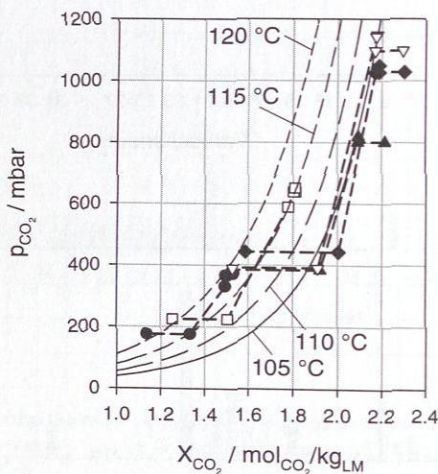
(b)

**Abbildung 125:** MEA-Massenanteil in Flüssigkeitsproben: (a) Abwasser am Kondensator des Desorbers (V53). (b) Kondensat in der Abgasleitung nach Zusammenführen der Rohrleitungen von Absorber und Desorber (V83).

### C.3 Ergebnisse der Parametervariationen mit MEA

Im Folgenden sind für die in Tabelle 61 aufgelisteten Variationsstudien mit MEA ergänzende Diagramme dargestellt, die in Kapitel 3.5 nicht gezeigt wurden. Zusammen mit den in Kapitel 3.5 dargestellten Diagrammen veranschaulichen diese Abbildungen das detaillierte Verhalten des Absorptions-Desorptions-Prozesses bei Variation von Prozessbedingungen. Alle hier gezeigten Diagramme entsprechen in der Art der Darstellung den Abbildungen, die in Kapitel 3.3 für die Referenzversuche A1 und A2 diskutiert werden.

#### C.3.1 Variation des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks



**Abbildung 126:** Arbeitslinien im Desorber für die Variation des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks im Rauchgas in der Versuchsreihe V1 ( $p_{\text{CO}_2}$  zusammen dargestellt mit Gleichgewichtsisothermen für eine wässrige Lösung mit 0.3 g/g MEA bei unterschiedlichen Temperaturen: ● = 35.5 mbar, □ = 54.6 mbar, ▲ = 85.1 mbar, ▽ = 109.4 mbar, ◆ = 133.7 mbar).

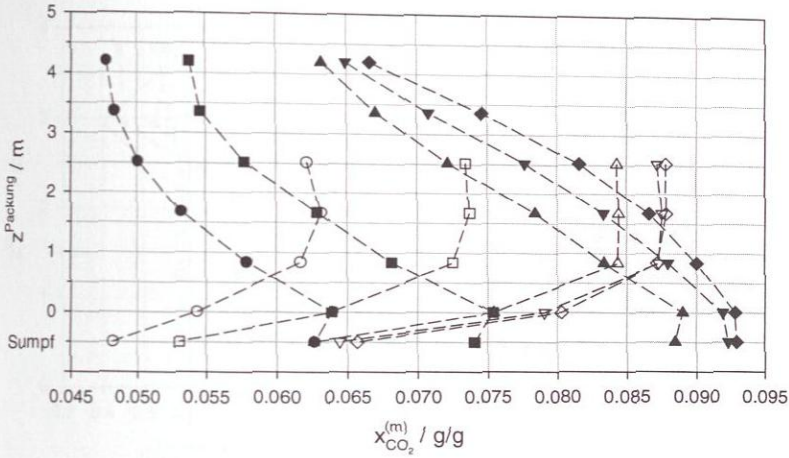
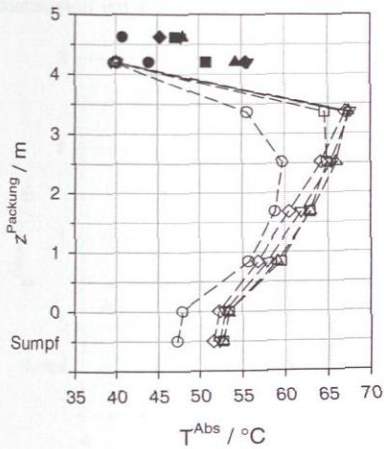
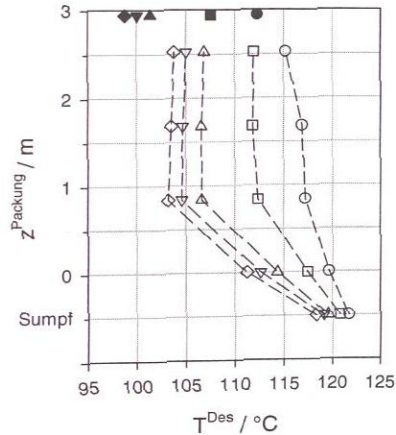


Abbildung 127: Profile des  $\text{CO}_2$ -Massenanteils in Absorber (gefüllte Symbole) und Desorber (offene Symbole) für die Variation des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks im Rauchgas in der Versuchsreihe VI ( $p_{\text{CO}_2}$ :  $\circ$  = 35.5 mbar,  $\square$  = 54.6 mbar,  $\triangle$  = 85.1 mbar,  $\nabla$  = 109.4 mbar,  $\diamond$  = 133.7 mbar).

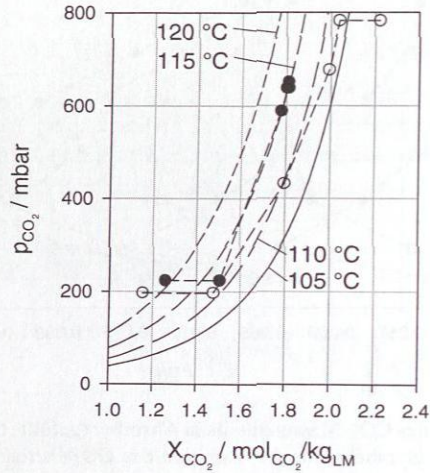


(a)

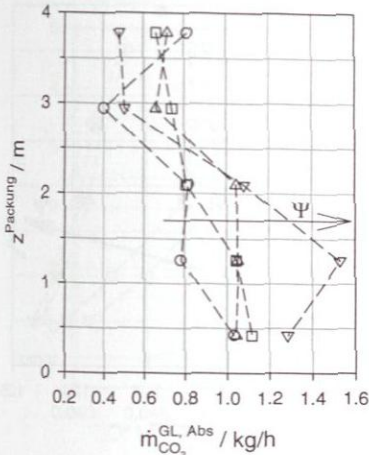


(b)

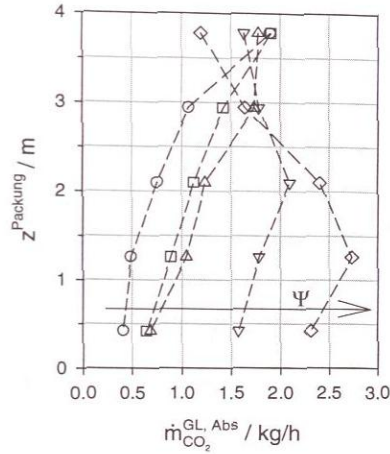
Abbildung 128: Temperaturprofile in (a) Absorber und (b) Desorber für die Variation des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks im Rauchgas in der Versuchsreihe VI ( $T^L$  = offene Symbole,  $T^G$  = gefüllte Symbole,  $p_{\text{CO}_2}$ :  $\circ$  = 35.5 mbar,  $\square$  = 54.6 mbar,  $\triangle$  = 85.1 mbar,  $\nabla$  = 109.4 mbar,  $\diamond$  = 133.7 mbar).

C.3.2 Variation des CO<sub>2</sub>-Abtrenngrads

**Abbildung 129:** Arbeitslinien im Desorber für ausgewählte Einzelversuche der Versuchsreihen V2.1 (●, Versuch A1) und V2.2 (○, Versuch A8) mit einem CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad von jeweils ca. 76% zusammen dargestellt mit Gleichgewichtsisothermen für eine wässrige Lösung mit 0.3 g/g MEA bei unterschiedlichen Temperaturen.

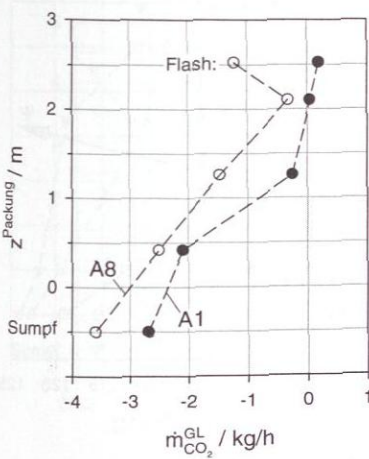


(a)

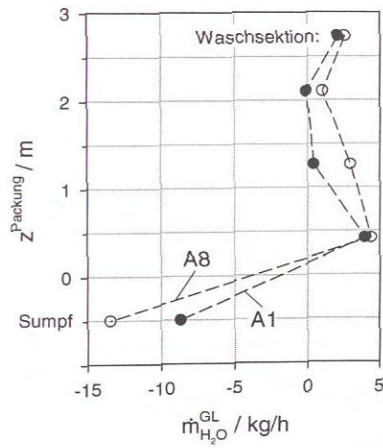


(b)

Abbildung 130: Stoffübergangsprofile im Absorber bei Variation des CO<sub>2</sub>-Abtrenngrads anhand ausgewählter Versuche (a) der Versuchsreihe V2.1 ( $\Psi = 68\% - 86\%$ ) und (b) der Versuchsreihe V2.2 ( $\Psi = 40\% - 88\%$ ).

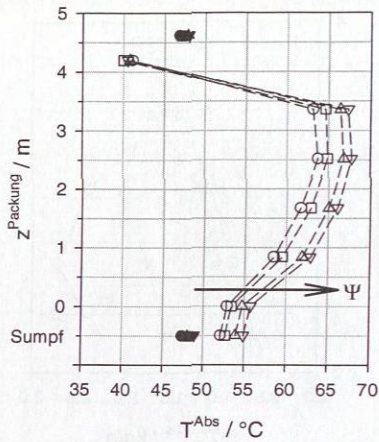


(a)

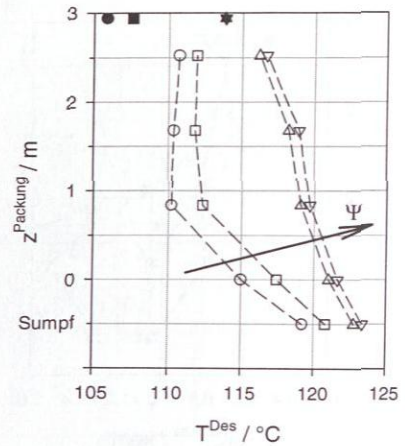


(b)

Abbildung 131: Stoffübergangsprofile im Desorber für die Versuche A1 ( $p_{CO_2} = 54.6 \text{ mbar}$ ) und A8 ( $p_{CO_2} = 108.9 \text{ mbar}$ ) jeweils mit  $\Psi \approx 76\%$ : (a) CO<sub>2</sub>. (b) H<sub>2</sub>O.

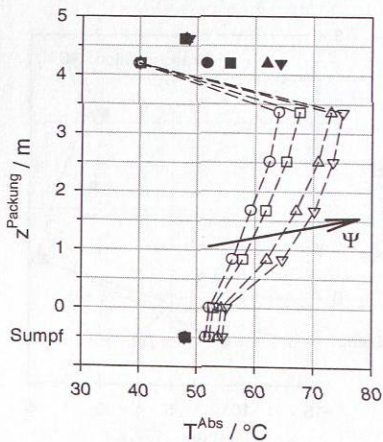


(a)

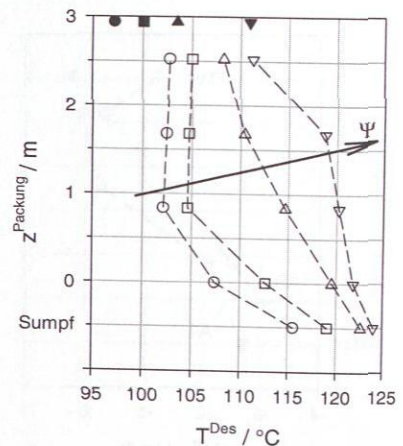


(b)

**Abbildung 132:** Temperaturprofile in (a) Absorber und (b) Desorber für die Variation des  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrads in der Versuchsreihe V2.1 ( $T^L$  = offene Symbole,  $T^G$  = gefüllte Symbole,  $\Psi$ :  $\circ$  = 68%,  $\square$  = 76%,  $\triangle$  = 86%,  $\nabla$  = 88%).



(a)



(b)

**Abbildung 133:** Temperaturprofile in (a) Absorber und (b) Desorber für die Variation des  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrads in der Versuchsreihe V2.2 ( $T^L$  = offene Symbole,  $T^G$  = gefüllte Symbole,  $\Psi$ :  $\circ$  = 40%,  $\square$  = 51%,  $\triangle$  = 77%,  $\nabla$  = 88%).

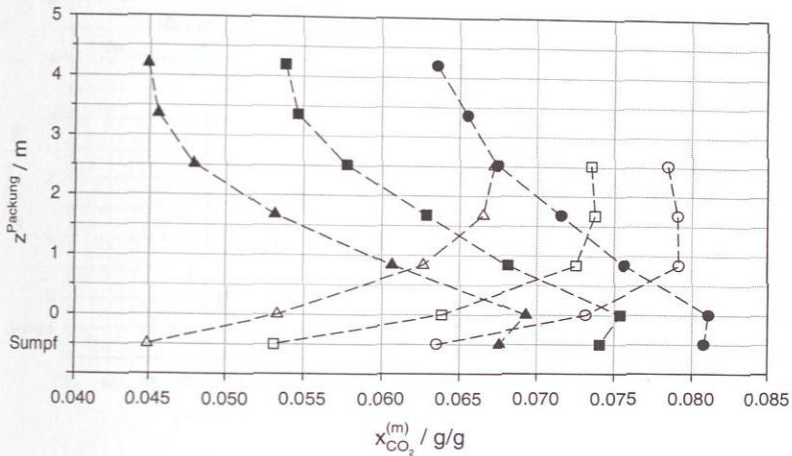


Abbildung 134: Profile des  $\text{CO}_2$ -Massenanteils in Absorber (gefüllte Symbole) und Desorber (offene Symbole) für die Variation des  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrads in der Versuchsreihe V2.1 ( $\Psi$ :  $\circ = 68\%$ ,  $\square = 76\%$ ,  $\triangle = 86\%$ ).

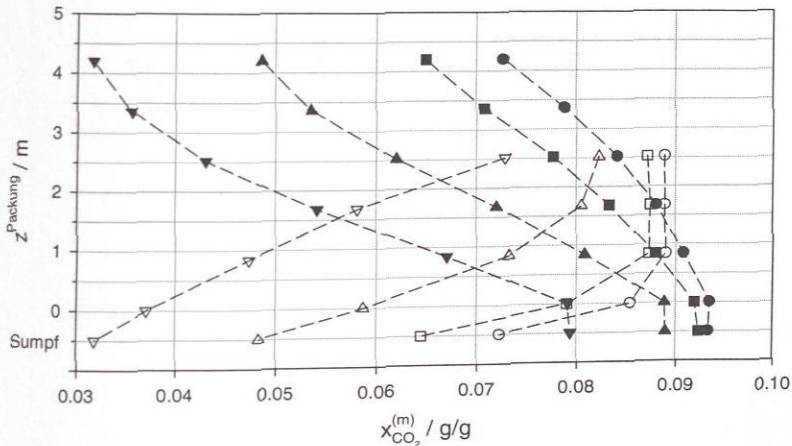
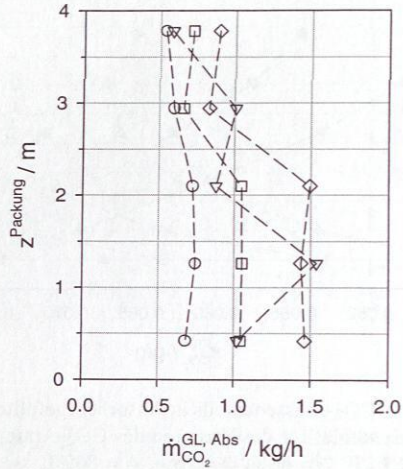


Abbildung 135: Profile des  $\text{CO}_2$ -Massenanteils in Absorber (gefüllte Symbole) und Desorber (offene Symbole) für die Variation des  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrads in der Versuchsreihe V2.2 ( $\Psi$ :  $\circ = 40\%$ ,  $\square = 51\%$ ,  $\triangle = 77\%$ ,  $\nabla = 88\%$ ).

### C.3.3 Variation des Rauchgasmassenstroms bei konstantem L/G-Verhältnis und konstantem CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad



**Abbildung 136:** Stoffübergangspfade im Absorber für die Variation des Rauchgasstroms bei konstantem CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad und konstantem L/G-Verhältnis in der Versuchsreihe V3 ( $\dot{m}^{\text{RG}}$ : ○ = 55.5 kg/h, □ = 72.0 kg/h, ▽ = 85.4 kg/h, ◇ = 100.0 kg/h)).

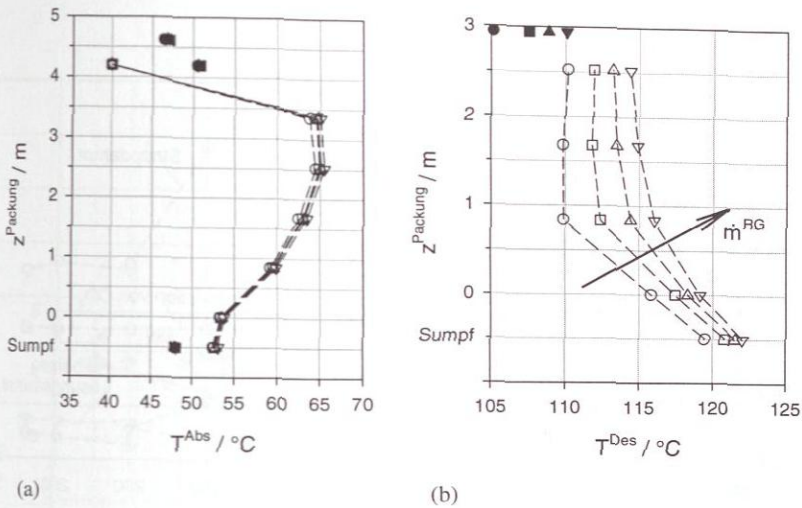


Abbildung 137: Temperaturprofile in (a) Absorber und (b) Desorber für die Variation des Rauchgasstroms bei konstantem CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad und konstantem L/G-Verhältnis in der Versuchsreihe V3 ( $\dot{m}^{RG}$ :  $\circ = 55.5$  kg/h,  $\square = 72.0$  kg/h,  $\triangle = 85.4$  kg/h,  $\nabla = 100.0$  kg/h)).

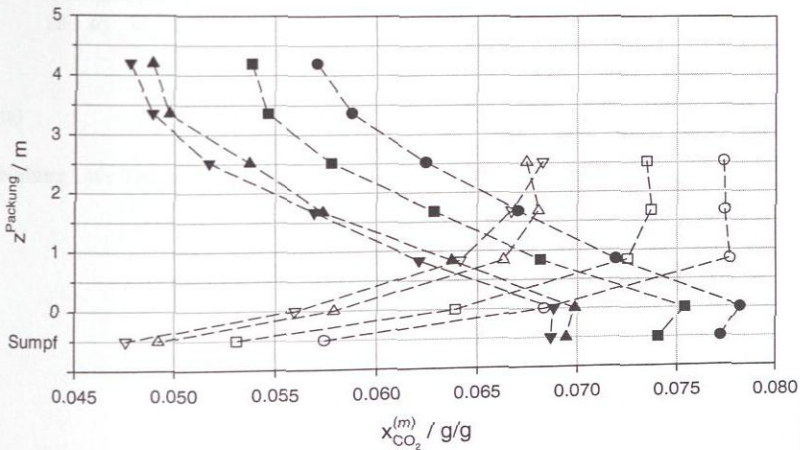
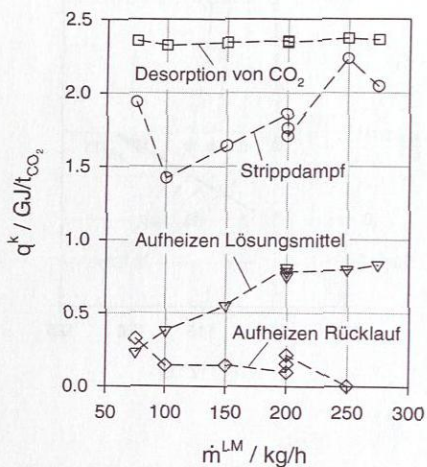
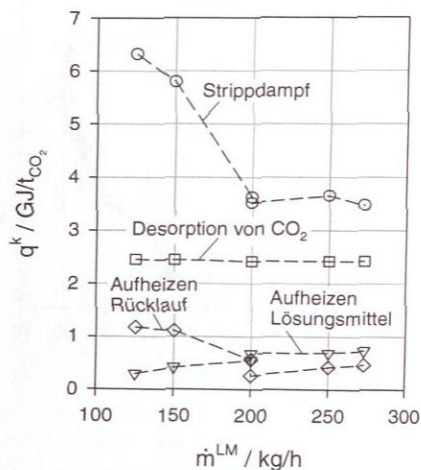


Abbildung 138: Profile des CO<sub>2</sub>-Massenanteils in Absorber (gefüllte Symbole) und Desorber (offene Symbole) für die Variation des Rauchgasstroms bei konstantem CO<sub>2</sub>-Abtrenngrad und konstantem L/G-Verhältnis in der Versuchsreihe V3 ( $\dot{m}^{RG}$ :  $\circ = 55.5$  kg/h,  $\square = 72.0$  kg/h,  $\triangle = 85.4$  kg/h,  $\nabla = 100.0$  kg/h)).

## C.3.4 Variation des Lösungsmittelstroms

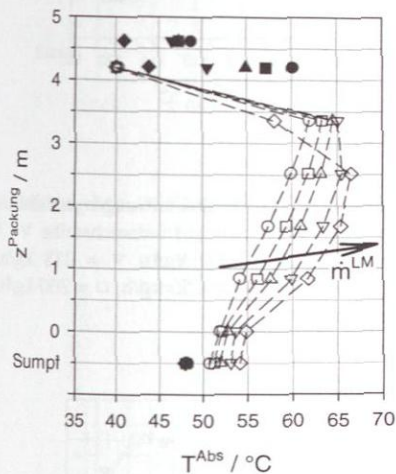


(a)

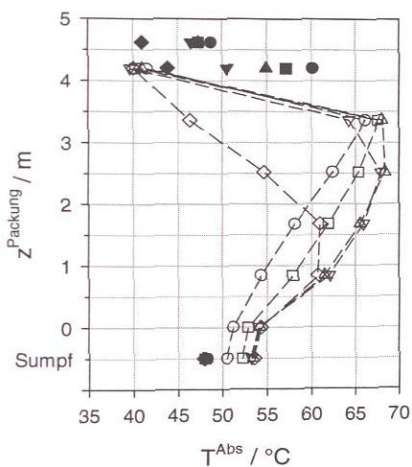


(b)

**Abbildung 139:** Beiträge zum spezifischen Energiebedarf des Verdampfers in Abhängigkeit vom Lösungsmittelstrom am Absorbereintritt für die Versuchsreihen V4.1 (a) und V4.2 (b).

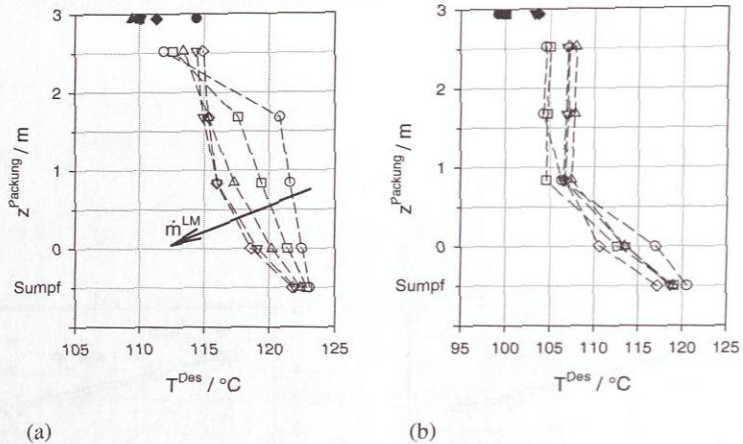


(a)

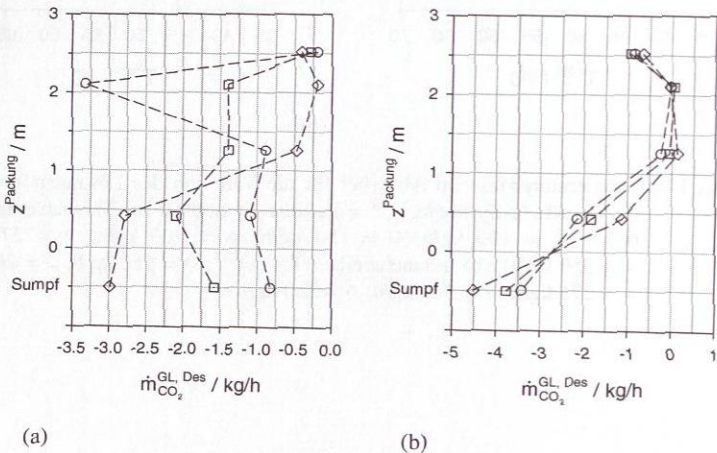


(b)

**Abbildung 140:** Temperaturprofile im Absorber für die Variation des Lösungsmittelstrom: ( $T^L$  = offene Symbole,  $T^G$  = gefüllte Symbole): (a) Versuchsreihe V4.3 ( $\dot{m}^{LM}$ :  $\circ$  = 100 kg/h,  $\square$  = 150 kg/h,  $\Delta$  = 200 kg/h,  $\nabla$  = 278 kg/h,  $\diamond$  = 350 kg/h). (b) Versuchsreihe V4.4 ( $\dot{m}^{LM}$ :  $\circ$  = 150 kg/h,  $\square$  = 200 kg/h,  $\Delta$  = 275 kg/h,  $\nabla$  = 300 kg/h,  $\diamond$  = 350 kg/h).



**Abbildung 141:** Temperaturprofile im Desorber für die Variation des Lösungsmittelstroms ( $T^L$  = offene Symbole,  $T^G$  = gefüllte Symbole): (a) Versuchsreihe V4.3 ( $\dot{m}^{LM}$ :  $\circ$  = 100 kg/h,  $\square$  = 150 kg/h,  $\Delta$  = 200 kg/h,  $\nabla$  = 278 kg/h,  $\diamond$  = 350 kg/h). (b) Versuchsreihe V4.4 ( $\dot{m}^{LM}$ :  $\circ$  = 150 kg/h,  $\square$  = 200 kg/h,  $\Delta$  = 275 kg/h,  $\nabla$  = 300 kg/h,  $\diamond$  = 350 kg/h).



**Abbildung 142:** Stoffübergangsprofile im Desorber für die Variation des Lösungsmittelstroms: (a) Versuchsreihe V4.3 ( $\dot{m}^{LM}$ :  $\circ$  = 100 kg/h,  $\square$  = 150 kg/h,  $\diamond$  = 350 kg/h). (b) Versuchsreihe V4.4 ( $\dot{m}^{LM}$ :  $\circ$  = 150 kg/h,  $\square$  = 200 kg/h,  $\diamond$  = 300 kg/h).

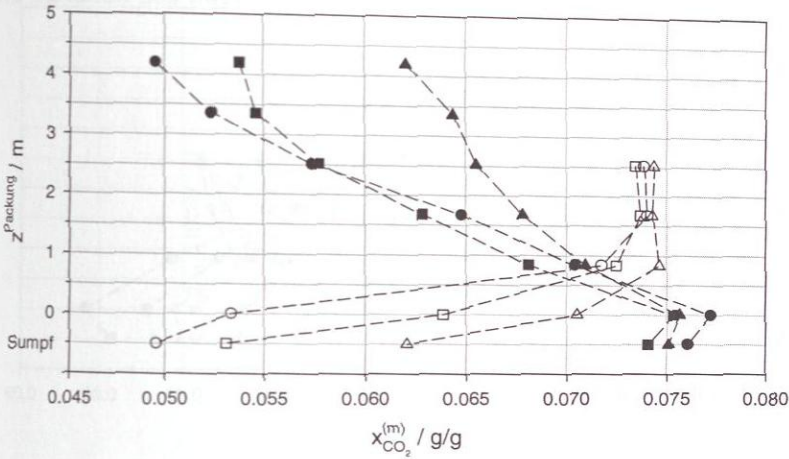


Abbildung 143: Profile des  $\text{CO}_2$ -Massenanteils in Absorber (gefüllte Symbole) und Desorber (offene Symbole) für die Variation des Lösungsmittelstroms bei konstantem  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad in der Versuchsreihe V4.1 ( $\dot{m}^{\text{LM}}$ :  $\circ = 150 \text{ kg/h}$ ,  $\square = 200 \text{ kg/h}$ ,  $\triangle = 275 \text{ kg/h}$ ).

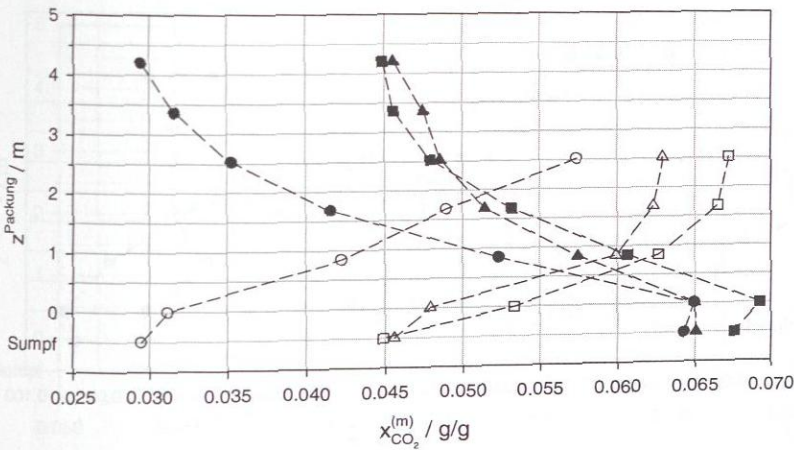
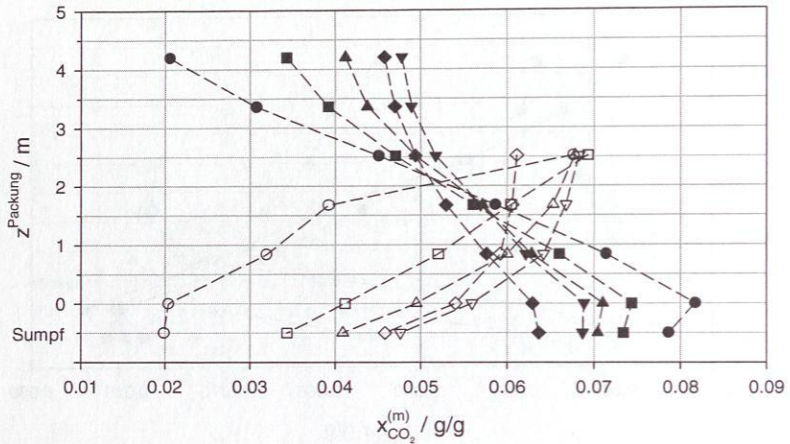
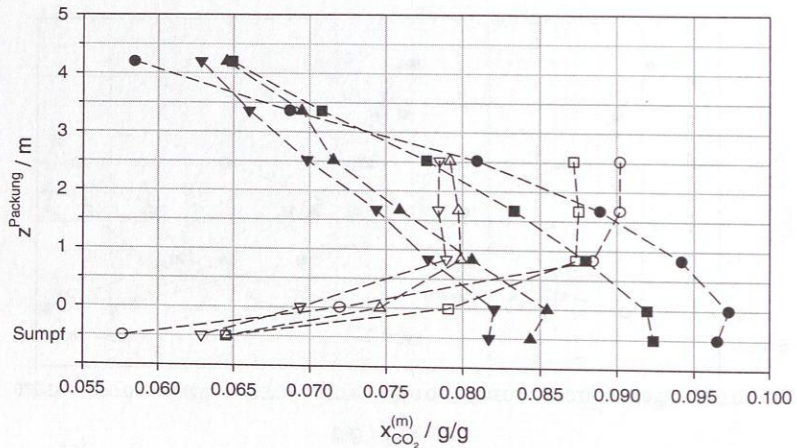


Abbildung 144: Profile des  $\text{CO}_2$ -Massenanteils in Absorber (gefüllte Symbole) und Desorber (offene Symbole) für die Variation des Lösungsmittelstroms bei konstantem  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad in der Versuchsreihe V4.2 ( $\dot{m}^{\text{LM}}$ :  $\circ = 150 \text{ kg/h}$ ,  $\square = 200 \text{ kg/h}$ ,  $\triangle = 273 \text{ kg/h}$ ).



**Abbildung 145:** Profile des  $\text{CO}_2$ -Massenanteils in Absorber (gefüllte Symbole) und Desorber (offene Symbole) für die Variation des Lösungsmittelstroms bei konstantem  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad in der Versuchsreihe V4.3 ( $\dot{m}^{\text{LM}}$ :  $\circ = 100 \text{ kg/h}$ ,  $\square = 150 \text{ kg/h}$ ,  $\triangle = 200 \text{ kg/h}$ ,  $\nabla = 278 \text{ kg/h}$ ,  $\diamond = 350 \text{ kg/h}$ ).



**Abbildung 146:** Profile des  $\text{CO}_2$ -Massenanteils in Absorber (gefüllte Symbole) und Desorber (offene Symbole) für die Variation des Lösungsmittelstroms bei konstantem  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad in der Versuchsreihe V4.4 ( $\dot{m}^{\text{LM}}$ :  $\circ = 150 \text{ kg/h}$ ,  $\square = 200 \text{ kg/h}$ ,  $\triangle = 275 \text{ kg/h}$ ,  $\nabla = 300 \text{ kg/h}$ ).

## C.3.5 Variation des Desorberdrucks

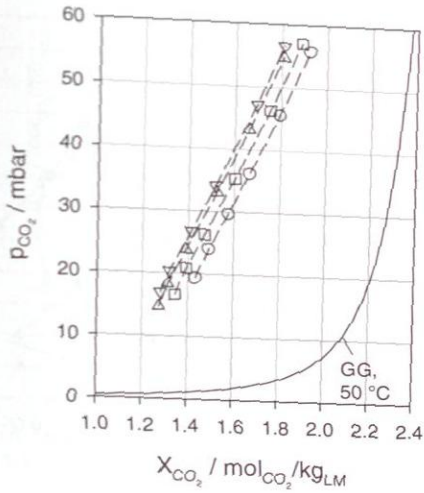


Abbildung 147: Arbeitslinien im Absorber für die Variation des Desorberdrucks im Rauchgas in der Versuchsreihe V5 ( $p^D$ :  $\circ = 1.0$  bar,  $\square = 1.5$  bar,  $\triangle = 2.0$  bar,  $\nabla = 2.3$  bar).

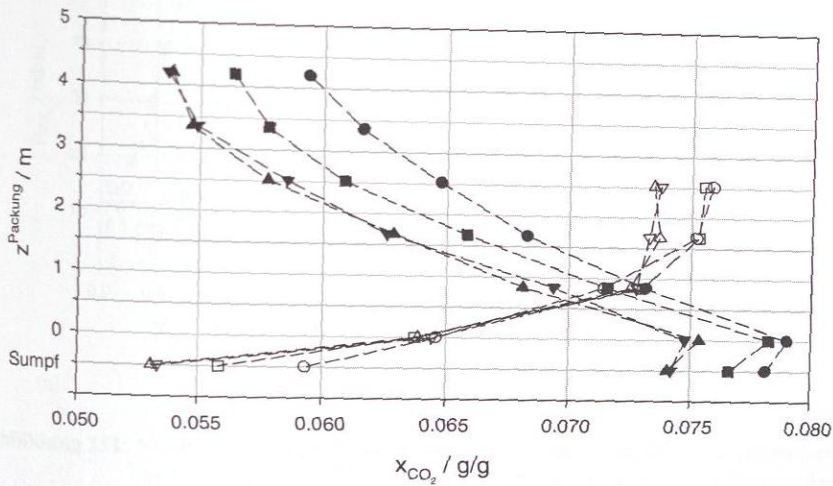
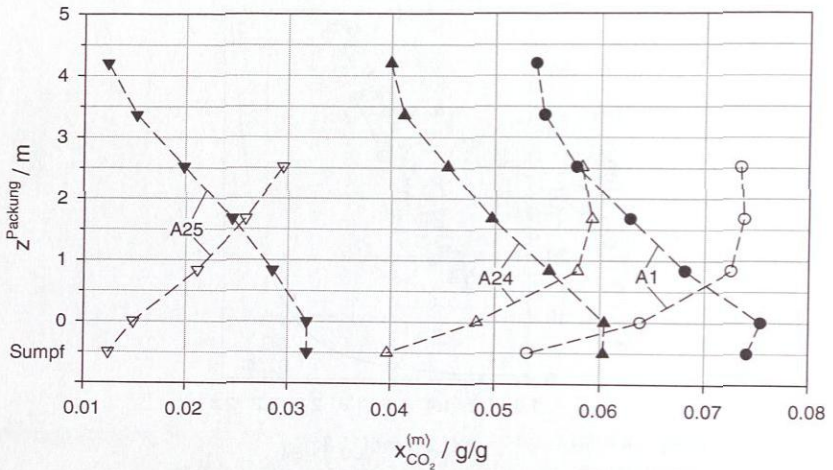


Abbildung 148: Profile des  $\text{CO}_2$ -Massenanteils in Absorber (gefüllte Symbole) und Desorber (offene Symbole) für die Variation des Desorberdrucks in der Versuchsreihe V5 ( $p^D$ :  $\circ = 1.0$  bar,  $\square = 1.5$  bar,  $\triangle = 2.0$  bar,  $\nabla = 2.3$  bar).

## C.3.6 Variation der Lösungsmittelzusammensetzung



**Abbildung 149:** Profile des  $\text{CO}_2$ -Massenanteils in Absorber (gefüllte Symbole) und Desorber (offene Symbole) für die Variation des MEA-Massenanteils im Lösungsmittel in Versuchsreihe V6.1 ( $x_{\text{MEA}}^{(m),\text{LM}^*}$ :  $\nabla = 0.105 \text{ g/g}$ ,  $\triangle = 0.224 \text{ g/g}$ ,  $\circ = 0.288 \text{ g/g}$ ).

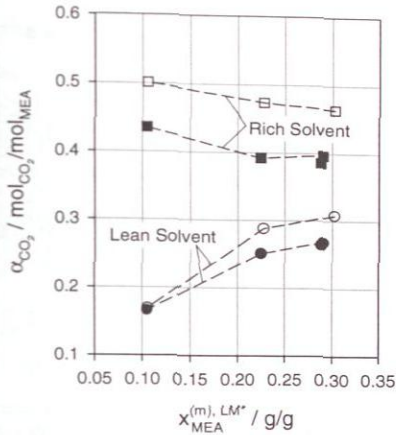


Abbildung 150: Verlauf der CO<sub>2</sub>-Beladung  $\alpha_{\text{CO}_2}$  in Rich und Lean Solvent für die Variation des MEA-Massenanteils im Lösungsmittel in den Versuchsreihen V6.1 (●, ■) und V6.2 (○, □).

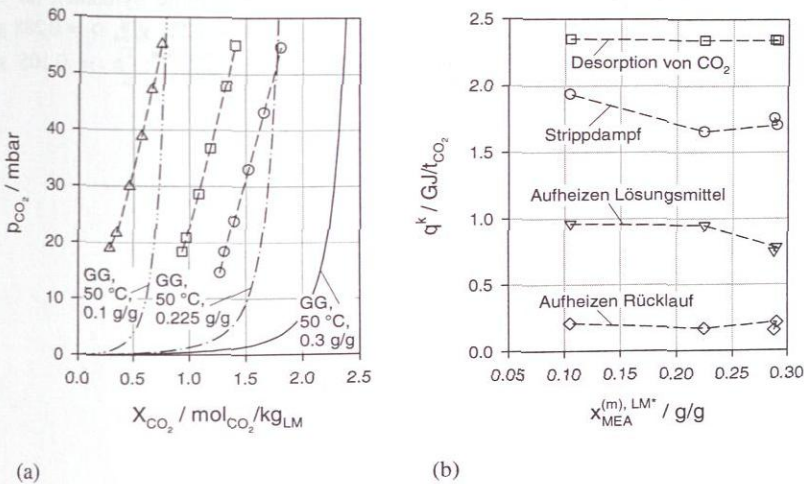
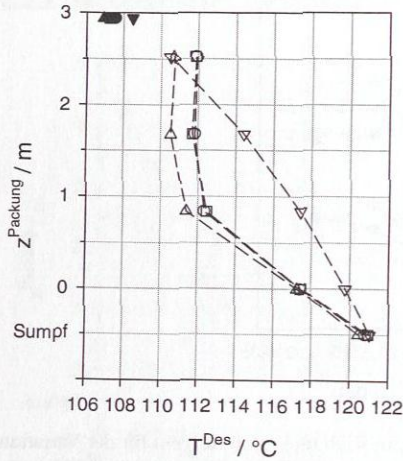
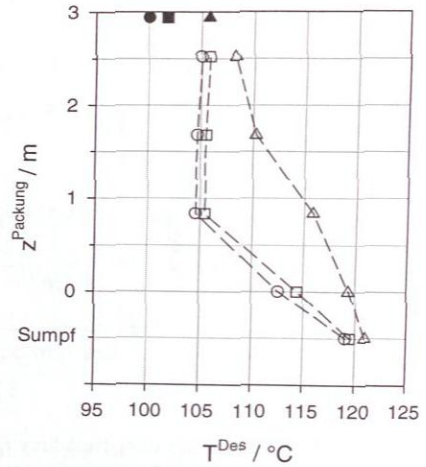


Abbildung 151: Variation des MEA-Massenanteils in Versuchsreihe V6.1: (a) Arbeitslinien im Absorber ( $x_{\text{MEA}}^{(m), \text{LM}^*}$ :  $\Delta = 0.105 \text{ g/g}$ ,  $\square = 0.224 \text{ g/g}$ ,  $\circ = 0.288 \text{ g/g}$ ) dargestellt zusammen mit den zugehörigen Gleichgewichtsisothermen bei 50 °C. (b) Verlauf der Energieanteile.

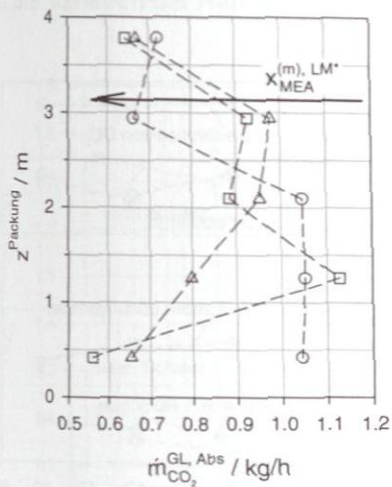


(a)

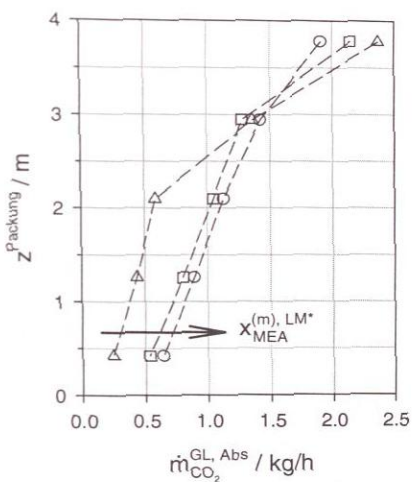


(b)

**Abbildung 152:** Temperaturprofile im Desorber bei Variation des MEA-Massenanteils im Lösungsmittel ( $T^L$  = offene Symbole,  $T^G$  = gefüllte Symbole): (a) Versuchsreihe V6.1 ( $x_{\text{MEA}}^{(m),\text{LM}^*}$ :  $\nabla$  = 0.105 g/g,  $\Delta$  = 0.224 g/g,  $\circ$  = 0.288 g/g,  $\square$  = 0.290 g/g). (b) Versuchsreihe V6.2 ( $x_{\text{MEA}}^{(m),\text{LM}^*}$ :  $\Delta$  = 0.105 g/g,  $\square$  = 0.227 g/g,  $\circ$  = 0.303 g/g).



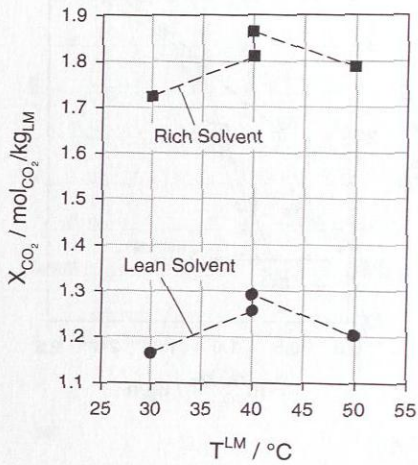
(a)



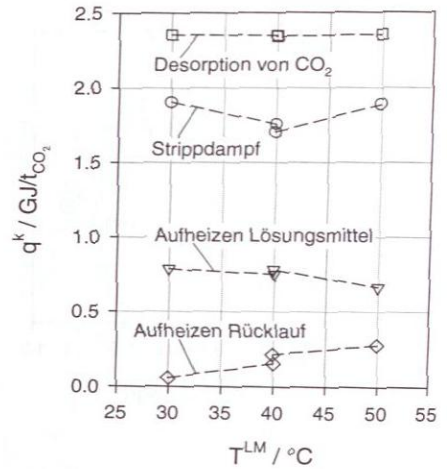
(b)

Abbildung 153: Stoffübergangsprofile im Absorber bei Variation des MEA-Massenanteils im Lösungsmittel: (a) Versuchsreihe V6.1 ( $x_{\text{MEA}}^{(m), \text{LM}^*}$ :  $\Delta = 0.105 \text{ g/g}$ ,  $\square = 0.224 \text{ g/g}$ ,  $\circ = 0.288 \text{ g/g}$ ). (b) Versuchsreihe V6.2 ( $x_{\text{MEA}}^{(m), \text{LM}^*}$ :  $\Delta = 0.105 \text{ g/g}$ ,  $\square = 0.227 \text{ g/g}$ ,  $\circ = 0.303 \text{ g/g}$ ).

### C.3.7 Variation der Lösungsmitteltemperatur



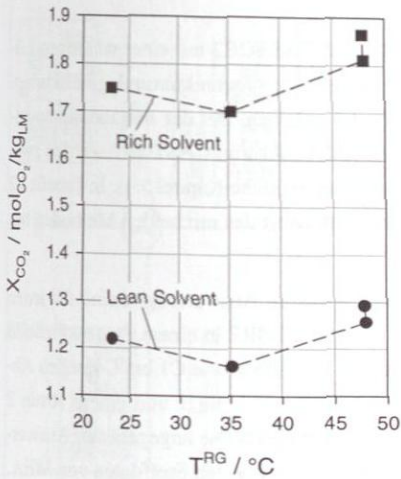
(a)



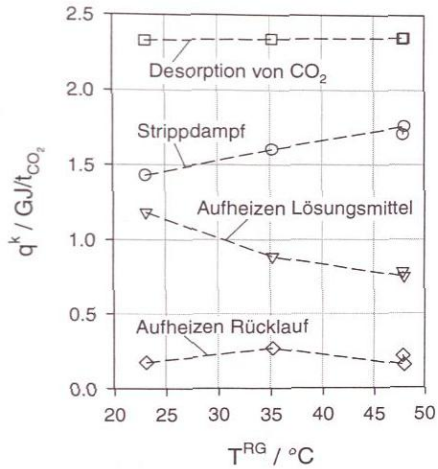
(b)

**Abbildung 154:** Variation der Lösungsmitteltemperatur am Absorbereintritt in der Variationsstudie V7: (a) Verlauf der CO<sub>2</sub>-Beladungen in Rich und Lean Solvent. (b) Energieanteile im Desorber.

## C.3.8 Variation der Rauchgastemperatur



(a)



(b)

Abbildung 155: Variation der Rauchgastemperatur am Absorbereintritt in der Variationsstudie V8: (a) Verlauf der CO<sub>2</sub>-Beladungen in Rich und Lean Solvent. (b) Energieanteile im Desorber.

## C.4 Messdaten zum Vergleich der Lösungsmittel MEA, CASTOR1 und CASTOR2

Zum Vergleich der neuen Lösungsmittel CASTOR1 und CASTOR2 mit einer wässrigen Lösung von 0,3 g/g MEA wurden in Kapitel 5.4 Versuche in der Technikumsanlage diskutiert. Eine Übersicht über diese Versuche wird in Tabelle 62 gegeben. Bei der Angabe des spezifischen Energiebedarfs für die neuen Lösungsmittel CASTOR1 und CASTOR2 werden zwei Methoden angewendet, um Wärmeverluste zu kompensieren (siehe Kapitel 5.4). In Tabelle 62 wird für die beiden neuen Lösungsmittel jeweils der Mittelwert des mit beiden Methoden bestimmten spezifischen Energiebedarfs angegeben.

Die experimentellen Daten sowie die Ergebnisse von weiteren Auswertungen sind für jeden Einzelversuch mit den Lösungsmitteln CASTOR1 und CASTOR2 in einem Prozessfließbild zusammengestellt. Diese Daten sind für die Versuche B1 bis B6 sowie C1 bis C4 in den Abbildungen 156 bis 165 angegeben. Dabei wird das aus einem Amin 1 und einem Amin 2 bestehende Lösungsmittel als eine Pseudokomponente betrachtet. Die angegebenen Auswertungen z.B. der Energiebilanzen basiert mangels Verfügbarkeit auf den Stoffdaten von MEA.

**Tabelle 62:** Übersicht über die Experimente in der Technikumsanlage zum Vergleich von MEA, CASTOR1 und CASTOR2.

Versuchsnummern	LM-Strom / kg/h	spezifischer Energiebedarf / GJ/tCO <sub>2</sub>		
		MEA (A)	CASTOR1 (B)	CASTOR2 (C)
C1	100	-	-	3.63
A28, B1, C2	150	3.68	4.41	3.98
A29, A2, B2, C3	200	3.92, 3.98	4.42	4.21
A30, B3, C4	250	4.38	4.66	4.33
A31, B4	275	4.30	4.65	-
A32, B5	300	4.57	4.84	-
A33, B6	350	4.35	4.91	-

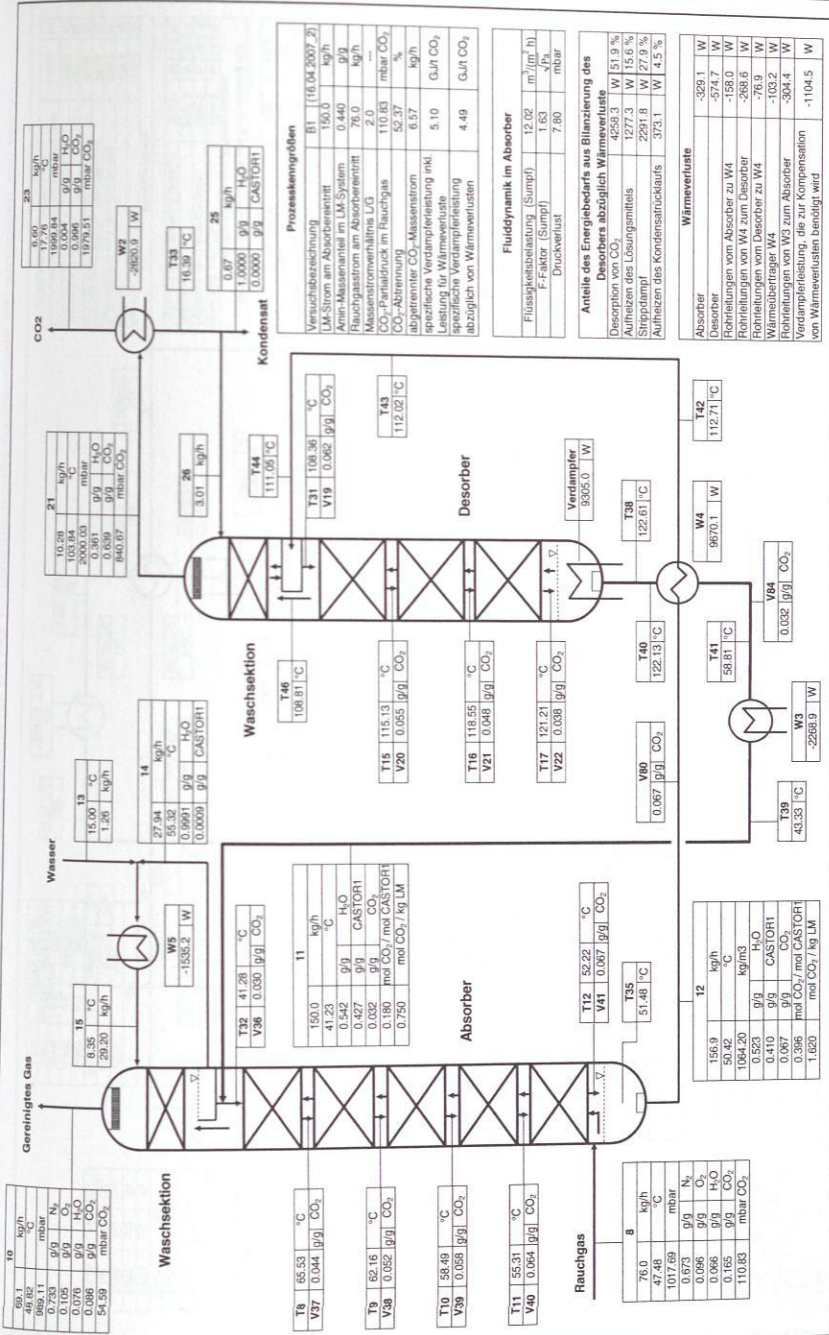
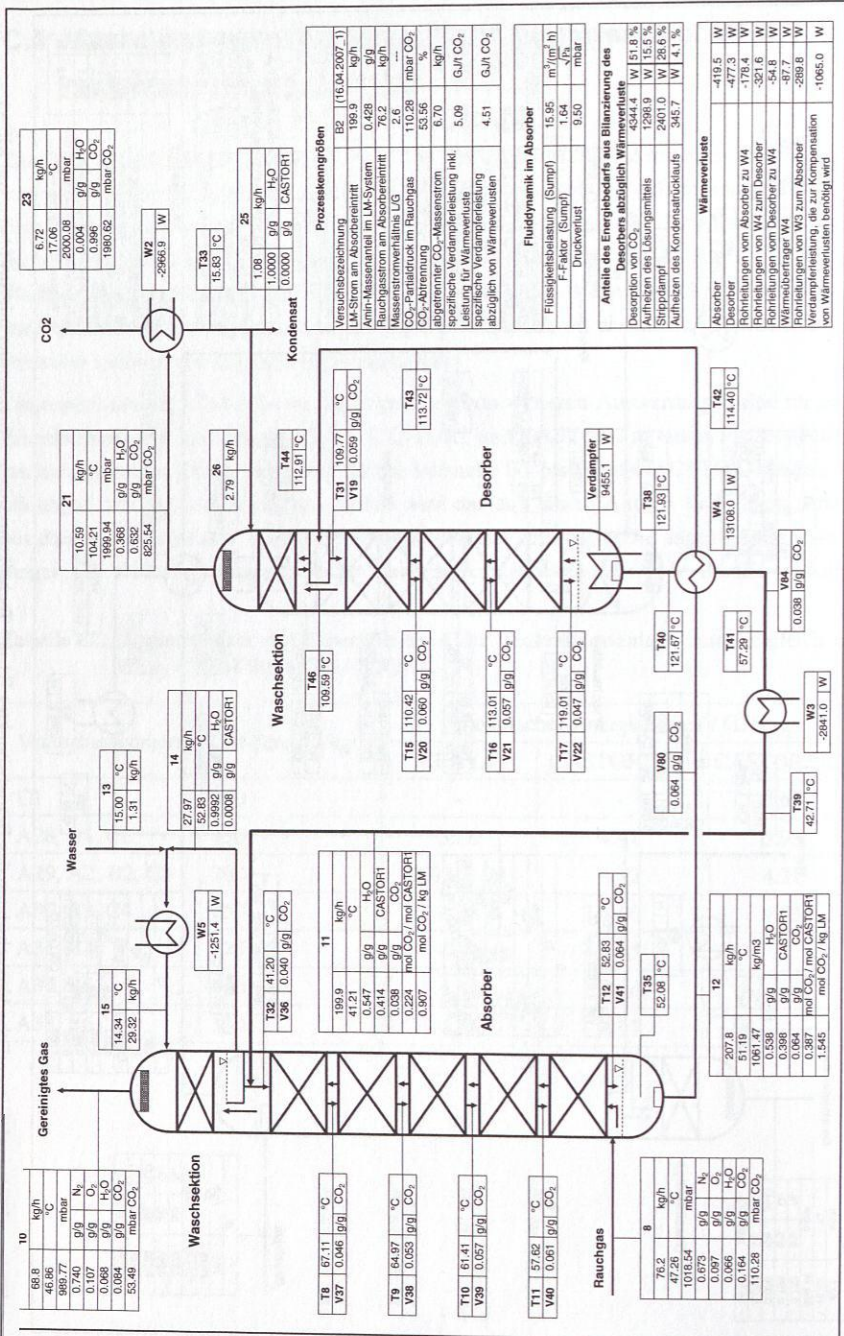
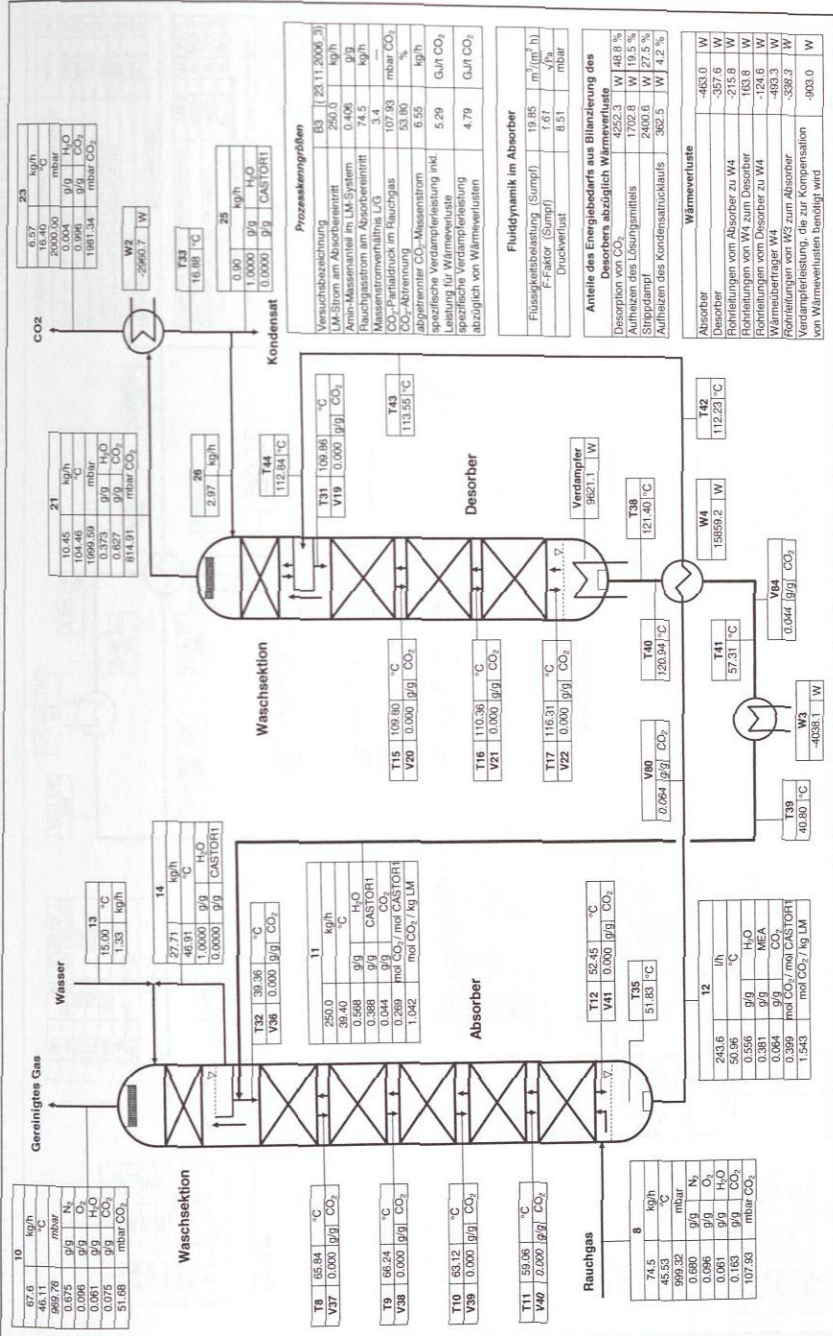
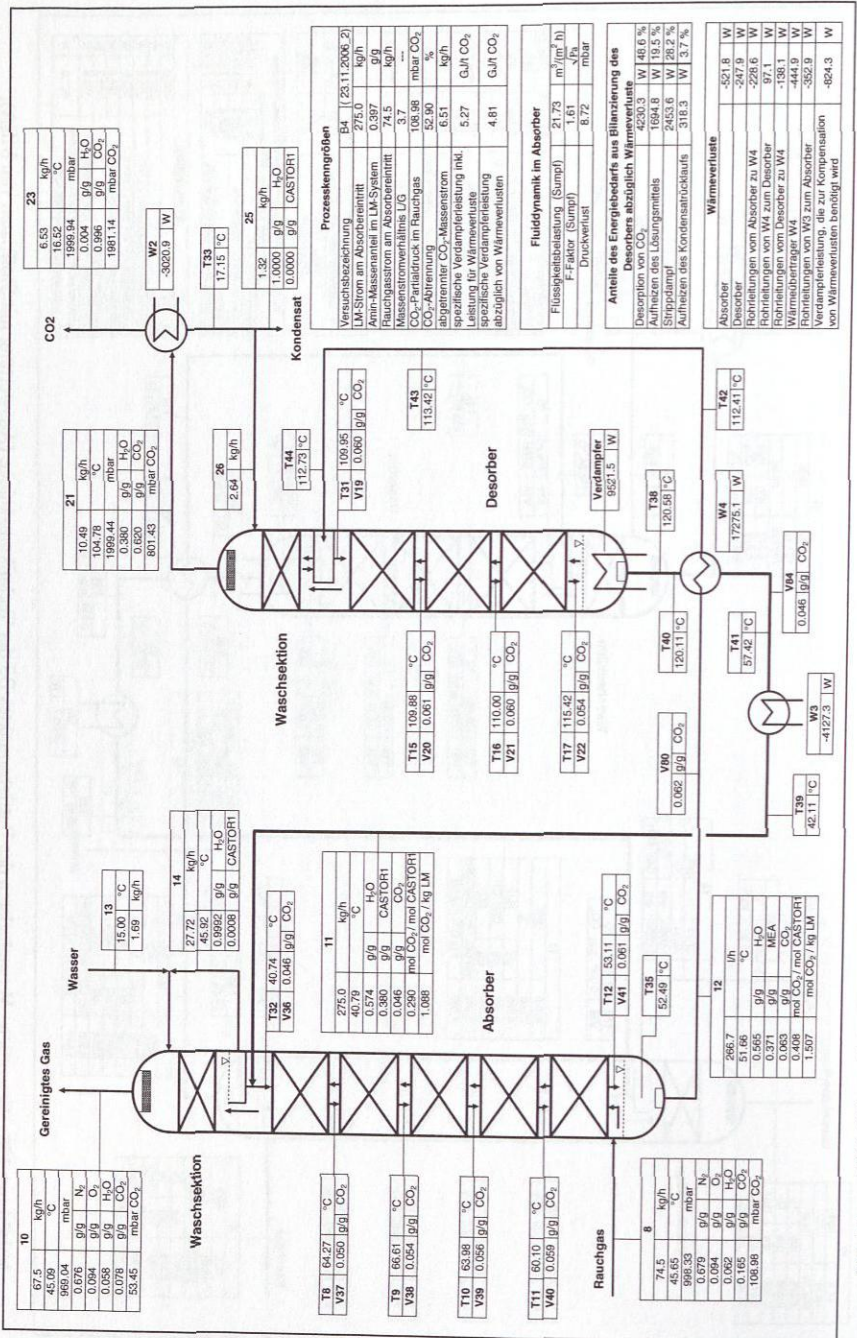
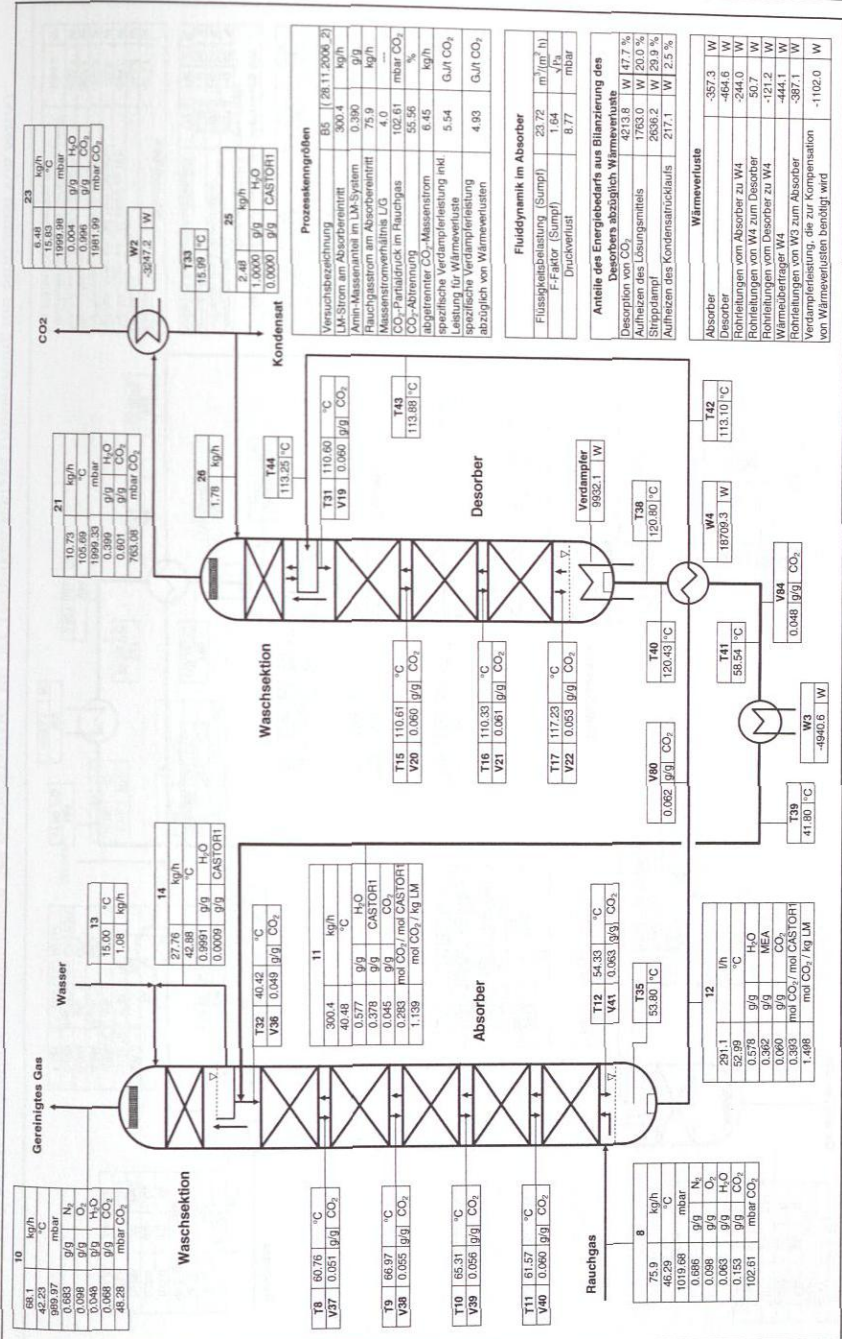


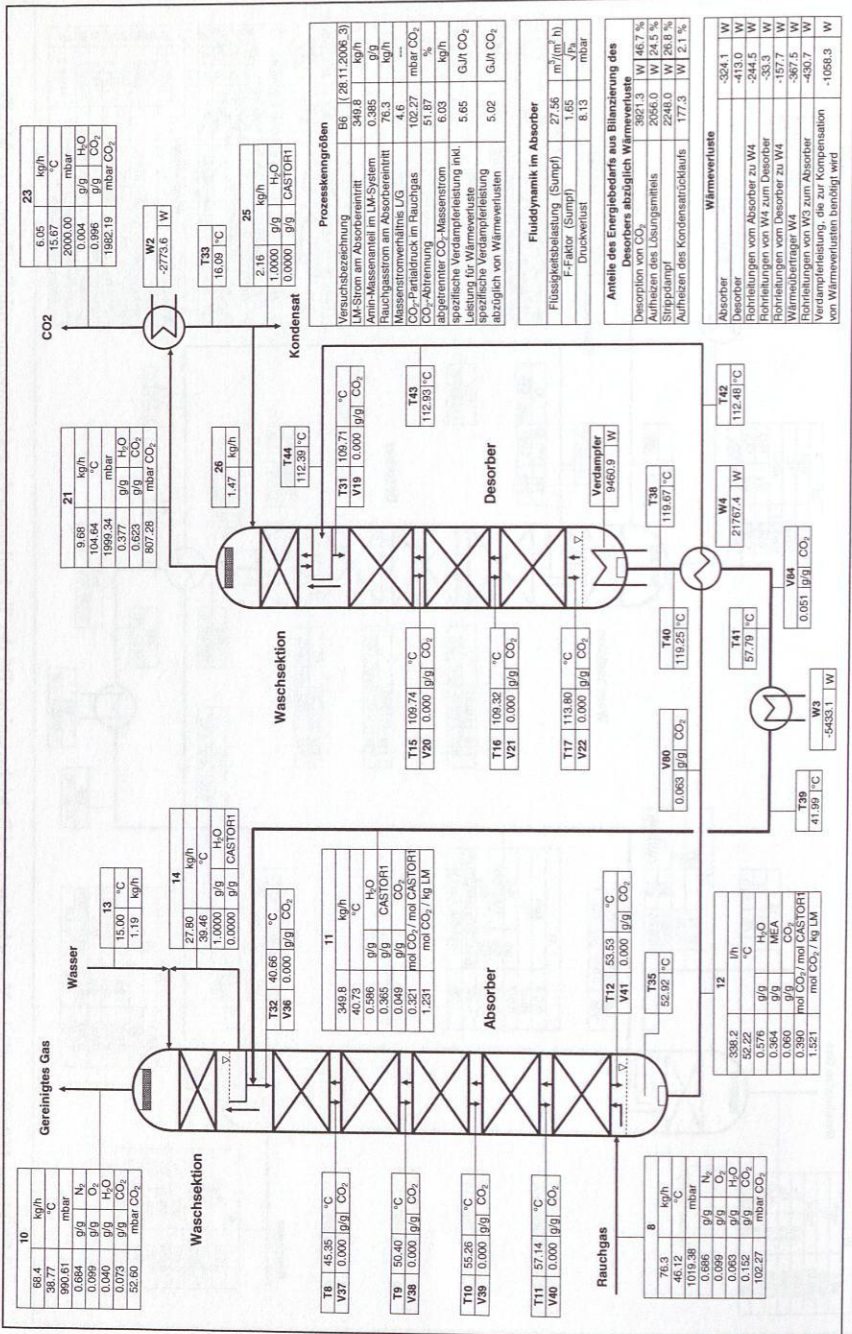
Abbildung 156: Wesentliche Versuchsdaten des Betriebspunktes B1 der Technikumsanlage (Auswertung mit Stoffdaten von MEA).











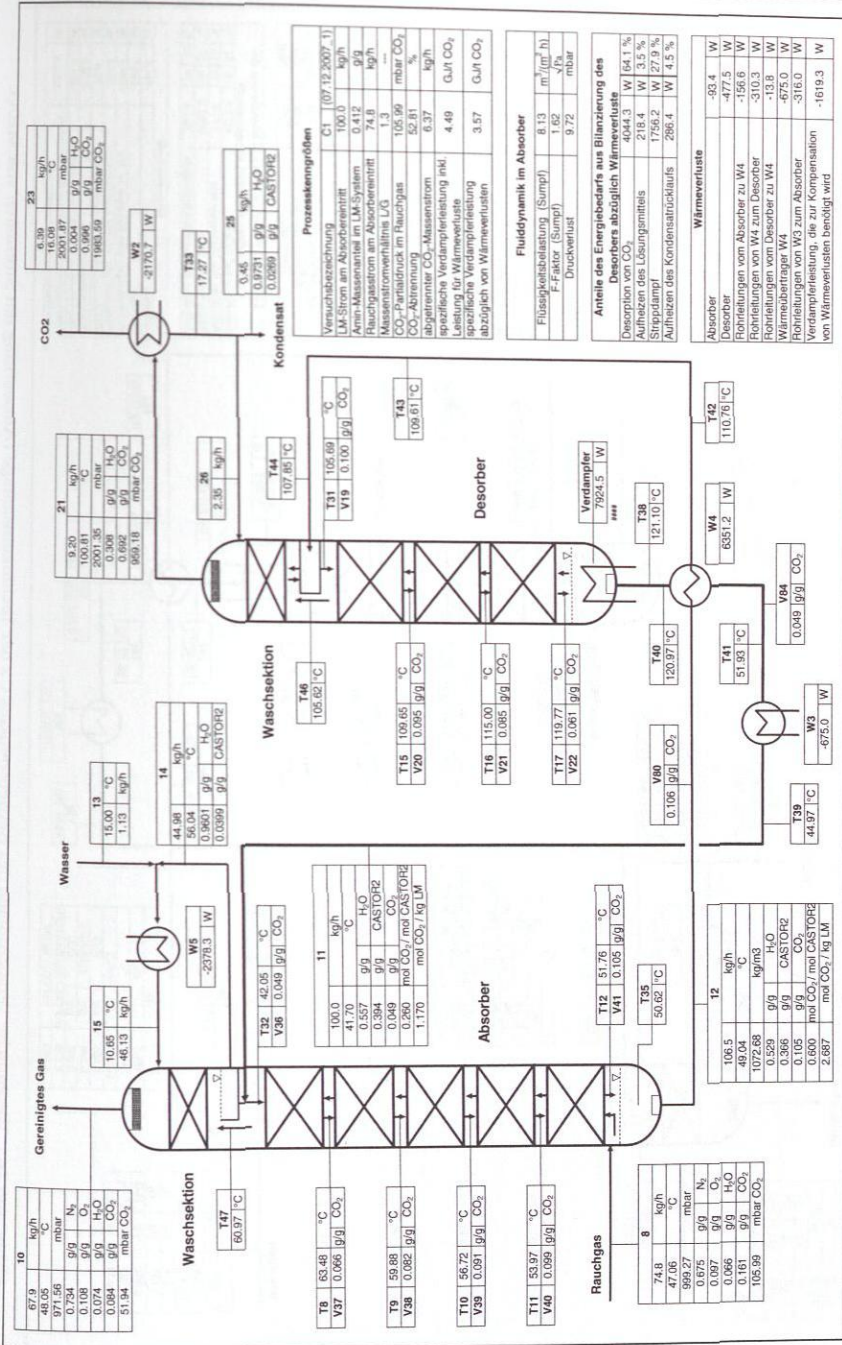


Abbildung 162: Wesentliche Versuchsdaten des Betriebspunktes C1 der Technikuksanlage (Auswertung mit Stoffdaten von MEA).

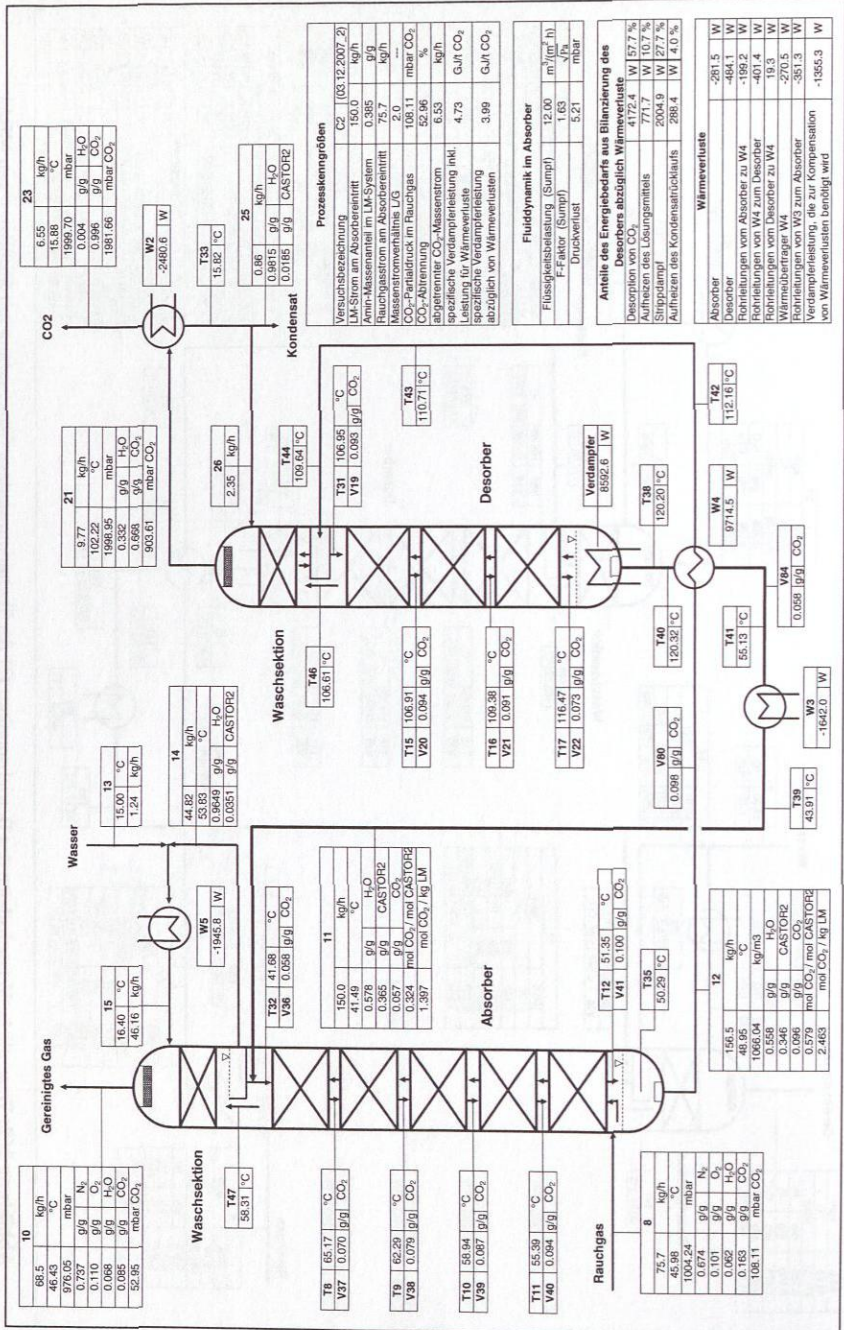
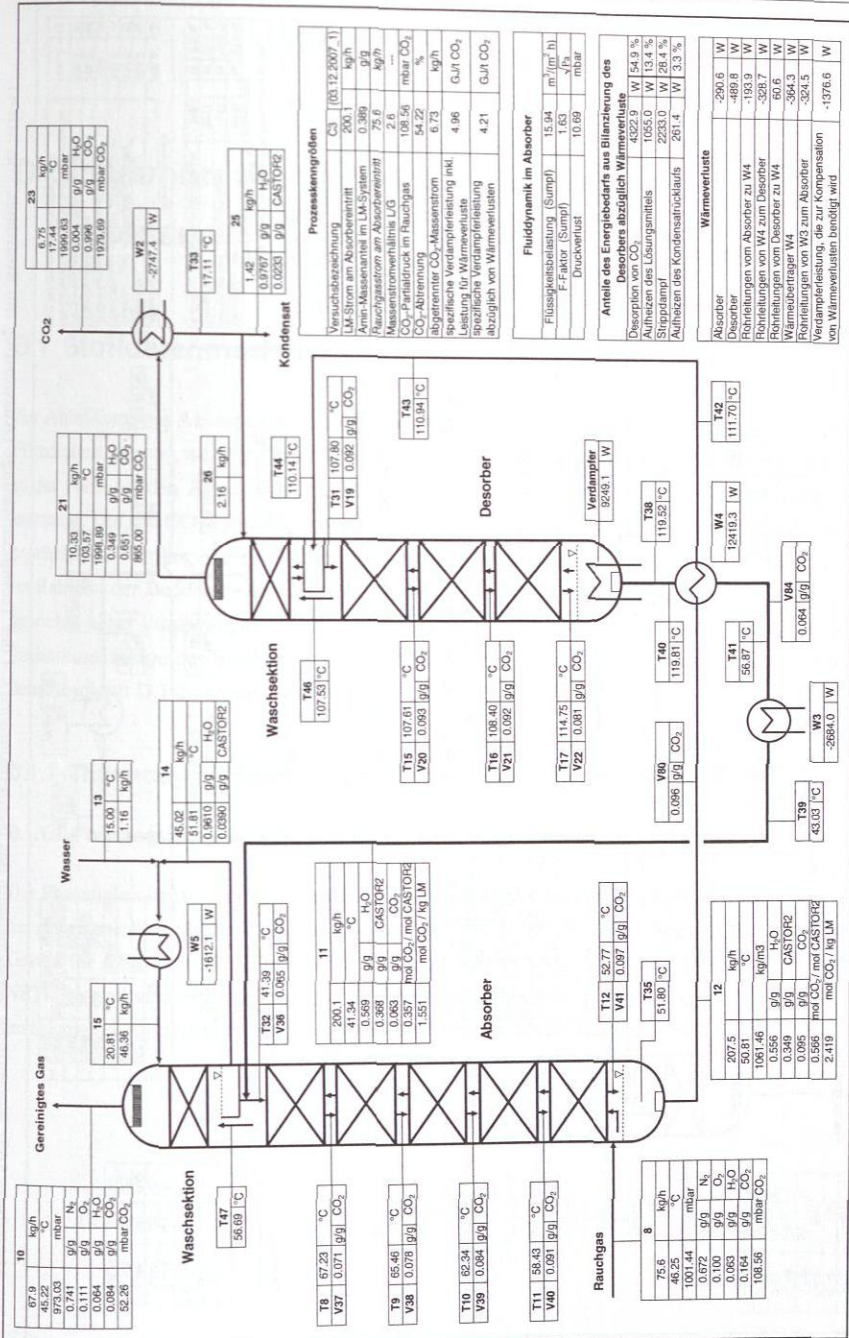


Abbildung 163: Wesentliche Versuchsdaten des Betriebspunktes C2 der Technikumsanlage (Auswertung mit Stoffdaten von MEA).



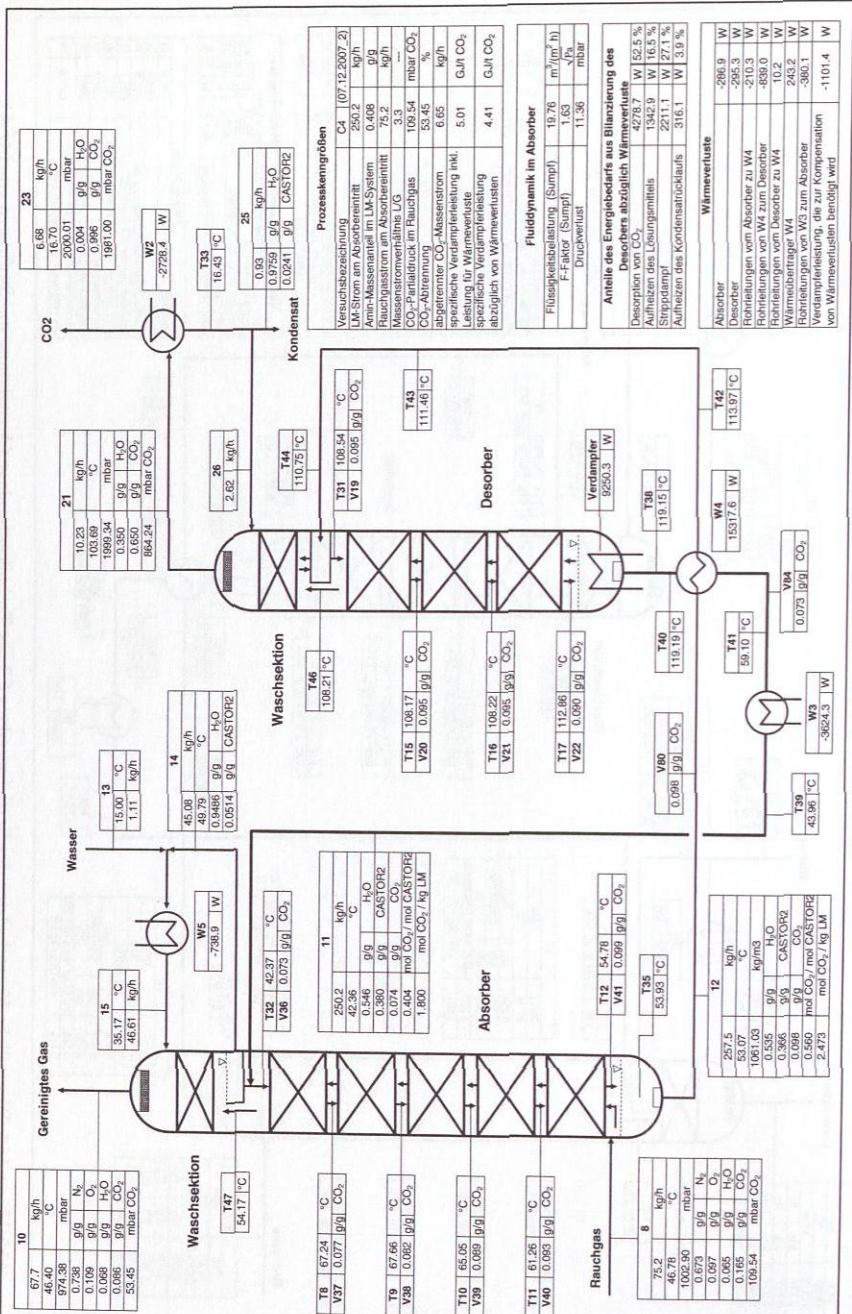


Abbildung 165: Wesentliche Versuchsdaten des Betriebspunktes C4 der Technikumsanlage (Auswertung mit Stoffdaten von MEA).

## D Simulation des Absorptions-Desorptions-Prozesses

### D.1 Stoffdatenmodellierung

Zur Abbildung des Absorptions-Desorptions-Prozesses mit einem Stoffübergangsmodell mit Filmdiskretisierung werden die in Tabelle 26 (Kapitel 4.2) angegebenen Stoffdaten benötigt. In der vorliegenden Arbeit wurden die Stoffdatenmodelle von [6, 7] im Wesentlichen übernommen. Um die CO<sub>2</sub>-Löslichkeit insbesondere bei niedrigen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken besser zu beschreiben, wurden einzelne Modellparameter neu angepasst. Darauf wird im Folgenden im Rahmen der Beschreibung des Modells zur Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts näher eingegangen. Weiterhin wurde zur Wiedergabe von MEA-Versuchen in der Technikumsanlage der Stoßfaktor der Carbamatbildungsreaktion angepasst. Hierauf wird in dem Abschnitt D.1.2 eingegangen.

#### D.1.1 Thermodynamisches Gleichgewicht im System H<sub>2</sub>O-MEA-CO<sub>2</sub>

##### D.1.1.1 Phasengleichgewichtsberechnung

Die Phasengleichgewichtsberechnung erfolgt in dem vorliegenden Modell nach [6, 7] über das erweiterte Raoult'sche Gesetz für Wasser und MEA (Gl. 29) und das erweiterte Henry'sche Gesetz für CO<sub>2</sub> (Gl. 30). Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten wird das Elektrolyt-NRTL-Modell verwendet (siehe z.B. in [8] oder in [21]). Die Validierung des Modells erfolgt im folgenden Abschnitt anhand von Literaturdaten für die CO<sub>2</sub>-Löslichkeit.

$$p_i^s(T) \cdot \exp\left(\frac{v_i^s \cdot (p - p_i^s)}{R \cdot T}\right) \cdot x_i^{(n)} \cdot \gamma_i = p \cdot y_i \cdot \varphi_i \quad (29)$$

$$H_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}(T) \cdot \exp\left(\frac{v_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}^\infty \cdot (p - p_{\text{H}_2\text{O}}^s)}{R \cdot T}\right) \cdot x_{\text{CO}_2}^{(n)} \cdot \gamma_{\text{CO}_2}^* = p \cdot y_{\text{CO}_2} \cdot \varphi_{\text{CO}_2} \quad (30)$$

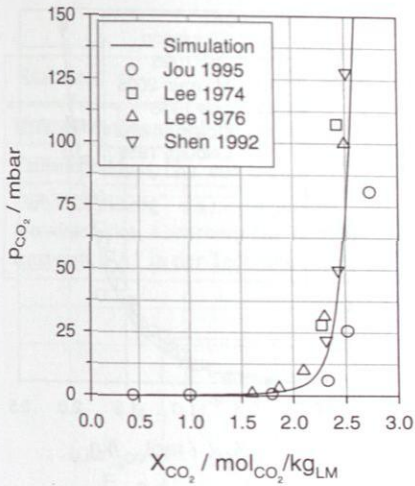
### D.1.1.2 Literaturübersicht über experimentelle Gleichgewichtsdaten und Modellvalidierung

In Tabelle 63 ist eine Übersicht über die wesentlichen, in der Literatur verfügbaren experimentellen Gleichgewichtsdaten der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit in wässrigen MEA-Lösungen angegeben. Darin sind Gleichgewichtsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen und verschiedenen MEA-Konzentrationen zu finden.

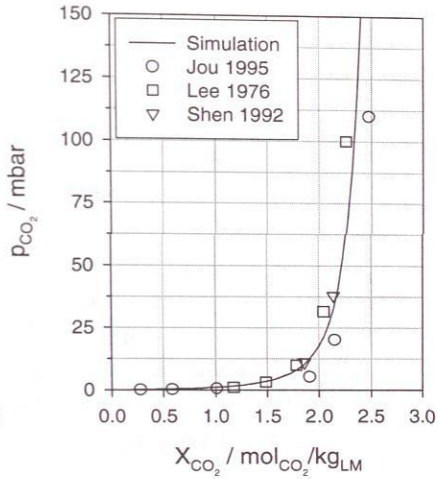
**Tabelle 63:** Literaturübersicht über Gleichgewichtsdaten der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit in wässrigen MEA-Lösungen.

Quelle	MEA-Massenanteil / g/g	Temperatur / °C
Mason and Dodge (1936) [84]	0.03; 0.13; 0.30; 0.47; 0.54	0; 25; 50; 75
Goldman und Leibush (1959) [48]	0.06; 0.12; 0.15; 0.30	75; 100; 120; 140
Lee et al. (1974) [78]	0.15; 0.30	40; 100
Lee et al. (1976) [79]	0.06; 0.15; 0.23; 0.30	25; 40; 60; 80; 100; 120
Maddox et al. (1987) [80]	0.15	25; 60; 80
Shen et al (1992) [108]	0.15; 0.3	40; 60; 80; 100
Jou et al. (1995) [67]	0.3	0; 25; 40; 60; 80; 100; 120; 150
Ma'mun et al. (2005) [81]	0.3	120

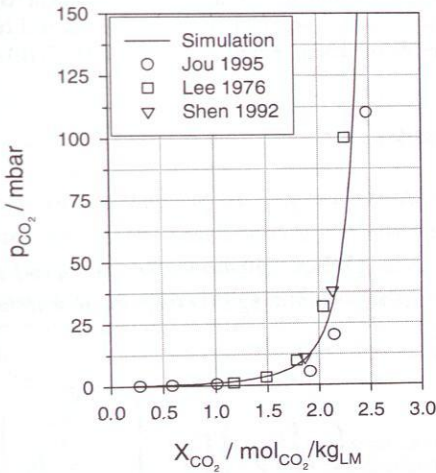
Die experimentellen Daten der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit in einer wässrigen Lösung mit 0.3 g/g MEA werden hier zur Validierung des Modells zur Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts herangezogen. Da für den in dieser Arbeit relevanten CO<sub>2</sub>-Partialdruckbereich von ca. 5 mbar bis 140 mbar merkliche Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Daten auftreten, wurden Wechselwirkungsparameter des Elektrolyt-NRTL-Modells neu angepasst. Dabei wurden nur Messdaten in dem relevanten CO<sub>2</sub>-Partialdruckbereich bei Temperaturen von 40 °C bis 120 °C verwendet. Die Abbildungen 166 und 167 zeigen den Vergleich der berechneten Gleichgewichtsisothermen bei 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C und 120 °C mit experimentellen Daten. Dieser Vergleich zwischen Simulation und Experiment zeigt eine akzeptable Übereinstimmung.



(a)

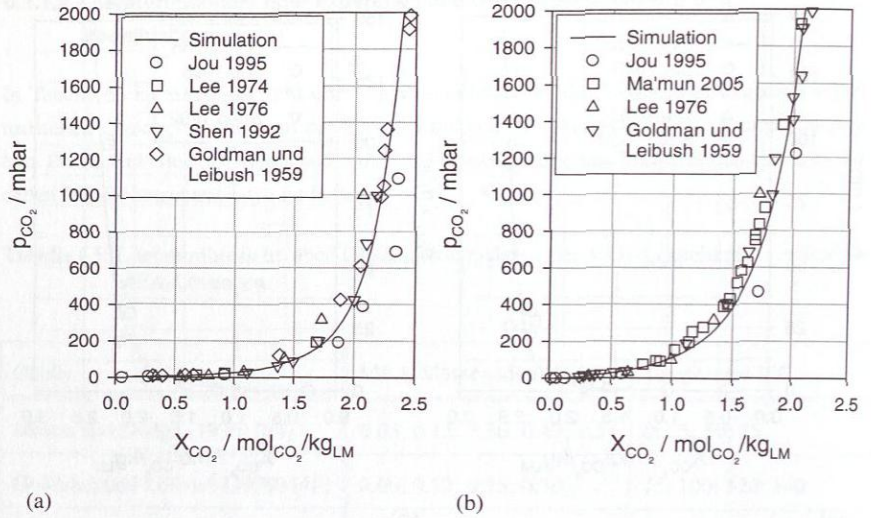


(b)



(c)

**Abbildung 166:** Vergleich von Simulation (Linie) und Experiment (Symbole) für die Gleichgewichtslöslichkeit von CO<sub>2</sub> in einer wässrigen Lösung mit 0.3 g/g MEA bei unterschiedlichen Temperaturen: (a) 40 °C. (b) 60 °C. (c) 80 °C.



**Abbildung 167:** Vergleich von Simulation (Linie) und Experiment (Symbole) für die Gleichgewichtslöslichkeit von  $\text{CO}_2$  in einer wässrigen Lösung mit 0.3 g/g MEA bei unterschiedlichen Temperaturen: (a) 100 °C. (b) 120 °C.

### D.1.2 Reaktionskinetik

Bei dem System  $\text{H}_2\text{O}$ -MEA- $\text{CO}_2$  treten in der Flüssigphase zwei kinetisch limitierte Reaktionen auf. Dies sind die Hydrogencarbonatbildung (V) und die Carbamatbildung (X) (mit  $\text{B} = \text{H}_2\text{O}$ ) (siehe Kapitel 2.3.2). Zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden genannten Reaktionen wird der in Gleichung (31) dargestellte thermodynamisch konsistente Kinetikansatz verwendet.

$$r = k_{\infty} \cdot \exp\left(-\frac{E_r}{R \cdot T}\right) \cdot \prod_{i=1}^{N_C} c_i^{v_{i,r}} \cdot \left(1 - \frac{\prod_{i=1}^{N_C} a_i^{v_{i,r}}}{K_r(T)}\right) \quad (31)$$

Die zugehörigen Kinetikparameter stammen für die Hydrogencarbonatbildung aus [93] und für die Carbamatbildung aus [73]. Diese Parameter sind in Tabelle 64 angegeben. Wie in Kapitel 4.3 erläutert wurde, wird bei Simulation der Absorberkolonne mit den Kinetikparametern aus der Literatur für die Bedingungen des Referenzversuchs A1 im Vergleich zum Experiment eine zu niedrige  $\text{CO}_2$ -Abtrennung vorhergesagt. Dies ist in Abbildung 168 durch den Vergleich der experimentell bestimmten  $\text{CO}_2$ -Massenanteile im regenerierten und bel-

Tabelle 64: Übersicht über Kinetikparameter.

Reaktion	Stoßfaktor / $\frac{\text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{s}}$	Aktivierungsenergie $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
Hydrogencarbonatbildung (V), aus [93]	4.3152E13	55471
Carbamatbildung (X), aus [73]	4.49E11	44940
Carbamatbildung (X), angepasst an Messdaten des Absorbers für den Referenzversuch A1 in der Technikumsanlage	12.3E11	44940

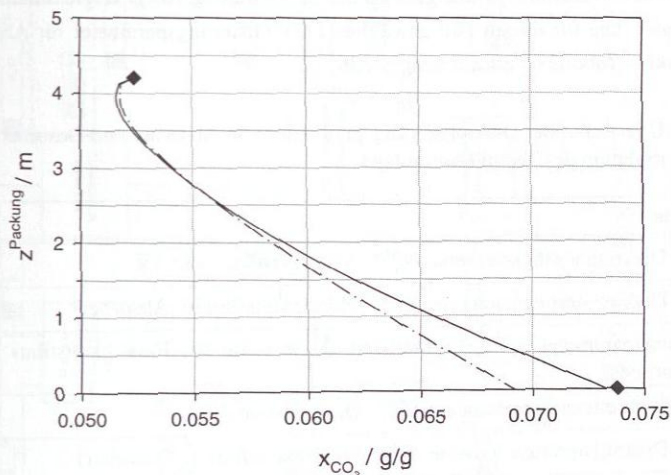


Abbildung 168: Profile des  $\text{CO}_2$ -Massenanteils für die Anpassung des Stoßfaktors  $k_{\infty}$  der Carbamatbildungsreaktion (X) (mit  $\text{B} = \text{H}_2\text{O}$ ) bei Simulation des Absorbers für die experimentellen Daten des Referenzversuchs A1:  $\blacklozenge$  = experimentelle Daten,  $-\cdot-$  = simuliertes Profil für Stoßfaktor aus [73],  $—$  = simuliertes Profil für angepassten Stoßfaktor.

denen Lösungsmittel mit dem berechneten Profil des  $\text{CO}_2$ -Massenanteils in der Flüssigphase der Absorberkolonne zu erkennen. Da die Ursache für diese Abweichung in kinetischen Parametern liegen muss, wird hier für die Simulation der Versuche in der Technikumsanlage der Stoßfaktor der Carbamatbildungsreaktion um einen Faktor von ca. 2,7 erhöht, so dass für die Absorbersimulation eine Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment erreicht wird, wie Abbildung 168 zeigt. Die verwendeten Kinetikparameter sind ebenfalls in Tabelle 64 angegeben.

## D.2 Kolonnenmodell und Simulationsfließbild

In Ergänzung zu den Erläuterungen in den Kapiteln 4.2 bis 4.4 über das verwendete Kolonnenmodell und den Aufbau des Prozessfließbildes werden in den folgenden Abschnitten weitere Details zur Simulation der Technikumsanlage und einer großtechnischen Anlage zusammengestellt.

### D.2.1 Technikumsanlage

Zur Simulation der Technikumsanlage wird das in Abbildung 169 gezeigte Simulationsfließbild verwendet. Die für diesen Fall gewählten Diskretisierungsparameter für Absorber und Desorber sind in Tabelle 65 zusammengestellt.

**Tabelle 65:** Übersicht über Diskretisierungsparameter von Absorber und Desorber für die Simulation der Technikumsanlage.

Parameter	Wert
Anzahl Diskretisierungselemente $N_H^{\text{Abs}}$ (Absorberhöhe)	52
Anzahl Diskretisierungselemente $N_F^{\text{Abs}}$ (Flüssigkeitsfilm im Absorber)	15
Verteilungsparameter $m^{\text{Abs}}$ (Diskretisierungselemente des Flüssigkeitsfilms im Absorber)	30
Anzahl Diskretisierungselemente $N_H^{\text{Des}}$ (Desorberhöhe)	40
Anzahl Diskretisierungselemente $N_F^{\text{Des}}$ (Flüssigkeitsfilm im Desorber)	12
Verteilungsparameter $m^{\text{Des}}$ (Diskretisierungselemente des Flüssigkeitsfilms im Desorber)	45

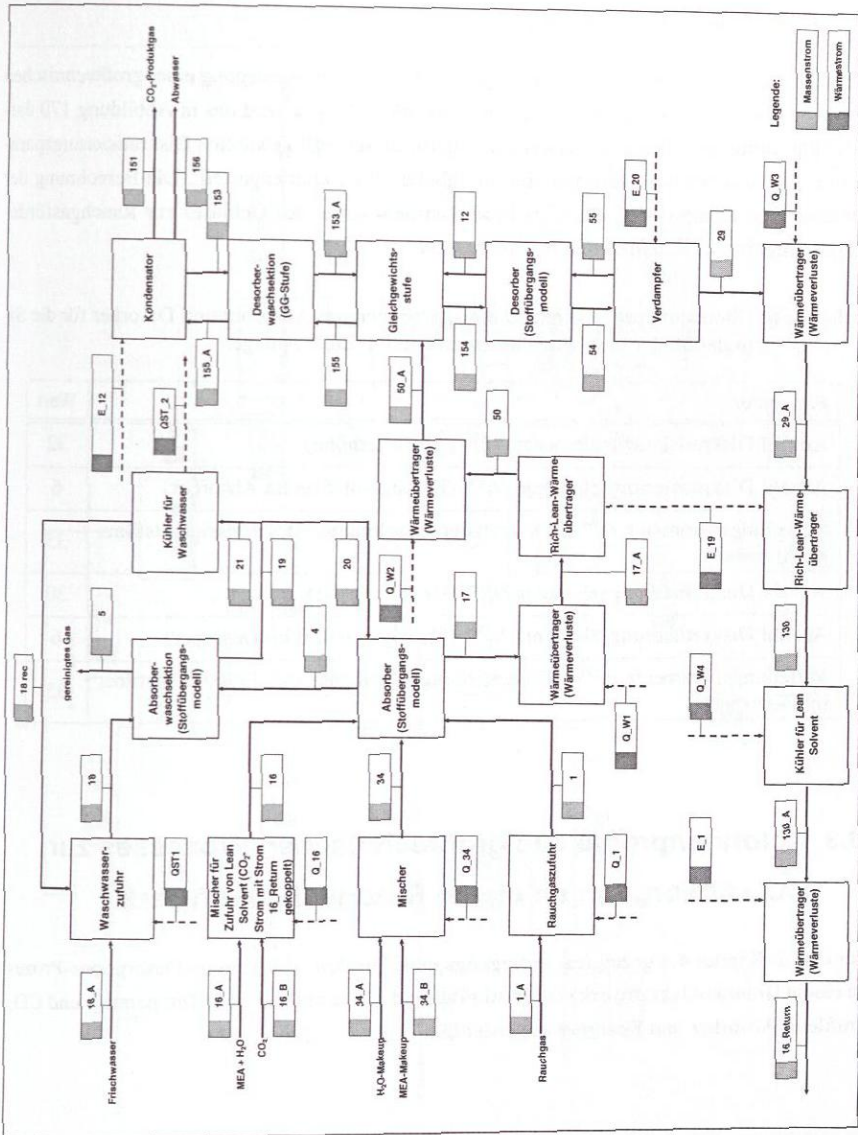


Abbildung 169: Fließbild zur Abbildung der Technikumsanlage in dem Prozesssimulator CHEMASIM.

## D.2.2 Großtechnische Anlage

Für die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Ergebnisse der Auslegung einer großtechnischen Anlage zur  $\text{CO}_2$ -Abtrennung an einem Braunkohlekraftwerk wird das in Abbildung 170 dargestellte Simulationsfließbild verwendet. Die für diesen Fall gewählten Diskretisierungsparameter für Absorber und Desorber sind in Tabelle 66 zusammengestellt. Die Berechnung der mehrstufigen Kompression des  $\text{CO}_2$ -Produktstroms sowie des Gebläses zur Rauchgasförderung erfolgt in einem getrennten Prozessmodell.

**Tabelle 66:** Übersicht über Diskretisierungsparameter von Absorber und Desorber für die Simulation der hier betrachteten großtechnischen Anlage.

Parameter	Wert
Anzahl Diskretisierungselemente $N_H^{\text{Abs}}$ (Absorberhöhe)	32
Anzahl Diskretisierungselemente $N_F^{\text{Abs}}$ (Flüssigkeitsfilm im Absorber)	6
Verteilungsparameter $m^{\text{Abs}}$ (Diskretisierungselemente des Flüssigkeitsfilms im Absorber)	35
Anzahl Diskretisierungselemente $N_H^{\text{Des}}$ (Desorberhöhe)	30
Anzahl Diskretisierungselemente $N_F^{\text{Des}}$ (Flüssigkeitsfilm im Desorber)	6
Verteilungsparameter $m^{\text{Des}}$ (Diskretisierungselemente des Flüssigkeitsfilms im Desorber)	35

## D.3 Kolonnenprofile des großtechnischen Prozesses zur $\text{CO}_2$ -Absorption an einem Braunkohlekraftwerk

Für den in Kapitel 4.4 gezeigten Auslegungspunkt für den Absorptions-Desorptions-Prozess an einem Braunkohlekraftwerk sind in Abbildung 171 die zugehörigen Temperatur- und  $\text{CO}_2$ -Profile in Absorber und Desorber dargestellt.

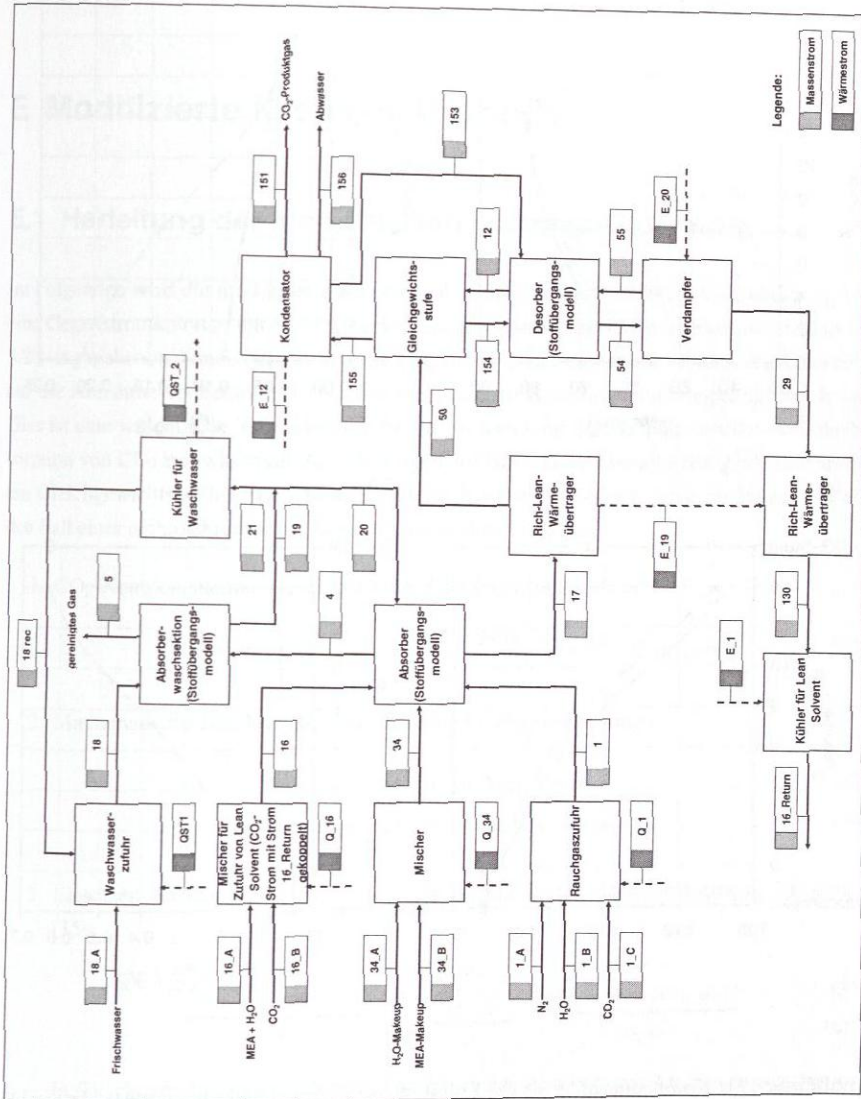
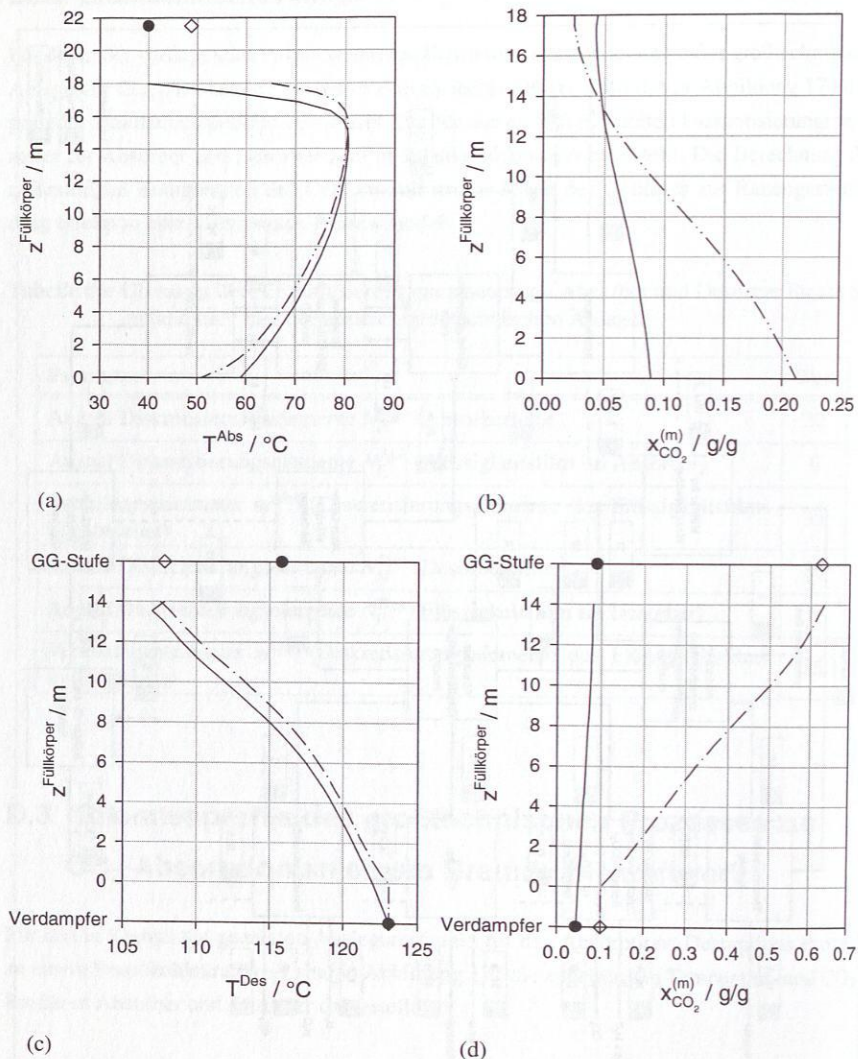


Abbildung 170: Fließbild zur Abbildung der großtechnischen Anlage zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung an einem Braunkohlekraftwerk in dem Prozesssimulator CHEMASIM, das in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde.



**Abbildung 171:** Kolonnenprofile für die Flüssigphase (—) und die Gasphase (---) in Absorber und Desorber für den Auslegungspunkt einer  $\text{CO}_2$ -Abtrennung an einem Braunkohlekraftwerk: I. Absorber: (a) Temperaturprofile (Ebene oberhalb der Waschsektion:  $\diamond$  = Gas,  $\bullet$  = Washwasser). (b) Profile des  $\text{CO}_2$ -Massenanteils. II. Desorber ( $\bullet$  = Flüssigphase,  $\diamond$  = Gasphase): (c) Temperaturprofile. (d) Profile des  $\text{CO}_2$ -Massenanteils.

## E Modifizierte Kremser-Methode

### E.1 Herleitung der modifizierten Kremser-Gleichung

Im Folgenden wird die modifizierte Kremser-Gleichung in den Variablen  $X_{\text{CO}_2}$  und  $p_{\text{CO}_2}$  für eine Gegenstromkolonne mit  $N$  Gleichgewichtsstufen hergeleitet. Dabei gelten die in Kapitel 5.2.1 angegebenen Annahmen. In Erweiterung zu der üblichen Kremser-Gleichung kann hier auf die Annahme verzichtet werden, dass die Gleichgewichtslinie eine Ursprungsgerade ist. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendung der Methode bei der Reaktivabsorption von  $\text{CO}_2$  mit wässrigen Aminlösungen auf Basis einer Linearisierung der gekrümmten Gleichgewichtsisothermen. Die modifizierte Kremser-Gleichung wird im Folgenden für den Fall einer nichtdiskretisierten Gleichgewichtslinie hergeleitet.

1.  $\text{CO}_2$ -Komponentenmengenbilanz einer Gleichgewichtsstufe  $n$ :

$$\frac{p_{\text{CO}_2,n}}{p} \cdot \dot{n}^G + X_{\text{CO}_2,n+1} \cdot \dot{m}^{\text{LM}*} = \frac{p_{\text{CO}_2,n+1}}{p} \cdot \dot{n}^G + X_{\text{CO}_2,n} \cdot \dot{m}^{\text{LM}*} \quad (32)$$

2. Mathematische Beschreibung der linearen Gleichgewichtslinien:

$$p_{\text{CO}_2,n+1} = a \cdot X_{\text{CO}_2,n} + b \quad (33)$$

$$p_{\text{CO}_2,n+2} = a \cdot X_{\text{CO}_2,n+1} + b \quad (34)$$

3. Einsetzen der Gleichungen (33) und (34) in (32) ergibt nach Umformung Gleichung (35):

$$\underbrace{(p_{\text{CO}_2,n+1} - p_{\text{CO}_2,n})}_{\Delta p_{\text{CO}_2,n}} = \underbrace{\frac{\dot{m}^{\text{LM}*} \cdot p}{\dot{n}^G \cdot a}}_A \cdot \underbrace{(p_{\text{CO}_2,n+2} - p_{\text{CO}_2,n+1})}_{\Delta p_{\text{CO}_2,n+1}} \quad (35)$$

In Gleichung (35) ist weiterhin die Definition des Absorptionsfaktors  $A$  angegeben.

4. Für die gesamte Kolonne kann die  $\text{CO}_2$ -Partialdruckdifferenz als Summation der Partialdruckdifferenzen zwischen den einzelnen Gleichgewichtsstufen berechnet werden, so dass mithilfe von Gleichung (35) eine endliche Reihe formuliert werden kann, für die eine geschlossene Lösung existiert. Durch weitere Umformung und Einsetzen der Gleichung der Gleichgewichtslinie erhält man die modifizierte Kremser-Gleichung (36).

Diese gibt eine Beziehung zwischen den  $\text{CO}_2$ -Partialdrücken im eintretenden und austretenden Gas sowie der  $\text{CO}_2$ -Beladung am Austritt der Flüssigphase in Abhängigkeit von der Stufenzahl, des Absorptionsfaktors und der Gleichgewichtslinie an.

$$\Rightarrow p_{\text{CO}_2}^{\text{aus}} - p_{\text{CO}_2}^{\text{ein}} = \left( a \cdot X_{\text{CO}_2}^{\text{aus}} + b - p_{\text{CO}_2}^{\text{ein}} \right) \cdot \begin{cases} N & \text{für } A = 1 \\ \frac{1 - (\frac{1}{A})^N}{1 - \frac{1}{A}} & \text{für } A \neq 1 \end{cases} \quad (36)$$

## E.2 Modellgleichungen für die modifizierte Kremser-Methode

### E.2.1 Modellgleichungen ohne Diskretisierung der Gleichgewichtslinien

Um zunächst einen Überblick über das gesamte Gleichungssystem zur Beschreibung des Absorptions-Desorptions-Prozesses gemäß Abbildung 49 mit den Annahmen aus Kapitel 5.2.1 aber ohne Diskretisierung der Gleichgewichtslinien zu geben, sind im Folgenden alle Modellgleichungen für diesen Fall zusammengestellt.

Berechnung des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks am Absorberaustritt mit Verwendung des  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrads:

$$p_{\text{CO}_2}^{\text{Abs,aus}} = p_{\text{CO}_2}^{\text{Abs,ein}} \cdot (1 - \Psi) \quad (37)$$

Berechnung des Absorptionsfaktors:

$$A = \frac{\dot{m}^{\text{LM}*} \cdot p^{\text{Abs}}}{\dot{m}^{\text{RG}} \cdot a^{\text{Abs}}} \quad (38)$$

Anwendung der modifizierten Kremser-Gleichung auf den Absorber:

$$X_{\text{CO}_2}^{\text{Rich}} = \begin{cases} \frac{1}{a^{\text{Abs}}} \cdot \left( p_{\text{CO}_2}^{\text{Abs,ein}} - \frac{1}{N^{\text{Abs}}} \cdot \left( p_{\text{CO}_2}^{\text{Abs,ein}} - p_{\text{CO}_2}^{\text{Abs,aus}} \right) - b^{\text{Abs}} \right) & \text{für } A = 1 \\ \frac{1}{a^{\text{Abs}}} \cdot \left( p_{\text{CO}_2}^{\text{Abs,ein}} - \frac{1 - \frac{1}{A}}{1 - (\frac{1}{A})^{N^{\text{Abs}}}} \cdot \left( p_{\text{CO}_2}^{\text{Abs,ein}} - p_{\text{CO}_2}^{\text{Abs,aus}} \right) - b^{\text{Abs}} \right) & \text{für } A \neq 1 \end{cases} \quad (39)$$

$\text{CO}_2$ -Komponentenmengenbilanz über den Absorber:

$$X_{\text{CO}_2}^{\text{Lean}} = X_{\text{CO}_2}^{\text{Rich}} - \frac{\dot{n}^{\text{RG}}}{\dot{m}^{\text{LM}*} \cdot p^{\text{Abs}}} \cdot \left( p_{\text{CO}_2}^{\text{Abs,ein}} - p_{\text{CO}_2}^{\text{Abs,aus}} \right) \quad (40)$$

Annahme des Desorbersumpfs als Gleichgewichtsstufe zur Berechnung des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks  $p_{\text{CO}_2}^*$  am Austritt des Verdampfers:

$$p_{\text{CO}_2}^* = a^{\text{Des}} \cdot X_{\text{CO}_2}^{\text{Lean}} + b^{\text{Des}} \quad (41)$$

CO<sub>2</sub>-Komponentenmengenbilanz um den Verdampfer:

$$X_{\text{CO}_2}^* = X_{\text{CO}_2}^{\text{Lean}} + \frac{\dot{n}^{\text{D}}}{\dot{m}^{\text{LM}*} \cdot p^{\text{Des}}} \cdot p_{\text{CO}_2}^* \quad (42)$$

Berechnung des Desorptionsfaktors:

$$D = \frac{\dot{m}^{\text{LM}*} \cdot p^{\text{Des}}}{\dot{n}^{\text{D}} \cdot a^{\text{Des}}} \quad (43)$$

Anwendung der modifizierten Kremser-Gleichung auf den Desorber:

$$\frac{\dot{m}^{\text{LM}*} \cdot p^{\text{Des}}}{\dot{n}^{\text{D}}} \cdot (X_{\text{CO}_2}^{\text{Rich}} - X_{\text{CO}_2}^*) = (a^{\text{Des}} \cdot X_{\text{CO}_2}^* + b^{\text{Des}} - p_{\text{CO}_2}^*) \cdot \begin{cases} N & \text{für } D = 1 \\ \frac{1 - (\frac{1}{D})^{N^{\text{Des}}}}{1 - \frac{1}{D}} & \text{für } D \neq 1 \end{cases} \quad (44)$$

CO<sub>2</sub>-Komponentenmengenbilanz um den Desorber:

$$p_{\text{CO}_2}^{\text{Des, aus}} = p_{\text{CO}_2}^* + \frac{\dot{m}^{\text{LM}*} \cdot p^{\text{Des}}}{\dot{n}^{\text{D}}} \cdot (X_{\text{CO}_2}^{\text{Rich}} - X_{\text{CO}_2}^*) \quad (45)$$

Die Berechnung des Wasserdampfstroms im Desorber bzw. des Kondensatstroms am Kopf-kondensator des Desorbers erfolgt gemäß Gleichung (46). Falls der CO<sub>2</sub>-Partialdruck im Desorbersumpf aus der Gleichgewichtsannahme den Gesamtdruck übersteigt, wird der Wasserdampfstrom auf Null gesetzt.

$$\dot{m}^{\text{Kond}} = \left(1 - \frac{p_{\text{CO}_2}^*}{p^{\text{Des}}}\right) \cdot \dot{n}^{\text{D}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (46)$$

Berechnung des absorbierten CO<sub>2</sub>-Massenstroms:

$$\dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{abs}} = \Psi \cdot \frac{p_{\text{CO}_2}^{\text{Abs, ein}}}{p^{\text{Abs}}} \cdot \dot{n}^{\text{RG}} \cdot M_{\text{CO}_2} \quad (47)$$

Berechnung des Energiebedarfs des Verdampfers basierend auf den vier Energieanteilen der Energiebilanz, die mit den obigen Ergebnissen berechnet werden können:

$$\begin{aligned} \dot{Q}^{\text{Verd}} &= \dot{m}^{\text{LM}*} \cdot c_p^{\text{LM, mix}} \cdot (T^{\text{LM, Des, aus}} - T^{\text{LM, Des, ein}}) \\ &+ \dot{m}^{\text{Kond}} \cdot c_p^{\text{L, H}_2\text{O}} \cdot (T^{\text{LM, Des, ein}} - T^{\text{Kond}}) \\ &+ \dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{abs}} \cdot \Delta h_{\text{abs}} + \dot{m}^{\text{Kond}} \cdot \Delta h_{\text{v, H}_2\text{O}} \end{aligned} \quad (48)$$

Berechnung des spezifischen Energiebedarfs des Verdampfers:

$$q^{\text{Verd}} = \frac{\dot{Q}^{\text{Verd}}}{\dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{abs}}} \quad (49)$$

## E.2.2 Modellgleichungen mit Diskretisierung der Gleichgewichtsisothermen in drei Liniensegmente

Das im vorherigen Abschnitt dargestellte Gleichungssystem gilt für den Fall, dass in Absorber und Desorber jeweils eine lineare Gleichgewichtslinie vorliegt. Im Folgenden wird die Erweiterung dieses Gleichungssystems auf den Fall von linearisierten Gleichgewichtsisothermen mit drei Diskretisierungsabschnitten erläutert. Dabei wird angenommen, dass die Arbeitslinien von Absorber und Desorber jeweils in allen drei Diskretisierungsabschnitten auftreten. Dann müssen die modifizierten Kremser-Gleichungen für Absorber und Desorber jeweils für die drei zugehörigen Diskretisierungssegmente (vgl. z.B. Abb. 51 in Kapitel 5.2.2) aufgestellt werden. Zur Lösung des dann vorliegenden Gleichungssystems müssen in Erweiterung zu den Gleichungen des vorherigen Abschnitts weitere Gleichungen für die Kopplung an den Segmentgrenzen formuliert werden. Im Folgenden wird beschrieben, welche Gleichungen in dem erweiterten Gleichungssystem auftreten.

1. Die Segmentgrenzen der linearisierten Gleichgewichtsisothermen in Absorber und Desorber ergeben sich durch die Schnittpunkte der verwendeten Liniensegmente.
2. Für jeden Diskretisierungsabschnitt muss die Berechnungsgleichung für den Absorptions- bzw. Desorptionsfaktor aufgestellt werden.
3. Für jeden Diskretisierungsabschnitt im Absorber müssen die modifizierte Kremser-Gleichung (Gl. (39)) und die Komponentenmengenbilanz für CO<sub>2</sub> (Gl. (40)) aufgestellt werden.
4. Als Kopplungsbedingung wird eine Gleichung zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der theoretischen Anzahl an Gleichgewichtsstufen des gesamten Absorbers und der Anzahl an Gleichgewichtsstufen in den einzelnen Diskretisierungssegmenten benötigt. Hier wird eine einfache Addition der Anzahl an Gleichgewichtsstufen in den einzelnen Diskretisierungssegmenten gewählt:

$$N^{\text{Abs}} = N_1^{\text{Abs}} + N_2^{\text{Abs}} + N_3^{\text{Abs}} \quad (50)$$

5. Die Gleichungen zur Beschreibung des Verdampfers am Desorbersumpf entsprechen denen aus Kapitel E.2.1 (Gl. (41) und (42)). Dabei muss Gleichung (41) auf die relevante Gleichgewichtslinie angewendet werden.
6. Für jeden Diskretisierungsabschnitt im Desorber müssen die modifizierte Kremser-Gleichung (Gl. (44)) und die Komponentenmengenbilanz für CO<sub>2</sub> (Gl. (45)) aufgestellt werden.

7. Analog zum Absorber muss auch für den Desorber ein Zusammenhang zwischen der Anzahl an theoretischen Gleichgewichtsstufen in den einzelnen Diskretisierungssegmenten und der Anzahl an theoretischen Gleichgewichtsstufen im Desorber aufgestellt werden. Hier wird eine einfache Addition der Anzahl an Gleichgewichtsstufen in den einzelnen Diskretisierungssegmenten gewählt:

$$N^{\text{Des}} = N_1^{\text{Des}} + N_2^{\text{Des}} + N_3^{\text{Des}} \quad (51)$$

8. Die Berechnung des Wasserdampfstroms im Desorber und die weitere Berechnung des Energiebedarfs erfolgt analog zu den Gleichungen (46) bis (49) in Kapitel E.2.1.

Die erläuterte Vorgehensweise bei der Berechnung des Absorptions-Desorptions-Kreislaufs muss in geeigneter Weise angepasst werden, falls die Arbeitslinie von Absorber und/oder Desorber nicht in allen drei Diskretisierungsabschnitten liegt. Dann wird die modifizierte Kremser-Gleichung nur in den relevanten Abschnitten angewendet. Zudem muss die Bedingung für die Anzahl an theoretischen Gleichgewichtsstufen entsprechend angepasst werden.

### E.3 Diskretisierung von Gleichgewichtsisothermen

Die als Basis für die Anwendung der modifizierten Kremser-Methode auf die Lösungsmittel MEA (0.3 g/g in H<sub>2</sub>O), CASTOR1 und CASTOR2 vorhandenen Gleichgewichtsisothermen bei 40 °C und 120 °C sind in Kapitel 5.2.2 in Abbildung 50 dargestellt. Die Wahl der Abschnitte zur Diskretisierung dieser Gleichgewichtsisothermen in jeweils drei lineare Segmente für die relevanten Partialdruckbereiche in Absorber bzw. Desorber erfolgte in manueller Weise, so dass eine möglichst gute Beschreibung der Gleichgewichtsisothermen erreicht wird. Die verwendeten Parameter für die mathematische Beschreibung der Gleichgewichtslinien mit der Geradengleichung (52) sind in Tabelle 67 angegeben.

$$p_{\text{CO}_2} = a \cdot X_{\text{CO}_2} + b \quad (52)$$

### E.4 Ergebnisse der modifizierten Kremser-Methode

In Ergänzung zu Kapitel 5.2.2 sind hier weitere Ergebnisse der Anwendung der modifizierten Kremser-Methode dargestellt. Abbildung 172 zeigt für die Berechnung eines Absorptions-Desorptions-Prozesses an einem Steinkohlekraftwerk mit den in Kapitel 5.2.2 genannten Bedingungen den spezifischen Energiebedarf in Abhängigkeit von dem L/G-Verhältnis. Die Ver-

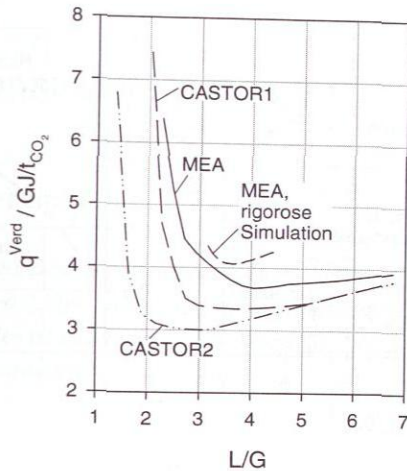
**Tabelle 67:** Parameter für die Geradengleichungen zur Beschreibung der Liniensegmente der diskretisierten Gleichgewichtsisothermen für wässrige Lösungen von 0.3 g/g MEA, CASTOR1 und CASTOR2.

		MEA	CASTOR1	CASTOR2
Absorber, Segment I	a / (mbar kg)/mol	70.632	52.022	32.838
	b / mbar	-147.890	-85.199	-78.555
Absorber, Segment II	a / (mbar kg)/mol	233.240	123.980	122.560
	b / mbar	-526.090	-232.370	-349.140
Absorber, Segment III	a / (mbar kg)/mol	795.000	249.359	370.155
	b / mbar	-1912.100	-521.125	-1195.775
Desorber, Segment I	a / (mbar kg)/mol	139.930	125.590	176.640
	b / mbar	-31.310	-47.991	-93.220
Desorber, Segment II	a / (mbar kg)/mol	877.070	624.440	680.150
	b / mbar	-904.070	-499.520	-715.580
Desorber, Segment III	a / (mbar kg)/mol	3654.060	3004.520	2546.410
	b / mbar	-5674.690	-3509.040	-3866.030

läufe unterscheiden sich von denen eines Braunkohlekraftwerks aufgrund der ähnlichen Randbedingungen nur geringfügig.

Abbildung 173a verdeutlicht anhand der Ergebnisse aus der Anwendung der modifizierten Kremser-Methode für die Randbedingungen eines Braunkohlekraftwerks das typische Verhalten der vier Anteile am Regenerationsenergiebedarf in Abhängigkeit vom Lösungsmittelstrom. Abbildung 173b zeigt für diesen Fall die Verläufe der CO<sub>2</sub>-Beladung im regenerierten und beladenen Lösungsmittelstrom. Die Ursache für den konstanten Wert des Rich Loadings liegt in der Annahme, dass im Absorber aufgrund von unendlicher Stufenzahl die Gleichgewichtsisotherme erreicht wird. Bei den hier gezeigten L/G-Verhältnissen tritt der Gleichgewichtszustand immer im Absorbersumpf auf. Die analogen Verläufe für die Berechnung mit den Randbedingungen des GuD-Kraftwerks sind in den Abbildungen 173c und 173d dargestellt.

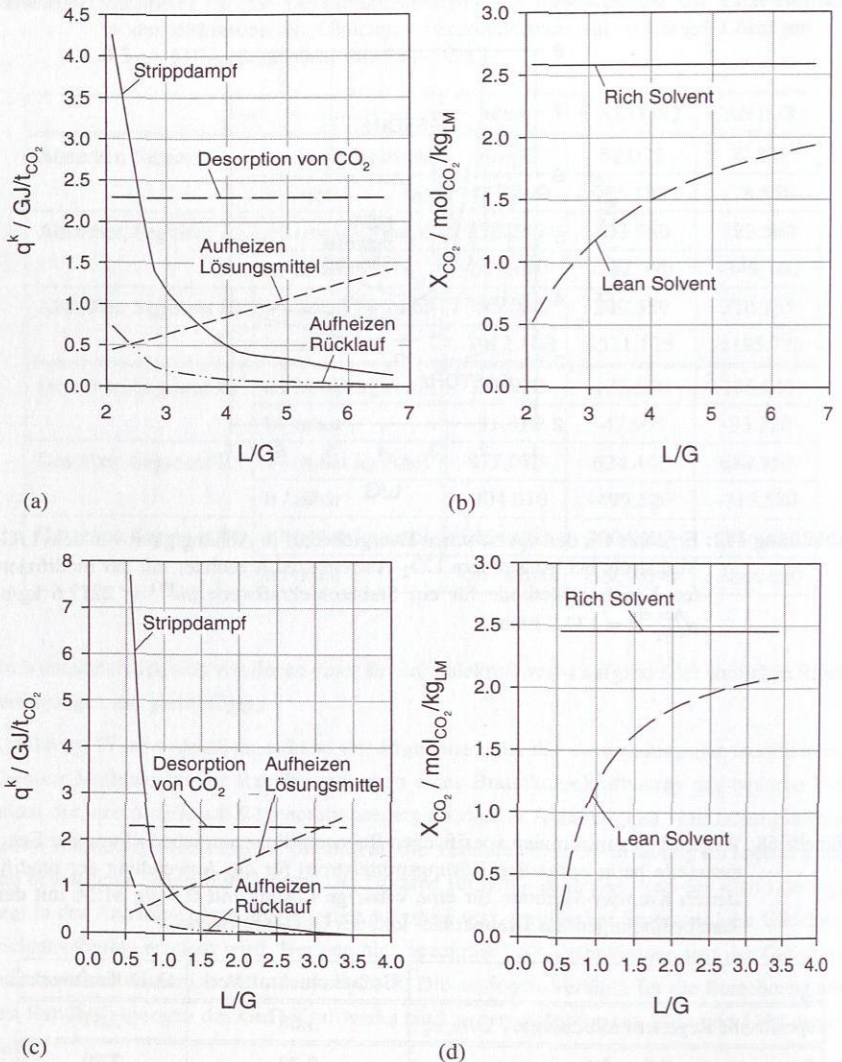
Tabelle 68 zeigt einen Vergleich der Energieanteile für den Absorptions-Desorptions-Prozess eines Braunkohle- und GuD-Kraftwerks für den Fall mit dem minimalen spezifischen Regenerationsenergiebedarf beim optimalen Lösungsmittelstrom basierend auf den Ergebnissen der modifizierten Kremser-Methode. Die Unterschiede resultieren aus den verschiedenen Zuständen des zu behandelnden Rauchgases.



**Abbildung 172:** Ergebnis für den spezifischen Energiebedarf in Abhängigkeit von dem L/G-Verhältnis bei konstantem  $\text{CO}_2$ -Abtrenngrad berechnet mit der modifizierten Kremser-Methode für ein Steinkohlekraftwerk ( $\dot{m}^{\text{RG}} = 2217.6 \text{ kg/h}$ ;  $p_{\text{CO}_2}^{\text{Abs, ein}} = 134.7 \text{ mbar}$ ).

**Tabelle 68:** Vergleich des minimalen spezifischen Regenerationsenergiebedarf und der Energieanteile beim optimalen Lösungsmittelstrom für die Anwendung der modifizierten Kremser-Methode für eine wässrige Lösung mit  $0.3 \text{ g/g}$  MEA mit den Randbedingungen des Braunkohle- und des GuD-Kraftwerks.

	Braunkohlekraftwerk	GuD-Kraftwerk
spezifische Regenerationsenergie / $\text{GJ/t}_{\text{CO}_2}$	3.68	3.87
Desorption von $\text{CO}_2$ / $\text{GJ/t}_{\text{CO}_2}$	2.29	2.29
Strippdampf / $\text{GJ/t}_{\text{CO}_2}$	0.38	0.45
Aufheizen Lösungsmittel / $\text{GJ/t}_{\text{CO}_2}$	0.94	1.05
Aufheizen Kondensatrücklauf / $\text{GJ/t}_{\text{CO}_2}$	0.07	0.08



**Abbildung 173:** Ergebnis der modifizierten Kremser-Methode für die Berechnung mit einer wässrigen Lösung von 0.3 g/g MEA bei Variation des Lösungsmittelstroms für unterschiedliche Rauchgasbedingungen: I. Braunkohlekraftwerk: (a) Energieanteile. (b)  $\text{CO}_2$ -Beladungen in Rich und Lean Solvent. II. GuD-Kraftwerk: (c) Energieanteile. (d)  $\text{CO}_2$ -Beladungen in Rich und Lean Solvent.

## F Degradationsuntersuchungen

### F.1 Literaturübersicht

In der Literatur sind zahlreiche Veröffentlichungen zu finden, die sich mit der oxidativen Degradation beschäftigen. Dabei werden im Wesentlichen experimentelle Untersuchungen durchgeführt. Die Tabellen 69 und 70 geben eine Übersicht über die wichtigsten Versuchsbedingungen dieser Literaturstellen.

Tabelle 69: Übersicht über Experimente zur oxidativen Degradation in der Literatur.

Referenz	Beschreibung	Temperatur	$P_{O_2}$ $X_i^G$	bzw. $P_{O_2}$	Gaszufuhr	Flüssigkeitsmenge	Versuchsdauer	Analysenmethode
Supap et al. 2001 [122]	Degradationsexperimente zur Aufstellung eines einfachen Kinetikansatzes	120 °C, 140 °C, 160 °C	2,41 bar $O_2$ , 3,45 bar $O_2$	2,41 bar $O_2$ , 3,45 bar $O_2$	diskontinuierlich, nur bei Druckabfall	230 ml	bis zu 12 Tage	GC-MS, ca. 2,5 ml Flüssigkeitsproben
Bello und Idem 2006 [12]	Variation von Versuchsbedingungen, Versuche mit und ohne $NaVO_3$ , Angabe eines Reaktionskinetikansatzes	55 °C, 100 °C, 120 °C	2,5 bar $O_2$ , 3,5 bar $O_2$	2,5 bar $O_2$ , 3,5 bar $O_2$	diskontinuierlich, nur bei Druckabfall	230 ml	ca. 6 - 30 Tage	HPLC, ca. 2,5 ml Flüssigkeitsproben
Uyanga und Idem 2007 [133]	Variation versch. Versuchsparameter, Angabe eines Reaktionsgeschwindigkeitsansatzes, der auch $SO_2$ berücksichtigt	55 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C	2,5 bar $O_2$ + 6-196 ppm $SO_2$	2,5 bar $O_2$ + 6-196 ppm $SO_2$	diskontinuierlich, nur bei Druckabfall	450 ml	bis zu 10 Tage	HPLC, ca. 3 ml Flüssigkeitsproben
Lawal und Idem 2006 [76]	Untersuchung der oxidativen Degradation in wässrigen Lösungen von MEA + MDEA	55 °C, 100 °C, 120 °C	2,5 bar $O_2$	2,5 bar $O_2$	diskontinuierlich, nur bei Druckabfall	450 ml	ca. 10 - 20 Tage	HPLC, ca. 3 ml Flüssigkeitsproben
Supap et al. 2006 [121]	Analyse von Degradationsprodukten mit GC-MS, HPLC, CE; Verlauf von Produktkonzentrationen über der Zeit	55 °C, 120 °C	2,5 bar $O_2$	2,5 bar $O_2$	diskontinuierlich, nur bei Druckabfall	400 ml	bis zu 24 Tage	GC-MS, HPLC, CE, ca. 2,5 ml Flüssigkeitsprobe
Lawal et al. 2005 [77]; Bello und Idem 2005 [11]; Lawal und Idem 2005 [75]	Angabe von Degradationsprodukten und umfangreichen Degradationsmechanismen, Aussagen über den Einfluss von Versuchsbedingungen	55 °C, 100 °C, 120 °C	2,5 bar $O_2$ , 3,5 bar $O_2$	2,5 bar $O_2$ , 3,5 bar $O_2$	diskontinuierlich, nur bei Druckabfall	230 ml, 400 ml, 450 ml	ca. 6 Tage bis zu 22 Tage	GC-MS, ca. 2,5 - 3 ml Flüssigkeitsproben

**Tabelle 70:** Übersicht über Experimente zur oxidativen Degradation in der Literatur (Fortsetzung).

Referenz	Beschreibung	Temperatur	$p_{O_2}$ , bzw. $x_{O_2}^G$	Gaszufuhr	Flüssigkeitsmenge	Versuchsdauer	Analysemethode
Chi und Rochelle 2002 [28]	Versuche mit Additiven und Degradationsinhibitoren, Auswertung in stationärer Vorgang nach Änderung von Versuchsbedingungen (ca. 1 - 2 h)	55 °C	Luft oder N <sub>2</sub>	5 l/min	500 ml	mehrere Stunden	NH <sub>3</sub> -Produktstrom FT-IR
Goff und Rochelle 2004 [46]; Goff und Rochelle 2006 [47]	Mechanismus der oxidativen Degradation, Variation von Versuchsbedingungen, Einfluss von Fe- und Cu-Ionen; Untersuchung verschiedener Additive als Degradationsinhibitor für wässrige MEA-Lösungen, die Cu-Ionen enthalten	55 °C	Luft + CO <sub>2</sub>	bis zu 8 l/min	550 g	ca. 8-17 h für eine Versuchsreihe	NH <sub>3</sub> -Produktstrom FT-IR
Sexton und Rochelle 2006 [107]	Analyse des zeitlichen Verlaufs von Degradationsprodukten	55 °C	98% O <sub>2</sub> / 2% CO <sub>2</sub>	100 ml/min bzw. 8 l/min	350 ml	12 - 14 Tage	Regelmäßige Flüssigkeitsproben, Analyse von Degradationsprodukten mittels Ionenchromatographie
Blachly und Ravner 1966 [15]	Untersuchung der oxidativen Degradation mit zwei Inhibitoren, Peroxidfänger werden gezeigt	55 °C, 98 °C	Luft, Luft + 1% CO <sub>2</sub>	300 ml/min	300 ml	ca. 4 - 14 Tage	Nasschemische Analyse von NH <sub>3</sub>
Rooney et al. 1998 [97]	Analyse von Degradationsprodukten, Angabe von Degradationsmechanismen zur Bildung von organischen Säuren	82 °C	Luft	5.5 ml/min	935 g	28 Tage	alle 7 Tage wird eine Flüssigkeitsprobe von 15 ml entnommen, Analyse mittels Ionenchromatographie

## F.2 Geräte- und Chemikalienübersicht für die Apparatur zur Degradationsuntersuchung

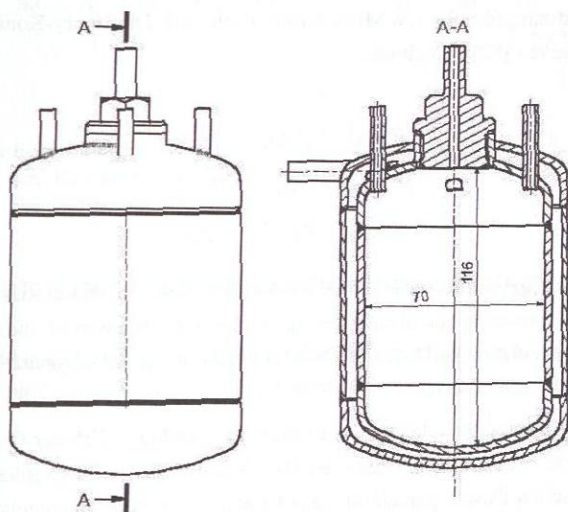
Zur Untersuchung des Degradationsverhaltens von Lösungsmitteln bei Kontakt mit unterschiedlichen Gasen wird der in Abbildung 54 (Kapitel 5.3.2.1) gezeigte Versuchsaufbau verwendet. Eine Übersicht über die eingesetzten Geräte und Apparate wird in Tabelle 71 gegeben. Abbildung 174 zeigt eine Skizze des Druckreaktors. Die verwendeten Chemikalien bei Degradationsuntersuchungen mit MEA sind in Tabelle 72 aufgelistet.

**Tabelle 71:** Übersicht über Apparate und Geräte des Versuchsaufbaus zur Degradationsuntersuchung.

Bezeichnung	Beschreibung
Glasreaktor	Kolben mit Temperiermantel ohne Bodenstützen (temperiertes Volumen ca. 400 ml; Art.-Nr. 1366463650) und HWS-Planschliff-Deckel (Art.-Nr. 1366006420); beides von der Firma Häberle Labortechnik
Druckreaktor	Eigenkonstruktion des ITT, siehe Skizze in Abbildung 174, Reaktorvolumen ca. 410 ml
Ventil zum Druckaufbau	Winkelfeindosierventil 1Z-HOA-EPR-SS-TC-OXY aus Edelstahl, Firma Parcom, 1/16", mit Umdrehungszähler
Gaszufuhrleitungen	1/16" aus Peek und Edelstahl, Firma Klaus Ziemer GmbH (Upchurch)
Betriebsgerät für MFC und Druckregelung	Vier- und Achtkanal-Betriebsgerät für Gasflussregler und Druckregelung, Typ 647C, Firma MKS Instruments Deutschland GmbH
Betriebsgerät für Druckanzeige	Einkanal-Betriebsgerät für Baratron Druckaufnehmer, Typ PR 4000 S, Firma MKS Instruments Deutschland GmbH
Digitale Gasflussregler	Typ 1179B, Firma MKS Instruments Deutschland GmbH, maximaler Durchfluss 10 sccm N <sub>2</sub> (Bezug 0°C, 1013 mbar), Genauigkeit ≤ 0.5% vom Messwert + 0.2 % vom Endwert
Absolutdruckaufnehmer	Baratron Typ 750B, Firma MKS Instruments Deutschland GmbH, Bereichsendwert 10 bar, Genauigkeit ≤ 1% vom Messwert
Magnetrührer	IKAMAG RCT basic, IKA-Werke GMBH&CO.KG, Skala von 1 bis 10 entspricht 50 - 1100 Umdrehungen/min
Thermostat	F25-HD, Arbeitsbereich -40 °C - 200 °C, Temperaturkonstanz ±0.01 K, Firma Julabo Labortechnik GmbH, Thermostatmedium: Silikonöl M20 (Firma Carl Roth), Viton-Schlauch
Kühlthermostat	Phoenix PI-C41P, Firma ThermoHaake, Kühlflüssigkeit: Mischung aus Wasser und Ethylenglykol
Datenerfassung / Anlagensteuerung	Labview 6.1, Firma National Instruments

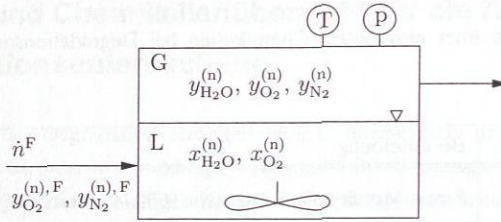
**Tabelle 72:** Übersicht über eingesetzte Chemikalien bei Degradationsuntersuchungen mit MEA.

Bezeichnung	Beschreibung
Monoethanolamin reinst	Firma Merck KGaA (Art.-Nr. 100844), Reinheit $\geq 99.5\%$
H <sub>2</sub> O	eigene Herstellung am ITT in einer Bidistille
N <sub>2</sub>	Gasflasche Stickstoff 5.0 $\geq 99.999$ Vol%, Firma Air Liquide
O <sub>2</sub>	Gasflasche Sauerstoff 4.5 $\geq 99.995$ Vol%, Firma Air Liquide
CO <sub>2</sub>	Gasflasche Kohlendioxid 4.5 $\geq 99.995$ Vol%, Firma Air Liquide

**Abbildung 174:** Skizze des Druckreaktors in dem Versuchsaufbau zum Screening des Degradationsverhaltens neuer Lösungsmittel.

### F.3 Abschätzung der Sauerstofflöslichkeit

Zur Abschätzung der Sauerstofflöslichkeit in einer wässrigen MEA-Lösung wird die in Abbildung 175 dargestellte Gleichgewichtsstufe betrachtet, womit in einer ersten Näherung der Druckreaktor zur Degradationsuntersuchung abgebildet werden soll. Durch Anwendung des vereinfachten Raoult'schen Gesetzes (Gleichungen (53) und ((54)) bzw. des vereinfachten Henry'schen Gesetzes (Gleichung (55)) kann in einer ersten Näherung die Temperaturabhängigkeit



**Abbildung 175:** Modell des Versuchsreaktors zur Abschätzung der O<sub>2</sub>-Löslichkeit in Wasser.

gigkeit der O<sub>2</sub>-Konzentration in der Flüssigphase abgeschätzt werden. Die Dampfdruckkurve von Wasser wird mit der Korrelation von Saul und Wagner [101] beschrieben. Die Berechnung des Reinstoffdampfdrucks von MEA erfolgt nach [98]. Die Henry-Konstante von O<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O wird nach Harvey [52] berechnet.

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^s(T) \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}^{(n)} = p_{\text{H}_2\text{O}} \quad (53)$$

$$p_{\text{MEA}}^s(T) \cdot x_{\text{MEA}}^{(n)} = p_{\text{MEA}} \quad (54)$$

$$H_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}(T) \cdot x_{\text{O}_2}^{(n)} = p_{\text{O}_2} \quad (55)$$

Basierend auf den angegebenen Gleichungen werden mit der Annahme, dass das Verhältnis von N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> im Feedstrom und in der Gleichgewichtsstufe identisch ist, die in Abbildung 55 in Kapitel 5.3.2.1 gezeigten Verläufe des O<sub>2</sub>-Molanteils in der Flüssigphase bei unterschiedlichen Randbedingungen berechnet.

Wird bei der Betrachtung der Gleichgewichtsstufe in Abbildung 175 der O<sub>2</sub>-Partialdruck in der Gasphase direkt vorgegeben, so kann der O<sub>2</sub>-Molanteil in der Flüssigphase mit dem vereinfachten Henryschen Gesetz gemäß Gl. (55) berechnet werden. Entsprechende Ergebnisse sind in Abbildung 176 dargestellt. Die gezeigte Temperaturabhängigkeit der O<sub>2</sub>-Löslichkeit wird durch die Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante bestimmt.

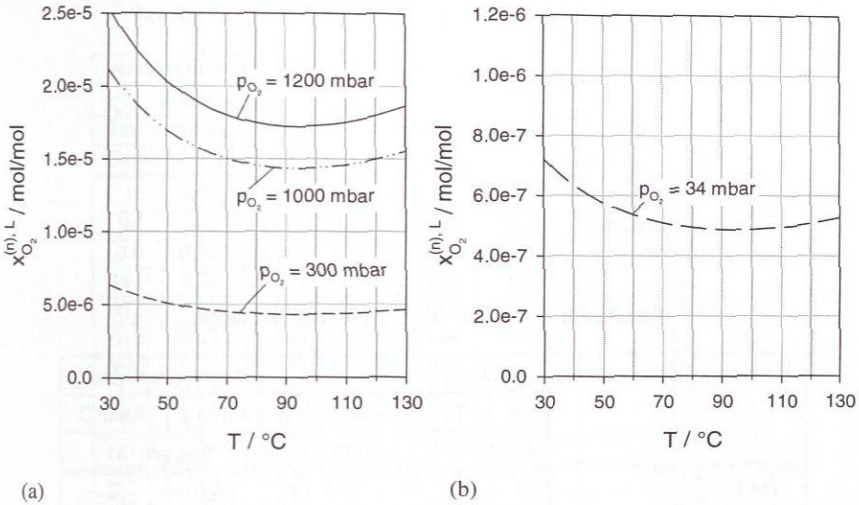


Abbildung 176: Berechnung des O<sub>2</sub>-Molanteils in der Flüssigphase nach dem vereinfachten Henryschen Gesetz bei direkter Vorgabe von unterschiedlichen O<sub>2</sub>-Partialdrücken.

### F.4 Messdaten der Degradationsuntersuchungen

Eine Übersicht über die durchgeführten Degradationsversuche ist in Tabelle 73 gegeben. In den Tabellen 74 bis 82 sind die detaillierten Ergebnisse jedes einzelnen Versuchs zusammengestellt.

Tabelle 73: Übersicht über Degradationsversuche.

Versuch	Lösungsmittel	Reaktor		Gasstrom			Degradationsrate $\xi$	
		p	T	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Amin 1	Amin 2
		bar	°C	$\mathcal{N} \text{ cm}^3/\text{h}$			$\text{g}_{\text{Amin}}/(\text{t} \cdot \text{h})$	
DA1	0.3 g/g MEA	1	90	4	3	3	50.0	-
DA2		4	120	4	3	3	213.9	-
DA3		4	120	7	0	3	-4.0	-
DA4		4	120	7	3	0	312.9	-
DA5		4	120	14	6	0	377.1	-
DA6		1	90	0	10	0	296.7	-
DA7		4	40	14	6	0	-25.5	-
DA8		1	90	10	0	0	-27.0	-
DA9		4	120	10	0	0	29.4	-
DB1	CASTOR1	1	90	4	3	3	41.8	24.3
DB2		4	120	4	3	3	102.7	288.2
DC1	CASTOR2	1	90	4	3	3	-4.8	69.5
DC2		4	120	4	3	3	-26.4	342.1

Tabelle 74: Zusammenfassung des Degradationsversuchs DA1.

Versuchsnummer: DA1						
$x_{\text{MEA}}^{(m)}$ in Einwaage: 0.301 g/g						
Reaktordruck: 1 bar				Reaktortemperatur: 90 °C		
Gaszufuhr: 4 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ N <sub>2</sub> , 3 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ O <sub>2</sub> , 3 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ CO <sub>2</sub>						
t	$x_{\text{MEA}}^{(m)}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{(m)}$	$x_{\text{CO}_2}^{(m)}$	$\sum x_i$	$x_{\text{MEA}}^{(m), \text{LM}^*}$	$\alpha_{\text{CO}_2}$
[h]	[g/g]	[g/g]	[g/g]	[g/g]	[g/g]	[mol <sub>CO<sub>2</sub></sub> /mol <sub>MEA</sub> ]
0.0	0.301	0.702	0.003	1.006	0.300	0.013
14.0	0.291	0.681	0.014	0.986	0.299	0.068
37.5	0.281	0.684	0.042	1.008	0.291	0.208
61.9	0.272	0.667	0.065	1.004	0.290	0.332
90.2	0.269	0.657	0.078	1.003	0.291	0.401
116.8	0.267	0.664	0.079	1.010	0.287	0.409
133.7	0.268	0.664	0.079	1.011	0.287	0.411
181.3	0.269	0.667	0.078	1.015	0.287	0.405
228.9	0.263	0.676	0.079	1.018	0.280	0.416
254.6	0.266	0.686	0.070	1.021	0.279	0.365
279.7	0.273	0.686	0.069	1.029	0.285	0.353
302.0	0.268	0.691	0.054	1.013	0.280	0.278
335.3	0.266	0.699	0.053	1.018	0.275	0.278
374.1	0.275	0.696	0.053	1.024	0.283	0.269

Tabelle 75: Zusammenfassung des Degradationsversuchs DA2.

Versuchsnummer: DA2						
$x_{\text{MEA}}^{(m)}$ in Einwaage: 0.300 g/g						
Reaktordruck: 4 bar				Reaktortemperatur: 120 °C		
Gaszufuhr: 4 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ N <sub>2</sub> , 3 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ O <sub>2</sub> , 3 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ CO <sub>2</sub>						
t	$x_{\text{MEA}}^{(m)}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{(m)}$	$x_{\text{CO}_2}^{(m)}$	$\sum x_i$	$x_{\text{MEA}}^{(m), \text{LM}^*}$	$\alpha_{\text{CO}_2}$
[h]	[g/g]	[g/g]	[g/g]	[g/g]	[g/g]	[mol <sub>CO<sub>2</sub></sub> /mol <sub>MEA</sub> ]
0.0	0.312	0.697	0.000	1.009	0.309	0.000
0.0	0.311	0.695	0.001	1.007	0.309	0.006
5.2	0.307	0.709	0.004	1.020	0.302	0.019
22.6	0.297	0.692	0.029	1.018	0.301	0.135
46.5	0.283	0.676	0.055	1.014	0.295	0.270
72.0	0.274	0.667	0.069	1.010	0.291	0.348
94.0	0.270	0.669	0.070	1.010	0.288	0.362
118.3	0.264	0.663	0.069	0.997	0.285	0.365
141.8	0.258	0.666	0.069	0.993	0.279	0.371
165.5	0.252	0.672	0.068	0.992	0.273	0.373
189.4	0.244	0.669	0.066	0.979	0.267	0.373
206.5	0.234	0.671	0.070	0.975	0.258	0.415

Tabelle 76: Zusammenfassung des Degradationsversuchs DA3.

Versuchsnummer: DA3						
$x_{\text{MEA}}^{(m)}$ in Einwaage: 0.300 g/g						
Reaktordruck: 4 bar				Reaktortemperatur: 120 °C		
Gaszufuhr: 7 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ N <sub>2</sub> , 0 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ O <sub>2</sub> , 3 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ CO <sub>2</sub>						
t	$x_{\text{MEA}}^{(m)}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{(m)}$	$x_{\text{CO}_2}^{(m)}$	$\sum x_i$	$x_{\text{MEA}}^{(m), \text{LM}^*}$	$\alpha_{\text{CO}_2}$
[h]	[g/g]	[g/g]	[g/g]	[g/g]	[g/g]	[mol <sub>CO<sub>2</sub></sub> /mol <sub>MEA</sub> ]
0.0	0.302	0.683	0.002	0.986	0.306	0.008
17.5	0.296	0.674	0.019	0.988	0.305	0.090
40.6	0.290	0.664	0.043	0.998	0.304	0.208
66.0	0.284	0.634	0.065	0.983	0.309	0.318
88.8	0.282	0.629	0.071	0.982	0.309	0.352
115.1	0.281	0.641	0.071	0.994	0.305	0.352
146.9	0.282	0.637	0.071	0.990	0.307	0.351
210.6	0.283	0.632	0.071	0.986	0.309	0.348
260.3	0.280	0.638	0.071	0.990	0.305	0.353

Tabelle 77: Zusammenfassung des Degradationsversuchs DA4.

Versuchsnummer: DA4						
$x_{\text{MEA}}^{(m)}$ in Einwaage: 0.300 g/g						
Reaktordruck: 4 bar				Reaktortemperatur: 120 °C		
Gaszufuhr: 7 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ N <sub>2</sub> , 3 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ O <sub>2</sub> , 0 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ CO <sub>2</sub>						
t	$x_{\text{MEA}}^{(m)}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{(m)}$	$x_{\text{CO}_2}^{(m)}$	$\sum x_i$	$x_{\text{MEA}}^{(m), \text{LM}^*}$	$\alpha_{\text{CO}_2}$
[h]	[g/g]	[g/g]	[g/g]	[g/g]	[g/g]	[mol <sub>CO<sub>2</sub></sub> /mol <sub>MEA</sub> ]
0.0	0.309	0.704	-	1.012	0.305	-
19.4	0.304	-	-	-	-	-
42.3	0.300	0.703	-	1.003	0.299	-
69.6	0.292	-	-	-	-	-
89.9	0.287	0.704	-	0.991	0.290	-
166.3	0.260	0.711	-	0.971	0.268	-
188.3	0.252	-	-	-	-	-
188.3	0.253	0.716	-	0.969	0.261	-
210.8	0.246	-	-	-	-	-
231.7	0.239	-	-	-	-	-
256.4	0.230	0.711	-	0.941	0.244	-

**Tabelle 78:** Zusammenfassung des Degradationsversuchs DA5.

Versuchsnummer: DA5					
$x_{\text{MEA}}^{(m)}$ in Einwaage: 0.300 g/g					
Reaktordruck: 4 bar			Reaktortemperatur: 120 °C		
Gaszufuhr: 14 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ N <sub>2</sub> , 6 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ O <sub>2</sub> , 0 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ CO <sub>2</sub>					
t	$x_{\text{MEA}}^{(m)}$	t	$x_{\text{MEA}}^{(m)}$	t	$x_{\text{MEA}}^{(m)}$
[h]	[g/g]	[h]	[g/g]	[h]	[g/g]
0.0	0.311	93.2	0.280	190.3	0.243
22.3	0.296	122.4	0.269	214.3	0.229
46.1	0.291	143.9	0.262	238.4	0.217
70.1	0.286	168.2	0.251	261.9	0.208

**Tabelle 79:** Zusammenfassung des Degradationsversuchs DA6.

Versuchsnummer: DA6					
$x_{\text{MEA}}^{(m)}$ in Einwaage: 0.305 g/g					
Reaktordruck: 1 bar			Reaktortemperatur: 90 °C		
Gaszufuhr: 0 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ N <sub>2</sub> , 0 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ O <sub>2</sub> , 10 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ CO <sub>2</sub>					
t	$x_{\text{MEA}}^{(m)}$	t	$x_{\text{MEA}}^{(m)}$	t	$x_{\text{MEA}}^{(m)}$
[h]	[g/g]	[h]	[g/g]	[h]	[g/g]
0.0	0.305	114.4	0.281	231.9	0.242
16.0	0.301	135.9	0.276	260.0	0.235
40.9	0.298	159.1	0.269	281.0	0.225
66.8	0.293	185.0	0.262	306.1	0.217
92.1	0.286	212.1	0.253	327.8	0.209

**Tabelle 80:** Zusammenfassung des Degradationsversuchs DA7.

Versuchsnummer: DA7					
$x_{\text{MEA}}^{(m)}$ in Einwaage: 0.300 g/g					
Reaktordruck: 4 bar			Reaktortemperatur: 40 °C		
Gaszufuhr: 14 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ N <sub>2</sub> , 6 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ O <sub>2</sub> , 0 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ CO <sub>2</sub>					
t	$x_{\text{MEA}}^{(m)}$	t	$x_{\text{MEA}}^{(m)}$	t	$x_{\text{MEA}}^{(m)}$
[h]	[g/g]	[h]	[g/g]	[h]	[g/g]
0.0	0.314	50.8	0.313	167.0	0.317
21.8	0.307	70.9	0.316	191.4	0.315
46.2	0.312	92.8	0.310		

**Tabelle 81:** Zusammenfassung des Degradationsversuchs DA8.

Versuchsnummer: DA8					
$x_{\text{MEA}}^{(m)}$ in Einwaage: 30.035 g/g					
Reaktordruck: 1 bar			Reaktortemperatur: 90 °C		
Gaszufuhr: 10 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ N <sub>2</sub> , 0 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ O <sub>2</sub> , 0 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ CO <sub>2</sub>					
t	$x_{\text{MEA}}^{(m)}$	t	$x_{\text{MEA}}^{(m)}$	t	$x_{\text{MEA}}^{(m)}$
[h]	[g/g]	[h]	[g/g]	[h]	[g/g]
0.0	0.305	41.0	0.306	91.1	0.308
19.6	0.306	64.9	0.307	99.0	0.307

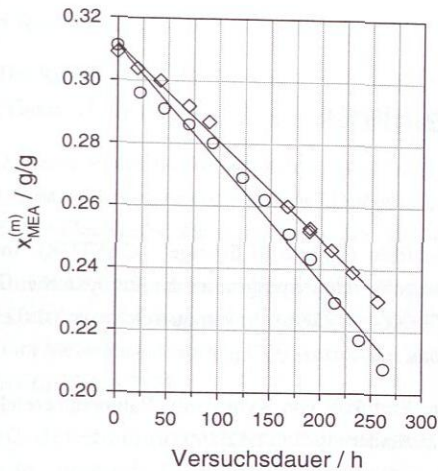
**Tabelle 82:** Zusammenfassung des Degradationsversuchs DA9.

Versuchsnummer: DA9					
$x_{\text{MEA}}^{(m)}$ in Einwaage: 0.300 g/g					
Reaktordruck: 4 bar			Reaktortemperatur: 120 °C		
Gaszufuhr: 10 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ N <sub>2</sub> , 0 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ O <sub>2</sub> , 0 $\mathcal{N}\text{cm}^3$ CO <sub>2</sub>					
t	$x_{\text{MEA}}^{(m)}$	t	$x_{\text{MEA}}^{(m)}$	t	$x_{\text{MEA}}^{(m)}$
[h]	[g/g]	[h]	[g/g]	[h]	[g/g]
0.0	0.313	117.1	0.313	188.1	0.309
2.5	0.313	139.0	0.308	210.7	0.307
43.9	0.313	162.7	0.306		

## F.5 Weitere Ergebnisse und Auswertungen

In Kapitel 5.3.2.1 wird der Einfluss des O<sub>2</sub>-Stofftransports von der Gas- in die Flüssigphase auf die Bestimmung der Degradationsrate diskutiert. In Ergänzung dazu sind in Abbildung 177 die Verläufe des MEA-Massenanteils in Abhängigkeit von der Zeit bei Verdopplung des Feedgasmengenstroms vom Versuch DA4 zum Versuch DA5 dargestellt.

Zur Diskussion des MEA-Verlustes durch oxidative Degradation in Kapitel 5.3.2.2 basierend auf dem Ergebnis des Degradationsversuchs DA2 wird in Tabelle 83 die zugehörige Abschätzungsrechnung gezeigt. Dafür werden typische Bedingungen für einen Prozess zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung an einem Braunkohlekraftwerk verwendet. Es wird ein L/G-Verhältnis von 3.8 sowie eine Verweilzeit des Lösungsmittels in der gesamten Anlage von 0.5 h angenommen. Da die experimentell bestimmte Degradationsrate bei einer Versuchstemperatur von 120 °C ermittelt wurde, wird zur Abschätzung des MEA-Verlustes lediglich der Holdup im Desorber betrachtet. Aufgrund der verschärften Bedingungen bezüglich des O<sub>2</sub>-Partialdrucks in der Versuchsreihe DA2 im Vergleich zu dem Absorptions-Desorptions-Prozess ist damit zu rechnen, dass der abgeschätzte MEA-Verlust durch oxidative Degradation größer ist als bei einer realen Anlage.



**Abbildung 177:** Zeitliche Verläufe des MEA-Massenanteils bei Verdopplung des Feedgas-mengenstroms bei den Reaktorbedingungen  $p = 4$  bar und  $T = 120^{\circ}\text{C}$  (DA4  $\diamond$ :  $7 \mathcal{N}\text{cm}^3 \text{N}_2$ ,  $3 \mathcal{N}\text{cm}^3 \text{O}_2$ ; DA5  $\circ$ :  $14 \mathcal{N}\text{cm}^3 \text{N}_2$ ,  $6 \mathcal{N}\text{cm}^3 \text{O}_2$ ).

**Tabelle 83:** Abschätzung der Größenordnung des MEA-Verlustes durch oxidative Degradation für den Fall einer  $\text{CO}_2$ -Abtrennung an einem Braunkohlekraftwerk anhand des Ergebnisses des Screeningversuchs DA2 mit verschärften Bedingungen.

Variable	Wert	Gleichung
Gasstrom / t/h	3569	(a)
abgetrennter $\text{CO}_2$ -Massenstrom / t/h	680	(b)
L/G-Verhältnis	3.8	(c)
Lösungsmittelstrom / t/h	13561	(d) = (a) · (c)
Verweilzeit des Lösungsmittels in der Anlage / h	0.5	(e)
Lösungsmittelholdup / t	6780	(f) = (d) · (e)
Lösungsmittelholdup im Desorber / t	3390	(g) = (f)/2
Degradationsrate $\xi$ / $\text{g}_{\text{MEA}}/(\text{t h})$	213.9	(h)
MEA-Verlust / t/h	0.73	(i) = (g) · (h)
MEA-Verlust pro abgetr. $\text{CO}_2$ / $\text{kg}_{\text{MEA}}/\text{t}_{\text{CO}_2}$	1.1	(j) = (i)/(b)

## Literaturverzeichnis

- [1] EU-Projekt „CO<sub>2</sub>, from Capture to Storage“ (CASTOR): Integriertes Forschungsprojekt im 6. Forschungsrahmenprogramm der Europäischen Kommission, Vertragsnummer SES6-CT-2004-502586, Projektlaufzeit vom 01.02.2004 bis 31.01.2008, [www.co2castor.com](http://www.co2castor.com).
- [2] Vereinte Nationen, Protokoll von Kyoto zum Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen (11.12.1997).
- [3] D. AARON, C. TSOURIS: Separation of CO<sub>2</sub> from Flue Gas: A Review. *Separation Science and Technology* **40** (2005) 321 – 348.
- [4] M. R. M. ABU-ZAHRA, J. P. M. NIEDERER, P. H. M. FERON, G. F. VERSTEEG: CO<sub>2</sub> capture from power plants: Part II. A parametric study of the economical performance based on monoethanolamine. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **1** (2007) 135 – 142.
- [5] M. R. M. ABU-ZAHRA, L. H. J. SCHNEIDERS, J. P. M. NIEDERER, P. H. M. FERON, G. F. VERSTEEG: CO<sub>2</sub> capture from power plants: Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **1** (2007) 37 – 46.
- [6] N. ASPRION: Nonequilibrium Rate-Based Simulation of Reactive Systems: Simulation Model, Heat Transfer, and Influence of Film Discretization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 2054 – 2069.
- [7] N. ASPRION: Simulation of Mass Transfer in Reactive Absorption. In: W. MARQUARDT, C. PANTELIDES (Herausgeber), 16th European Symposium on Computer Aided Process Engineering and 9th International Symposium on Process Systems Engineering, 9.-13. Juli 2006, Garmisch-Partenkirchen. Elsevier, Amsterdam (2006) ISBN 0-444-52969-1.
- [8] D. M. AUSTGEN, G. T. ROCHELLE, X. PENG, C. C. CHEN: Model of Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems Using the Electrolyte-NRTL Equation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **28** (1989) 1060 – 1073.

- [9] D. W. BAILEY, P. H. M. FERON: Post-combustion Decarbonisation Processes. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **60** (2005) 461 – 474.
- [10] R. BARCHAS: The Kerr-McGee/Abb Lummus Crest Technology for the Recovery of CO<sub>2</sub> from Stack Gases. *Energy Convers. Mgmt* **33** (1992) 333 – 340.
- [11] A. BELLO, R. O. IDEM: Pathways for the Formation of Products of the Oxidative Degradation of CO<sub>2</sub>-Loaded Concentrated Aqueous Monoethanolamine Solutions during CO<sub>2</sub> Absorption from Flue Gases. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 945 – 969.
- [12] A. BELLO, R. O. IDEM: Comprehensive Study of the Kinetics of the Oxidative Degradation of CO<sub>2</sub> Loaded and Concentrated Aqueous Monoethanolamine (MEA) with and without Sodium Metavanadate during CO<sub>2</sub> Absorption from Flue Gases. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 2569 – 2579.
- [13] S. M. BENSON, C. OLDENBURG, M. HOVERSTEN, S. IMBUS (Herausgeber): Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations - Results from the CO<sub>2</sub> Capture Project Volume Two: Geologic Storage of Carbon Dioxide with Monitoring and Verification. Elsevier, Amsterdam, 1. Auflage (2005).
- [14] S. BISHNOI, G. T. ROCHELLE: Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: reaction kinetics, mass transfer and solubility. *Chemical Engineering Science* **55** (2000) 5531 – 5543.
- [15] C. H. BLACHLY, H. RAVNER: Stabilization of Monoethanolamine Solutions in Carbon Dioxide Scrubbers. *J. Chem. Eng. Data* **11** (1966) 401 – 403.
- [16] E. BLANCHON LE BOUHELEC, P. MOUGIN, A. BARREAU, R. SOLIMANDO: Rigid Modeling of the Acid Gas Heat of Absorption in Alkanolamine Solutions. *Energy Fuels* **21** (2007) 2044 – 2055.
- [17] P. M. M. BLAUWHOFF, G. F. VERSTEEG, W. P. M. VAN SWAAIJ: A Study on the Reaction between CO<sub>2</sub> and Alkanolamines in Aqueous Solutions. *Chemical Engineering Science* **39** (1984) 207 – 225.
- [18] D. BONENFANT, M. MIMEAULT, R. HAUSLER: Determination of the Structural Features of Distinct Amines Important for the Absorption of CO<sub>2</sub> and Regeneration in Aqueous Solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (2003) 3179 – 3184.
- [19] R. BREDESEN, K. JORDAL, O. BOLLAND: High-temperature membranes in power generation with CO<sub>2</sub> capture. *Chemical Engineering and Processing* **43** (2004) 1129 – 1158.

- [20] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT: Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft (2002).
- [21] W. BÖTTINGER: NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktivabsorption von Kohlendioxid in wässrigen Aminlösungen. Fortschr.-Ber. VDI Reihe 3 Nr. 851. VDI-Verlag, Düsseldorf (2006).
- [22] A. L. CHAFFEE, G. P. KNOWLES, Z. LIANG, J. ZHANG, P. XIAO, P. A. WEBLEY: CO<sub>2</sub> capture by adsorption: Materials and process development. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **1** (2007) 11 – 18.
- [23] A. CHAKMA, P. TONTIWACHWUTHIKUL: Designer Solvents for Energy Efficient CO<sub>2</sub> Separation from Flue Gas Streams. In: P. RIEMER, B. ELIASSON, A. WOKAUN (Herausgeber), *Greenhouse Gas Control Technologies: Proceedings of the 4th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, 30. August-2. September 1998, Interlaken, Schweiz. Elsevier, Amsterdam (1999) 35 – 42. ISBN 008043018X.
- [24] S. CHAKRAVARTI, A. GUPTA, B. HUNEK: Advanced Technology for the Capture of Carbon Dioxide from Flue Gases. In: *Conference Proceedings of the First National Conference on Carbon Sequestration*, Washington DC, 15.-17. Mai 2001. National Energy Technology Laboratory (NETL), USA (2001) .
- [25] H. CHANG, C.-M. SHIH: Simulation and Optimization for Power Plant Flue Gas CO<sub>2</sub> Absorption-Stripping Systems. *Separation Science and Technology* **40** (2005) 877 – 909.
- [26] D. G. CHAPEL, C. L. MARIZ, J. ERNEST: Recovery of CO<sub>2</sub> from Flue Gases: Commercial Trends. In: *Conference Proceedings of the Canadian Society of Chemical Engineers Annual Meeting*, 4.-6. October, 1999, Saskatoon, Saskatchewan, Canada (1999) .
- [27] S. CHI, G. T. ROCHELLE: Oxidative Degradation of Monoethanolamine. In: *Conference Proceedings of the First National Conference on Carbon Sequestration*, Washington DC, 15.-17. Mai 2001. National Energy Technology Laboratory (NETL), USA (2001) .
- [28] S. CHI, G. T. ROCHELLE: Oxidative Degradation of Monoethanolamine. *Ind. Eng. Chem. Res.* **41** (2002) 4178 – 4186.
- [29] P. CHIESA, S. CONSONNI, T. KREUTZ, R. WILLIAMS: Co-production of hydrogen, electricity and CO<sub>2</sub> from coal with commercially ready technology. Part A: Performance and emissions. *International Journal of Hydrogen Energy* **30** (2005) 747 – 767.

- [30] L.-F. CHIU, M.-H. LI: Heat Capacity of Alkanolamine Aqueous Solutions. *J. Chem. Eng. Data* **44** (1999) 1396 – 1401.
- [31] S. CONSONNI, G. LOZZA, G. PELLICCIA, S. ROSSINI, F. SAVIANO: Chemical-Looping Combustion for Combined Cycles with CO<sub>2</sub>. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* **128** (2006) 525 – 534.
- [32] A. CORTI, L. LOMBARDI: Reduction of Carbon Dioxide Emissions from a SCGT/CC by Ammonia Solution Absorption - Preliminary Results. *The International Journal of Thermodynamics* **7** (2004) 173 – 181.
- [33] J. T. CULLINANE, G. T. ROCHELLE: Carbon dioxide absorption with aqueous potassium carbonate promoted by piperazine. *Chemical Engineering Science* **59** (2004) 3619–3630.
- [34] J. T. CULLINANE, G. T. ROCHELLE: Thermodynamics of aqueous potassium carbonate, piperazine and carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria* **227** (2005) 197–213.
- [35] J. T. CULLINANE, G. T. ROCHELLE: Kinetics of Carbon Dioxide Absorption into Aqueous Potassium Carbonate and Piperazine. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 2531 – 2545.
- [36] H. DANG, G. T. ROCHELLE: CO<sub>2</sub> Absorption Rate and Solubility in Monoethanolamine/Piperazine/Water. In: Conference Proceedings of the First National Conference on Carbon Sequestration, Washington DC, 15.-17. Mai 2001. National Energy Technology Laboratory (NETL), USA (2001) .
- [37] Y.-F. DIAO, X.-Y. ZHENG, B.-S. HE, C.-H. CHEN, X.-C. XU: Experimental study on capturing CO<sub>2</sub> greenhouse gas by ammonia scrubbing. *Energy Conversion and Management* **45** (2004) 2283 – 2296.
- [38] R. DUNKER: Wege zum emissionsfreien Kohlekraftwerk. *BWK* **57** (2005) 46 – 50.
- [39] A. ESTEBAN, V. HERNANDEZ, K. LUNSFORD: Exploit the Benefits of Methanol. In: Conference Proceedings of the 79th GPA Annual Convention. Atlanta. Gas Processors Association, Tulsa, OK, USA (2000) .
- [40] J. EWERS, W. RENZENBRINK: Bestandsaufnahme und Einordnung der verschiedenen Technologien zur CO<sub>2</sub>-Minderung. *VGB PowerTech* **4** (2005) 46 – 51.
- [41] M. EWERT: Die Bedeutung von Kraftwerken mit CO<sub>2</sub>-Abtrennung für Planungen des zukünftigen Erzeugungs-Portfolios. *VGB PowerTech* **10** (2005) 36 – 40.

- [42] P. H. M. FERON, N. A. M. TEN ASBROEK: New Solvents Based on Amino-Acid Salts for CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gases. In: Greenhouse Gas Control Technologies: Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 5.-9. September 2004, Vancouver, Kanada (2004) .
- [43] S. FREGUIA, G. T. ROCHELLE: Modeling of CO<sub>2</sub> Capture by Aqueous Monoethanolamine. *AIChE Journal* **49** (2003) 1676 – 1686.
- [44] E. GAL: Ultra Cleaning of Combustion Gas Including the Removal of CO<sub>2</sub>. Patentschrift WO 2006/022885.
- [45] R. GOEDECKE (Herausgeber): Fluidverfahrenstechnik. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2006).
- [46] G. S. GOFF, G. T. ROCHELLE: Monoethanolamine Degradation: O<sub>2</sub> Mass Transfer Effects under CO<sub>2</sub> Capture Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** (2004) 6400 – 6408.
- [47] G. S. GOFF, G. T. ROCHELLE: Oxidation Inhibitors for Copper and Iron Catalyzed Degradation of Monoethanolamine in CO<sub>2</sub> Capture Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 2513 – 2521.
- [48] A. M. GOLDMAN, A. G. LEIBUSH: Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Monoethanolamine in the Temperature Range 75 °C - 140 °C. *Trudy Gosudarst. Nauch.-Issledov. Proekt. Inst. Azot. Prom.* **10** (1959) 54 – 82.
- [49] M. GUPTA, I. COYLE, K. THAMBIMUTHU: CO<sub>2</sub> Capture Technologies and Opportunities in Canada. Strawman Document for CO<sub>2</sub> Capture and Storage (CC&S) Technology Roadmap. In: Proceedings of the 1st Canadian CC&S Technology Roadmap Workshop, 18.-19. September 2003, Calgary, Alberta, Canada (2003) .
- [50] G. GÖTTLICHER: Capture, Transport and Storage of CO<sub>2</sub> from Fossil-fired Power Plants. *VGB PowerTech* **5** (2003) 96 –101.
- [51] G. GÖTTLICHER: CO<sub>2</sub>-Emissionsminderung durch „Carbon Management“. *ew* **102** (2003) 42 – 45.
- [52] A. H. HARVEY: Semiempirical Correlation for Henry's Constants over Large Temperature Ranges. *AIChE Journal* **42** (1996) 1491 – 1494.
- [53] T. HEYER: Vorbereitung auf den Emissionszertifikatehandel. *EuroHeat&Power* **33** (2004) 38 – 40.
- [54] M. T. HO, G. LEAMON, G. W. ALLINSON, D. E. WILEY: Economics of CO<sub>2</sub> and Mixed Gas Geosequestration of Flue Gas Using Gas Separation Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 2546 – 2552.

- [55] S. HOCH: Laufende Dissertation am Lehrstuhl für Thermodynamik der Universität Kaiserslautern. Private Mitteilung. (2008).
- [56] S. HOCH, R. NOTZ, H. P. MANGALAPALLY, N. ASPRION, H. GARCIA, J. N. KNUDSEN, P.-J. VILHELMSSEN, J. N. JENSEN, O. BIEDE, H. HASSE: CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Rauchgasen mit Monoethanolamin: Experimentelle Untersuchung in verschiedenen Skalen, Modellierung, Simulation und Auslegung einer großtechnischen Anlage. ProcessNet-Jahrestagung 2007, 16.-18. Oktober 2007, Aachen. In: *Chemie Ingenieur Technik* **79** (2007) 1319.
- [57] G. HOCHGESAND: Anwendung von Absorptionsverfahren für die CO<sub>2</sub>-Entfernung aus Natur- und Synthesegasen. *Chemie Ingenieur Technik* **40** (1968) 432 – 440.
- [58] G. HOCHGESAND: Rectisol and Purisol. *Industrial and Engineering Chemistry* **62** (1970) 37 – 43.
- [59] H. HUANG, S.-G. CHANG, T. DORCHAK: Method to Regenerate Ammonia for the Capture of Carbon Dioxide. *Energy Fuels* **16** (2002) 904 – 910.
- [60] IPCC: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA (2005).
- [61] IPCC: Summary for Policymakers. In: S. SOLOMON, D. QIN, M. MANNING, Z. CHEN, M. MARQUIS, K. B. AVERYT, M. TIGNOR, H. L. MILLER (Herausgeber), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA (2007).
- [62] IPCC: Summary for Policymakers. In: M. L. PARRY, O. F. CANZIANI, J. P. PALUTIKOF, P. J. VAN DER LINDEN, C. E. HANSON (Herausgeber), *Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA (2007).
- [63] IPCC: Summary for Policymakers. In: B. METZ, O. R. DAVIDSON, P. R. BOSCH, R. DAVE, L. A. MEYER (Herausgeber), *Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA (2007).

- [64] A. JAMAL, A. MEISEN, C. JIM LIM: Kinetics of carbon dioxide absorption and desorption in aqueous alkanolamine solutions using a novel hemispherical contactor-I. Experimental apparatus and mathematical modeling. *Chemical Engineering Science* **61** (2006) 6571 – 6589.
- [65] A. JAMAL, A. MEISEN, C. JIM LIM: Kinetics of carbon dioxide absorption and desorption in aqueous alkanolamine solutions using a novel hemispherical contactor-II: Experimental results and parameter estimation. *Chemical Engineering Science* **61** (2006) 6590 – 6603.
- [66] M. S. JASSIM, G. T. ROCHELLE: Innovative Absorber/Stripper Configurations for CO<sub>2</sub> Capture by Aqueous Monoethanolamine. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 2465 – 2472.
- [67] F.-Y. JOU, A. E. MATHER, F. D. OTTO: The Solubility of CO<sub>2</sub> in a 30 Mass Percent Monoethanolamine Solution. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **73** (1995) 140 – 147.
- [68] A. KATHER: Energieverfahrenstechnik für eine emissionsarme und Ressourcen schonende Stromerzeugung. *Chemie Ingenieur Technik* **75** (2003) 1434 – 1437.
- [69] I. KIM, H. F. SVENDSEN: Heat of Absorption of Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) in Monoethanolamine (MEA) and 2-(Aminoethyl)ethanolamine (AEEA) Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46** (2007) 5803 – 5809.
- [70] A. KOHL, R. NIELSEN: Gas Purification. Gulf Professional Publishing, Houston, Texas, 5. Auflage (1997).
- [71] T. KREUTZ, R. WILLIAMS, S. CONSONNI, P. CHIESA: Co-production of hydrogen, electricity and CO<sub>2</sub> from coal with commercially ready technology. Part B: Economic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **30** (2005) 769 – 784.
- [72] B. KRONBERGER, A. LYNDFELT, G. LÖFFLER, H. HOFBAUER: Design and Fluid Dynamic Analysis of a Bench-Scale Combustion System with CO<sub>2</sub> Separation – Chemical-Looping Combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 546 – 556.
- [73] L. KUCKA: Modellierung und Simulation der reaktiven Absorption von Sauer gasen mit Alkanolaminlösungen. In: Berichte aus der Verfahrenstechnik. Shaker Verlag, Aachen (2003).
- [74] S. S. LADDHA, P. V. DANCKWERTS: The Absorption of CO<sub>2</sub> by Amine-Potash Solutions. *Chemical Engineering Science* **37** (1982) 665 – 667.

- [75] A. O. LAWAL, R. O. IDEM: Effects of Operating Variables on the Product Distribution and Reaction Pathways in the Oxidative Degradation of CO<sub>2</sub>-Loaded Aqueous MEA-MDEA Blends during CO<sub>2</sub> Absorption from Flue Gas Streams. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 986 – 1003.
- [76] A. O. LAWAL, R. O. IDEM: Kinetics of the Oxidative Degradation of CO<sub>2</sub> Loaded and Concentrated Aqueous MEA-MDEA Blends during CO<sub>2</sub> Absorption from Flue Gas Streams. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 2601 – 2607.
- [77] O. LAWAL, A. BELLO, R. IDEM: The Role of Methyl Diethanolamine (MDEA) in Preventing the Oxidative Degradation of CO<sub>2</sub> Loaded and Concentrated Aqueous Monoethanolamine (MEA)-MDEA Blends during CO<sub>2</sub> Absorption from Flue Gases. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 1874 – 1896.
- [78] J. I. LEE, F. D. OTTO, A. E. MATHER: The Solubility of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> in Aqueous Monoethanolamine Solutions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **52** (1974) 803 – 805.
- [79] J. I. LEE, F. D. OTTO, A. E. MATHER: Equilibrium between Carbon Dioxide and Aqueous Monoethanolamine Solutions. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **26** (1976) 541 – 549.
- [80] R. N. MADDOX, A. H. BHAIRI, J. R. DIERS, P. A. THOMAS: Equilibrium Solubility of Carbon Dioxide or Hydrogen Sulfide in Aqueous Solutions of Monoethanolamine, Diglycolamine, Diethanolamine and Methyldiethanolamine. Research Report RR-104. Gas Processors Association, Tulsa, OK, USA (1987).
- [81] S. MA'MUN, R. NILSEN, H. F. SVENDSEN, O. JULIUSSEN: Solubility of Carbon Dioxide in 30 mass % Monoethanolamine and 50 mass % Methyldiethanolamine Solutions. *J. Chem. Eng. Data* **50** (2005) 630 – 634.
- [82] S. MA'MUN, H. F. SVENDSEN, K. A. HOFF, O. JULIUSSEN: Selection of new absorbents for carbon dioxide capture. *Energy Conversion and Management* **48** (2007) 251 – 258.
- [83] H. P. MANGALAPALLY: Laufende Dissertation am Lehrstuhl für Thermodynamik der Universität Kaiserslautern. Private Mitteilung. (2008).
- [84] J. W. MASON, B. F. DODGE: Equilibrium Absorption of Carbon Dioxide by Solutions of the Ethanolamines. *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.* **32** (1936) 27 – 48.
- [85] B. MCKEE: Solutions for the 21st Century, Zero Emissions Technologies for Fossil Fuels. *Technology status report*, Working Party on Fossil Fuels, International Energy Agency, Paris (2002).

- [86] T. MIMURA, H. KUMAZAWA, Y. YAGI, T. TAKASHINA, R. YOSHIYAMA, A. HONDA: Evaluation of Alkanolamine Chemical Absorbents for CO<sub>2</sub> from Kinetic Measurements. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* **32** (2006) 236 – 241.
- [87] T. MIMURA, S. SHIMIJO, T. SUDA, M. ILJIMA, S. MITSUOKA: Research and Development on Energy Saving Technology for Flue Gas Carbon Dioxide Recovery and Steam System in Power Plant. *Energy Conversion and Management* **36** (1995) 397 – 400.
- [88] T. MIMURA, H. SIMAYOSHI, T. SUDA, M. IJIMA, S. MITUOKA: Development of Energy Saving Technology for Flue Gas Carbon Dioxide Recovery in Power Plant by Chemical Absorption Method and Steam System. *Energy Conversion and Management* **38** (1997) S57 – S62.
- [89] R. NAQVI, O. BOLLAND: Multi-stage chemical looping combustion (CLC) for combined cycles with CO<sub>2</sub> capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **1** (2007) 19 – 30.
- [90] B. A. OYENEKAN, G. T. ROCHELLE: Energy Performance of Stripper Configurations for CO<sub>2</sub> Capture by Aqueous Amines. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 2457 – 2464.
- [91] R. H. PERRY, D. W. GREEN (Herausgeber): Perry's chemical engineers' handbook. McGraw-Hill, New York, 7. Auflage (2001).
- [92] P. PETROV, G. EWERT, H. RÖHM: Chemisorptive Removal of Carbon Dioxide from Process Streams Using a Reactive Bubble Column with Simultaneous Production of Usable Materials. *Chem. Eng. Technol.* **29** (2006) 1084 – 1089.
- [93] B. R. W. PINSENT, L. PEARSON, F. J. W. ROUGHTON: The Kinetics of Combination of Carbon Dioxide with Hydroxide Ions. *Trans. Faraday Soc.* **52** (1956) 1512 – 1519.
- [94] T. PINTOLA, P. TONTIWACHWUTHIKUL, A. MEISEN: Simulation of pilot plant and industrial CO<sub>2</sub>-MEA absorbers. *Gas Separation & Purification* **7** (1993) 47 – 52.
- [95] A. B. RAO, E. S. RUBIN: Identifying Cost-Effective CO<sub>2</sub> Control Levels for Amine-Based CO<sub>2</sub> Capture Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 2421 – 2429.
- [96] P. C. ROONEY, D. D. DANIELS: Oxygen solubility in various alkanolamine/water mixtures. *Petroleum Technology Quarterly* **1998 / Q2** (1998) 97 – 101.
- [97] P. C. ROONEY, M. S. DUPART, T. R. BACON: The Role of Oxygen in the Degradation of MEA, DGA, DEA and MDEA. In: Proceedings of the 48<sup>th</sup> Annual Laurance Reid Gas Conditioning Conference, 1.-4. März, 1998, Norman, Oklahoma (1998) .

- [98] R. ROWLEY, W. WILDING, J. OSCARSON, Y. YANG, N. ZUNDEL, T. DAUBERT, R. DANNER: DIPPR®Data Compilation of Pure Compound Properties. Design Institute for Physical Properties AIChE, New York, NY (2007).
- [99] M. T. SANDER, C. L. MARIZ: The Flour Daniel Econamine FG Process: Past Experience and Present Day Focus. *Energy Conversion and Management* **33** (1992) 341 – 348.
- [100] K. SATTLER: Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 3. Auflage (2001).
- [101] A. SAUL, W. WAGNER: International Equations for the Saturation Properties of Ordinary Water Substance. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **16** (1987) 893 – 901.
- [102] F. SCHAFHAUSEN: Emissions Trading - Emerging Markets: A New Environmental Regime is Taking Shape in Germany. *VGB PowerTech* **1/2** (2005) 54 – 62.
- [103] H. W. SCHMIDT: Grundlagen der absorptiven Entfernung von CO<sub>2</sub> aus Synthesegasen. *Chemie Ingenieur Technik* **40** (1968) 425 – 431.
- [104] B. SCHMITT-RADY: Der deutsche Nationale Allokationsplan für die Periode 2005 bis 2007. *EuroHeat&Power* **33** (2004) 32 – 34.
- [105] M. SCHUMACHER: OXYCOAL-AC – Entwicklung eines CO<sub>2</sub>-emissionsfreien Kraftwerksprozesses. *IVT-Information* **35** (2005) 30 – 35.
- [106] F. SCHWENDIG, O. BIEDE, C. EKSTRÖM, A. FERAUD, F. FRANCO, G. HAUPT, G. DE KOEIJER, C. PAPAPAVLOU, P. E. ROKKE: Power systems evaluation and benchmarking. EU-Projekt ENCAP (Vertragsnummer SES6-CT2004-502666), Deliverable D 1.2.4, Public Version (2008).
- [107] A. SEXTON, G. T. ROCHELLE: Oxidation products of amines in CO<sub>2</sub> capture. In: *Greenhouse Gas Control Technologies: Proceedings of the 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, 19.-22. Juni 2006, Trondheim, Norwegen (2006).
- [108] K.-P. SHEN, M.-H. LI: Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine with Methyl-diethanolamine. *J. Chem. Eng. Data* **37** (1992) 96 – 100.
- [109] A. E. SHERWOOD, J. M. PRAUSNITZ: The Heat of Solution of Gases at High Pressure. *AIChE Journal* **8** (1962) 519 – 521.

- [110] E. F. DA SILVA, H. F. SVENDSEN: Computational chemistry study of reactions, equilibrium and kinetics of chemical CO<sub>2</sub> absorption. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **1** (2007) 151 – 157.
- [111] P. SINGH, J. P. M. NIEDERER, G. F. VERSTEEG: Structure and activity relationships for amine based CO<sub>2</sub> absorbents - I. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **1** (2007) 5 – 10.
- [112] C. J. SMIT, G. J. VAN HEERINGEN, P. F. A. VAN GRINSVEN: Degradation of amine solvents and the relation with operational problems. In: Proceedings of the 52<sup>nd</sup> Annual Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman, Oklahoma (2002) .
- [113] D. SPASOVA, P. PETROV, G. EWERT, H.-J. RÖHM: CO<sub>2</sub>-Emissionsreduktion durch chemisorptive CO<sub>2</sub>-Abscheidung mit Wertstoffgewinnung. *Chemie Ingenieur Technik* **76** (2004) 1819 – 1822.
- [114] G. STAMATELOPOULOS, G. SCHEFFKNECHT: CO<sub>2</sub>-Minderung mit modernen Kohlekraftwerken? *Chemie Ingenieur Technik* **77** (2005) 412 – 417.
- [115] R. STEENEVELDT, B. BERGER, T. A. TORP: CO<sub>2</sub> Capture and Storage: Closing the Knowing - Doing Gap. *Chemical Engineering Research and Design* **84** (2006) 739 – 763.
- [116] K. STEPHAN, F. MAYINGER: Thermodynamik, Band 2: Mehrstoffsysteme. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 14. Auflage (1999).
- [117] B. R. STRAZISAR, R. R. ANDERSON, C. M. WHITE: Degradation Pathways for Monoethanolamine in a CO<sub>2</sub> Capture Facility. *Energy & Fuels* **17** (2003) 1034 – 1039.
- [118] L. STRÖMBERG: Bridging to the Future. Vattenfall's newsletter on the CO<sub>2</sub>-free power plant project, No. 2 (2005).
- [119] T. SUDA, M. FUJII, K. YOSHIDA, M. IJIMA, T. SETO, S. MITSUOKA: Development of Flue Gas Carbon Dioxide Recovery Technology. *Energy Conversion and Management* **33** (1992) 317 – 324.
- [120] M. P. SUKUMARAN NAIR: Improve CO<sub>2</sub> removal from ammonia plants. *Hydrocarbon Processing* **August 2005** 77 – 82.
- [121] T. SUPAP, R. IDEM, P. TONTIWACHWUTHIKUL, C. SAIWAN: Analysis of Monoethanolamine and Its Oxidative Degradation Products during CO<sub>2</sub> Absorption from Flue Gases: A Comparative Study of GC-MS, HPLC-RID, and CE-DAD Analytical Techniques and Possible Optimum Combinations. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 2437 – 2451.

- [122] T. SUPAP, R. IDEM, A. VEAWAB, A. AROONWILAS, P. TONTIWACHWUTHIKUL, A. CHAKMA, B. D. KYBETT: Kinetics of the Oxidative Degradation of Aqueous Monoethanolamine in a Flue Gas Treating Unit. *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001) 3445 – 3450.
- [123] V. P. TALZI, S. V. IGNASHIN: NMR Study of Decomposition of Monoethanolamine under Conditions of Industrial Gas Treatment. *Russian Journal of Applied Chemistry* **75** (2002) 80 – 85.
- [124] W. TANTHAPANICHAKOON, A. VEAWAB, B. MCGARVEY: Electrochemical Investigation on the Effect of Heat-stable Salts on Corrosion in CO<sub>2</sub> Capture Plants Using Aqueous Solution of MEA. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 2586 – 2593.
- [125] R. THIELE, J.-M. LÖNING: Industrial Absorption - Current Status and Future Aspects. In: Proceedings of the 8th Distillation & Absorption Conference, 4.-6. September 2006, London. Symposium Series No. 152. Institution of Chemical Engineers, London (2006) 44 – 62.
- [126] C. T. THOMAS (Herausgeber): Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations - Results from the CO<sub>2</sub> Capture Project. Volume One: Capture and Separation of Carbon Dioxide from Combustion Sources. Elsevier, Amsterdam, 1. Auflage (2005).
- [127] F. A. TOBIESEN, H. F. SVENDSEN: Study of a Modified Amine-Based Regeneration Unit. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 2489 – 2496.
- [128] F. A. TOBIESEN, H. F. SVENDSEN, O. JULIUSSEN: Experimental Validation of a Rigorous Absorber Model for CO<sub>2</sub> Postcombustion Capture. *AIChE Journal* **53** (2007) 846 – 865.
- [129] P. TONTIWACHWUTHIKUL: Research and Development Activities on High Efficiency Separation Process Technologies for Carbon Dioxide Removal from Industrial Sources at University of Regina, Canada. *Energy Conversion and Management* **37** (1996) 935 – 940.
- [130] P. TONTIWACHWUTHIKUL, C. W. CHAN, W. KRITPIPHAT, D. SKOROPAD, D. GELOWITZ, A. AROONWILAS, C. JORDAN: New Feasibility Study of Carbon Dioxide Production from Coal-fired Power Plants for Enhanced Oil Recovery: A Canadian Perspective. *Energy Conversion and Management* **37** (1996) 1129 – 1134.
- [131] P. TONTIWACHWUTHIKUL, A. MEISEN, C. J. LIM: CO<sub>2</sub> Absorption by NaOH, Monoethanolamine and 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol Solutions in a packed Column. *Chemical Engineering Science* **47** (1992) 381 – 390.

- [132] R. UTERMÖHLEN: Emissionshandel in der Praxis. *BWK* **56** (2004) 50 – 54.
- [133] I. J. UYANGA, R. O. IDEM: Studies of SO<sub>2</sub>- and O<sub>2</sub>-Induced Degradation of Aqueous MEA during CO<sub>2</sub> Capture from Power Plant Flue Gas Streams. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46** (2007) 2558 – 2566.
- [134] R. H. WEILAND, J. C. DINGMAN, D. B. CRONIN, G. J. BROWNING: Density and Viscosity of some Partially Carbonated Aqueous Alkanolamine Solutions and Their Blends. *J. Chem. Eng. Data* **43** (1998) 378 – 382.
- [135] A. WILLEKE: Klimaschutz durch neue Technologien. *VGB PowerTech* **7** (2004) 36 – 41.
- [136] S. WONG, D. LAW, X. DENG, J. ROBINSON, B. KADATZ, W. D. GUNTER, Y. JIAN-PING, F. SANLI, F. ZHIQIANG: Enhanced coalbed methane and CO<sub>2</sub> storage in anthracitic coals – Micro-pilot test at South Qinshui, Shanxi, China. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **1** (2007) 215 – 222.
- [137] A. XU, S. INDALA, T. A. HERTWIG, R. W. PIKE, F. C. KNOFF, C. L. YAWS, J. R. HOPPER: Development and integration of new processes consuming carbon dioxide in multi-plant chemical production complexes. *Clean Techn Environ Policy* **7** (2005) 97 – 115.
- [138] A. C. YEH, H. BAI: Comparison of ammonia and monoethanolamine solvents to reduce CO<sub>2</sub> greenhouse gas emissions. *The Science of The Total Environment* **228** (1999) 121 – 133.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Geburtsdatum: 07. Juni 1978

Geburtsort: Göppingen

Familienstand: ledig

## Ausbildung

1984 – 1988 Grundschule in Göppingen-Holzheim

1988 – 1997 Werner-Heisenberg-Gymnasium in Göppingen

Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

1997 – 1998 Zivildienst

1998 – 2004 Studium an der Universität Stuttgart

Studiengang: Verfahrenstechnik

Vertiefungsrichtungen: Thermische Verfahrenstechnik

Chemische Verfahrenstechnik

Abschluss: Dipl.-Ing.

2004 – 2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am  
Institut für Technische Thermodynamik und  
Thermische Verfahrenstechnik der  
Universität Stuttgart

Prof. Dr.-Ing. H. Hasse

Seit 2008 Mitarbeiter der BASF SE, Ludwigshafen  
(Technische Entwicklung)

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich vor dem Hintergrund der Reduktion von Treibhausgasemissionen zur Minderung des Klimawandels mit der Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus Kraftwerksprozessen zur Stromerzeugung.

Nach einer Übersicht über verschiedene technologische Ansätze wird im Detail auf den Prozess der Reaktivabsorption eingegangen. Hierfür werden zunächst die wesentlichen physikalisch-chemischen Grundlagen erläutert. Anhand von experimentellen Studien an einer Technikumsanlage werden wichtige Zusammenhänge zwischen Prozessgrößen abgeleitet, deren Verständnis für eine Prozessoptimierung wesentlich ist. Zur weiteren Reduktion des Energiebedarfs des Absorptions-Desorptions-Prozesses ist der Einsatz von neuen Lösungsmitteln ein wesentlicher Schritt. Um deren Verbesserungspotenzial zu beurteilen, werden in dieser Arbeit geeignete Methoden vorgestellt und angewendet.

**Logos Verlag Berlin**

**ISBN 978-3-8325-2386-2**