

## Gemeinsamer Schlussbericht für das IGF-Vorhaben 15234 N

*„Verbesserung der Druckgaswäsche für CO<sub>2</sub> aus  
Rauchgasen durch Membrankontaktoren und Simulation  
von Wirkungsgrad optimierten Kraftwerksprozessen mit  
postcombustion decarbonisation“*

15. Juli 2010

Forschungsstellen

I) Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA) Duisburg

Prof. Dr.-Ing. D. Bathen

Dipl.-Ing. Monika Vogt

Dipl.-Ing. Ralf Goldschmidt

II) Technische Universität Dortmund  
Lehrstuhl Umwelttechnik (LSUT)

Prof. Dr.-Ing. H. Fahlenkamp

Dipl.-Ing. B. Epp

Dipl.-Ing. C. Stankewitz

## Inhalt

Zusammenfassung und Bewertung.....	3
1 Wissenschaftlich- technische und wirtschaftliche Problemstellung.....	6
1.1 Anlass für den Forschungsantrag.....	6
1.2 Ausgangssituation.....	7
1.3 Stand der Forschung.....	9
2 Darstellung des Lösungswegs und der erzielten Ergebnisse.....	27
2.1 Laboruntersuchungen zur Waschmittelcharakterisierung für den Einsatz im Membrankontaktor	27
2.2 Umbau und Inbetriebnahme der Laboranlage.....	36
2.3 Laboruntersuchungen zur CO <sub>2</sub> -Absorption im Membrankontaktor.....	44
2.4 Erstellung eines Datensatzes für die Online-Überwachung.....	50
2.5 Degradation durch Sauerstoff, Schwefel- und Stickoxide.....	51
2.6 Auslegung der Membrankontaktoren sowie Umbau der Technikumsanlage.....	55
2.7 Technikumsversuche zum Vergleich von strukturierten Packungen und Membrankontaktoren...	62
2.8 Schlussfolgerungen aus den Technikumsversuchen.....	95
2.9 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit der Labor- und der Technikumsanlage.....	98
2.10 Simulation zur Prozessintegration der CO <sub>2</sub> -Wäsche in den Kraftwerksprozess.....	100
2.11 Machbarkeitsstudie Bleed-Stream-Aufbereitung.....	119
3 Gegenüberstellung der erzielten und der angestrebten Ergebnisse.....	132
3.1 Forschungsziel.....	132
4 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen für kmU.....	137
4.1 Voraussichtliche Nutzung der Forschungsergebnisse in den Fachgebieten.....	137
4.2 Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kmU.....	137
5 Zusammenfassung und Ausblick.....	139
6 Anhang.....	143
6.1 Veröffentlichungen im Zusammenhang mit dem Vorhaben.....	143
6.2 Literaturverzeichnis.....	144

Verein zur Förderung der Energie-  
und Umwelttechnik e.V.

---

AiF-Mitgliedsvereinigung (MV)

96

---

Aktenzeichen der MV

---

AiF-Antrags-Nr:

(wird von der AiF eingesetzt)

## Zusammenfassung und Bewertung

Im Labor des Lehrstuhls für Umwelttechnik der TU Dortmund sind zunächst Untersuchungen mit verschiedenen Waschmitteln hinsichtlich ihrer CO<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität und Eignung für den Einsatz in Membrankontaktoren durchgeführt worden. Aufgrund der Ergebnisse wurden die Waschmittel Monoethanolamin (MEA), Diglykolamin (DGA) und Kaliumglycinat für die weiteren Versuche an der Laboranlage der TU Dortmund sowie der Technikumsanlage des IUTA ausgewählt. Bei Laboruntersuchungen zur wiederholten Ab- und Desorption ergab sich, dass die CO<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität der Aminlösungen mit zunehmender Anzahl an Zyklen deutlich sinkt und sich bei MEA und DGA asymptotisch einem Wert von ca. 60 bis 65% der ursprünglichen Kapazität nähert. Der Kapazitätsrückgang bei Kaliumglycinat fällt noch weit deutlicher aus.

Die weiteren Versuche an der umgebauten Laboranlage der TU Dortmund zielten darauf ab, die technischen Randbedingungen und Betriebsparameter für die Realisierung der CO<sub>2</sub>-Abscheidung mit organischen Waschmitteln beim Einsatz von PP-Hohlfasermembranen zu ermitteln und die grundsätzliche Machbarkeit zu zeigen. Es galt festzustellen, welche Verhältnisse von Waschmittel und Gas in Abhängigkeit von der nutzbaren Beladungskapazität der untersuchten Waschmittel für eine 90 % ige CO<sub>2</sub>-Abscheidung erforderlich sind und welche Rückschlüsse daraus für die Konstruktion der Kontaktormodule für die Technikumsanlage des IUTA gezogen werden können.

Durch die Technikumsversuche hat IUTA Erfahrungen bezüglich des Betriebsverhaltens von Membrankontaktoren gesammelt. Es zeigte sich, dass ein stabiler Betrieb problemlos möglich und neue Betriebspunkte rasch eingestellt werden können. Äußerst vielversprechend sind die Versuche zur CO<sub>2</sub>-Absorption in Wasser mit den Membrankontaktoren verlaufen. Unter der Voraussetzung gleicher Stoffaustauschflächen und der Absorption aus einem reinen CO<sub>2</sub>-Gasstrom konnte eine signifikant höhere Wasserbeladung als beim Einsatz von strukturierten Packungen erreicht werden. Dies macht die Membrankontaktoren zu einem interessanten Stoffaustauschapparat bei der Weiterentwicklung der Druckwasserwäsche bei höheren CO<sub>2</sub>-Partialdrücken, wie sie beispielsweise in Synthese- oder Biogasen auftreten können.

Ermittelt wurde auch die Effizienz der CO<sub>2</sub>-Abscheidung in chemischen Waschmitteln im unmittelbaren Vergleich zum dispersiven Stoffaustausch in einer Absorptionskolonne mit strukturierten Packungen. Dabei ergab sich, dass die eingesetzte Membran aufgrund ihrer Wandstärke einen deutlichen Widerstand bei der Diffusion des CO<sub>2</sub> durch die Poren auf die Waschmittelseite darstellt. Eine Erhöhung des Waschmittelstroms führte daher nicht für jedes

Waschmittel zu einer signifikanten Steigerung der CO<sub>2</sub>-Abscheidung, da der Stofftransport durch die Membran der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Lediglich bei der Absorption in 1,6 molarer MEA zeigten die Membrankontaktoren ihr Potenzial, indem bei einer Steigerung des L/G-Verhältnisses auch die CO<sub>2</sub>-Abscheidung zunahm. Bei einem L/G-Verhältnis von 2,1 (kg/kg) wurde für MEA mit der Absorptionskolonne mit strukturierten Packungen eine Abscheiderate von 33,3 % erreicht. Mit den Membrankontaktoren konnte diese Abscheiderate erst bei einem L/G-Verhältnis von 3,1 (kg/kg) erzielt werden.

Die Absorption von CO<sub>2</sub> ist ein exothermer Prozess, so dass es typischerweise zu einem deutlichen Temperaturanstieg im Waschmittel kommt. Durch die höhere Waschmitteltemperatur wird die chemische Reaktion von CO<sub>2</sub> mit den Aminen beschleunigt. Bei allen Untersuchungen mit Membrankontaktoren lag die Waschmitteltemperatur wegen des geringeren Stoffübergangs deutlich unterhalb der Temperaturen in der Absorptionskolonne mit strukturierten Packungen. Nur bei den Untersuchungen mit MEA wurden Temperaturen im Waschmittel ermittelt, die für einen nennenswerten Umsatz von CO<sub>2</sub> ausreichen.

Die Untersuchungen zum Einfluss des L/G-Verhältnisses auf die CO<sub>2</sub>-Abscheidung in einem Membrankontaktor belegten aber auch die postulierte große Flexibilität und Betriebsstabilität der Membrankontaktoren.

Bestätigt wurde auch der deutlich reduzierte Stoffübergang von O<sub>2</sub> in das Waschmittel MEA beim Betrieb von Membrankontaktoren. Die Sauerstoffaufnahme bei den beiden anderen chemischen Waschmitteln (DGA und Kaliumglycinat) ist generell sehr niedrig, wie auch die Laborversuchen des Lehrstuhl Umwelttechnik der TU Dortmund ergaben. Während der Betriebsdauer der Technikumsanlage konnte für diese Waschmittel daher kein signifikanter Einfluss der Membrankontaktoren festgestellt werden.

Trotz der grundsätzlich gezeigten Machbarkeit der CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus Kraftwerksrauchgasen in Membrankontaktoren zeigte sich noch weiterer Entwicklungsbedarf bei den eingesetzten PP Membranen. Vor allem die Hydrophilierung der Membran schreitet schon nach kurzem Einsatz rasch voran, so dass bereits nach wenigen Betriebsstunden beträchtliche Waschmittelübertritte auf die Gasseite beobachtet wurden. Dieser Effekt nimmt im Laufe der Einsatzzeit der Membrankontaktoren zu, so dass der Einfluss bei den zuerst durchgeführten Technikumsversuchen mit Wasser und MEA weniger deutlich auftritt als bei den Untersuchungen mit DGA und Kaliumglycinat. Zurückgeführt wird dieser Effekt auf eine Veränderung der Morphologie und der Oberflächenenergie der Polypropylenmembran durch chemische und thermische Einflüsse durch die Waschmittel.

Für das Referenzkraftwerk NRW mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung unter Verwendung einer 30 %igen MEA-Lösung sind die Menge und Zusammensetzung des Waschmittelstroms abgeschätzt worden, der zur Aufrechterhaltung der Waschmittelqualität regelmäßig ausgeschleust und ersetzt werden muss. Abschließende Aussagen zur Zusammensetzung und Menge dieses sogenannten bleed streams können jedoch erst nach Abschluss von Betriebsversuchen an Pilot- und Demonstrationsanlagen getroffen werden. Betrachtet wurden die thermische Regeneration, die

Vakuumverdampfung, der Ionenaustausch und Membranverfahren. Auch die thermische Entsorgung als gefährlicher Abfall wird behandelt.

Durch die Simulation eines Kohlekraftwerkes mit einer CO<sub>2</sub>-Wäsche konnten die Wirkungsgradeinbußen bei unterschiedlichen Verfahrensschaltungen gezeigt werden. Die besten Gesamt-Wirkungsgrade wurden mit einem zweistufigen Organic-Rankine-Cycle erzielt. Der Wirkungsgradverlust betrug hier weniger als 10 %-Punkte. Die CO<sub>2</sub>-Wäsche unter Druck sowie die Rauchgasrezirkulation führten zu einer Verschlechterung des Wirkungsgrades und erscheinen daher für den Einsatz im Kraftwerk ungeeignet.

**Die Ziele des Vorhabens wurden erreicht.**

## 1 Wissenschaftlich- technische und wirtschaftliche Problemstellung

### 1.1 Anlass für den Forschungsantrag

International herrscht politischer Konsens bezüglich der Notwendigkeit, den CO<sub>2</sub>-Ausstoß aus anthropogenen Quellen zu senken. Von den globalen CO<sub>2</sub>-Emissionen von 24 Milliarden t pro Jahr entfielen im Jahr 2002 40 % auf Emissionen aus Kraftwerken, die damit die größten Einzelemittenten sind [CO<sub>2</sub>NET 2009]. Auch zukünftig werden fossil befeuerte Kraftwerke einen wesentlichen Anteil an der weltweiten Stromversorgung haben [UBA 2008]. Die Stromversorgung in Deutschland wird heute beispielsweise zu über 57 % durch fossile Energieträger (Kohle und Gas) gedeckt [UBA 2007].

Der Sachverständigenrat für Umweltfragen kommt in seinem Thesenpapier „Weichenstellungen für eine nachhaltige Stromversorgung“ zu dem Schluss, dass der deutsche Kraftwerkspark vor einer grundlegenden Erneuerung steht. Zwar deuten die Spannweiten der Schätzungen auf große Unsicherheiten in Bezug auf die Restlebensdauer bestehender konventioneller Kraftwerke hin, aber bis 2020 wird der Erneuerungsbedarf für fossile Kraftwerkskapazitäten auf bis zu 30 GW geschätzt, für den Zeithorizont bis 2030 sogar im Bereich von 50 bis 80 GW. Durch Nachrüstung und Modernisierung können auch ältere konventionelle Kraftwerke erheblich länger betrieben werden, als die generell mit 40 Jahren abgeschätzte Betriebsdauer heutiger Kraftwerke erwarten lässt [Sachverständigenrat für Umweltfragen 2009].

Dieser Entwicklung wird sowohl auf internationaler als auch auf nationaler Ebene durch Gesetzesinitiativen Rechnung getragen. In der EU gilt seit dem 25. Juni 2009 die Richtlinie 2009/31/EC zur geologischen Speicherung von Kohlendioxid [EU 2009]. Diese Richtlinie bezieht sich auf die Auswahl, das Genehmigungsverfahren und den Betrieb von CO<sub>2</sub>-Speichern und muss innerhalb von zwei Jahren in nationales Recht umgesetzt werden. Ursprünglich war auch die Verpflichtung zum Capture Ready Design neuer Kraftwerke bzw. die Nachrüstung bestehender Kraftwerke in der Diskussion [EU 2008]. Dies ist jedoch nicht in die Richtlinie aufgenommen worden.

In Deutschland sind mit der Einführung des Emissionshandels [TEHG 2004] zusätzlich zu den ständig steigenden Energiepreisen Anreize zum effizienten Energieeinsatz und damit zur Senkung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes geschaffen worden. Nach dem nationalen Allokationsplan ist unter anderem die Branche der Energieerzeugung ab einer bestimmten Anlagengröße zum Erwerb von Emissionszertifikaten verpflichtet. Bereits für die Zuteilungsperiode 2008 bis 2012 [NAP 2006] wurden nur noch 85% der benötigten Emissionszertifikate kostenfrei vergeben. Darüber hinaus gehende Emissionsberechtigungen müssen bereits jetzt über Auktionen gehandelt werden. Ab 2013 sollen alle Emissionszertifikate für den Energiesektor über Auktionen gehandelt werden. Die damit verbundenen Kosten sind ein wesentlicher Faktor bei der Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des Post Combustion Capture (PCC) bzw. der Umsetzung des Capture Ready Designs bei der Planung neuer Kraftwerke.

Am 1. April 2009 wurde von der Bundesregierung ein Gesetzentwurf zur Regelung von Abscheidung, Transport und dauerhafter Speicherung von Kohlendioxid im Kabinett beraten. Dieser soll nicht nur die Voraussetzungen der Erprobung, sondern auch die der

großmaßstäblichen Anwendung der CCS-Technologie regeln [BMU 2009]. Mit einer Verabschiedung eines überarbeiteten Gesetzentwurfs ist jedoch erst im Laufe der Legislaturperiode 2009 -2013 zu rechnen.

Der von höchsten politischen Organen verabschiedete CO<sub>2</sub>-Minderungsplan ist vergleichsweise kurzfristig angelegt, so dass Techniken zu untersuchen und zu entwickeln sind, die bereits mit bestehenden Kraftwerksprozessen kombiniert oder bei bestehenden Anlagen nachgerüstet werden können. Hier bietet sich das PCC-Prinzip an, bei dem aus dem Rauchgas eines Kraftwerkes CO<sub>2</sub> über nachgeschaltete Technologien abgeschieden wird. Das gereinigte Rauchgas wird wie bisher an die Umgebung abgegeben, wohingegen für das abgetrennte CO<sub>2</sub> derzeit intensiv nach Verwertungs- bzw. Entsorgungsoptionen gesucht wird. Vor der großtechnischen Einführung des PCC aus Kraftwerksrauchgasen sind noch zahlreiche technische Fragen zu beantworten, wobei die Durchführung von anwendungsorientierten Forschungsprojekten einen wichtigen Beitrag leisten kann. Im Vordergrund steht dabei die Minimierung der Wirkungsgradeinbußen, die derzeit auf Grundlage von Simulationen mit rund 9-%-Punkten [CO<sub>2</sub>Net 2009] angegeben werden. Bisher stehen kaum praktische Erfahrungen im technischen Maßstab zur Verifizierung der Simulationsergebnisse zur Verfügung.

Alternative Entwicklungslinien für Kohlekraftwerke sind das Oxyfuel-Verfahren (Verbrennung mit reinem Sauerstoff, Wirkungsgradeinbußen werden derzeit auf ca. 8 %-Punkte geschätzt) sowie das Integrated Gasification and Combustion of Coal (IGCC)-Verfahren (pre-combustion decarbonisation, Wirkungsgradeinbußen derzeit 6 bis 8 %-Punkte) [CO<sub>2</sub>Net 2009].

## 1.2 Ausgangssituation

Der COORETEC-Beirat empfiehlt, alle drei Verfahrensalternativen PCC, Oxyfuel oder IGCC zur Abtrennung und Speicherung von CO<sub>2</sub> aus Kraftwerksrauchgasen weiter zu entwickeln und ihre technische und wirtschaftliche Machbarkeit fortlaufend zu analysieren [COORETEC 2009].

Forschungsschwerpunkte bei den F&E-Projekten zum PCC sind derzeit einerseits die Reduzierung des Energiebedarfs zur Waschmittelregeneration und andererseits die Gewährleistung eines stabilen Anlagenbetriebes unter Berücksichtigung der realen Rauchgasparameter. CO<sub>2</sub>-Wäschen sind im Bereich der chemischen Technik und der Erdgasreinigung seit langem bekannt. Allerdings sind die dort eingesetzten Techniken für andere Anforderungen ausgelegt. Unter anderem sind diese Wäscher als Bodenkolonnen oder unter Einsatz von Füllkörperschüttungen und (strukturierten) Packungen für den Einsatz in reduzierender Atmosphäre gestaltet. Der nicht unerhebliche Rest-O<sub>2</sub>-Anteil im Rauchgas eines konventionellen Kraftwerks, der niedrige CO<sub>2</sub>-Partialdruck, die beträchtlichen Rauchgasvolumenströme sowie die spezifischen wirtschaftlichen Rahmenbedingungen in der Energiewirtschaft erschweren eine direkte Technologie-Übertragung in den Kraftwerksbetrieb. Durch den Sauerstoff wird z. B. die überwiegend eingesetzte MEA-Lösung zu korrosiven Abbauprodukten zersetzt und die hohen Rauchgasvolumenströme sowie der geringe CO<sub>2</sub>-Partialdruck erfordern eine deutliche Maßstabsvergrößerung gegenüber den bisher realisierten CO<sub>2</sub>-Gaswäschen. Durch den zusätzlichen Energiebedarf des CO<sub>2</sub>-Gaswäschers sinkt der Wirkungsgrad des Kraftwerkes signifikant und den Kraftwerksbetreibern entstehen zusätzlich

Investitions- und Betriebskosten. Vor diesem Hintergrund ist es notwendig, Lösungswege zur Ausrüstung bestehender Kraftwerke mit CO<sub>2</sub>-Wäschen zu erforschen, welche die zuvor skizzierten Nachteile mindern.

Bis 2020 sollen Technologien umgesetzt sein, die bei Capture-Kosten von weniger als 50 €/t CO<sub>2</sub> und Wirkungsgradeinbußen von 8 bis 10 % Punkten einen Beitrag zur Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Emissionen um 20 % leisten [IEA 2009, EU 2008 und Zero Emission Platform 2009]. Für das Jahr 2015 sollen die Weichen für die Errichtung von 10 bis 12 Demonstrationsanlagen in Europa gestellt sein, wobei auch das Oxyfuel-Verfahren sowie das IGCC-Verfahren berücksichtigt werden [ZEP-NER 2009]. Aussichtsreich sind darüber hinaus auch das Chemical-Looping-Verfahren sowie die CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus Rauchgasen durch das Carbonat-Looping-Verfahren [CO<sub>2</sub>Net 2009].

Derzeit betragen die Kosten für die Abscheidung von 1 t CO<sub>2</sub> aus Kraftwerkksrauchgasen mittels Alkanolamingaswäsche 50 bis 70 €/t CO<sub>2</sub> [Oexmann 2009, COORETEC 2009, EU 2008]. Die Wirkungsgradeinbußen lassen sich durch energetische Integration der Gaswäsche in den Kraftwerksprozess von bis zu 14 % Punkten auf 9 bis 10 % Punkte reduzieren, wie verschiedene Simulationen basierend auf einer Alkanolaminwäsche unter Verwendung von 30 wt-% MEA gezeigt haben [IAE 2009, CO<sub>2</sub>Net 2009, Oexmann 2009, Stankewitz 2009]. Diese Simulationen gehen aus Mangel an im technischen Maßstab gewonnenen Betriebserfahrungen mit Alkanolaminwäschen hinter Kohlekraftwerken von einem optimalen Wäscherbetrieb aus. Wie ein Gaswäscher zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus Kraftwerksrauchgasen effektiv und effizient zu betreiben ist, soll in den kommenden Jahren im Rahmen verschiedener Untersuchungsprogramme an Pilotanlagen ermittelt werden [ZEP 2008, de Koeijer et al. 2009, Moser et al. 2009, Jockenhoevel et al. 2009]. Ansätze zum Erreichen oben genannter Ziele hinsichtlich Abscheidekosten und Energieaufwand bieten die Optimierung der Prozessintegration, die Verbesserung der Prozessführung des Wäschers sowie die Waschmittelauswahl [Asprion 2008].

So wird von der *European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Plants* (ZEP) das Potenzial der Wirkungsgraderhöhung durch Prozessintegration mit 1 bis 4 % Punkten angegeben [ZEP 2008]. Beispielsweise lässt sich der Wirkungsgradverlust durch Nutzung der Abwärme aus der CO<sub>2</sub>-Kompression bzw. der Zwischenkühlung des Waschmittels in einem Organic Rankine Prozess sowie durch ein Wärmeverschiebesystem zwischen LUVU und dem Rauchgas vor REA reduzieren [Stankewitz 2009, Vogt et al. 2009]. Gleichzeitig ist die Betriebsweise des Wäschers auf die Kraftwerksparameter und das Waschmittel abzustimmen und es ergeben sich Optimierungspotenziale z.B. durch einen angepassten Desorptionsdruck [Oexmann 2009, Oexmann Trondheim 2009, Versteeg 2009, Rochelle 2009]. Allein die Entwicklung von innovativen Waschmitteln wird nicht als ausreichend betrachtet [Knudsen 2009].

Vor diesem Hintergrund wurden in dem hier beschriebenen Projekt Untersuchungen zur Verbesserung des Wäscherbetriebs durch den Einsatz von Membrankontaktoren unter Verwendung verschiedener Waschmittel und Waschmittelblends sowie zur energieoptimierten Integration eines CO<sub>2</sub>-Wäschers in den Kraftwerksprozess durchgeführt. Diese Untersuchungen wurden von den beiden Forschungsstellen IUTA (Forschungsstelle 1) und Lehrstuhl für Umwelttechnik der Technischen Universität Dortmund (Forschungsstelle 2) gemeinsam durchgeführt.

### 1.3 Stand der Forschung

Nachfolgend wird der aktuelle Stand der Forschung im Bereich des Post Combustion Capture (PCC) dargestellt, wobei auf Membrankontaktoren für die Gasreinigung, die Waschmittelauswahl, die Waschmitteldegradation und -aufbereitung sowie die Energieintegration eines CO<sub>2</sub>-Wäschers in ein Kohlekraftwerk separat eingegangen wird.

#### **CO<sub>2</sub>-Gaswäschen zum Post Combustion Capture**

Nach den Empfehlungen des COORETEC-Beirats zu Forschung und Entwicklung CO<sub>2</sub>-emissionsarmer Kraftwerkstechnologien und CO<sub>2</sub>-Abscheide- und Speichertechnologien vom April 2009 [COORETEC 2009] sollen im Bereich des Post Combustion Capture Verfahrens unter Verwendung nasschemischer Wäschen weitere Effizienzsteigerungen angestrebt werden. Hierzu sind vor allem die eingesetzten Waschmittel weiter zu entwickeln, wobei ein Schwerpunkt auf einer besseren Stabilität gegenüber Abbauprozessen aufgrund chemischer Reaktionen mit Rauchgasbestandteilen liegen sollte. Weitere Potenziale zur Optimierung des Verfahrens werden vor allem in der Prozessintegration und der Optimierung der CO<sub>2</sub>-Wäsche für die Anwendung in Großkraftwerken gesehen.

Aktuelle nationale Forschungsaktivitäten im Bereich des PCC sind in der **Förderdatenbank COORETEC** (<http://foerderportal.bund.de/>) zusammengestellt. Folgende **Tabelle 1** enthält eine Übersicht über aktuelle Forschungsvorhaben in der Bundesrepublik Deutschland.

**Tabelle 1:** Übersicht über aktuelle Forschungsvorhaben zum Thema PCC in der BRD

Thema	Ausführende Stelle	Laufzeit	FKZ	Ressort
Nanostrukturierte, metallgetragene Keramikmembranen für die Gastrennung in fossilen Kraftwerken (Nano-structured Ceramic and Metal Supported Membranes for Gas Separation), METPORE	Forschungszentrum Jülich GmbH - Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV)	01.01.2007-31.03.2010	0327746A	BMWi
Verbundvorhaben : CO <sub>2</sub> -Abscheidung aus Kohlekraftwerken mittels Kalkstein Teilprojekt: Untersuchungen im Technikumsmaßstab	Technische Universität Darmstadt - Fachbereich Maschinenbau - FG Energiesysteme und Energietechnik	01.09.2008-29.02.2012	0327771C	BMWi
Verbundprojekt: CO <sub>2</sub> - Abscheidung mit Kalkstein	FISIA BABCOCK ENVIRONMENT GmbH, Gummersbach	01.10.2008-31.12.2011	0327771D	BMWi
Verbundprojekt: CO <sub>2</sub> -Abscheidung aus Kraftwerksabgasen mittels Kalkstein - Untersuchungen im Technikumsmaßstab	Grosskraftwerk Mannheim Aktiengesellschaft	01.10.2008-31.12.2011	0327771E	BMWi
POSTCAP 'Entwicklung eines Waschverfahrens zur Abscheidung von CO <sub>2</sub> aus dem Rauchgas von Kohle- und Erdgaskraftwerken. Optimierung selektierter Eigenschaften der hierfür ausgewählten marktgängigen Sorbentien (Post Combustion Capture).	Siemens Aktiengesellschaft - Power Generation - Abt. EIB12, Erlangen	01.12.2007-30.11.2010	0327778	BMWi
Verbundprojekt: Chemische Absorptions-Verfahren zur CO <sub>2</sub> -Abtrennung aus Rauchgasen - Teilprojekt B	Universität Duisburg-Essen - Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik und Anlagentechnik, Essen	01.05.2008-30.04.2011	0327786A	BMWi
Verbundprojekt: Verfahrenstechnische Untersuchung und Weiterentwicklung von Amin-Waschverfahren zur CO <sub>2</sub> Abtrennung aus Kraftwerksrauchgasen.	Universität Stuttgart - Fakultät 4 Energie-, Verfahrens- und Biotechnik - Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK)	01.05.2008-30.04.2011	0327786B	BMWi
POSEIDON - Post-Combustion CO <sub>2</sub> -Abtrennung: Evaluierung der Integration, Dynamik und Optimierung nachgeschalteter Rauchgaswäschen	Technische Universität Hamburg-Harburg - Institut für Energietechnik (IET)	01.10.2007-30.09.2010	0327785	BMWi

Thema	Ausführende Stelle	Laufzeit	FKZ	Ressort
Verbundprojekt: Postcap-Braunkohlekraftwerk - 'Bau und Betrieb einer CO <sub>2</sub> -Wäsche-Pilotanlage zur Erprobung neuer, optimierter Lösungsmittel unter realen Betriebsbedingungen an einem braunkohlegefeuerten Kraftwerk'.	RWE Power Aktiengesellschaft - Forschung und Entwicklung - Neue Technologien, Essen	01.10.2007-31.12.2010	0327793A	BMWi
Verbundprojekt: Bau und Betrieb einer CO <sub>2</sub> -Wäsche Pilotanlage zur Erprobung neuer, optimierter Lösungsmittel unter realen Betriebsbedingungen an einem braunkohle-gefeuerten Kraftwerk, Engineering+ Anfahren der Pilotanlage, Auswertung + Konzeptoptimierung	Linde-KCA-Dresden GmbH - Chemie- und Gasanlagen	01.10.2007-31.12.2010	0327793B	BMWi
Verbundprojekt: Bau und Betrieb einer CO <sub>2</sub> -Wäsche-Pilotanlage - Tests neuer, optimierter Lösungsmittel unter realen Betriebsbedingungen an einem braunkohle-gefeuerten Kraftwerk. Teilvorh. BASF: Optimierung Gaswäscheprozess durch Simulation & Versuche	BASF SE - Abt. CZA/ML, Bau: E 100, Ludwigshafen	01.10.2007-31.12.2010	0327793C	BMWi

Bei den in **Tabelle 1** dargestellten Projekten werden in den gegebenenfalls untersuchten Gaswäschen entweder Füllkörper oder strukturierte Packungen eingesetzt. Während die energetisch optimierte Integration eines Gaswäschers in das Kraftwerk zur Minderung von Wirkungsgradverlusten in verschiedenen Projekten im Form von Kraftwerkssimulationen betrachtet wird, werden derzeit in Deutschland keine Untersuchungen im Technikumsmaßstab zur Eignung von Membrankontaktoren für die Gasabsorption durchgeführt.

Auf europäischer Ebene wird derzeit intensiv an der Reduzierung des CO<sub>2</sub>-Ausstosses von Kraftwerken geforscht. Von der Europäischen Union sind seit 2004 verschiedene Forschungsprojekte gefördert worden. Mit dem PCC befasste sich das Projekt **CASTOR**. Ein Schwerpunkt des industriell co-finanzierten Projektes war die Weiterentwicklung von Waschmitteln, woran sich unter anderem das Unternehmen BASF SE intensiv beteiligt hat. An verschiedenen Laboranlagen sowie an einer Pilotanlage am Kohlekraftwerk Esbjerg (Dänemark) wurden Versuche mit MEA, sowie mit CASTOR I und CASTOR II, zwei von BASF entwickelten und lizenzierten Waschmitteln, durchgeführt. Bei letztgenannten Waschmitteln handelt es sich um Amingemische, die zusätzlich mit Aktivatoren und Entschäumern ausgerüstet sind, deren exakte Zusammensetzung jedoch nicht bekannt gegeben wird. An der Pilotanlage in Esbjerg mit einer Abscheidekapazität von ca. 1 t CO<sub>2</sub>/h wurden insgesamt jeweils 1000 Betriebsstunden Testbetrieb

mit MEA sowie mit CASTOR I und II realisiert, wobei jeweils für 500 Stunden ein kontinuierlicher Testbetrieb realisiert wurde [Knudsen 2009].

Bei den Untersuchungen wurde weiterer Forschungsbedarf identifiziert, der im Fortsetzungsprojekt **CESAR** bearbeitet wird. Aus den Betriebserfahrungen in Esbjerg lässt sich ableiten, dass bisher kaum Kenntnisse über den Einfluss von Rauchgasbestandteilen wie NO<sub>2</sub>, Chlorid, Fluorid, Staub, SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> auf das Betriebsverhalten von Gaswäschen vorliegen. Darüber hinaus stellen die Minimierung des Waschmittelverlustes, des Energieeinsatzes und die Optimierung des Anlagenbetriebs hinsichtlich CO<sub>2</sub>-Absorption die zukünftigen Forschungsschwerpunkte dar.

Bei der Recherche nach Forschungsaktivitäten in Kanada sind vor allem die auf der Homepage des CANMET Energy Technology Centre – Ottawa erwähnten Veröffentlichungen ausgewertet worden ([http://www.nrcan.gc.ca/es/etb/cetc/cetc01/html/docs/home\\_e.html](http://www.nrcan.gc.ca/es/etb/cetc/cetc01/html/docs/home_e.html)). Danach sind im Rahmen der sogenannten CO<sub>2</sub> Capture and Storage Technology Roadmap verschiedene Forschergruppen mit der Untersuchung alternativer Kraftwerkskonzepte, den Möglichkeiten der CO<sub>2</sub>-Sequestrierung sowie auch dem post combustion capture befasst.

Insbesondere die Ergebnisse aus den Untersuchungen des International Test Center for CO<sub>2</sub> Capture (ITC; <http://www.co2-research.ca>) an der **University of Regina** (Kanada) sind bedeutend. Die Forschungsgruppe im ITC befasst sich schwerpunktmäßig mit der Entwicklung von effektiven Trennprozessen von CO<sub>2</sub> aus den Rauchgasen von Kraftwerken und hat wertvolle Grundlagenuntersuchungen z.B. zur Absorptionskinetik von CO<sub>2</sub> in verschiedenen Waschmitteln, zur Waschmitteldegradation sowie zu Korrosionsfragen durchgeführt.

Das **U.S. Department of Energy** (DOE) fördert verschiedene Projekte zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus Kraftwerksrauchgasen (<http://www.fossil.energy.gov/programs/sequestration/capture/>). Der Schwerpunkt der Forschungsförderung liegt in den USA auf der Entwicklung alternativer Kraftwerkskonzepte, vor allem auf dem Integrated Gasification and Combustion of Coal (IGCC)-Verfahren. In jüngerer Zeit werden vor allem Projekte zur CO<sub>2</sub>-Speicherung sowie zum Monitoring der Speicherstätten durchgeführt.

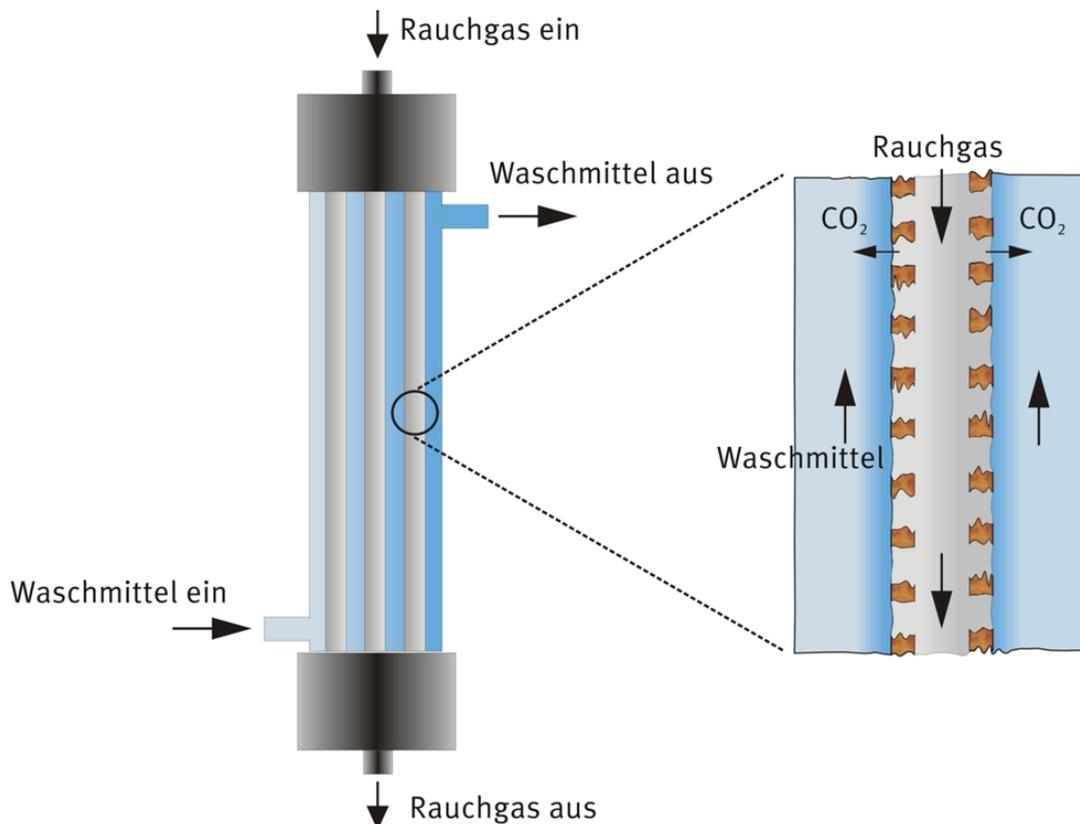
Auch in Australien wird bereits seit einigen Jahren intensiv an der Realisierung des post combustion capture (PCC) gearbeitet. Von Bedeutung sind insbesondere die Arbeiten des **Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Technologies** (CO2CRC) sowie der Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO).

Hervorgehoben werden sollen an dieser Stelle zwei Projekte im Bundesstaat Victoria. Derzeit wird eine Pilotanlage in Hazelwood errichtet, die 10.000 t CO<sub>2</sub> jährlich abscheiden soll. Ferner ist eine von **CSIRO** betriebene Pilotanlage am Standort Loy Yang in Betrieb genommen worden mit einer Abscheidekapazität von 1.000 t/a CO<sub>2</sub>. Beide Projekte befassen sich mit PCC für Braunkohlekraftwerke. Im Munmorah PCC Projekt verfolgen die beiden Forschungsvereinigungen das Ziel, eine Technikumsanlage für Forschungszwecke in Betrieb zu nehmen, bei der als Waschmittel Ammoniak verwendet wird. Das Verfahren soll im Zuge der Forschungsaktivitäten an die Verhältnisse in australischen Kohlekraftwerken angepasst werden und jährlich bis zu 3.000 t CO<sub>2</sub> abscheiden und 2010 in Betrieb genommen werden [Feron 2009, CO2CRC 2009].

## Membrankontaktoren

Große Erwartungen richten sich auf den Einsatz von Membrankontaktoren anstelle von strukturierten Packungen in einem Absorber. Mit dem Einsatz eines Membrankontaktors wird ein dispersionsfreier Stoffaustausch zwischen zwei fluiden Phasen erreicht, indem die im Stoffaustausch befindlichen Fluide (hier Waschmittel und Rauchgas) durch eine poröse Membran getrennt aneinander vorbei geführt werden. Der Kontaktor stellt dabei die für die Trennaufgabe erforderliche Phasengrenzfläche zur Verfügung. Bei herkömmlichen Kontaktapparaten wird dies durch Dispergierung der fluiden Phasen erreicht z.B. durch Füllkörper oder strukturierte Packungen. Bei Membrankontaktoren treten die Phasen im Inneren der porösen Membran miteinander in Kontakt, wobei durch die Auswahl des Membranwerkstoffes gezielt die Benetzung durch eine der beiden fluiden Phasen erreicht wird. Im vorliegenden Fall wird durch die Auswahl eines hydrophoben Membranmaterials wie Polypropylen (PP) die Benetzung durch das Waschmittel vermieden, so dass allein das Gas die Poren der Membran flutet. Ein statischer transmembraner Gegendruck verhindert das Übertreten des Gases in das Waschmittel und gewährleistet damit einen dispersionsfreien Stoffübergang über eine immobilisierte Phasengrenzfläche innerhalb der Membran.

Die Stoffaustauschfläche entspricht näherungsweise der Membranoberfläche, die der nicht benetzenden Phase – hier also dem Waschmittel – zugewandt ist. In **Abbildung 1** ist das Funktionsprinzip des Membrankontaktors schematisch dargestellt.



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung eines Membrankontaktors

Als treibende Kraft für den Stoffübergang der zu absorbierenden Gaskomponente (hier CO<sub>2</sub>) in das Waschmittel dient die Partialdruckdifferenz zwischen Waschmittel und Rauchgas. Aufgrund der unterschiedlichen Gleichgewichtskonzentrationen des Waschmittels bzw. des Rauchgases für CO<sub>2</sub> bzw. andere Gaskomponenten ist genauer gesagt die Differenz des chemischen Potentials die Triebkraft für den Stoffübergang. Aufgrund der höheren physikalischen Löslichkeit oder Reaktivität wird bevorzugt CO<sub>2</sub> vom Waschmittel aufgenommen, die anderen Rauchgaskomponenten sind entweder weit weniger in den wässrigen Waschmitteln löslich oder die Reaktionskinetik bei ihrer chemischen Absorption ist gegenüber der von CO<sub>2</sub> gehemmt. In einem Membrankontaktor zur Gasabsorption findet ein diffusiver Stofftransport der Gaskomponenten durch eine poröse Membran statt, wobei die Membran einen zusätzlichen Transportwiderstand darstellt. Der die Waschmitteldegradation fördernde Kontakt von Sauerstoff und weiteren Rauchgaskomponenten wie SO<sub>x</sub> mit dem Absorptionsmittel wird dadurch erschwert. Die Membran weist keine spezifischen Trenneigenschaften (Selektivität) auf, sondern dient ausschließlich zur Stabilisierung der Phasengrenzfläche. Eine Selektivität kann einzig durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten der jeweiligen Gase durch die Membranporen hervorgerufen werden. In der Literatur sind nur begrenzt vergleichbare Daten für die jeweiligen Gase vorhanden, die verfügbaren Diffusionskoeffizienten sind in **Tabelle 2** dargestellt. Aus den Daten geht hervor, dass der (Selbst-)Diffusionskoeffizient von Sauerstoff ( $D=0,23 \text{ cm}^2/\text{s}$ ) größer ist als der von Stickstoff ( $0,21 \text{ cm}^2/\text{s}$ ) und Kohlendioxid (ca.  $0,16 \text{ cm}^2/\text{s}$ ); deshalb diffundiert Sauerstoff schneller durch die Membranporen. Da die Selektivität jedoch durch die Reaktionsfähigkeit bzw. Löslichkeit im Waschmittel bestimmt wird, ist wegen der CO<sub>2</sub>-Amin-Reaktion der CO<sub>2</sub>-Strom größer.

**Tabelle 2:** Diffusionskoeffizienten von gasförmigen Rauchgasbestandteilen.

	$D$ in $\text{cm}^2/\text{s}$		Quelle
	in Luft	Selbstdiffusion	
N <sub>2</sub>		0,17 (0°C)	Ullmann 2010
		0,21 (25°C)	Lechner 1992
O <sub>2</sub>		0,23 (25°C)	Lechner 1992
CO <sub>2</sub>	0,14 (0°C)		Massman 1998
	0,18 (40°C)		Ullmann 1986
SO <sub>2</sub>	0,11 (0°C)		Massman 1998
NO	0,18 (0°C)		Massman 1998
NO <sub>2</sub>	0,14 (0°C)		Massman 1998

Die Stoffaustauschfläche ist grundsätzlich konstant und durch die Kontaktorgeometrie definiert, so dass eine sichere Vorhersage der Apparateleistung möglich ist. Einschränkend muss hier jedoch

gesagt werden, dass die transmembrane Druckdifferenz (also hier der Druck zwischen Gas- und Waschmittelphase) über den gesamten Apparat innerhalb von engen Toleranzgrenzen gehalten werden muss, um sowohl einen Übertritt von Waschmittel in die Gasphase (Wetting) als auch einen Übertritt von Gas in das Waschmittel (Dispergieren) sicher zu vermeiden. Der zulässige transmembrane Druck oder auch Durchbruchdruck lässt sich dabei über eine modifizierte Form der Young-Laplace Gleichung beschreiben, in der die Porengröße  $d_p$  der Membran, die Oberflächenspannung  $\sigma$  des Waschmittels und der Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Membran  $\theta$  berücksichtigt wird:

$$\Delta p = \frac{4\sigma_l \cdot \cos \theta}{d_p}$$

Der zulässige transmembrane Druck lässt sich dabei aufgrund fehlender Daten nur für wenige Stoffsysteme berechnen und muss in der Regel empirisch ermittelt werden. Die Einhaltung des zulässigen transmembranen Drucks im Betrieb eines Membrankontaktors ist dabei eine herausfordernde regelungstechnische Aufgabe. Relevante Einflussfaktoren sind die aktuellen, lokal aufgelösten hydrodynamischen Fluideigenschaften (Oberflächenspannung, Viskosität), die lokalen Strömungsgeschwindigkeiten (lokale Druckspitzen) sowie die aktuellen Eigenschaften der Membran (Fouling, Änderungen der Porosität). Bei einem Überschreiten des zulässigen transmembranen Drucks auf der Waschmittelseite tritt Waschmittel in die Poren der Membran ein. Dadurch kommt es zunächst zu einer Veränderung der Phasengrenzfläche, die abhängig von der Geometrie des Membrankontaktors (Kapillarmembranen oder Flachmembranen) i.d.R. mit einer Reduzierung der Stoffaustauschfläche (Phasengrenzfläche) einhergeht. Bei einem Übertritt von Waschmittel in die Gasphase ist eine Bestimmung der Austauschfläche kaum noch möglich. In diesem Fall ist mit einer deutlich geminderten Gasabsorption und dem Auftreten von Problemen im Gaskreislauf zu rechnen (Ventilatorleistung).

Durch die Trennung der Phasen über eine konstante, definierte Phasengrenzfläche können die fluiden Ströme unabhängig voneinander variiert werden, wodurch unter anderem ein verbessertes Teillastverhalten gegenüber strukturierten Packungen erwartet wird. Ferner kann das Verhältnis der fluiden Phasen (L/G-Verhältnis) unabhängig von Belastungsgrenzen (wie z.B. Fluten oder Benetzen bei strukturierten Packungen) variiert werden, so dass beispielsweise eine möglichst hohe Beladung des Waschmittelstroms mit CO<sub>2</sub> erreicht wird. Dies ist vorteilhaft, da dadurch der notwendige Waschmittelstrom und damit der Energiebedarf zur Waschmittelregeneration minimiert werden.

Der Membrankontaktor setzt sich üblicherweise aus Hohlfasern zusammen, die eine große Kontaktfläche für den CO<sub>2</sub>-Durchgang in das Waschmittel anbieten. Dabei ist es grundsätzlich unerheblich, welche fluide Phase durch die Lumen der Hohlfasern geleitet wird und welche durch den Modulmantelraum.

Es sind sehr hohe volumenspezifische Kontaktflächen von 5.000 bis 30.000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> möglich und damit sehr effiziente und kompakte Austauschapparate realisierbar [Melin 2007].

Dadurch reduzieren sich die erforderlichen Baugrößen gegenüber Kolonnen mit strukturierten Packungen. Neben der definierten, lastunabhängigen Stoffaustauschfläche ist das geringe und modular erweiterbare Anlagenvolumen ein Hauptvorteil von Membrankontaktoren.

Für Membrankontaktoren sind mikroporöse Membranen mit möglichst kleinen Poren von  $<0,01 \mu\text{m}$  bis  $0,2 \mu\text{m}$  geeignet. Zwar nimmt mit geringerem Porendurchmesser die benetzte Porenoberfläche und damit die Phasengrenzfläche sowie der zulässige transmembrane Druck für die nicht benetzende Phase zu, gleichzeitig erhöhen sich aber die Verblockungsneigung und der Transportwiderstand durch die Membran. Hier ist also eine Abwägung unter technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten erforderlich.

Bislang werden Membrankontaktoren nur in einzelnen Branchen, wie der chemischen Industrie, der Galvanik- und Getränkeindustrie, der Aufbereitung von Kesselspeisewasser, der Erzeugung von Reinstwasser und in der Medizintechnik kommerziell eingesetzt [Melin 2007]. In der Medizintechnik kommen Membrankontaktoren in künstlichen Nieren oder künstlichen Lungen zum Einsatz und entsprechen dort dem Stand der Technik.

In der Getränkeindustrie werden Membrankontaktoren zum Be- und Entgasen eingesetzt (Karbonisierung von Getränken, Austausch von CO<sub>2</sub> gegen N<sub>2</sub> in der Bierproduktion, Reduzierung des O<sub>2</sub>-Gehaltes in der Bierproduktion) (siehe [www.cut-membrane.com](http://www.cut-membrane.com) sowie [www.liquicel.com](http://www.liquicel.com)).

Membrankontaktoren zur Gastrennung insbesondere aus Abgas werden technisch bisher nur wenig eingesetzt bzw. erforscht.

Kvaerner Oil & Gas haben in den letzten Jahren in Kooperation mit W.L. Gore & Associates GmbH und SINTEF einen Membrankontaktor-Wäscher zur Absorption von CO<sub>2</sub> aus Erdgas entwickelt [Hoff 2004]. Dabei erfolgte neben einer begleitenden Simulation die Maßstabsübertragung aus dem Labor zur Pilotanlage. Diese wurde erfolgreich getestet.

In [Klaassen 2005] wird der Einsatz von Membrankontaktoren bei der Rückgewinnung aromatischer Komponenten aus Abwasser in der Chemischen und der Galvanik-Industrie beschrieben. Ferner werden auch die Ammoniak-Rückgewinnung sowie die Rauchgasreinigung zur Abscheidung von Schwefeldioxid oder CO<sub>2</sub> als Applikationen vorgeschlagen.

Die Absorption von CO<sub>2</sub> aus dem Kraftwerks-Abgas wurde in den Niederlanden untersucht. Dort wird das CO<sub>2</sub> zur Begasung von Treibhäusern genutzt. Dadurch wird der Ernteertrag um bis zu 25 % gesteigert [Feron 2002]. Als Lösungsmittel wird eine Eigenentwicklung (CORAL) verwendet. Dabei handelt es sich um ein Gemisch aus Aminosäuresalzen. Diese sind laut den Autoren resistenter gegenüber einer oxidativen Zersetzung als z. B. MEA.

Insbesondere TNO in den Niederlanden arbeitet sehr intensiv an der Weiterentwicklung von Membrankontaktoren und ihrer Anwendung (siehe auch [www.tno.nl](http://www.tno.nl)). Grundlegende Untersuchungsergebnisse zum Stoffaustausch in Membrankontaktoren aus Polypropylen-Hohlfasern bei der Absorption von CO<sub>2</sub> in verschiedenen Aminosäurelösungen sind in [Kumar 2002] dargestellt. Im Rahmen des Projektes CASTOR wurden auch Untersuchungen mit Membrankontaktoren an der Pilotanlage in Esbjerg durchgeführt. Hierfür kamen Membrankontaktoren als Flachmembran-Stacks zum Einsatz, die von TNO (Toegepast

Natuurwetenschappelijk Onderzoek, Nederlandse Organisatie voor angewandte Natuurwetenschappelijke Forschung) konstruiert wurden.

### **Waschmittel für das Post Combustion Capture**

Für PCC-Anwendungen ist die chemische Absorption mit aminhaltigen Waschmitteln die führende Technologie. Bei der chemischen Absorption reagieren die sauren Gaskomponenten mit den Waschmitteln. Die ablaufenden Reaktionen erhöhen einerseits die Aufnahmekapazität des Waschmittels an Sauerstoffkomponenten und beschleunigen andererseits ihren Stoffübergang in das Waschmittel. Zu den aminhaltigen Waschmitteln gehören Alkanolamine, Aminosäuresalze, sterisch gehinderte sowie zyklische Amine. Es werden auch Waschmittelgemische verwendet. Durch die Kombination mit einem mit CO<sub>2</sub> reaktionsfreudigen Waschmittel können reaktionsträge Waschmittel für die Anwendung PCC aktiviert werden. Ein Beispiel ist ein Waschmittelgemisch aus K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Piperazin [Rochelle 2009 und Freeman 2009]. Untersuchungen zum Einfluss der Struktur des Waschmittels auf dessen Reaktivität in Bezug auf CO<sub>2</sub> sind beispielsweise von [Aronu 2008, Singh 2007, da Silva 2009] durchgeführt worden.

Bei der chemischen Absorption zur Abscheidung von CO<sub>2</sub> und weiteren sauren Gasen (z.B. H<sub>2</sub>S) sind vor allem Alkanolamine wie Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA) und Methyldiethanolamin (MDEA) verbreitet. Alkanolamine weisen eine sehr hohe Selektivität bezüglich saurer Gaskomponenten auf, weshalb sie beispielsweise bei der Aufbereitung von Erdgas oder Synthesegas für die Ammoniak-, Methanol- oder Oxosynthese weit verbreitet sind. Darüber hinaus werden sie derzeit intensiv im Zusammenhang mit einer möglichen Abscheidung von CO<sub>2</sub> aus Kraftwerksrauchgasen diskutiert.

Bei den Alkanolaminen wird zwischen primären, sekundären und tertiären Aminen unterschieden. Primäre Alkanolamine sind durch zwei Wasserstoffatome gekennzeichnet, die direkt mit dem Stickstoffatom verbunden sind. Zu diesen gehören z.B. die Amine Monoethanolamin (MEA) und Diglykolamin (DGA). Während MEA aufgrund seiner Bekanntheit mittlerweile als Referenz-Waschmittel bei der Beurteilung von Aminwäschen gelten kann, ist die Anwendung von DGA zur Rauchgasreinigung bisher wenig diskutiert worden. DGA weist eine Reihe von Vorteilen wie geringere Korrosivität und Viskosität sowie höhere Waschmittelstabilität gegenüber MEA auf [Rochelle 2009]. Deshalb kann DGA in wässriger Lösung bis zu 60 Gewichts-% eingesetzt werden [Huntsman 2005], wodurch sich die Abscheideleistung für CO<sub>2</sub> gegenüber einer technisch realisierbaren 15 – 20 %-igen MEA-Lösung deutlich erhöht. Die Absorptionswärme von DGA ist gegenüber MEA geringfügig höher [Rochelle 2009].

Die sekundären Amine besitzen nur ein Wasserstoffatom, welches direkt mit dem Stickstoffatom des Amins verbunden ist. Zu dieser Gattung gehören z.B. Diethanolamin (DEA) und Diisopropanolamin (DIPA). Methyldiethanolamin (MDEA) ist ein tertiäres Amin, bei dem kein Wasserstoffatom direkt mit dem Stickstoffatom verbunden ist. Die drei Bindungsstellen des Stickstoffs sind mit Kohlenstoffatomen besetzt.

Primäre und sekundäre Amine reagieren mit CO<sub>2</sub> unter Bildung von Carbamat.



mit R<sub>1</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-OH und R<sub>2</sub> = H für MEA bzw. R<sub>2</sub> = R<sub>1</sub> für DEA.

Tertiäre Amine bilden kein Carbamat. Das CO<sub>2</sub> reagiert in wässriger Lösung indirekt mit MDEA zu Hydrogencarbonat und protoniertem MDEA.

In neuerer Zeit kommen vermehrt gemischte wässrige Alkanolaminlösungen („Blended Amines“) zur Anwendung. Sie enthalten meist neben MDEA kleine Anteile (Größenordnung bis maximal 15 Gew.-%) eines primären oder sekundärenamins. Bei diesen Waschmittelmischungen macht man sich den gegenüber den primären und sekundären Alkanolaminen geringeren Absorptionswärmebedarf des MDEA zunutze, der im Desorber für die Regeneration des Waschmittels benötigt wird und durch externe Energiezufuhr aufgebracht werden muss. Durch die im Gegensatz zu tertiären Aminen hohe Reaktivität des zugesetzten primären oder sekundärenamins wird die Absorptionsrate für Kohlendioxid stark erhöht.

Aminosäuresalze werden oft als wässrige Lösungen der Kaliumsalze des Glycin, Sarcosin, β-Alanin, Prolin, Arginin, der Glutaminsäure und anderer Aminosäuren verwendet. Auch die Aminosulfonsäure Taurin bildet in wässriger Lösung ein stabiles Kaliumsalz.

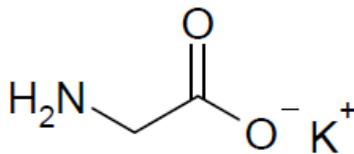


Abbildung 2: Kaliumglycinat

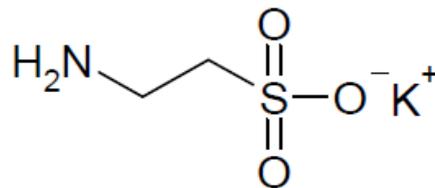
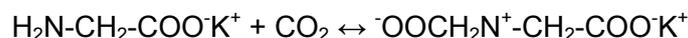


Abbildung 3: Kaliumtaurinat

Vorteilhaft bei der Verwendung von Aminosäuresalzen zur CO<sub>2</sub>-Gaswäsche ist ihr geringer Dampfdruck, ihre hohe Stabilität gegenüber der Sauerstoffoxidation bei vergleichbarer oder sogar höherer Reaktivität bezüglich CO<sub>2</sub> [Majchrowicz 2008, Portugal 2007, Kumar 2002, Feron 2005].

Nach [Versteeg 2009] verläuft der Reaktionsmechanismus bei der CO<sub>2</sub>-Absorption über die Bildung eines Zwitterions, hier dargestellt am Beispiel des Kaliumglycinats:



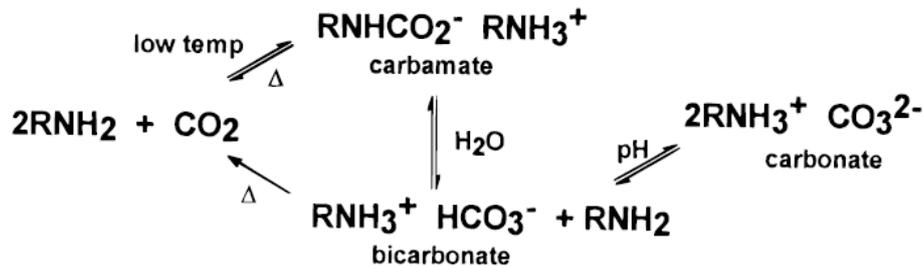
Deprotonierung:



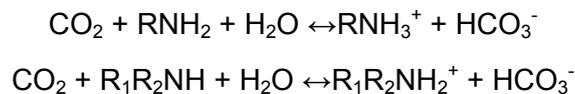
Da die funktionellen Gruppen bei Aminosäuresalzen identisch mit denen von Alkanolaminen sind, ist hinsichtlich der chemischen Degradation durch die Rauchgasbestandteile SO<sub>x</sub> und NO<sub>x</sub> ebenfalls mit der Bildung von charakteristischen Degradationsprodukten, den Heat Stable Salts, zu rechnen.

Sterisch gehinderte Amine sind generell primäre oder sekundäre Amine, die bei der CO<sub>2</sub>-Absorption keine stabilen Carbamate bilden. Charakteristisch ist es, dass an einer Aminogruppe

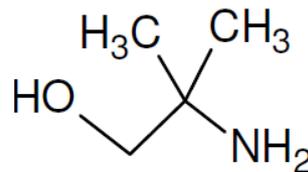
eine große Alkylgruppe angelagert ist [Bishnoi 2000]. Bei der Reaktion mit CO<sub>2</sub> entsteht vor allem Bicarbonat, wobei intermediäres Carbamat wieder in Bicarbonate umgewandelt wird:



**Abbildung 4:** Reaktionsschema der CO<sub>2</sub>-Absorption in sterisch gehinderten Aminen [Hook 1997]



Aus diesem Grund ist die Kapazität zur Aufnahme von CO<sub>2</sub> mit 1 mol CO<sub>2</sub>/mol Amin deutlich größer als bei primären oder sekundären Aminen. Auch die Energie für die Rückreaktion ist bei der Bildung von HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> deutlich niedriger als bei der für primäre und sekundäre Amine typischen Carbamatbildung.



**Abbildung 5:** 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol (AMP)

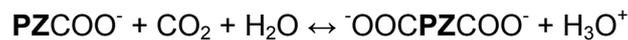
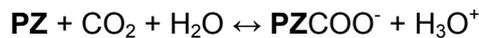
Sterisch gehinderte Amine wie 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol (AMP) oder die von Mitsubishi Heavy Industries zusammen mit Kansai Electric Power Co. entwickelten Waschmittel KS 1, KS 2 und KS 3 weisen gegenüber Alkanolaminen wie MEA also eine höhere Absorptionskapazität bei niedrigerem Energiebedarf für die Regeneration auf. Allerdings ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Absorption von CO<sub>2</sub> niedriger als beispielsweise bei MEA [Rochelle 2009, Sakwattanapong 2008]. Die thermische und oxidative Degradation ist nach [Rochelle 2009] deutlich geringer als bei Monoethanolamin.

Unter zyklischen Aminen sollen im Folgenden Piperazin und seine Derivate wie 2-Methyl-Piperazin, 2-(1-Piperazinyl)-Ethylamin usw. verstanden werden. In [Singh 2007] werden für Piperazin Absorptionskapazitäten von 1,22 mol CO<sub>2</sub>/mol Amin angegeben, für 2-(1-Piperazinyl)-Ethylamin sogar Werte von 1,81 mol CO<sub>2</sub>/mol Amin. Damit sind zyklische Amine potenziell interessante Waschmittel für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus Kraftwerksrauchgasen, auch wenn aus diesen Angaben noch keine Rückschlüsse auf die nutzbare Beladungskapazität und den erforderlichen Energiebedarf zur Regeneration gezogen werden können. Ferner ist die Löslichkeit in Wasser vergleichsweise gering (150 g/l bzw. 1,7 mol/l bei 20 °C) [IFA Gestis Stoffdatenbank].

Piperazin ist daher in niedrigen Konzentrationen aufgrund seiner hohen Reaktionsgeschwindigkeit sowie Absorptionskapazität in verschiedenen Untersuchungen als Promoter für die Absorption von

CO<sub>2</sub> in Blends mit Alkanolaminen wie MEA [Dang 2001] sowie MDEA [Bishnoi 2000] im Gespräch. In [Aronu 2008] wird auch von einer verbesserten Absorptionskapazität für CO<sub>2</sub> bei Blends von Piperazin und AMP berichtet. Nach Untersuchungen von [Freeman 2009] ist Piperazin darüber hinaus auch weniger einer thermischen und oxidativen Degradation ausgesetzt als MEA.

Von [Bishnoi 2000] werden bei der CO<sub>2</sub>-Absorption in wässriger Lösung von Piperazin (PZ) unter anderem folgende Reaktionsgleichungen angegeben:



In verschiedenen Forschungsvorhaben werden derzeit in Labor- und Technikumsanlagen Untersuchungen mit innovativen Waschmitteln durchgeführt. Neuere Entwicklungen betreffen ionische Flüssigkeiten (ionic liquids – ILs) und verzweigte Polymere [Artl 2008]. In [Rolker 2007] werden umfangreiche Laboruntersuchungen zum Potenzial verzweigter Polymere bei der Gasabsorption vorgestellt. ILs sind Salze, die bei Raumtemperatur flüssig sind und bei entsprechender Zusammensetzung der Mischung aus Kationen und Anionen hervorragende Eigenschaften in Bezug auf die Löslichkeit von CO<sub>2</sub>, einen niedrigen Dampfdruck und hohe thermische Stabilität aufweisen. Damit sind sie potenzielle Waschmittel für die CO<sub>2</sub>-Wäsche. Aktuelle Forschungsprojekte beschäftigen sich mit der Entwicklung an diese Applikation angepasster ILs im Labormaßstab. Dabei sind der hohe Preis von 300 bis 500 €/kg und die unzureichende Verfügbarkeit vieler ILs in technischen Maßstäben für ihren Einsatz in den für 2020 geplanten PCC-Demonstrationsanlagen bisher entscheidende Hemmnisse [Naydenov 2007].

Auch Waschmittelgemische, die im beladenen, CO<sub>2</sub>-reichen Zustand zwei Phasen bilden bzw. zu einer Fällungsreaktion neigen, sind derzeit Gegenstand von Forschungsarbeiten. Neuere Entwicklungen betreffen Waschmittel basierend auf Aminosäuresalzen, bei denen es bei Beladung mit CO<sub>2</sub> zu Fällungsreaktionen und damit zu einer Aufkonzentration in einem Teilstrom des Waschmittels kommt [Majchrowicz 2008, Feron 2005]. Durch die Phasenbildung bzw. die Fällungsreaktion reichert sich in einer Phase CO<sub>2</sub> an, während der Rest des Waschmittels weiterhin eine hohe Aufnahmekapazität für CO<sub>2</sub> zur Verfügung stellt. Der mit CO<sub>2</sub> hoch beladene Waschmittelteilstrom kann aufgrund seines geringeren Anteils mit reduziertem Energieeinsatz regeneriert werden. Die potenziellen Energieeinsparungen beim sogenannten DECAB-Prozess unter Verwendung von Aminosäuresalzen werden im Vergleich mit einer 30-Gew.-%igen MEA Lösung mit bis zu 1,9 GJ/t CO<sub>2</sub> angegeben und sind im Wesentlichen auf eine Reduktion des Energiebedarfs zur Waschmittelaufheizung zurückzuführen [Feron 2005].

In verschiedenen Forschungsvorhaben werden weiterhin Waschmittel, die von BASF SE entwickelt und lizenziert werden, getestet. Die Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Waschmittel wie *No Escape*, *CASTOR 1 bis 3* bzw. *CESAR 1 bis 7* sind nur unvollständig publiziert.

Derzeit werden in Deutschland und international zahlreiche Pilotanlagen zur Demonstration der Machbarkeit des PCC und zur Sammlung von Betriebserfahrungen errichtet, die jeweils mit einem Teilstrom der Rauchgase von Kohlekraftwerken beaufschlagt werden. Diese Pilotanlagen sollen Daten für ein mögliches Scale up sowie für die Gestaltung von Kraftwerksneubauten unter dem Gesichtspunkt eines „Capture Ready“ – Designs liefern. Für diese von verschiedenen industriellen

Konsortien geplanten und betriebenen Pilotanlagen der ersten Generation ist derzeit kein Einsatz von innovativen Waschmitteln vorgesehen. Vielmehr kommen am Markt verfügbare und für andere Applikationen bereits erprobte Waschmittel wie Econamin<sup>®</sup> (Fluor), KS 1<sup>®</sup> (Mitsubishi), Diamin<sup>®</sup> (Cansolv) und MEA zum Einsatz. Darüber hinaus werden in einer Pilotanlage mit 250 Nm<sup>3</sup>/h Aminosäuresalze verwendet [persönliche Auskunft Herr Dr. Schallert EON engineering, Joh 2009, Asprion 2009, Jockenhoevel 2009].

### **Waschmitteldegradation und -aufbereitung**

Je nach eingesetztem Waschmittel, den Rauchgaskomponenten (SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, Staub, O<sub>2</sub>) und der Betriebsweise des Wäschers können sich Abbauprodukte bilden, die nur zum Teil im Desorber wieder zurückgebildet werden können. Diese Abbauprodukte senken sukzessive die Kapazität des Waschmittels zur Aufnahme von CO<sub>2</sub>. Darüber hinaus begünstigen sie gegebenenfalls die Korrosion und verändern die Fließeigenschaften des Waschmittels negativ.

Es ist daher erforderlich, Daten über die Abscheidung der verschiedenen sauren Rauchgasbestandteile im Aminwäscher zu gewinnen und die Bildung von Degradationsprodukten qualitativ und quantitativ zu untersuchen. Da die Aminwäsche bislang schwerpunktmäßig im Bereich der Mineralölindustrie angewendet wird, beziehen sich die vorliegenden Erkenntnisse über die Degradation und Kontamination der Waschmittel und die damit einhergehenden Aufbereitungs- und Entsorgungsaufgaben allerdings hauptsächlich auf diese Branche.

Für das PCC nach Kohlekraftwerken mit Alkanolaminwäschen sind die thermische, die CO<sub>2</sub>-indizierte, die oxidative sowie die säureindizierte Degradation von Bedeutung. Durch die Betriebsbedingungen realer Anlagen wird das Waschmittel im Laufe der Zeit geschädigt, wobei jedes Waschmittel spezifische Degradationsprodukte bildet. Die in der Literatur oft erwähnten Heat Stable Salts (HSS) sind dabei nicht die einzigen relevanten Degradationsprodukte des Waschmittels.

Nach [Chapel 1999] werden pro mol SO<sub>2</sub> im Rauchgas zwei Mol Amin (30 Gew.-% MEA) umgesetzt, so dass bei einer Rauchgasfracht von 140 mg SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> Rauchgas rund ein 1 kg MEA pro t abgeschiedenes CO<sub>2</sub> durch HSS-Bildung verbraucht wird. Ausgangsbasis dieser Abschätzung ist eine 90 %ige CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus einem Rauchgas mit 14 Vol.-% CO<sub>2</sub>-Gehalt und einer nutzbaren Waschmittelbeladung von 0,17 mol CO<sub>2</sub>/mol MEA. In dem EU-Projekt CASTOR sind an der Pilotanlage in Esbjerg Untersuchungen zur Degradation in einem 500 h-Versuch mit frischer MEA-Waschlösung durchgeführt worden [Knudsen 2009]. Aufgrund der sehr geringen SO<sub>2</sub>-Fracht von 30 mg SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> wurden durch HSS-Bildung lediglich 0,2 kg MEA/t CO<sub>2</sub> verbraucht. Auf Waschemitteloxidation ging ein Verbrauch von 0,4 kg MEA/t CO<sub>2</sub> und auf thermische Einflüsse ein Verbrauch von 0,8 kg MEA/t CO<sub>2</sub> zurückgeführt. Bei längeren Einsatzzeiten des Waschmittels ist mit einem Anstieg der Degradation zu rechnen [Davis 2009, Sexton 2006].

Die beim PCC zu erwartenden Degradationsprozesse werden im Folgenden für ausgewählte Alkanolamine erläutert, gelten abgewandelt aber auch für andere aminhaltige Waschmittel.

Während HSS bei allen Alkanolaminen sowie Aminosäuresalzen durch die Neutralisationsreaktion mit starken Säuren auftreten können, sind die folgenden Degradationsprodukte jeweils spezifisch

für ein Waschmittel. Bei Monoethanolamin (MEA) sowie bei anderen primären (DGA) und sekundären Aminen wird die Bildung von N-Formylaminen beobachtet:



Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ist auch die Rückreaktion und damit die Regeneration des Waschmittels innerhalb des Prozesses möglich [Jenkins 2002].

Initiiert durch die CO<sub>2</sub>-Abscheidung in MEA bildet sich als wesentliches, bekanntes Degradationsprodukt Hydroxyethylethyldiamin (HEED), das einerseits sehr korrosiv ist, andererseits gemeinsam mit MEA eine Polymerisationsreaktion einleitet und zur Bildung langer Ketten von Ethylendiaminen (Ethan-1,2-diamin) führt [Jenkins 2002].

Bei der Verwendung von Methyldiethanolamin (MDEA) können Zersetzungsprodukte wie Diethanolamin (DEA), Bicine (N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)glycin) und Monomethylethanolamin (MMEA) entstehen. Diese Zersetzungsprodukte reichern sich im umlaufenden Waschmittel an und unterlaufen weiteren Degradationsvorgängen [Carlson 2001].

Bei Anwesenheit von Sauerstoff wird im zu reinigenden Gasgemischen ein nicht zu vernachlässigendes Korrosionsproblem erwartet, das durch die oxidative Zersetzung der Waschmittellösung verursacht wird.

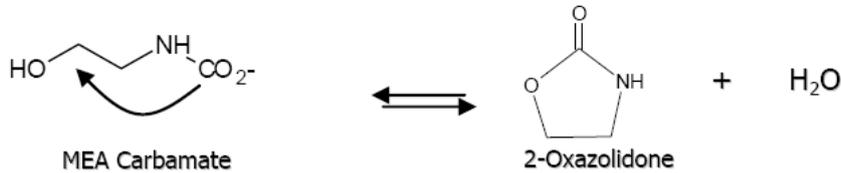
Ein wesentliches Problem der Waschmitteldegradation ist die Bildung von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA). Initiiert wird die Bildung durch Sauerstoff im Abgas und die daraus resultierende Säurebildung. Bei Anwesenheit von Sauerstoff sinkt der pH-Wert im Absorber und führt zum Abbau der eingesetzten Amine z.B. zu Essigsäure und schließlich entsteht EDTA. EDTA bildet als organischer Komplexbildner stabile Verbindungen mit Metallionen wie z.B. Eisen und Kupfer und leitet damit Korrosionsvorgänge ein. Im Desorber wird Eisen abgeschieden, EDTA jedoch bleibt in der Waschlösung, in der es sich anreichert und damit die Korrosionsproblematik verschärft. Einer Entfernung der EDTA aus dem bleed stream vor der Rückführung des Regenerats in den Wäscher kommt daher große Bedeutung zu. Ferner ist EDTA mit konventionellen Verfahren in der Abwasserreinigungsanlage (ARA) oder der Chemisch-Physikalischen Behandlungsanlage (CPB) nicht abbaubar, so dass für EDTA-haltige Abfälle lediglich die thermische Entsorgung in einer Sonderabfallverbrennung zur Wahl steht.

Die oxidative Degradation von Alkanolaminen und Piperazin wurde mehrfach untersucht. In [Supap 2006] werden verschiedene Analysenverfahren zur Untersuchung der oxidativen Abbauprodukte (GC-MS, HPLC-RID, CE-DAD) verglichen. Es wird eine ausführliche Liste mit über 30 Abbauprodukten (z. B. Carboxylate, stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe) aufgestellt und deren Konzentration in der Messlösung als Funktion der Reaktionszeit des Amins mit Sauerstoff dargestellt. [Sexton 2006] untersucht den oxidativen Abbau von MEA und Piperazin in 98 %igem Sauerstoff mit und ohne Inhibitor. [Kim 1984] schlägt einen Reaktionsmechanismus für den Abbau von DEA vor und postuliert ein kinetisches Modell.

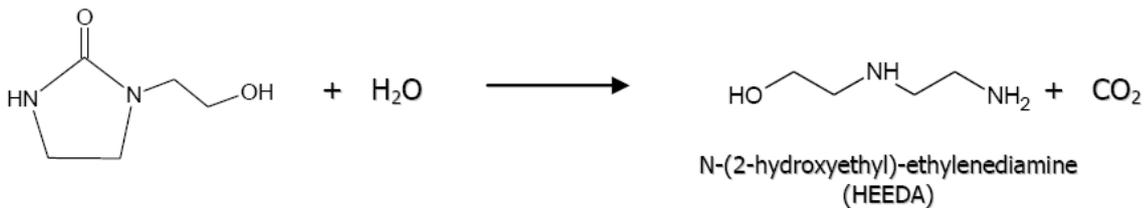
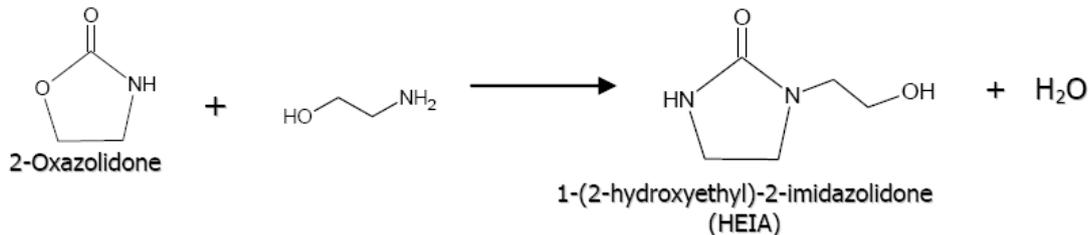
Umfangreiche Untersuchungen zum Degradationsgeschehen in MEA sind von [Strazisar 2003] durchgeführt worden. Auch in [Supap 2009] werden Ergebnisse zum Einfluss von Inhibitoren auf das Degradationsgeschehen in MEA vorgestellt. Eine Degradationsstudie zum Einfluss von Temperatur, CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> auf verschiedene Alkanolamine, Diamine (N, N'-Dimethylpiperazin) und

Triamine wird in [Lepaumier 2009] vorgestellt. Von [Davis 2009] werden Ergebnisse zur thermischen Degradation von MEA unter Desorptionsbedingungen und der Bildung charakteristischer Degradationsprodukte präsentiert:

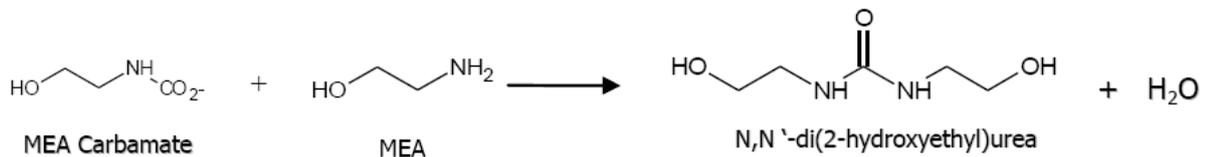
### Carbamatpolymerisation:



### weitere Reaktionen des Oxazolidons



### Dehydrolyse von Carbamat



**Abbildung 6:** thermische Degradation von MEA [Davis 2001]

Bei ternären Waschmittelmischungen wie MEA-MDEA-H<sub>2</sub>O sind die zugrunde liegenden Bildungsmechanismen in der Literatur nicht beschrieben. Sie sind aufgrund der großen Variationsbreite der Konzentrationsverteilung sowie der üblicherweise nur an realen Anlagen zu ermittelnden Prozessparameter (Optimierung zwischen Absorptions- und Desorptionsrate, Energie- und Waschmittelbedarf, Betriebssicherheit sowie Stabilität des Anlagenbetriebs) durch Laboruntersuchungen nur mit sehr großem Aufwand vollständig zu ermitteln. Weitergehende systematische Untersuchungen der Degradation sind wegen der bereits beschriebenen Vorteile dieser sogenannten „blended amins“ von großem Interesse, insbesondere da eine gegenseitige Beeinflussung der oben geschilderten, in binären Waschmittelsystemen untersuchten Bildungsreaktionen zu erwarten ist und Erkenntnisse über den Einfluss von Rauchgasbestandteilen wie SO<sub>x</sub> und NO<sub>x</sub> fehlen. Auch zu den Degradationsprodukten von sterisch

gehinderten Aminen, zyklischen Aminen und Aminosäuresalzen in binären oder ternären Waschmittelgemischen fehlen detaillierte Aussagen.

Bisher liegen über die Waschmitteldegradation für die Anwendung PCC im Kraftwerk mittels Amingaswäsche also lediglich Untersuchungsergebnisse aus Laboruntersuchungen und wenige Untersuchungen an Forschungsanlagen vor. Hier sind entweder die realen Betriebsbedingungen eines Gaswäschers im Kraftwerksmaßstab nur schwer zu simulieren oder die Betriebsdauer reicht zur Ermittlung von praktisch relevanten Degradationsraten und Betriebserfahrungen bezüglich der zulässigen Waschmitteldegradation nicht aus. Daher sind bislang noch keine Richt- oder Grenzwerte für zulässige Konzentrationen an Degradationsprodukten für das PCC nach Kraftwerken bekannt. Solche Richtwerte können erst im Laufe des Betriebes von Pilot- und Demonstrationsanlagen über ausreichend lange Zeiträume hinweg entwickelt werden. Da die Betriebsbedingungen der Kohlekraftwerke hinsichtlich der eingesetzten Brennstoffe, der Rauchgaszusammensetzung, der vorgeschalteten Rauchgasreinigung sowie der Betriebsweise des CO<sub>2</sub>-Wäschers auch im Hinblick auf die eingesetzten Waschmittel sehr unterschiedlich sein wird, sind hier erwartungsgemäß zukünftig beträchtliche Harmonisierungsanstrengungen bis zur Entwicklung von allgemein akzeptierten technischen Richtwerten erforderlich. Erst mit Hilfe solcher Richtwerte für die Waschmittelqualität im Absorber, wie sie z.B. in der Mineralölindustrie für verschiedene Alkanolamine empfohlen werden, ist es möglich, wirtschaftlich und technisch tragfähige Konzepte für eine Waschmittelaufbereitung bzw. –entsorgung zu entwickeln. Im Rahmen dieses Projektes werden allerdings derzeit verfügbare Technologien für die Waschmittelaufbereitung und –entsorgung für das Szenario des Referenzkraftwerks NRW mit einer CO<sub>2</sub>-Rauchgaswäsche vorgestellt (siehe Kapitel 2.11). Nachfolgende Tabelle 2 fasst diese Empfehlung der CCR Technologies Ltd. ([www.reclaim.com](http://www.reclaim.com)) für die Waschmittel MEA, DGA und MDEA für die Mineralölindustrie zusammen:

**Tabelle 3:** Richtwerte für Waschmittelqualität in der Mineralölindustrie (www.reclaim.com)

Parameter	MEA	DGA	MDEA
freies Amin (Alkalinität)	< 20 Gew.-%	< 50 Gew.-%	< 50 Gew.-%
Wasser	> 70 Gew.-%	> 40 Gew.-%	> 40 Gew.-%
Heat Stable Salts	< 1,2 Gew.-%		
spezifische Degradationsprodukte	< 3,0 Gew.-% MEAF	< 3,0 Gew.-% DGAF	< 2,5 Gew.-% MDEA Fragmente
	< 0,5 Gew.-% HEED	< 6,0 Gew.-% BHEEU	< 0,4 Gew.-% Bicine
	< 1 Gew.-% HEEU		

Um gleichbleibende Eigenschaften des Waschmittels sicher zu stellen, muss wie oben dargestellt ein Waschmittelteilstrom aus dem Gaswäscher ausgeschleust werden. Dieser sogenannte bleed stream wird durch frisches oder regeneriertes Waschmittel substituiert. Dieser Austauschprozess kann entweder kontinuierlich oder im Batch-Betrieb erfolgen. In Kapitel 2.11 werden die in Frage kommenden Technologien benannt, die für die Aufbereitung von Waschmitteln in Aminwäschen in geeignet sind.

### **Energetische Machbarkeitsstudie**

Da eine PCC-Wäsche zu großen Wirkungsgradverlusten bedingt durch den zur Waschmittelregeneration benötigten Heizdampf und die zur CO<sub>2</sub>-Verdichtung benötigte elektrische Energie im Kraftwerksprozess führt, ist es notwendig, die energetische Integration in den Kraftwerksprozess detailliert zu betrachten, um die Wirkungsgradverluste so gering wie möglich zu halten.

In der Literatur sind, da zur Zeit noch keine PCC-Wäschen im Kraftwerksmaßstab existieren, nur Berichte zu einigen Pilotanlagen veröffentlicht [Feraud, Marocco et al. 2006; Idem, Wilson et al. 2006; Knudsen, Vilhelmsen et al. 2006; Knudsen, Jensen et al. 2007; Knudsen, Jensen et al. 2008; Knudsen, Vilhelmsen et al. 2009] sowie theoretische Betrachtungen.

Zur Integration einer Anlage, die den gesamten Rauchgasstrom behandelt, wurden einige theoretische Untersuchungen veröffentlicht. [Schreier and Boon 2009] beschreiben eine optimierte Prozessintegration. Dabei betrachten sie als Standardverschaltung für die Beheizung des Verdampfers im Desorber die Nutzung des Dampfes aus der Leitung von der Hochdruckturbine zur Zwischenüberhitzung, aus der Zuleitung zur Mitteldruckturbine und aus dem Ausgang der Mitteldruckturbine. Für eine optimierte Verschaltung werden neben der Nutzung des Dampfes aus der Zuleitung zur Zwischenüberhitzung und aus dem Austritt der Mitteldruckturbine verschiedene Integrationsmaßnahmen, wie die Nutzung der Abwärme vor der CO<sub>2</sub>-Kompression zur Speisewasservorwärmung und Luftvorwärmung, genannt. Des Weiteren wird die Kühlung des CO<sub>2</sub> nach der Verdichtung bzw. bei der Zwischenkühlung ebenfalls zur Luftvorwärmung genutzt. Die

Wärme aus dem Rauchgas nach der Entstickung wird zur Vorwärmung des Speisewassers im Hochdruckteil genutzt, die danach noch vorhandene Wärme zur Niederdruckvorwärmung.

[Korkmaz 2008; Görner und Oeljeklaus et al. 2010] untersuchten ebenfalls die Einbindung der CO<sub>2</sub>-Wäsche in den Kraftwerksprozess und legten dabei das Hauptaugenmerk auf die Lokalisierung einer geeigneten Entnahmestelle für den zur Desorption benötigten Heizdampf. Empfohlen wurde die Dampfantnahme aus der Zuleitung zur Niederdruckturbine, wobei eine Druckhalteklappe in der Zuleitung zur Niederdruckturbine bei einem CO<sub>2</sub>-Rückhaltegrad von 90 % benötigt wird. Als Alternative zur Bereitstellung des Heizdampfes für die Waschmittelregeneration werden ein zusätzlicher Kohlekessel und ein Gaskraftwerk untersucht. [Jockenhoevel und Schneider et al. 2009] erläuterten sowohl die notwendigen Veränderungen an den Turbinen als auch den Aufbau eines CO<sub>2</sub>-Verdichters.

Verschiedene Forscher [Alie, Douglas et al. 2006; Heischkamp and Oeljeklaus 2008; Abu-Zahra 2009] untersuchten mit Hilfe des Simulationsprogramms Aspen Plus mögliche Prozessoptimierungen bzw. mögliche Waschmittelalternativen [Oexmann and Kather 2008] in der CO<sub>2</sub>-Wäsche, um dadurch den für die Waschmittelregeneration benötigten Energiebedarf verringern zu können. [Kather and Oexmann 2008] untersuchten die Einbindung einer Pottasche/Piperazin Wäsche in den Kraftwerksprozess, als mögliche energetisch günstigere Alternative zur MEA-Wäsche.

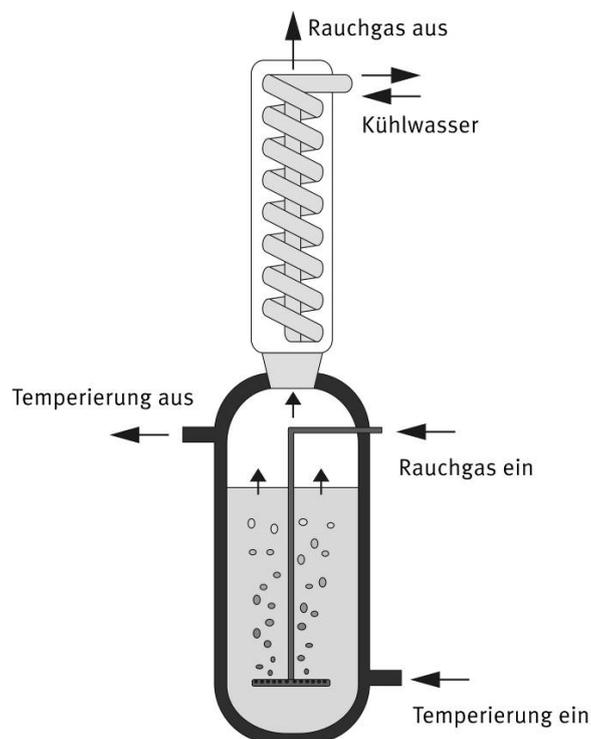
## 2 Darstellung des Lösungswegs und der erzielten Ergebnisse

Im Folgenden werden für die einzelnen Arbeitsschritte die Lösungswege und die jeweiligen Ergebnisse dargestellt.

### 2.1 Laboruntersuchungen zur Waschmittelcharakterisierung für den Einsatz im Membrankontaktor

#### 2.1.1 Materialien für die Waschmittelvorauswahl

In einer ersten Versuchsreihe soll untersucht werden, welche Waschmittel für die CO<sub>2</sub>-Absorption geeignet sind. Das in der Petrochemie vielfach verwendete MEA soll dabei gleichberechtigt mit anderen, alternativen Waschmitteln untersucht werden. Zur Vorauswahl der Waschmittel, die im Weiteren in der Membranabsorptionsanlage verwendet werden, wird eine halbkontinuierlich betriebene, temperierbare Blasensäule verwendet (**Abbildung 7**). Vorteil der Blasensäule ist es, dass nur geringe Waschmittelmengen benötigt werden und bereits in vergleichsweise kurzer Zeit aussagefähige Ergebnisse gewonnen werden. Im Gegensatz zur Membrananlage ist jedoch ein kontinuierlicher Absorptions-Desorptionsprozess nicht möglich.



**Abbildung 7:** Blasensäule für die Waschmittelvorauswahl

Für die Absorptionsversuche werden 60 g Waschmittellösung in der Blasensäule vorgelegt und mit 60 l/h eines kohlendioxidhaltigen Gasstroms durchströmt. Das Gas ist ein Gemisch aus 15% CO<sub>2</sub> und 85% Stickstoff. Die Zusammensetzung wird entweder über thermische Massendurchflussregler aus handelsüblichen Gasflaschen hergestellt oder aber es wird ein vorgemischtes, synthetisches Gasgemisch verwendet. Die Absorptionstemperatur kann über den temperierbaren Heizmantel eingestellt werden. Es wird der CO<sub>2</sub>-Gehalt am Ausgang in

Abhängigkeit von der Zeit gemessen, so dass sich eine S-förmige Durchbruch- bzw. Beladungskurve ergibt (**Abbildung 8** und **Abbildung 10**). Das Waschmittel nimmt anfangs viel CO<sub>2</sub> auf, bei steigender Beladung ist jedoch nach einiger Zeit die Aufnahmekapazität ausgeschöpft und die CO<sub>2</sub>-Konzentration steigt an, bis schließlich die Eingangskonzentration erreicht ist. Wenn der Beladungsvorgang in der Blasensäule abgeschlossen ist, kann das Waschmittel für einen weiteren Beladungsvorgang außerhalb der Blasensäule regeneriert werden. Durch Wärmezufuhr wird die exotherme Absorptionsreaktion rückgängig gemacht. Dies geschieht in einem Erlenmeyerkolben, der mittels Heizplatte erhitzt wird. Die Regenerationstemperatur wird durch den atmosphärischen Siedepunkt der Waschmittellösung begrenzt. Beim Sieden wird das freigesetzte CO<sub>2</sub> durch gasförmiges Waschmittel aus der Lösung ausgestrippt. Im oberhalb des Erlenmeyerkolbens befindlichen Kühler kondensiert das Waschmittel, tropft in den Kolben zurück und das CO<sub>2</sub> entweicht aus der Apparatur.

### 2.1.2 Versuchsdurchführung und Versuchsergebnisse

Für die erstmalige Beladung wurden die in **Tabelle 4** genannten Waschmittel in wässriger Lösung untersucht. Die Waschmittel sind von der Reinheit p.A. (MEA 99,5%, KOH 85%, Glycin 99,7%) oder p.S. (DGA, DEA 99%, MDEA 98%, AMP 95%, Piperazin 99%, Sarcosin 99%). Die Waschmittelkonzentration betrug 15 oder 30 Gew.-% in Wasser, da diese Konzentrationen häufig in großtechnischen Anlagen Verwendung finden. Die Aminosäuresalze sind durch Neutralisation der Aminosäuren Glycin oder Sarcosin mit Kaliumhydroxid hergestellt worden. In **Abbildung 8** und **Abbildung 10** sind die Durchbruchkurven für die untersuchten Waschmittel dargestellt.

**Tabelle 4:** Waschmittel in der Vorauswahl

Waschmittel	c	T°C	Waschmittel	c	T°C
MEA	1,64 mol/l (10%)	25	AMP	3,37 mol/l (30%)	50
MEA	2,46 mol/l (15%)	25	K-Sarcosin	2,45 mol/kg	25
MEA	3,27 mol/l (20%)	25	K-Glycin	2,5 mol/l	25
MEA	2,46 mol/l (15%)	50	MEA+MDEA	20%+10%	50
MEA	4,9 mol/l (30%)	50	MEA+MDEA	10%+20%	50
DGA	2,85 mol/l (30%)	50	MEA+Piperazine	11%+4%	50
DEA	2,85 mol/l (30%)	50	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,7 mol/kg	25
MDEA	2,5 mol/l (30%)	50			

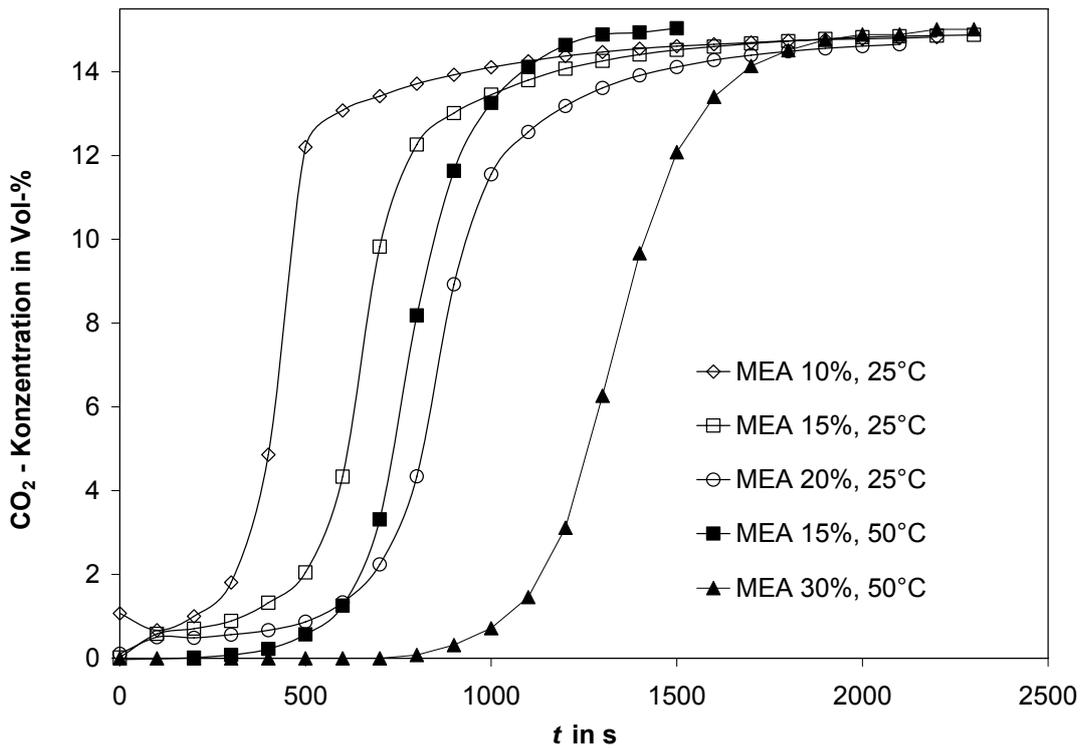


Abbildung 8 a: Durchbruchkurven von MEA

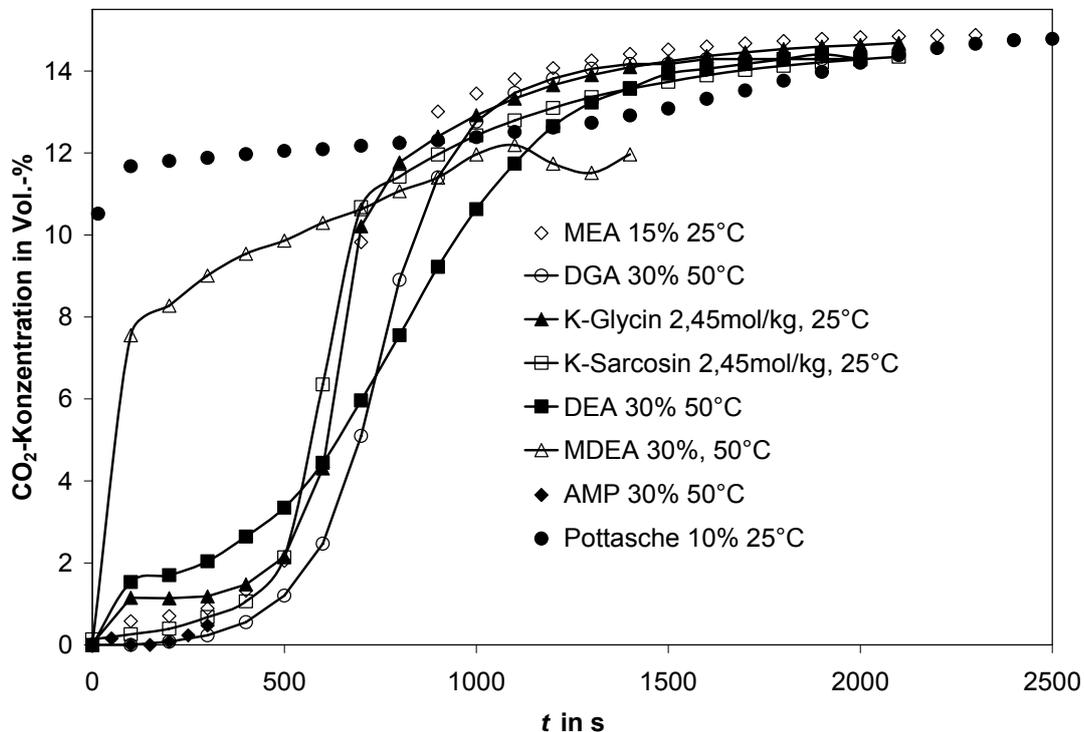
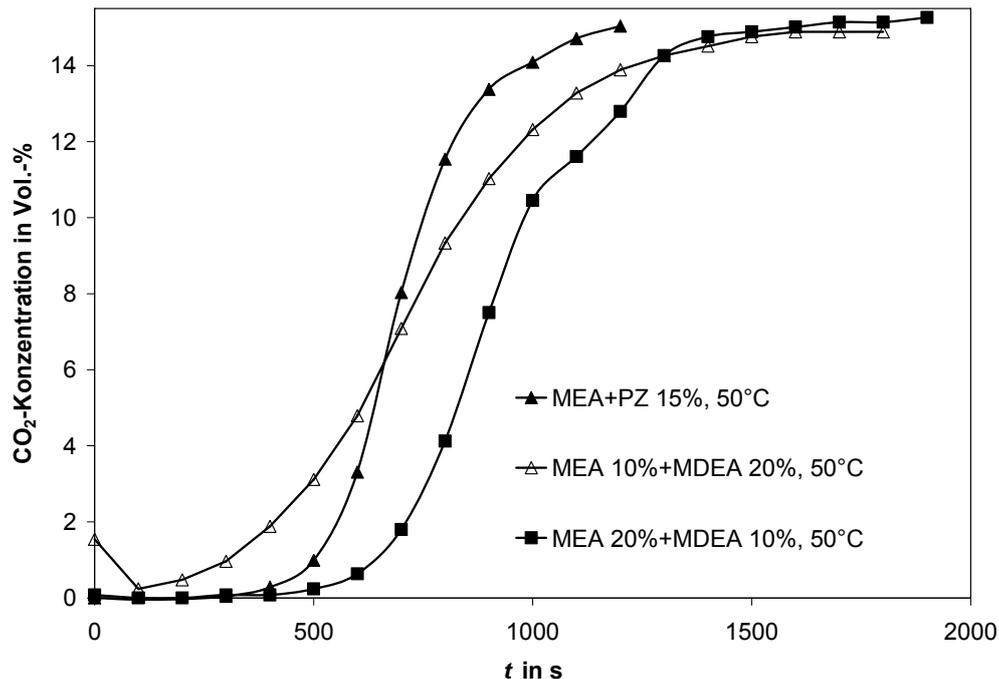


Abbildung 9 b: Durchbruchkurven von verschiedenen Waschmitteln

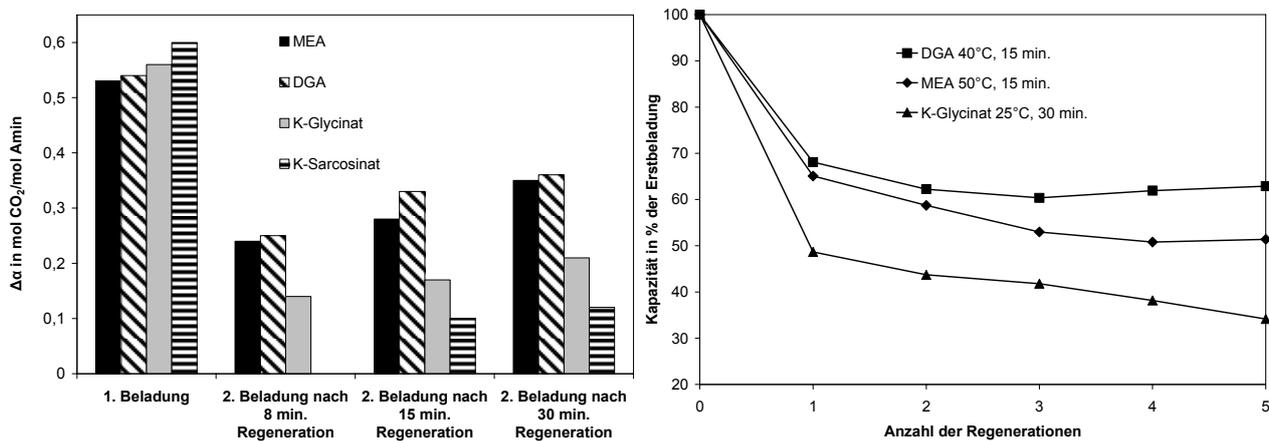


**Abbildung 10:** Durchbruchkurven von Waschmittelmischungen

MEA zeigt den für primäre und sekundäre Amine typischen S-förmigen Kurvenverlauf, der sich daraus ergibt, dass bis zu einer Beladung von 0,5 mol CO<sub>2</sub>/mol Amin eine annähernd konstante Reaktionsgeschwindigkeit herrscht. Wenn die theoretische Beladung von 0,5 mol CO<sub>2</sub>/mol Amin erreicht ist, findet keine Carbamatbildung mehr statt und das CO<sub>2</sub> wird nur noch zu einem geringen Anteil absorbiert. Aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit der primären und sekundären Amine sowie der Aminosäuresalze ist ein kinetischer Vergleich mit der Blasensäule nicht möglich. Diese Waschmittel werden daher anhand ihrer Kapazität im unbeladenen und (teil-) beladenen Zustand betrachtet. Die Beladung von Methyldiethanolamin weist nach ca. 100 Sekunden einen deutlichen CO<sub>2</sub>-Durchbruch auf bis zu 8% auf. Die um drei Größenordnungen geringere Reaktionsgeschwindigkeit wird somit deutlich.

Bei der Absorption mit Pottasche ist zu erkennen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit sogar noch geringer als bei der Absorption mit MDEA ist. Der CO<sub>2</sub>-Durchbruch erreicht hier bereits nach 200 Sekunden einen Wert von 12% CO<sub>2</sub>. Es wird damit deutlich, dass bezüglich der CO<sub>2</sub>-Reaktionsgeschwindigkeit die carbamatbildenden Amine den carbonatbildenden Waschmitteln MDEA und Pottasche überlegen sind. Nach dem ersten Versuchslauf werden bereits anhand der erhaltenen Konzentrations-Zeitverläufe ausreichend Erkenntnisse erhalten, um eine erste Vorauswahl zu treffen. Eine mit Monoethanolamin vergleichbare Absorptionsleistung und CO<sub>2</sub>-Kapazität weist das ebenfalls primäre Amin DGA und das sekundäre DEA auf. DEA zeigt jedoch eine starke Schaumentwicklung, die zwar bei der Absorption in Membrankontaktoren kein Ausschlusskriterium ist, sehr wohl jedoch bei der Regeneration, die konventionell durchgeführt wird. Ebenfalls aufgrund starker Schaumbildung wird AMP ausgeschlossen. MDEA und Pottasche werden aufgrund ihrer geringen Reaktionsgeschwindigkeit nicht weiter untersucht. Einen mit MEA

vergleichbaren Konzentrations-Zeit-Verlauf zeigen weiterhin die beiden Aminosäuresalze Kaliumglycinat und Kaliumsarcosinat. Schaumbildung wurde hier nicht beobachtet. Diese Waschmittel werden daher ebenso wie MEA und DGA in Bezug auf ihre zyklischen Absorptions-Desorptionseigenschaften untersucht. Die Mischungen von MEA+MDEA und MEA+Piperazin zeigen insgesamt eine geringe CO<sub>2</sub>-Aufnahme. Die Mischung MEA20%+MDEA10% ist sogar fast identisch mit der reinen 20%MEA-Lösung, so dass MDEA in diesem Fall genauso wenig zur Absorption beiträgt wie Wasser.



**Abbildung 11:** Beladungsdifferenzen von frischen und regenerierten Waschlösungen nach 8, 15 und 30 Minuten Regeneration. rechts: zyklische Beladungskapazität der Amine

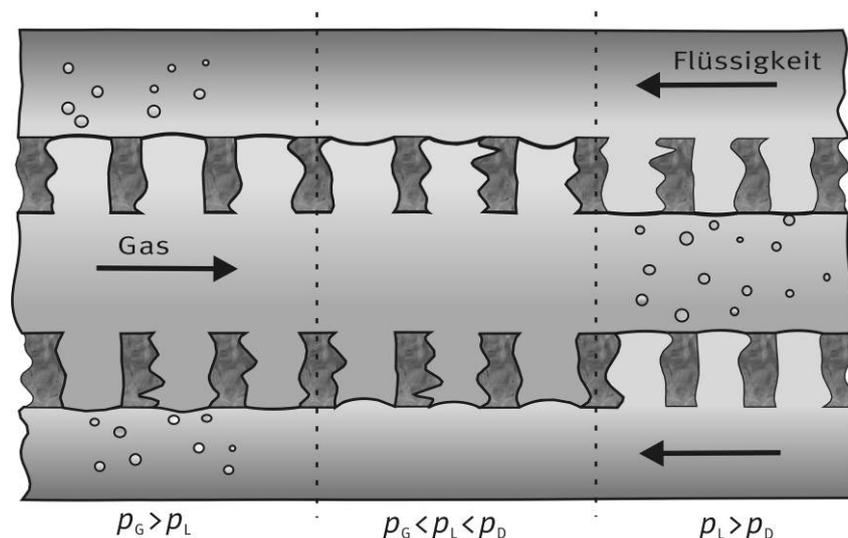
Im zweiten Versuchslauf sollen Erkenntnisse über die Regenerierbarkeit der ausgewählten Waschmittel gewonnen werden. Die für jedes Amin notwendige Verweildauer bei der Regeneration ist im Weiteren für die Auslegung der Regenerationseinheit in der Membrananlage zu bestimmen.

Hierzu werden je drei Ansätze der ausgewählten Waschmittel MEA, DGA, Kaliumglycinat und Kaliumsarcosinat mit CO<sub>2</sub> beladen und anschließend für 8, 15 und 30 Minuten regeneriert. Bei allen Aminen ist zu erkennen (**Abbildung 11**, links), dass beim zweiten Absorptionsvorgang deutlich weniger CO<sub>2</sub> aufgenommen werden kann. Dies wird auf eine Restbeladung des Waschmittels nach der Regeneration zurückgeführt. Die Abhängigkeit der Restbeladung von der Regenerationsdauer ist nicht linear. Dies ist z.B. daran zu erkennen, dass die Amine nach 30 Minuten Regeneration nur unwesentlich mehr CO<sub>2</sub> als nach 15 Minuten aufnehmen. Das Sarcosinsalz verfügt in unbeladenem Zustand über die höchste Beladungskapazität, die Kapazität im regenerierten Zustand ist jedoch im Vergleich mit den anderen Waschmitteln sehr gering. Das Sarcosinsalz wird deshalb im Weiteren nicht mehr untersucht. Bei MEA und DGA ist die CO<sub>2</sub>-Aufnahme nach 30 Minuten Regeneration nur unwesentlich höher als nach 15 Minuten; es werden deshalb 15 Minuten Regenerationszeit als ausreichend angenommen. Die Kapazität von Kaliumglycinat steigt zwar ebenfalls nur mäßig mit der Regenerationsdauer, aufgrund der insgesamt geringeren Kapazität wird es weiterhin 30 Minuten regeneriert. Bei den jeweiligen Verweilzeiten sollen im Folgenden mehrere Absorptions-Desorptionszyklen durchgeführt werden, um die zyklische Kapazität zu untersuchen.

Für die mehrfache Absorption/Desorption wird stets dieselbe Aminlösung verwendet. In den Regenerationsversuchen treten Waschmittelverluste durch Haftung an den Glasgefäßen beim Umfüllen und besonders durch Verdampfung auf. Diese Verluste werden durch Zugabe von Wasser ausgeglichen, da Wasser den höchsten Dampfdruck und damit den größten Teil der Verdampfungsverluste aufweist. In **Abbildung 11** (rechts) ist zu erkennen, dass die Kapazität der Aminlösungen nach erstmaliger Regeneration sinkt und zwar auf bis zu 70% bei MEA, bei DGA auf 65% und bei Kaliumglycinat auf nur noch 50 %. Bei Durchführung weiterer Zyklen sinkt die Kapazität weiterhin ab, jedoch weniger stark. Bei MEA und DGA nähert sich die Kurve asymptotisch einem Wert von ca. 10% unterhalb des Wertes nach erster Regeneration an. Beim Kaliumglycinat findet kein asymptotischer Verlauf statt, sondern ein weiteres Absinken der Kurve; es kann daher nicht auf einen Endwert der Kapazität geschlossen werden. Die Untersuchungen bezüglich des Absorptions-Desorptionsverhaltens sollen hier nicht weitergeführt werden, da diese Experimente in der Membrananlage (Kap. 2.3.5) vertieft werden.

### 2.1.3 Untersuchung des Waschmittel-Membransystems

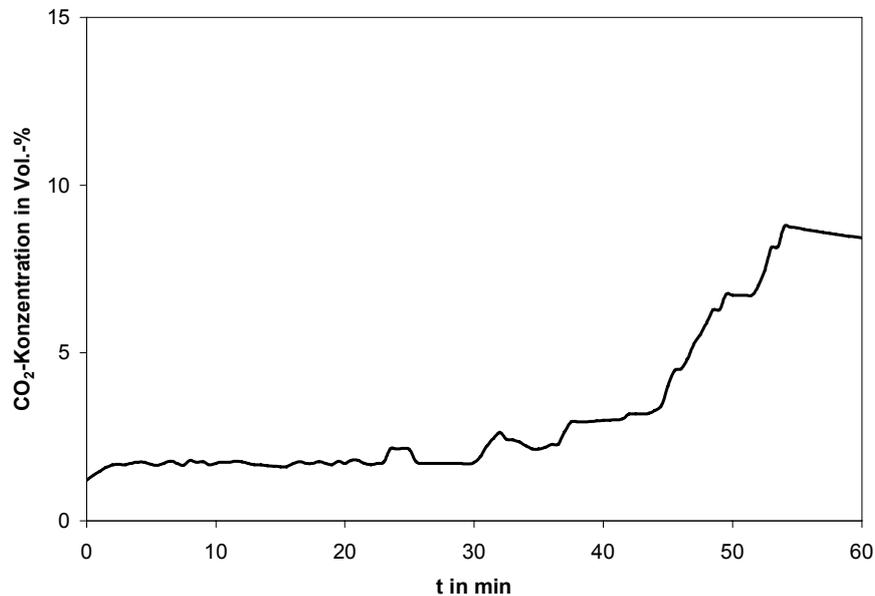
Bei der Verwendung von mikroporösen Membranen besteht die Möglichkeit des Durchbruchs von Gas oder Flüssigkeit durch die Membran in die jeweils andere Phase. Ein Gasdurchbruch findet statt, sobald der Gasdruck größer als der Flüssigkeitsdruck ist. Durch Entlüften des Flüssigkeitskreislaufs sind Gasblasen jedoch leicht zu entfernen. Stets zu vermeiden ist dagegen das Übertreten von Waschmittel auf die Gasseite, das sogenannte „wetting“ (**Abbildung 12**). Wetting kann durch Kondensation oder durch Überdruck verursacht werden.



**Abbildung 12:** Darstellung der möglichen Betriebszustände eines Membrankontaktors: Gasdurchbruch (links), normaler Betriebszustand (mitte) und Flüssigkeitsdurchbruch/wetting (rechts).

Kondensation hängt allein vom thermodynamischen Zustand des Kontaktors ab. In **Abbildung 13** ist ein Konzentrations-Zeit-Verlauf von CO<sub>2</sub> im Membrankontaktor bei einer Waschmitteltemperatur von 50°C dargestellt. Aufgrund der niedrigen Gastemperatur sind zuerst an den gasführenden Leitungen feine Tropfen zu erkennen, im weiteren Verlauf füllen sich die Membranporen mit

Flüssigkeit und der CO<sub>2</sub>-Anteil im Reingas steigt durch verminderte Absorption an. Durch eine geeignete Temperaturführung, also  $T_{\text{Gas}} > T_{\text{Flüssigkeit}}$  sollte Kondensation zu vermeiden sein.



**Abbildung 13:** Zeitliche Abnahme der Absorptionsleistung durch Kondensation im Membrankontaktor.

Ein sogenannter Flüssigkeitsdurchbruch findet bei den in dieser Arbeit verwendeten hydrophoben Polypropylenmembranfasern ab einer bestimmten Druckdifferenz zwischen Flüssigkeit und Gas, dem sogenannten Durchbruchdruck statt. Der Durchbruchdruck liegt in der Regel zwischen 1 und 5 bar [Gabelman 1999]. Für Membrankontaktoren wird der Durchbruchdruck über eine modifizierte Form der Young-Laplace Gleichung beschrieben, in der die Porengröße der Membran, die Oberflächenspannung des Waschmittels und der Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Membran berücksichtigt wird:

$$\Delta p = \frac{4\sigma_l \cdot \cos \theta}{d_p}$$

Die praktische Gültigkeit des mit der Young-Laplace Gleichung berechneten Durchbruchdrucks ist jedoch oft eingeschränkt, da selbst Spuren von Verunreinigungen ausreichen, um die Oberflächenspannung zu beeinflussen [Gabelman 1999, Melin 2007]. Weiterhin ist ein exakter Wert des Randwinkels, bei dem es zum Fluten der Poren kommt und der vom Membranmaterial abhängt, nicht bekannt. Nach [Hoff 2004] findet ein Durchbruch bei  $\sigma < 90^\circ$  statt und nach [Gabelman 1999] bei  $\sigma < 100^\circ$ . Um den Durchbruchdruck zu maximieren, sollte bei der Werkstoffauswahl ein möglichst niedrigerenergetisches Polymer gewählt werden, so haben z.B. Membranen aus Polytetrafluorethylen einen größeren Randwinkel und einen höheren Durchbruchdruck als Membranen aus Polypropylen.

**Tabelle 5:** Daten der verwendeten Membranhohlfasern

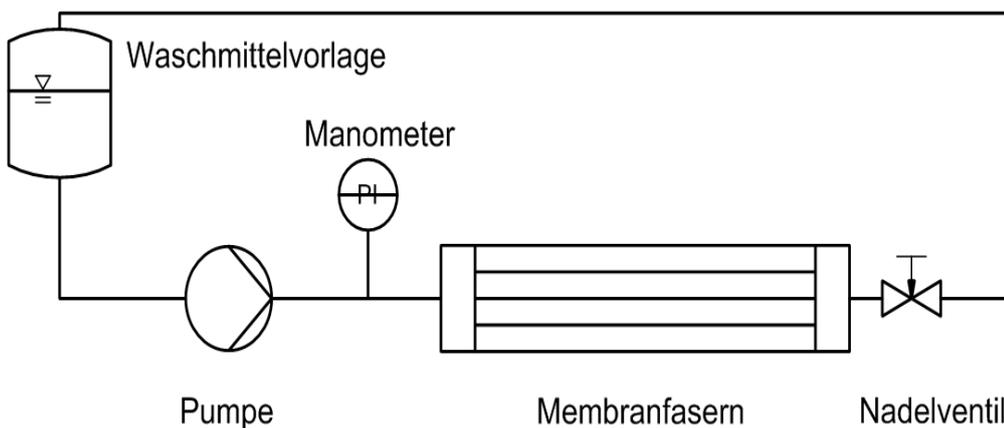
**Accurel-PP Hohlfasern S6/2**

Porendurchmesser in $\mu m$	0,2
Faserinnendurchmesser in mm	1,8
Faseraußendurchmesser in mm	2,6-2,7
Porosität	0,72 [Gryta 2009]

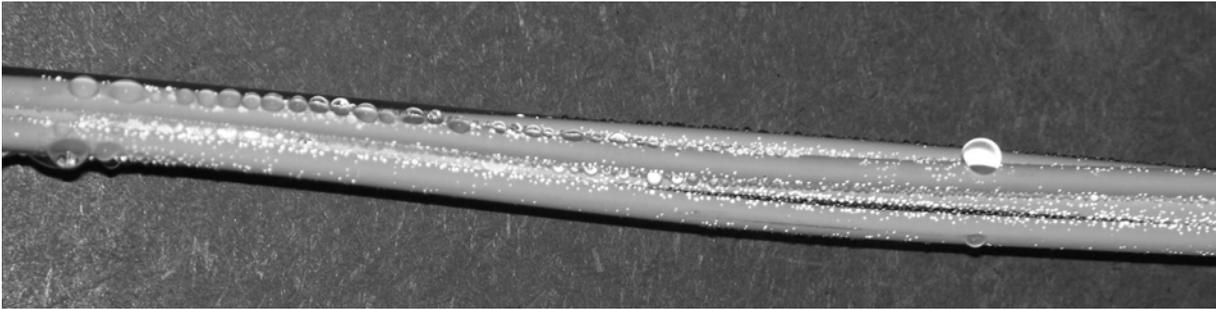
In dieser Arbeit werden kommerzielle Membranfasern verwendet, deren Daten in **Tabelle 5** dargestellt sind. Für Wasser bei Raumtemperatur ergibt sich beispielsweise ein Durchbruchdruck von

$$\Delta p = \frac{4 \cdot 0,072 N / m \cdot \cos 100^\circ}{0,2 \cdot 10^{-6} m} = 2,5 \text{ bar}$$

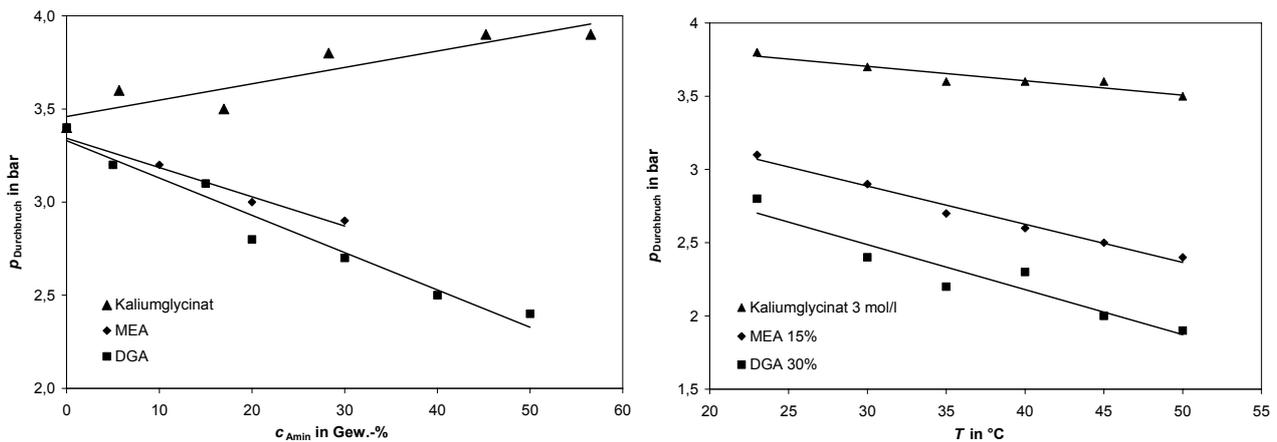
Wird ein nur unwesentlich größerer Randwinkel von 105° gewählt, so ändert sich das Ergebnis deutlich auf  $\Delta p=3,7$  bar. Für die ausgewählten Waschmittel sollen die Durchbruchdrücke experimentell bestimmt werden. Hierzu wird folgender Versuchsaufbau verwendet: Das Waschmittel wird über eine Zahnradpumpe durch das Testmembranmodul gefördert. Vor dem Membranmodul wird der Druck per Manometer abgelesen. Um den Flüssigkeitsdurchbruch optisch bestimmen zu können, strömt die Flüssigkeit durch das Innere der Membranfasern. Der Druck wird über ein dem Membranmodul nachgeschaltetes Nadelventil und die Pumpendrehzahl eingestellt. Der Versuchsaufbau ist in **Abbildung 14** dargestellt.



**Abbildung 14:** Darstellung des Versuchsaufbaus zur Messung des Flüssigkeitsdurchbruchdrucks.



**Abbildung 15:** Waschmitteldurchbruch durch eine Membranfaser vom Faserlumen in den Außenraum.



**Abbildung 16:** links: Durchbruchdruck in Abhängigkeit der Temperatur, rechts: Durchbruchdruck bei verschiedenen Aminkonzentrationen und Raumtemperatur ( $p_{Durchbruch} = p_{Flüssigkeit} - p_{Gas}$ ).

Der Druck wird mit einem Gradienten von 0,1 bar in 5 Minuten gesteigert. Ein Flüssigkeitsdurchbruch ist erreicht, wenn Flüssigkeitstropfen aus den Poren austreten (**Abbildung 15**). In **Abbildung 16** ist der Durchbruchdruck aller drei Aminlösungen als Funktion der Konzentration und Temperatur aufgetragen. Die Extrapolation zum y-Achsenabschnitt, also dem Durchbruchdruck von Wasser, wird mit einer linearen Ausgleichsgeraden durchgeführt. Bei MEA und DGA sinkt der Durchbruchdruck mit steigender Aminkonzentration, bei Kaliumglycinatlösung findet ein Anstieg statt. Mit steigender Temperatur ist bei allen Waschmitteln ein sinkender Durchbruchdruck zu erkennen.

Bei nahezu allen Versuchen mit Polypropylenfasern ist der Durchbruchdruck höher als 2 bar. Um den gaseitigen Druckverlust über einen Membranabsorber messen zu können, werden Präzisionsabsolutdruckaufnehmer mit einer Genauigkeit von 0,1% des Messbereichsendwerts (2,5 bar) verwendet. Der gaseitige Druckverlust beträgt ca. 3 mbar/m, der Druckverlust auf der Flüssigkeitsseite 60 mbar/m. Unter Annahme einer Sicherheitsspanne von 1 bar beträgt die mögliche Länge eines Membrankontaktorabsorbers 16 m. Da die Laboranlage kleiner ist, sind genug Sicherheitsreserven vorhanden, um die Anlage mit Aminlösung stabil fahren zu können.

## 2.2 Umbau und Inbetriebnahme der Laboranlage

Die Labormembrananlage befindet sich im Technikum der TU-Dortmund. Der Aufbau der Versuchsanlage mit Absorber und Desorber ermöglicht eine kontinuierliche Fahrweise wie in einer realen Anlage: Das im synthetischen Rauchgas enthaltene CO<sub>2</sub> wird im Absorber von der Waschflüssigkeit aufgenommen und das gereinigte Gas strömt in die Atmosphäre; die Waschflüssigkeit wird nach der Absorption thermisch regeneriert und wieder verwendet.

### 2.2.1 Umbaumaßnahmen

Bevor die Anlage wie oben beschrieben eingesetzt werden kann, sind Umbau- und Erweiterungsarbeiten erforderlich. Die Versuchsanlage wurde im Rahmen einer früheren Forschungsarbeit [Binkowski 2007] aufgebaut, jedoch ohne die Möglichkeit einer Waschmittelregeneration und mit einem für diese Arbeit ungünstigen Verhältnis von Gasstrom zu Flüssigkeitsstrom. Weiterhin war die notwendige Druckregelung von Gas- und Flüssigkeitsseite nicht möglich.

Für die angestrebten Untersuchungen werden für die Gasseite der Anlage folgende Randbedingungen zugrundegelegt:

- Gasvolumenstrom:  $\dot{V} < 400 \text{ l/h}$
- CO<sub>2</sub>-Konzentration:  $y = 15 \text{ Mol-\%}$
- Abscheidegrad: 90 %

Für das Waschmittel werden folgende Annahmen getroffen:

- MEA-Konzentration:  $c = 15 \text{ Gew.-% (2,46 mol/l)}$
- Beladungskapazität:  $\alpha = 0,25 \text{ mol CO}_2 / \text{mol MEA}$
- Verweilzeit in Regeneration 15-30 Minuten

Es ergibt sich somit ein benötigter Flüssigkeitsvolumenstrom  $V_1 = 1-4 \text{ l/h}$ , der für die Regeneration auf bis zu 120°C aufgeheizt und anschließend wieder abgekühlt werden muss. Unter der Annahme von Wasser ergibt sich ein Heiz- und Kühlbedarf von ca.  $P=0,5 \text{ kW}$ . Die thermischen Gas-Massendurchflussregler werden in ihrem Durchflussbereich umgebaut auf folgende maximale Ströme: Für Stickstoff von 60 l<sub>N</sub>/h auf 300 l<sub>N</sub>/h, für Kohlendioxid von 12 l<sub>N</sub>/h auf 60 l<sub>N</sub>/h und für Sauerstoff von 12 l<sub>N</sub>/h auf 60 l<sub>N</sub>/h.

Bei der Membranabsorption ist es wichtig, dass die Druckdifferenz zwischen Gas- und Flüssigkeitsseite kontrolliert wird. Deshalb wird am Reingasausgang ein Vordruckregelventil installiert. Der Regler vergleicht kontinuierlich den in der Anlage herrschenden Druck mit dem per PC vorgegebenen Sollwert und regelt diesen gegebenenfalls nach. Für die Förderung des benötigten Flüssigkeitsstroms wird eine Mikrozahnringspumpe der Firma HNP Mikrosysteme eingesetzt. Diese Pumpe fördert 1-20 l/h bis zu einem Druck von 80 bar; die Drehzahl kann mittels eines Frequenzumrichters beliebig angepasst werden. Nach dem Absorber wird ein Vordruckregelventil installiert. Dieses hält - wie das Druckregelventil auf der Gasseite - den Flüssigkeitsdruck in der Anlage auf dem per PC voreingestellten Sollwert.

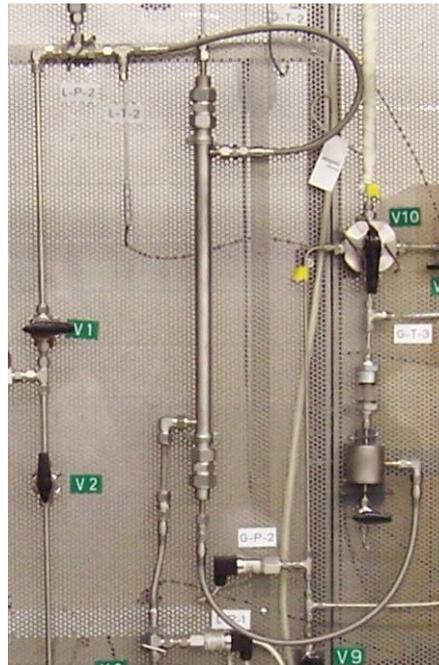
Für die Regeneration des Waschmittels wird ein kontinuierlich betriebener Rührkessel installiert, der mittels eines Thermostats über eine Heizspirale und über eine weitere Heizplatte beheizt werden kann. Es werden weiterhin zwei Gegenstromwärmetauscher eingebaut: Ein Wärmetauscher zwischen Flüssigkeitsdruckregelventil und Regeneration sorgt für einen Wärmeaustausch von ca. 0,2 kW und ein weiterer nachgeschalteter mit Kühlwasser betriebener Wärmetauscher kühlt das Waschmittel bei Bedarf bis auf Raumtemperatur. **Abbildung 17** (links bzw. rechts) zeigt die Anlage vor und nach Umbau.



**Abbildung 17:** Versuchsanlage vor Umbau (links) und mit Regenerationseinheit (rechts)

### 2.2.2 Aufbau der Versuchsanlage

Mittelpunkt der Versuchsanlage ist der Membrankontaktor, in dem Flüssigkeit und Gas indirekt miteinander in Kontakt gebracht werden. In der Versuchsanlage werden für die Experimente zwei verschiedene Membrankontaktoren eingesetzt. Das bei den meisten Versuchen verwendete Membrankontaktormodul MD020CP2N ist ein kommerzielles Membranmikrofiltrationsmodul der Firma Microdyn-Nadir. Dieses wird aufgrund der geringen Stoffaustauschfläche von 0,14 m<sup>2</sup> in fünffacher Reihenschaltung betrieben, so dass die gesamte Membranlänge 2,5 m und die Stoffaustauschfläche 0,7 m<sup>2</sup> beträgt. Für Versuche bei Druckstufen bis maximal 10 bar wird ein selbst hergestelltes Membranmodul aus Edelstahl verwendet, das dem kommerziellen Kunststoffmodul weitgehend ähnlich ist. Aufgrund des fertigungstechnischen Aufwands steht für die Versuche unter Druck nur ein Modul zur Verfügung (**Abbildung 18**).



**Abbildung 18:** Edelstahlmembranmodul für die Absorption bei hohen Drücken.

Alle Module enthalten S6/2-Fasern der Firma Membrana. Daten für die beiden Membranmodule sind in **Tabelle 6** dargestellt. Das kommerzielle Membranmodul wird als Massenprodukt für die Wasserfiltration hergestellt, wobei weniger hohe Ansprüche an die Genauigkeit von Faserlänge und Stoffaustauschfläche gestellt werden. Die dem Datenblatt entnommenen Daten sind deshalb fertigungstechnisch bedingten Schwankungen unterworfen.

**Tabelle 6:** Daten der verwendeten Membranmodule

Membranmodul	Microdyn MD 020 CP 2N	Eigenfertigung
Material	Polypropylen	Edelstahl 1.4571
Anzahl der Kapillaren	40	38
Filterfläche in m <sup>2</sup>	A <sub>i</sub> =0,1, A <sub>a</sub> =0,14	A <sub>i</sub> =0,09, A <sub>a</sub> =0,135
Anströmfläche innen in cm <sup>2</sup>	1,0	0,97
Anströmfläche außen in cm <sup>2</sup>	1,0	1,7
maximaler Druck für Gehäuse	3 bar <sub>ü</sub>	120 bar
Faserlänge in cm	43	43
Moduldurchmesser (innen) in mm	19-20	22,1
Modulvolumen innen in m <sup>3</sup>	0,135·10 <sup>-3</sup>	0,165·10 <sup>-3</sup>

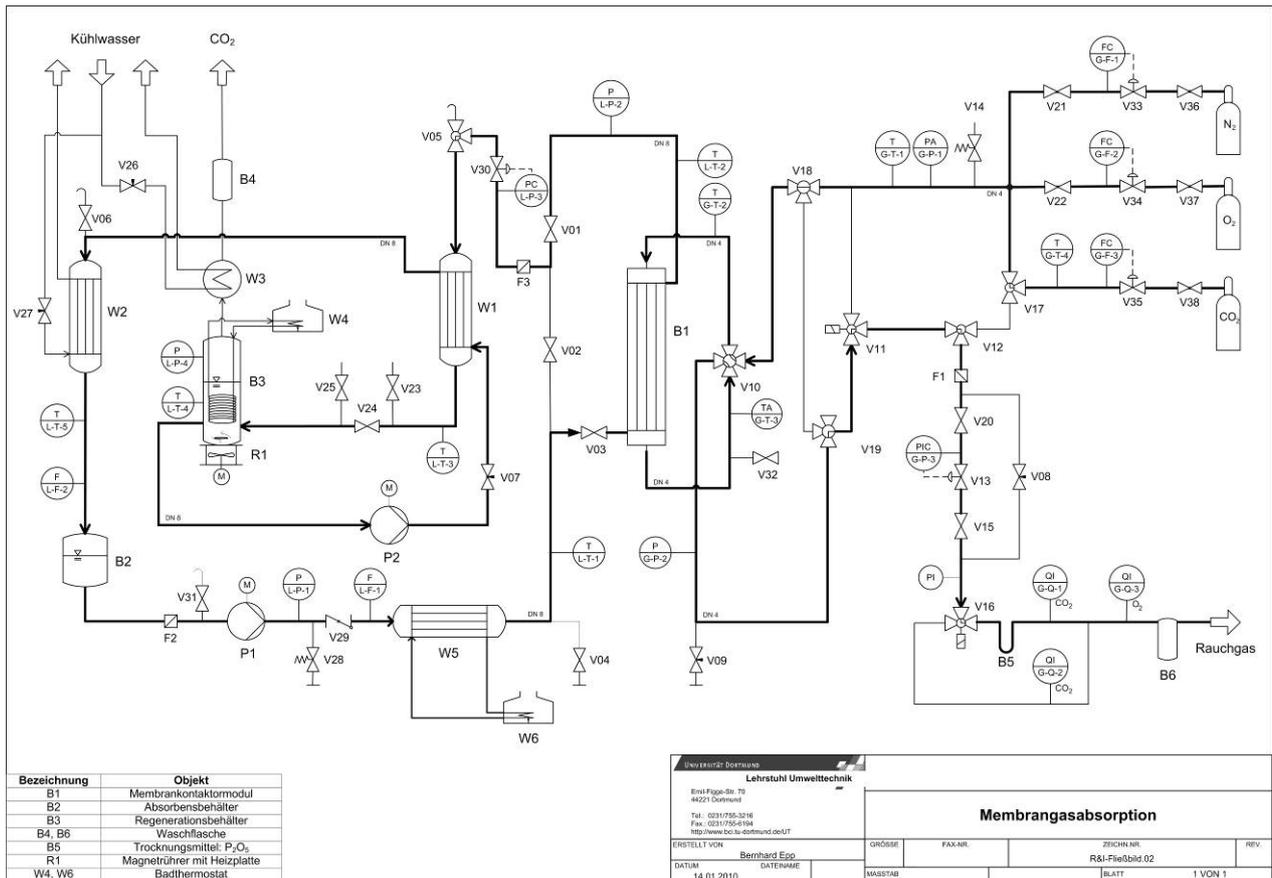
Die Anlage ist in einen gasseitigen und einen flüssigkeitsseitigen Bereich aufgeteilt. In **Abbildung 19** ist ein Bild und in **Abbildung 20** das Fließbild der Anlage dargestellt. Der Flüssigkeitskreislauf befindet sich links des Membranabsorbers, der Gasteil rechts davon. Sowohl gasseitig als auch flüssigkeitsseitig muss der jeweilige Fluiddruck aufgebaut und geregelt werden, damit der beide

Teile verbindende Membrankontaktor störungsfrei arbeiten kann. Im Folgenden wird der Aufbau und Betrieb der Versuchsanlage für Gas- und Flüssigkeitsseite erläutert:

Stickstoff, Kohlendioxid und Sauerstoff strömen aus Gasflaschen über die Massendurchflussregler G-F-1, G-F-2 und G-F-3, die die per PC vorgegebene Gaszusammensetzung und -menge einstellen. Über den folgenden 4-Wege-Hahn V10 kann das Gas wahlweise im Gleichstrom oder im Gegenstrom durch den Membranabsorber geleitet werden. In diesem Projekt wird ausschließlich der Gegenstrombetrieb genutzt. Die geringere Absorptionsleistung im Gleichstrombetrieb wurde bereits in einer früheren Arbeit nachgewiesen [Binkowski 2007]. Im Membranabsorber besteht grundsätzlich die Möglichkeit, das Gas durch den Faserrinnen- (Lumen) oder Faseraußenraum zu leiten. Aufgrund der größeren Stoffaustauschfläche wird in dieser Arbeit das Gas stets durch das Innere der Fasern geleitet.



**Abbildung 19:** Versuchsanlage mit zwei Membrankontaktorabsorbern



**Abbildung 20:** R & I Fließbild der Versuchsanlage

Nach der Absorption im Membrankontaktor wird das unter Druck stehende Gas über den Vordruckregler G-P-3 auf Umgebungsdruck entspannt und über einen Gaskühler sowie den Gastrockner B5 geleitet, um eventuelle Feuchtigkeit zu entfernen, so dass eine Analyse in der nachgeschalteten Gasanalyseeinheit B6 möglich ist. Die Analyseeinheit B6 hat einen Messbereich von 0 bis 30 Vol.-% CO<sub>2</sub> und 0-25 Vol.-% O<sub>2</sub>. Mit dem Magnetventil V16 ist im Störfall das Ablassen des Gases in die Atmosphäre noch vor dem Trockner B5 möglich. Mit Hilfe des Magnetventils V11 lässt sich die Strömungsführung des Gases so einstellen, dass mit demselben Gasanalysator die Zusammensetzung des Gases sowohl vor, als auch nach der Absorption bestimmt werden kann. Die Gasmischung wird somit zum einen durch die Massendurchflussregler eingestellt und kann zum anderen über den Analysator überprüft werden. Zur Erfassung der Absorptionstemperatur sind jeweils vor und nach Absorber die Temperaturfühler G-T-2 und G-T-3 angebracht. Das Waschmittel wird auf der Flüssigkeitsseite mit einem Gesamtvolumen von ca. 3 bis 4 l im Kreis gefahren. Über den Behälter B2 wird die Anlage mit dem jeweiligen Waschmittel befüllt; durch sein Volumen von 2 l dient der Behälter zudem als Puffer bei eventuellen Störungen und stellt sicher, dass die Saugseite der nachfolgenden Pumpe stets ausreichend Flüssigkeit erhält und nicht trocken läuft. Zwischen dem Behälter und der Pumpe befindet sich ein Filter, der eventuelle Fremdstoffe zurückhält. Die Zahnringpumpe ist eine besondere Bauform einer Zahnradpumpe und ist durch ihre lineare Pumpenkennlinie in der Lage hohe Flüssigkeitsdrücke aufzubauen. Sie fördert die Lösung durch das Membranmodul in den Regenerationsbehälter.

Durch die geringe Zahngröße findet die Flüssigkeitsförderung annähernd pulsationsfrei statt. Der durch die Pumpe geförderte Volumenstrom ist unabhängig vom Druck und wird über den Durchflussmesser L-F-1 erfasst. Vor Absorber wird das Waschmittel im Wärmetauscher W5 auf Solltemperatur temperiert und Druck und Temperatur werden über L-P-1 und L-T-1 überwacht. Im Membranmodul B1 umströmt das Waschmittel die Membranfasern und nimmt das hindurch diffundierte CO<sub>2</sub> auf. Nach Absorption werden wiederum Flüssigkeitsdruck und -Temperatur an den Messstellen L-P-2 und L-T-2 gemessen. Alternativ besteht die Möglichkeit, die Flüssigkeit über einen Bypass am Absorber vorbeizuleiten; dies ermöglicht ein Anfahren des Flüssigkeitskreislaufs auch ohne gaseitigen Druckaufbau. Nach Bypass bzw. Absorber durchströmt das Waschmittel einen Filter und den Vordruckregler L-P-3, der den per PC vorgegebenen Druck im System regelt. Bevor das Waschmittel in die Regeneration gelangt, wird es im Gegenstromwärmetauscher W1 vorgewärmt und die Temperatur über die Messstelle L-T-3 überwacht.

Die Regeneration ist als kontinuierlich betriebener Rührkessel ausgeführt. Die Flüssigkeit tritt von rechts unten in den Behälter ein. Der Behälter wird über eine Heizplatte von unten sowie über eine per Heizbad temperierte Heizspirale W4 mit einer Leistung von maximal 2,5 kW beheizt. Ein Scheibenmagnetührer im Behälter sorgt für die Durchmischung des Reaktorinhalts. Das durch die Wärmezufuhr freigesetzte Kohlendioxid verlässt den Behälter über einen Intensivkühler W3, ebenfalls verdampftes Waschmittel wird dort kondensiert und verbleibt somit im Flüssigkeitskreislauf. Die Überwachung von Behälterdruck und Temperatur erfolgt über die Messstellen L-P-4 und L-T-4. Über die Zahnradpumpe P2 wird das regenerierte Waschmittel aus dem Regenerationsbehälter entnommen. Im Wärmetauscher W1 strömt das heiße, regenerierte Waschmittel im Gegenstrom zum in den Regenerationsbehälter B3 eintretenden beladenen Waschmittel und gibt an dieses Wärme ab. In einem weiteren Wärmetauscher W2 wird das Waschmittel bei Bedarf mit Frischwasser bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Über den Durchflussmesser L-F-2 kann der von der Pumpe P2 geförderte Waschmittelstrom überwacht werden und gelangt wieder in den Behälter B2.

Im weiteren Verlauf der Arbeit besteht bei der Verwendung von Kaliumglycinat der Bedarf, zur Erhöhung der Regenerationsleistung die Desorption bei erhöhter Temperatur von ca. 120°C zu betreiben. Diese Temperatur kann durch einen Druck von  $p_{\text{ges}}=2$  bar erreicht werden. Es werden deshalb folgende konstruktive Änderungen an der Versuchsanlage vorgenommen: An den Gasausgang des Regenerationsbehälters wird stromabwärts eine 3 m hohe Flüssigkeitssäule angeschlossen, so dass austretendes Gas deren hydrostatischen Druck überwinden muss. Um mit der Flüssigkeitssäule einen ausreichend hohen Druck zu erzeugen, wird als Schwerflüssigkeit eine Natriumpolywolframatlösung mit einer Dichte von 3 g/cm<sup>3</sup> benutzt. Um den Druck des flüssigkeitsseitigen Ausgangs des Behälters ebenfalls regeln zu können, wird das Druckregelventil V30 mit der Messstelle L-P-3 hinter dem Wärmetauscher W2 installiert und die Pumpe P2 nach Desorption entfernt. P2 wird im Folgenden für den Bypassbetrieb von Behälter B2 vom Druckregler L-P-3 genutzt. Weiterhin wird ein N<sub>2</sub>-Massendurchflussregler installiert, mit dem der Regenerationsbehälter beim Anfahren unter Druck gesetzt werden kann. Im stationären Betrieb baut sich der Druck im Behälter durch das freigesetzte CO<sub>2</sub> auf. Um im nicht-

bestimmungsgemäßen Betrieb einen zu hohen Druckaufbau zu verhindern, wird eine diversitär redundante Entspannung über zwei Ventile installiert. Ein Magnetventil V39 mit Normalzustand=offen sorgt dafür, dass z.B. bei einem Stromausfall der Behälter entspannt wird. Weiterhin sorgt die MSR-Technik dafür, dass sich das Magnetventil bei einem Überdruck von 1,4 bar öffnet. Zusätzlich ist ein mechanisches Sicherheitsventil V40 mit einem Öffnungsdruck von 1,5 bar vorhanden.

Um zu verhindern, dass Amine oder deren Degradationsprodukte in die Raumluft emittiert werden, sind die Ausgänge der Versuchsanlage mit Waschflaschen versehen. Diese enthalten Wasser mit Schwefelsäure versetzt, so dass dampfförmiges Amin und Ammoniak durch Säure-Base-Reaktion in der Waschflasche verbleiben. Eine Waschflasche ist am Reingasausgang der Anlage installiert, da dort kontinuierlich ein vergleichsweise großer Gasstrom anfällt, der aufgrund des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts im Absorber Amin enthalten kann. Weiterhin ist der Ausgang nach Desorber abgesichert. Dort fällt zwar hauptsächlich CO<sub>2</sub> an, durch die hohe Temperatur der Regeneration ist aber eine Verdampfung und Freisetzung von Aminen und Ammoniak möglich. Neben der Sicherheitsfunktion erfüllen die Waschflaschen auch den Zweck, die Stickstoffbilanz der Anlage zu schließen. Da der Flüssigkeitskreislauf geschlossen ist, können Waschmittelverluste nur über diese Ausgänge auftreten; durch Analyse des Waschflascheninhalts können diese Verluste quantifiziert werden.

Die Steuerung der Anlage erfolgt mit der Software Visual Designer unter Microsoft Windows. Bei der Programmierung in Visual Designer können die Anzeigen oder Bedienelemente als Blocksymbole auf die Arbeitsfläche gezogen und miteinander verbunden werden. Mit dem Funktionsblock „Serielle Schnittstelle“ greift der PC auf die RS 232 Schnittstelle zu. Ein nachfolgender RS 232/RS 485-Konverter ermöglicht schließlich die Verbindung des PCs mit den Messwertumformern bzw. Ausgangsmodulen der Anlage. Für die Verarbeitung der analogen und digitalen Eingangssignale werden Messwertumformer der Baureihe ISM der Firma Gantner verwendet. Die Ausgangssignale werden sowohl durch Gantner-Signalmodule der Baureihe ISM als auch durch die Baureihe e.bloxx verarbeitet. Als Bedienoberfläche am PC dient ein vereinfachtes Fließbild der Anlage, in dem alle Messstellen dargestellt sind, die die jeweilige Temperatur, den Druck und die Pumpendrehzahl in Echtzeit anzeigen (**Abbildung 21**). Ebenso erfolgt von dieser Oberfläche aus die Sollwerteingabe für die Massendurchflussregler, Pumpen und Druckregler. Der Gasanalysator ist über eine weitere RS-232 Schnittstelle direkt mit dem PC verbunden und die Daten werden über einen DDE-Server ebenfalls auf der Bedienoberfläche angezeigt. Alle Ein- und Ausgangsdaten können in vorgegebenen Zeitschritten in einer Protokolldatei gespeichert und in Microsoft Excel ausgelesen werden.

Zum Betrieb der Anlage wird zuerst im Bypassbetrieb der Flüssigkeitskreislauf gestartet, indem der Regenerationsbehälter auf Betriebstemperatur temperiert wird, die Pumpen P1 und P2 den erforderlichen Volumenstrom fördern und der Druckregler L-P-3 den Betriebsdruck einstellt. Anschließend werden Volumenstrom und Zusammensetzung des Rauchgases sowie der Druck über G-P-3 eingestellt. Wie bereits beschrieben, sollte der Gasdruck stets wenige 100 mbar geringer sein als der Flüssigkeitsdruck, damit das Gas nicht in den Flüssigkeitskreislauf perlt. Wenn der Druck auf der Gas- und Flüssigkeitsseite den Sollwert erreicht hat, wird der

Bypassbetrieb beendet indem V3 und V1 geöffnet werden, so dass Waschmittelfluss durch die Absorber möglich ist. Anschließend wird V2 geschlossen, so dass das Waschmittel nur noch durch den Absorber strömen kann. Während des Betriebs kann die Zusammensetzung des Rauchgases oder es können die Volumenströme auf Gas- und Flüssigkeitsseite geändert werden, da die Druckregler unmittelbar nachregeln. Beachtet werden sollte, dass der durch die Pumpe P2 aus dem Regenerationsbehälter geförderte Waschmittelstrom identisch zum durch die Pumpe P1 geförderten Strom ist, da so die Füllstände in den Behältern und somit die Verweilzeiten konstant bleiben. Zum Abfahren der Anlage wird der Druck im Flüssigkeitskreislauf über L-P-3 in kleinen Schritten abgesenkt. Ab einem bestimmten Differenzdruck zwischen Gas- und Flüssigkeitsseite tritt Gas durch die Membranporen in den Flüssigkeitskreislauf, so dass ein zügiger Druckabfall im gesamten System stattfindet. Der Flüssigkeitskreislauf wird entlüftet und die Pumpen ausgeschaltet, ebenso wird die Gaszufuhr ausgeschaltet.

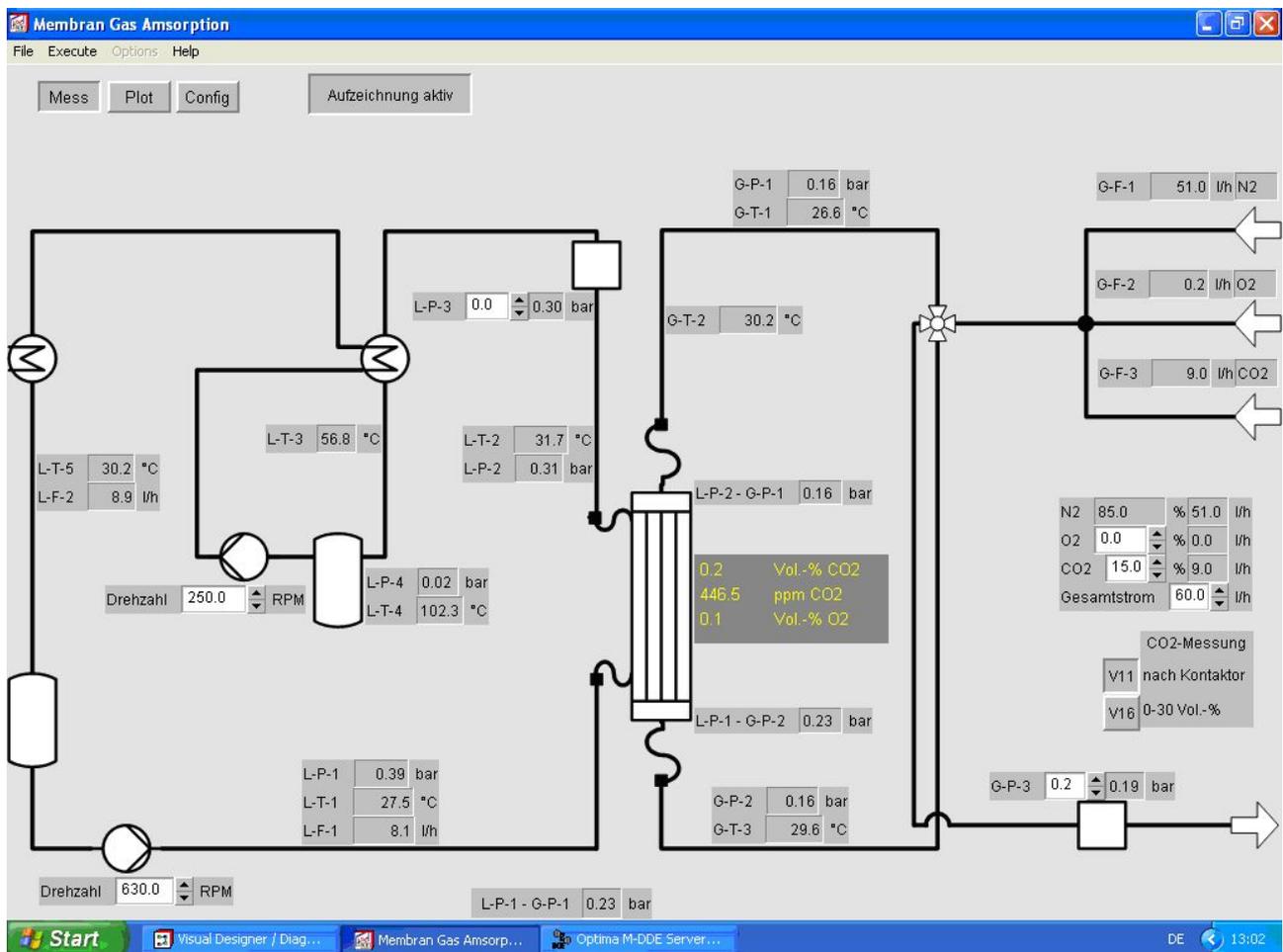


Abbildung 21: Bildschirmfoto der Bedienoberfläche der Membranabsorptionsanlage

## 2.3 Laboruntersuchungen zur CO<sub>2</sub>-Absorption im Membrankontaktor

### 2.3.1 Versuchsziele

Durch die Experimente an der Laboranlage am Lehrstuhl Umwelttechnik wurde die allgemeine Machbarkeit der CO<sub>2</sub>-Absorption mit organischen Waschmitteln in den vorhandenen Polypropylenfasern untersucht und im weiteren mit Hinblick auf eine Maßstabsvergrößerung bewertet. Dies erfolgte anhand der folgenden Parameterstudien bzw. Experimente:

- Es wurde untersucht, inwiefern sich ein erhöhter Gesamt- bzw. CO<sub>2</sub>-Partialdruck auf die Absorption auswirkt. In einer chemischen Wäsche ist der Druckeinfluss zwar grundsätzlich als gering zu bewerten. Aufgrund der großen Ausmaße, die für eine CO<sub>2</sub>-Abscheidung im Kraftwerksmaßstab prognostiziert werden ist durch eine druckaufgeladene Fahrweise jedoch eine deutliche Reduzierung der räumlichen Ausmaße möglich.
- Mit Membrankontaktoren ist eine modulare Betriebsweise möglich. Durch Reihenschaltung der Absorbermodule wured untersucht, welche Stoffaustauschfläche bzw. Absorberlänge notwendig sind.
- Analog zur Erhöhung des Gesamtdrucks (s.o.) erfolgte die CO<sub>2</sub>-Abtrennung bei erhöhtem CO<sub>2</sub>-Partialdruck durch Anhebung des CO<sub>2</sub>-Gehaltes im Rauchgasstrom. Dies entspricht einer Rauchgasrezirkulation und Sauerstoffanreicherung. Der Gesamtgasstrom ist somit bei atmosphärischen Bedingungen geringer.
- Die Waschmittel Monoethanolamin-, Diglykolamin- und Kaliumglycinatlösung wurden ausführlich untersucht und verglichen. Dabei wurden die nutzbaren Beladungsdifferenzen bzw. notwendigen Verhältnisse von Flüssigkeit zu Gasstrom über mehrere Be- und Entladungszyklen ermittelt, die für eine 90 %ige CO<sub>2</sub>-Abscheidung notwendig sind. Weiterhin erfolgte eine Bilanzierung der Aminogruppe und der Formaldehydkonzentration, um Erkenntnisse über die Waschmittelverluste bzw. Degradation zu erhalten.

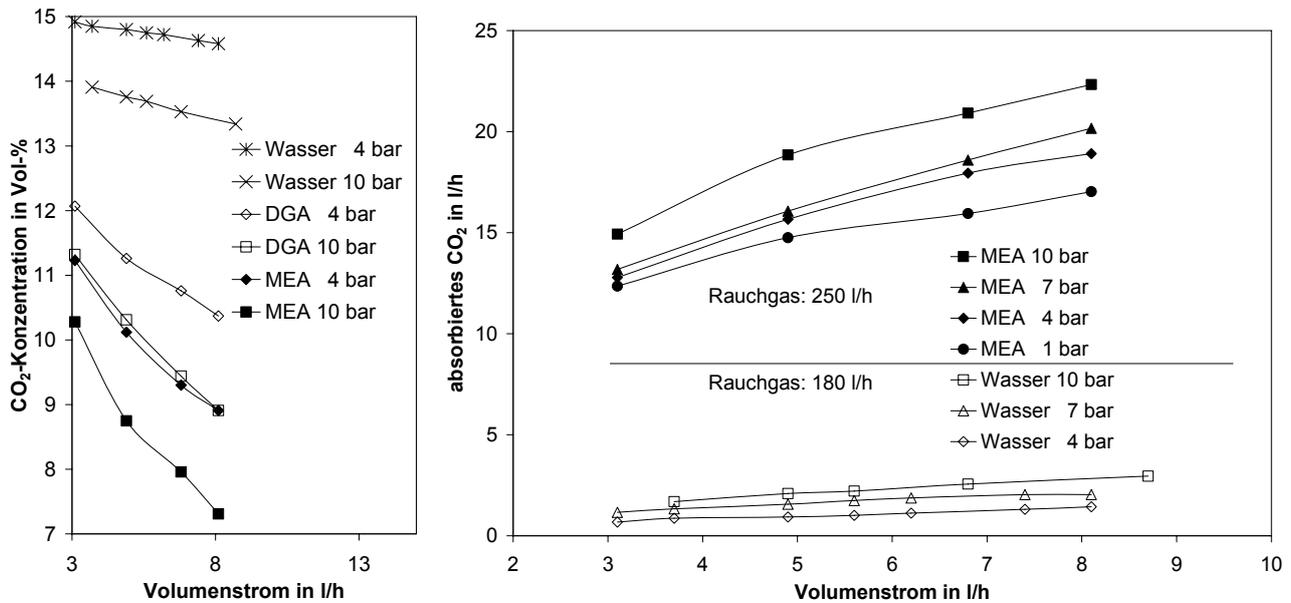
### 2.3.2 Einfluss des Gesamtdrucks auf die Absorption

Die Untersuchung des Abscheidegrads in Abhängigkeit vom Gesamtdruck wird mit dem in Kapitel 2.2.2 vorgestellten Edelstahlmembranmodul durchgeführt. Als Absorptionsmittel wird 15%ige MEA-Lösung, 30%ige DGA-Lösung sowie Wasser im Hinblick auf eine mögliche Druckwasserwäsche verwendet. Der Gasvolumenstrom beträgt bei Verwendung von MEA- und DGA-Lösung 250 l/h und bei Wasserabsorption 180 l/h, der CO<sub>2</sub>-Gehalt beträgt 15 Vol.-%. Der Volumenstrom des Waschmittels wird im Bereich von 3,1 bis 8,1 l/h und der Gesamtdruck von 1 bis 10 bar variiert. Das Ergebnis ist für MEA, DGA und Wasser in **Abbildung 22** (links) bzw. für MEA und Wasser detailliert in **Abbildung 22** (rechts) dargestellt, wobei hier der absorbierte CO<sub>2</sub>-Volumenstrom über den Waschmittelstrom aufgetragen ist. Wie zu erwarten ist, steigt mit zunehmendem Druck die absorbierte CO<sub>2</sub>-Menge an, wobei diese Beobachtung bei der MEA-Absorption deutlicher ist, als bei Wasser. Bei näherer Betrachtung (**Tabelle 7**) wird jedoch deutlich, dass die durch den höheren Druck aufgenommene CO<sub>2</sub>-Menge nicht der physikalisch möglichen Mehrbeladung entspricht. Bei den angestrebten geringen Volumenströmen wird die erkennbare Differenz zwischen den Druckstufen zudem sehr gering. Eine Überschlagsrechnung für die Druckwasserwäsche bei 10 bar

ergibt den in Gleichung 1 berechneten Wasserstrom von 66 m<sup>3</sup>/s. Hierbei wird die vollständige theoretische Löslichkeit und vollständige anschließende Desorption angenommen.

$$\dot{V} = 1,8 \cdot 10^6 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot 0,15 \frac{\text{m}^3 \text{CO}_2}{\text{m}^3} \cdot \frac{\text{molCO}_2}{0,0224 \text{m}^3 \text{CO}_2} \cdot \frac{\text{m}^3 \text{Wasser}}{50,42 \text{molCO}_2} \cdot \frac{\text{h}}{3600 \text{s}} = 66 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \quad (1)$$

Da Rauchgase bei Atmosphärendruck anfallen und die Kompression von 1 bar auf 10 bar sehr energieintensiv ist, wird die druckbetriebene Absorption im Folgenden nicht weiter untersucht.



**Abbildung 22:** absorbiertes CO<sub>2</sub>-Volumenstrom bei bis zu 10 bar (links), CO<sub>2</sub>-Ausgangskonzentration bei verschiedenen Druckstufen (rechts).

**Tabelle 7:** CO<sub>2</sub>-Löslichkeiten und in Wasserströmen gebundener CO<sub>2</sub>-Volumenstrom bei 20°C

p(gesamt)	p(CO <sub>2</sub> )	Löslichkeit	V(CO <sub>2</sub> ) bei 3 l/h	V(CO <sub>2</sub> ) bei 8 l/h
bar	bar	g/l	l/h	l/h
1	0,15	0,22	0,34	0,9
4	0,60	0,89	1,36	3,6
7	1,05	1,55	2,37	6,3
10	1,5	2,22	3,36	9,0

### 2.3.3 Einfluss der Temperatur auf die Absorption

Die Reaktion Amin-CO<sub>2</sub> ist exotherm bezüglich der Absorption (Carbamatbildung), das Absorptiongleichgewicht wird daher durch niedrige Temperaturen begünstigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt jedoch mit steigender Temperatur zu, ebenso wird die Diffusion der Kohlendioxidmoleküle durch die Membranporen durch hohe Temperaturen beschleunigt. Die

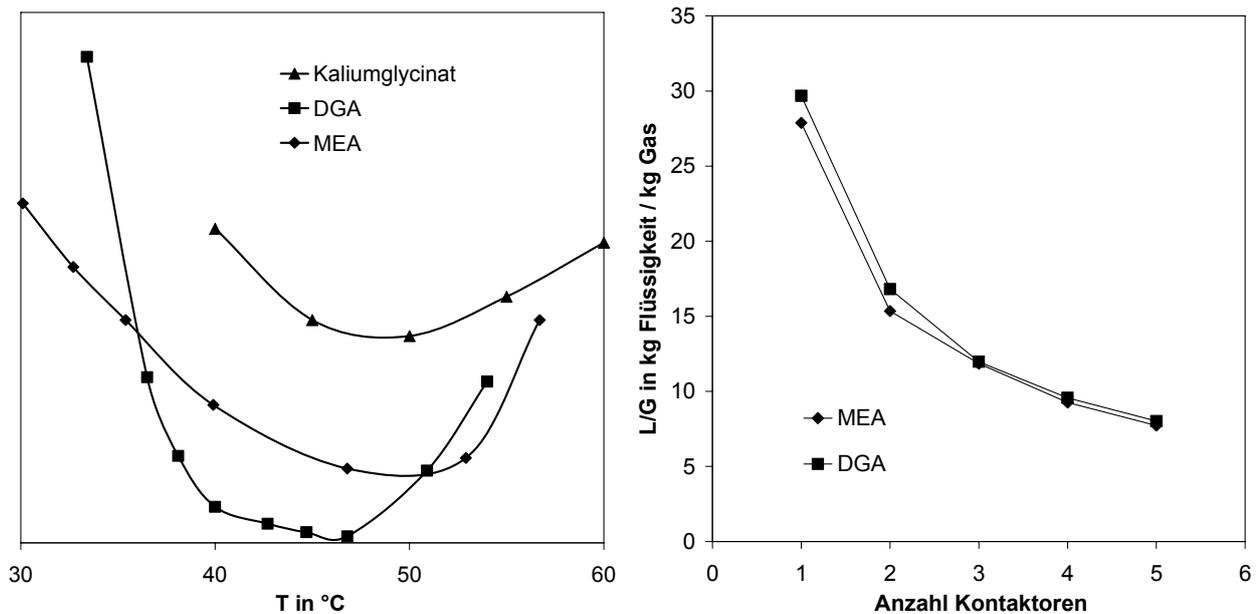
bestmögliche Temperatur der CO<sub>2</sub>-Absorption ist aufgrund dieser unterschiedlichen, gegenläufigen Einflüsse experimentell zu bestimmen. Zur Bestimmung des Temperatureinflusses werden in den Experimenten Waschmittelstrom und Gasfluss konstant gehalten und nur die Waschmitteltemperatur variiert. Aufgrund der exothermen Reaktion findet eine Temperaturerhöhung über den Absorber statt, so dass die Waschmitteltemperatur nach Absorber wenige °C höher ist. In diesem Experiment beziehen sich die ermittelten Temperaturen stets auf die Waschmitteltemperatur am Absorbereingang. Aufgrund der unterschiedlichen Versuchsbedingungen sind die Temperaturprofile dimensionslos dargestellt (**Abbildung 23**, Mitte). Bei höheren Temperaturen wird die Bildung von Kondensat innerhalb der gasführenden Leitungen beobachtet, diese Kondensatbildung nimmt mit steigender Waschmitteltemperatur zu (siehe Kapitel 2.1.3). Das Absorptionsmaxima liegt für MEA und Kaliumglycinat bei knapp unter 50°C, bei DGA liegt es mit ca. 46°C etwas niedriger.

#### 2.3.4 Einfluss der Absorberlänge auf die Absorption

Unterschiedliche Absorberlängen bzw. Stoffaustauschflächen werden durch Reihenschaltung der kommerziellen Kunststoffabsorbermodule eingestellt. Für die beiden Waschmittel 15%-MEA und 30%-DGA-Lösung wird bei der zuvor ermittelten optimalen Absorptionstemperatur je die Modulanzahl einzeln erhöht und bei konstantem Waschmittelstrom von 3,1 l/h der Gasvolumenstrom so eingestellt, dass der CO<sub>2</sub>-Abscheidegrad 90% beträgt. Der CO<sub>2</sub>-Gehalt am Ausgang bei 90%iger Abscheideleistung berechnet sich folgendermaßen durch Aufstellen einer Inertgasbilanz:

$$y_{aus} = \frac{y_{ein}(1-z)}{1-z \cdot y_{ein}} \quad \text{mit } z = \text{Abscheidegrad (hier 0,9)}$$

Bei 15% CO<sub>2</sub> am Absorbereingang findet eine 90%ige Abscheidung demnach bei 1,7% am Absorborausgang statt. Wie in **Abbildung 23** rechts zu erkennen, nimmt das L/G-Verhältnis mit steigender Absorberlänge ab und nähert sich asymptotisch einem Wert von ca. L/G=5 an. Eine Absorberlänge größer 2,5 m ist nicht möglich, da aus Platzgründen maximal 5 Membranabsorber in Reihe geschaltet werden können. Es wird zudem keine weitere Annäherung an das Absorptionsgleichgewicht angestrebt, da hierzu eine unverhältnismäßig große Anzahl an Absorbern nur zu einem geringen Gewinn an Absorptionsleistung führen würde. Weitere Versuche werden deshalb mit der maximalen Absorberlänge von 2,5 m bzw. einer Stoffaustauschfläche von 0,7 m<sup>2</sup> durchgeführt.



**Abbildung 23:** Veränderung von Temperatur (links) und Stoffaustauschfläche (rechts) bei der CO<sub>2</sub>-Absorption in der Technikumsanlage.

### 2.3.5 Rauchgasrezirkulation/Vergleich MEA-DGA-Kaliumglycinat

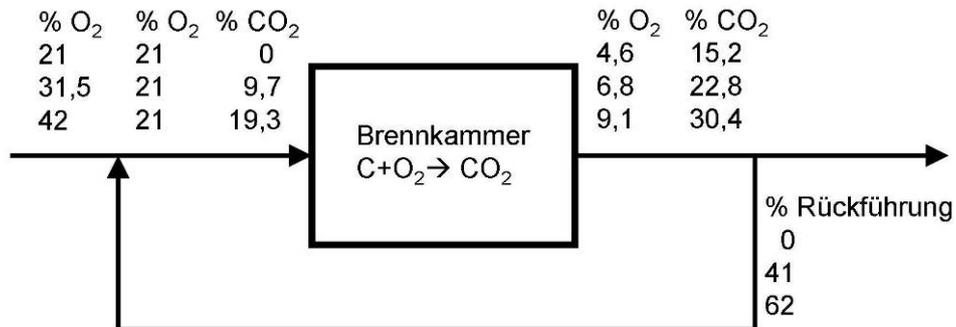
Die Versuche an der Technikumsanlage werden mit je 4,5 l der folgenden Waschmittel durchgeführt:

- 2,46 mol/l MEA,
- 2,85 mol/l DGA,
- 2,95 mol/l Kaliumglycinat.

Jedes Waschmittel soll mindestens 20 Beladungs- und Regenerationszyklen erfahren bzw. ca. 1 m<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> absorbieren. Die Absorption findet in einer Reihenschaltung von 5 Membrankontaktoren bei Raumtemperatur statt. Die Regeneration findet bei atmosphärischer Siedetemperatur statt, also bei MEA und DGA bei 102°C, bei Kaliumglycinat bei 104,5°C.

Als Teil des Waschmittelvergleichs soll zudem die Absorption bei Atmosphärendruck und verschiedenen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken untersucht werden. Dies wäre im realen Prozess durch eine Sauerstoffanreicherung der Verbrennungsluft und Rauchgasrückführung zu erreichen. Eine solche Schaltung stellt eine Zwischenstufe zum Oxyfuelprozess dar, in dem der Stickstoff nahezu vollständig aus der zugeführten Verbrennungsluft abgetrennt wird und die Verbrennung in einer Sauerstoff-Kohlendioxid-Atmosphäre stattfindet. Ein höherer CO<sub>2</sub>-Gehalt im Rauchgas würde nicht nur wie in Kapitel 2.3.2 den CO<sub>2</sub>-Partialdruck erhöhen, sondern es wäre bei gleichzeitig höherem Partialdruck ein insgesamt geringerer Rauchgasstrom zu handhaben. Eine höhere Waschmittelbeladung ist durch die Anreicherung nicht zu erreichen, da die Kapazität der Waschmittel bereits bei der CO<sub>2</sub>-Absorption aus normalem Rauchgas weitgehend ausgenutzt wird.

Für die nachfolgende Rechnung wird von einer Sauerstoffanreicherung von 150% und 200% vor Brennkammer ausgegangen. Da eine Verbrennung bei höheren Sauerstoffkonzentrationen zu einer zu hohen Temperatur in der Brennkammer führen würde, wird ein so großer Teil des aus der Brennkammer austretenden Rauchgases rezirkuliert und mit der angereicherten Luft vermischt, dass das in die Brennkammer eintretende Gas einen Sauerstoffanteil von 21% aufweist (**Abbildung 24**).



**Abbildung 24:** Darstellung der Rauchgasrezirkulation mit Angabe der Gaszusammensetzung.

Da sich eine Rauchgasrückführung auf die Rauchgaszusammensetzung auswirkt, ergibt sich ein iterativer Kreislauf. Randbedingung der Rechnung ist es, dass die Rückführung nach Rauchgasreinigung erfolgt und damit bei ca. 36°C mit Wasserdampf (0,06 bar) gesättigt ist, sowie ein Sauerstoffüberschuss  $\lambda=1,3$  vorliegt. Aus der Rechnung ergeben sich die in **Abbildung 24** dargestellten Rauchgaszusammensetzungen mit einer CO<sub>2</sub>-Konzentration von 22,8 bzw. 30,4 %. Es wird jedoch nicht nur CO<sub>2</sub> angereichert, sondern auch Sauerstoff auf 6,8 bzw. 9,1 %, der somit auch in die CO<sub>2</sub>-Wäsche gelangt. Die berechneten Gaszusammensetzungen können für die jeweilige Versuchsreihe einfach anhand der thermischen Massendurchflussregler eingestellt werden.

Das Waschmittel wird mit 3,6 l/h und 5,1 l/h im Kreislauf durch die Anlage gefahren, der Gasstrom wird bei jedem Versuch so angepasst, dass eine 90%ige Kohlendioxidabscheidung erreicht wird. Somit ist bei einem CO<sub>2</sub>-Gehalt am Eingang von 15, 22,8 bzw. 30,1% eine 90 %ige Abscheidung bei einer Ausgangskonzentration von 1,7; 2,9 und 4,1% erreicht. Die bei den jeweiligen Volumenströmen und Konzentrationen erreichten Beladungsdifferenzen und L/G-Verhältnisse sind in **Tabelle 8** dargestellt. Die Absorption mit Kaliumglycinsalz wird zusätzlich bei einer Absorptionstemperatur von 50°C sowie gleichzeitiger Regenerierung unter Druck bei 120°C durchgeführt. Nach Versuchsende wird die Aminlösung auf eventuell durch Degradation entstandenes Formaldehyd untersucht sowie die an den Gasausgängen installierten Waschflaschen auf Ammoniak und Formaldehyd. Die Ergebnisse der Analysen sind in **Tabelle 9** dargestellt.

**Tabelle 8:** 5 Kontaktoren mit MEA, DGA oder Kaliumglycinatlösung, Einstellung von ca. 90% CO<sub>2</sub>-Abscheidung bei verschiedenen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken und Absorptionstemperaturen

		MEA 2,46 mol/l			DGA 2,85 mol/l			K-Glycinat 2,95 mol/l				
CO <sub>2</sub> ein	$\dot{V}_l$	$\dot{V}_g$	$\Delta\alpha$	L/G	$\dot{V}_g$	$\Delta\alpha$	L/G	$\dot{V}_g$	$\Delta\alpha$	L/G		
Vol.-%	l/h	l/h	$\frac{\text{molCO}_2}{\text{molA min}}$	$\frac{\text{kgLsg.}}{\text{kgGas}}$	l/h	$\frac{\text{molCO}_2}{\text{molA min}}$	$\frac{\text{kgLsg.}}{\text{kgGas}}$	l/h	$\frac{\text{molCO}_2}{\text{molA min}}$	$\frac{\text{kgLsg.}}{\text{kgGas}}$		
15	3,6	215	0,15	12,3	260	0,15	10,1	180	0,10	17,6		
15	5,1	250	0,12	14,9	285	0,12	13,1	220	0,09	20,4		
22,5	3,6	140	0,14	18,0	175	0,15	14,5	126	0,11	24,1		
22,5	5,1	165	0,12	21,7	203	0,13	17,6	140	0,08	30,8		
30	3,6	112	0,15	21,7	137	0,16	17,8	93	0,10	31,4		
30	5,1	132	0,13	26,1	160	0,13	23,3	110	0,09	37,6		
			T=49°C				T=46°C				T=50°C, T <sub>R</sub> =120°C	
15,8	3,1	296	0,25	7,7	285	0,21	8,0	180	0,10			

**Tabelle 9:** Aminverluste durch Degradation und Verdampfung im kontinuierlichen Absorptionsprozess

	MEA	DGA	K-Glycinat
Zyklen Flüssigkeit	26	21	40
CO <sub>2</sub> absorbiert in Liter	865	814	1042
mmol Formaldehyd/m <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> abs.	2,8	1,0	0,4
mmol NH <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> abs.	3,1	4,2	0,001

Die in **Tabelle 8** dargestellten Ergebnisse zeigen, dass MEA und DGA eine ähnliche Absorptionsleistung aufweisen und Kaliumglycinat deutlich weniger CO<sub>2</sub> aufnimmt. Die zyklische Kapazität beträgt bei MEA und DGA knapp 30% der Erstbeladung, bei Kaliumglycinat ca. 20%. Auch eine erhöhte Regenerationstemperatur beim Kaliumsalz führt nicht zu einer verbesserten Desorption. Weiterhin zeigt sich, dass ein höherer CO<sub>2</sub>-Partialdruck, wie er beispielsweise bei einer Rauchgasrezirkulation auftritt, keinen Vorteil bezüglich der Waschmittelbeladung hat.

## 2.4 Erstellung eines Datensatzes für die Online-Überwachung

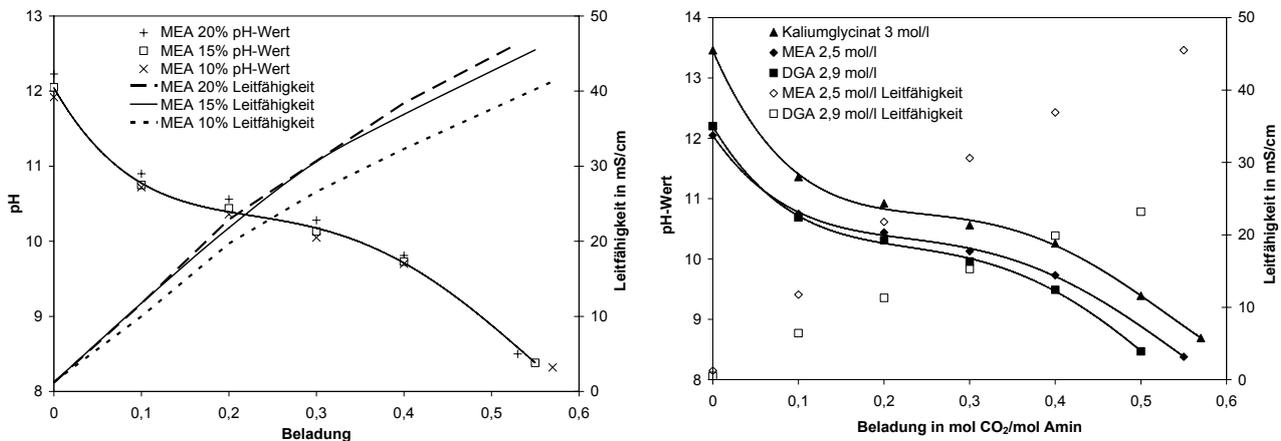
Um den Prozess in Echtzeit zu überwachen werden pH-Wert und Leitfähigkeit des Waschmittels in Abhängigkeit von Beladung und Konzentration kalibriert. Hierzu wird zunächst das Waschmittel in der Blasensäule (siehe Kap. 2.1.1) vollständig beladen. Anschließend wird das beladene Waschmittel mit unbeladenen Waschmittel so im Verhältnis miteinander gemischt, dass die jeweilige Beladung erhalten wird.

Die Waschmittelkonzentration wird untersucht, da es in einer Amin-Wäsche durch das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht zu Verlusten an Wasser und Amin (jedoch nicht an Aminosäuresalzen) kommen kann. Da Wasser eine höhere Flüchtigkeit als Amine hat, kommt es folglich zu einer Aufkonzentrierung der Aminlösung. In einem realen Prozess kann es durch die im Rauchgas enthaltene Feuchtigkeit aber auch durchaus zu einer Verdünnung kommen.

In **Abbildung 25** sind die Ergebnisse für MEA, DGA und Kaliumglycinat dargestellt. Auffallend ist bei allen Aminen die Pufferwirkung zwischen einer Beladung von 0,2-0,4 mol/mol bzw. von pH 10-11; die Genauigkeit wird hierdurch gerade in diesem Bereich, der den Arbeitsbereich einer Aminlösung darstellt, beeinträchtigt. Die bei MEA gemessene Abhängigkeit des pH-Werts von der Waschmittelkonzentration ist deutlich geringer als die Abhängigkeit von der Beladung.

Die Leitfähigkeit von MEA- und DGA-Lösung nimmt in zwei Bereichen annähernd linear zu, wobei die Steigung ab einer Beladung von ca. 0,2-0,3 geringer wird. Die Leitfähigkeit von Kaliumglycinat ist in den Abbildungen nicht dargestellt. Unbeladene Kaliumglycinatsalzlösung hat eine Leitfähigkeit von 139 mS/cm und sinkt mit zunehmender Beladung ab bis auf 124 mS/cm. Wegen dieser geringen Messdifferenz sowie Schwankungen bei der Leitfähigkeitsmessung sind die Werte für Kaliumglycinat nicht dargestellt.

Im Gegensatz zur pH-Messung erfasst die Leitfähigkeitsmessung alle Ionen, also auch Salze, die nicht zur Absorptionsfähigkeit des Waschmittels beitragen. Die Leitfähigkeit kann damit im langfristigen Anlagenbetrieb teilweise zur Bestimmung des Degradationsgrades der Lösung verwendet werden, da sie durch ionische Degradationsprodukte ständig steigen sollte. Für die Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Affinität der Lösung ist dagegen der pH-Wert maßgebend.



**Abbildung 25:** pH-Wert und Leitfähigkeit bei verschiedenen MEA-Konzentrationen (links) und für verschiedene Waschmittel (rechts).

## 2.5 Degradation durch Sauerstoff, Schwefel- und Stickoxide

Auffälligstes Merkmal für Degradation in der Versuchsanlage ist eine auftretende Gelbfärbung. Diese Gelbfärbung tritt bei MEA- und DGA-Lösungen auf, wobei kein Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffgehalt im Rauchgas oder der Anzahl der Absorptions-Desorptionszyklen erkennbar ist. Bei der CO<sub>2</sub>-Absorption mit Aminen werden verschiedene Waschmittelverluste unterschieden:

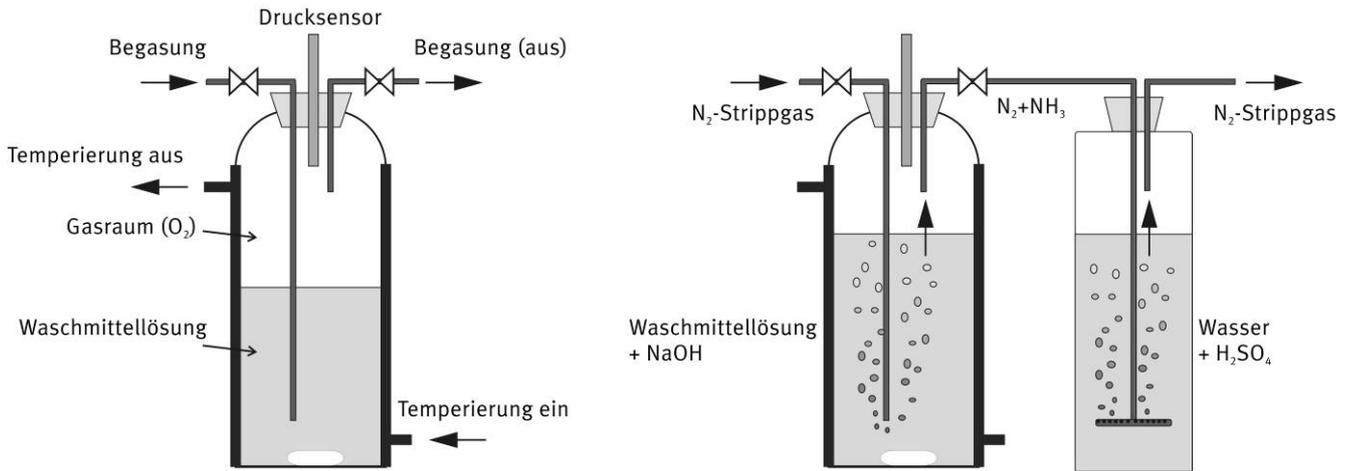
- Sauerstoffdegradation,
- Salzbildung,
- Carbamatpolymerisation,
- Thermische Degradation.

Die Abgrenzung zwischen Carbamatpolymerisation und thermischer Degradation ist nicht eindeutig, da Carbamatreaktionen grundsätzlich durch hohe Temperaturen begünstigt werden. Einige Carbamatreaktionen führen zwar zu Degradationsprodukten, jedoch nicht zu echten Polymerketten, weshalb sie hier der thermischen Degradation zugeordnet werden. Eindeutig durch thermische Degradation verursacht ist die Zersetzung von Aminen bei Temperaturen größer 200°C. Solche Temperaturen können in realen Prozessen im Reclaimer auftreten, oder aber bei Pilot- bzw. Versuchsanlagen durch die Verwendung elektrischer Heizelemente.

In der Literatur ist die Degradation von MEA-Lösungen bereits ausführlich untersucht. In diesem Projekt wird deshalb schwerpunktmäßig der Vergleich von DGA und Kaliumglycinat gegenüber MEA unter gleichen Bedingungen betrachtet. Näher untersucht wird die Sauerstoffdegradation und die Salzbildung, da die Anwesenheit von Sauerstoff in Rauchgasen einen wesentlichen Unterschied zu bisher existierenden petrochemischen Wäschen darstellt. Weiterhin sind im Rauchgas im ppm-Bereich die Bestandteile SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, NO und NO<sub>2</sub> vorhanden, die als Säurebildner mit den Aminen reagieren können.

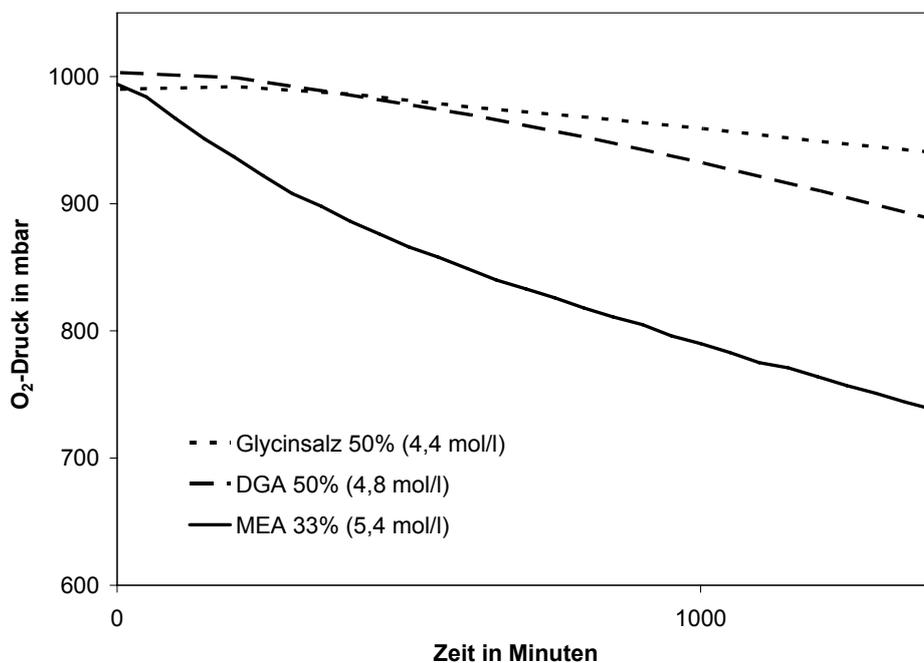
### 2.5.1 Sauerstoffdegradation

Zur Charakterisierung der Sauerstoffdegradation wird der Druckabfall von Sauerstoff über einer Aminlösung in einem geschlossenen System gemessen. Um Fehler durch physikalische Absorption auszuschließen, wird die Aminlösung vorher mit Sauerstoff gesättigt, so dass jede weitere Druckabnahme nur durch chemische Reaktion verursacht werden kann (**Abbildung 26**, links). Bei vielen Degradationsreaktionen entsteht unter anderem Ammoniak, das somit stellvertretend für viele andere Degradationsprodukte dienen kann. Die Bestimmung des entstandenen Ammoniaks erfolgt mittels Hach-Lange Küvettentest über die Aminogruppe –NH<sub>2</sub>. Da das Amin den Messwert beeinflusst, wird Ammoniak aus der Aminlösung in eine angesäuerte wässrige Lösung ausgestrippt und dort gemessen (**Abbildung 26**, rechts). Weiterhin kann direkt in der Aminlösung Formaldehyd –als ausgewähltes organisches Degradationsprodukt- nach der Methode von Hantzsch gemessen werden.

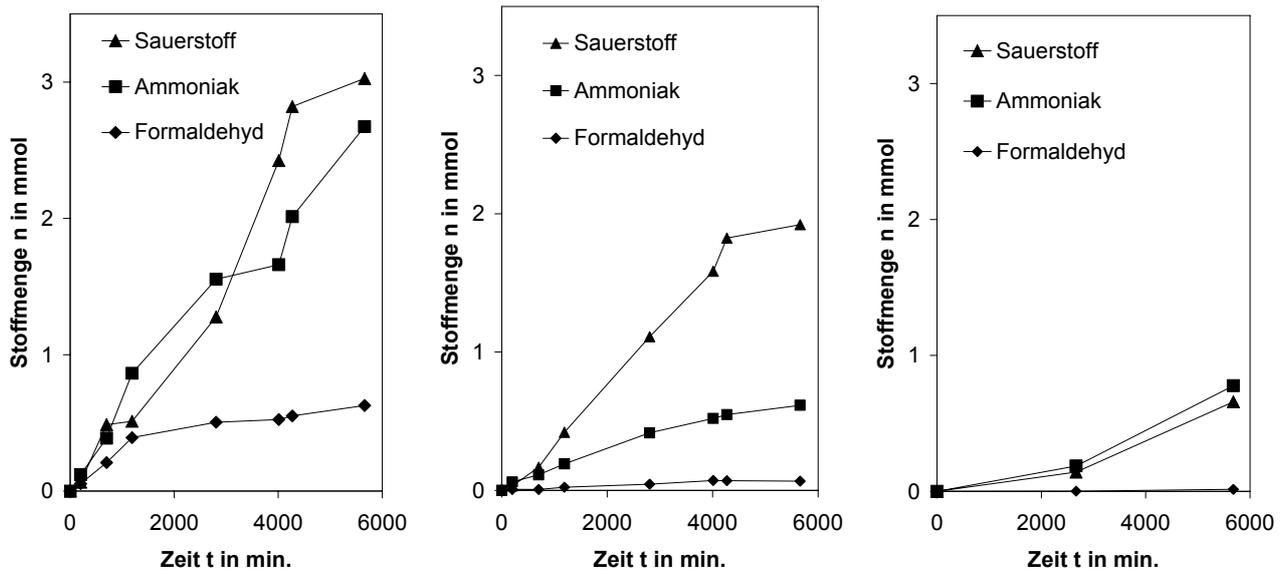


**Abbildung 26:** Apparatur zur Messung des O<sub>2</sub>-Partialdrucks (links) und zum Ammoniakstrippen (rechts).

Die Sauerstoffaufnahme aller drei Amine bei ähnlicher molarer Konzentration ist in **Abbildung 27** dargestellt. Hier ist bereits deutlich zu sehen, dass DGA und insbesondere Kaliumglycinat langsamer mit Sauerstoff reagieren als MEA. Die Sauerstoffaufnahme wurde im weiteren für verschiedene Reaktionszeiten gemessen, so dass sich für jeden Versuch die verbrauchte Sauerstoffmenge und die entstandenen Stoffmengen an Ammoniak und Formaldehyd ergab. In **Abbildung 28** ist zu erkennen, dass für MEA das Verhältnis von aufgenommenem Sauerstoff zu entstandenem NH<sub>3</sub> 1:1 beträgt. Bei Kaliumglycinat ist ebenfalls ein 1:1 Verhältnis zu erkennen jedoch bei insgesamt niedrigerer Degradation, bei DGA beträgt das Verhältnis ca. 3:1, d.h. es muss mehr Sauerstoff aufgenommen werden, um eine bestimmte Menge DGA zu degradieren.

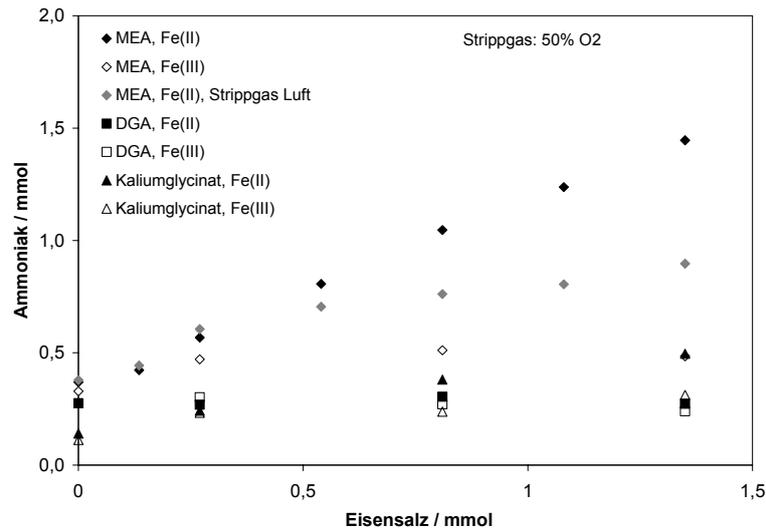


**Abbildung 27:** Sauerstoffaufnahme von MEA, DGA, Kaliumglycinat.



**Abbildung 28:** Stoffmengenvergleich zur Sauerstoffaufnahme von MEA, DGA und Kaliumglycinat (von links nach rechts)

In der Literatur wird beobachtet, dass Degradation durch Metallionen katalysiert bzw. verstärkt werden kann [Rochelle und Chi 2002]. Dies soll anhand von MEA, DGA und Kaliumglycinat überprüft werden. Das Ammoniakstrippen in **Abbildung 26** (rechts) wird unter Zugabe verschiedener Mengen von Eisensulfat (Fe-(II)) und Eisenchlorid (Fe-(III)) durchgeführt. Bei DGA und Kaliumglycinat steigt die Ammoniakbildung bei höheren Mengen von Eisensalzen kaum an. Bei MEA im Stoffsystem mit Eisen-II ist jedoch eine deutliche Degradation zu erkennen; ein weiterer Versuch mit einem Sauerstoffgehalt von 21% führt zu geringerer Ammoniakbildung. Eisen-III beeinflusst Degradation kaum, dies ist ein Hinweis auf eine mögliche Oxidation von Eisen-II zu Eisen-III, was eine Reaktionsbeteiligung von Eisen-II und keine katalytische Wirkung bedeuten würde.



**Abbildung 29:** NH<sub>3</sub>-Bildung in Abhängigkeit von Fe-(II) und Fe-(III)-Konzentrationen.

### 2.5.2 Salzbildung

Die Untersuchung der Salzbildung erfolgt mit der in **Abbildung 7** dargestellten Blasensäule, wobei die Begasung mit einem NO- oder SO<sub>2</sub>-Gasgemisch, Stickstoff und Sauerstoff erfolgt. Das NO/SO<sub>2</sub>-Gasgemisch enthält das jeweilige Gas in einer Konzentration von ca. 2000 ppmv. Die Sulfat-/Sulfit-Analytik erfolgt in der Aminlösung mittels Hach-Lange Küvettentests 153 und 353, die Nitrat- und Nitritanalytik mit den Küvettentests 339 bzw. 341. Bei der Analytik muss stets darauf geachtet werden, dass der pH-Wert mit Säure auf den angegebenen Bereich eingestellt wird.

Die Umsätze der Sauerstoffe zum jeweiligen Salz sind in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration in **Tabelle 10** dargestellt.

Bei diesem Versuch wurden 5 Gew.-% Amin mit 1000 ppmv des jeweiligen Gases und unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen begast. Deutlich zu erkennen waren die nahezu vollständigen Umsätze des Schwefeldioxids. NO als vergleichsweise reaktionsträges Gas verblieb nur zu ca. 1% in den Aminlösungen. Die Zunahme der Umsätze mit der Sauerstoffkonzentration war bei allen Versuchen, wenn auch nur gering, zu erkennen.

**Tabelle 10:** Umsätze von SO<sub>2</sub>/NO zu den jeweiligen Salzen in %.

	% O <sub>2</sub>	2,5	5	10
<b>MEA</b>	SO <sub>2</sub> →Sulfat	68	75	80
<b>DGA</b>	SO <sub>2</sub> →Sulfat	73	77	82
<b>Kaliumlycinat</b>	SO <sub>2</sub> →Sulfat	60	72	79
<b>MEA</b>	NO→Nitrit	0,4	0,8	1,2
<b>MEA</b>	NO→Nitrat	0,6	1,2	1,6
<b>DGA</b>	NO→Nitrit	1,0	1,1	1,6
<b>DGA</b>	NO→Nitrat	-	-	-
<b>Kaliumlycinat</b>	NO→Nitrit	0,7	1,0	1,5
<b>Kaliumlycinat</b>	NO→Nitrat	1,2	1,4	2,3

## 2.6 Auslegung der Membrankontaktoren sowie Umbau der Technikumsanlage

Bereits 2007 sind einige der erforderlichen Umbaumaßnahmen durchgeführt worden. So wurde die Gasversorgung an höhere CO<sub>2</sub>-Volumenströme angepasst, zusätzliche Ventile und Rohrleitungen eingebaut, die Installation einer zweiten Absorbereinheit vorbereitet sowie zusätzliche Sicherheits- und Messtechnik installiert.

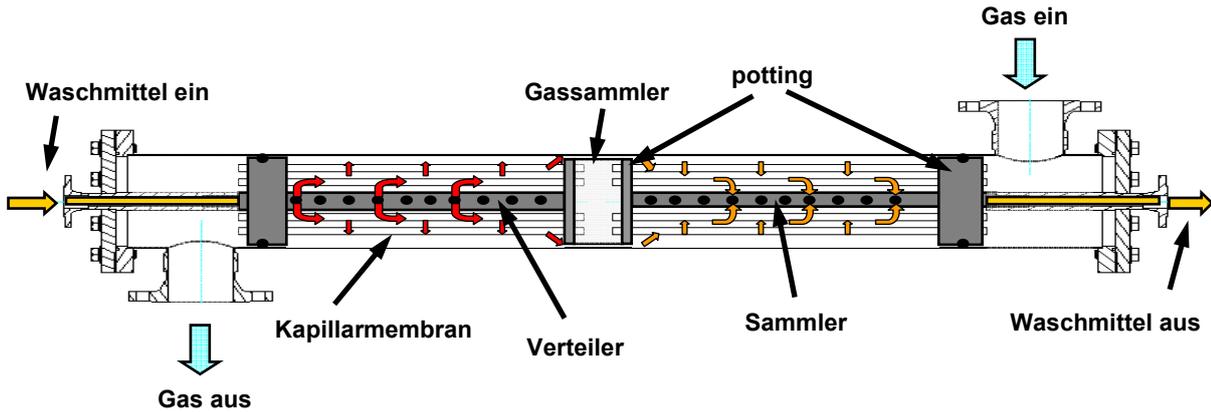
Im ersten Halbjahr 2008 konnte der Anschluss eines zusätzlichen CO<sub>2</sub>-Verdampfers, eines zusätzlichen Massenstromreglers und weiterer Druckminderer für die Messgasleitungen realisiert werden. Ferner erfolgte die Auslegung des Membrankontaktormoduls, wobei nicht auf ein Standardmodul zurückgegriffen werden konnte. Bei der Gestaltung des Moduls wurde auf eine verbesserte Anströmung der gasführenden Kapillarmembranen durch das Waschmittel Wert gelegt, um durch eine längere Kontaktzeit des Waschmittels mit der Membranoberfläche eine Kompensation für den verzögerten Stoffübergang aufgrund des Membranwiderstands zu erreichen. In die Auslegung des Membrankontaktormoduls sind die Erkenntnisse aus den Laboruntersuchungen der Forschungsstelle 2 (TU Dortmund, Lehrstuhl Umwelttechnik) eingeflossen. Durch die zweistufige Realisation des Membrankontaktor-Absorbers wird durch die wahlweise Parallel- und Reihenschaltung der Gas- und Waschmittelseite ein großer Untersuchungsbereich hinsichtlich des Verhältnisses von Waschmittel- und Gasmassenstrom (L/G-Verhältnis) darstellbar. Die Lieferung der Kontaktormodule erfolgte Ende November 2008. Anschließend konnten die Ausschreibungsunterlagen für die Montagearbeiten erstellt und das Ausschreibungsverfahren eingeleitet werden. Bedingt durch Änderungen im Umfang der erforderlichen Umbaumaßnahmen und Verzögerungen konnte der Umbau erst Mitte 2009 abgeschlossen werden.

Die durchgeführten Umbaumaßnahmen umfassen unter anderem:

- Ergänzungen CO<sub>2</sub>-Verdampfer einschließlich Rohleitungen und Massflowcontroller
- Ergänzungen Messgasleitungen und Druckminderer
- Planung und Konstruktion des zweistufigen Membrankontaktors
- Planung Gerüstbau und Aufbau Gerüst
- Planung, Erstellung Ausschreibungsunterlagen, Ausschreibung und Auftragsvergabe für Rohrleitungsarbeiten, Durchführung Rohrleitungsarbeiten
- Prüfung nach Betriebsverordnung/Druckbehälterverordnung
- Wartung Sicherheitsventile, Gasmessstation sowie Ventilator
- Ergänzungen des Prozessleitsystems,
- Einbau und Einstellung neues Regelventil für Dampfmassenstrom
- neues Druckregelventil für transmembranen Druck in Membrankontaktoren
- Vorrichtungsbau zur Trocknung der Kontaktoren, Ablassventile

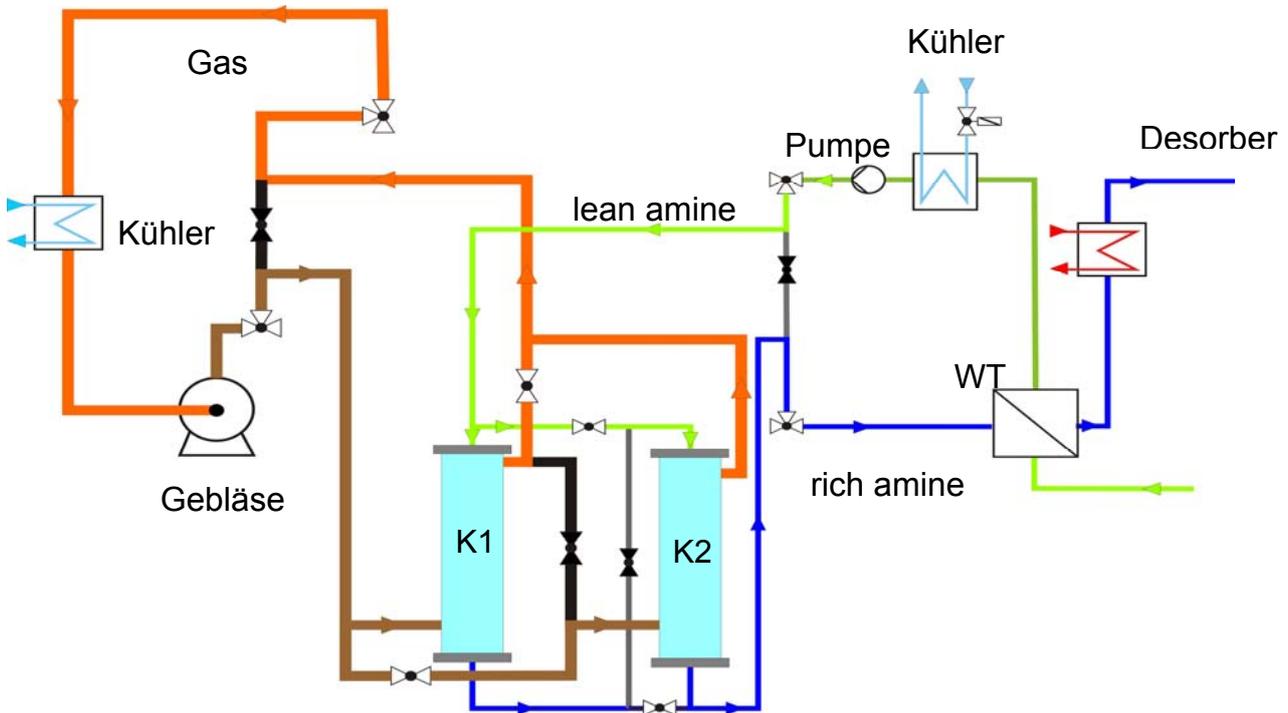
Zur Konstruktion der Kontaktormodule für die Technikumsanlage sind die Laboruntersuchungen des Lehrstuhls für Umwelttechnik der TU Dortmund (Forschungsstelle 2) ausgewertet worden. Diese Laborversuche mit einem handelsüblichen Membrankontaktormodul aus der Wassertechnik zeigten einen deutlich reduzierten Stoffübergang des CO<sub>2</sub> auf der Waschmittelseite. Um die Effizienz der CO<sub>2</sub>-Abscheidung zu steigern, ist daher die Strömungsführung des Waschmittels innerhalb des Membrankontaktors gegenüber der Laboranlage angepasst worden. Ferner ist die Technikumsanlage zweistufig ausgeführt worden, mit der Option, sowohl das Waschmittel als auch das Gas jeweils parallel oder seriell durch die beiden Kontaktormodule zu leiten. Damit wird eine hohe Flexibilität bei der Einstellung des L/G-Verhältnisses gewährleistet.

In **Abbildung 30** ist ein Querschnitt durch ein Membrankontaktormodul dargestellt. Das Waschmittel und das Gas werden dem Kontaktor im Gegenstrom zugeführt, wobei das Gas durch das Lumen der Kapillarmembranen strömt, das Waschmittel hingegen die Kapillarmembranen umströmt. Der Stoffaustausch erfolgt durch die Poren der Membran, wobei entsprechend ihrer Löslichkeit bzw. Reaktivität im Waschmittel verschiedene Gaskomponenten bevorzugt durch die Membranporen diffundieren. Da der Stoffübergang an der Phasengrenze zum Waschmittel geschwindigkeitsbestimmend für die CO<sub>2</sub>-Absorption ist, wurde die Strömungsführung des Waschmittels durch eine Zuführung über ein Zentralrohr, eine Strömungsumlenkung und Waschmittelabführung über ein weiteres Zentralrohr verändert. Erzielt wurde auf diese Weise eine Queranströmung der Kapillarmembranen und eine Verlängerung der Verweilzeit des Waschmittels im Modul.



**Abbildung 30:** Querschnitt durch ein Membrankontaktormodul

Um gleichzeitig die gewünschte hohe Flexibilität bei der Einstellung des L/G-Verhältnisses realisieren zu können, besteht die Kontaktoranlage aus zwei Membrankontaktoren, die hinsichtlich des Gas- als auch des Waschmittelstroms die beiden Kontaktoren parallel oder seriell durchströmen können. Durch die Zweistufigkeit der Membrankontaktor-Absorption kann beispielsweise der Gasstrom in zwei Teilströme geteilt und parallel über beide Kolonnen geleitet werden, während der Waschmittelstrom nacheinander durch beide Kolonnen geführt wird. Damit lassen sich hohe L/G-Verhältnisse einstellen. Die Schaltungsvarianten der zweistufigen Kontaktoranlage sind in **Abbildung 31** dargestellt.



**Abbildung 31:** Schaltungsvarianten der zweistufigen Kontaktoranlage

Bei den eingesetzten Membranen Accurel PPS6/2 handelt es sich um durch thermische Phaseninversion hergestellte Polypropylen (PP)-Membranen. Durch diesen Herstellungsprozess entsteht eine stark hydrophobe Oberfläche. Allerdings nehmen die hydrophoben Eigenschaften in

Anwesenheit von den in den Versuchen eingesetzten Alkanolaminen ab, wodurch es zu einem zunehmenden Übertritt von Waschmittel auf die Gasseite kommen kann. Dieses sogenannte Wetting ist bei den Laborversuchen am Lehrstuhl für Umwelttechnik der Technischen Universität Dortmund aufgetreten. Aus diesem Grund sind in die Gehäuseflansche Ablassventile zum Abzug von Flüssigkeiten eingebaut worden. Neben dem Ablassen des Waschmittels ist es auch notwendig, die Poren der Membran wieder vollständig von Waschmittel zu befreien. Hierfür wurde eine Vorrichtung in die Technikumsanlage integriert, die das Trocknen der Membranen im eingebauten Zustand durch auf ca. 50 °C erwärmte Luft über den Gaskreislauf der Anlage erlaubt.

Die transmembrane Druckdifferenz sollte 0,5 bis maximal 1 bar nicht überschreiten. Günstige Betriebsverhältnisse der Membrankontaktoren stellen sich bei einem waschmittelseitigen Überdruck ein. Für das Betriebsverhalten der gesamten Technikumsanlage mit Membrankontaktoren sind die Druckverluste gas- und waschmittelseitig ermittelt worden. Die Untersuchungen fanden während der Inbetriebnahme mit Wasser und Stickstoff statt. Vor und nach jedem Membrankontaktor ist eine Druckmessung möglich, so dass der Druckverlust über die Kolonnen erfasst werden kann.

Die bisherige MSR-Technik der Anlage erlaubt zwar eine Einstellung des gasseitigen Drucks in den Membrankontaktoren, waschmittelseitig ist allerdings keine Druckregelung vorgesehen. Aus diesem Grund war eine Nachrüstung um ein Druckregelventil in der Rückleitung von den Membrankontaktoren notwendig. Das Druckregelventil korrigiert den Waschmitteldruck so, dass der erforderliche transmembrane Druck unter Berücksichtigung der Druckverluste eingehalten wird.

Nach dem Einbau weiterer Mess- und Regeltechnik, der Integration in das Prozessleitsystem sowie die Abnahmeprüfung nach Betriebssicherheitsverordnung wurde die Technikumsanlage im August 2009 in Betrieb genommen. Nach der Korrektur aufgetretener Dichtungsprobleme an den Kontaktormodulen konnte der Versuchsbetrieb mit der Inbetriebnahme und den hydrodynamischen Untersuchungen im Oktober 2009 begonnen werden. In **Tabelle 11** sind die Eigenschaften der Kapillarmembranen und Kontaktormodule in der IUTA Technikumsanlage zusammengestellt.

**Tabelle 11:** Basisdaten der zweistufigen Membrankontaktor-Anlage im Technikum

Membran	Accurel PP S 6/2
innerer Kapillardurchmesser	1,8 mm
äußerer Kapillardurchmesser	2,7 mm
mittlerer Kapillardurchmesser	2,25 mm
mittlere Porengröße	0,2 µm
Porosität	72 %
Anzahl Kapillaren pro Modul	2000
aktive Membranlänge	1190 mm
Stoffaustauschfläche pro Modul (bezogen auf Porenanteil und mittleren Kapillardurchmesser)	12,15 m <sup>2</sup>
Anzahl Module (sowohl gas- als auch waschmittelseits in Reihe oder parallel zu betreiben)	2
Modulinnendurchmesser	203 mm
Zentralrohraußendurchmesser	48 mm
Packungsfaktor (Zentralrohr und Gassammler berücksichtigt)	445 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
Länge Kontaktorgehäuse	2.300 mm
Außendurchmesser Kontaktorgehäuse	210 mm

**Abbildung 32** verdeutlicht die Integration der Membrankontaktoren in den Gas- und Waschmittelkreislauf der Technikumsanlage. In **Abbildung 33** ist die angepasste Visualisierung und Bedienoberfläche des Prozessleitsystems (Freelance 2000) dargestellt, **Abbildung 34** zeigt die Technikumsanlage mit der zweistufigen Kontaktanlage.

Bei der Bestimmung des L/G-Verhältnisses ergibt sich aus den Fehlergrenzen der Durchflussmesser für das Waschmittel ( $\pm 0,2$  % vom Messbereichsendwert) sowie für den Gasvolumenstrom ( $\pm 2$  % vom Messbereichsendwert) eine Fehlergrenze von  $\pm 2,1$  %.

Die Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Abscheiderate erfolgte über eine Massenbilanz um den Absorber. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen des eingesetzten Massedurchflussreglers für die CO<sub>2</sub>-Zufuhr aus dem Tank ( $\pm 0,7$  % vom Messbereichsendwert), der Fehlergrenze des Durchflussmessers für den Gasvolumenstrom (siehe oben) sowie des CO<sub>2</sub>-Analysators ( $\pm 1$  % vom Messbereichsendwert) eine Fehlergrenze bei der Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Abscheiderate von  $\pm 2,34$  %. Diese Fehlerraten geben die maximale Abweichung bei den Untersuchungen an der Technikumsanlage sowohl mit der Kolonne mit strukturierten Packungen als auch mit den Membrankontaktoren wieder.

Die Stoffaustauschfläche der Membrankontaktoren ist aufgrund des Auftretens von Waschmittelübertritts bezogen auf den mittleren Kapillardurchmesser berechnet worden (siehe **Tabelle 11**). Da die Stoffaustauschfläche der Membrankontaktoren deutlich unterhalb der der Kolonne mit strukturierten Packungen (50 m<sup>2</sup>) liegt, sind die erzielten CO<sub>2</sub>-Abscheidungen der Membrankontaktoren auf diese Stoffaustauschfläche normiert worden. Die Berechnung der Stoffaustauschfläche der Membrankontaktoren mit dem mittleren Kapillardurchmesser stellt eine Vereinfachung dar, da nicht bekannt ist, ob der Stoffaustausch zwischen Gas und Flüssigkeit innerhalb der Membran oder an der Grenzfläche von Membrane zu den fluiden Phasen stattfindet. Unter der Voraussetzung, dass kein Waschmittel in die Poren der Membran bzw. in den Gasraum eintritt, findet der Stoffaustausch an der waschmittelseitigen Grenzschicht statt und die Stoffaustauschfläche des zweistufigen Membrankontaktors erhöht sich auf 29 m<sup>2</sup>. Diese Voraussetzung war im Technikumsbetrieb jedoch nicht erfüllt. Ist hingegen der Porenraum der Membran vollständig mit Waschmittel gefüllt, kann der Stoffaustausch nur noch an der gasseitigen Grenzschicht erfolgen. Die Stoffaustauschfläche reduziert sich damit auf 19,4 m<sup>2</sup>. Das in den Gasraum übergetretene Waschmittel wird mit dem Gasstrom aus den Membrankontaktoren transportiert, so dass während des Betriebes nicht mit dem Aufstauen von Waschmittel in den Lumen der Kapillaren gerechnet werden muss.

Je nach dem, welche Stoffaustauschfläche für die Membrankontaktoren angesetzt wird, kann die ermittelte CO<sub>2</sub>-Abscheiderate für die Membrankontaktoren um 25,3 % höher oder um 16,2 % niedriger liegen, als in den **Tabelle 14**, **Tabelle 15** und **Tabelle 17** sowie in **Abbildung 45** und **Abbildung 53** dargestellt.



**Abbildung 32:** Integration der zweistufigen Membrankontaktor-Anlage in die Technikumsanlage

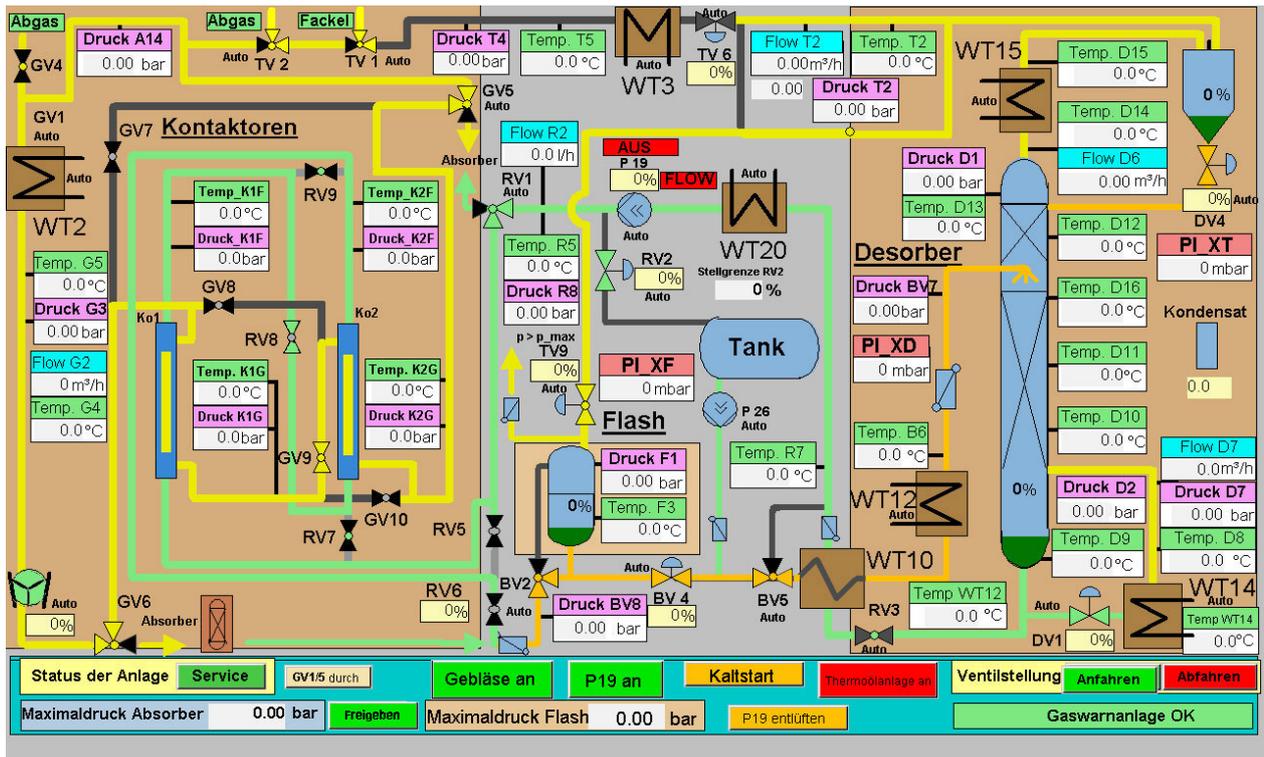
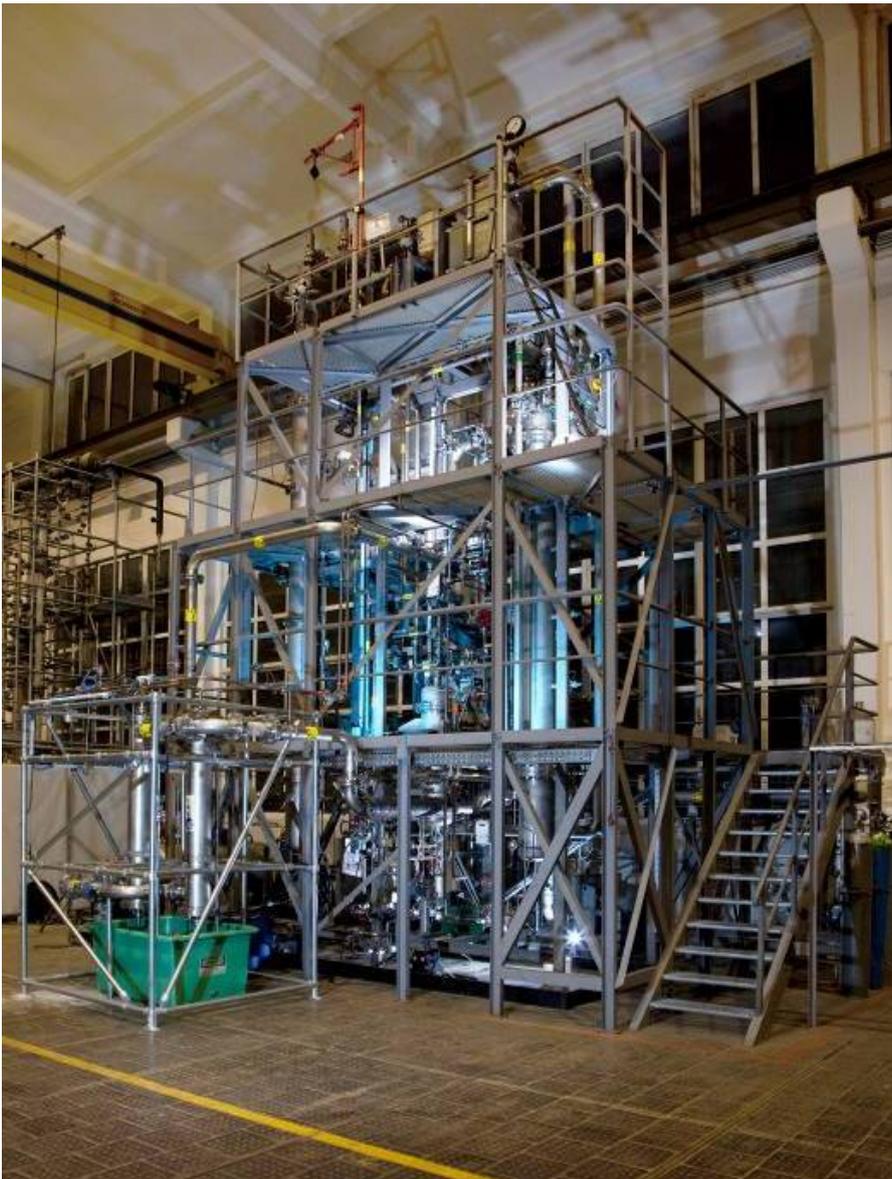


Abbildung 33: Anpassung des Prozessleitsystems, neue Bedienoberfläche



**Abbildung 34:** Technikumsanlage nach Umbau (Foto: T. Stelzmann)

## 2.7 Technikumsversuche zum Vergleich von strukturierten Packungen und Membrankontaktoren

Vor Versuchsbeginn wird die theoretische Abscheiderate rechnerisch aus der charakteristischen, nutzbaren Waschmittelbeladung und dem jeweiligen L/G-Verhältnis ermittelt. Das L/G-Verhältnis soll im Versuchsverlauf im Bereich 1 bis 3 variiert werden. Zuvor werden jedoch die hydrodynamischen Grenzen der Technikumsanlage bei der Absorption in den Membrankontaktoren bzw. der Kolonne mit den strukturierten Packungen ermittelt (siehe 2.7.1).

Beim Betrieb der Absorptionskolonne mit strukturierten Packungen treten an der Technikumsanlage Beschränkungen bei den einstellbaren L/G-Verhältnissen auf, die auf das Betriebsverhalten des Regelventils im Absorberablauf zurückzuführen sind. Bei höheren Waschmittelströmen (hier gleichbedeutend mit hohen L/G-Verhältnissen) ist der Ablauf des

Waschmittels aus dem Absorbersumpf verzögert, so dass der Füllstand in kurzer Zeit das tolerierbare Niveau übersteigt. Gleichzeitig fördert die Waschmittelpumpe aus dem Desorber den eingestellten Waschmittelstrom, wodurch dort der Füllstand sinkt. Daraus resultiert ein vergleichsweise enger Bereich hinsichtlich des L/G-Verhältnisses, in dem ein stationärer Fließprozess aufrecht erhalten werden kann. Die installierte Waschmittelpumpe ist ferner bei den für die Technikumsanlage relativ niedrigen Absorptionsdrücken bei hohen Waschmittelströmen nicht ausreichend, um die Druckverluste im Waschmittelkreislauf auszugleichen. Die hydraulischen Verluste sind bei den eingesetzten Waschmitteln unterschiedlich und unter anderem von der kinematischen Viskosität abhängig. Die genannten Punkte stellen eine Beschränkung durch die Technikumsanlage dar und können beim Vergleich von strukturierten Packungen und Membrankontaktoren nicht zur Bewertung herangezogen werden, da bei entsprechender Nachrüstung der Technikumsanlage die beschriebenen Beschränkungen nicht zu erwarten sind.

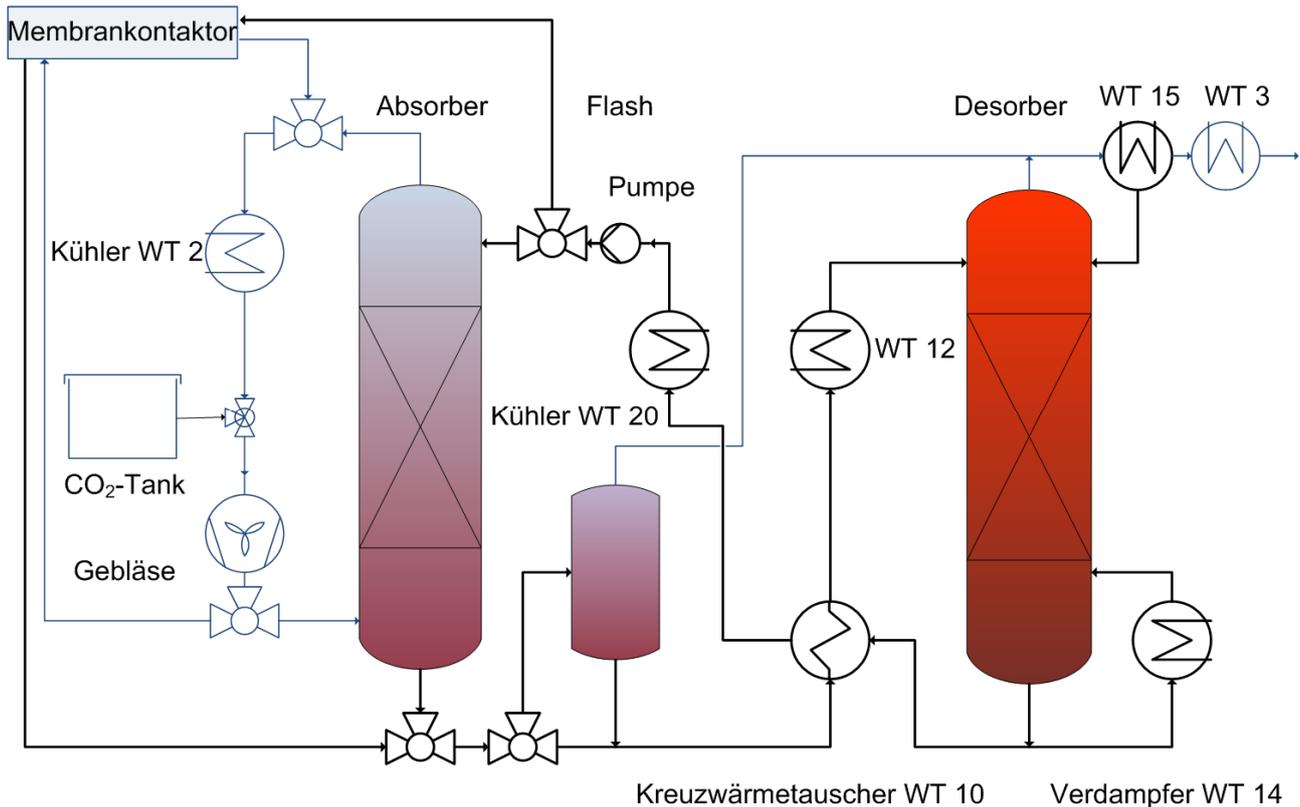
Erst bei höheren L/G-Verhältnissen, wie sie zum Erreichen einer 90 %igen CO<sub>2</sub>-Abscheidung notwendig wären, leitet sich eine Beschränkung beim Einsatz von strukturierten Packungen bzw. Füllkörperkolonnen aus den sogenannten Belastungsgrenzen ab. Solche Belastungsgrenzen existieren bei Membrankontaktoren nicht.

Die Belastungsgrenzen sind abhängig von der eingesetzten Packung (Geometrie, Typ) sowie von Eigenschaften der Gas- und Waschmittelfase. Die obere Belastungsgrenze wird auch Flutgrenze genannt und ist durch eine Gas- und Flüssigkeitsbelastung der Packung gekennzeichnet, bei der die Waschflüssigkeit in oder oberhalb der Packung durch das entgegenströmende Gas bis zum vollständigen Überfluten aufgestaut wird. Eventuell wird auch Waschmittel mit dem Gas mitgerissen. Eine Überschreitung der Flutgrenze hat eine Abnahme der Trennwirkung und eine Steigerung des Druckverlustes zur Folge. Die untere Belastungsgrenze wird auch Entnetzungsgrenze genannt und entspricht der minimalen Flüssigkeitsbelastung, die gerade zur vollständigen Benetzung der Oberfläche ausreicht. Aus empirischen Untersuchungen ist bekannt, dass der optimale Betrieb einer Füllkörperkolonne in der Nähe der Flutgrenze erreicht wird. Dabei überströmt die Gasphase nicht mehr den Rieselfilm, sondern emulgiert in die Flüssigphase und staut diese auf.

Für die Technikumsversuche sind für die jeweilige Waschmittel- und Gaszusammensetzung sowie die Betriebsparameter die Flutgrenzen berechnet worden. Diese wurden in keinem Fall erreicht. Auch der für den Stoffaustausch optimale Bereich in der Nähe der Flutgrenze wurde wegen der technischen Beschränkungen der Technikumsanlage bei niedrigen Absorptionsdrücken nicht erreicht. Bei höheren L/G-Verhältnissen in der Nähe der Flutgrenze, die z.B. bei den Versuchen mit 1,6 molarer wässriger MEA Lösung bei 5,7 kg/kg lag, ist ein besserer Stoffübergang zu erwarten.

Berechnungsmodelle zur Bestimmung der Flutgrenze existieren unter anderem von Sherwood, Eckert, Billet und Mersmann. In der Praxis arbeitet man mit empirisch bestimmten Flutbelastungskurve. Die Flutpunktberechnung erfolgte bei den Technikumsversuchen nach dem Ansatz von Sherwood [Perry 2007], der für Füllkörperkolonnen in Laborversuchen mit dem Stoffsystem Luft-Wasser entwickelt worden ist. Bei den Berechnungen zur Vorbereitung der Technikumsversuche sind die verfügbaren Daten für Sulzer Mellack Plus 252.Y verwendet worden.

Nachfolgende **Abbildung 35** gibt einen Überblick über das Prozessschema der Technikumsanlage. Beim Betrieb der Membrankontaktoren wird der Absorber in den Bypass genommen. In allen Versuchen dient der Flashbehälter lediglich als Ausgleichsbehälter für einen „Notaus“, wird ansonsten allerdings über ein Dreiwegeventil ebenfalls im Bypass betrieben. Die Desorption erfolgt durch Druckentspannung in Verbindung mit einer thermischen Regeneration sowie dem Strippen mit Wasserdampf. Hierzu kann das Waschmittel über den Wärmetauscher 12 erwärmt werden. Zusätzlich kann über den Verdampfer WT 14 Wasserdampf zum Strippen erzeugt werden.



**Abbildung 35:** Prozessschema Technikumsanlage IUTA

Die Membrankontaktoren bieten jeweils auf der Waschmittelseite (außen) eine Austauschfläche von 14,8 m<sup>2</sup> und auf der Gasseite (innen) eine Austauschfläche von 9,8 m<sup>2</sup> an. Diese Austauschflächen wurden aufgrund von Herstellerangaben zur Anzahl der verbauten Kapillarmembranen (2000 Stück), der Porosität der Membran Accurel PP S 6/2 von 72 %, ihrer aktiven Länge (1,194m) und der Innen- und Außendurchmesser der Kapillarmembranen berechnet. In dem Fall, dass eine vollständige Hydrophobierung der Membran vorliegt, also der Porenraum nicht durch Waschmittel geflutet ist, wird der Stoffaustausch an der Grenzfläche von Membranporen zum Waschmittel erfolgen, so dass beide Kontaktoren zusammen eine maximale Stoffaustauschfläche von 29,6 m<sup>2</sup> zur Verfügung stellen. Im Versuchsbetrieb trat aber eine zunehmende Hydrophilierung der Membran auf, so dass durch die Poren auch Waschmittel in den Gasraum eindringen kann. Zunächst wurden Dichtungsprobleme behoben und eine CFD-Simulation der Waschmittelströmung im Kontaktormodul erstellt. Diese ergab, dass keine

unzulässigen Druckspitzen zu einer lokalen Überschreitung des transmembranen Drucks an einzelnen Kapillarmembranen ursächlich für die beobachteten Effekte sein können.

Bereits aus der Literatur [Feron 2002 und 2005, Wang 2004, Kumar 2002, Hoff 2004] ist bekannt, dass insbesondere Alkanolamine wie Monoethanolamin zu einer Veränderung der PP-Membranen beitragen können. Ferner ist die vom Hersteller angegebene Porengröße von 0,2 µm als ein Durchschnittswert aufzufassen, einzelne Poren können aber einen Durchmesser von 0,5 µm und mehr aufweisen. Der transmembrane Druck bzw. Durchbruchdruck  $\Delta p$  ist abhängig von der Oberflächenspannung  $\gamma_L$  des jeweiligen Waschmittels, dem Kontakt- oder Randwinkel  $\theta$  sowie dem mittleren Porendurchmesser. Da es aufgrund des Herstellungsprozesses der Membranen nicht möglich ist, den Porendurchmesser exakt einzustellen und einzelne Poren deutlich größere Durchmesser als vom Hersteller angegeben aufweisen können, reduziert sich lokal auch der zulässige transmembrane Druck zwischen Waschmittel- und Gasseite. Dies ist eine mögliche Erklärung für die selbst bei Wasser beobachtete zunehmende Hydrophilierung der Membranen, in dem zunächst durch einzelne, größere Poren Waschmittel in den Gasraum dringt. Dies kann bereits bei geringen transmembranen Druckdifferenzen zwischen Waschmittel und Gasseite auftreten und damit wird die Hydrophilierung der Membran eingeleitet. Sobald auf beiden Seiten der Membran, also im Gas- sowie im Waschmittelraum, auch nur geringe Mengen Waschmittel sind, reichen bereits kleine transmembrane Druckdifferenzen aus, um zu einer zunehmenden Hydrophilierung der Membran zu führen. Dieser Effekt ist aus den klassischen Anwendungen für Membrankontaktoren im Bereich der Flüssig-Flüssig-Trennung bekannt und wird technisch zur Herstellung von hydrophilen Membranen aus Polypropylen verwendet. Bei Waschmitteln mit einer hohen Oberflächenspannung wie Wasser oder Aminosäuresalzen kann es zusätzlich zu einer Vergrößerung des wirksamen Porendurchmessers kommen, da der Meniskus der Flüssigkeit weit in die Poren hineinragt [Kumar 2002].

Da im Technikumsbetrieb festgestellt wurde, dass ein Übertritt von Waschmittel auf die Gasseite nicht vermieden werden kann, erfolgt für die Ergebnisdarstellung eine Normierung auf die Stoffaustauschfläche der strukturierten Packungen in der Absorberkolonne (50 m<sup>2</sup>). Die Stoffaustauschfläche der Membrankontaktoren ergibt sich rechnerisch aus dem mittleren Kapillardurchmesser und der Porosität der Membran zu 24,3 m<sup>2</sup> (siehe **Tabelle 11**). Eine weitere Reduzierung der Stoffaustauschfläche durch (partiell) mit Waschmittel geflutete Lumen der Kapillarmembranen bleibt unberücksichtigt.

### 2.7.1 Hydrodynamik

Zunächst erfolgten Untersuchungen zum hydrodynamischen Verhalten der Technikumsanlage an dem Stoffsystem N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O. Die beiden Membrankontaktoren wurden zur Ermittlung der Betriebsgrenzen im Zusammenspiel mit der Technikumsanlage im Modus Gas und Waschmittel seriell bei 4 sowie 5 bar<sub>abs</sub> betrieben. Anschließende Untersuchungen richteten sich auf die Schaltungsvarianten Waschmittel seriell, Gas parallel sowie Waschmittel parallel, Gas seriell jeweils bei 5 bar<sub>abs</sub>.

Untersuchungsziel war es einerseits, das Betriebsverhalten hinsichtlich Druckverlust im Membrankontaktor, Regelung der transmembranen Druckdifferenz und Einstellung eines stabilen Betriebszustandes kennenzulernen. Andererseits sollten durch systematische Variation der

Waschmittel- und Gasmassenströme die Grenzen des L/G-Verhältnis (kg/kg) ermittelt werden. Ebenfalls ermittelt wurden an dem Stoffsystem N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O das L/G-Verhältnis der Absorptionskolonne mit strukturierten Packungen bei 4 sowie 5 bar<sub>abs</sub>.

Die hydrodynamischen Untersuchungen wurden zunächst für die serielle Gas- und Waschmittelführung durch beide Kontaktoren durchgeführt, wobei der Waschmittelmassenstrom zwischen 400 und 2000 kg/h variierte. Der Gasmassenstrom betrug zwischen 125 und 625 kg/h. Die jeweiligen Betriebszustände konnten in kurzer Zeit erreicht werden und der Anlagenbetrieb war stabil. Der zulässige transmembrane Druck betrug in jedem Betriebszustand weniger als 0,6 bar. Der Druckverlust auf der Waschmittelseite betrug pro Modul ca. 0,2 bar, gemessen aus der Druckdifferenz am Waschmittelein- und -auslass. Damit ist der Druckverlust maßgeblich auf die Höhendifferenz zwischen den Messstellen an den senkrecht stehenden Kontaktormodulen zurückzuführen. Die Membrankontaktoren erlauben in diesem Betriebsmodus bereits eine hohe Flexibilität bezüglich des L/G-Verhältnisses. Dieses lag bei 5 bar<sub>abs</sub> zwischen 0,6 und 5,3 kg/kg.

Eine wesentliche Erweiterung des L/G-Verhältnisses lässt sich bei der zweistufigen Membrankontaktoranlage durch eine Aufteilung des Gasmassenstroms auf beide Kontaktoren ((L/G)<sub>max</sub>) sowie eine Aufteilung des Waschmittelstroms auf die beiden Kontaktoren ((L/G)<sub>min</sub>) erreichen. Der jeweils andere Fluidstrom durchströmt unverändert nacheinander beide Kontaktoren.

Durch diese Schaltungsvarianten der zweistufigen Membrankontaktoranlage ließen sich bei 5 bar<sub>abs</sub> und Waschmittelströmen bis 2000 l/h L/G-Verhältnisse von 5,3 bis 32, bei einem reduzierten Waschmittelstrom von 500 l/h ein minimales L/G-Verhältnis von 0,1 kg/kg erreichen. Damit wird die hohe Flexibilität der Membrankontaktoren bei der Einstellung der Fluidströme und damit die hohe Anpassungsfähigkeit an variable Betriebsbedingungen deutlich. Durch die potenzielle Erweiterung des L/G-Verhältnisses durch die Fahrweise der Membrankontaktoren lassen sich unter Umständen in einem gewissen Umfang die Nachteile kompensieren, die sich aus dem gehemmten Stoffübergang durch die Membran ergeben. Wegen der niedrigen Oberflächenspannung von MEA und DGA (ca. 51 mN/m<sup>2</sup> gegenüber 72 mN/m<sup>2</sup> bei Wasser [Mellan 1977, Huntsman 2005]) ist es ferner erforderlich, die Konzentration der Waschmittel auf Alkanolaminbasis beim Einsatz von Membrankontaktoren deutlich zu reduzieren. Bei identischer Abscheiderate ist bei reduzierter Aminkonzentration ein entsprechend erhöhter Waschmittelmassenstrom erforderlich. Dies zieht auch einen höheren Energiebedarf der Waschmittelpumpen aber auch in Bezug auf den thermischen Energiebedarf zur Waschmittelregeneration nach sich. Die Untersuchungen zeigen aber, dass die Membrankontaktoren zumindest hinsichtlich der hydrodynamischen Bedingungen für den Betrieb mit erhöhten Waschmittelmassenströmen geeignet sind.

Es ist jedoch offensichtlich, dass bei einer Erhöhung des L/G-Verhältnisses, wie es durch niedrig konzentrierte Waschmittel notwendig wird, tendenziell auch der spezifische Energiebedarf steigt. Zwar erhöht sich bei niedrig konzentrierten Waschmitteln nicht der Bedarf an spezifischer Energie für die Regeneration, aber der Energiebedarf zum Aufwärmen des Waschmittels auf Regenerationstemperatur steigt proportional mit der Waschmittelmenge. Gleichzeitig steht allerdings auch entsprechend mehr Abwärme aus dem Rücklauf des Desorbers zur Verfügung, der

zur Vorwärmung des beladenen Waschmittels verwendet werden kann. Wie bereits erwähnt, erhöht sich Energiebedarf der Waschmittelpumpe (n) proportional mit dem Waschmittelmassenstrom. Allerdings ist der spezifische Energiebedarf für die Waschmittelpumpe mit 2,6-5,4 kJ/kg CO<sub>2</sub> je nach Waschmittelkonzentration und –beladung vergleichsweise gering und wurde bei den durchgeführten Energiebilanzen der Technikumsanlage in erster Näherung vernachlässigt.

Beim Betrieb des Absorbers mit strukturierten Packungen sind aufgrund der komplexen hydrodynamischen Verhältnisse größere Zeitverzögerungen beim Einstellen eines neuen stationären Betriebszustandes aufgetreten. Nachteilig war das starke Überschwingen der Füllstandsregelung im Absorber. Der Waschmittelpiegel im Desorber lässt sich hingegen gut einstellen. Hinsichtlich des L/G-Verhältnisses ist die Absorptionskolonne mit strukturierten Packungen Beschränkungen durch die installierte Regelungstechnik sowie die Pumpenleistung unterworfen. Daraus resultiert außerhalb enger Betriebsgrenzen eine Störung des Gleichgewichts zwischen Waschmittelzu- und –ablauf im Absorber. Der Waschmittelmassenstrom konnte bei 5 bar<sub>abs</sub> im Bereich 400 bis 1300 kg/h, der Gasmassenstrom zwischen 125 und 625 kg/h variiert werden. Bei den eingestellten L/G-Verhältnissen wurden in keinem Fall die Belastungsgrenzen der strukturierten Packungen erreicht. Das L/G-Verhältnis ließ sich an der Technikumsanlage beim Einsatz von Wasser zwischen 0,6 und 8 variieren.

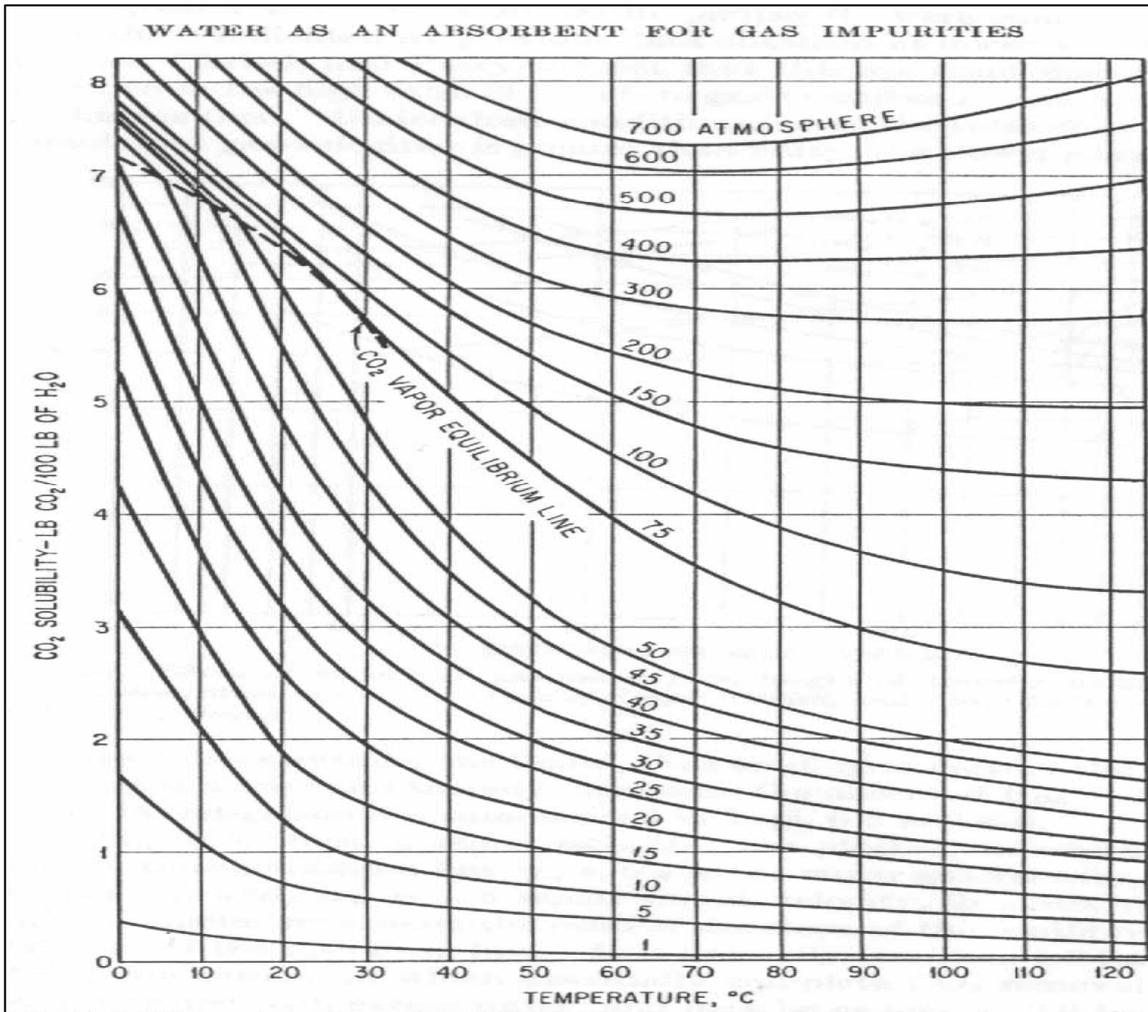
Über die Kolonnenhöhe und aufgrund von Rohrreibungsverlusten stellt sich ein zusätzlicher Arbeitsbedarf für die Waschmittelpumpe dar, der mit einem Druckverlust von ca. 0,5 bar korrespondiert.

### 2.7.2 Druckwasserwäsche

Wie bereits in Kapitel 2.3.2 dargelegt und wie im Kapitel 2.10 im Detail erläutert wird, ist die Druckwasserwäsche für die Anwendung im Kraftwerk aus energetischen Gründe nicht geeignet. Aus diesem Grund ergaben sich auch Einschränkungen des Untersuchungsumfangs an der Technikumsanlage. Allerdings erfordert die Ausstattung der Technikumsanlage ohnehin einen erhöhten Absorptionsdruck von mindestens 5 bar<sub>abs</sub>, damit der Waschmittelkreislauf durch die Waschmittelpumpe aufrecht erhalten werden kann. In der Konsequenz sind alle Technikumsversuche sowohl zur Druckwasserwäsche als auch die chemische Absorption bei Absorptionsdrücken von 5 bar<sub>abs</sub> durchgeführt worden.

#### **Abbildung 36:** Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in Wasser (Kohl und Nielsen IPCC, CO2Net)

Das Waschmittel „Wasser“ wird als Vertreter für die physikalischen Waschmittel untersucht, wobei die Absorptionstemperatur auf ca. 20 °C eingestellt wird. Auf eine Kühlung des Gaskreislaufs im Absorber wird verzichtet, die Temperatur des zugeführten CO<sub>2</sub> betrug 15°C ( $\rho = 1,815 \text{ kg/m}_N^3$ ). Die Desorption erfolgt durch Entspannung auf ca. 1,8 bar<sub>abs</sub> und Temperaturerhöhung auf 65 °C. Das beladene Waschmittel wird über einen Wärmetauscher (WT 12) vorgewärmt, der Verdampfer (WT 14) wird nicht betrieben.



Die Durchführung der Technikumsversuche wird exemplarisch für die Druckwasserwäsche erläutert. Diese Beschreibung gilt grundsätzlich aber auch für die Untersuchungen mit den chemischen Waschmitteln. Abweichungen ergeben sich aus den unterschiedlichen Fließeigenschaften, Absorptionskapazitäten und -temperaturen sowie in Bezug auf die Desorption. Auch die Untersuchung der Co-Absorption von O<sub>2</sub> bleibt auf die chemischen Waschmittel beschränkt.

Für die Untersuchungen zur Absorption in Wasser wird das Stoffsystem CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>:Wasser betrachtet und die Abscheiderate in Membrankontaktoren bzw. strukturierter Packung ermittelt. Dabei wird möglichst der gesamte technisch realisierbare Bereich des L/G-Verhältnisses abgedeckt. Die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und CO<sub>2</sub>-Partialdruck ist **Abbildung 36** zu entnehmen.

Diese Untersuchungen geben nicht nur Auskunft über die Abscheideleistung der betrachteten Absorberbauarten (Membrankontaktoren und strukturierte Packungen) sondern auch über ihr Teillastverhalten. Bei den Untersuchungen zur Druckwasserwäsche wurde der Anteil an CO<sub>2</sub> bei den Versuchsreihen deutlich über die im Rauchgas eines Kohlekraftwerks zu erwartende Konzentration von 14 Vol.-% hinaus erhöht, um signifikante Ergebnisse zu erhalten. CO<sub>2</sub> wird in Wasser physikalisch gelöst, wobei die Löslichkeit bei 20 °C bei 5 bar<sub>abs.</sub> sowie 100 % CO<sub>2</sub> nur ca.

7 g CO<sub>2</sub> / l Wasser beträgt. Nach der Desorption (1,5 bis 2 bar, 65 °C) beträgt die Restbeladung ungefähr 1 g CO<sub>2</sub>/l). Damit ergibt sich eine maximale theoretische Abscheideleistung von rund 6 g CO<sub>2</sub> / l Wasser.

Die Abscheideleistung wird bei den Technikumsversuchen durch eine Gasbilanz um Absorber bzw. Desorber bestimmt. Bei konstantem Absorberdruck und konstanter CO<sub>2</sub>-Konzentration im Gas (bzw. konstantem Gasvolumenstrom bei 100 % CO<sub>2</sub>) entspricht der Massenstrom an nachgeführtem CO<sub>2</sub> der Beladungsdifferenz des Waschmittels nach Absorber sowie Desorber. Notwendig ist allerdings eine Korrektur um eine Leckagerate, um Gasverluste z.B. über die kalten Plattenwärmetauscher im Gaskreislauf des Absorbers auszugleichen. Die durchschnittliche Leckagerate von 1,1 kg N<sub>2</sub>/h wurde in einem Versuch mit 100 % Stickstoff und typischen Betriebsbedingungen an der Technikumsanlage ermittelt. Da sich N<sub>2</sub> kaum in Wasser löst, kann durch die Dosierung von 1,1 kg/h Druckkonstanz im Absorber erreicht und damit die Leckagerate kompensiert werden. Analog wurde auch in den folgenden Versuchsreihen zur chemischen Absorption die Leckagerate ermittelt und korrigiert. Allerdings nahm die Leckagerate beim Betrieb aller Wärmetauscher deutlich ab.

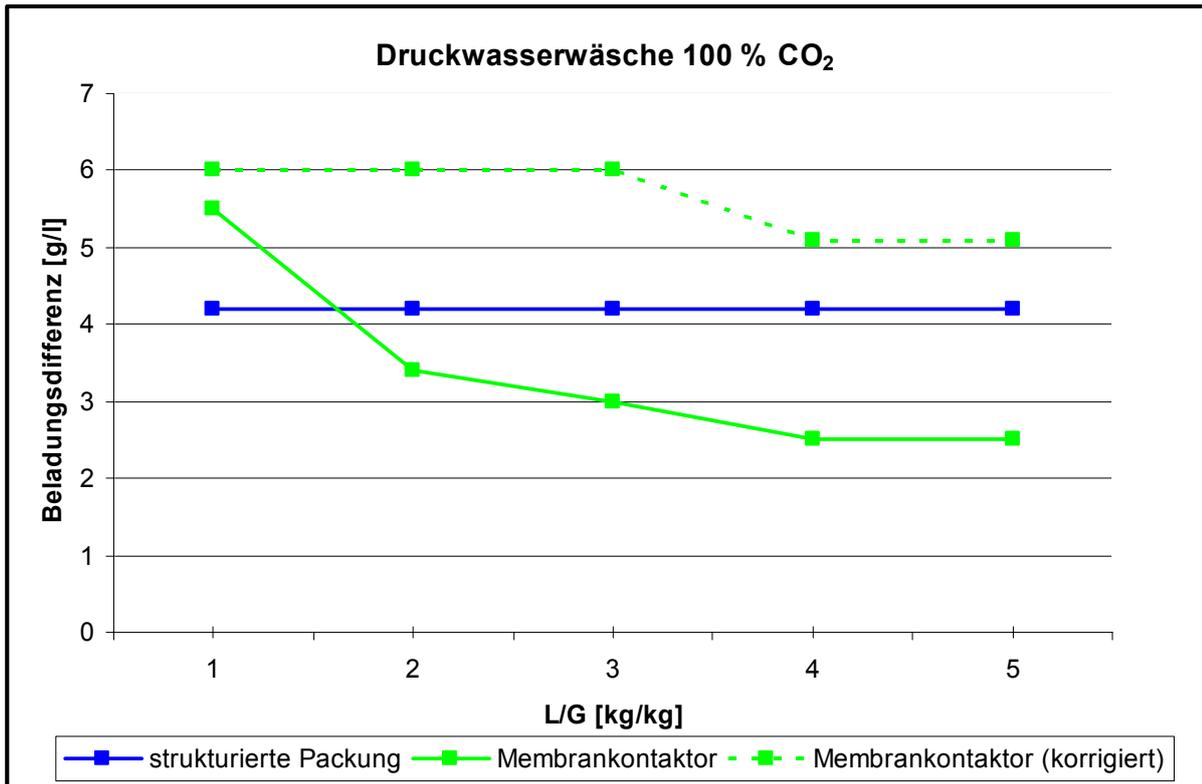
Die strukturierten Packungen wurden bei einem konstanten Waschmittelstrom von 1.000 l/h durch Variation des Gasvolumenstroms in den Betriebszuständen L/G 1.4, 2.3, 3.4 und 6.8 (kg/kg) betrieben. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Gasstrom betrug ca. 29,5 Vol-%. Die Beladungsdifferenz zwischen Absorber und Desorber variierte in geringem Umfang von 1,9 bis 2,3 g/l und liegt damit nur geringfügig unterhalb der theoretischen Abscheideleistung, die sich aus der Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in Wasser unter Berücksichtigung des Partialdrucks ergibt (ca. 2,5 g/l bei 1,67 g CO<sub>2</sub>/kg Wasser/bar). Der Einfluss des L/G-Verhältnisses ist nur gering.

Die Membrankontaktoren wurden bei einem L/G-Verhältnis von 2.7, 9 und 27 betrieben. Eine Zugabe von N<sub>2</sub> erfolgte nicht, so dass die zugeführte CO<sub>2</sub>-Menge auch zum Ausgleich von Gasverlusten in der Anlage beiträgt. Aufgrund vergleichbarer Versuchsbedingungen (Druck und Temperatur) wird in erster Näherung eine identische Leckagerate wie beim Betrieb der strukturierten Packungen angenommen und eine entsprechende Korrektur der zugeführten CO<sub>2</sub>-Menge durchgeführt.

Die Beladungsdifferenz betrug beim L/G-Verhältnis 27 (2000 l/h Wasser und 100 m<sup>3</sup>/h Gas) und nach Normierung auf die höhere Stoffaustauschfläche der strukturierten Packungen 1,8 g/l und lag bei den anderen L/G-Verhältnissen ebenfalls bei rund 2 g/l. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Gas betrug 29 Vol-%. Dies deutet darauf hin, dass bei vergleichsweise niedrigen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken durch den Einsatz von Membrankontaktoren bei der physikalischen Absorption von CO<sub>2</sub> etwas geringere Wasserbeladungen als bei strukturierten Packungen erreicht werden. Offensichtlich ist bei niedrigen Partialdrücken ein Stoffübergang durch Dispergierung für die physikalische Absorption vorteilhaft. Grund ist voraussichtlich der verzögerte Stofftransport des CO<sub>2</sub> durch die Poren der relativ dicken PP-Membran mit einer Wandstärke von 0,45 mm. Diese Annahme wird durch die höhere Waschmittelbeladung bei niedrigen L/G-Verhältnissen, entsprechend einer relativ langen Verweilzeit des Waschmittels im Kontaktor, gestützt.

Die Untersuchungen der Membrankontaktoren wurden darüber hinaus auch bei einer Konzentration von 100 % CO<sub>2</sub> durchgeführt. Die Variation des Waschmittelstroms von 500 bis 2000 l/h bei konstantem Gasvolumenstrom von 500 m<sub>N</sub><sup>3</sup>/h ergab L/G-Verhältnisse von 1, 2, 3 und 4 (kg/kg). Hier ließ sich bei einem L/G-Verhältnis von 1 eine Differenz der Wasserbeladung nach Membrankontaktor und Desorber von 5,5 g/l erzielen. Bei höheren L/G-Verhältnissen nimmt die Beladung des Wassers deutlich ab (L/G 2: 3,4 g/l; L/G 3: 3 g/l und L/G 4: 2,5 g/l). Abschließend wurde der Gasvolumenstrom weiter auf 400 m<sub>N</sub><sup>3</sup>/h gesenkt, wodurch das L/G-Verhältnis auf 5 gesteigert werden konnte. Gegenüber dem L/G-Verhältnis von 4 ergab sich keine Änderung, die Beladungsdifferenz betrug ebenfalls 2,5 g/l. Bei höheren CO<sub>2</sub>-Partialdrücken lässt sich mit den Membrankontaktoren bei moderaten L/G-Verhältnissen also bereits mit der deutlich geringeren Stoffaustauschfläche von 24,3 m<sup>2</sup> eine beträchtliche CO<sub>2</sub>-Beladung des Wassers erreichen. Unter der Annahme, dass sich bei einer Erhöhung der Stoffaustauschfläche der Membrankontaktoren auf das Niveau der strukturierten Packungen von 50 m<sup>2</sup> die CO<sub>2</sub>-Beladung gerade bei den höheren L/G-Verhältnissen steigern lässt, ergibt sich rein rechnerisch für alle L/G-Verhältnisse nahezu eine Sättigung des Wassers mit CO<sub>2</sub>. An dieser Stelle sei jedoch noch einmal auf die Unsicherheiten hinsichtlich der Stoffaustauschfläche der Membrankontaktoren hingewiesen, die im Kapitel 2.6 auf Seite 60 dargestellt werden.

Der Vergleich mit den strukturierten Packungen bei hohen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken ergab, dass unabhängig vom L/G-Verhältnis, welches im Bereich von 1 bzw. 5 variiert wurde; die erreichbare Beladung bei 4,2 g/l liegt. Die Untersuchungsergebnisse zur Absorption in Wasser bei einem reinen CO<sub>2</sub> Gasmassenstrom sind in **Abbildung 37** dargestellt. Dargestellt sind darüber hinaus auch die mit dem Verhältnis der Stoffaustauschflächen von strukturierten Packungen und Membrankontaktoren korrigierten Beladungsdifferenzen beim Betrieb der Membrankontaktoren.



**Abbildung 37:** Beladungsdifferenz [g/l] von Wasser bei der Absorption von 100 % CO<sub>2</sub>

### 2.7.3 Untersuchungen zu Abscheideleistung, Teillastverhalten und Co-Absorption

Die Versuchsdurchführung wird analog zu dem für die Druckwasserwäsche erläuterten Vorgehen durchgeführt. Abweichungen ergeben sich aus der Notwendigkeit der thermischen Regeneration bei Temperaturen oberhalb von 100 °C. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften müssen für jedes der untersuchten Waschmittel die Belastungsgrenzen der strukturierten Packungen ermittelt werden.

Zunächst wird lediglich das System CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> betrachtet und die Abscheiderate aus der CO<sub>2</sub>-Massenbilanz für die Technikumsanlage beim Betrieb der Membrankontaktoren bzw. der Absorptionskolonne mit strukturierten Packungen ermittelt. Die Technikumsversuche werden bei Absorptionsdrücken von 5 bar<sub>abs.</sub> durchgeführt. Aufgezeichnet wird auch der Energiebedarf zur Regeneration bei den unterschiedlichen Betriebszuständen.

Als Benchmark für die Bewertung von Membrankontaktor bzw. strukturierter Packung gelten jeweils die theoretisch erreichbaren Abscheidegrade. Für die drei untersuchten Waschmittel MEA, DGA und Kaliumglycinat mit jeweils 1.6 mol Amingehalt wurde vor Versuchsbeginn die theoretisch erreichbare Abscheiderate für CO<sub>2</sub> in Masse-% berechnet. Dies ist möglich, wenn die Differenz zwischen der Waschmittelbeladung im Absorber (rich amine) und im Desorber (lean amine), also die nutzbare Beladungskapazität, als bekannt vorausgesetzt wird. Unter dieser Annahme ergeben sich in Abhängigkeit vom L/G-Verhältnis (kg/kg) für einen angenommenen Gasmassenstrom von 680 kg/h mit einem CO<sub>2</sub>-Anteil von 138 kg/h und einer nutzbaren Beladungskapazität von 0,25 mol CO<sub>2</sub>/mol Amin die in **Tabelle 12** angegebenen Abscheideraten.

**Tabelle 12:** erreichbare Abscheideraten

Waschmittel	Nutzbare Beladungskapazität [kg CO <sub>2</sub> /kg Amin]	Abscheidung [%] (kg/kg)			
		L/G [kg/kg]			
		0,5	1	2	3
MEA 10 Masse-%	0,18	4,4	8,9	17,7	26,7
DGA 17,2 Masse-%	0,105				
Kaliumglycinat 18,5 Masse-%	0,097				

Anschließend wird der Einfluss von weiteren Rauchgaskomponenten wie O<sub>2</sub> auf die Absorption beobachtet. Hier werden deutliche Vorteile für die Membrankontaktoren erwartet, da die Membran einen zusätzlichen Widerstand zur Diffusion von langsamer mit dem Waschmittel reagierenden Gasen darstellt. Für die Alkanolamine MEA und DGA in wässriger Lösung sind in **Tabelle 13** einige Stoffdaten hinterlegt.

**Tabelle 13:** Eigenschaften von MEA und DGA [Huntsman 2005, NIST Stoffdatenbank, Gestis Stoffdatenbank]

Eigenschaft	MEA	DGA
molare Masse	61,08 g/mol	105,15 g/mol
max. Konzentration in wässriger Lösung	15 – 30 wt.-%	40 – 60 wt.-%
Reaktionswärme (Amin)	1.920 kJ/kg	1.977 kJ/kg
spez. Wärmekapazität (Amin)	3,97 kJ/kgK	3,41 kJ/kgK
Siedepunkt	170 °C	220 °C
Dampfdruck	< 133 Pa	< 1,33 Pa
Dynamische Viskosität (20°C)	234 mPas	40 mPas

Für jede Versuchsreihe (Membrankontaktor sowie strukturierte Packungen) wird der spezifische Bedarf an thermischer Energie für die Waschmittelregeneration bestimmt. Der Wärmebedarf ergibt sich aus

$$q = \dot{m}_l \cdot (\bar{c}_p \cdot (T_d - T') + x \cdot h_r \cdot b'_n) \text{ mit}$$

$\dot{m}_l$  : Waschmittelmassenstrom [kg/h]

$\bar{c}_p$  : spezifische Wärmekapazität Waschmittel I [kJ/kgK]

$T_d$  : Siedetemperatur im Desorber [K]

$T'$  : Waschmitteltemperatur nach Kreuzwärmtauscher [K]

$x$  : Anteil des Amins im Waschmittel I [kg/kg]

$h_r$  : Reaktionseenthalpie des Amins [kJ/kg]

$b'_n$  : Waschmittelbelastung in [kg CO<sub>2</sub>/kg Amin]

und wird in der Technikumsanlage durch eine Thermoölanlage aufgebracht, die im Wärmetauscher WT 12 für eine Aufwärmung des beladenen Waschmittels vor dem Eintritt in den Desorber sorgt und über den Verdampfer WT 14 einen Teilstrom des regenerierten Waschmittels auf die Siedetemperatur des enthaltenen Wassers erwärmt. Der im Desorber aufsteigende Wasserdampf überträgt Wärme an das entgegenströmende Waschmittel und kondensiert dabei zum überwiegenden Teil. Eine Übersicht über das Prozessschema der Technikumsanlage ist **Abbildung 35** zu entnehmen. Da im Prozessleitsystem auch der Massenstrom und die Temperatur des erzeugten Wasserdampfes aufgezeichnet werden, lässt sich der Wärmeverbrauch auch gemäß

$$q_{zu} = \dot{m}_D \cdot r \text{ mit}$$

$r$  : Verdampfungsenthalpie Wasser [kJ/kg]

$\dot{m}_D$  : Dampfmassenstrom [kg/h]

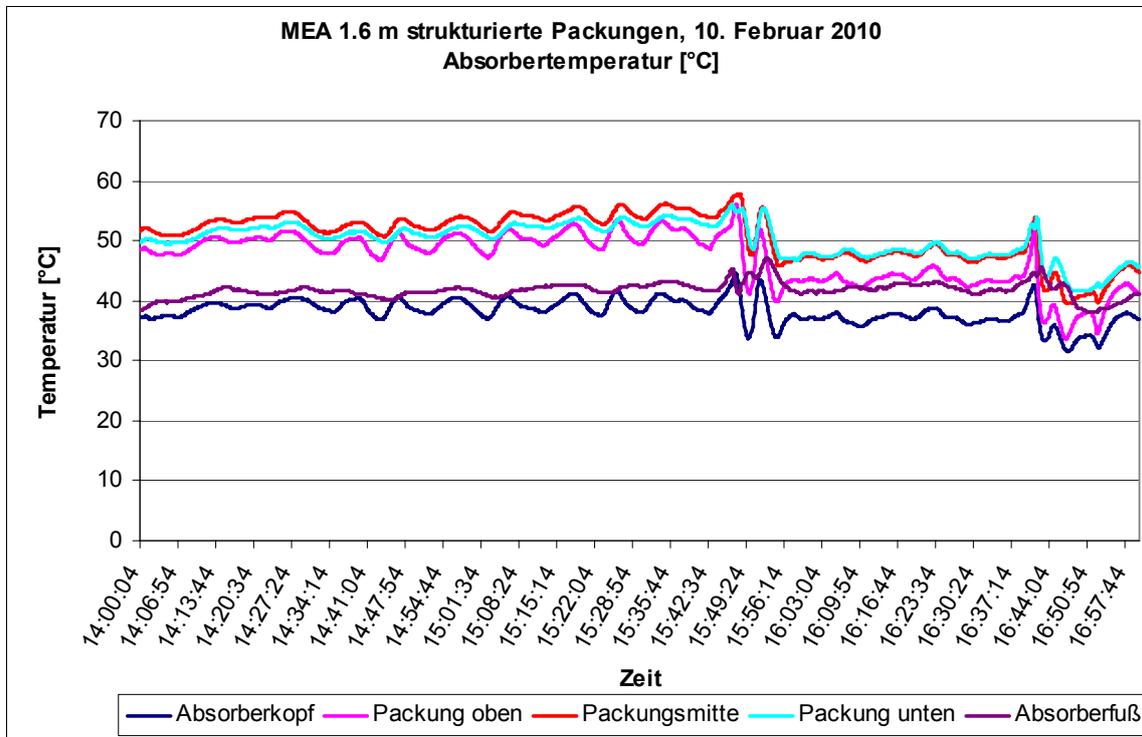
ermitteln, wobei die Verdampfungsenthalpie des Wassers mit der Dampftemperatur bzw. dem Druck im Desorber aus den Wasserdampfdaten entnommen wird. Der Energieeintrag über den Wärmetauscher WT 12 zur Temperaturerhöhung des Waschmittelstroms um 3 bis 5 K wird dabei in erster Näherung vernachlässigt. Bei der Ermittlung des Wärmebedarfs werden Verluste bei der Wärmeübertragung ebenfalls vernachlässigt. Bei dem während der Technikumsversuche eingestellten Desorberdruck von 1,8 bar<sub>abs</sub> beträgt die Verdampfungsenthalpie  $r$  2212 kJ/kg Dampf und die Dichte des Dampfes 1 kg/m<sup>3</sup> bei einer Siedetemperatur  $T_d$  von 117°C (390 K). Die mit dem Dampf zugeführte Wärmeenergie erwärmt den Waschmittelstrom um 15 K und stellt die für die Regeneration des Waschmittels erforderliche Energie zur Verfügung.

#### 2.7.4 Monoethanolamin

Die Versuche sind mit einer 1,6 molaren wässrigen MEA-Lösung durchgeführt worden. Das Gas setzt sich aus durchschnittlich 14,5 Vol.-% CO<sub>2</sub> in Stickstoff zusammen. Die Gaszusammensetzung wurde über einen Multigasanalysator kontinuierlich überwacht. Die Bestimmung des abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Massenstroms erfolgte über eine Bilanz mit Hilfe der Angaben eines Massflowcontrollers, der die Zugabe von CO<sub>2</sub> aus einem Tank regelt und dieses dem Gaskreislauf zugibt. Gasvolumenstrom, Absorberdruck und CO<sub>2</sub>-Konzentration im Rohgas

wurden konstant gehalten. Der Absorberdruck betrug 5 bar<sub>abs</sub>, der Desorberdruck 1,8 bar<sub>abs</sub> und die Waschmittelzulauftemperatur durchschnittlich 35 °C.

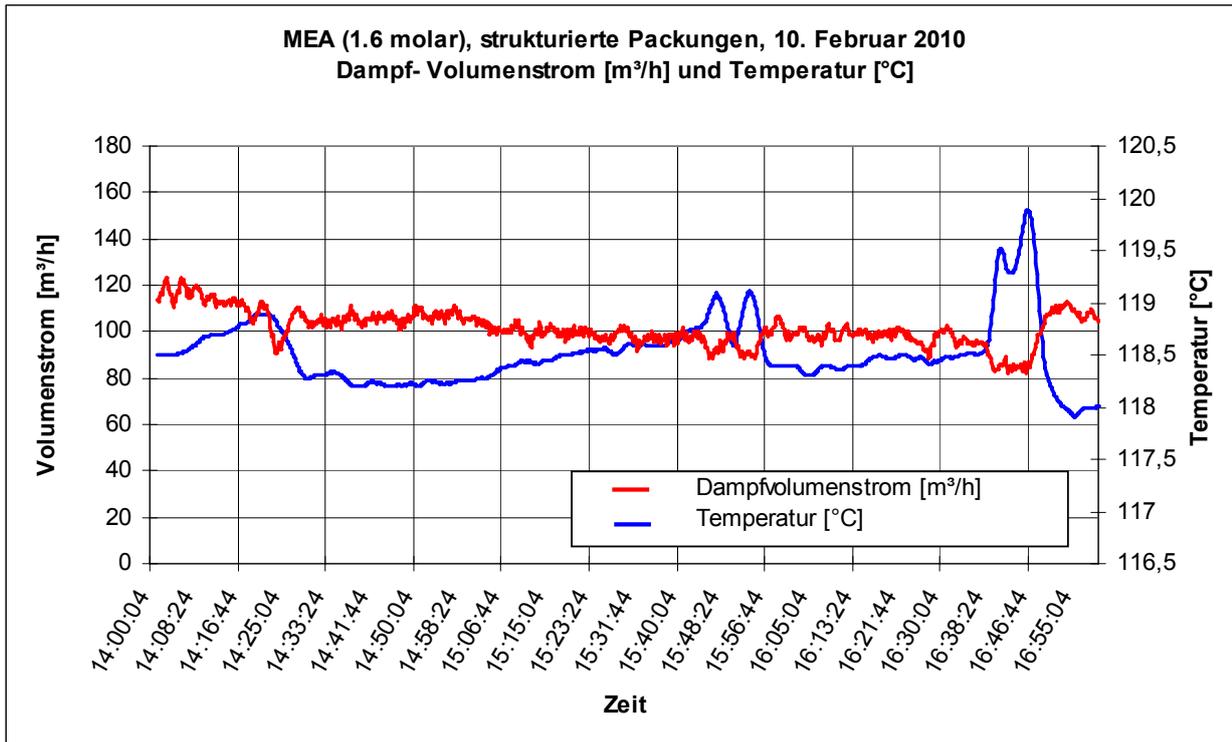
### Versuchsreihe mit strukturierten Packungen



**Abbildung 38:** typischer Temperaturverlauf in der Absorptionskolonne (Sulzer Mellapak 252.Y)

Die **Abbildung 38** zeigt den typischen Temperaturverlauf in der Absorberkolonne mit strukturierten Packungen in verschiedenen Ebenen der Packung. Die Packungshöhe der strukturierten Packung beträgt rund 2,80 m. Die Temperatur in Kopf und Fuß der Kolonne sind hier annähernd identisch, während die Reaktionswärme der Chemisorption im Inneren der Packung zu einer Erwärmung des Waschmittels führt. Die Reaktionszone ist durch die maximale Temperaturentwicklung (hier von ca. 53 bis 57 °C) gekennzeichnet und liegt in der Mitte der Packung. Bei höheren Waschmittelströmen (L/G ca. 2) sinkt die Temperatur (hier auf 47 °C, siehe **Tabelle 14**) und die Reaktionszone verlagert sich mehr zum Fuß der Kolonne. Die lokale Absorbtemperatur ist abhängig vom Reaktionsverlauf (Waschmittelbeladung) und dem Wärmeaustausch mit dem im Gegenstrom zum Waschmittel die strukturierte Packung durchströmenden Gas, welches beim Eintritt am Absorbersumpf eine typische Temperatur von 30 bis 35 °C aufweist. Diese Gastemperatur stellt sich nach der Zuführung von CO<sub>2</sub> aus einem Gastank zu dem im Kreislauf geführten, im Absorber gereinigten Gas ein (siehe **Abbildung 35**).

Die Abscheidung an CO<sub>2</sub> korrespondiert bei konstantem Druck im Absorber, konstantem Gasvolumenstrom und konstanter CO<sub>2</sub>-Konzentration des Gases mit dem nachgeführten Volumenstrom an CO<sub>2</sub>. Beim Einsatz der strukturierten Packungen konnten in Abhängigkeit vom L/G-Verhältnis (siehe **Tabelle 14**) zwischen 13.500 und 20.000 I<sub>N</sub>/h abgeschieden werden.



**Abbildung 39:** Dampfvolumentrom und Dampftemperatur im Desorber [m<sup>3</sup>/h]

Bei einem Desorberdruck von 1,8 bar<sub>abs</sub> wird eine Dampftemperatur des Strippdampfes von ca. 119 °C erreicht (siehe **Abbildung 39**). Der Dampfvolumentrom beträgt im Durchschnitt 100 m<sup>3</sup>/h entsprechend 100 kg/h, woraus ein spezifischer Energieverbrauch für die Waschmittelregeneration von 6 MJ/kg CO<sub>2</sub> (bei maximaler CO<sub>2</sub>-Abscheidung von 37 kg/h, siehe Versuchsergebnisse für L/G 2,09 kg/kg in **Tabelle 14**) resultiert. Wie der **Tabelle 14** ebenfalls zu entnehmen ist, beträgt die genutzte Beladungsdifferenz 0,44 mol CO<sub>2</sub>/mol Amin. Für eine vollständige Waschmittelregeneration im Desorber wären hierfür ca. 73 kg/h Dampf notwendig, so dass sich der spezifische Energieverbrauch auf 4,4 MJ/kg CO<sub>2</sub> reduzieren ließe.

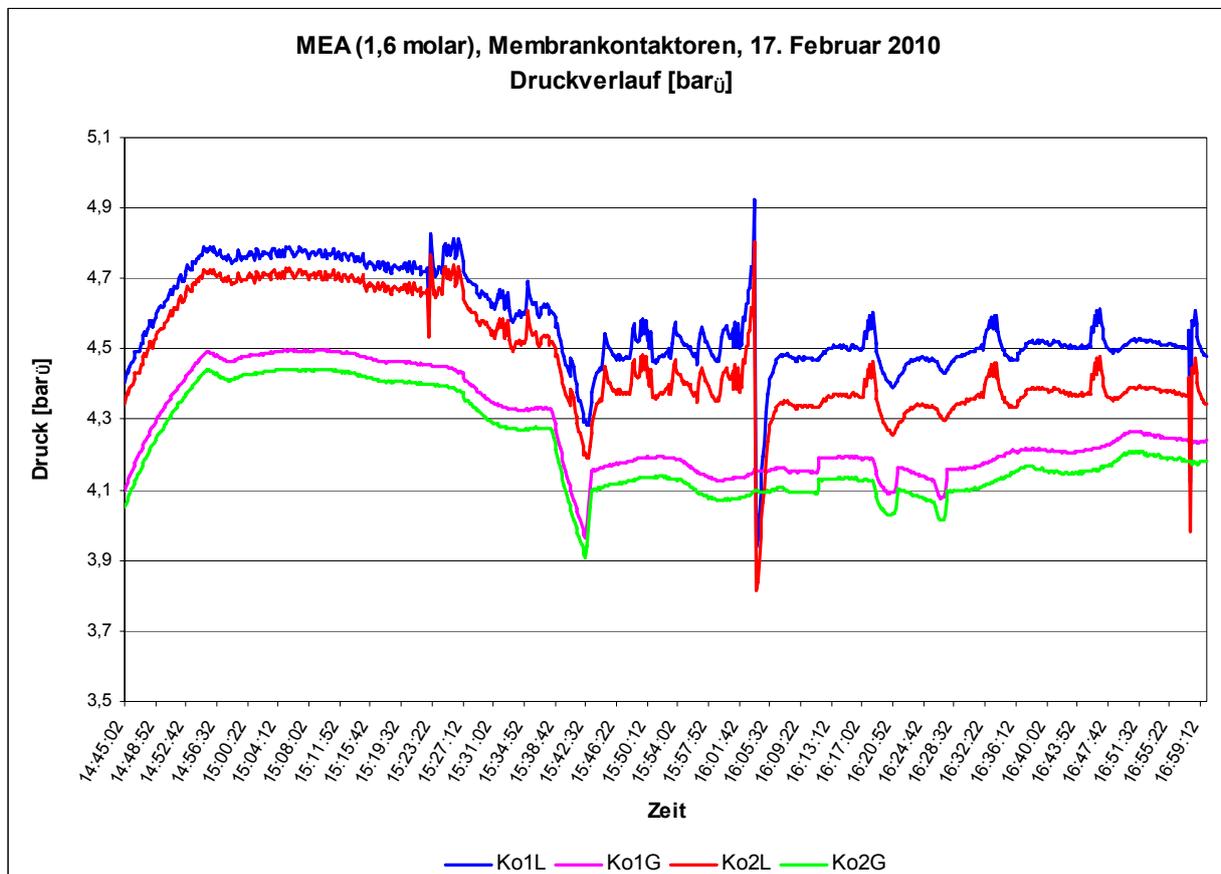
Ein hoher Dampfeinsatz im Desorber ist erforderlich, um eine niedrige Restbeladung des Waschmittels zu erreichen. Dies wird während der Technikumsversuche generell angestrebt. Auf diese Weise wird im Absorber (mit strukturierten Packungen oder Membrankontaktoren) jeweils die maximale Aufnahmekapazität des Waschmittels bereitgestellt. Für die folgenden Technikumsversuche mit den Membrankontaktoren wird der Dampfmassenstrom in Abhängigkeit von der erreichten Waschmittelbeladung verringert, um bei niedrigen Beladungen des Waschmittels (nach dem Absorber) ein overstripping zu vermeiden.

Im technischen Maßstab ist eine Beladungsdifferenz von ca. 0,25 mol CO<sub>2</sub>/mol Amin anzustreben, so dass der Dampfeinsatz bei einer tolerierten Restbeladung von ca. 0,15 bis 0,2 mol/mol deutlich reduziert werden kann. Allerdings führt eine höhere Restbeladung auch zu einer Begrenzung der CO<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität des Waschmittels im Absorber und damit zu einer deutlichen Reduzierung der Abscheiderate (siehe **Tabelle 12**).

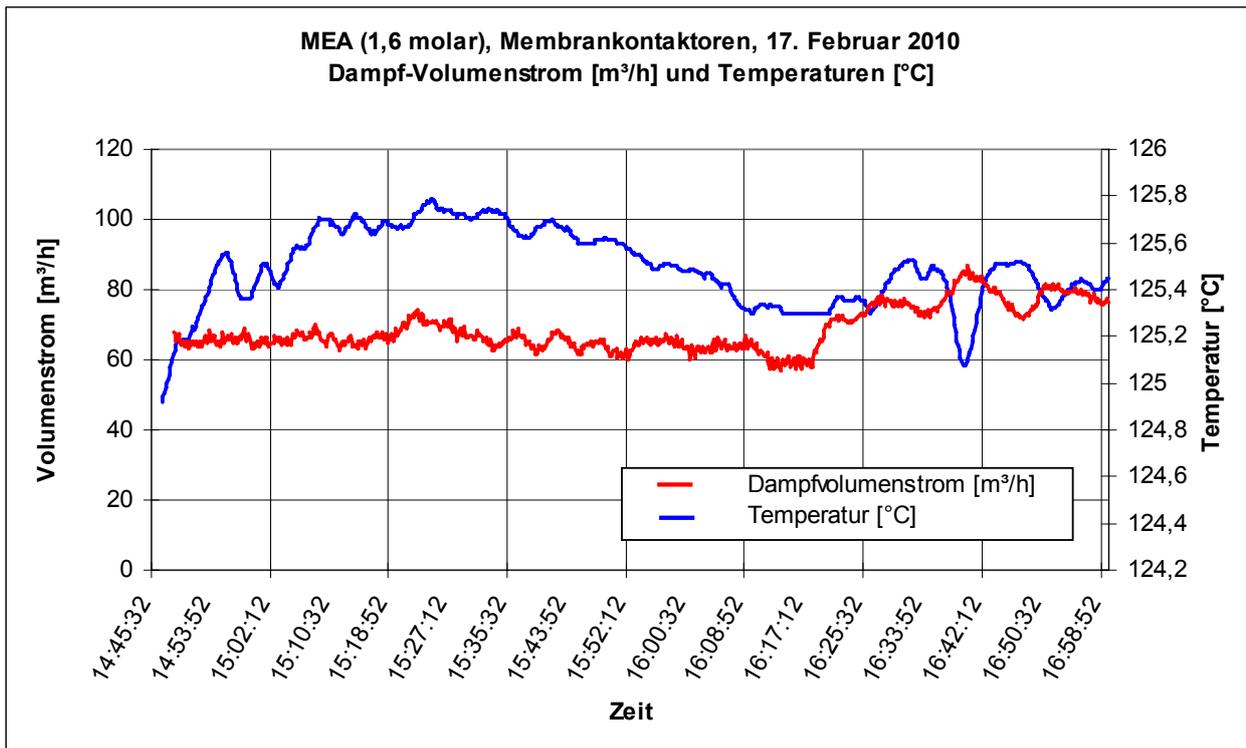
### Technikumsversuche mit den Membrankontaktoren in Reihenschaltung

Die Technikumsversuche werden anschließend mit der zweistufigen Membrankontaktor-Anlage in Reihenschaltung fortgeführt. Die Ergebnisse zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung sind in **Tabelle 14** zusammengefasst. Wegen der geringeren Stoffaustauschfläche von 24,3 m<sup>2</sup> gegenüber der von den strukturierten Packungen angebotenen von 50 m<sup>2</sup> wurden die gemessenen CO<sub>2</sub>-Abscheideraten entsprechend auf die Austauschfläche der strukturierten Packungen normiert. Ebenfalls berücksichtigt ist die tatsächliche Aminkonzentration, die im Falle von MEA und DGA über eine Titration mit 1 molarer HCl und Methylorange als Farbindikator bestimmt wurde.

Die **Abbildung 40** zeigt den Druckverlauf im Gas- sowie Waschmittelkreislauf jeweils gemessen nach den Kontakoren. Der transmembrane Druck zwischen dem Waschmittel und dem Gas wird durch ein Druckregelventil zuverlässig auf Werte unterhalb 0,4 bar begrenzt. Der Druck ist dabei im Waschmittel höher als auf der Gasseite und wird auch nach einer kurzzeitigen Druckspitze zügig wieder eingeregelt. Der transmembrane Druck übersteigt zu keinem Zeitpunkt den vom Hersteller der Membrankontaktoren angegebenen Maximalwert von 1 bar.



**Abbildung 40:** Druckverlauf Membrankontaktoren



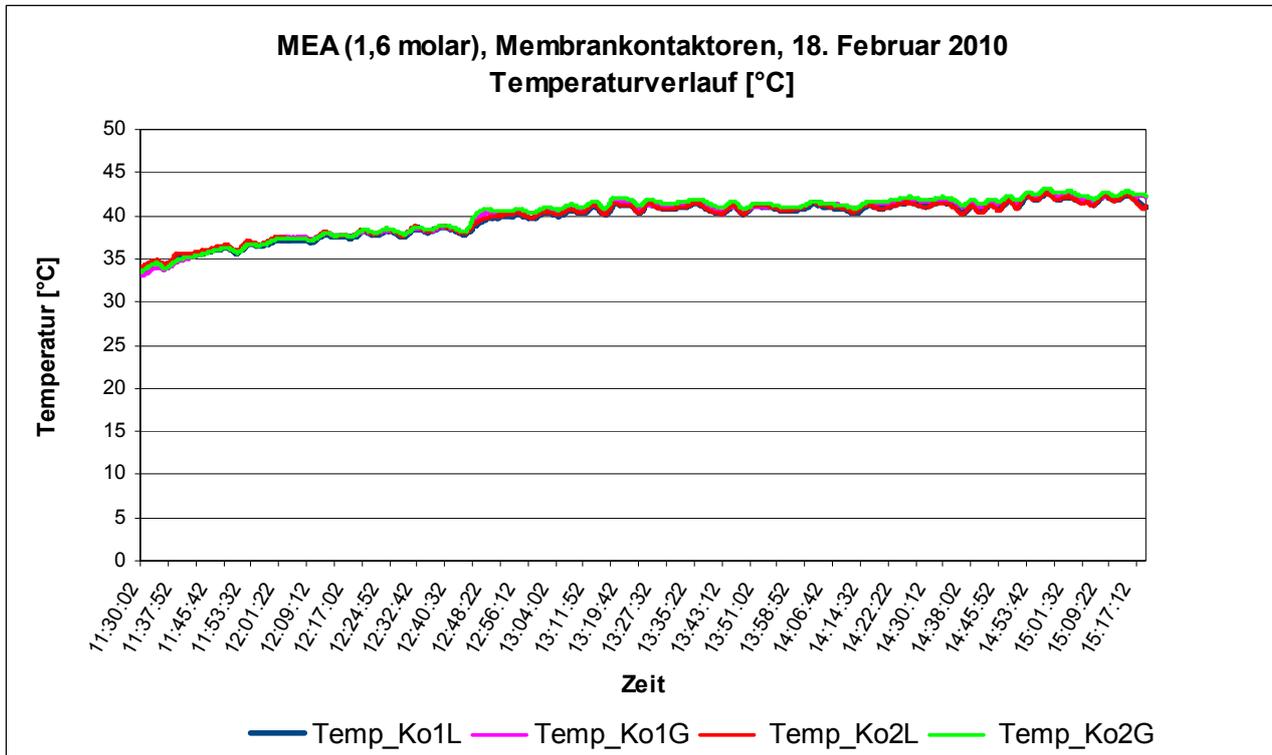
**Abbildung 41:** Dampfvolumenstrom und Dampftemperatur im Desorber [m³/h]

Bei einem Desorberdruck von 1,8 bar<sub>abs</sub> wird eine Temperatur des Stripddampfes von ca. 125 °C erreicht (siehe **Abbildung 41**). Der Dampfvolumenstrom beträgt 65 bis 80 m³/h (entsprechend 65 bzw. 80 kg/h), womit der spezifische Energieverbrauch für die Waschmittelregeneration 13,6 MJ/kg CO<sub>2</sub> bei einer maximal erreichten CO<sub>2</sub>-Abscheidung von 13 kg/h beträgt (siehe Versuchsergebnisse für L/G 4,3 (kg/kg) in **Tabelle 14**). Die erreichte CO<sub>2</sub>-Abscheidung in den Membrankontaktoren ist aufgrund der deutlich geringeren Stoffaustauschfläche niedriger als bei der Versuchsdurchführung mit den strukturierten Packungen. Dies ist bei der Berechnung der korrigierten Abscheiderate von 46,6 % berücksichtigt worden. Ebenfalls eingeflossen ist auch die tatsächliche Aminkonzentration von Waschmittelproben, die jeweils nach dem Erreichen eines stationären Betriebszustandes entnommen wurden. Werden entsprechende Korrekturfaktoren auch bei der Berechnung der erreichbaren CO<sub>2</sub>-Abscheidung angewandt, so ergibt sich ein spezifischer Energieverbrauch von 4,3 MJ/kg (bei 51,3 kg/h abgeschiedenem CO<sub>2</sub> und einer resultierenden Waschmittelbeladung von 0,35 mol/mol). Dieser Korrektur liegt eine Anpassung des Dampfmassenstroms auf 100 kg/h zugrunde, wodurch ausreichend Energie für die vollständige Regeneration des Waschmittels zur Verfügung gestellt wird.

### **Technikumsversuche mit Membrankontaktoren in paralleler Schaltung**

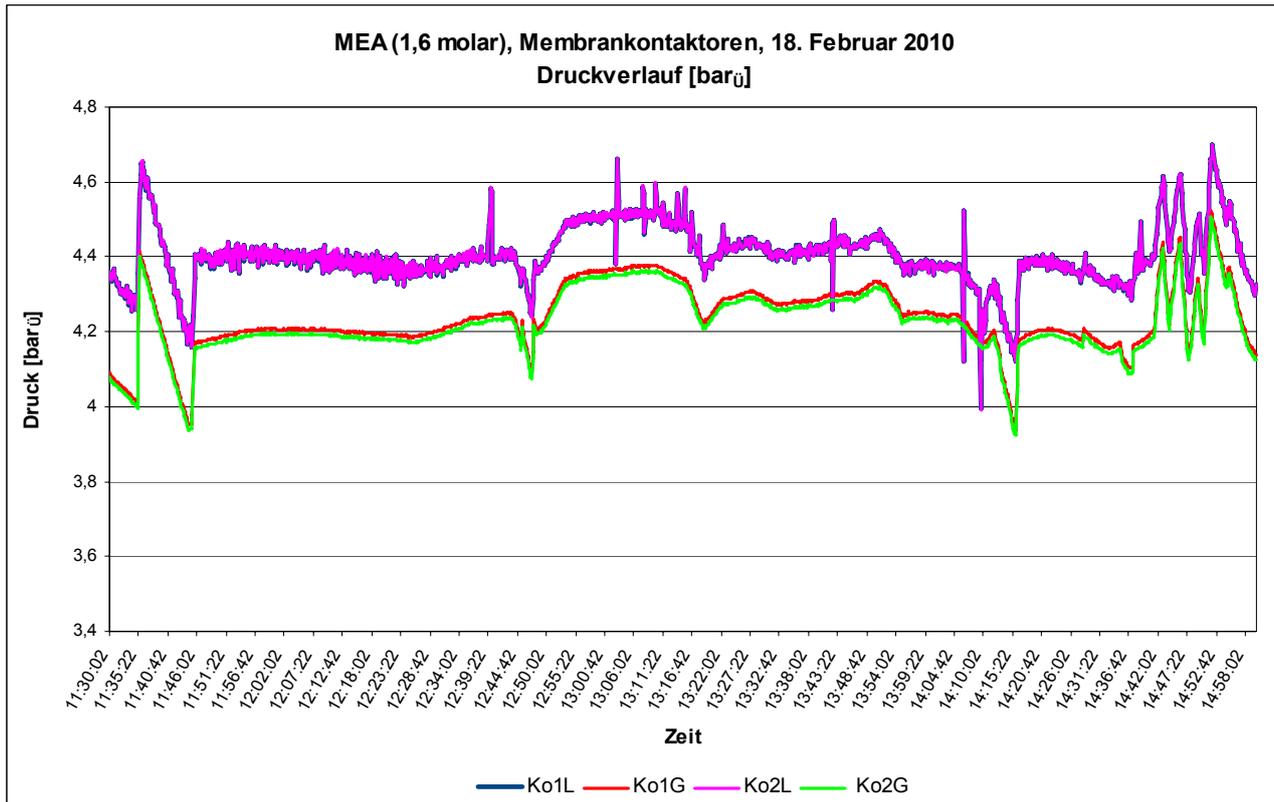
Bei einer weiteren Versuchsreihe wurde die zweistufige Kontaktoranlage so betrieben, dass sowohl der Gas- als auch der Waschmittelstrom parallel durch beide Module strömten. Damit erhöhen sich die Verweilzeit des Waschmittels sowie des Gases im Kontaktor. Untersuchungsziel war es festzustellen, ob dadurch eine höhere Waschmittelbeladung erzielbar ist. Das L/G-Verhältnis variierte in dem Bereich 0,8 bis 1,6 (kg/kg). Die Ergebnisse sind in **Tabelle 14** dargestellt und zeigen gegenüber dem Betrieb der Membrankontaktoren in Reihenschaltung keine

Verbesserung. Aus diesem Grund werden die Membrankontaktoren im weiteren Verlauf ausschließlich in Reihenschaltung betrieben.

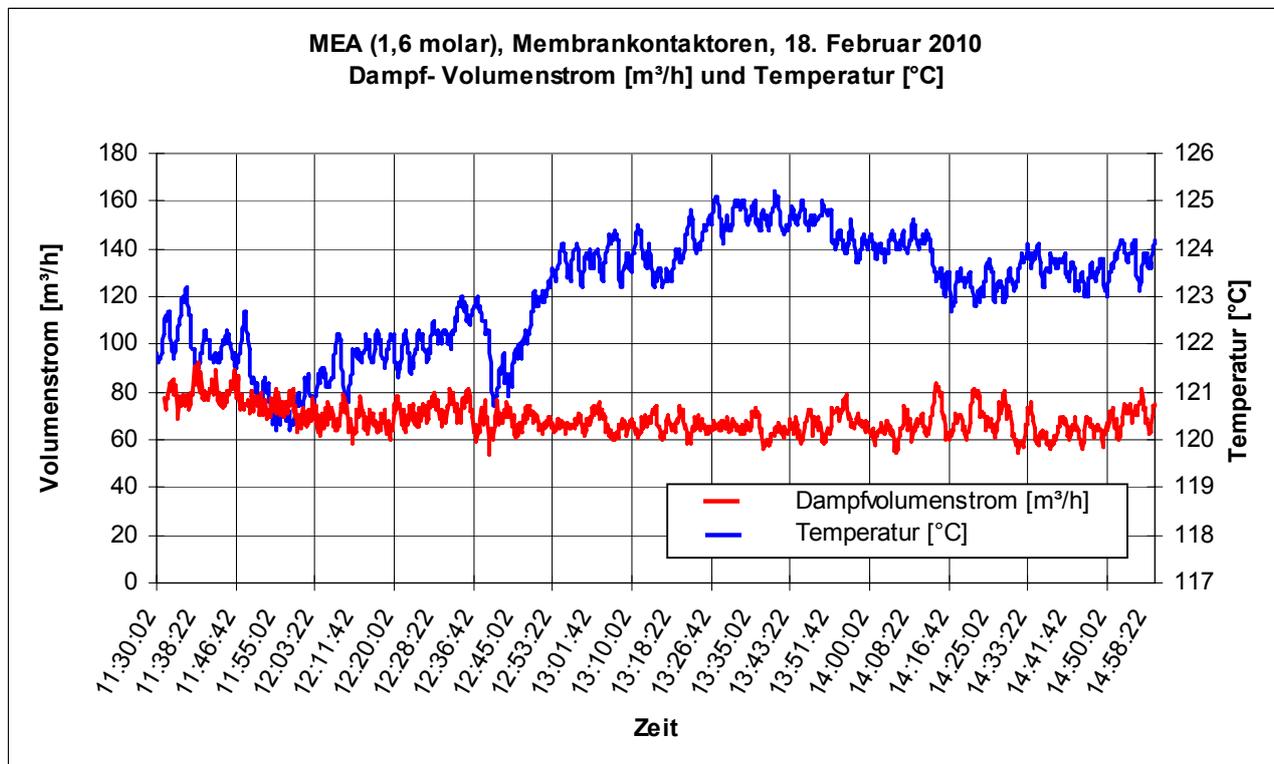


**Abbildung 42:** Temperaturverlauf Kontaktoren

Die **Abbildung 42** zeigt, dass die Temperaturverläufe von Gas und Waschmittel in beiden Kontaktoren einen identischen Verlauf haben. Gleichzeitig wird deutlich, dass das bei der Absorption erreichte Temperaturniveau mit etwas über 40 °C deutlich niedriger liegt, als bei den Versuchen mit dem gleichen Waschmittel mit strukturierten Packungen (47 bis 57 °C, siehe auch **Tabelle 14**). Der zulässige transmembrane Druck musste aufgrund des beobachteten Waschmittelübertritts in die Gasphase sukzessive auf 0,2 bar bzw. 0 bar reduziert werden. Auch hier funktionierte das Druckregelventil zuverlässig (siehe **Abbildung 43** und **Abbildung 51**).



**Abbildung 43:** Druckverlauf im Membrankontaktoren nach Reduzierung der zulässigen transmembranen Druckdifferenz auf 0,2 bar



**Abbildung 44:** Dampfvolumenstrom und Dampftemperatur im Desorber [m<sup>3</sup>/h]

Bei einem Desorberdruck von 1,8 bar<sub>abs</sub> wird eine Dampftemperatur des Stripddampfes von ca. 123 °C erreicht (siehe **Abbildung 41**). Der Dampfvolumenstrom beträgt ca. 70 m<sup>3</sup>/h

(entsprechend 70 kg/h), womit der spezifische Energieverbrauch für die Waschmittelregeneration 13,1 MJ/kg CO<sub>2</sub> bei einer maximal erreichten CO<sub>2</sub>-Abscheidung von 11,8 kg/h beträgt (siehe Versuchsergebnisse für L/G 1,6 (kg/kg) in **Tabelle 14**). Bei vergleichbaren Bedingungen wie bei der Versuchsdurchführung mit den strukturierten Packungen hinsichtlich der Stoffaustauschfläche und einer Aminkonzentration von 10 M-% lässt sich die Abscheiderate auf 19,7% korrigieren. Werden entsprechende Korrekturfaktoren auch bei der Berechnung der erreichbaren CO<sub>2</sub>-Abscheidung angewandt, so ergibt sich ein spezifischer Energieverbrauch von 4,3 MJ/kg (bei 25,6 kg/h abgeschiedenem CO<sub>2</sub> und einer resultierenden Waschmittelbeladung von 0,35 mol/mol). Dieser Korrektur liegt eine Anpassung des Dampfmassenstroms auf 50 kg/h zugrunde, da dadurch ausreichend Energie für die vollständige Regeneration des Waschmittels zur Verfügung steht.

### **Einfluss von O<sub>2</sub>**

Die Versuche für das L/G-Verhältnis von 1 und 1,6 kg/kg sind anschließend wiederholt worden, um den Einfluss von Rauchgaskomponenten wie O<sub>2</sub> auf die Absorption von CO<sub>2</sub> in Kolonnen mit strukturierten Packungen bzw. Membrankontaktoren zu vergleichen. Das Gas setzt sich aus durchschnittlich 15 Vol.-% CO<sub>2</sub> und 6 Vol.-% O<sub>2</sub> in Stickstoff zusammen. Die Gaszusammensetzung wurde über einen Multigasanalysator kontinuierlich überwacht. Die Bestimmung des abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Massenstroms erfolgte wieder über eine Bilanz mit Hilfe der Angaben eines Massflowcontrollers, der die Zugabe von CO<sub>2</sub> aus einem Tank regelt und dieses dem Gaskreislauf zugibt. Gasvolumenstrom, Absorberdruck und CO<sub>2</sub>-Konzentration im Rohgas wurden konstant gehalten. Analog erfolgte eine Massenbilanz für Sauerstoff. Bei einer Abnahme der O<sub>2</sub>-Konzentration im Gasvolumenstrom wird synthetische Luft über eine Gasmischstation nachdosiert. Die Untersuchungen werden jeweils nach dem Erreichen eines stationären Zustands hinsichtlich der CO<sub>2</sub>-Absorption durchgeführt. Bei den Versuchen mit den strukturierten Packungen wird bei einem L/G-Verhältnis von 1 mit einem Gasvolumenstrom von 500 m<sup>3</sup>/h 0,19 kg/h Sauerstoff durch das Waschmittel aufgenommen. Es wird mit 24,1 kg/h etwas weniger CO<sub>2</sub> abgeschieden, als bei den Versuchen mit strukturierten Packungen ohne Sauerstoffeinfluss (siehe **Tabelle 14**). Bei einem L/G-Verhältnis von 1,6 wird bei den Versuchen (500 m<sup>3</sup>/h Gas) mit den strukturierten Packungen 0,25 kg/h Sauerstoff durch das Waschmittel aufgenommen. Auch hier ging die CO<sub>2</sub>-Abscheidung auf 30,4 gegenüber 32,7 kg/h zurück.

Die Versuche sind analog auch mit den Membrankontaktoren in Reihenschaltung durchgeführt worden. Dabei wird weder beim L/G-Verhältnis von 1 (kg/kg) noch von 1,6 (kg/kg) eine Aufnahme von Sauerstoff im Waschmittel festgestellt.

Insgesamt ist die Aufnahme von Sauerstoff im Waschmittel in einem weit geringerem Umfang aufgetreten, als aufgrund von Laboruntersuchungen und Literaturdaten erwartet wurde. Ein Wechsel des Waschmittels erfolgte deshalb während der gesamten Versuchsdauer mit Monoethanolamin nicht. Allerdings ist mit längeren Einsatzzeiten des Waschmittels eine Minderung der erreichten CO<sub>2</sub>-Abscheidung aufgefallen, die auf eine Restbeladung sowie zunehmende Waschmitteldegradation zurückgeführt wird.

Bestätigt wurde durch die Technikumsversuche, dass beim Betrieb von strukturierten Packungen eine deutlich größere Verschleppung von Gas mit dem Waschmittel zu erwarten ist, als beim dispersionsfreien Stoffübergang in Membrankontaktoren.

### **Zusammenfassung**

In **Abbildung 45** ist die erreichte CO<sub>2</sub>-Abscheidung bei den Versuchen mit einer 1,6 molaren MEA-Lösung dargestellt. Damit die Versuchsergebnisse beim Einsatz von strukturierten Packungen und Membrankontaktoren vergleichbar sind, erfolgte eine Korrektur der gemessenen CO<sub>2</sub>-Abscheidung mit dem analytisch bestimmten Amingehalt sowie durch Normierung auf eine Stoffaustauschfläche von 50 m<sup>2</sup>. Die deutliche Abnahme der Aminkonzentration im Verlauf der Versuche mit MEA ist auf das Nachfüllen von Wasser zum Niveausgleich im Desorber zurückzuführen. Im Versuchsverlauf stellt sich allerdings heraus, dass der Waschmittelübertritt auf die Gasseite ursächlich für die Abnahme der Waschmittelmenge war und nicht die erwartete Wasserverdampfung im Desorber. Im Folgenden wurden die Membrankontaktoren regelmäßig getrocknet und der Waschmittelverlust durch eine dem Versuchsprogramm entsprechend konzentrierte Aminlösung ersetzt.

Bei den Versuchen mit den strukturierten Packungen steigt die erreichte Abscheiderate stark mit dem L/G-Verhältnis an und erreicht bei L/G 2 (kg/kg) einen Wert von 33,3 %. Aufgrund der an der Technikumsanlage installierten Pumpenleistung und Regelungstechnik konnte das L/G-Verhältnis nicht weiter gesteigert werden. Bei höheren L/G-Verhältnissen ist mit einer weiteren Steigerung der CO<sub>2</sub>-Abscheiderate zu rechnen. Die Flutungsgrenze (siehe Kapitel 2.6) wird für die strukturierte Packung erst bei L/G 5,7 kg/kg erreicht.

Bei den Versuchen mit den Membrankontaktoren konnte bei der Reihenschaltung ebenfalls ein Anstieg der Abscheiderate mit dem L/G-Verhältnis bis auf Werte von 46,6 % festgestellt werden. Dargestellt sind die Ergebnisse zweier Versuchstage, wobei am Ende des ersten Versuchstages (entspricht L/G 2,17) aus dem Gasraum der Kontaktoren Waschmittel entfernt wurde. Damit erklärt sich der deutlichere Anstieg der Abscheideleistung bei den höheren L/G-Verhältnissen. Die Versuche zeigten das Potenzial von Membrankontaktoren, wenn auch aufgrund des zunehmenden Waschmittelübertritts die Stoffaustauschfläche nicht exakt zu bestimmen war. Hinsichtlich der erreichbaren CO<sub>2</sub>-Abscheiderate ergeben sich bei den Membrankontaktoren wegen der unsicheren Bestimmung der Stoffaustauschfläche relativ weite Fehlergrenzen, die in den **Tabelle 18** als Spannweiten für die CO<sub>2</sub>-Abscheiderate dargestellt sind.

Mit der Parallelschaltung der Membrankontaktoren (sowohl gas- als auch waschmittelseits) konnte keine Steigerung der Abscheiderate erzielt werden. Der maßgebliche Einfluss des Stoffdurchgangs durch die Membran auf die erreichbare CO<sub>2</sub>-Abscheidung wird durch den flacheren Kurvenverlauf bei einer Steigerung des L/G-Verhältnisses von 1,1 kg/kg auf 1,6 kg/kg deutlich. Die Menge des die Membran passierenden CO<sub>2</sub> reicht nicht aus, die Aufnahmekapazität des Waschmittels für CO<sub>2</sub> auszuschöpfen, so dass durch ein höheres Angebot an Waschmittel keine signifikante Steigerung der CO<sub>2</sub>-Abscheidung erzielt werden kann.

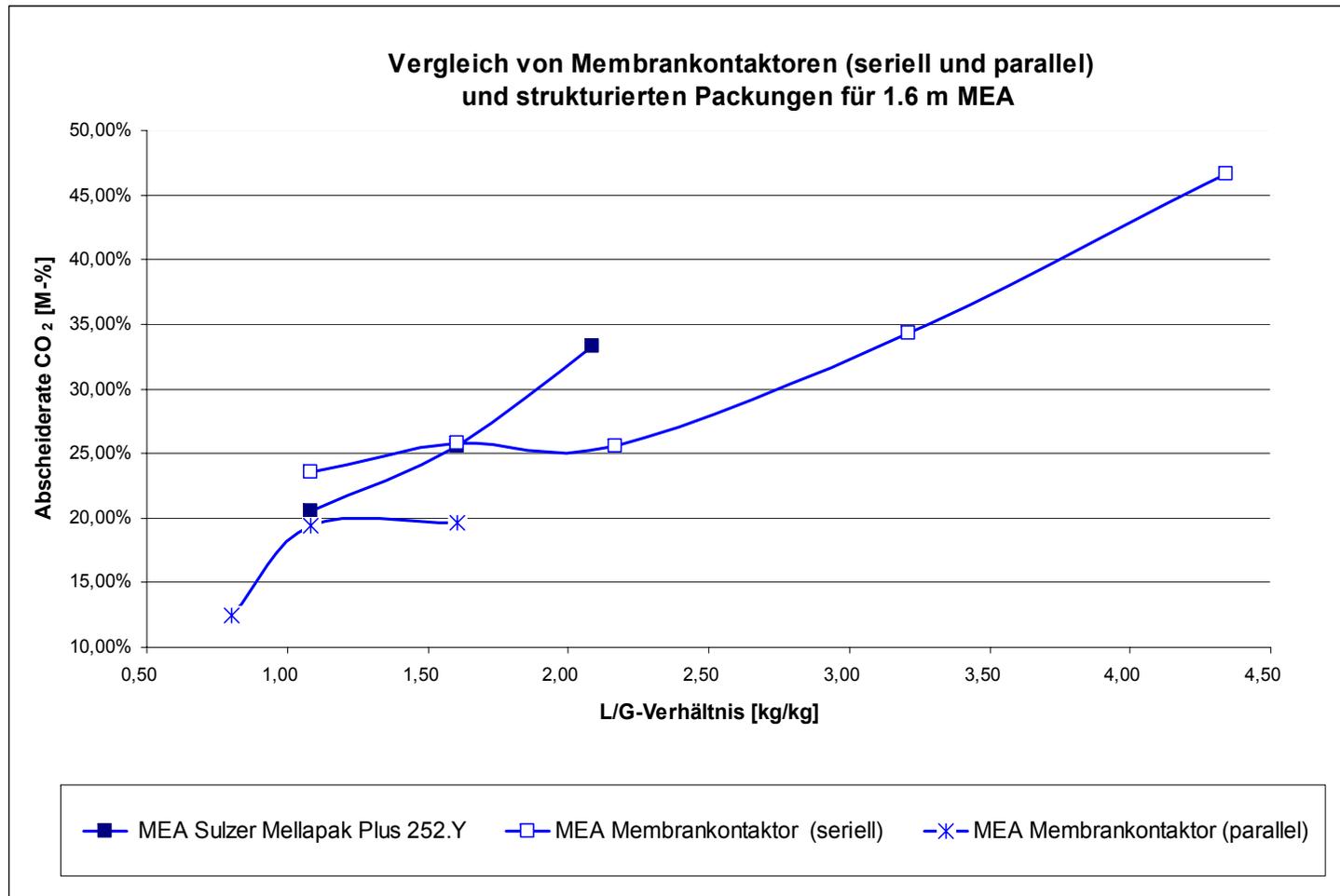


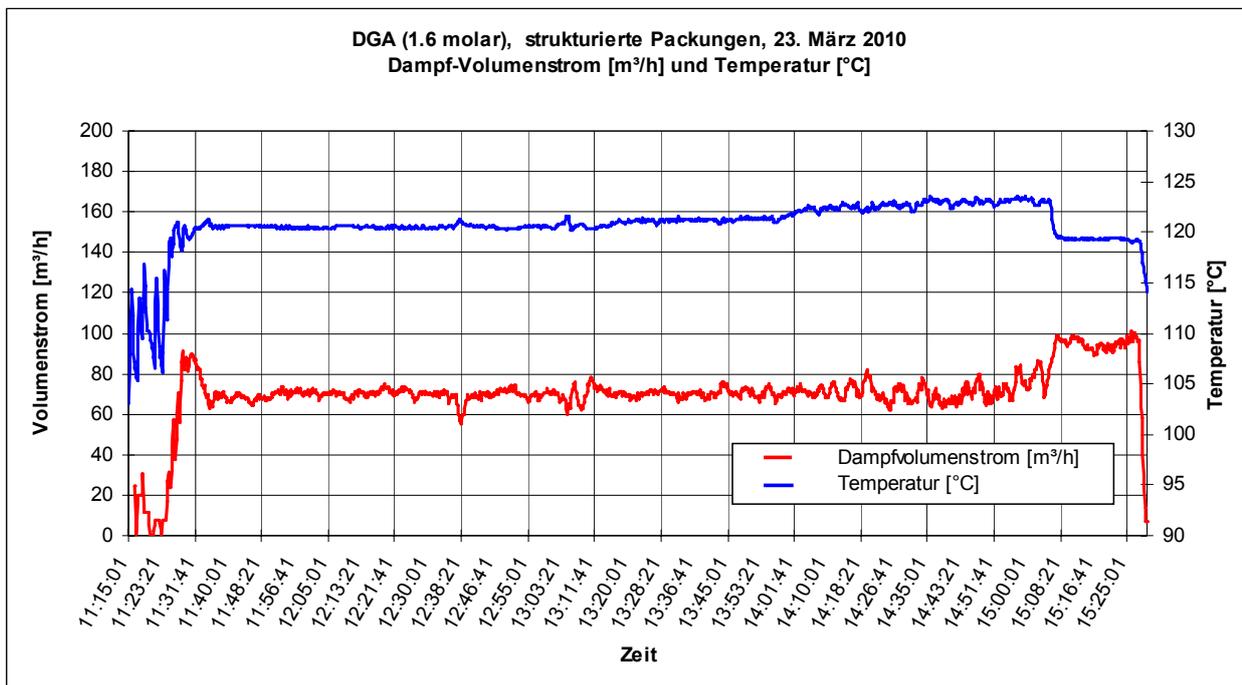
Abbildung 45: CO<sub>2</sub>-Abscheidung [M-%] in Abhängigkeit vom L/G-Verhältnis [kg/kg]

**Tabelle 14:** Ergebnisse Technikumsversuche 1,6 molare MEA

	L/G	CO <sub>2</sub> Rohgas		ΔCO <sub>2</sub>	Aminkonz.Titration	Temp. Absorber	Beladungsdifferenz		korr. Abscheiderate
	[kg/kg]	[Vol.-%]	[kg/h]	[kg/h]	[Gew.-%]	[°C]	[kg CO <sub>2</sub> /kg Amin]	[mol CO <sub>2</sub> /mol Amin]	[Masse-%]
Sulzer Mellapack 252.Y	1,08	13,78%	127	25,0	9,57	55	0,39	0,54	20,48%
	1,61	13,47%	125	30,5	9,57	57	0,32	0,44	25,61%
	2,09	13,50%	125	37,0	8,9	47	0,32	0,44	33,31%
Kontaktor (Reihe)	1,08	13,65%	126	11,7	8,06	41	0,21	0,30	23,58%
	1,61	14,95%	138	12,8	7,38	41	0,17	0,24	25,75%
	2,17	15,30%	142	13,0	7,38	41	0,13	0,18	25,52%
	3,21	15,10%	140	13,0	5,56	41	0,12	0,16	34,33%
	4,34	16,10%	110	13,0	5,19	41	0,12	0,17	46,61%
Kontaktor (parallel)	0,80	15,00%	200	11,3	9,28	42	0,16	0,23	12,52%
	1,08	14,70%	135	10,2	7,97	41	0,19	0,26	19,40%
	1,61	15,70%	135	11,8	9,15	41	0,13	0,18	19,67%

### 2.7.5 Diglykolamin

Die Versuche sind mit einer 1,6 molaren wässrigen DGA-Lösung durchgeführt worden. Das Gas setzt sich bei den Untersuchungen zur CO<sub>2</sub>-Absorption aus durchschnittlich 14,9 Vol.-% CO<sub>2</sub> in Stickstoff zusammen. Die Gaszusammensetzung wurde über einen Multigasanalysator kontinuierlich überwacht. Die Bestimmung des abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Massenstroms erfolgte über eine Bilanz mit Hilfe der Angaben eines Massflowcontrollers, der die Zugabe von CO<sub>2</sub> aus einem Tank regelt und dieses dem Gaskreislauf zugibt. Gasvolumenstrom, Absorberdruck und CO<sub>2</sub>-Konzentration im Rohgas blieben konstant. Der Absorberdruck wurde auf 5 bar<sub>abs</sub> und der Desorberdruck auf 1,8 bar<sub>abs</sub> eingestellt. Die Waschmittelzulauftemperatur betrug durchschnittlich 30 °C.

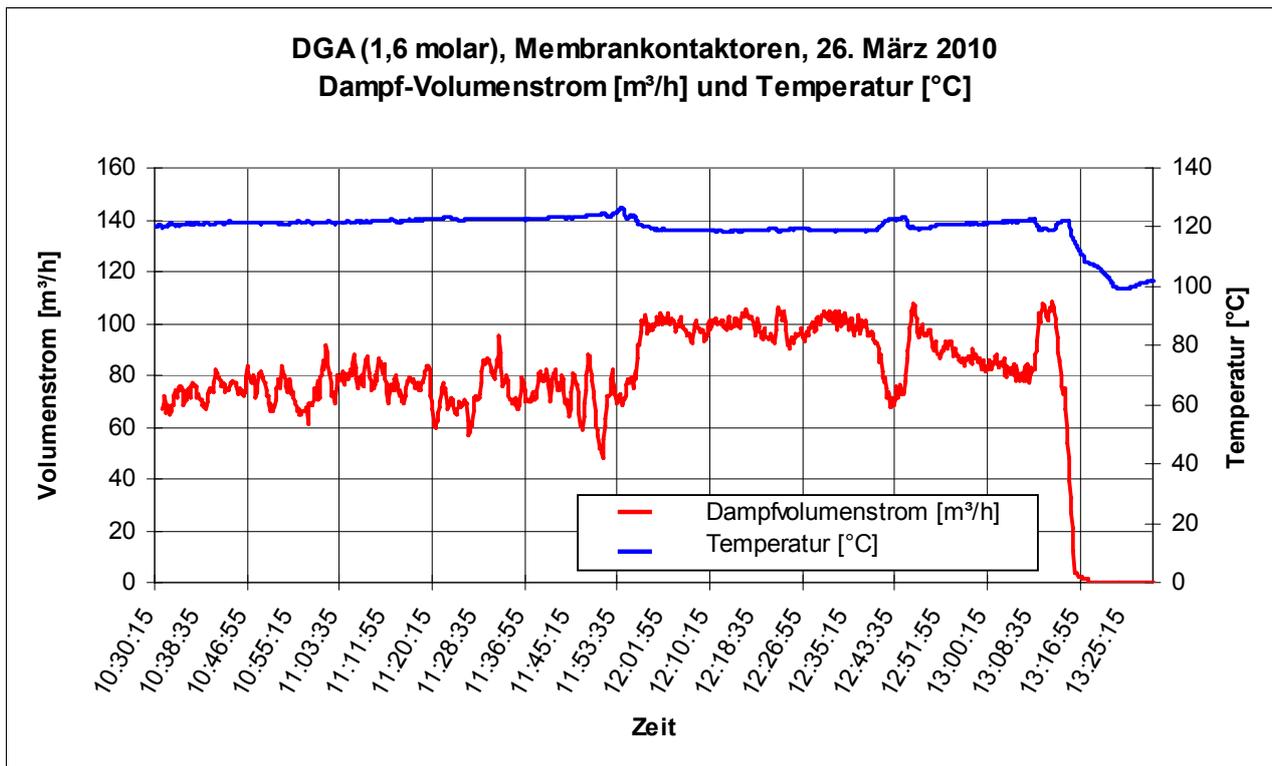


**Abbildung 46:** Dampfvolumentstrom und Dampftemperatur im Desorber [m<sup>3</sup>/h]

#### **Versuchsreihe mit strukturierten Packungen**

Bei einem Desorberdruck von 1,8 bar<sub>abs</sub> wird eine Dampftemperatur des Stripddampfes von ca. 123 °C erreicht (siehe Abbildung 47). Der Dampfvolumentstrom beträgt ca. 70 m<sup>3</sup>/h (entsprechend 70 kg/h), womit der spezifische Energieverbrauch für die Waschmittelregeneration 4,6 MJ/kg CO<sub>2</sub> bei einer maximal erreichten CO<sub>2</sub>-Abscheidung von 33,5 kg/h beträgt (siehe Versuchsergebnisse für strukturierte Packungen für L/G 1,86 (kg/kg) in **Tabelle 15**). Wie der **Tabelle 15** ebenfalls zu entnehmen ist, beträgt die genutzte Beladungsdifferenz 0,41 mol CO<sub>2</sub>/mol Amin. Für eine vollständige Waschmittelregeneration im Desorber wären hierfür ca. 62 kg/h Dampf notwendig, so dass sich der spezifische Energieverbrauch auf 4,1 MJ/kg CO<sub>2</sub> reduzieren ließe.

**Membrankontaktoren in Reihenschaltung**



**Abbildung 48:** Dampfvolumenstrom und Dampftemperatur im Desorber [m<sup>3</sup>/h]

Bei dem Desorberdruck von 1,8 bar<sub>abs</sub> wird eine Dampftemperatur des Strippdampfes von ca. 120 °C erreicht. Der Dampfmassenstrom beträgt bei maximaler CO<sub>2</sub>-Abscheidung von 13,5 kg/h ca. 80 kg/h, womit der spezifische Energieverbrauch für die Waschmittelregeneration 13,1 MJ/kg CO<sub>2</sub> beträgt (siehe Versuchsergebnisse für L/G 3,1 kg/kg in **Tabelle 15**). Die erreichte CO<sub>2</sub>-Abscheidung in den Membrankontaktoren ist vor allem aufgrund der deutlich geringeren Stoffaustauschfläche niedriger als bei dem Absorber mit den strukturierten Packungen. Dies ist bei der Berechnung der korrigierten Abscheiderate von 22,58 % berücksichtigt worden. Werden entsprechende Korrekturfaktoren auch bei der Berechnung der erreichbaren CO<sub>2</sub>-Abscheidung angewandt, so ergibt sich ein spezifischer Energieverbrauch von 5,7 MJ/kg (bei 31,2 kg/h abgeschiedenem CO<sub>2</sub> und einer resultierenden Waschmittelbeladung von 0,23 mol CO<sub>2</sub>/mol Amin). Der Dampfmassenstrom braucht hier zur vollständigen Waschmittelregeneration nicht korrigiert werden.

**Einfluss von O<sub>2</sub>**

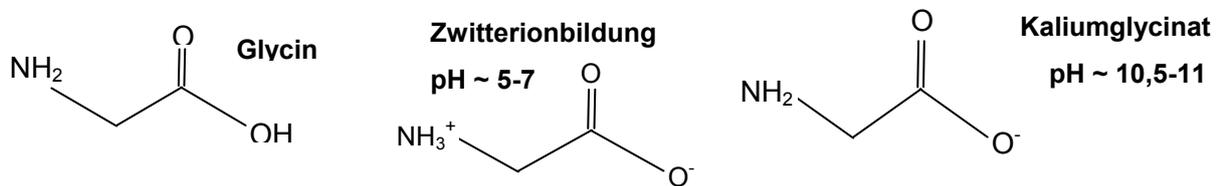
Weder bei den Versuchen mit den strukturierten Packungen noch mit den Membrankontaktoren, die analog zu der Versuchsdurchführung bei MEA durchgeführt wurden, ist eine Aufnahme von Sauerstoff im Waschmittel festgestellt worden. Dies deckt sich mit den Laboruntersuchungen (siehe Seite 51 ff), die eine geringe Sauerstoffdegradation von DGA ergaben.

**Tabelle 15:** Ergebnisse Technikumsversuche 1,6 molare DGA

	L/G	CO <sub>2</sub> Rohgas		ΔCO <sub>2</sub>	Aminkonz. Titration	Temp. Absorber	Beladungsdifferenz		korr. Abscheiderate
	[kg/kg]	[Vol.-%]	[kg/h]	[kg/h]	[Gew.-%]	[°C]	[kg CO <sub>2</sub> /kg Amin]	[mol CO <sub>2</sub> /mol Amin]	[Masse-%]
Sulzer Mellapack 252.Y	1,09	15,20%	141	23,1	15,96	52	0,21	0,51	17,73%
	1,62	14,51%	134	29,2	16,17	51	0,18	0,43	23,18%
	1,86	14,16%	131	33,5	16,61	50	0,17	0,41	26,48%
Kontaktor (Reihe)	1,09	15,20%	141	10,0	16,35	33	0,09	0,21	15,39%
	1,62	14,70%	136	12,0	16,55	32	0,07	0,17	18,92%
	2,18	15,49%	143	13,1	15,76	33	0,06	0,15	20,52%
	3,07	14,96%	138	13,5	15,3	32	0,05	0,11	22,58%

### 2.7.6 Kaliumglycinat

Durchgeführt wurden ferner Versuche mit einer 1,6 molaren Kaliumglycinatlösung, die durch Deprotonierung von Glycin mit Kalilauge hergestellt wurde. Nachfolgende **Abbildung 49** gibt einen Überblick über den Reaktionsverlauf bei der Herstellung einer Kaliumglycinatlösung.



Strukturformel von Glycin

Lösen von Glycin in Wasser

Deprotonierung der Aminogruppe durch KOH

**Abbildung 49:** Herstellung einer Kaliumglycinatlösung

Die Reaktion des Kaliumglycinats mit CO<sub>2</sub> erfolgt nach [Versteeg 2009] über die Bildung eines Zwitterions und mündet in die Bildung eines Carbamats. Dieses ist allerdings in Anwesenheit von freiem, nicht gebundenem Kaliumglycinat, OH<sup>-</sup>-Ionen oder Wasser seinerseits einer Deprotonierung unterworfen.

Bei der Bestimmung der Aminkonzentration mittels Titration sind signifikante Minderbefunde gegenüber der erwarteten Aminkonzentration von 18,5 Masse-% bei einer 1,6 molaren Kaliumglycinatlösung festgestellt worden. Offensichtlich wird nur ein Teil des Glycins beim Ansetzen der Waschlösung durch die Kalilauge deprotoniert. Erklärt werden kann dieses Verhalten durch die Puffer- bzw. Henderson-Hasselbalch-Gleichung:

$$pH = pK_s + \log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]} \Leftrightarrow \frac{[A^-]}{[HA]} = e^{\frac{(pH - pK_s)}{\log e}}$$

Dabei gibt  $[A^-]$  die Konzentration der deprotonierten Säure (hier des Kaliumglycinats) und  $[HA]$  die Konzentration der Säure (hier des Glycins) an. Der  $pK_s$ -Wert des Glycins wird in [Garrett and Grisham 2010] mit 9,6 angegeben. Mit dem pH-Wert der unbeladenen, frisch angesetzten Waschmittellösung von 9,45 lässt sich das Verhältnis von Kaliumglycinat und Glycin zu

$\frac{[A^-]}{[HA]} = 0,708$  bestimmen. Damit entfallen bei einer frisch angesetzten Waschmittellösung auf

sieben Teile Kaliumglycinat, die für die Reaktion mit CO<sub>2</sub> zur Verfügung stehen, 10 Teile Glycin und die Kaliumglycinat-Konzentration im Waschmittel entspricht anstatt 18,5 nur 7,7 Masse-%.

Aus diesem Grund beruht die analytische Bestimmung des Amingehaltes in den Proben aus dem Technikumsbetrieb auf einer pH-Wert-Messung und Berechnung des Kaliumglycinatgehaltes unter Verwendung der Henderson-Hasselbalch Gleichung.

Für den Einsatz von Kaliumglycinat in der Technikumsanlage wurden zunächst Laboruntersuchungen durchgeführt. Von besonderer Bedeutung ist die Gefahr von Ausfällungen

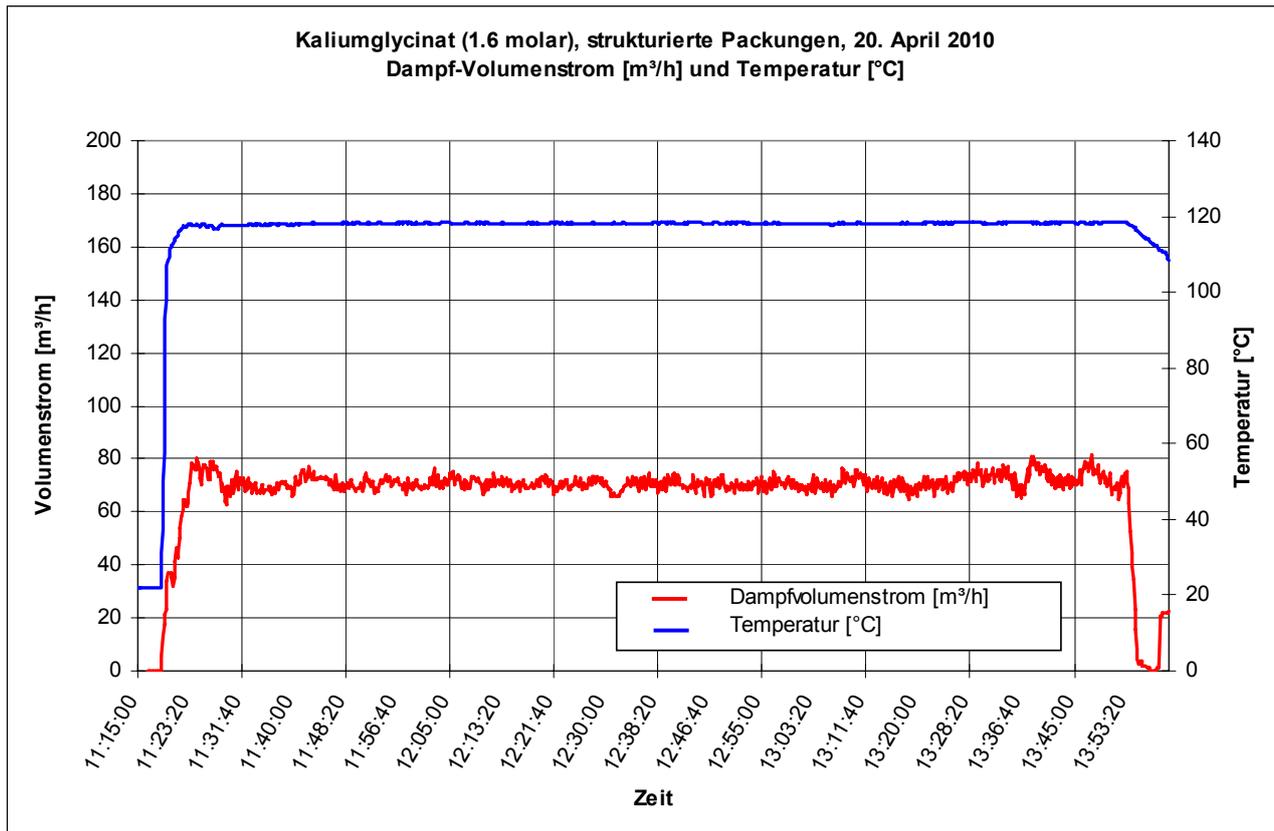
unter dem Einfluss von typischen Temperaturen und Beladungszuständen. Nach den Untersuchungen am Lehrstuhl für Umwelttechnik der TU Dortmund (Forschungsstelle 2) neigt eine 3 mol/l Kaliumglycinatlösung nicht zum Ausfällen, weder bei höheren Beladungszuständen noch bei den für die Desorption typischen Temperaturen. Allerdings kann eine lokale Konzentrationserhöhung z.B. durch Verdampfen des Wasseranteils durchaus zum Auskristallisieren führen. Überprüft werden muss im Detail, welche kritischen Bereiche sich möglicherweise innerhalb der Technikumsanlage finden, bei denen eine Kristallbildung zu Schäden führen kann. Dies ist z.B. in Plattenwärmetauschern, Ventilen, Rückschlagklappen sowie eventuell bei strukturierten Packungen im Desorber möglich. Bei einer Konzentration von 5 mol/l wurden Kristallisationseffekte bemerkt, die exakten Bedingungen hinsichtlich pH-Wert, Konzentration und Temperatur, ab denen mit dem Ausfällen zu rechnen ist, sind allerdings nicht bekannt. Weiterführende Laboruntersuchungen sind von IUTA sowohl mit 2,5 sowie 5 molarer Kaliumglycinatlösung durchgeführt worden. Aufgezeichnet wurden bei Untersuchungen in Waschflaschen der Temperatur- und pH Wert-Verlauf bei der Absorption von CO<sub>2</sub>. Die Anfangstemperaturen des Waschmittels betragen 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C und 70 °C. Bei keinem der Versuche kam es zur Kristallisation oder lokalen Übersättigung, so dass einem Einsatz von Kaliumglycinat als Waschmittel in der Technikumsanlage nichts entgegenstand.

**Tabelle 16:** Stoffeigenschaften von Kaliumglycinat

Eigenschaft	Kaliumglycinat
molare Masse	113 g/mol
max. Konzentration in wässriger Lösung	bis ca. 60 wt.-%
Reaktionswärme (Amin)	1.600 kJ/kg [berechnet nach der Gruppenbeitragsmethode Domalski-Hearing, Perry 2007]
spez. Wärmekapazität (Amin)	wie Wasser
Siedepunkt	wie Wasser, Siedepunktserhöhung ca. 1 °C pro mol Salz
Dampfdruck	nicht nachweisbar
Dynamische Viskosität (20°C)	wie Wasser

Die Technikumsversuche sind mit einer 1,6 molaren wässrigen Kaliumglycinat-Lösung durchgeführt worden. Wie oben dargestellt, steht jedoch nach der Deprotonierung des Glycins durch KOH das Kaliumglycinat im Gleichgewicht mit dem Glycin. Der Gehalt an Kaliumglycinat für jeden Probenahmezeitpunkt wurde bestimmt, in dem mit Hilfe des aktuellen pH-Werts des Waschmittels nach der Desorption das Verhältnis von Kaliumglycinat und Glycin mit Hilfe der Henderson-Hasselbalch-Gleichung berechnet und damit eine Korrektur auf die erwartete Kaliumglycinatkonzentration (18,5 Masse-%) durchgeführt wurde. Die Technikumsversuche wurden unter Berücksichtigung dieser korrigierten Waschmittelkonzentration ausgewertet.

Das Gas setzte sich bei den Untersuchungen zur CO<sub>2</sub>-Absorption aus durchschnittlich 14,4 Vol.-% CO<sub>2</sub> in Stickstoff zusammen. Die Gaszusammensetzung wurde über einen Multigasanalysator kontinuierlich überwacht. Die Bestimmung des abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Massenstroms erfolgte über eine Bilanz mit Hilfe der Angaben eines Massflowcontrollers, der die Zugabe von CO<sub>2</sub> aus einem Tank regelt und dieses dem Gaskreislauf zugibt. Gasvolumenstrom, Absorberdruck und CO<sub>2</sub>-Konzentration im Rohgas waren konstant. Der Absorberdruck wurde auf 5 bar<sub>abs</sub> und der Desorberdruck auf 1,8 bar<sub>abs</sub> eingestellt. Die Waschmittelzulauftemperatur betrug durchschnittlich 30 °C.



**Abbildung 50:** Dampfvolumenstrom und Dampftemperatur im Desorber [m<sup>3</sup>/h]

### **Versuchsreihe mit strukturierten Packungen**

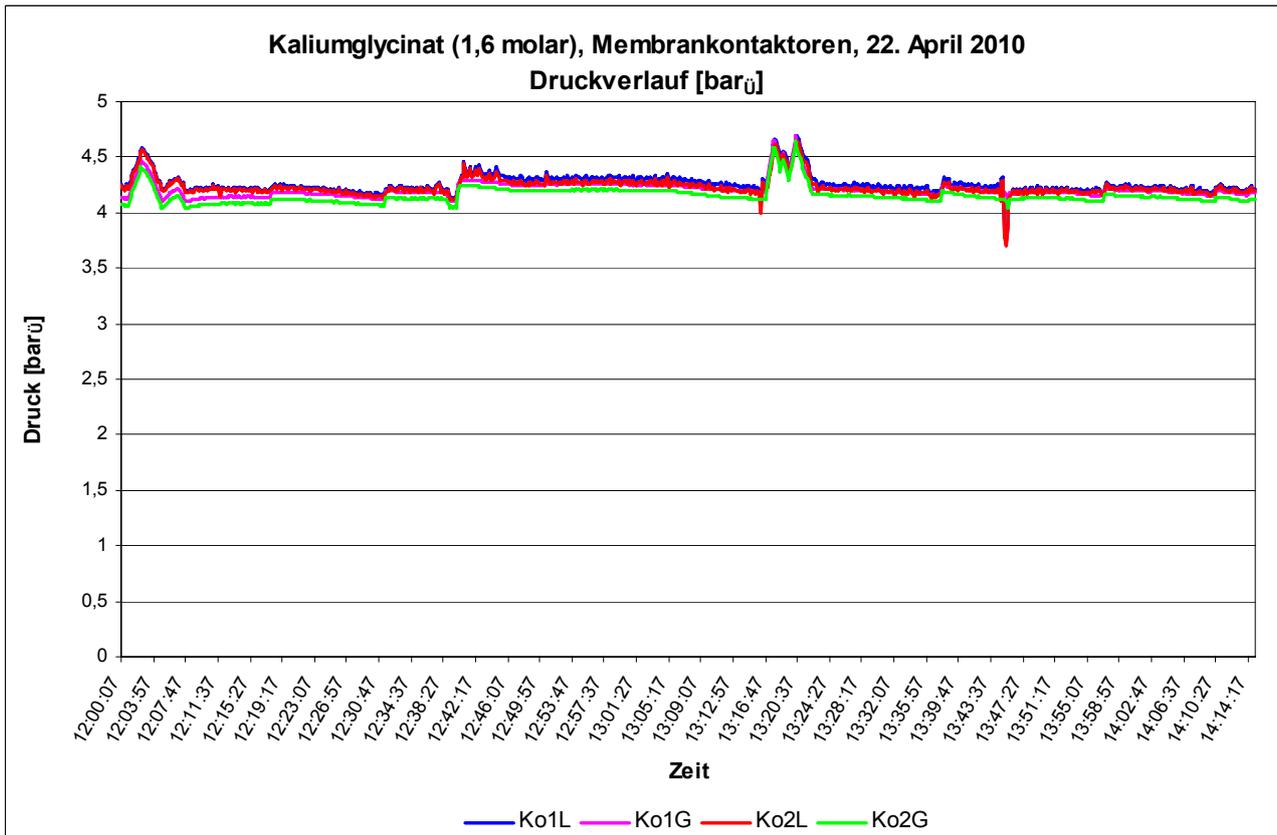
Bei einem Desorberdruck von 1,8 bar<sub>abs</sub> wird eine Dampftemperatur des Stripddampfes von ca. 120 °C erreicht (siehe **Abbildung 50**). Der Dampfvolumenstrom beträgt ca. 70 m<sup>3</sup>/h (entsprechend 70 kg/h), womit der spezifische Energieverbrauch für die Waschmittelregeneration 6 MJ/kg CO<sub>2</sub> bei einer maximal erreichten CO<sub>2</sub>-Abscheidung von 25,6 kg/h beträgt (siehe Versuchsergebnisse für L/G 1,6 kg/kg in **Tabelle 17**). Wie der **Tabelle 17** ebenfalls zu entnehmen ist, beträgt die genutzte Beladungsdifferenz 0,35 mol CO<sub>2</sub>/mol Amin. Für eine vollständige Waschmittelregeneration im Desorber wären hierfür ca. 46 kg/h Dampf notwendig, so dass sich der spezifische Energieverbrauch auf 4 MJ/kg CO<sub>2</sub> reduzieren ließe.

### **Membrankontaktoren in Reihenschaltung**

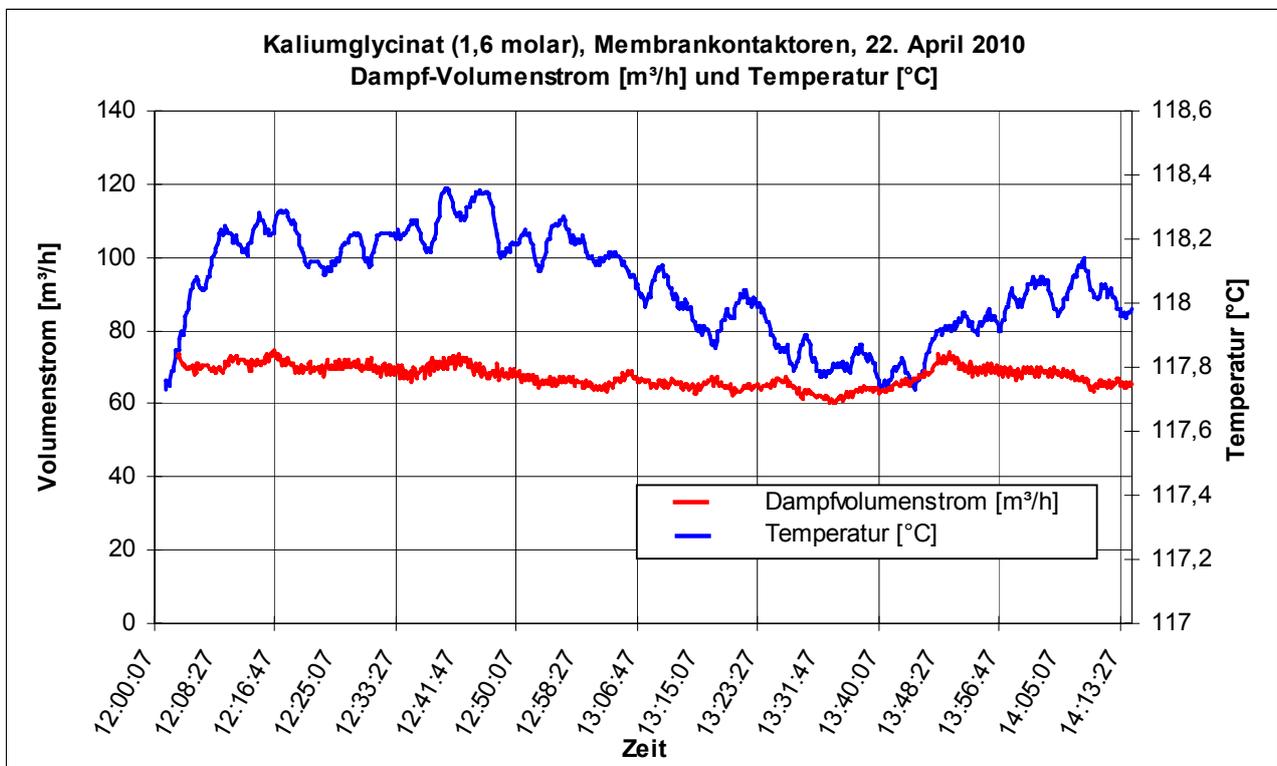
Nachfolgende **Abbildung 51** gibt den Verlauf des Druckes im Waschmittel und Gas nach den beiden Kontaktoren in Reihenschaltung wieder. Der zulässige transmembrane Druck wird auf

0 bar gesenkt und durch das Druckregelventil zuverlässig eingehalten. Der trotzdem beobachtete Waschmitteldurchtritt ist daher alleine auf die Membraneigenschaften zurückzuführen. Diese entsprechen offensichtlich nicht den der Auslegung zugrundeliegenden Herstellerangaben, was zum Teil auf Veränderungen durch die zuvor eingesetzten Waschmittel auf Alkanolaminbasis zurückgeführt werden kann. Insgesamt wurden die Membrankontaktoren nur wenige Betriebsstunden den Alkanolaminen ausgesetzt, eines der Kontaktormodule wurde bereits während der Untersuchungen mit MEA ausgetauscht und nach jedem Waschmittelwechsel erfolgte eine Spülung der Anlage mit Wasser und anschließende Trocknung mit warmer Luft. Nach Angaben des Lieferanten der Membrankontaktoren ist dies ausreichend, um die Kapillarmembranen wieder vollständig zu hydrophobieren. Gerade durch den Einsatz von Kaliumglycinat wurde erwartet, dass durch die Zunahme der Oberflächenspannung [Kumar 2002] weniger Waschmittelübertritt in den Gasraum auftritt. Diese Erwartung erfüllte sich nicht.

Zurückgeführt werden kann das auf eine Veränderung der Oberflächen- und Porenmorphologie [Kumar 2002]. Diese Theorie wird auch durch Experimente von [Barbe et al. 2000] gestützt. Bei den in [Barbe et al. 2000] beschriebenen Untersuchungen an einer hydrophoben Membran im Kontakt mit einer Flüssigkeit niedriger Oberflächenspannung wie Wasser wurde festgestellt, dass der äquivalente Porendurchmesser durch den in einige Poren hineinragenden Meniskus der Flüssigkeit signifikant vergrößert wird. Dieser Effekt kann zu einem Waschmitteldurchtritt bereits bei sehr viel geringeren transmembranen Drücken als dem zuvor berechneten Durchbruchdruck führen.



**Abbildung 51:** Druckverlauf im Gas- und Waschmittelkreislauf der Kontaktoren bei einer transmembranen Druckdifferenz von 0 bar



**Abbildung 52:** Dampfvolumenstrom und Dampftemperatur im Desorber [m³/h]

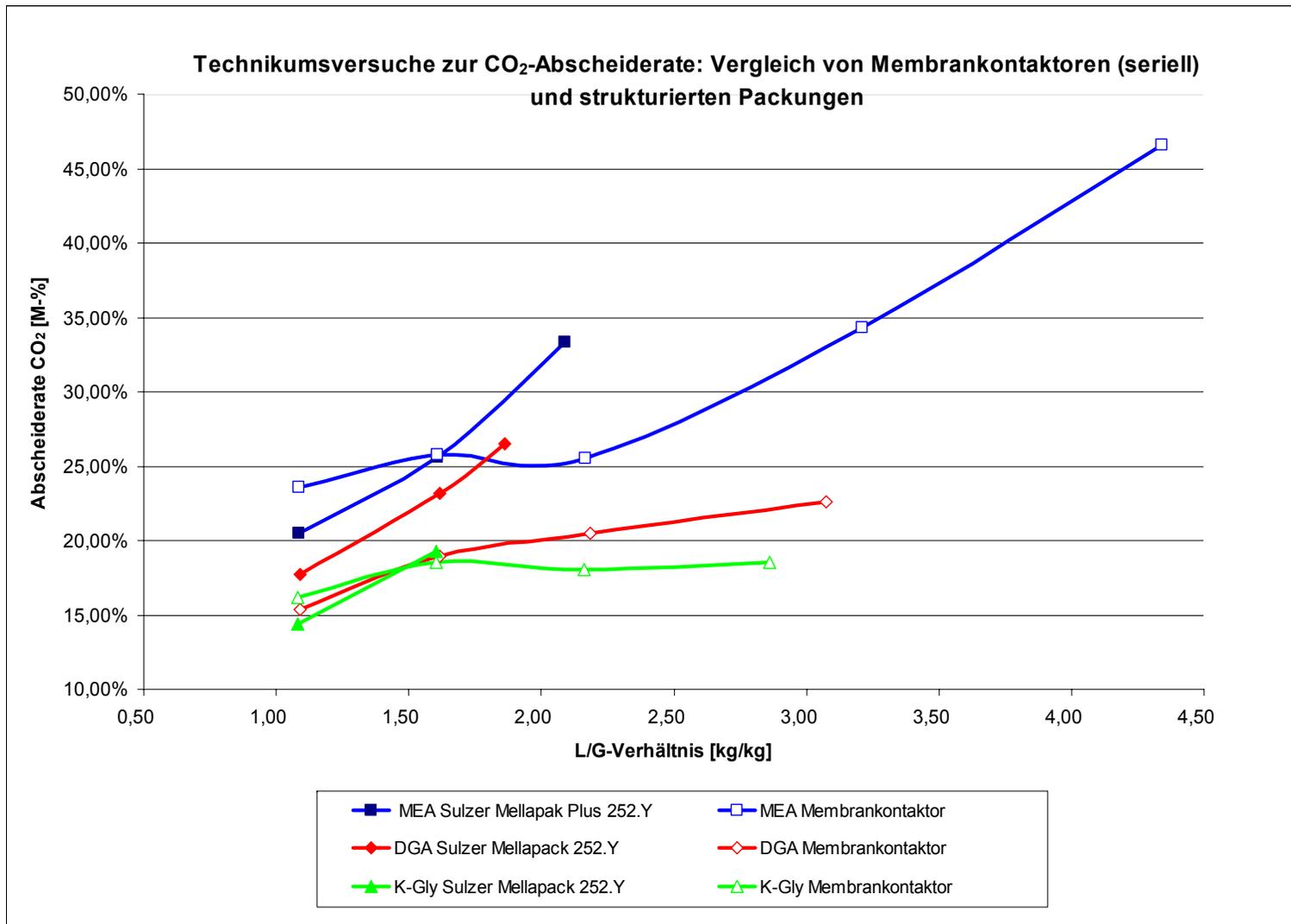
Bei einem Desorberdruck von 1,8 bar<sub>abs</sub> wird eine Dampftemperatur des Stripddampfes von ca. 118 °C erreicht. Der Dampfmassenstrom beträgt bei CO<sub>2</sub>-Abscheidung von 9,3 kg/h ca. 70 kg/h, womit der spezifische Energieverbrauch für die Waschmittelregeneration 16,6 MJ/kg CO<sub>2</sub> beträgt (siehe Versuchsergebnisse für L/G 2,9 kg/kg in **Tabelle 17**). Die erreichte CO<sub>2</sub>-Abscheidung in den Membrankontaktoren ist wegen der deutlich geringeren Stoffaustauschfläche niedriger als bei der Versuchsdurchführung mit den strukturierten Packungen. Dies ist bei der Berechnung der korrigierten Abscheiderate von 18,56 % berücksichtigt worden. Werden entsprechende Korrekturfaktoren auch bei der Berechnung der erreichbaren CO<sub>2</sub>-Abscheidung angewandt, so ergibt sich ein spezifischer Energieverbrauch von 6,2 MJ/kg (bei 24,9 kg/h abgeschiedenem CO<sub>2</sub> und einer resultierenden Waschmittelbeladung von 0,19 mol CO<sub>2</sub>/mol Amin). Der Dampfmassenstrom braucht hier zur vollständigen Waschmittelregeneration nicht korrigiert werden.

### ***Einfluss von O<sub>2</sub>***

Weder bei den Versuchen mit den strukturierten Packungen noch mit den Membrankontaktoren, die analog zu der Versuchsdurchführung bei MEA durchgeführt wurde, ist eine nennenswerte Aufnahme von Sauerstoff im Waschmittel ermittelt worden. Dies deckt sich mit den in den Laboruntersuchungen (siehe Seite 51 ff), die eine geringe Sauerstoffdegradation von Kaliumglycinat ergaben.

**Tabelle 17:** Ergebnisse Technikumsversuche 1,6 molare Kaliumglycinat-Lösung

	L/G	CO <sub>2</sub> Rohgas		$\Delta$ CO <sub>2</sub>	Aminkonz. Titration	Temp. Absorber	Beladungsdifferenz		korr. Abscheiderate
		[kg/kg]	[Vol.-%]				[kg/h]	[kg/h]	
Kaliumglycinat (113,16 g/mol)	1,08	14,03%	130	15,5	15,4	43	0,15	0,38	14,39%
	1,60	14,36%	133	21,0	15,2	42	0,14	0,35	19,25%
Sulzer Mellapack 252.Y	1,08	14,14%	131	8,3	15	30	0,08	0,21	16,16%
	1,60	14,60%	135	9,7	14,8	31	0,07	0,17	18,51%
	2,16	14,96%	138	9,4	14,4	30	0,05	0,12	18,03%
	2,86	14,45%	134	9,3	14,2	31	0,04	0,09	18,56%
Kontaktor (Reihe)	1,08	14,14%	131	8,3	15	30	0,08	0,21	16,16%
	1,60	14,60%	135	9,7	14,8	31	0,07	0,17	18,51%
	2,16	14,96%	138	9,4	14,4	30	0,05	0,12	18,03%
	2,86	14,45%	134	9,3	14,2	31	0,04	0,09	18,56%



**Abbildung 53:** Vergleich der CO<sub>2</sub>-Abscheiderate von Membrankontaktoren und strukturierten Packungen für verschiedene Waschmittel

## 2.8 Schlussfolgerungen aus den Technikumsversuchen

An der Technikumsanlage des IUTA sind vergleichende Untersuchungen zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung in einer Absorptionskolonne mit strukturierten Packungen (Sulzer Mellapack 252.Y) und einem zweistufigen Gasabsorber mit Membrankontaktoren (Membran ACCUREL PP S6/2) durchgeführt worden. Als Modellgas diente synthetisches Rauchgas (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>) aus einem Kohlekraftwerk.

Die Ergebnisse der erreichten Abscheideraten für CO<sub>2</sub> über dem L/G-Verhältnis sind in **Abbildung 53** zusammengefasst. Hinsichtlich der erreichbaren CO<sub>2</sub>-Abscheiderate ergeben sich bei den Membrankontaktoren wegen der unsicheren Bestimmung der Stoffaustauschfläche relativ weite Fehlergrenzen.

Als Waschmittel wurden neben Wasser jeweils eine 1,6 molare wässrige Waschmittellösung von MEA, DGA sowie Kaliumglycinat untersucht. Die molaren Konzentrationen der drei chemischen Waschmittel wurden aufeinander abgestimmt und so reduziert, dass die Oberflächenspannung des Waschmittels gegenüber Wasser durch die Alkanolamine kaum reduziert und daher der Einfluss auf den zulässigen transmembranen Druck bzw. Durchbruchdruck bei den Membrankontaktoren theoretisch vernachlässigbar wird. Trotzdem ist es zu einem zunehmenden Waschmittelübertritt auf die Gasseite gekommen. Die Regeneration der chemischen Waschmittel erfolgte durch Entspannung vom Absorptionsdruck von 5 auf 1,8 bar<sub>abs</sub> im Desorber sowie das Strippen mit Wasserdampf.

Membrankontaktoren bieten gegenüber Absorptionskolonnen mit strukturierten Packungen Vorteile aufgrund ihres geringen, modular erweiterbaren Anlagenvolumens. Der Stoffaustausch erfolgt über eine definierte, lastunabhängig konstante Austauschfläche, wodurch die Fluidströme unabhängig voneinander variiert werden können. Damit lassen sich Membrankontaktoren sehr flexibel an veränderliche Rauchgasmengen anpassen. Charakteristisch ist ferner, dass der Stoffaustausch zwischen Gas und Waschmittel durch Diffusion durch die Poren der Membran erfolgt, so dass der Stoffaustausch dispersionsfrei erfolgt. Daraus resultiert durch den Stofftransportwiderstand der Membran sowie die Reaktionskinetik und Löslichkeit der einzelnen Rauchgaskomponenten in dem jeweiligen Waschmittel ein bevorzugter Transfer von CO<sub>2</sub> in das Waschmittel gegenüber den anderen Rauchgaskomponenten wie O<sub>2</sub>.

Durch die Technikumsversuche wurden Erfahrungen bezüglich des Betriebsverhaltens von Membrankontaktoren gesammelt. Es zeigte sich, dass ein stabiler Betrieb problemlos möglich und neue Betriebspunkte rasch eingestellt werden können. Der Druckverlust auf der Waschmittelseite ist vergleichsweise gering und wird im Wesentlichen durch die Förderhöhe über der Kontaktorlänge hervorgerufen.

Ermittelt wurde auch die Effizienz der CO<sub>2</sub>-Abscheidung im unmittelbaren Vergleich zum dispersiven Stoffaustausch in einer Absorptionskolonne mit strukturierten Packungen. Dabei zeigte sich, dass die eingesetzte Membran aufgrund ihrer Wandstärke (0,45 µm) einen deutlichen Widerstand bei der Diffusion des CO<sub>2</sub> durch die Poren auf die Waschmittelseite darstellt. Eine Erhöhung des Waschmittelstroms führt daher nicht für jedes Waschmittel zu einer signifikanten Steigerung der CO<sub>2</sub>-Abscheidung, da der Stofftransport durch die Membran der

geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Bei einer Erhöhung des Waschmittelstroms entsteht so ein Überangebot an Reaktionspartnern für die chemische Absorption von CO<sub>2</sub>. Lediglich bei der Absorption in 1,6 molarer MEA zeigten die Membrankontaktoren ihr Potenzial, indem bei einer Steigerung des L/G-Verhältnisses auch die CO<sub>2</sub>-Abscheidung zunahm. Erreicht wurde bei einem L/G-Verhältnis von 4,3 (kg/kg) eine maximale CO<sub>2</sub>-Abscheidung von rund 47 M-%. Die in der Technikumsanlage mit den strukturierten Packungen bei einem L/G-Verhältnis von 2,1 (kg/kg) erreichte Abscheiderate von 33 M-% wird von den Membrankontaktoren in Reihenschaltung erst bei einem L/G-Verhältnis von 3,1 kg/kg erreicht.

Die Absorption von CO<sub>2</sub> ist ein exothermer Prozess, der üblicherweise zu einem deutlichen Temperaturanstieg im Waschmittel führt und damit auch den Reaktionsablauf zusätzlich beschleunigt. Bei allen Untersuchungen mit Membrankontaktoren wurde festgestellt, dass die Waschmitteltemperatur deutlich unterhalb der Temperaturen in der Absorptionskolonne mit strukturierten Packungen lag. Nur bei den Untersuchungen mit MEA wurden Temperaturen im Waschmittel ermittelt, die offensichtlich für einen nennenswerten Umsatz von CO<sub>2</sub> ausreichen. Aufgrund des geringeren Stoffübergangs wird bei den beiden anderen chemischen Absorptionsprozessen in den Membrankontaktoren eine deutlich geringere Erwärmung des Waschmittels durch die frei werdende Reaktionswärme beobachtet. Dies führt wiederum zu einer Hemmung der chemischen Reaktion und damit der Waschmittelbeladung.

Bei den Technikumsversuchen ist es zunehmend zu einem Waschmittelübertritt auf die Gasseite gekommen, so dass trotz regelmäßiger Trocknung der Membrankontaktoren von einer deutlich reduzierten Stoffaustauschfläche ausgegangen werden muss. Zurückgeführt wird der zunehmende Waschmittelübertritt auf die Veränderung der Membran- und Porenmorphologie durch den Kontakt der PP-Membran mit den Waschmitteln. Diese Annahme wird gestützt durch Literaturangaben sowie eigene orientierende Laboruntersuchungen zur Permeabilität der Membranen nach mehrtägigen Lagerversuchen in den Waschmitteln bei erhöhter Temperatur (4 Tage in jeweils 5 molarer Lösung bei 65 °C). Obwohl also die Oberflächenspannung der betrachteten Alkanolamine bei einer Restbeladung von typisch 0,15 mol CO<sub>2</sub>/mol Amin nahezu den Werten von Wasser entspricht [Kumar 2002], kann der Durchbruchdruck weit unterhalb des nach der Young-Laplace-Gleichung berechneten theoretischen Druckes liegen. Einen Einfluss hat hier auch die Vergrößerung der effektiven Porengröße durch die Meniskusbildung der Waschmittel in den Poren der Membran.

Die Bestimmung der Stoffaustauschfläche ist aufgrund des Waschmittelübertritts nicht exakt möglich, wobei die Berechnung über den mittleren Kapillardurchmesser eine Näherung darstellt. Daraus resultieren durch die Normierung auf die Stoffaustauschfläche der strukturierten Packungen für die ermittelte CO<sub>2</sub>-Abscheiderate der Membrankontaktoren Fehlergrenzen von + 25,3 % bzw. – 16,2 % der in **Abbildung 45** und **Abbildung 53** angegebenen CO<sub>2</sub>-Abscheideraten. Die Abweichungen der CO<sub>2</sub>-Abscheideraten für die Membrankontaktoren sind in **Tabelle 18** dargestellt.

**Tabelle 18:** mögliche Abweichungen der Abscheiderate für die Membrankontaktoren

	L/G-Verhältnis [kg/kg]	Abscheiderate CO <sub>2</sub> [M-%]	minimale Abscheiderate CO <sub>2</sub> [M-%]	maximale Abscheiderate CO <sub>2</sub> [M-%]
MK MEA Reihe	1,08	23,58	19,76	29,55
	1,61	25,75	21,58	32,26
	2,17	25,52	21,39	31,98
	3,21	34,33	28,77	43,02
	4,34	46,61	39,06	58,40
MK MEA seriell	0,80	12,52	10,49	15,69
	1,08	19,4	16,26	24,31
	1,61	19,67	16,48	24,65
MK DGA Reihe	1,09	15,39	12,90	19,28
	1,62	18,92	15,85	23,71
	2,18	20,52	17,20	25,71
	3,07	22,58	18,92	28,29
MK K-Glycinat Reihe	1,08	16,16	13,54	20,25
	1,60	18,51	15,51	23,19
	2,16	18,03	15,11	22,59
	2,86	18,56	15,55	23,26

Ferner sind langfristig durch den Waschmittelübertritt auf die Gasseite Betriebsstörungen des Gebläses zu befürchten.

Die Untersuchungen zum Einfluss des L/G-Verhältnisses auf die CO<sub>2</sub>-Abscheidung in einem Membrankontaktor zeigt aber auch die große Flexibilität und Betriebsstabilität sowie die Notwendigkeit, das optimale L/G-Verhältnis in Abhängigkeit vom Stoffdurchgang durch die Membranen zu ermitteln. Hier sind weitere Untersuchungen zur Verfahrensoptimierung notwendig. Dabei muss zunächst eine für die gegebene Reinigungsaufgabe hinsichtlich Material, Porengröße und –verteilung sowie Wandstärke geeignete Membran ausgewählt werden.

Aus den Erfahrungen im Technikumsbetrieb kann geschlossen werden, dass die eingesetzte Polypropylen-Membran Accurel PP S6/2 für diese Applikation nicht geeignet ist. Vor allem die Hydrophilierung der Membran schreitet schon nach kurzem Einsatz rasch voran, so dass bereits nach wenigen Betriebsstunden beträchtliche Waschmittelübertritte auf die Gasseite beobachtet werden. Dieser Effekt nimmt im Laufe der Einsatzzeit der Membrankontaktoren zu, so dass der Einfluss bei den zuerst durchgeführten Technikumsversuchen mit MEA weniger deutlich auftritt als bei den Untersuchungen mit DGA und Kaliumglycinat. Besser geeignet ist voraussichtlich eine feinporigere Membran (z.B. <0,1 µm) mit einem engeren Porenspektrum aus Polypropylen oder einem hydrophoberen Membranmaterial wie Polytetrafluorethylen (PTFE) oder Polyvinylidendifluorid (PVDF).

Darüber hinaus sind konstruktive Optimierungen der Kontaktoren zur Gewährleistung optimaler Strömungsverhältnisse in Abhängigkeit von der Diffusions- und Reaktionskinetik bei der Chemisorption von CO<sub>2</sub> in verschiedenen Waschmitteln notwendig. Ferner ist die Verweilzeit des Waschmittels im Kontaktor durch die Anpassung des L/G-Verhältnisses abhängig vom CO<sub>2</sub>-Massenstrom, der durch die Membran diffundiert, zu optimieren.

Bestätigt wurde der deutlich reduzierte Stoffübergang von O<sub>2</sub> in das Waschmittel MEA beim

Betrieb von Membrankontaktoren. Die Sauerstoffaufnahme bei den beiden anderen chemischen Waschmitteln (DGA und Kaliumglycinat) ist generell sehr niedrig, so dass während der Betriebsdauer der Technikumsanlage kein signifikanter Einfluss der Membrankontaktoren festgestellt werden konnte.

## 2.9 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit der Labor- und der Technikumsanlage

Aufgrund des modularen Aufbaus von Membrankontaktoren ist ein Vergleich unterschiedlich großer Anlagen, also auch der Laboranlage am Lehrstuhl Umwelttechnik der Technischen Universität Dortmund und der Technikumsanlage am IUTA direkt möglich. Nachfolgende Tabelle stellt die wesentlichen Parameter der beiden Anlagen gegenüber:

**Tabelle 19:** Vergleich Labor- und Technikumsanlage (Membrankontaktor)

Bezeichnung	Laboranlage	Technikumsanlage
Stoffaustauschfläche (Kapillaren außen)	0,7 m <sup>2</sup>	40,7 m <sup>2</sup>
Stoffaustauschfläche (Kapillaren außen mit Porosität)	0,5 m <sup>2</sup>	29,3 m <sup>2</sup>
Bezugs-Stoffaustauschfläche	0,5 m <sup>2</sup>	50 m <sup>2</sup> (entsprechend strukturierten Packungen)
CO <sub>2</sub> -Abscheiderate	90 %	20 bis 45 %
Packungsfaktor	750 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	450 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
Modellgasvolumenstrom	0,3 m <sup>3</sup> <sub>N</sub> /h	500 m <sup>3</sup> <sub>N</sub> /h

Am Lehrstuhl Umwelttechnik wurden Membranabsorber so in Reihe geschaltet, dass die Gesamtmembranlänge 2,5 m beträgt, am IUTA ist die Gesamtmembranlänge bei Reihenschaltung mit 2,4 m nur unwesentlich kürzer. Die Stoffaustauschfläche der Technikumsanlage beträgt unter der Annahme, dass kein Waschmittel in die Poren eindringt und der Stoffaustausch daher an der dem Waschmittel zugewandten Membranfläche stattfindet 29,6 m<sup>2</sup> und damit ca. das 60-fache der Stoffaustauschfläche der Laboranlage (0,5 m<sup>2</sup>). Bei dem Vergleich von Labor- und Technikumsergebnissen wird allerdings eine Stoffaustauschfläche der Technikumsanlage von 50m<sup>2</sup> berücksichtigt, da die erreichte CO<sub>2</sub>-Abscheidung bezogen auf diese Fläche ermittelt wurde (siehe 2.7.4).

An der Technikumsanlage des IUTA kann aufgrund der verfügbaren Kolonnenhöhe und Anlagentechnik eine 90%-ige CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus dem Gasstrom nicht realisiert werden. Dies ist jedoch bei den Versuchen an der Laboranlage gewährleistet. An der Technikumsanlage betragen die erreichten Abscheidegrade ca. 20-45% CO<sub>2</sub>, wobei die absorbierte CO<sub>2</sub>-Menge der 150-fachen Abscheidung der Laboranlage entspricht. Dies korrespondiert mit einem deutlich höheren Waschmittelstrom in der Technikumsanlage.

Um eine Abscheiderate von 90 % erreichen zu können, müsste die Austauschfläche der Technikumsanlage in Abhängigkeit vom L/G-Verhältnis um den Faktor 2 bis 3,8 erhöht werden (siehe **Abbildung 53**). Basis dieser Abschätzung sind die ermittelten CO<sub>2</sub>-Abscheideraten für die Membrankontaktoren in Reihenschaltung bei 1,6 molarer MEA ohne Berücksichtigung des zunehmenden Waschmittelübertritts auf die Gasseite. Da die dargestellten CO<sub>2</sub>-Abscheideraten

wegen der besseren Vergleichbarkeit mit den Versuchen an der Absorptionskolonne mit strukturierten Packungen auf eine Austauschfläche von 50 m<sup>2</sup> normiert wurden, wäre mit den Membrankontaktoren eine 90 %ige CO<sub>2</sub>-Abscheidung bei den Betriebsbedingungen der Technikumsversuche voraussichtlich mit einer Stoffaustauschfläche von ca. 200 m<sup>2</sup> zu erreichen. Unberücksichtigt bleibt bei dieser Abschätzung der Einfluss der sich über der Kontaktorlänge verändernden Konzentration an CO<sub>2</sub> im Gas sowie im Waschmittel.

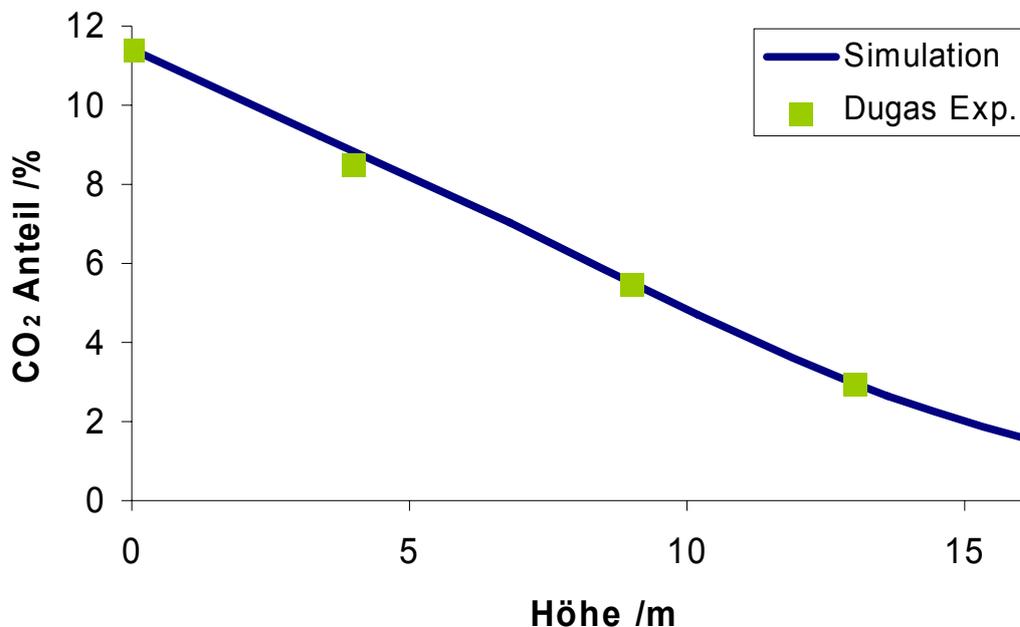
Für ein Kohlekraftwerk mit einem Rauchgasvolumenstrom von 1,5 Mio m<sup>3</sup>N/h ist damit bei Verwendung der Membrankontaktoren mit Accurel PP S6/2 Membranen eine Stoffaustauschfläche von 600.000 m<sup>2</sup> erforderlich. Bei den Packungsfaktoren der Laboranlage (750 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) bzw. der Technikumsanlage (ca. 450 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) ergibt sich ein deutlich geringeres Volumen der Membrankontaktoren von 800 m<sup>3</sup> bzw. 1.333 m<sup>3</sup> gegenüber 2.400 m<sup>3</sup> bei der Verwendung von strukturierten Packungen mit einem Packungsfaktor von 250 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, wie sie auch in der industriellen Praxis z.B. bei den Pilot- und Demonstrationsanlagen für das PCC eingesetzt werden. Dies spiegelt sich auch in einer Reduzierung der Kolonnenhöhe und damit der Druckverluste wider. Sowohl für strukturierte Packungen (bis 750 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) als auch für Membrankontaktoren (bis 5000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) sind deutlich höherer Packungsdichten möglich.

## 2.10 Simulation zur Prozessintegration der CO<sub>2</sub>-Wäsche in den Kraftwerksprozess

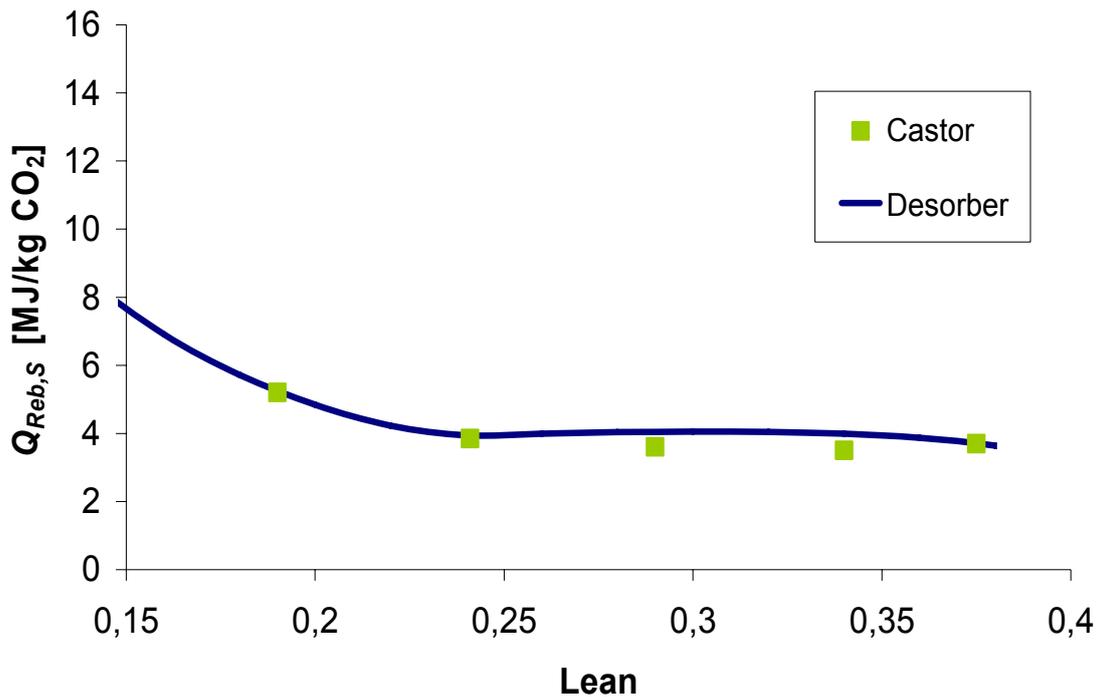
### 2.10.1 Modellierung und Simulation der CO<sub>2</sub>-Wäsche

Am Lehrstuhl Umwelttechnik wurden Modelle erstellt, um den Einfluss der CO<sub>2</sub>-Abtrennung und Verdichtung auf den Wirkungsgrad eines Kraftwerks darstellen zu können. Hierzu wurde zunächst ein Modell der CO<sub>2</sub>-Absorption und –Desorption in der gleichungsbasierten Simulationssoftware Aspen Custom Modeler® -kurz ACM - erstellt. Als Waschlösung kam dabei eine 30%igen MEA-Lösung zum Einsatz. ACM kann auf die Stoffdatenbank Aspen Properties zurückgreifen, in der die Stoffwerte von MEA hinterlegt sind. Der Stoffübergang wurde mit Hilfe der Zweifilmtheorie nach Lewis und Whitman [Lewis 1924] beschrieben, mit einer Diskretisierung des Flüssigkeitsfilms, um den beschleunigten Stofftransport durch die chemische Reaktion darzustellen. Hydrodynamische Parameter wurden als Korrelationen aus der Literatur [Hill 2002, Rocha und Bravo 1996] entnommen und in das Modell implementiert.

Anhand von Literaturdaten, die aus der CASTOR-Anlage in Esbjerg ermittelt wurden, konnten sowohl das Absorber- als auch das Desorbermodell validiert werden.



**Abbildung 54:** Validierung des Absorbermodells mit Werten aus [Dugas 2008]

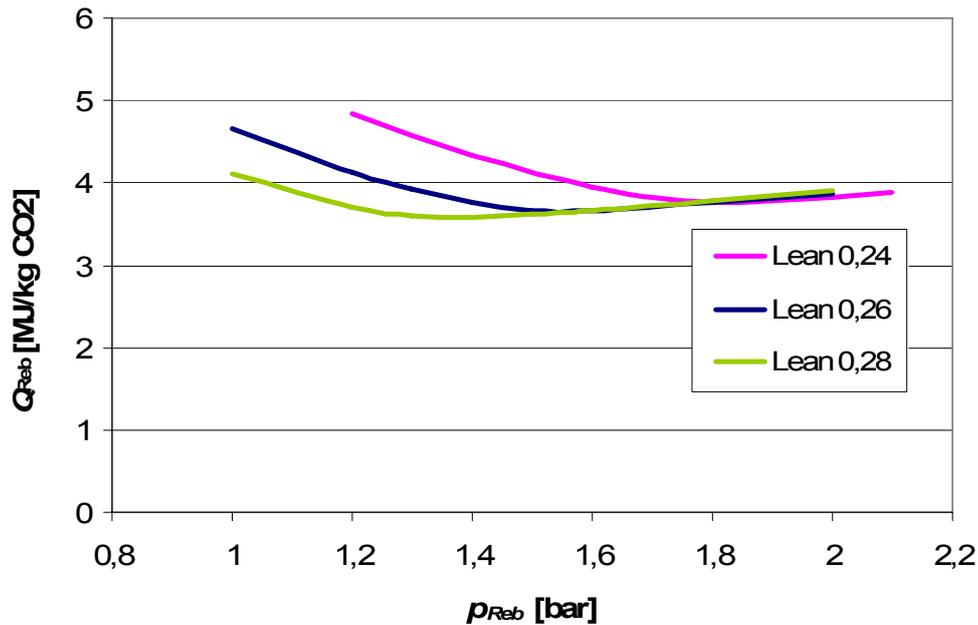


**Abbildung 55:** Validierung des Desorbermodells mit Werten aus [Abu-Zahra 2009]

Wie aus **Abbildung 54** und **Abbildung 55** hervorgeht, können die Literaturwerte mit dem ACM-Modell gut simuliert werden. Daher konnte das Modell im weiteren Verlauf der Arbeit genutzt werden, um Kolonnen im Kraftwerksmaßstab zu simulieren und geeignete Betriebsbedingungen zu ermitteln.

Für die Simulation der Kolonnen im Kraftwerksmaßstab wurde von der strukturierten Packung Mellapak 250 Y ausgegangen, da strukturierte Packungen eine gute spezifische Trennleistung und einen geringen Druckverlust aufweisen.

Mit Hilfe der Kolonnenmodelle wurden verschiedene Parameterstudien, wie beispielhaft in **Abbildung 56** zu sehen, durchgeführt. Zu sehen ist in dieser Abbildung die Abhängigkeit des spezifischen Energiebedarfs von der Beladung der regenerierten Lösung (lean-loading) und dem Druck im Verdampfer.



**Abbildung 56:** Spezifischer Energiebedarf in Abhängigkeit von lean-loading und Verdampferdruck bei  $T_{Feed} = 100\text{ °C}$

Als Ergebnis der Parameterstudien wurden Betriebsbedingungen ermittelt, die zu einem möglichst geringen Energiebedarf im Desorber führen und für die weiteren Simulationen als Basisfall herangezogen werden. In **Tabelle 20** sind die Auslegungsparameter für einen CO<sub>2</sub>-Wäscher mit MEA als Waschmittel für das Referenzkraftwerk NRW (siehe auch 2.10.2) zusammengefasst.

**Tabelle 20:** Tabellarische Übersicht der CO<sub>2</sub>-Wäsche

	Absorber	Desorber
$H_{Packung}$	25 m +5 m Waschstufe	20 m
$H_{gesamt}$	~50 m	~33 m
$D_{Kolonne}$	18 m	11 m
$\Delta p$	80 mbar	50 mbar
$T_{Rauchgas\_ein}$	40°C	/
$T_{Rauchgas\_aus}$	40°C	/
$T_{Waschmittel\_ein}$	40°C	100°C
$T_{Kondensator}$	/	60°C
$p_{Verdampfer}$	/	1,4 bar
$m_{Waschmittel}$ (30 Gew.% MEA)	3000 kg/s	
$Beladung\_ein$	0,28	0,45

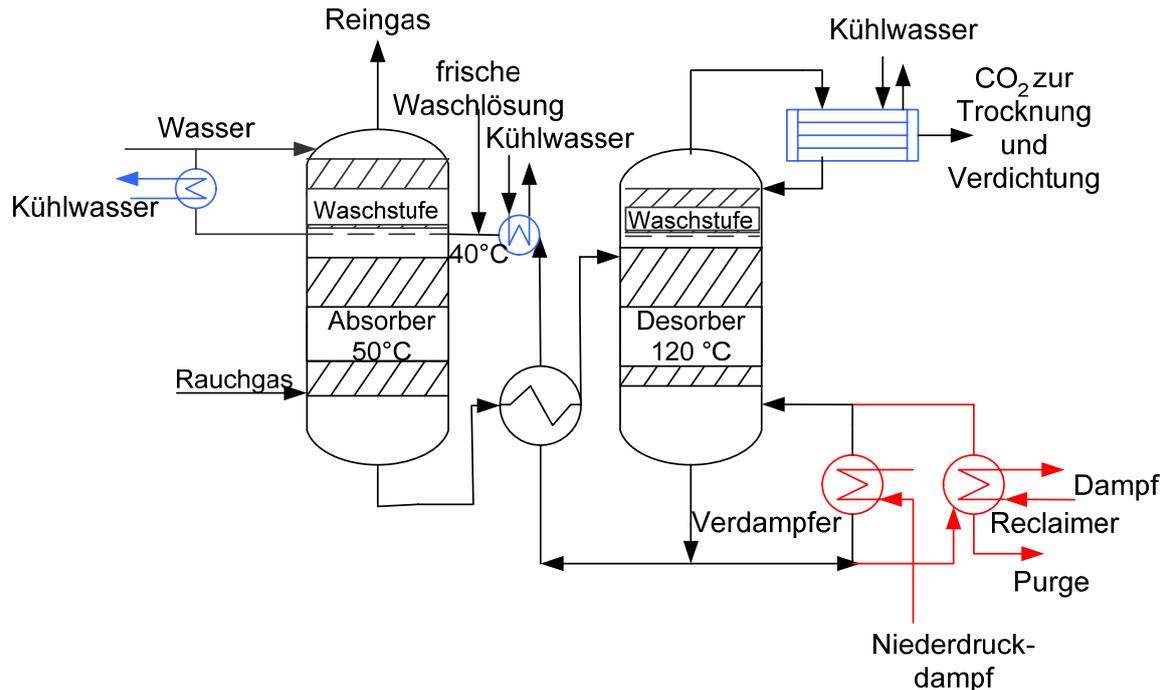
## 2.10.2 Modellierung und Simulation eines Kohlekraftwerks mit CO<sub>2</sub>-Abtrennung

Als Grundmodell für das zu simulierende Kohlekraftwerk wurde von einem Steinkohlekraftwerk mit 600 MW Bruttoleistung ausgegangen. Die zur Modellierung im Kraftwerkssimulationsprogramm Epsilon Professional notwendigen Parameter stammen aus der Konzeptstudie Referenzkraftwerk Nordrhein-Westfalen [VGB 2004]. In dieser Studie wurde ein Steinkohlekraftwerk nach dem Stand der Technik beschrieben. Das vorgestellte Referenzkraftwerk NRW konnte im Programm simuliert werden.

**Tabelle 21.:** Betriebsparameter des Referenzkraftwerk Nordrhein-Westfalen [VGB 2004]

elektrische Brutto-Leistung [MW]	600
elektrische Netto-Leistung [MW]	555,5
Eigenbedarf der Anlage [%]	7,4
Nettowirkungsgrad [%]	45,9
Brennstoffwärmeleistung [MW]	1210
Heizwert der Kohle [MJ/kg]	25
Kesselwirkungsgrad [%]	95
Dampfleistung [kg/s]	435
Druck am Kesselaustritt [bar]	292,5
Frischdampfdruck $p_{HD}$ [bar]	285
Frischdampftemperatur $T_{HD}$ [°C]	600
Dampfdruck $p_{MD}$ [bar]	60
Dampftemperatur $T_{MD}$ [°C]	620
Dampfdruck $p_{ND}$ [bar]	5,5
Dampftemperatur $T_{ND}$ [°C]	296
Dampfdruck $p_{kond}$ [bar]	0,045
Speisewasserendtemperatur [°C]	303,4
Luftüberschusszahl $\lambda$	1,15
Rauchgastemperatur vor Luftvorwärmung [°C]	380
Rauchgastemperatur nach Luftvorwärmung [°C]	122
Rauchgastemperatur mit Mühlenluft [°C]	115
Rauchgastemperatur hinter REA [°C]	50

Ausgehend von diesem Modell wurden alle mit der CO<sub>2</sub>-Abtrennung zusammenhängenden Wärmequellen und Wärmesenken integriert und zuvor mit dem ACM Modell ermittelt.

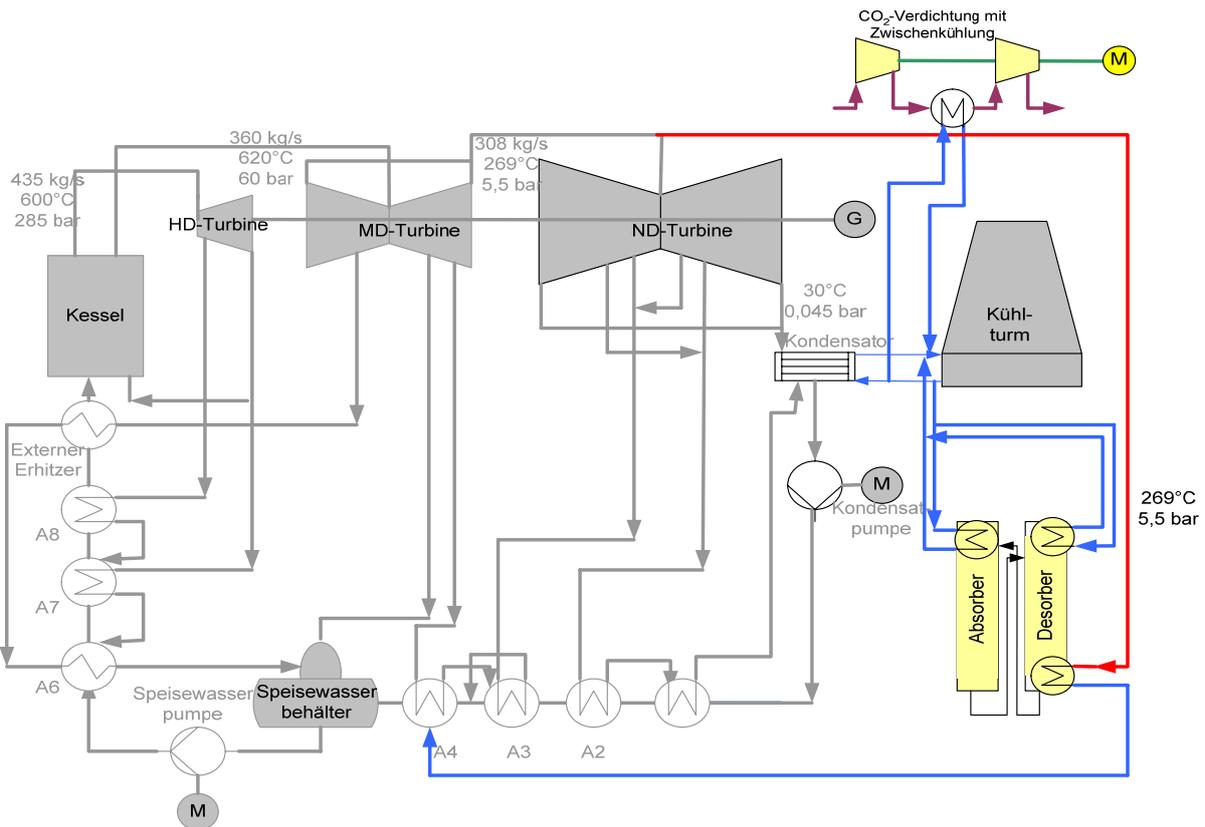


**Abbildung 57:** schematische Darstellung der CO<sub>2</sub>-Wäsche

In **Abbildung 57** sind die direkt mit der CO<sub>2</sub>-Wäsche zusammenhängenden Wärmequellen und –senken zu sehen. Die größte Wärmesenke stellt der Verdampfer des Desorbers dar. Dieser wird mit Dampf aus der Zuleitung zur Niederdruckturbine beheizt. Anzapfdampf aus der Niederdruckturbine kann auf Grund der sehr großen benötigten Dampfmenge nicht genutzt werden. Eine weitere Wärmesenke –allerdings eine wesentlich kleinere- stellt der Reclaimer da.

Wärmequellen sind der Kondensator am Desorberkopf, die Kühlung der Waschstufe am Absorberkopf, die Kühlung des Rauchgases vor dem Eintritt in den Absorber, die Kühlung des regenerierten Lösungsmittels und die Zwischenkühlung bei der CO<sub>2</sub>-Verdichtung. Die benötigte elektrische Energie zur Verdichtung des CO<sub>2</sub> auf 100 bar hat ebenfalls einen erheblichen Anteil am Einfluss der CO<sub>2</sub>-Abtrennung auf den Kraftwerkswirkungsgrad. Die CO<sub>2</sub>-Verdichtung wurde 4-stufig mit Zwischenkühlungen auf 40 °C modelliert. Darüber hinaus ist auch der Energiebedarf eines zweiten Saugzugs zu berücksichtigen, der benötigt wird, da sowohl die CO<sub>2</sub>-Absorption als auch die vorgeschalteten Reinigungs- und Kühlstufen den Druckverlust im Rauchgasweg erhöhen.

Durch die CO<sub>2</sub>-Wäsche sinkt der Nettowirkungsgrad des Kraftwerks von 45,9 % um 11-12 Prozentpunkte. Dabei wurde davon ausgegangen, dass der Dampf zur Beheizung des Verdampfers aus der Zuleitung zur Niederdruckturbine abgezapft wird, bei der Beheizung des Verdampfers kondensiert und dann das warme Wasser in die Speisewasserleitung geführt wird (siehe **Abbildung 58**). Durch den großen kondensierten Dampfstrom, der bei Austritt aus dem Desorber immer noch Temperaturen > 100 °C aufweist, können die erste Speisewasservorwärmstufe bzw. die beiden ersten Vorwärmstufen eingespart werden. Das Modell des Referenzkraftwerks besitzt 7 Vorwärmstufen und einen externen Erhitzer. Die Kühlung wird mit Hilfe von Kühlwasser vorgenommen.



**Abbildung 58:** Kraftwerk mit CO<sub>2</sub>-Abtrennung und -Verdichtung

Da ein zweiter Saugzug benötigt wird, wurden Simulationen durchgeführt, um den zweiten Saugzug an einer Stelle zu positionieren, an der er einen möglichst geringen Einfluss auf den Betrieb des Kraftwerks hat. In Frage kommt dabei eine Positionierung zwischen der verbesserten Rauchgasentschwefelungsanlage bzw. einem Kondensationsnasselektrofilter mit nachgeschalteter Kondensationsstufe und dem CO<sub>2</sub>-Absorber oder hinter dem Absorber im Reingaskanal. Bei der Positionierung des 2. Saugzugs vor dem Absorber liegt der Bedarf an elektrischer Energie bei 5 MW, hinter dem Absorber bei 4,5 MW, da in diesem Fall der Rauchgasstrom durch die 90 prozentige CO<sub>2</sub>-Minderung geringer ist. Ein weiterer positiver Effekt besteht darin, dass die Kondensationsstufe vor dem Absorber kleiner ausgeführt werden kann, da sie das Rauchgas nur auf die gewünschte Absorbereintrittstemperatur kühlen muss, während sie im Falle der Saugzugpositionierung vor dem Absorber weiter herunter kühlen müsste, um die bei der Verdichtung des Rauchgases entstehende Wärme abzuführen.

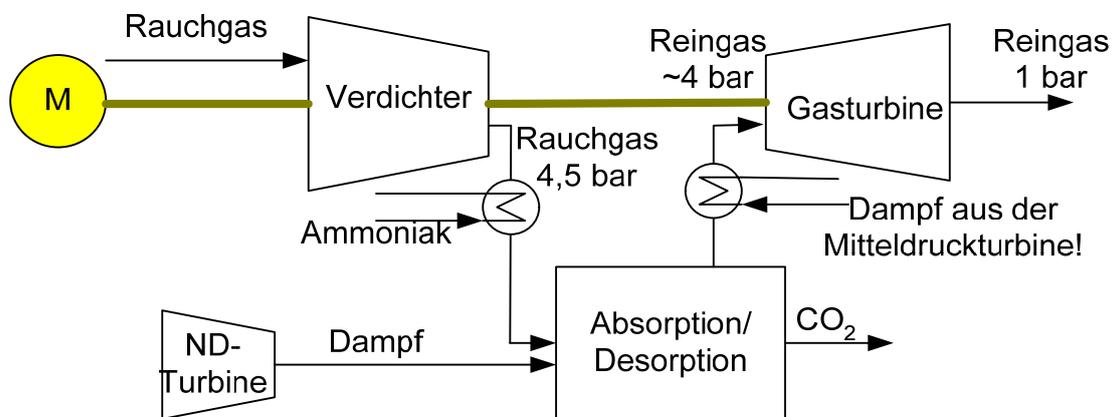
### 2.10.2.1 Energetischer Einfluss der Druckwäsche

Im Rahmen des Projektes sollte der Einsatz einer CO<sub>2</sub>-Wäsche unter Druck untersucht werden. Eine Wäsche mit reinem Wasser unter Druck wurde aufgrund der enormen benötigten Wassermengen und der nicht sehr vielversprechenden Versuchsergebnisse (vgl. Kapitel 2.3) nicht weiter betrachtet, da sie für die Kraftwerksanwendung nicht realisierbar scheint. Aus einer früheren Arbeit [Schreier 2005] zur CO<sub>2</sub>-Absorption aus Rauchgasen war hervorgegangen, dass eine chemische Wäsche bei etwa 4,5 bar günstig sein könnte, daher wurde eine Wäsche bei diesem

Druck untersucht. Dabei wurde davon ausgegangen, dass das Rauchgas aufgrund der großen Volumenströme in 4 parallelen Axialverdichtern adiabat auf den gewünschten Druck gebracht wird, wobei die adiabate Verdichtung nach folgender Formel berechnet werden kann.

$$L_{12} = \frac{mRT}{\kappa - 1} \left[ \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right]$$

Dadurch ergibt sich für den Rauchgasstrom im Referenzkraftwerk Nordrhein-Westfalen ein elektrischer Energiebedarf von 110 MW<sub>el</sub>. Um diese Verluste teilweise zu kompensieren wurde eine Verschaltung nach dem Kompander-Prinzip untersucht, diese ist in **Abbildung 59** dargestellt.



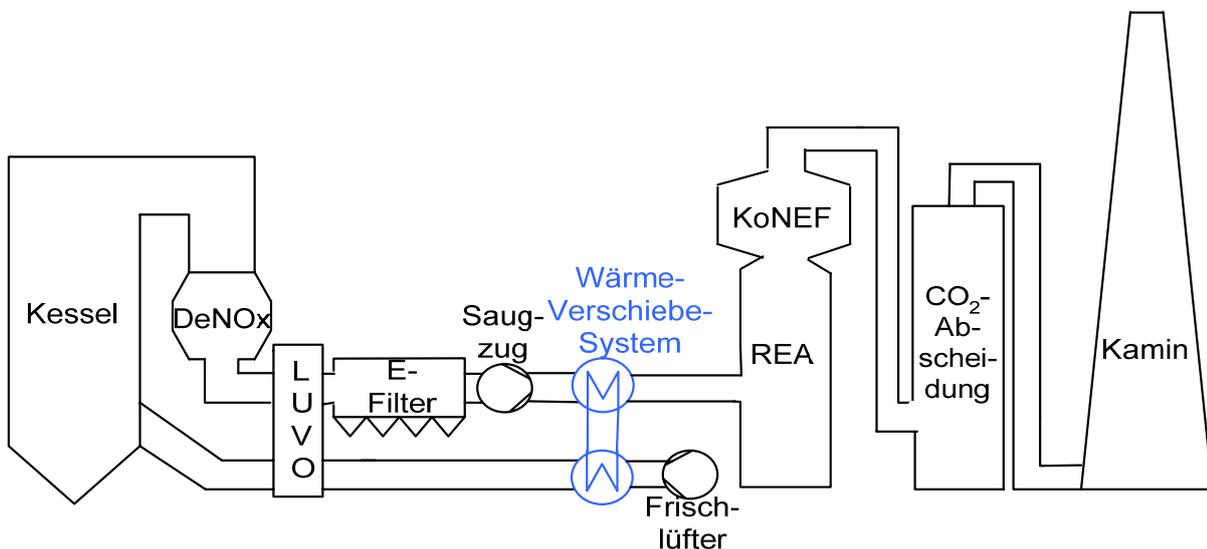
**Abbildung 59:** Kompander-Prinzip

Das verdichtete Rauchgas wird dabei entweder mit Hilfe von Kühlwasser oder Ammoniak gekühlt. Auf die Nutzung von Restwärme wird im Folgenden noch eingegangen. Das gekühlte Rauchgas gelangt dann in den Absorber. Das Reingas, das den Absorber verlässt, wird mit Dampf aus der Mitteldruckturbine aufgeheizt und in einer Gasturbine entspannt. Die Aufheizung mit Dampf aus der Mitteldruckturbine ist notwendig, damit die Gasturbine wenigstens einen Teil der benötigten Verdichterenergie aufbringen kann. Allerdings steht der abgezweigte Dampf dann nicht mehr zur Verfügung, um in der Dampfturbine Arbeit zu leisten und hat somit auch einen negativen Einfluss auf den Kraftwerkswirkungsgrad. Da der Gasstrom in der Turbine um den CO<sub>2</sub>-Anteil gemindert ist und der Druck durch die Wärmetauscher und den Absorber absinkt, liefert die Gasturbine 48 MW<sub>el</sub>. Durch diese Verschaltung sinkt der Nettowirkungsgrad des Kraftwerks auf etwa 28 % also um etwa 18 Prozentpunkte. Wird die Verdichtung mit Zwischenkühlungen durchgeführt, steigt zwar der apparative Aufwand, jedoch sinkt der benötigte Energiebedarf. Eine weitere Minderung des Energiebedarfs kann erzielt werden, wenn die abgeführte Wärme in einem Ammoniakkreislauf genutzt wird, um dort nach dem Schema eines Organic-Rankine-Cycles eine Ammoniakturbine zu betreiben. Mit diesen Hilfsmitteln kann der Wirkungsgradverlust auf 16 Prozentpunkte verglichen mit dem Referenzkraftwerk Nordrhein-Westfalen reduziert werden. Da dies jedoch ein deutlich schlechterer Wirkungsgrad ist als im drucklosen Betrieb und darüber hinaus der apparative Aufwand höher ist, wurde die Druckwäsche nicht weiter untersucht. Ferner hatten Laborversuche

(vgl. Kapitel 2.3) ergeben, dass die Verbesserung der Absorption bei erhöhtem Druck hauptsächlich auf die physikalische Absorption zurückzuführen ist und die daraus resultierenden Effekte als eher gering eingestuft werden können.

### 2.10.2.2 Restwärmenutzung

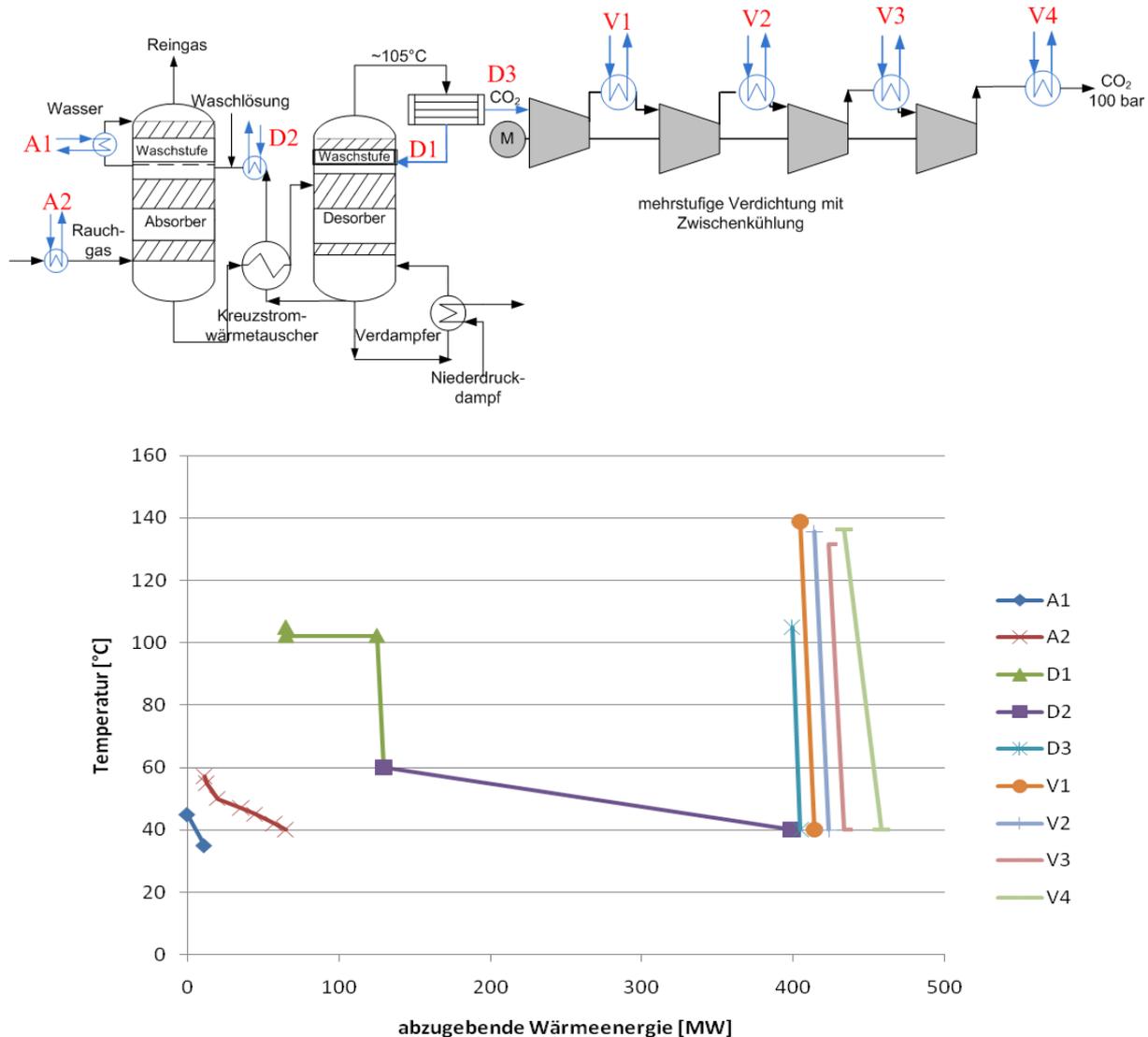
Da es sich bei der Absorption um eine exotherme Reaktion handelt, ist es von Vorteil das Rauchgas vor Eintritt in den Absorber auf etwa 40°C abzukühlen. Dadurch wird darüber hinaus erreicht, dass Wasser aus dem Rauchgas auskondensiert werden kann und somit nicht in den Absorptions- und Desorptions-Prozess geleitet wird. Dort müsste es am Desorberkopf ausgeschleust werden, um die Wasserbilanz zu schließen. In diesem Fall wäre es allerdings mit Aminen und Degradationsprodukten verunreinigt, während es, wenn es vor dem Absorber ausgeschleust wird, wieder in die Rauchgasentschwefelungsanlage zurück geleitet werden kann. Um die Wasserverdampfung in der Rauchgasentschwefelungsanlage zu minimieren, kann ein Wärmeverschiebesystem genutzt werden (siehe **Abbildung 60**).



**Abbildung 60:** Rauchgasweg mit Wärmeverschiebesystem

Das im Wärmeverschiebesystem befindliche Prozessmedium nimmt die Wärme vor der Rauchgasentschwefelung auf und erwärmt damit die Frischluft, wodurch der Kraftwerkswirkungsgrad um 0,5 %-Punkte steigt. Da die Frischluft schon vorgewärmt in den Luftvorwärmer (Luvo) gelangt, muss dieser größer dimensioniert werden. Ljungström-Luvos können nur bis zu einer gewissen Größe gebaut werden, weshalb entweder auf einen Luvo vom Rothemühletyp ausgewichen oder eine zweistraßige Luftvorwärmung vorgenommen werden muss. Im BoA-Block Niederaußem wird ein derartiges Wärmeverschiebesystem eingesetzt. Als Wärmeträgermedium wird dabei Wasser verwendet. Da es sich bei dem BoA-Block um einen 1.000 MW Block handelt, ist dort ohnehin der Einsatz von zwei Ljungström-Luvos notwendig [Tippkötter 2004].

Wie bereits erwähnt, fällt bei der CO<sub>2</sub>-Abtrennung und Verdichtung an verschiedenen Stellen Abwärme an, deren Nutzung im Folgenden untersucht werden soll. **Abbildung 61** zeigt die abfallenden Wärmeströme in einem Q, T-Diagramm. Es ist deutlich zu erkennen, dass der größte Wärmestrom (D2) bei der Kühlung der regenerierten Lösung anfällt, allerdings auf einem sehr niedrigen Temperaturniveau (40-60°C).



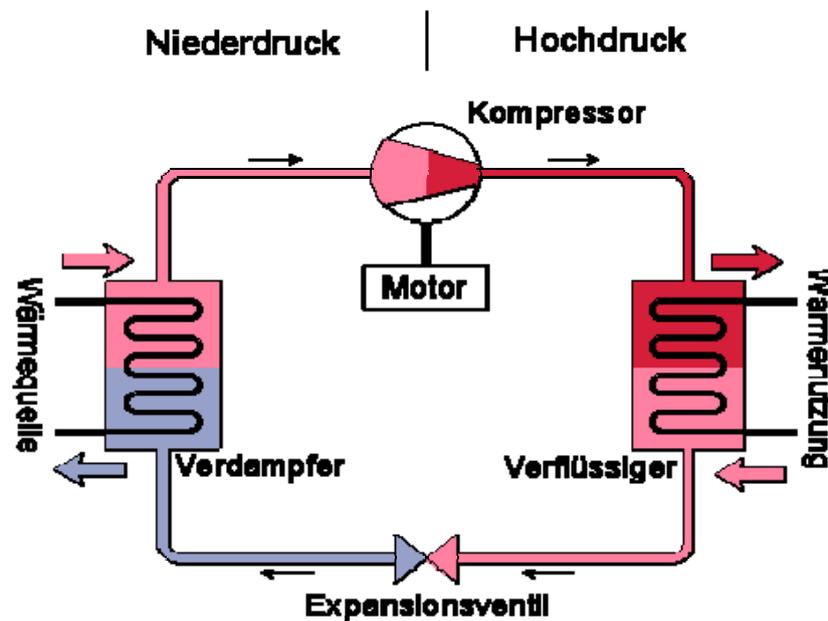
**Abbildung 61:** Wärmequellen bei der CO<sub>2</sub>-Abtrennung und Verdichtung

Als Möglichkeiten zur Restwärmenutzung werden im Folgenden der Einsatz einer oder mehrerer Wärmepumpen sowie der Einsatz eines Organic-Rankine-Cycles oder Kalina-Cycles untersucht.

### Wärmepumpe

Die Technik einer Wärmepumpe basiert darauf, dass ein Prozessmedium bei einer niedrigen Temperatur verdampft wird, dann mittels Kompression auf eine höhere Temperatur gebracht und diese hohe Temperatur genutzt wird, um an anderer Stelle Wärme abzugeben, wobei das Medium kondensiert. In einem Ventil wird das Prozessmedium wieder entspannt. **Abbildung 62** zeigt das

Funktionsschema einer Wärmepumpe.



Bildquelle: [www.blechschmidt.de/.../Waermepumpe%20schema.gif](http://www.blechschmidt.de/.../Waermepumpe%20schema.gif)

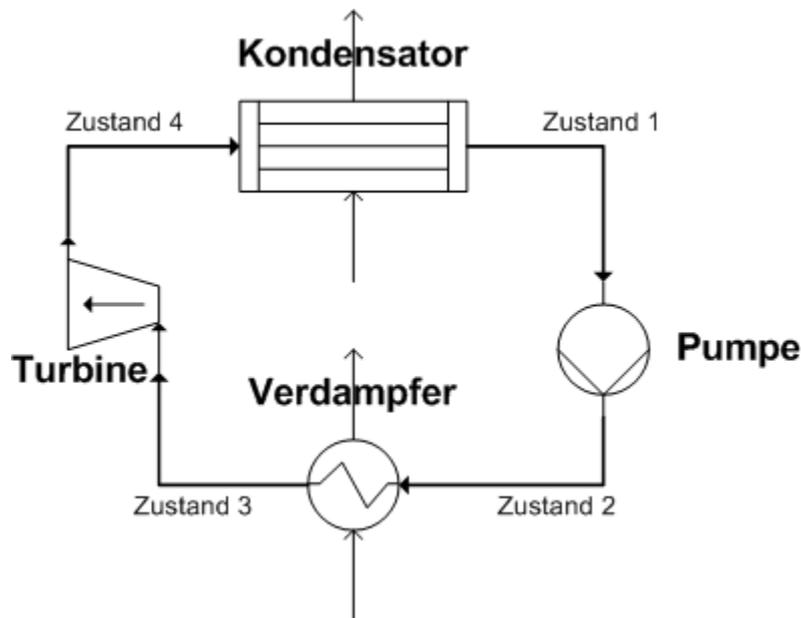
**Abbildung 62:** Wärmepumpe

Um eine Wärmepumpe sinnvoll einsetzen zu können, muss im Prozess ein Abnehmer für die Wärme auf einem höheren Temperaturniveau vorhanden sein. Im Kraftwerksprozess kommt dafür die Speiswasservorwärmung in Frage. Diese ist jedoch ausreichend durch die Abwärmenutzung des im Verdampfer des Desorbers kondensierenden Dampfes und die Turbinenanzapfungen versorgt. Simulationen, in denen das Waschmittel in geringem Maße heruntergekühlt wurde, bevor es in den eigentlichen Waschmittelkühler (D2 in Abbildung 61) geleitet wird und die Wärme in die Speiswasservorwärmung übergeben wird, ergaben eine Nettowirkungsgradsteigerung von 0,06 %-Punkten. Wird die Wärme aus dem Kondensator am Desorberkopf genutzt, um das Speiswasser vorzuwärmen, steigt der Nettowirkungsgrad um 0,49 %-Punkte.

Im CO<sub>2</sub>-Abtrennungsprozess wird im Verdampfer sowie zur Vorheizung des beladenen Waschmittels Wärmeenergie benötigt. Für diese beiden Anwendungen kommen jedoch nur Wärmequellen mit hohen Temperaturen in Frage, also die Zwischenkühlungen der CO<sub>2</sub>-Verdichtung und der Kondensator am Desorberkopf. Bei diesen Wärmequellen fallen jedoch nur sehr kleine Wärmeströme an. Dennoch wurden Simulationen mit in das System integrierten Wärmepumpen durchgeführt. Eine Wärmepumpe, die die am Desorberkopf abzuführende Wärme in den Desorbersumpf verschiebt, brachte eine Wirkungsgradverbesserung von 0,7 %-Punkten mit sich.

Organic-Rankine-Cycle

Bei einem Organic-Rankine-Cycle (ORC) handelt es sich um einen Clausius-Rankine Kreisprozess, bei dem das Arbeitsmedium Wasser durch ein organisches Medium ersetzt wird. Grund dafür ist eine niedrigere Siedetemperatur, was den Einsatz auch bei Wärmequellen mit kleinen Temperaturen ermöglicht.



**Abbildung 63:** Organic-Rankine-Cycle

Das Arbeitsmedium wird zunächst in einem Wärmetauscher verdampft (2 → 3) und anschließend in einer Turbine entspannt (3 → 4), um nutzbare Arbeit zu gewinnen. Danach erfolgt eine Kondensation (4 → 1) und zuletzt eine Verdichtung des flüssigen Mediums in einer Pumpe (1 → 2).

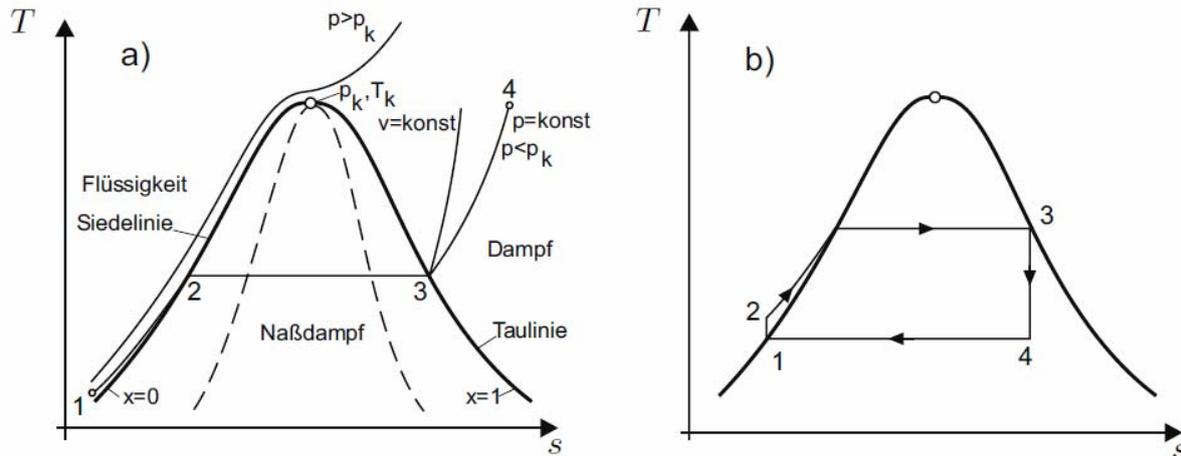
Die in einem ORC-Prozess maximal zu erzielende Leistung entspricht der Wellenleistung der Turbine, welche mit folgender Formel (bei Vernachlässigung der Änderung der kinetischen Energie sowie der Dissipation und Annahme einer adiabaten Arbeitsweise) errechnet werden kann [Baehr 2006].

$$P_{12} = \dot{m} \cdot w_{t,12} = \dot{m} \cdot (h_2 - h_1)$$

Eine Steigerung der Turbinenleistung kann somit erzeugt werden, wenn Massenstrom oder Enthalpiedifferenz erhöht werden. Um den Einfluss auf die Enthalpie zu veranschaulichen, kann eine Prozessdarstellung im T-s-Diagramm erfolgen, da folgende Beziehung gilt [Baehr 2006]

$$h_2 - h_1 = \int_{s_1}^{s_2} T ds$$

bei p = konst.



**Abbildung 64:** a) T-s-Diagramm eines Reinstoffes b) T-s-Diagramm eines ORC [Strauß 2006]

Wie **Abbildung 64** (a) zeigt, geschieht die Verdampfung im Nassdampfgebiet unter isothermen Bedingungen. Das Nassdampfgebiet wird durch die Siede- und Taulinie begrenzt.

Die Enthalpiedifferenz lässt sich als die geschlossene Fläche zwischen Isobaren in einem T-s-Diagramm beschreiben (**Abbildung 64** (b)). Diese lässt sich vergrößern, indem man den oberen Prozessdruck, und somit auch die Temperatur am Turbineneintritt, erhöht oder den unteren Prozessdruck absenkt. Da der untere Systemdruck durch eine Kondensation bei 30 °C festgelegt ist, kann die Turbinenleistung entweder durch eine Erhöhung des Massenstroms oder einer Erhöhung des oberen Systemdrucks gesteigert werden.

Alternativ kann auch die thermodynamische Mitteltemperatur gesteigert werden, was eine höhere Leistung durch den Kreisprozess bewirkt [Baehr 2006].

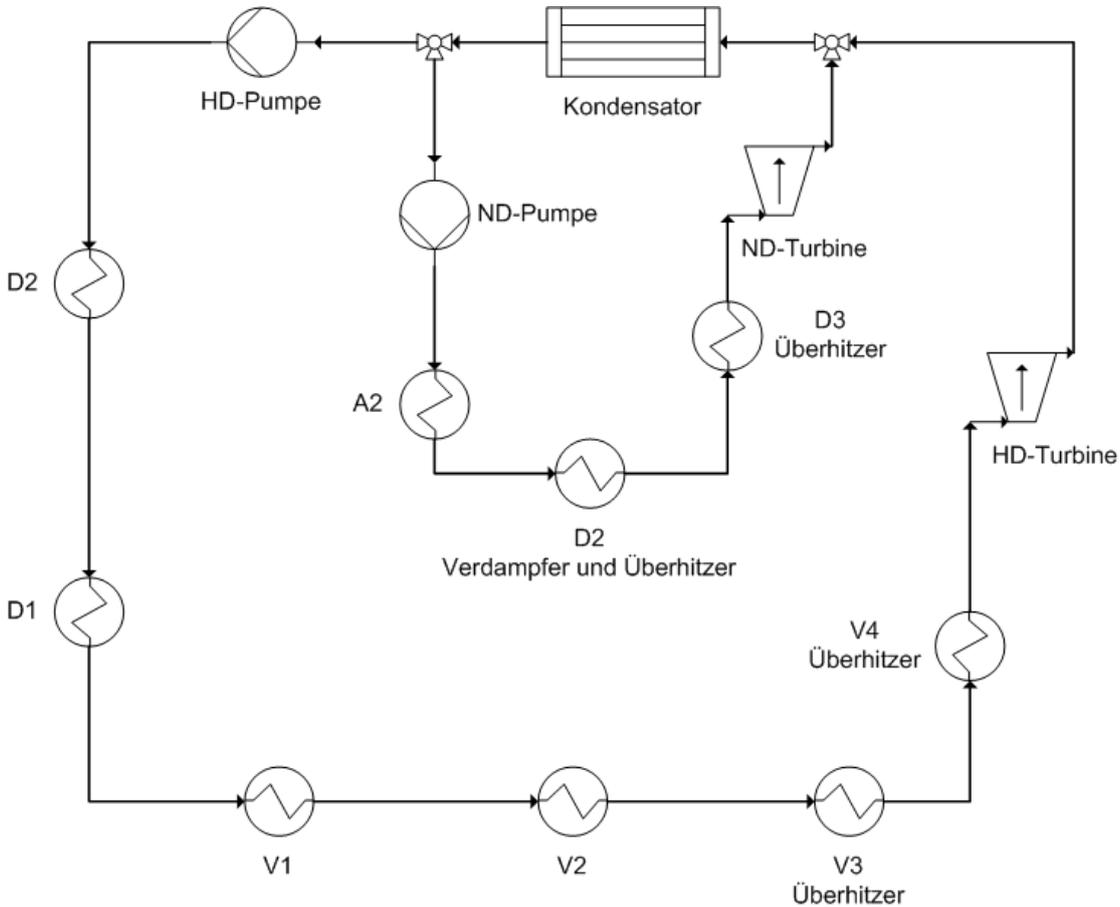
$$T_m = \frac{h_2 - h_1}{s_2 - s_1}$$

Für den Betrieb eines ORC wird eine Pumpe benötigt, wodurch sich die maximal gewinnbare Energie durch die Pumpenwellenleistung verringert. Darüber hinaus kann ein isentroper Betrieb von Turbine und Pumpe nicht gewährleistet werden, da es zu Dissipation, wie z. B. Reibungsverlusten, kommt.

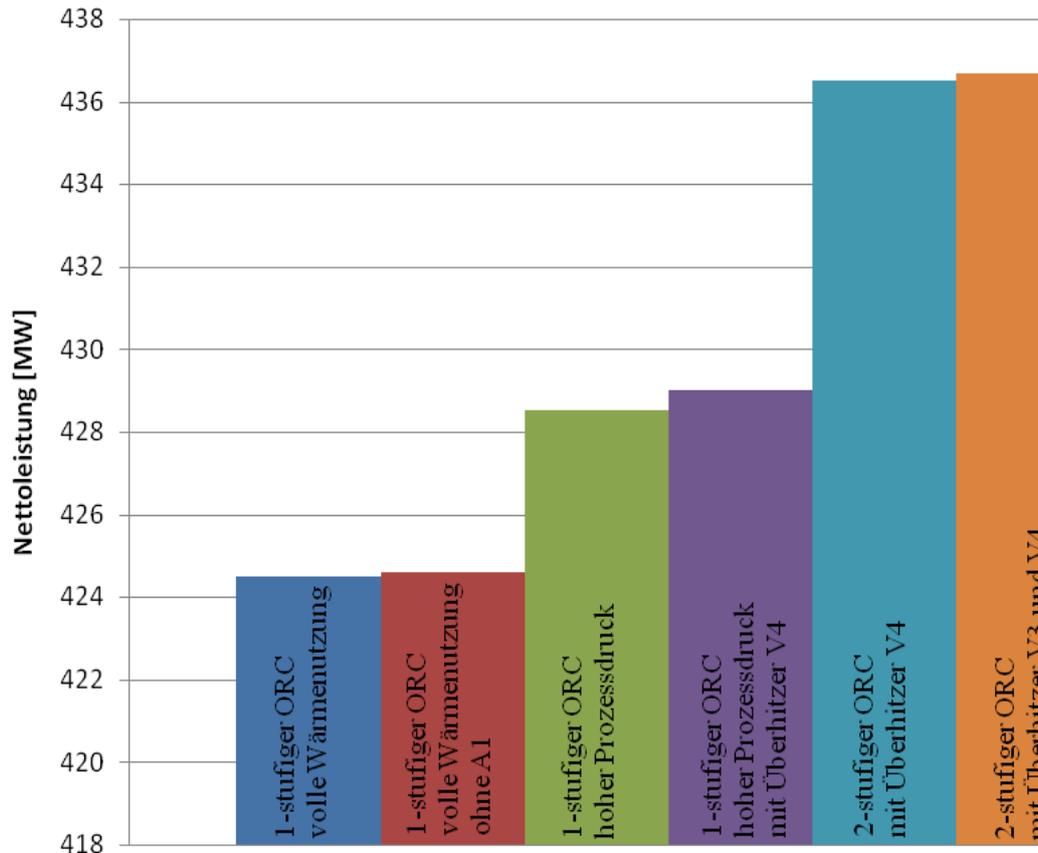
Zunächst wurde ein geeignetes Arbeitsmedium für den ORC gesucht. Dies erfolgte durch Modellierung eines Beispielskreislaufs mit den Wärmequellen in einem Kraftwerk mit CO<sub>2</sub>-Abtrennung. Alle in der Epsilon Professional Stoffdatenbank vorhandenen Kühlmittel wurden in diesem Kreislauf simuliert. Ammoniak erwies sich als das Medium, das bei einem relativ geringen Massenstrom die größte Turbinenleistung erbringen kann, daher wurde es für alle weiteren Simulationen als Prozessmedium festgelegt.

Durch die Variation verschiedener Parameter bei einer konstanten Kondensationstemperatur von 30 °C zeigte sich, dass es am Günstigsten ist, den Prozess als zweistufigen ORC mit zwei Turbinen bei unterschiedlichen Drücken zu betreiben. Darüber hinaus konnte gezeigt werden,

dass eine Überhitzung des Ammoniaks zu einer Verbesserung des Wirkungsgrades führt (vgl. **Abbildung 65** und **Abbildung 66**). Die Abkürzungen in den Abbildungen entsprechen den Bezeichnungen in **Abbildung 61**.



**Abbildung 65:** Verschaltung des 2-stufigen ORC-Prozesses



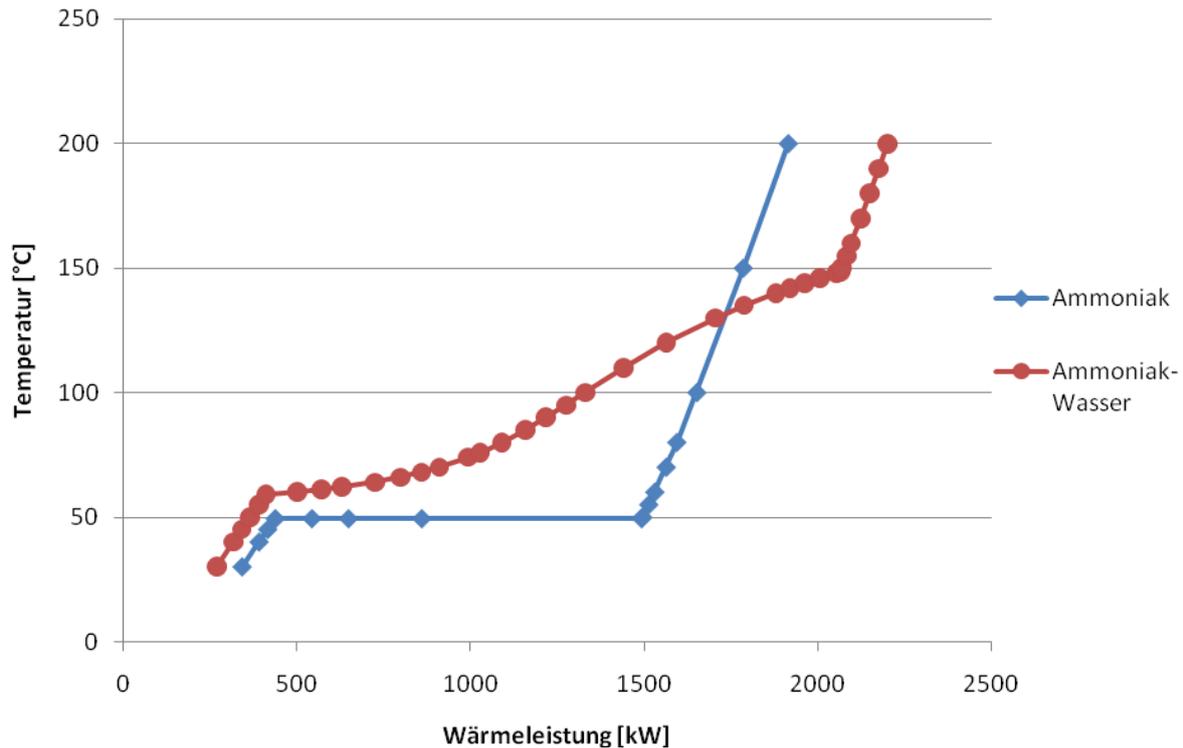
**Abbildung 66:** Vergleich verschiedener ORC-Modelle

Durch diese Maßnahme kann der Nettowirkungsgrad des Kraftwerks mit CO<sub>2</sub>-Abtrennung auf 36,08 % angehoben werden, was einem Verlust verglichen mit dem Referenzkraftwerk Nordrhein-Westfalen von weniger als 10 %-Punkten entspricht.

### Kalina-Prozess

Der Kalina-Prozess kann grundsätzlich als Organic-Rankine-Cycle beschrieben werden, bei dem ein Ammoniak-Wasser-Gemisch das reine Arbeitsmedium ersetzt. Dabei dient das Wasser als Lösungsmittel (Ammoniak ist die leichter flüchtige Komponente), weshalb man bei einer Kondensation von Absorption und bei einer Verdampfung von Desorption sprechen kann [Köhler 2005].

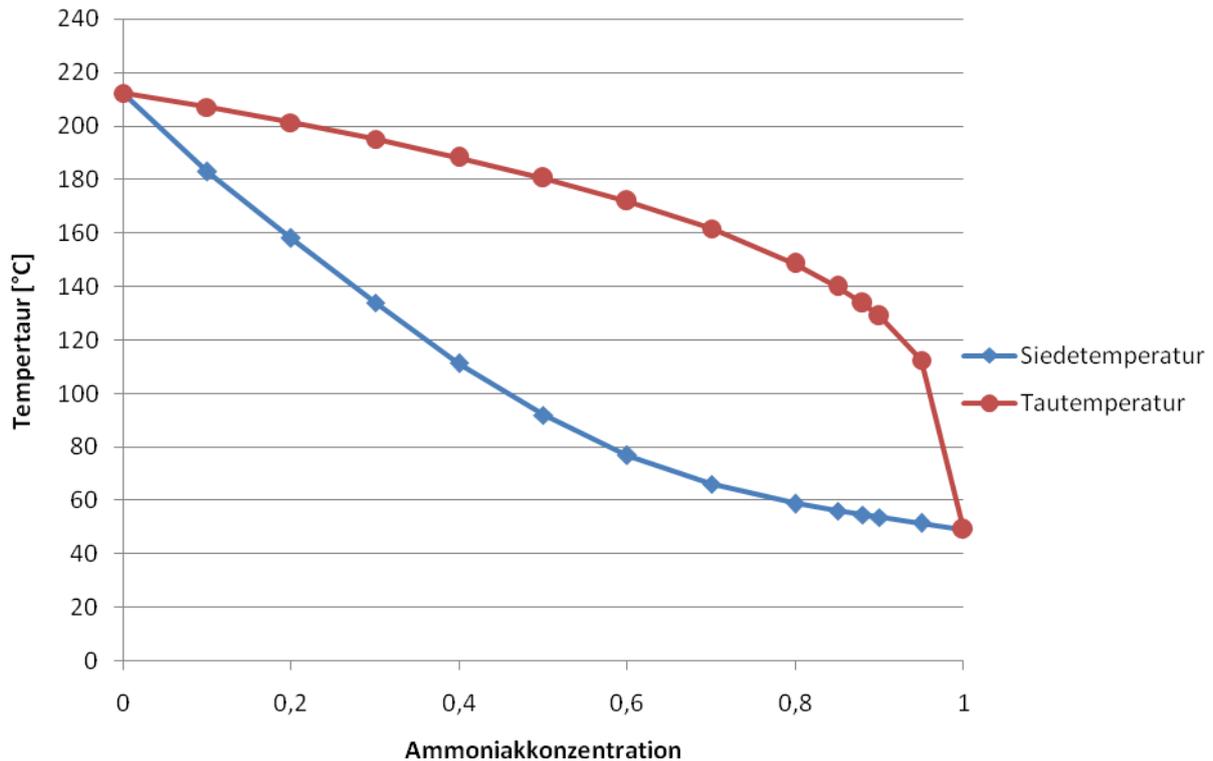
Da es sich um ein zeotropes Gemisch [Mlcak 2004] handelt, findet die Verdampfung und Kondensation nicht bei konstanter Temperatur statt. Dieser Unterschied zwischen dem Reinstoff Ammoniak und dem Ammoniak-Wasser-Gemisch kann in einem  $\dot{Q}$ - $T$ -Diagramm dargestellt werden. Dazu wurden in Epsilon Professional die Temperaturen für beide Ströme bei gleichen Bedingungen ( $p = 20$  bar;  $\dot{m} = 1$  kg/s) variiert, das Verhältnis für die Zusammensetzung des Ammoniak-Wasser-Gemisch betrug 0,8. Die Wärmeleistung wurde vom Programm errechnet und ausgegeben.



**Abbildung 67:** Vergleich der Verdampfung von Ammoniak und eines Ammoniak-Wasser-Gemisches

Anhand der **Abbildung 67** kann ein signifikanter Unterschied bei der Verdampfung festgestellt werden. So findet die Verdampfung des Ammoniak-Wasser-Gemisches, wie schon erwähnt, nicht bei einer konstanten Temperatur statt. Außerdem wird für eine komplette Verdampfung eine viel höhere Wärmeleistung benötigt, wobei die Temperatur des Sattdampfes eines Ammoniak-Wasser-Gemisches weit höher ist, als von reinem Ammoniak.

Um den Einfluss der Zusammensetzung - welche im Folgenden mit  $x_A$  bezeichnet wird - d.h. des Anteils an Ammoniak im Gemisch, zu untersuchen, wird in Epsilon Professional bei einem Strom mit konstanten Bedingungen ( $p = 20 \text{ bar}$ ;  $\dot{m} = 1 \text{ kg/s}$ ) die Zusammensetzung variiert und die Siede- sowie Tautemperatur abgegriffen. Eine Auftragung erfolgt in einem  $T$ - $x$ -Diagramm (siehe **Abbildung 68**).



**Abbildung 68:** Einfluss der Ammoniakkonzentration auf die Verdampfung eines Ammoniak-Wasser-Gemisches

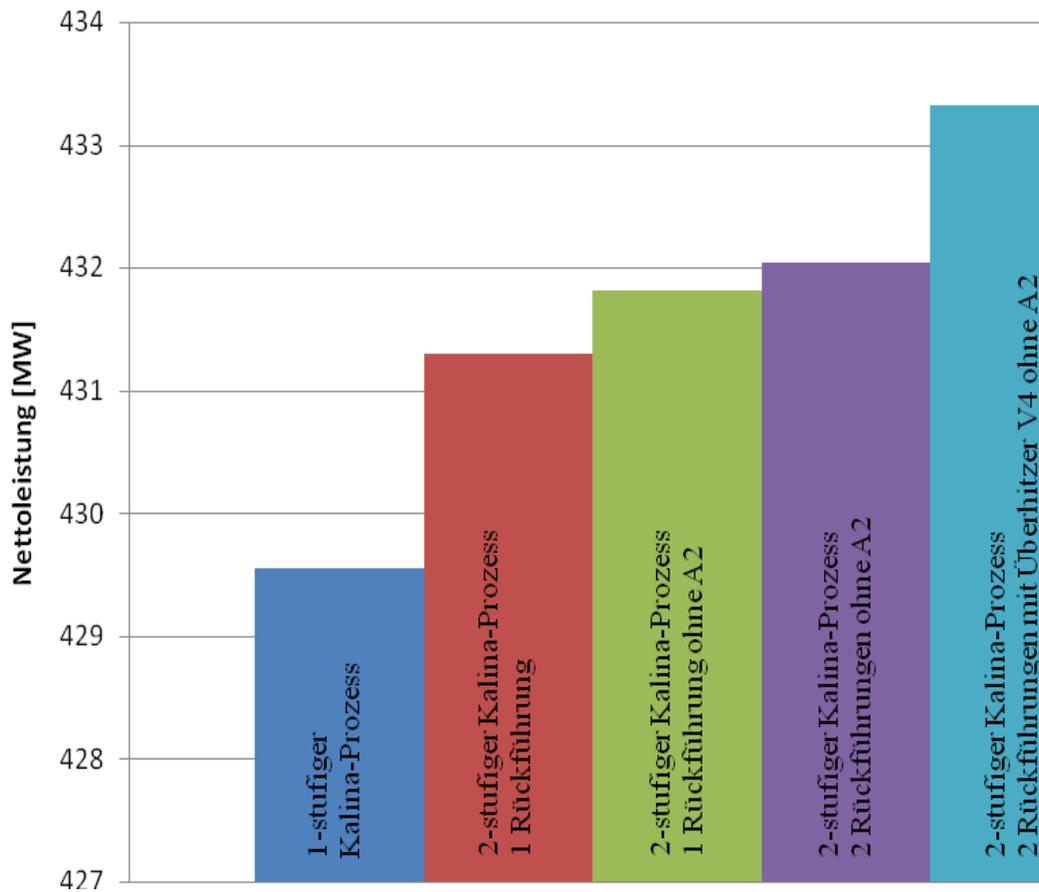
Die Zusammensetzung des Gemisches hat einen großen Einfluss auf die Verdampfungstemperatur. Mit höherem Anteil an Ammoniak im Gemisch kann die Siedetemperatur gesenkt werden. Eine Erhöhung der Zusammensetzung führt dazu, dass bei konstantem Druck und konstanter Temperatur eine größere Dampfmenge erzeugt wird. Somit besitzt das Gemisch im Gegensatz zu einem reinen Stoff einen weiteren Freiheitsgrad für die Auslegung eines Kreislaufs. Neben Temperatur und Druck ist dies die Zusammensetzung.

Da es sich bei Ammoniak in einem Ammoniak-Wasser-Gemisch um die leichter flüchtige Komponente handelt, wird diese bei Überschreitung der Siedetemperatur primär verdampft. Somit besitzt das Gas im Nassdampfgebiet eine hohe und die Flüssigkeit eine niedrige Ammoniakkonzentration. Diese Eigenschaft kann man sich zunutze machen, um durch eine Gas-Flüssig-Trennung und anschließende Vermischung mit dem Prozessstrom die Zusammensetzung des Gemisches zu verändern.

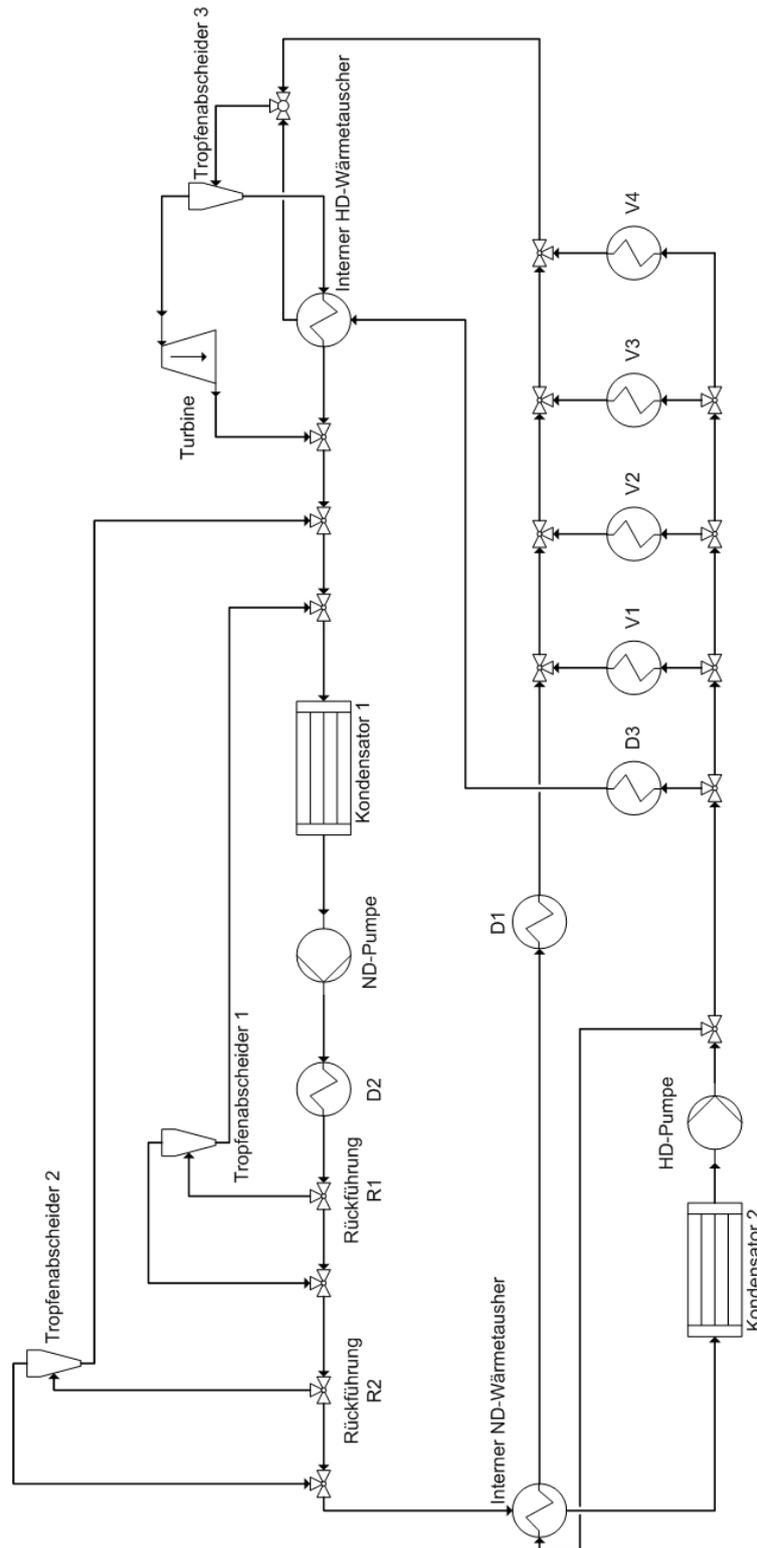
Der Druck beeinflusst die Siede- und Tautemperatur, wobei mit höherem Druck die Temperaturen steigen. Da mit steigender Ammoniakkonzentration die Siedetemperatur sinkt, kann in einem Kalina-Prozess der Druck erhöht werden, um trotzdem eine Verdampfung bei gleichen Temperaturen zu erreichen. Umgekehrt ist es bei der Kondensation möglich, mit sinkender Zusammensetzung den Druck für eine Kondensation bei 30 °C zu senken.

Somit ist es ein Ziel im Kalina-Prozess die Differenz in der Zusammensetzung vor der Turbine und vor der Kondensation möglichst hoch zu halten.

Bei Parameterstudien zum Kalina-Prozess erwies es sich als energetisch günstigste Lösung, einen zweistufigen Kalina-Prozess mit zwei Rückführungen und ohne Nutzung der Rauchgaswärme vor dem Absorber einzusetzen. Durch diese Verschaltung lässt sich die Nettoleistung des Kraftwerks mit CO<sub>2</sub>-Abtrennung um 13,11 MW steigern. **Abbildung 70** zeigt die Verschaltung dieses Prozesses. Die Bezeichnungen der Wärmetauscher können **Abbildung 61** entnommen werden. **Abbildung 69** zeigt einen Vergleich verschiedener Möglichkeiten der Nutzung des Kalina-Prozesses.



**Abbildung 69:** Vergleich verschiedener Kalina-Prozess Modelle



**Abbildung 70:** Zweistufiger Kalina-Prozess mit zwei Rückführungen ohne Rauchgaskühlung

In **Tabelle 22** werden die effizientesten Modelle gegenüber gestellt. Es zeigt sich, dass mit einem Organic-Rankine-Cycle der Wirkungsgradverlust auf unter 10°-Punkte gesenkt werden kann, der Kalina-Prozess führt zu Wirkungsgradverlusten von etwa 10°-Punkten. Durch eine Herabsetzung

der Kondensationstemperatur in der kalten Jahreszeit lässt sich der Wirkungsgrad der Kreisprozesse weiter steigern. Auch eine Erhöhung des Prozessdrucks würde den Wirkungsgrad positiv beeinflussen, allerdings würde das zu einer weiteren Expansion ins Nassdampfgebiet führen. Bei den hier durchgeführten Simulationen betrug der Dampfgehalt am Turbinenaustritt 90%.

**Tabelle 22:** Vergleich des effizientesten ORC mit dem effizientesten Kalina-Prozess

Modell	ORC	Kalina
Nettoleistung [MW]	436,69	433,32
Netto-Wirkungsgrad [%]	36,08	35,8
Massenstrom [kg/s]	217,53	131,89
oberer Prozessdruck [bar]	56	40
Anzahl Wärmetauscher	17	13
Anzahl Turbinen	2	1
Anzahl Pumpen	2	2
Anzahl Phasentrenner	0	3

### 2.10.2.3 Rauchgasrezirkulation

Der Durchmesser des CO<sub>2</sub>-Absorbers würde, falls nur eine Kolonne gebaut würde bei etwa 18 m liegen. Die Größten bisher gebauten Kolonnen haben allerdings nur Durchmesser von bis zu 15 m. Daher müssten in der praktischen Umsetzung wahrscheinlich mehrere Kolonnen parallel betrieben werden. Als Alternative hierzu kann die Rezirkulation des Rauchgases in Betracht gezogen werden, da dadurch der CO<sub>2</sub>-Gehalt im Rauchgas erhöht und der N<sub>2</sub>-Gehalt gesenkt wird, der Gesamtrauchgasstrom wird dabei verringert. Da bei der Verbrennung von einer Luftzahl von 1,15 ausgegangen wird, muss ein Teil der Verbrennungsluft durch reinen Sauerstoff ersetzt werden. Dieser muss von einer Luftzerlegungsanlage bereit gestellt werden. Durch den hohen Energiebedarf der Luftzerlegungsanlage steigt jedoch mit steigender Rezirkulation auch der Wirkungsgradverlust an, bei einer 50%igen Rezirkulation liegt er bei 15%-Punkten. Aus diesem Grund wird die Rauchgasrezirkulation nicht weiter betrachtet.

### 2.10.2.4 Fazit

In **Tabelle 23** sind die Ergebnisse der Kraftwerkssimulation mit verschiedenen Verschaltungsmöglichkeiten dargestellt. Die besten Wirkungsgrade können mit einem zweistufigen Organic-Rankine-Cycle erzielt werden, ähnlich gute Ergebnisse liefert ein zweistufiger Kalina-Prozess, wobei letzter verfahrenstechnisch aufwendiger ist, da das Prozessmedium mehrmals getrennt und wieder zusammengeführt werden muss. Eine Wärmepumpe kann ebenfalls zur Verbesserung des Wirkungsgrades beitragen und erfordert dabei weniger apparativen Aufwand. Die CO<sub>2</sub>-Wäsche unter Druck sowie die Rauchgasrezirkulation führen zu einer Verschlechterung des Wirkungsgrades und erscheinen daher für den Einsatz im Kraftwerk ungeeignet.

**Tabelle 23:** Zusammenfassung der Simulationsergebnisse

Bezeichnung	$\eta_{\text{netto}}$	$\Delta\eta_{\text{netto}}$
RKW NRW	45,9 %	-
RKW NRW mit CO <sub>2</sub> -Abscheidung	~ 33-34 %	12 – 13 %-Punkte
RKW NRW mit CO <sub>2</sub> -Abscheidung bei erhöhtem Druck	~ 30 %	16 %-Punkte
RKW NRW mit CO <sub>2</sub> -Abscheidung und Wärmepumpe	~ 35 %	11 %-Punkte
RKW NRW mit CO <sub>2</sub> -Abscheidung und ORC	> 36 %	< 10 %-Punkte
RKW NRW mit CO <sub>2</sub> -Abscheidung und Kalina-Kreislauf	< 36 %	> 10 %-Punkte
RKW NRW mit CO <sub>2</sub> -Abscheidung und 50% Rauchgas-Rezirkulation	~ 31 % wegen Luftzerlegungsanlage	~ 15 %-Punkte

### 2.11 Machbarkeitsstudie Bleed-Stream-Aufbereitung

Im Rahmen des Projektes wurden verschiedene Ansätze zur Behandlung eines Waschmittel-Teilstroms (bleed stream) verglichen. Durch oxidative, chemische und thermische Einflüsse kommt es in den Waschmitteln im Laufe ihres Einsatzes in CO<sub>2</sub>-Gaswäschen zur Degradation. Durch Reaktionen mit Bestandteilen des Rauchgases sowie des Waschmittels (Precursoren) können z.B. Salze gebildet werden. Je nach gewähltem Waschmittel bilden sich darüber hinaus unterschiedliche reversible sowie irreversible Degradationsprodukte.

Die Degradation führt einerseits zur Bildung unerwünschter Verbindungen im Waschmittel, die beispielsweise Korrosion auslösen können, andererseits steht die vollständige Reaktivität des Waschmittels für die Gasreinigungsaufgabe nicht mehr zur Verfügung. Für das Waschmittel Monoethanolamin (MEA) sind in der **Tabelle 24** einige typische Degradationsprodukte sowie die jeweiligen Auslöser aufgeführt.

**Tabelle 24:** Degradation von Monoethanolamin (MEA) [Jenkins 2002, Amine Best Practise Group 2007]

Auslöser	Degradationsprodukt	Eigenschaften
O <sub>2</sub>	Carbonsäuren (Essigsäure, Ameisensäure)	Zwischenprodukt
SO <sub>x</sub> , NO <sub>2</sub> , Na, Cl, ...	HSS: Formiate, Acetate, Sulfate	korrosiv, irreversibel
Essigsäure	Ethylendiamintetraessigsäure (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Komplexbildner, „Eisenpumpe“
CO <sub>2</sub>	Hydroxyethylethylendiamin (HEED)	korrosiv, irreversibel
HEED	Ethylendiamin (C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )	Polymer, irreversibel

Daher sind Technologien vorzusehen, die eine Aufbereitung eines Waschmittel-Teilstroms und eine sichere Ausschleusung kritischer Reaktions- und Degradationsprodukte ermöglichen. Der Waschmittel-Teilstrom (oder auch bleed stream) kann dabei entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich entnommen und anschließend in einem Batch- oder kontinuierlichem Prozess aufbereitet werden. Diese bleed stream Aufbereitung wird im Folgenden exemplarisch für das Referenzkraftwerk NRW, für welches eine Ergänzung um eine CO<sub>2</sub>-Gaswäsche unter Verwendung einer 30 %igen MEA-Lösung (5 molar) angenommen wird, dargestellt. Dabei wird auf Simulationsergebnisse (siehe Kapitel 2.10) und auf Berechnungen auf Basis von Literaturdaten zurückgegriffen.

### **Referenzkraftwerk NRW mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung**

Das Referenzkraftwerk NRW weist eine elektrische Nettoleistung von 556 MW<sub>el</sub> und einen Nettowirkungsgrad von 45,9 % aus. Damit lässt sich der CO<sub>2</sub>-Massenstrom von 412 t/h bestimmen [UBA 2006, VGB 2004], von dem bei einer angenommenen 90 %igen Abscheidung 370 t/h über den CO<sub>2</sub>-Gaswäscher abgetrennt werden müssen. Die Differenz zwischen der Waschmittelbeladung im Absorber (rich amine) und der nach Desorber (lean amine) sollte zur Vermeidung eines erhöhten Energieeintrags (overstripping) begrenzt werden [Rochelle 2009, Oexmann 2009]. Diese sogenannte nutzbare Beladungsdifferenz wird für die folgenden Abschätzungen auf 0,2 mol CO<sub>2</sub>/mol MEA (0,144 kg CO<sub>2</sub>/kg MEA) festgelegt. Damit ergibt sich bei einer 30 Gew.-% wässrigen MEA-Lösung ein Waschmittelstrom von 8.567 t/h mit 2.570 t/h MEA.

Der Massenstrom des aufzubereitenden bleed stream ergibt sich unter Verwendung von Daten aus [Knudsen et al. 2009] und [Chapel et al. 1999] aus dem Verbrauch an MEA durch die Bildung von heat stable salts (HSS), durch Oxidation sowie durch thermische Einflüsse. In dem EU-Projekt CASTOR wurde ein 500 h Versuch an der Pilotanlage Esbjerg mit frischer MEA-Lösung bei einer Ausgangskonzentration von ungefähr 0,5 Gew.-% HSS aus vorhergehenden Parameterstudien durchgeführt. Auf eine Aufbereitung in einem Reclaimer wurde verzichtet. Aufgrund der sehr geringen Rauchgaskonzentration an SO<sub>2</sub> von lediglich 30 mg SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> Rauchgas am betrachteten Kraftwerksstandort betrug der Verbrauch pro Tonne abgeschiedenem CO<sub>2</sub> lediglich 0,2 kg MEA. Die Kohlekraftwerke in der BRD emittieren allerdings durchschnittlich 140 mg SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>, woraus sich ein Verbrauch wegen HSS-Bildung von 1 kg MEA/t CO<sub>2</sub> ergab.

Durch den Einfluss von Sauerstoff im Rauchgas wurde bei den Untersuchungen in Esbjerg ein Verbrauch von 0,4 kg MEA/t CO<sub>2</sub> ermittelt, thermische Einflüsse verursachten einen Waschmittelverbrauch von 0,8 kg MEA/t CO<sub>2</sub>. Angewendet auf das Referenzkraftwerk NRW resultiert aus diesen Verbrauchsdaten ein bleed stream Massenstrom von 2,7 t/h bzw. ein Waschmittelteilstrom von 0,032 % des umlaufenden Waschmittels, der stündlich aufbereitet werden muss. Die Einsatzzeit des Waschmittels bei den Untersuchungen in Esbjerg lag mit 500 h deutlich unter den in technischen Maßstäben zu erwartenden Zeiträumen. Bei längeren Einsatzzeiten des Waschmittels ist daher mit einem Anstieg der Degradation zu rechnen [Davis 2009, Sexton 2006], nicht zuletzt wegen der sukzessiven Anreicherung von Degradationsprodukten, den durch sie eingeleiteten Folgereaktionen sowie bisher noch nicht vollständig geklärter Degradationspfade. Aus diesen Gründen sowie aufgrund der Tatsache, dass

voraussichtlich zukünftig andere Waschmittel und Waschmittelblends verwendet werden und das Degradationsgeschehen im technischen Maßstab über einen längeren Zeitraum bisher für die Anwendung des PCC hinter Kohlekraftwerken noch nicht untersucht werden konnte, ist die Abschätzung hinsichtlich der Massenströme sowie der Zusammensetzung des bleed streams derzeit noch mit großen Unsicherheiten behaftet und muss zu gegebener Zeit präzisiert werden.

Für die nachfolgenden Betrachtungen wird jedoch von einer erforderlichen Aufbereitungs- bzw. Entsorgungskapazität von ca. 3 t/h ausgegangen, die notwendig ist, damit die Waschmittelqualität auf einem konstanten Niveau gehalten werden kann.

Da es für das PCC hinter Kohlekraftwerken noch keine Richtwerte für die zulässige Konzentration an Degradationsprodukten im Waschmittel gibt, sollen die Qualitätsrichtlinien für die Petrochemie aus **Tabelle 3** angewendet werden. Nach derzeitigem Kenntnisstand erscheint es zulässig, die Konzentration an HSS als Leitparameter für den Beginn und den Umfang der Waschmittelaufbereitung heranzuziehen, da die Bildungsrate an HSS für die typischen SO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Rauchgas deutscher Kohlekraftwerke vergleichsweise hoch und damit der ingenannte Richtwert rasch erreicht wird. Die Konzentration an HSS hängt von der Restbelastung nach einem Waschmittelwechsel sowie der Reinigungsleistung der Waschmittelaufbereitung ab. Wird der Waschmittel-Teilstrom von 3 t/h beispielsweise komplett durch frisches MEA ohne HSS ersetzt, so lässt sich die HSS-Konzentration im Waschmittel entsprechend nur um 0,035 % senken. Dies stellt den Grenzfall einer maximalen Reinigungsleistung dar und verdeutlicht, dass zum Einhalten der in genannten Richtwerte eine Anpassung des bearbeiteten Waschmittel-Teilstroms an den jeweils aktuellen Reinigungsbedarf sinnvoll ist. Bei der Anlagenauslegung für die Waschmittelaufbereitung ist eine zeitweise Erhöhung der Aufbereitungskapazität über die im Nennbetrieb anfallenden 3 t Waschmittel /h hinaus vorzusehen. Ferner sollte bereits deutlich vor dem Erreichen der zulässigen Konzentration an Degradationsprodukten mit der Waschmittelaufbereitung oder dem Austausch gegen frisches Waschmittel (bleed and feed) begonnen werden, um die Konzentration der Degradationsprodukte niedrig zu halten.

Der bleed stream setzt sich aus ca. 900 kg/h MEA einschließlich Degradationsprodukten und Wasser (rund 70 %) zusammen. In der Tabelle 25 werden Angaben zur abgeschätzten Zusammensetzung des Waschmittel-Teilstroms (bleed stream) zur Aufbereitung bzw. Entsorgung gemacht. Hinsichtlich der HSS-Konzentration wurde vom Erreichen des in **Tabelle 3** angegebenen Richtwertes von 1,2 Gew.-% ausgegangen. Die Konzentrationen an oxidativen und thermischen Degradationsprodukten wird auf Grundlage oben erwähnter Untersuchungsergebnisse an der Pilotanlage Esbjerg aus dem relativen MEA-Verbrauch von oxidativer bzw. thermischer Degradation im Verhältnis zur HSS-Bildung abgeschätzt. Die reale Zusammensetzung des bleed streams kann nur durch chemische Analytik einer realen, degradierten Waschmittelprobe bestimmt werden, sofern die qualitative Zusammensetzung und damit die Degradationsprodukte bekannt sind. Ebenfalls angegeben ist die Zusammensetzung, wenn die HSS-Konzentration auf 0,5 Gew.-% begrenzt wird.

**Tabelle 25:** Zusammensetzung des bleed streams von 3.000 kg/h (Abschätzung)

zulässige HSS-Konzentration	Wasser	MEA	HSS	Oxidative Degradationsprodukte wie EDTA (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Thermische Degradationsprodukte wie HEED C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> ON <sub>2</sub>
1,2 Gew.-%	2.100 kg/h	648 kg/h	36 kg/h	72 kg/h	144 kg/h
	70 Gew.-%	21,6 Gew.-%	1,2 Gew.-%	2,4 Gew.-%	4,8 Gew.-%
0,5 Gew.-%	2.100 kg/h	795 kg/h	15 kg/h	30 kg/h	60 kg/h
	70 Gew.-%	26,5 Gew.-%	0,5 Gew.-%	1 Gew.-%	2 Gew.-%

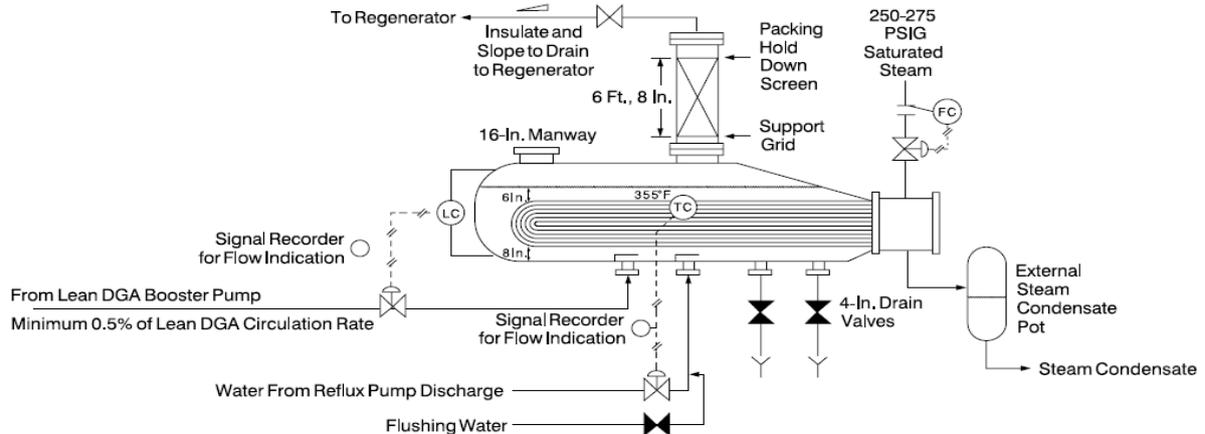
### Technologieauswahl

Für die Waschmittelaufbereitung werden neben der thermischen Regeneration (Reclaimer), die Vakuumdestillation, der Ionenaustausch sowie die thermische Entsorgung betrachtet, wobei sich die Verfahren deutlich hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit für die verschiedenen Kontaminationen unterscheiden. In **Tabelle 26** sind verschiedene Verfahren und ihre Anwendbarkeit auf typische Kontaminationen im Waschmittel (bleed stream) dargestellt. Aus der Aufstellung ist ersichtlich, dass in der Regel mehrere Verfahren kombiniert eingesetzt werden müssen, um die erforderliche Waschmittelqualität aufrecht zu erhalten [Jenkins and Haws 2002, Jenkins and Haws 2000, Hartinger 1991, Amine Best Practise Group 2007]:

**Tabelle 26:** Technologieauswahl

Verfahren	Kontamination
Filtration	Partikel (Abrieb, Korrosionsprodukte, Filtermaterial)
Ionenaustausch	Salze aus Precursoren und Chemisorption (heat stable salts - HSS)
Neutralisation/Fällung	Salze aus Precursoren und Chemisorption (HSS)
(Vakuum) Destillation	Salze aus Precursoren und Chemisorption (HSS), Formamide, BHEEU HEEU, HEED, Polymere
Nanofiltration	Salze aus Precursoren und Chemisorption (HSS), hochmolekulare organische Moleküle mittlerer Größe
thermische Regeneration	Formamide, BHEEU
thermische Entsorgung	Mitverbrennung von Waschmitteln, Adsorbentien, Filtermaterialien, Destillationsrückständen

**Typical Process Flow for DIGLYCOLAMINE® Agent Reclaimer**



**Abbildung 71:** Reclaimer bzw. thermische Regeneration [Huntsman 2005]

### Filtration

Eingesetzt werden sowohl mechanische als auch Aktivkohlefilter zur Entfernung von Partikeln sowie von organischen Kontaminationen wie Kohlenwasserstoffe sowie oberflächenaktive Substanzen, die zum Schäumen des Waschmittels führen könnten. Die Entfernung von Partikeln, die aus der Staubfracht des Rauchgases, aus Kristallisationsprodukten der Reaktionen des Waschmittels mit dem Rauchgas sowie aus dem Gaswäscher (Erosion, Korrosionsprodukte, Abrieb aus Aktivkohlefilter) stammen können, ist zur Reduzierung von Erosion sowie von Verstopfungen und Anbackungen in den Rohrleitungen, Sicherheitsventilen, Wärmetauschern sowie in den Stoffaustauschapparaten notwendig. Diese Filtereinheiten können sowohl im beladenen oder unbeladenen Waschmittelstrom eingebaut werden. Empfehlenswert ist in jedem Fall vor einem Aktivkohlefilter einen mechanischen Filter zu platzieren, um das frühzeitige Verstopfen des Aktivkohlefilters durch Partikel zu vermeiden [Amine Best Practise Guidelines 2007]. Bei der Auswahl des Materials der mechanischen Filter ist zu berücksichtigen, dass beispielsweise Filter aus Baumwolle bekannt dafür sind, das Schäumen des Waschmittels zu fördern. Alternativ können beispielsweise Edelstahlfilter eingesetzt werden.

Der filtrierte Waschmittelstrom kann variabel an die tatsächliche Belastung angepasst werden, so dass es oft ausreichen kann, lediglich einen Teilstrom von z.B. 5 % des umlaufenden Waschmittels durch Filtration zu reinigen.

### thermische Regeneration (Reclaimer)

In der Petrochemie werden Alkanolaminlösungen wie MEA in der Regel durch halb-kontinuierliche Destillation in einem sogenannten Reclaimer gereinigt (siehe **Abbildung 71**). Zunächst wird der Reclaimer mit unbeladener, degradierter Waschmittellösung gefüllt. Um Heat Stable Salts zu entfernen, wird teilweise eine starke Base wie Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder NaOH hinzugegeben, deren Basizität oberhalb der der aminhaltigen Waschmittellösung liegt. Anschließend wird das Waschmittel erhitzt, so dass Wasserdampf und Amin verdampfen und durch Kondensation zurückgewonnen werden können. Die thermisch stabilen Degradationsprodukte bleiben im Sumpf des Reclaimers und

bestehen im Falle von MEA aus N-(2-Hydroxyethyl)-Ethylendiamin (HEED) und 1-(2-Hydroxyethyl)-Imidazolidone-2 (HEIA). Auch unter den Betriebsbedingungen im Reclaimer nicht flüchtige Komponenten wie Eisensulfide und hochsiedende Kohlenwasserstoffe sowie Heat Stable Salts kumulieren im Sumpf des Reclaimers, der diskontinuierlich abgelassen und entsorgt wird. Der Energiebedarf wird auf Grundlage der Angaben in [Huntsman 2005] und der Stoffdaten von MEA mit ca. 70 kWh<sub>th</sub>/t Waschmittel abgeschätzt.

Die Betriebsbedingungen im Reclaimer orientieren sich an der themischen Stabilität des Waschmittels und zielen darauf ab, eine zusätzliche thermische Degradation zu verhindern. Für MEA werden daher für die bei Umgebungsdruck ablaufende thermische Regeneration Obergrenzen für die Temperatur von 135 °C und für DGA von 168 °C angegeben. Es wird von den Herstellern der Waschmittel sowie der Gasreinigungstechnologie empfohlen, den Reclaimer für die Reinigung eines Teilstroms von 0,5 bis 3 % des umlaufenden Waschmittelstroms auszulegen [Huntsman 2005].

Einsetzbar sind grundsätzlich auch Brüdenverdampfer, wie sie zur Abwasseraufbereitung bereits verbreitet (siehe auch [www.guetling.com](http://www.guetling.com) und [www.loft-gmbh.de](http://www.loft-gmbh.de)) und die dem Betrieb eines Reclaimers sehr ähnlich sind. Brüdenverdampfer im Naturumlaufverfahren kommen ohne Pumpen und Zusatzheizungen aus und sind daher für die Waschmittelaufbereitung auch vor dem Hintergrund der Energieeffizienz interessant. Die Anlage wird über einen Brüden-Verdichter saugseitig unter Unterdruck gesetzt und mit dem bleed stream gefüllt. Durch die Druckabsenkung verdampft das wässrige Waschmittel bereits bei niedrigeren Temperaturen als im Reclaimer. Ein Prinzipschema ist in **Abbildung 72** dargestellt. Nach dem Erreichen der waschmittelspezifischen Prozesstemperaturen, die der Siedetemperatur des Waschmittels bei dem eingestellten Unterdruck entspricht, beginnt der Verdampfungsprozess. Dabei wird bei dem kontinuierlichen Prozess die gleiche Menge bleed stream angesaugt wie Destillat abfließt. Das Konzentrat, bestehend aus den nicht verdampften Waschmittelrückständen, kann kontinuierlich oder diskontinuierlich abgeleitet werden. Es kann auch eine mehrstufige Brüdenreinigung mit einem Zentrifugalabscheider für mitgerissenes Waschmittel und Demister zum Abtrennen von Mikropartikeln eingesetzt werden. Der Brüdenverdichter bringt den gereinigten Waschmitteldampf wieder auf Desorberdruck, wodurch die Siedetemperatur steigt. In einem Rohrbündel-Wärmetauscher gibt der gereinigte Waschmitteldampf seine Kondensationsenergie zum Verdampfen des bleed streams ab.

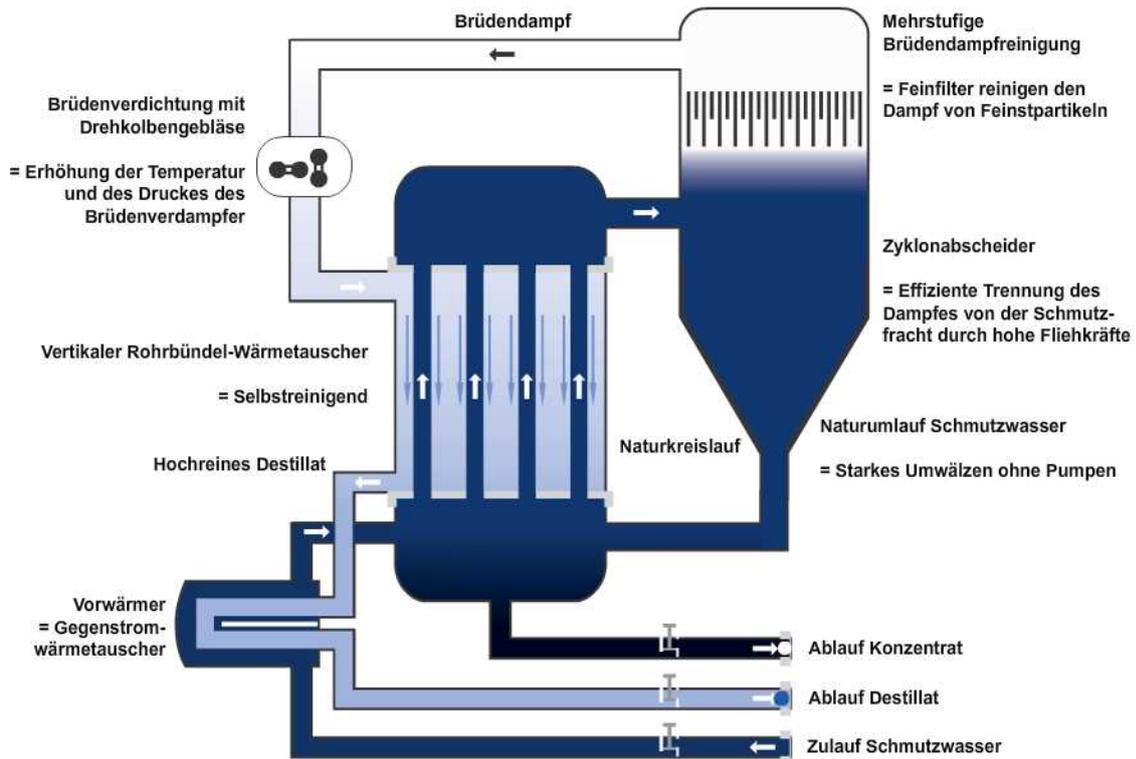


Abbildung 72: Funktionsprinzip Brüdenverdichter (Quelle: Loft GmbH)

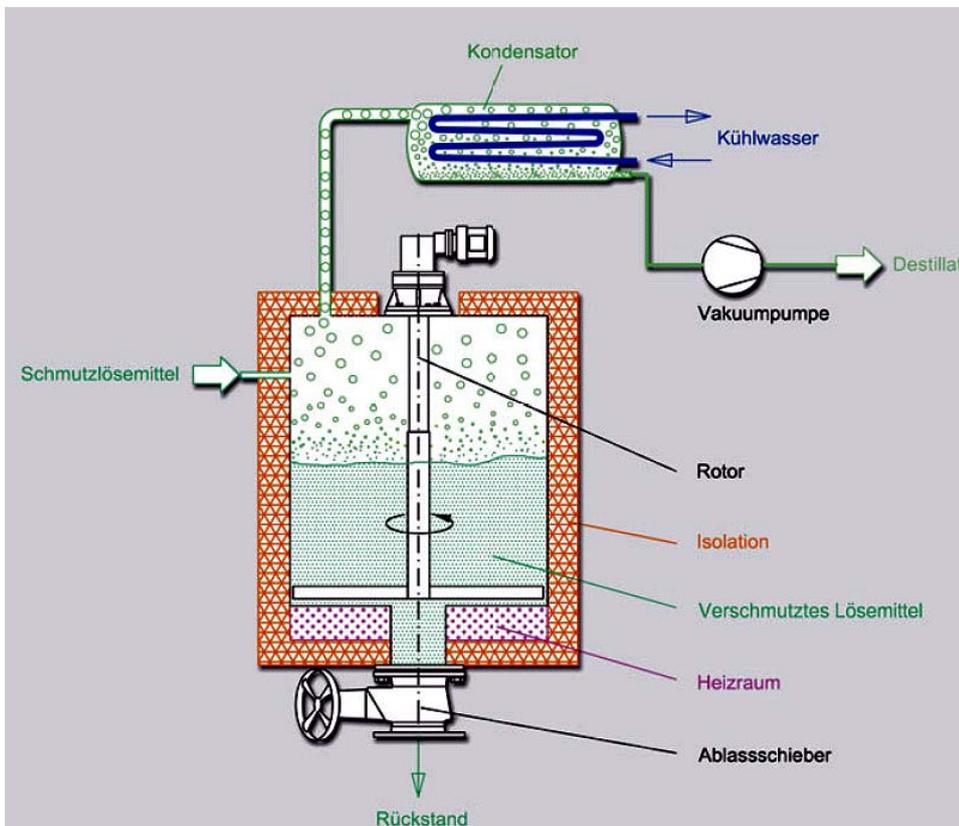


Abbildung 73: Prinzipschema Vakuumverdampfung (Quelle: Renzmann GmbH)

Das entstandene Destillat wird über einen Gegenstromwärmetauscher durch die zugespeiste Vorlage gekühlt und kann nach entsprechender Konditionierung wieder dem Waschmittelkreislauf des Gaswäschers zugeführt werden. Das Konzentrat wird in einen Sammelbehälter ausgestoßen und die Anlage beginnt automatisch mit einem neuen Zyklus. Neben dem oben dargestellten Naturumlaufverfahren sind aber vor allem Brüdenverdichter im Zwangsumlaufverfahren in der Prozess- und Abwasseraufbereitung verbreitet.

### Vakuumdestillation

Die Vakuumdestillation des bleed streams entspricht in der Mineralölindustrie dem Stand der Technik und ist auch für die Anwendung für die Waschmittelregeneration einer CO<sub>2</sub>-Wäsche eines Kohlekraftwerkes grundsätzlich geeignet. Vorteilhaft bei dem Verfahren ist es, dass aufgrund der niedrigeren Temperaturen die thermische Degradation des Waschmittels minimiert wird. Die Temperatur, bei der eine Flüssigkeit siedet, hängt vom Umgebungsdruck ab. Die Vakuumdestillation nutzt diese Abhängigkeit, um Stoffgemische bei niedrigem Druck – d.h. im Vakuum – und damit bei niedrigen Temperaturen zu verdampfen und anschließend zu kondensieren. Darüber hinaus ist die Trennschärfe bei der Vakuumdestillation gegenüber der Destillation unter Normaldruck wegen der im Allgemeinen mit sinkendem Arbeitsdruck steigenden relativen Flüchtigkeit größer. Durch das niedrige Temperaturniveau bei der Verdampfung können auch Wärmeträger mit einer niedrigeren Vorlauftemperatur eingesetzt werden, wodurch sich Einsatzmöglichkeiten für Niedertemperaturabwärme ergeben.

Für die vorliegende Applikation kommen vor allem Verfahrensvarianten in Betracht, die im Grobvakuum arbeiten wie beispielsweise die Dünnschicht-Verdampfung. Da eine Absenkung des Vakuums unter anderem mit einem entsprechenden Anstieg des Dampfolumens verbunden ist, sollte das Vakuum auf Werte von 200 bis 500 mbar beschränkt werden [Franzen et al. 1999]. Beim Dünnschicht-Verdampfer wird das Rohprodukt an der Innenfläche eines von außen beheizten Rohres erhitzt, bis die leichter siedende Komponente zu verdampfen beginnt. Bei der Waschmittelaufbereitung mittels Vakuumverdampfung ist dabei zu berücksichtigen, dass sich das zu regenerierende Waschmittel aus Wasser, dem oder den Waschmittel(n) sowie verschiedenen Degradationsprodukten zusammensetzt. Die Siedetemperaturen der abzuscheidenden Degradationsprodukte müssen sich für eine Anwendbarkeit der thermischen Regeneration unter Vakuum bzw. Atmosphärendruck (Reclaimer) ausreichend von denen des Waschmittels bzw. Waschmittelgemischs unterscheiden. Die Brüden werden anschließend in einem Kondensator niedergeschlagen. Die Verweilzeit des Waschmittels im Verdampfer beträgt nur wenige Sekunden. Aus den Angaben in verschiedenen Produktkatalogen (siehe auch [www.vta-deg.de](http://www.vta-deg.de), [www.uic-gmbh.de](http://www.uic-gmbh.de) und [www.dw-renzmann.de](http://www.dw-renzmann.de)) wird der Energiebedarf mit 60 kWh<sub>el</sub>/t Waschmittel für die Vakuumerzeugung sowie 45 kWh<sub>th</sub>/ t Waschmittel für die Verdampfung abgeschätzt. Für die thermische Energieversorgung kann auch Niedertemperaturabwärme verwendet werden.

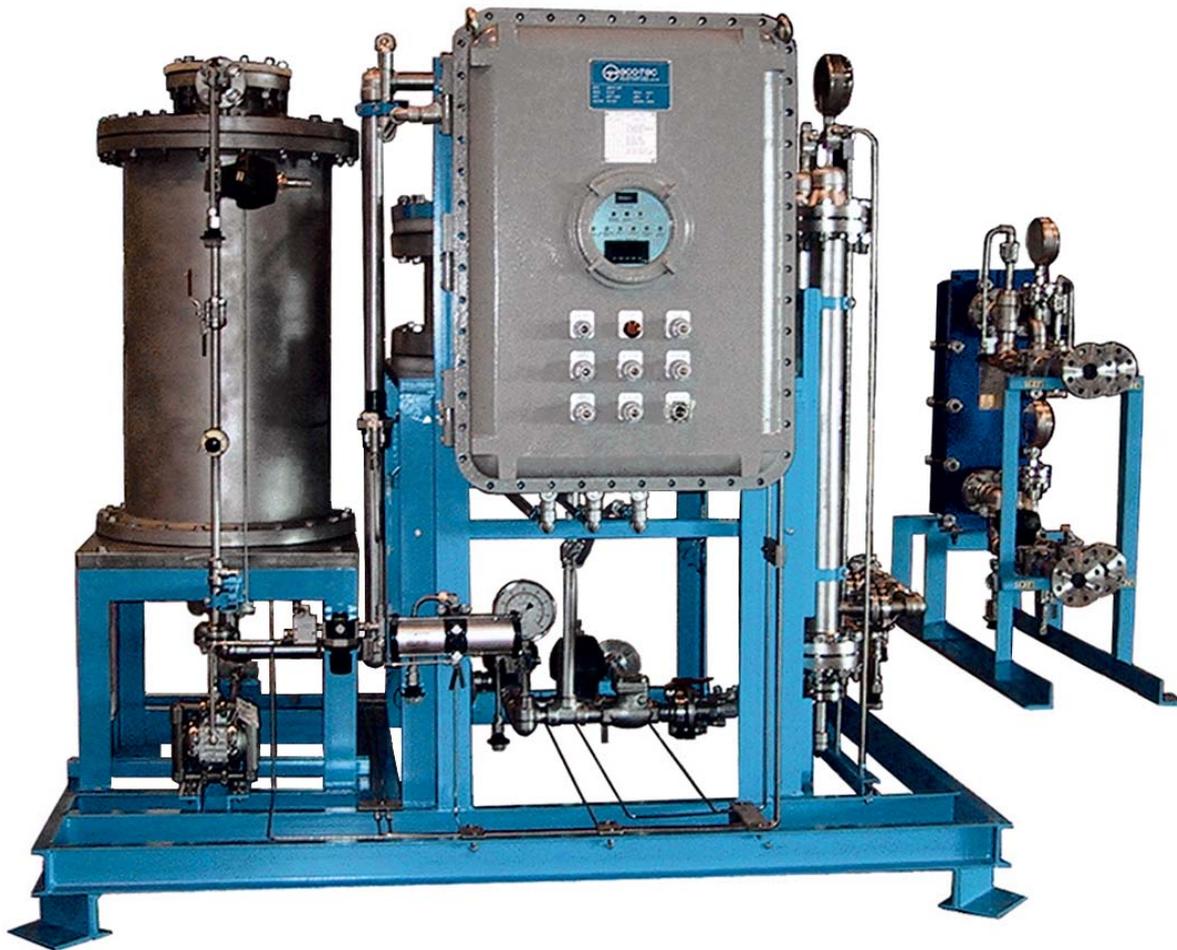
Wie bei der thermischen Regeneration unter atmosphärischem Druck (Reclaimer) werden die Destillationsrückstände in der Regel in einer Sonderabfallverbrennungsanlage entsorgt.

### Ionenaustausch

Um eine Anreicherung von nicht thermisch regenerierbaren Salzen (HSS – heat stable salts) im Lösungsmittelstrom zu vermeiden, kann in periodischen Abständen oder kontinuierlich ein Teilstrom in einem Ionenaustauscher aufbereitet werden. Die sogenannten HSS entstehen hauptsächlich durch Neutralisationsreaktionen von sauren Rauchgaskomponenten wie SO<sub>x</sub> mit den basischen Waschmitteln. Sie weisen eine hohe Korrosivität auf und führen auch zu einer Abnahme der Absorptionskapazität, weshalb sie vom Waschmittel getrennt und aus dem Zyklus ausgeschleust werden müssen [Shao 2007]. Die z.B. durch die Reaktion von MEA mit SO<sub>2</sub> entstehenden Salze liegen in der wässrigen MEA-Lösung als Ionen vor.

Ionenaustauscher sind Materialien, mit denen gelöste Ionen durch andere Ionen gleicher Ladung ersetzt werden können. Entsprechend der Ladung der abgeschiedenen Ionen unterscheidet man bei den Ionenaustauschern zwischen Kationen- und Anionenaustauschern, wobei auch der kombinierte Einsatz möglich ist [Weigelt 2007]. Das Prinzip des Ionentausches beruht darauf, dass Ionen um so stärker an den Ionenaustauscher gebunden werden, je höher ihre Ladung und je kleiner ihr Ionenradius ist. Das stärker bindende Ion verdrängt das schwächer bindende Ion von den Bindungsstellen des Ionenaustauschermaterials. Es muss also dafür gesorgt werden, dass das aus dem Waschmittel zu entfernende Ion stärker gebunden wird als das Ion, das an den Ionenaustauscher gebunden ist. Dafür sind weitere wichtige Einflussfaktoren der pH-Wert der Lösung im Zusammenhang mit der Art und der Anzahl der Bindungsstellen des Ionenaustauschermaterials und auch die jeweilige Stoffkonzentration. Durch Vergrößerung einer Stoffkonzentration können aufgenommene Ionen wieder vom Ionenaustauschermaterial verdrängt werden. Letzteres wird bei einer Regeneration durchgeführt. Ionenaustauscher kommen als Säulen, die mit einem Ionenaustauschermaterial gefüllt sind, oder als Membranen in den Handel und werden von der zu behandelnden Lösung durchströmt. Die auszutauschenden Ionen werden am Ionenaustauschermaterial gebunden, das seinerseits dafür eine äquivalente Stoffmenge von vorher gebundenen Ionen in die Lösung abgibt. Diese werden im Inneren eines Austauscherharzes aufgenommen und so aus dem Waschmittelkreislauf ausgeschleust.

Für den kontinuierlichen Betrieb eines Ionenaustauschers auch nach vollständig erfolgtem Austausch der „schwächeren“ durch „stärkere“ Ionen ist ein weiterer Schritt, die sogenannte Regeneration erforderlich. Dabei wird das Prinzip vom kleinsten Zwang ausgenutzt, wonach bei einem Überschuss an schwächeren Ionen diese die stärkeren Ionen vom Kunstharz verdrängen. Zur Sicherheit erfolgt die Regeneration, bevor alle Ionen ausgetauscht sind, um so die Abtrennung der unerwünschten Komponenten auf einem konstant hohen Niveau zu halten [Weigelt 2007]. Für die Abscheidung von HSS mit Ionenaustauschern kann aus den Angaben in [Shao 2007] ein Energiebedarf von ca. 0,250 kWh<sub>el</sub>/t Waschmittel für die Pumpen zur Druckerhöhung auf 10 bar veranschlagt werden.



**Abbildung 74:** Ionenaustauscher (Quelle: Ecotec)

Heutige Hochleistungs-Ionenaustauscher sind geeignet, um die Gleichgewichtslage von Ionenreaktionen beliebig zu beeinflussen [Wagner 2003]. Überwiegend werden Kunstharze eingesetzt, die in Wasser unlöslich aber quellfähig sind. Durch die substituierten ionenaktiven Gruppen haben diese Kunstharze den Charakter von festen Elektrolyten. Die Auswahl der Harze im Hinblick auf Matrix und Porosität sowie die Konzentration der ionenaktiven Gruppen ist für den Reinigungserfolg ausschlaggebend. In der Literatur zum Einsatz von Ionenaustauschern zur Abscheidung von HSS aus aminhaltigen Waschwässern der Petrochemie ist vor allem die Technologie von Eco-tec Inc. Canada [[www.eco-tec.com](http://www.eco-tec.com)] sehr verbreitet. Für die Entfernung der Salze bei der Reaktion von MEA mit SO<sub>2</sub> wird ein Anionenaustauscher verwendet, der NaOH als Regenerationsmittel einsetzt. Die Regeneration des Kunstharzes erfolgt in regelmäßigen Intervallen von 10 bis 15 Minuten [Shao 2007].

Für die Abscheidung von HSS aus dem Waschmittel des Referenzkraftwerks NRW ist ein Applikationsvorschlag von EcoTec angefordert worden. Vorgeschlagen wurde der Einsatz des AmiPur®-CCSA Systems. Ein Teilstrom des regenerierten Waschmittels wird nach Kühlung auf 35 bis 45 °C, Filtration und Druckerhöhung auf 6,2 bis 9,6 bar<sub>ü</sub> durch die Ionenaustauscher geleitet. Auch hinsichtlich der Partikelbelastung (< 200 mg/l gelöste Feststoffe CaCO<sub>3</sub>, der Härte < 25 mg/l

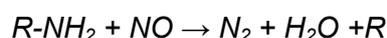
CaCO<sub>3</sub>, < 0,2 mg/l gesamte Partikelkonzentration) des benötigten Prozesswassers sind detaillierte Vorgaben einzuhalten. Nach der Entfernung der HSS auf eine zuvor definierte Konzentration wird das gereinigte Waschmittel z.B. in den Vorlagetank geleitet. Für das erreichte Konzentrationsniveau ist in erster Linie die Länge des Beladungszyklus der Ionenaustauscher bestimmend. Nach einigen Minuten Betrieb erfolgt die Rückgewinnung des im Ionenaustauscherharz verbleibenden Amins. Hierfür wird eine saure Lösung in das Austauscherharz geleitet, wodurch noch beladenes Amin regeneriert und CO<sub>2</sub> freigesetzt wird. Das regenerierte Amin (hier MEA) wird auf diese Weise wieder zurückgewonnen. Die eigentliche Regeneration des Ionenaustauschers erfolgt anschließend durch Zugabe einer Base (i.d.R. NaOH) mit einem abschließenden Waschvorgang mit Wasser, um Reste des Regenerationsmittels zu entfernen. Verbrauchtes Regenerationsmittel, Waschmittelrückstände mit HSS sowie das Waschwasser müssen als Abfälle entsorgt werden.

### Entsorgung

Der bleed stream muss im Falle einer Entsorgung nach Gefahrstoffverordnung (GefStoffV 2004 § 4) sowie nach Abfallverzeichnisverordnung (AVV 2001, Anlage zu §2 Abs. 1) als gefährlich eingestuft werden [Nazarko 2008]. Entsprechend dem Europäischen Abfallkatalog EAV kommt eine Einordnung z.B. in 10 01 18\* (Abfälle aus der Abgasbehandlung, die gefährliche Stoffe enthalten), 07 01 01\* (wässrige Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen) oder in 07 06 08\* (andere Reaktions- und Destillationsrückstände) in Betracht. Die Entsorgungskosten variieren regional beträchtlich und betragen ca. 150 bis 350 €/t. Aufgrund der großen zu erwartenden aminhaltigen Abfallmengen bei einer zukünftigen Einführung der CO<sub>2</sub>-Wäsche hinter Kohlekraftwerken muss geklärt werden, ob die erforderlichen Entsorgungskapazitäten zur Verfügung stehen und wie sich dieses in diesem Umfang neue Abfallsortiment auf die Entsorgungssicherheit in Deutschland auswirken kann. Hierzu sind Stoffstromanalysen durchzuführen. Eventuell sind die Waschmittelabfälle oder auch die Rückstände aus der Waschmittelaufbereitung vor einer thermischen Entsorgung z.B. hinsichtlich Wassergehalt, Salzfracht, Heizwert oder pH-Wert zu konditionieren.

Der untere Heizwert von MEA beträgt ca. 24 MJ/kg, so dass sich je nach Wassergehalt des bleed streams bzw. der Rückstände aus dessen Aufbereitung durchaus attraktive Bedingungen für die Sonderabfallverbrennung ergeben können. Kriterien für die Preisgestaltung für die Entsorgungskosten in der Sonderabfallverbrennung sind neben dem Heizwert auch die resultierende Schadstofffracht z.B. an Stickoxiden. So können die Stickoxidemissionen durch aminhaltige Abfälle zunehmen, wenn diese als Fassware in das Drehrohr eingebracht oder über Flüssigabfallanlagen in die Nachbrennkammer eingedüst werden.

Gleichzeitig weisen die im bleed stream enthaltenen Amine ihrerseits aber auch ein Entstickungspotenzial auf und können gegebenenfalls als vollständiger oder partieller Ersatz von Harnstoff (NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>) bzw. Ammoniakwasser (NH<sub>4</sub>OH) beim SNCR-Verfahren nach dem Reaktionsschema



eingesetzt werden.

Vorstellbar ist es, dass zukünftig für die Konditionierung von aminhaltigen Abfällen als Reduktionsmittel ein neues Marktsegment entsteht. Die neue Entstickungstechnologie steht dann in Konkurrenz zu der thermischen Entsorgung in Anlagen nach 17. BImSchV sowie der Aufbereitung des bleed streams im Kraftwerk z.B. durch Ionenaustausch, Vakuumverdampfung, thermischer Regeneration (Reclaimer) oder Membranverfahren.

Die in der Antragsphase noch als aussichtsreich betrachtete kraftwerksinterne Mitverbrennung des bleed streams ist bei den Diskussionen mit Vertretern der Kraftwerksbranche als wenig attraktiv bezeichnet worden. Befürchtet werden genehmigungsrechtliche Konsequenzen, da nach aktueller Gesetzeslage eine Verbrennung nur in Anlagen nach 17. BImSchV zulässig ist, sofern der entsprechende Abfallschlüssel im Annahmekatalog der Anlage aufgeführt ist.

### Membranverfahren

Membranverfahren werden derzeit noch nicht im technischen Maßstab zur Reinigung von aminhaltigen Waschmittellösungen eingesetzt, bieten sich aber aufgrund guter Erfahrungen in anderen Branchen zur Ab- oder Prozesswasseraufbereitung als eine zukünftig interessante Entwicklungslinie an. Es werden verschiedene Membranverfahren hinsichtlich der Porengröße bzw. der damit verbundenen abtrennbaren Teilchengröße unterschieden. Für den betrachteten Anwendungsfall erscheint vor allem die Nanofiltration, die eine Abscheidung von hochmolekularen organischen Substanzen sowie von organischen Substanzen mittlerer Größe erlaubt, besonders interessant. Die Nanofiltration (NF) ist ein druckgetriebenes Membranverfahren zur Aufbereitung wässriger Lösungen, wobei eine nennenswerte Abscheidung organischer Komponenten erst ab Molmassen oberhalb von 200 g/mol zu erwarten ist [Melin 2007]. Damit ist die Nanofiltration vor allem geeignet, um beispielsweise den Komplexbildner EDTA (292 g/mol) nahezu vollständig aus dem Waschmittel zu entfernen. Mit einer deutlich geringeren Abscheiderate ist wegen ihres relativ geringen Molekulargewichts für Degradationsprodukte wie HEED (104 g/mol), HEIA (130 g/mol), und Bicine (163 g/mol) usw. zu rechnen. Der Druck auf der Feedseite des Nanofiltrationsmoduls kann 3 bis 30 bar betragen. Eine Besonderheit der Nanofiltrationsmembranen ist ihre Ionenselektivität, die dazu führt, dass Salze mit einwertigen Anionen nahezu ungehindert die Membran passieren können, wohingegen Salze mit mehrwertigen Anionen wie z.B. Sulfate und Carbonate in einem weit stärkeren Maße zurückgehalten werden. Dies macht die Nanofiltration auch für die Abscheidung von Heat Stable Salts interessant. Auch hinsichtlich der Kationenrückhaltung sind Nanofiltrationsmembranen beispielsweise zur Entfernung von Cu<sup>2+</sup>-Ionen geeignet. Ebenso wie Eisenionen sind Kupferionen maßgeblich an der Initiierung von Degradationsprozessen beteiligt [Goff und Rochelle 2004] und können aufgrund der im Anlagenbau verwendeten Werkstoffe nicht vollständig aus dem Waschmittel fern gehalten werden. Typische Anwendungen der Nanofiltration sind die Entsalzung von organischen Produktlösungen und damit auch ganz allgemein die Trennung von organischen und anorganischen gelösten Stoffen. Auch in der Abwasserbehandlung, in der Enthärtung von Trinkwasser, der Trennungen von gelösten Stoffen, die sich zumindest um den Faktor 2 bis 5 in ihren Molmassen unterscheiden,

ist die Nanofiltration weit verbreitet [Samhaber 2008, Melin 2007].

### **Zusammenfassung**

Wenn auch auf Basis theoretischer Überlegungen eine Prognose der wahrscheinlichen Abbauprodukte möglich erscheint, können genauere Aussagen nur auf Grundlage zukünftiger experimenteller Untersuchungen an Pilot- oder Demonstrationsanlagen gemacht werden. Neben den hier dargestellten Reinigungsverfahren können voraussichtlich auch noch weitere aus der Ab- und Prozesswasserreinigung bekannte Verfahren wie die Fällung und Flockung, die Biofiltration sowie weitere biologische Verfahren nach entsprechenden Entwicklungsarbeiten eingesetzt werden. Auch angepasste Techniken auf Grundlage der chemischen Oxidation von Waschmittelinhaltsstoffe sind ein möglicher Ansatz. Effektive Verfahren sind die Ozonierung, deren Kombination mit Wasserstoffperoxid sowie erweiterte Oxidationsverfahren (AOP - Advanced Oxidation Processes) unter Verwendung von UV-Licht sowie Katalysatoren. Die Methoden haben gemeinsam, dass die eingesetzten Betriebsmittel in Form von Chemikalien entweder direkt eine Reaktion mit dem zu oxidierenden Molekül eingehen oder aber eine Reaktion mittels OH-Radikalen verursachen. Als Auslöser der chemischen Reaktion sind z.B. Ozongas, Wasserstoffperoxid, aber auch UV-Licht (ultraviolettes Licht) oder Ultraschall denkbar.

Das Waschmittel aus einem CO<sub>2</sub>-Gaswäscher ist üblicherweise klar bis schwach gelblich und damit prinzipiell einer UV-Oxidation zugänglich. Die Wirksamkeit von UV-Strahlung, von Oxidationsmitteln sowie einem TiO<sub>2</sub>-Katalysator zur Waschmittelaufbereitung wurde bisher für den Anwendungsfall nicht untersucht.

Welche Entsorgungs- oder Aufbereitungswege für den bleed stream schließlich gewählt werden, hängt nicht nur von der technischen Effizienz der einzelnen Verfahren sondern vor allem auch von wirtschaftlichen Rahmenbedingungen ab. Vorstellbar sind auch Kombinationen von Aufbereitungs- und Entsorgungsverfahren (z.B. für die Rückstände aus der bleed stream Aufbereitung) sowie die Verwertung von aminhaltigen Abfällen als Reduktionsmittel.

Die Prozesse sowie die Produkte der Degradation sind für die Anwendung von Aminwäschen zum post combustion capture (PCC) noch nicht abschließend untersucht. Auch hinsichtlich der zulässigen Kontaminationen im Waschmittel bestehen noch keine Erfahrungen. Verschärft wird die Situation noch dadurch, dass zukünftig auch hinsichtlich der Degradation kaum untersuchte Waschmittel eingesetzt werden. Bisher stehen sowohl Betriebsversuche mit verschiedenen oben vorgestellten Ansätzen als auch Bewertungen der entstehenden Stoff- und Energieströme aus. Neben der Optimierung der Verfahren zur Waschmittelreinigung sind auch die Einflüsse der Rauchgaskonditionierung sowie der Betriebsführung des Wäschers, und damit die Integration in den Kraftwerksprozess, zu betrachten.

### 3 Gegenüberstellung der erzielten und der angestrebten Ergebnisse

#### 3.1 Forschungsziel

Die von IUTA e.V. und der Technischen Universität Dortmund verfolgte Projektidee zielt auf eine Erweiterung eines konventionellen Kohlekraftwerks nach dem Stand der Technik um eine CO<sub>2</sub>-Wäsche zur anschließenden Druckverflüssigung des aus dem Rauchgas abgeschiedenen CO<sub>2</sub> ab. Um dabei den Wirkungsgradverlust möglichst gering zu halten, wird eine Integration der Energieflüsse aus dem zusätzlichen Anlagenkomplex in den vorhandenen Kraftwerksprozess entwickelt.

Die Einsatzmöglichkeiten von Membrankontaktoren anstelle von strukturierten Packungen mit ihren Vorteilen einer deutlich besseren Wechsellastkapazität und einer zu erwartenden Selektivitätsverbesserung sind untersucht worden. Betrachtet wurden auch Verfahrensvarianten für die bleed stream-Aufbereitung im Kraftwerksprozess.

#### 3.1.1 Angestrebte und erreichte Forschungsergebnisse

##### A) Membran-Kontaktor mit Amin-Lösung im Vergleich zu Packungskolonnen

In diesem Teilprojekt wurde der Einfluss der Membrankontaktoren auf die Abscheideeffizienz bei der Absorption von CO<sub>2</sub> aus Kraftwerksrauchgasen an einer Laboranlage für verschiedene Amin-Lösungen untersucht. Es schlossen sich detaillierte Untersuchungen in der Membranabsorptionsanlage am Lehrstuhl Umwelttechnik für die Amine MEA, DGA und Kaliumglycinat in wässriger Lösung an. Für die Membrankontaktor-Versuchsreihen sind für die Laboranlage kommerziell verfügbare Membrankontaktor-Module aus dem Bereich der flüssig/flüssig-Anwendung verwendet worden. Der Umbau der Laboranlage umfasste eine Ergänzung um eine Waschmittelpumpe für höhere Betriebsdrücke sowie eine Regenerationseinheit.

Basierend auf den ersten Laborergebnisse wurde eine zweistufige Membrankontaktoranlage entwickelt und anschließend in die Technikumsanlage bei IUTA integriert. Zunächst erfolgte die Konzeption der Kontaktormodule für die Technikumsanlage und deren Bau. Die Module wurden so in die bestehende Absorptionsanlage integriert, dass entweder die Membrankontaktoren oder die bestehende Absorptionskolonne betrieben werden können. Durch die Zweistufigkeit der Membrankontaktoren kann das L/G-Verhältnis in einem großen Bereich variiert werden.

Anschließend erfolgte ein Vergleich von Membrankontaktoren und einer Absorptionskolonne mit strukturierten Packungen im Technikumsmaßstab. Dabei kamen die zuvor im Labor untersuchten Waschmittel zum Einsatz. Das eingesetzte Modellgas entsprach in seinen Hauptkomponenten N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> dem Rauchgas eines Kohlekraftwerks. Der Einfluss auf den oxidativen Zersetzungsprozess der Amin-Lösungen ist untersucht und bewertet worden. Die Ergebnisse aus den Technikumsversuchen mit den Membrankontaktoren sowie den strukturierten Packungen sind für jedes Waschmittel hinsichtlich der erreichten CO<sub>2</sub>-Abscheidung als Funktion des L/G-Verhältnisses dargestellt und der spezifische Energiebedarf bei maximaler Abscheideleistung ermittelt worden. Es wurden grundlegende Erfahrungen im Betrieb von Membrankontaktoren für

die Gasabsorption gesammelt. Auf Basis der Technikumsversuche sind Aussagen in Bezug auf das Entwicklungspotenzial von Membrankontaktoren als alternative Apparate zur Gasabsorption hinter einem konventionellen Kohlekraftwerk möglich.

### **B) Membran-Kontaktor mit Wasser im Vergleich zu Packungskolonnen**

Als alternatives Absorptionskonzept zu Teilprojekt A) ist die Absorption mit Wasser auf einem erhöhten Druckniveau in der Laboranlage bis zu 10 bar Gesamtdruck untersucht worden. Die Auswertung der Laborversuche, Literaturdaten sowie von vorherigen Technikumsversuche im Industrieauftrag zeigten, dass durch die Druckerhöhung zwar eine Verbesserung der physikalischen Absorption erreicht werden kann, dieser Effekt aber erst ab Drücken oberhalb von 25 bar (32 g CO<sub>2</sub>/ kg Wasser bei 20 °C) zu einer nennenswerten CO<sub>2</sub>-Absorption führt. Die verbesserte physikalische Absorption steht dabei in keinem Verhältnis zum Aufwand für die Verdichtung eines Rauchgasstroms (Kap. 2.3.2). Da hinsichtlich der mechanischen Stabilität der Membrankontaktoren Zweifel bestanden (der vom Hersteller angegebene zulässige Einsatzdruck beträgt 6 bar<sub>abs.</sub>), sind die Technikumsversuche zur Druckwasserwäsche nur bei einem Absorptionsdruck von 5 bar<sub>abs.</sub> durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind damit mit den Versuchen mit chemischen Waschmitteln vergleichbar. Es konnten auch bei diesem vergleichsweise niedrigen Druckniveau signifikante Unterschiede bei der Abscheidung von CO<sub>2</sub> in Membrankontaktoren und Absorbern mit strukturierten Packungen festgestellt werden.

Da die Technikumsversuche nur bei niedrigem Druck durchgeführt wurden, wurde der Flash nicht verwendet. Sowohl bei den Labor- als auch den Technikumsversuchen erfolgte die Waschmittelregeneration durch thermische Regeneration und Strippen mit Wasserdampf.

Da die physikalische Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser bei den Bedingungen im Technikumsversuch (bei 20°C und 5 bar<sub>abs.</sub> sowie 6 Vol. % O<sub>2</sub> ca. 13 mg O<sub>2</sub>/kg Wasser) klein gegenüber der von CO<sub>2</sub> ist (1,25 g CO<sub>2</sub>/kg Wasser bei 15 % CO<sub>2</sub>), sind keine signifikanten Unterschiede bei der Selektivität zwischen Membrankontaktoren und dem dispersiven Stoffübergang an strukturierten Packungen zu erwarten.

Die Druckwasserwäsche (DWW) mit einem Membrankontaktor bietet allerdings für andere Anwendungsfelder (z.B. Biogas- oder Synthesegasreinigung) bei deutlich höherem Druck oberhalb von 50 bar interessante Entwicklungsmöglichkeiten. Gegenüber der chemischen Absorption bei Umgebungsdruck mit einer 30 Massen-%igen MEA-Lösung bestehen für die DWW dann sowohl energetische als auch ökologische Vorteile. Unter Berücksichtigung einer nutzbaren Beladungsdifferenz von 0,25 mol CO<sub>2</sub>/mol Amin (0,18 g CO<sub>2</sub>/g Amin) bei einer 30 %igen MEA-Lösung ergibt sich eine CO<sub>2</sub>-Abscheidung von 54 g/kg Waschmittel. Diese Abscheidekapazität ist vergleichbar mit der einer DWW bei 20 °C und 50 bar sowie einer Desorption bei 5 bar. Gleichzeitig ist für die Regeneration des aminhaltigen Waschmittels ein beträchtlicher Energiebedarf in Höhe von ca. 4 MJ/kg CO<sub>2</sub> aufzuwenden, das Waschmittel unterliegt Degradation, wird über den Kopf von Absorber und Desorber emittiert, unterliegt immissionsschutzrechtlichen sowie wasserrechtlichen Regelungen und verursacht vergleichsweise hohe Betriebskosten.

### C) Weitere Untersuchungsschwerpunkte

Es wurden verschiedene Waschmittel in Vorversuchen untersucht und die im Teilprojekt A) genannten Waschmittel MEA, DGA und Kaliumglycinat für detaillierte Experimente ausgewählt. Der Untersuchungsumfang der Voruntersuchungen umfasste verschiedene Aminosäuresalze, Alkanolamine, sterisch gehinderte Amine, Piperazin sowie Pottasche. Auch ternäre Waschmittelmischungen mit zwei chemischen Waschmitteln in wässriger Lösung sind untersucht worden.

Die Eignung der CO<sub>2</sub>-Wäsche für alternative Kraftwerkskonzepte ist ebenfalls Gegenstand orientierender Untersuchungen mit Modellgasen, die die jeweilige Gaszusammensetzung berücksichtigen, gewesen. Diese Untersuchungen sind sowohl an der Laboranlage in Dortmund als auch an der Technikumsanlage in Duisburg durchgeführt worden. An der Laboranlage wurden Untersuchungen für eine fiktive Sauerstoff- und Kohlendioxidanreicherung im Membranprozess als Zwischenstufe zum Oxyfuelprozess durchgeführt. Vorteile gegenüber einfachen Rauchgasen können nicht festgestellt werden. (Kap. 2.3.5). Auch an der Technikumsanlage sind für Wasser sowie verschiedene chemische Waschmittel Versuche bei höheren CO<sub>2</sub>-Konzentrationen von 20 Vol-%, 30 Vol-% und 100 Vol-% durchgeführt worden. Zwar stand hier die Bestimmung der Leistungsgrenzen der Membrankontaktoren im Vordergrund der Versuche, aber die Ergebnisse geben auch Hinweise auf das Verhalten von Membrankontaktoren bei der Absorption aus CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gemischen mit höherem CO<sub>2</sub>-Partialdruck. Vergleichbare CO<sub>2</sub>-Partialdrücke sind beispielsweise in der Zement- und Kalkindustrie sowie beim Hochofenprozess anzutreffen.

Bezogen auf die Ergebnisse aus den Untersuchungen mit den chemischen Waschmitteln und Wasser sollte ein geeignetes Desorberkonzept entwickelt werden. Auch die Optionen für eine Desorption unter Verwendung von Membrankontaktoren sollten ermittelt und an der Laboranlage experimentell untersucht werden. Aufgrund der aus den Simulationen resultierenden Empfehlung, auf eine Rauchgaskompression und eine Druckgasabsorption aus energetischen Gründen zu verzichten, kommt für die Waschmittelregeneration nur die thermische Regeneration und das Strippen mit Wasserdampf als Verfahrensalternative in Frage. Dieses Konzept ist sowohl in der Labor- als auch der Technikumsanlage umgesetzt worden.

Die erforderlichen Desorptionstemperaturen liegen je nach Desorberdruck und Waschmittelzusammensetzung zwischen 100 und 125 °C und damit oberhalb des Erweichungspunktes der verwendeten PP-Kapillarmembranen. Es war nicht möglich, wie im Antrag vorgesehen, ein PTFE Modul in der Laboranlage einzusetzen, da dieses nur vom Hersteller W. L. Gore & Associates, Inc gegen Unterzeichnung eines Geheimhaltungsabkommens erhältlich gewesen wäre. Auf experimentelle Untersuchungen musste daher verzichtet werden. Zur Klärung der Frage, inwieweit Membrankontaktoren für den Einsatz in Desorbern geeignet sind, wurden Gespräche mit verschiedenen Modulherstellern geführt. Hieraus sowie einer Literatur- und Patentrecherche ist zu entnehmen, dass gegen den Einsatz von Membrankontaktoren im Desorber für chemische Waschmittel einige Argumente sprechen: Die Anforderungen an die thermische und chemische Stabilität der Membranen und der Module sind beträchtlich. Durch die Poren der Kapillarmembranen diffundiert wasserdampfgesättigtes CO<sub>2</sub> bei Temperaturen von über 100 °C.

Dies erfordert auf der Gasseite eine äußerst effiziente Temperaturregelung und Beheizung, um die Kondensatbildung in den Poren der Membran sowie in der Gasphase zu vermeiden. Darüber hinaus stellt die Membran einen zusätzlichen Widerstand für den Stoffdurchgang dar, der unmittelbar von der Wandstärke der Membran abhängt. Die Entwicklung eines für diese Applikation geeigneten Membrankontaktors ist eine herausfordernde Aufgabe, die weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten erfordert.

Bei einer reinen Flashdesorption ohne thermische Belastungen ist der Einsatz von heute verfügbaren Membrankontaktoren prinzipiell denkbar. Allerdings kommt dies nur bei einer reinen Physisorption in Frage, die nur bei höheren Absorptionsdrücken effektiv und damit für die Rauchgasreinigung eines Kohlekraftwerks energetisch ungünstig ist. Einsetzbar wären grundsätzlich Membrankontaktoren, wie sie zur Entgasung von Wasser und anderen Flüssigkeiten eingesetzt werden. Es ist allerdings sehr fraglich, ob der zulässige transmembrane Druck zwischen Waschmittel- und Gasseite ausreicht, um eine nennenswerte Regeneration des physikalischen Waschmittels zu erzielen. Die Waschmittelregeneration mit Membrankontaktoren kann dann nur über eine mehrstufige Entspannung vom Absorberdruck auf den für die tolerierte Restbeladung des Waschmittels relevanten Desorptionsenddruck erfolgen. Je nach Absorptionsdruck und zulässiger transmembranen Druckdifferenz sind mehrere Dutzend Desorptionsstufen notwendig und damit bietet das Konzept eines Desorbers mit Membrankontaktoren aus heutiger Sicht keine Vorteile gegenüber dem Stand der Technik.

### ***Teilprojekt 2: Machbarkeitsstudie Bleed Stream Aufbereitung***

Dieses Teilprojekt zielte ab auf die Ermittlung geeigneter Aufbereitungsverfahren für einen Waschmittelteilstrom, der zur Aufrechterhaltung der Waschmittelqualität aus dem Waschmittelkreislauf ausgeschleust und aufbereitet bzw. ersetzt werden muss. Zunächst wurde auf Basis von Literaturdaten, eigenen Waschmittelanalysen und Qualitätsrichtwerten der Petrochemie abgeschätzt, welche Kontaminationen sich in verschiedenen Waschmitteln anreichern können. Für eine CO<sub>2</sub>-Gaswäsche mit MEA wurde der Waschmittelteilstrom (auch bleed stream) für das Referenzkraftwerk NRW ermittelt. Eine anschließende Recherche lieferte Verfahrensparameter potenziell geeigneter Technologien wie Ionenaustauscher, Reclaimer, Vakuumverdampfer und andere Verfahren (Membranverfahren, Advanced Oxidation Processes). Auch die Verwertung als Ersatz für Harnstoff bei der Rauchgasentstickung mit dem SNCR-Verfahren und die Entsorgung in einer Sonderabfallverbrennung sind Gegenstand der Betrachtungen gewesen. Die verschiedenen Ansätze wurden auf ihre Anwendbarkeit im technischen Maßstab des Referenzkraftwerks NRW untersucht und zusätzlich erforderliche Angaben durch Anfragen an Lieferanten ermittelt. Die verschiedenen Konzepte einschließlich der Eindüsung in den Kohlebunker und Mitverbrennung im Kraftwerk sind mit den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschuss sowie Vertretern der Abfallwirtschaft diskutiert worden. Der spezifische Energiebedarf aussichtsreicher Verfahren und der Entwicklungsbedarf für angepasste Technologien zur bleed stream Aufbereitung oder Verwertung wurde ermittelt.

### **Teilprojekt 3: Energetische Machbarkeitsstudie**

Mit Hilfe der Simulationstools Aspen Custom Modeler™ und Epsilon Professional™ wurden sowohl die CO<sub>2</sub>-Absorption und Desorption als auch das Referenzkraftwerk mit CO<sub>2</sub>-Wäsche und Verdichtung modelliert und simuliert. Die Simulationsergebnisse konnten anhand von Literaturdaten validiert werden. Verschiedene Verschaltungsmöglichkeiten, wie die Druckwäsche, die Rauchgasrezirkulation und Möglichkeiten zur Abwärmenutzung wurden untersucht. Dabei lag der Schwerpunkt auf der Ermittlung der Wirkungsgrad-Veränderung des Gesamtprozesses. Die Vorgehensweise und die Ergebnisse sind in Kapitel 2.9 dargestellt.

#### **Zusätzliche Arbeitspakete**

Durch weitere Gespräche mit externen Experten sowie Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses wurden weitere Aspekte der Machbarkeit des Gesamtkonzeptes betrachtet. Auf große Resonanz sind Fragestellungen des Korrosionsschutzes innerhalb des Gaswäschers sowie die Frage nach den auftretenden Emissionen aus dem Waschmittel und die Qualitätsanforderungen des CO<sub>2</sub> gestoßen. Hierzu haben Arbeitsgruppensitzungen stattgefunden, bei denen ein Informationsaustausch über den Stand der Technik und der Forschung erfolgte. Aus den Arbeitsgruppen sowie bilateralen Gesprächen sind Impulse für weitere F&E Arbeiten hervorgegangen, die von den Forschungsstellen gemeinsam mit Industriepartnern zukünftig aufgegriffen werden sollen. Das Thema Pumpen- und Turbinenkavitation hat im Projektverlauf wegen der Fokussierung auf den Wäscherbetrieb bei Umgebungsdruck an Bedeutung verloren.

## 4 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen für kmU

### 4.1 Voraussichtliche Nutzung der Forschungsergebnisse in den Fachgebieten

Die Forschungsergebnisse können hauptsächlich in den Fachgebieten *Verfahrenstechnik*, *Umwelttechnik* und *Chemie* genutzt werden. Hauptsächlich profitiert der Wirtschaftszweig der *Energie- und Wasserversorgung* von den Ergebnissen, eine Nutzung ist aber auch in den Wirtschaftszweigen *Erbringen von Dienstleistungen überwiegend für Unternehmen*, *Chemische Industrie*, *Kokerei*, *Mineralölverarbeitung*, *Spalt- und Brutstoffe* sowie *Maschinenbau* möglich.

### 4.2 Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kmU

Durch die Entwicklung, Fertigung und den Betrieb von CO<sub>2</sub>-Wäschern im Kraftwerk sowie die zur Umsetzung des Gesamtkonzeptes erforderlichen Weiterentwicklungen bieten sich gute Chancen zur Sicherung und zum Ausbau von Arbeitsplätzen vor allem auch in kleinen und mittelständischen Unternehmen. Die Erneuerung des Kraftwerkparks sowie die Effizienzsteigerung von Kohlekraftwerken in Verbindung mit innovativen Technologien zum Carbon Capture and Storage wie das Post Combustion Capture (PCC) bringen z.B. für Anlagenbauer wie Komponentenhersteller große Herausforderungen mit sich. Die Entwicklung und Erprobung von Zukunftstechnologien wie das PCC hinter Kohlekraftwerken ermöglicht es den deutschen Anlagenbauern und Komponentenhersteller ihre derzeitige weltweite Vorreiterrolle auszubauen und damit wettbewerbsfähig zu bleiben.

Von zentraler Bedeutung für die erfolgreiche Markteinführung des PCC ist eine hohe Effizienz hinsichtlich der CO<sub>2</sub>-Abscheidung und des Energie- und Waschmitteleinsatzes. Durch die Untersuchung von Membrankontaktoren als alternative Stoffaustauschapparate für die Gaswäsche werden grundlegende Informationen für die Entwicklung neuer Konzepte geliefert, die für eine Weiterentwicklung dieser kompakten und wechsellastgeeigneten Apparate wertvoll sind. Durch das Projekt sind die grundsätzlichen Vorteile der Membrankontaktoren bestätigt und die notwendigen Weiterentwicklungen im Bereich der Membranauswahl, der Modulkonstruktion sowie der Regelung der Fluidströme ermittelt worden, so dass sich für entsprechende Unternehmen aus den Bereichen Membranentwicklung bzw. Membrantechnik sowie Mess-, Steuer- und Regelungstechnik Ansätze für die Weiterentwicklung von Membrankontaktoren zur Gasabsorption bieten. In diesen Branchen sind vergleichsweise viele kmU vertreten. Die Projektergebnisse sind mittelbar darüber hinaus auch für andere Branchen interessant, wie beispielsweise in absorptiven Gasreinigungsverfahren bei der Biogasaufbereitung und der industriellen Abluftreinigung.

Auch für die Aufbereitung des bleed streams sind Verfahrensentwicklungen erforderlich, die weitgehend auf bereits bestehenden Technologien aus der Prozesswasser- oder industriellen Abwasseraufbereitung basieren werden. Das Projekt stellt einige vielversprechende Verfahrensalternativen dar. Für den Einsatz von Nanofiltrationsmembranen sowie für die Mitverbrennung des bleed streams in einem Kohlekraftwerk und die Eindüsung als Reduktionsmittel sind Betriebsversuche gemeinsam mit mittelständischen Unternehmen aus dem Projektbegleitenden Ausschuss geplant.

In allen oben genannten Branchen sind sowohl auf Betreiber- als auch auf Zuliefererseite zahlreiche kmU angesiedelt. Daher kann das Vorhaben einen wesentlichen Beitrag leisten, dass für die gesamte Zulieferindustrie des Anlagen- und Maschinenbaus, der Mess-, Regel- und Steuerungstechnik sowie für Beratungsunternehmen ein potenzieller Markt erheblicher Größe erschlossen wird.

Durch die Projektergebnisse zeichnen sich konkrete Entwicklungsfelder ab, die z.B. bei

- der Sensorentwicklung zur Onlineüberwachung der Qualität bzw. der Absorptionskapazität der Amin-Wasser-Waschlösung,
- der Anlagensteuerung und -überwachung z.B. der Membrankontaktoren
- der Optimierung der Membrankontaktoren hinsichtlich Stoffübergang und Vermeidung von Waschmittelübertritt auf die Gasseite
- der Entwicklung von Konzepten zur Abwärmenutzung aus und für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung (Luftvorwärmer, Komponenten für Wärmepumpen, ORC oder Kalina-Prozesse)
- der Waschmittelaufbereitung und Konditionierung der Waschmittelabfälle für deren Verwertung oder Entsorgung sowie
- der Entwicklung, Herstellung, Aufbereitung und Vertrieb von Waschmitteln für den Einsatz in Membrankontaktoren (blended amines und Additive) sowie Ermittlung ihres Emissionsverhaltens

für innovative kleine und mittelständische Unternehmen Chancen bieten, Marktnischen zu besetzen.

Die Projektergebnisse sind bereits während des Projektverlaufs publiziert worden (siehe 6.1) und dies wird auch nach Abschluss des Projektes fortgesetzt. Neben der Veröffentlichung des Schlussberichtes auf der Homepage der Mitgliedsvereinigung Verein zur Förderung der Energie- und Umwelttechnik (VEU e.V. [www.veu.de](http://www.veu.de)) werden die bereits bestehenden Kontakte zu Unternehmen, die an Weiterentwicklungen entsprechend obiger Aufzählung interessiert sind, intensiviert. Ziel ist es, einzelne Projektergebnisse zur Weiterentwicklung bestehender Verfahren in der Abwasserreinigung, Rauchgasreinigung, MSR-Technik sowie der Membrankontaktoren für den sich entwickelnden Markt der CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus fossil gefeuerten Kraftwerken zu verwenden. Dabei werden auch Anwendungsmöglichkeiten in anderen Bereichen der absorptiven Gasreinigung berücksichtigt.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Membrankontaktoren bieten gegenüber Absorptionskolonnen mit strukturierten Packungen Vorteile aufgrund ihres geringen, modular erweiterbaren Anlagenvolumens. Der Stoffaustausch erfolgt über eine definierte, lastunabhängig konstante Austauschfläche, wodurch die Fluidströme separat variiert werden können. Damit lassen sich Membrankontaktoren sehr flexibel an veränderliche Rauchgasmengen anpassen. Charakteristisch ist ferner der dispersionsfreie Stoffaustausch zwischen Gas und Waschmittel durch Diffusion durch die Poren der Membran. Durch die Technikumsversuche wurden Erfahrungen bezüglich des Betriebsverhaltens von Membrankontaktoren gesammelt. Es zeigte sich, dass ein stabiler Betrieb problemlos möglich und neue Betriebspunkte rasch eingestellt werden können. Der Druckverlust auf der Waschmittelseite ist vergleichsweise gering und wird im Wesentlichen durch die Förderhöhe über der Kontaktorlänge hervorgerufen.

Ermittelt wurde auch die Effizienz der CO<sub>2</sub>-Abscheidung im unmittelbaren Vergleich zum dispersiven Stoffaustausch in einer Absorptionskolonne mit strukturierten Packungen. Dabei wurde deutlich, dass die eingesetzte Membran aufgrund ihrer Wandstärke (0,45 µm) einen deutlichen Widerstand bei der Diffusion des CO<sub>2</sub> durch die Poren auf die Waschmittelseite darstellt. Eine Erhöhung des Waschmittelstroms führt daher nicht für jedes Waschmittel zu einer signifikanten Steigerung der CO<sub>2</sub>-Abscheidung, da der Stofftransport durch die Membran - entgegen den Annahmen bei Versuchsbeginn - der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Lediglich bei der Absorption in 1,6 molarer MEA zeigten die Membrankontaktoren ihr Potenzial, indem bei einer Steigerung des L/G-Verhältnisses auch die CO<sub>2</sub>-Abscheidung zunahm. Die Untersuchungen zum Einfluss des L/G-Verhältnisses auf die CO<sub>2</sub>-Abscheidung in einem Membrankontaktor zeigten aber auch die große Flexibilität und Betriebsstabilität sowie die Notwendigkeit, das optimale L/G-Verhältnis in Abhängigkeit vom Stoffdurchgang durch die Membranen zu ermitteln. Hier sind weitere Untersuchungen zur Verfahrensoptimierung notwendig, wobei eine für eine gegebene Reinigungsaufgabe geeignete Membran eingesetzt werden muss. Die Auswahlkriterien für die Membran umfassen das Material, die Porengröße und -verteilung sowie die Wandstärke.

Die Absorption von CO<sub>2</sub> ist ein exothermer Prozess, der üblicherweise zu einem deutlichen Temperaturanstieg im Waschmittel führt und damit auch den Reaktionsablauf zusätzlich beschleunigt. Bei allen Untersuchungen mit Membrankontaktoren wurde festgestellt, dass die Waschmitteltemperatur deutlich unterhalb der Temperaturen in der Absorptionskolonne mit strukturierten Packungen lag. Nur bei den Untersuchungen mit MEA wurden Temperaturen im Waschmittel ermittelt, die offensichtlich für einen nennenswerten Umsatz von CO<sub>2</sub> ausreichen. Aufgrund des geringeren Stoffübergangs wird bei den beiden anderen chemischen Absorptionsprozessen mit DGA und Kaliumglycinat in den Membrankontaktoren eine deutlich geringere Erwärmung des Waschmittels durch die frei werdende Reaktionswärme beobachtet. Dies führt wiederum zu einer Hemmung der chemischen Reaktion und damit der Waschmittelbeladung.

Bei den durchgeführten Technikumsversuchen ist es zunehmend zu einem Waschmittelübertritt auf die Gasseite gekommen, so dass trotz regelmäßiger Trocknung der Membrankontaktoren von

einer deutlich reduzierten Stoffaustauschfläche ausgegangen werden muss. Der Waschmittelübertritt kann dabei weder durch das lokale Überschreiten des zulässigen transmembranen Drucks durch eine unzureichende Regelung noch durch eine Absenkung der Oberflächenspannung des Waschmittels zufriedenstellend erklärt werden. Bei den geringen Konzentrationen der Alkanolamine MEA und DGA sowie einer typischen Restbeladung des Waschmittels nach der Regeneration von 0,15 mol CO<sub>2</sub>/mol Amin entspricht die Oberflächenspannung nahezu den Werten von Wasser. Zurückgeführt wird der zunehmende Waschmittelübertritt hingegen auf die Veränderung der Membran und der Porenmorphologie durch den Kontakt der PP-Membran mit den Waschmitteln. Diese Annahme wird gestützt durch Literaturangaben sowie eigene orientierende Laboruntersuchungen zur chemischen Stabilität der verwendeten PP-Membran. Einen Einfluss hat hier auch die Vergrößerung der effektiven Porengröße durch die Meniskusbildung der Waschmittel in den Poren der Membran.

Die Bestimmung der Stoffaustauschfläche ist aufgrund des Waschmittelübertritts nicht exakt möglich und unterliegt beträchtlichen Abweichungen, je nach dem, ob die Austauschfläche auf die Innen- oder Außenfläche der Kapillaren bezogen ermittelt wird. Die Berechnung über den mittleren Kapillardurchmesser stellt eine Näherung dar. Über längere Betriebszeiten hin sind durch den Waschmittelübertritt auf die Gasseite Betriebsstörungen des Gebläses zu befürchten.

Vielversprechend sind hingegen die Versuche zur CO<sub>2</sub>-Absorption in Wasser mit den Membrankontaktoren verlaufen. Dabei zeigte sich unter der Voraussetzung gleicher Stoffaustauschflächen und der Absorption aus einem reinen CO<sub>2</sub>-Gasstrom eine signifikant höhere Wasserbeladung als beim Einsatz von strukturierten Packungen. Dies macht Membrankontaktoren zu einem interessanten Stoffaustauschapparat bei der Weiterentwicklung der Druckwasserwäsche bei höheren CO<sub>2</sub>-Partialdrücken, wie sie beispielsweise in Synthese- oder Biogasen auftreten können.

Aus den Erfahrungen im Technikumsbetrieb kann geschlossen werden, dass die eingesetzte Polypropylen-Membran Accurel PP S6/2 für diese Applikation nicht geeignet ist. Vor allem die Hydrophilierung der Membran (Accurel PP S6/2) schreitet schon nach kurzem Einsatz rasch voran, so dass bereits nach wenigen Betriebsstunden beträchtliche Waschmittelübertritte auf die Gasseite beobachtet werden. Dieser Effekt nimmt im Laufe der Einsatzzeit der Membrankontaktoren zu, so dass der Einfluss bei den zuerst durchgeführten Technikumsversuchen mit MEA weniger deutlich auftritt als bei den Untersuchungen mit DGA und Kaliumglycinat.

Besser geeignet ist voraussichtlich eine feinporigere Membran (z.B. <0,1 µm) mit einem engeren Porenspektrum aus Polypropylen oder einem hydrophoberen Membranmaterial wie Polytetrafluorethylen (PTFE) oder Polyvinylidendifluorid (PVDF). Berücksichtigt werden muss die chemische und thermische Stabilität des Membranmaterials bei verschiedenen Waschmitteln einschließlich dem Einfluss von möglichen Degradationsprodukten. Aufgrund der kurzen Einsatzzeiten der Membrankontaktoren in den Labor- und Technikumsanlagen können bisher auch keine Aussagen zum Auftreten von Fouling oder Scaling gemacht werden.

Darüber hinaus sind konstruktive Veränderungen der Kontaktoren zur Gewährleistung optimaler

Strömungsverhältnisse in Abhängigkeit von der Diffusions- und Reaktionskinetik bei der Chemisorption von CO<sub>2</sub> in verschiedenen Waschmitteln notwendig. Die Verweilzeit des Waschmittels im Kontaktor soll durch Variation des L/G-Verhältnisses abhängig vom CO<sub>2</sub>-Massenstroms angepasst werden.

Bestätigt wurde der deutlich reduzierte Stoffübergang von O<sub>2</sub> in das Waschmittel MEA beim Betrieb von Membrankontaktoren. Die Sauerstoffaufnahme bei den beiden anderen chemischen Waschmitteln (DGA und Kaliumglycinat) ist generell sehr niedrig, so dass während der Betriebsdauer der Technikumsanlage kein signifikanter Einfluss der Membrankontaktoren festgestellt werden konnte.

Bei einem Scale up auf den Kraftwerksmaßstab lassen sich durch den Einsatz von Membrankontaktoren mit den Packungsfaktoren von 450 (Zentralrohr) bis 750 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> deutliche Einsparungen bei den Dimensionen des Absorbers um den Faktor 2 bis 3 gegenüber einem Absorber mit strukturierten Packungen erzielen. Durch die Modulbauweise können mehrere Membranabsorber nebeneinandergestellt werden, ferner ist auch eine Durchmesserergrößerung ohne Auswirkungen auf die Distribution von Gas oder Waschmittel möglich, sofern auf eine Waschmittelzufuhr über ein Zentralrohr verzichtet wird. Allerdings bestehen hinsichtlich der Strömungsführung des Waschmittels noch beträchtliche Optimierungspotenziale. Aufgrund der im Technikumsbetrieb festgestellten Einschränkungen hinsichtlich des Waschmittelübertritts auf die Gasseite sollten zunächst Versuche mit einer besser geeigneten Membran und einer optimierten Modulkonstruktion für kleinere Rauchgasvolumina durchgeführt werden. Ein unmittelbares Scale up auf den Kraftwerksmaßstab scheint zum derzeitigen Entwicklungsstand der Membrankontaktoren für die Gasabsorption nicht ratsam. Interessante Anwendungsgebiete für Membrankontaktoren können z.B. die Reinigung von Biogas oder Abgasen aus industriellen Kraftwerken sein.

Durch die Simulation eines Kohlekraftwerkes mit einer CO<sub>2</sub>-Wäsche konnten die Wirkungsgradeinbußen bei unterschiedlichen Verfahrensschaltungen gezeigt werden. Die besten Gesamt-Wirkungsgrade können mit einem zweistufigen Organic-Rankine-Cycle erzielt werden. Ähnlich gute Ergebnisse liefert ein zweistufiger Kalina-Prozess, wobei dieser verfahrenstechnisch aufwendiger ist, da das Prozessmedium mehrmals getrennt und wieder zusammengeführt werden muss. Eine Wärmepumpe kann ebenfalls zur Verbesserung des Wirkungsgrades beitragen und erfordert dabei weniger apparativen Aufwand. Die CO<sub>2</sub>-Wäsche unter Druck sowie die Rauchgasrezirkulation führen zu einer Verschlechterung des Wirkungsgrades und erscheinen daher für den Einsatz im Kraftwerk ungeeignet.

Abschließende Aussagen zur Zusammensetzung und zum Reinigungsbedarf des Waschmittels können erst nach Abschluss der ersten Betriebsversuche mit den derzeit projektierten Pilot- und Demonstrationsanlagen getroffen werden. Bei diesen Untersuchungen an einem Rauchgasteilstrom von Kohlekraftwerken werden verschiedene Waschmittel eingesetzt, die bezüglich der Waschmitteldegradation nicht in allen Fällen vollständig untersucht sind. Zusätzlich werden die in Laborexperimenten erhaltenen Daten über die Waschmitteldegradation voraussichtlich abweichen von den Degradationsprozessen mit realen Rauchgasen. Kaum

untersucht wurde bisher beispielsweise der Einfluss von Staub. Einfluss hat auch die jeweilige Rauchgaskonditionierung sowie Betriebsführung des Wäschers, und damit die Integration in den Kraftwerksprozess.

Neben den hier dargestellten Reinigungsverfahren thermische Regeneration, Vakuumverdampfung, Ionenaustausch und Membranverfahren können voraussichtlich auch noch weitere aus der Ab- und Prozesswasserreinigung bekannte Verfahren wie die chemische Oxidation der Waschmittelinhaltsstoffe mit Ozonierungsmitteln und UV-Licht unter Verwendung von TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren eingesetzt werden.

Welche Entsorgungs- oder Aufbereitungswege für den bleed stream schließlich gewählt werden, hängt nicht nur von der technischen Effizienz der einzelnen Verfahren sondern vor allem auch von wirtschaftlichen Rahmenbedingungen ab, die sich mit der Erneuerung des Kraftwerksparks sowie der erwarteten zunehmenden Installation von Carbon Capture Technologien zukünftig signifikant verändern werden. Vorstellbar sind auch Kombinationen von Aufbereitungs- und Entsorgungsverfahren (z.B. für die Rückstände aus der bleed stream Aufbereitung) sowie die Verwertung von aminhaltigen Abfällen als Reduktionsmittel.

## 6 Anhang

### 6.1 Veröffentlichungen im Zusammenhang mit dem Vorhaben

1. M. Vogt, R. Goldschmidt, D. Bathen: Abscheidung von CO<sub>2</sub> aus Kraftwerksrauchgasen in Aminwäschen: Vergleich von Membrankontaktoren und strukturierten Packungen. Posterpräsentation VDI Tagung Emissionsminderung 8. und 9. Juni 2010, Nürnberg
2. B. Epp, H. Fahlenkamp: Einsatz von aminbasierten Waschmitteln zur CO<sub>2</sub>-Membranabsorption. Poster, Jahrestreffen der ProcessNet-Fachausschüsse Energie-Verfahrenstechnik und Gasreinigung, 17.–18. März 2010, Dortmund
3. C. Stankewitz, H. Fahlenkamp: Integration einer nachgeschalteten CO<sub>2</sub>-Wäsche in den Kohlekraftwerksprozess. Jahrestreffen der ProcessNet-Fachausschüsse Energie-Verfahrenstechnik und Gasreinigung, 17.–18. März 2010, Dortmund
4. B. Epp, C. Stankewitz, H. Fahlenkamp, R. Goldschmidt, M. Vogt, D. Bathen: "CO<sub>2</sub>-Membranabsorption aus Rauchgasen." Poster, ProcessNet Jahrestagung, 8.-10.9.2009, Mannheim
5. M. Vogt, R. Goldschmidt, D. Bathen, B. Epp, C. Stankewitz, H. Fahlenkamp, H.-W. Roesler: "Technikumsversuche zum Vergleich von Membrankontaktoren mit strukturierten Packungen." Poster, ProcessNet Jahrestagung, 8.-10.9.2009, Mannheim
6. M. Vogt, R. Goldschmidt, D. Bathen, B. Epp, C. Stankewitz, H. Fahlenkamp: "Aufbereitung von Waschmitteln aus Anlagen zum Post Combustion Capture." Poster, ProcessNet Jahrestagung, 8.-10.9.2009, Mannheim
7. C. Stankewitz, B. Epp, H. Fahlenkamp: Integration of a CO<sub>2</sub> separation process in a coal fired power plant. Fourth International Conference On Clean Coal Technologies, 18.-21.05.09 in Dresden
8. M. Vogt, R. Goldschmidt, D. Bathen, B. Epp, C. Stankewitz, H. Fahlenkamp: "Recent research on gas scrubbing for CO<sub>2</sub> capture from flue gas of coal-fired power stations." Achema 11.-15.5.2009, Frankfurt am Main
9. M. Vogt, R. Goldschmidt, E. Erich, B. Epp, H. Fahlenkamp, C. Stankewitz „Aktuelle Forschungsansätze zur Abscheidung von CO<sub>2</sub> aus Rauchgasen von mit Kohle befeuerten Kraftwerken durch Gaswäschen“, , Publikation im VDI-Bericht 2035 Emissionsminderung 2008: Stand – Konzepte - Fortschritte
10. B. Epp, C. Stankewitz, H. Fahlenkamp, R. Goldschmidt, M. Vogt und D. Bathen „Kohlendioxidwäsche für Kraftwerke durch Einsatz von Membrankontaktoren“, Publikation Chemie Ingenieur Technik 2008, 80, No. 9
11. B. Epp, C. Stankewitz, H. Fahlenkamp, R. Goldschmidt, M. Vogt, D. Bathen: "Kohlendioxidwäsche für Kraftwerke durch Einsatz von Membrankontaktoren." Vortrag, ProcessNet-Jahrestagung, Fachgemeinschaft Sustainable Production, Energy and Resources, 07.10.2008 in Karlsruhe
12. M. Vogt, R. Goldschmidt, D. Bathen, B. Epp, C. Stankewitz, H. Fahlenkamp: "Verbesserung

der Druckgaswäsche für CO<sub>2</sub> aus Rauchgasen durch Membrankontaktoren und Simulation von Wirkungsgrad optimierten Kraftwerksprozessen mit postcombustion decarbonisation." Poster, AiF Innovationstag, 15.6.2008, Berlin

13. B. Epp, H. Fahlenkamp, B. Pieper, C. Stankewitz, E. Erich, M. Vogt: "Tail-end CO<sub>2</sub> capture as convincing opportunity for retrofitting of coal-fired power stations and related R&D objectives." VGB PowerTech 5, 2007

## 6.2 Literaturverzeichnis

Abu-Zahra, M. R. M. (2009). Carbon Dioxide Capture from Flue Gas - Development and Evaluation of Existing and Novel Process Concepts. Delft, Technische Universiteit Delft

Alie, C., P. Douglas, et al. (2006). Simulation and optimization of a coal-fired power plant with integrated CO<sub>2</sub> capture using MEA scrubbing. GHGT 8. Trondheim.

Amine Best Practice Group, 2007. Amine Basic Practices Guidelines. [http://refiningonline.com/abpg\\_kb/ABPG-5.pdf](http://refiningonline.com/abpg_kb/ABPG-5.pdf), zuletzt gesehen 13.01.2010

Arlt, W., 2008. Thermodynamical optimization of solvents for CO<sub>2</sub> absorption, Vortrag DECHEMA conference CO<sub>2</sub> capture, utilization and sequestration, Frankfurt 2008

Aronu U. E. et al.: Solvent selection for carbon dioxide absorption, Vortrag GHGT-9, Washington 2008, Energy Procedia 1 (2009)

Asprion, N., 2008. CO<sub>2</sub> Post Combustion Capture by Absorption, Vortrag DECHEMA conference CO<sub>2</sub> capture, utilization and sequestration, Frankfurt 2008

Asprion, N., 2009. CO<sub>2</sub> flue gas treatment, Vortrag Achema 2009, Frankfurt am Main

Baehr, H. D. and K. Stephan (2006). Wärme

Barbe, A.M., Hogan, P.A., & Johnson, R.A. (2000). Surface morphology changes during initial usage of hydrophobic, microporous polypropylene membranes. *Journal of Membrane Science*, **172**, 149-156.

Binkowski, S.: Zur modellgestützten Bestimmung von Stoffübergangskoeffizienten der Gasabsorption für Hohlfaser-membranmodule. Dissertation Universität Dortmund, 2007

Bishnoi, S., Rochelle, G. T., 2000. Physical and chemical solubility of carbon dioxide in aqueous methyldiethanolamine. *Fluid Phase Equilibria*, 168 (2000), 241-258.

Bishnoi, S., Rochelle, G. T., 2000. Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: reaction kinetics, mass transfer and solubility. *Chemical Engineering Science* 55 (2000) 5531-5543

Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU): Gesetz zur Regelung von Abscheidung, Transport und dauerhafter Speicherung von Kohlendioxid (Entwurf) in der vom Bundeskabinett am 1. April 2009 beschlossenen Fassung, [http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/gesetzentwurf\\_ccs.pdf](http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/gesetzentwurf_ccs.pdf), zuletzt gesehen 11.11.2009

Carlson, St., Canter, J., Jenkins, J., 2001. Canadian Gas Treating Solvent Quality Control – Unique Challenges, CCR Technologies Ltd., Business Confidential, Internetveröffentlichung

Chapel, D. G. et al., 1999. Recovery of CO<sub>2</sub> from flue gases: commercial trends, Canadian Society of Chemical Engineers annual meeting October 4-6, 1999, Saskatoon, Saskatchewan, Canada

Chi, S. and Rochelle, G. T.: Oxidative Degradation of Monoethanolamine. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 4178-4186

Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Technologies (CO2CRC), 2009, [www.co2crc.com.au](http://www.co2crc.com.au), zuletzt gesehen 13.01.2010

CO2NET Lectures on Carbon Capture and Storage, Hrsg. European Carbon Dioxide Network, URL <http://www.co2net.eu/public/downloads.asp>, zuletzt gesehen 13.01.2010

Empfehlungen des COORETEC-Beirates zur Förderung von Forschung und Entwicklung CO<sub>2</sub>-emissionsarmer Kraftwerkstechnologien und CO<sub>2</sub>-Abscheide- und Speichertechnologien, URL: [www.bmwi.de](http://www.bmwi.de), 2009, zuletzt gesehen 13.01.2010

Dang, H., Rochelle, G.T., 2001. CO<sub>2</sub> absorption rate and solubility in monoethanolamine / piperazine / water. Prepared for the First National Conference on Carbon Sequestration, The University of Texas, Austin

Davis, J., Rochelle, G., 2009. Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions, Vortrag GHGT-9, Washington 2008, Energy Procedia 1 (2009)

Dugas, R. E., P. Alix, et al. (2008). Absorber model for CO<sub>2</sub> capture by monoethanolamine-application to CASTOR pilot results. GHGT-9. Washington D.C.

European Parliament: Directive 2009/31/EC of the European Parliament and of the Council on the geological storage of carbon dioxide (April 2009)

Entwurf des EU Klimaschutzpaket 2020 vom 23. Januar 2008, URL: <http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?pubRef=-//EP//NONSGML+IM-PRESS+20080513STO28752+0+DOC+PDF+V0//DE&language=DE>, zuletzt gesehen 13.01.2010

Epp, B., Stankewitz, C., Fahlenkamp, H., Goldschmidt, R., Vogt M. und Bathen, D.: „Kohlendioxidwäsche für Kraftwerke durch Einsatz von Membrankontaktoren“, Publikation Chemie Ingenieur Technik 2008, 80, No. 9

Feraud, A., L. Marocco, et al. (2006). CASTOR Study on Technological Requirements for Flue Gas Clean-Up Prior to CO<sub>2</sub>-Capture. GHGT 8. Trondheim.

Feron, P.H.M. and ten Asbroek, N.A.M., 2005. New solvents based on amino-acid salts for CO<sub>2</sub> capture from flue gases, pp. 1153-1158. In: M. Wilson, T. Morris, J. Gale and K. Thambimuthu, Editors, *Greenhouse Gas Control Technologies, Volume II*, Elsevier Ltd (2005).

Feron, P. H. M., 2009. Status and Outlook of Post-Combustion Capture Technology, RWE International Symposium on Post-combustion Capture, Duesseldorf 30-31 July 2009

Feron, P. H. M.; Jansen, A. E.: CO<sub>2</sub> Separation with Polyolefin Membrane Contactors and Dedicated Absorption Liquids; Performances and Prospects Separation and Purification Technology; Vol. 27, 2002

Franzen, J., Erich, E., Haep, St., Knoch, A., Steinkamp, H.: Schlussbericht zum IGF-Vorhaben 11452 „Grundlegende Untersuchungen zur Kreislaufwirtschaft in Sennereien und Molkereien durch Aufbereitung von Molke mit Hilfe der Vakuumdestillation, 1998-1999 [www.veu.de](http://www.veu.de)]

Freeman, S., Davis, J., Rochelle, G. T., 2009. Degradation of Concentrated, Aqueous Piperazine (PZ) in CO<sub>2</sub> Capture, Vortrag 5<sup>th</sup> Trondheim Conference on CCS, Transport and Storage, Trondheim 2009

Gabelman, A and Hwang, S. T.: Hollow Fiber Membrane Contactors. Journal of Membrane Science, 159, 61-106, 1999

Garrett, R.H. and Grisham, C. M.: Biochemistry, Chapter 4, 4th edition, Brooks/Cole, 2010

Goff, G. S. and Rochelle, G. T.: Monoethanolamine degradation: O<sub>2</sub> mass transfer effects under CO<sub>2</sub> capture conditions. Ind. Eng. Chem. Res. 2004; 43; 6400-6408

Görner, K., G. Oeljeklaus, et al. (2010). Analyse zur Nachrüstung von Kohlekraftwerken mit einer CO<sub>2</sub>-Rückhaltung. Essen, LUAT Universität Duisburg-Essen, Lehrstuhl Umwelttechnik TU Dortmund, IUTA e.V. Duisburg, EF.Ruhr.

Grønvold, M. S.: CO<sub>2</sub> capture with membrane contactors; Third Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage; October 2nd 2003

Gryta, M., Grzechulska-Damszel, J., Markowska, A., Karakulska, K.: The influence of polypropylene degradation on the membrane wettability during membrane distillation. Journal of Membrane Science, 326, 493-502, 2009

Hartinger; L.: Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik, Carl Hanser Verlag München Wien, 1991

Heischkamp, E. and G. Oeljeklaus (2008). Study on a Coal-Fired Power Plant with CO<sub>2</sub> Flue Gas Scrubbing. GHGT-9. Washington D.C.

- Herzog, H.; Falk-Pedersen, O.: The Kvaerner Membrane Contactor: Lessons from a Case Study in How to Reduce Capture Costs; Fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies; Cairns, Australia 2000
- Hill, G.: The CO<sub>2</sub> Capture Project; Proceeding of "Greenhousegas Control Technol.", 6<sup>th</sup> Conf., Kyoto/Japan, 1.-4.10.2002
- Karl Anders Hoff, Olav Juliussen, Olav Falk-Pedersen, Hallvard F. Svendsen: Modeling and Experimental Study of Carbon Dioxide Absorption in Aqueous Alkanolamine Solutions Using a Membrane Contactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 4908-4921, 2004
- Hook, R. J., 1997. An Investigation of some sterically hindered amines as potential carbon dioxide scrubbing compounds, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 1779 – 1790
- Huntsman Corporation, 2005. Performance Products DIGLYCOLAMINE® Agent – Product Information, [www.huntsman.com](http://www.huntsman.com), zuletzt gesehen 13. Januar 2010
- Idem, R. O., M. Wilson, et al. (2006). "Pilot Plant Studies of the CO<sub>2</sub> Capture Performance of Aqueous MEA and Mixed MEA/MDEA Solvents at the University of Regina CO<sub>2</sub> Capture Technology Development Plant and the Boundary Dam CO<sub>2</sub> Capture Demonstration Plant." *Ind. Eng. Chem. Res.* 45: 2414-2420.
- International Energy Agency: Technology Roadmap Carbon Capture and Storage 2009, URL: [www.iea.org](http://www.iea.org), zuletzt gesehen 13.01.2010
- J. Jenkins and R. Haws, CCR Technologies Inc., "Contaminant Reporting in Amine Gas Treating Service" in 2000 Business Confidential CCR Technologies Inc.
- Jenkins, J. L., Haws, R., 2002. Understanding gas treating fundamentals. *PTQ Winter 2001/2002*, 61-71
- Jockenhoevel, T. et al, 2009. Development of an Economic Post-Combustion Carbon Capture Process, Vortrag GHGT-9, Washington 2008, *Energy Procedia* 1 (2009)
- Jockenhoevel, T., R. Schneider, et al. (2009). Optimal Power Plant Integration of Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture. *Power-Gen Europe 2009*. Köln.
- Joh, R., Schneider, R., Rohde, H., 2009. Development of an economic post-combustion carbon capture process, Vortrag *Achema 2009*, Frankfurt am Main
- Kather, A. and J. Oexmann (2008). Evaluation of Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Capture using Piperazine-Promoted Potassium Carbonate in a Coal Fired Power Station. 11th Workshop of the Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Capture Network Wien.
- Knudsen, J. N., P. J. Vilhelmsen, et al. (2006). CASTOR 1 t/h CO<sub>2</sub> absorption pilot plant at the Elsam Kraft A/S Esbjerg power plant - First Year operation experience. *GHGT 8*. Trondheim.
- Knudsen, J. N., P.-J. Vilhelmsen, et al. (2009). "First year operating experience with a 1 t/h CO<sub>2</sub> absorption pilot plant at Esbjerg coal-fired plant." *VGB Power Tech* 3/2007.
- Knudsen, J. N., J. N. Jensen, et al. (2008). Experience with CO<sub>2</sub> capture from coal flue gas in pilot-scale: Testing of different amine solvents. *GHGT-9*. Washington D.C.
- Knudsen, J. N., J. N. Jensen, et al. (2007). First year operation experience with a 1 t/h CO<sub>2</sub> absorption pilot plant at Esbjerg coal-fired power plant. *European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6)*. Copenhagen: 12.
- Kim, C.J., Sartori, G., 1984. Kinetics and mechanism of diethanolamine degradation in aqueous solutions containing carbon dioxide. *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 16, 1257-1266.
- Klaassen R, Feron P H M, Jansen A E (2005): Membrane contactors in industrial applications. *Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design*, 83(A3): 234-246
- Knudsen, J. N. et al.: Experience with CO<sub>2</sub> capture from coal flue gas in pilot-scale: Testing of different amine solvents, Vortrag GHGT-9, Washington 2008, *Energy Procedia* 1 (2009)
- De Koeijer, G.: European CO<sub>2</sub> Test Centre Mongstad – Testing, Verification and Demonstration of Post-Combustion Technologies, Vortrag GHGT-9, Washington 2008, *Energy Procedia* 1 (2009)
- Kohl, A.L., Nielsen, R.B.: *Gas Purification*; Gulf Publ. Co.; Houston, TX; 5th ed., 1997.

- Korkmaz, Ö. (2008). Energiesystemtechnische Bewertung zur Nachrüstung von Kohlekraftwerken mit einer CO<sub>2</sub>-Rückhaltung. 40. Kraftwerkstechnisches Kolloquium 2008. Dresden.
- Köhler, S.: Geothermisch angetriebene Dampfkraftprozesse – Analyse und Prozessvergleich binärer Kraftwerke. Dissertation TU Berlin 2005
- Kumar, P.S.: Development and Design of Membrane Gas Absorption Processes, Ph.D. thesis University of Twente, 2002
- Lepaumier, H. et al.: Degradation Study of new solvents for CO<sub>2</sub> capture in post-combustion, presentation GHGT-9, Washington 2008, Energy Procedia 1 (2009)
- Lewis, W. K. and W. G. Whitman (1924). "Absorption Symposium, Principles of Gas Absorption." Industrial and Engineering Chemistry 16(12): 1215-1221.
- Majchrowicz, M. et al.: Precipitation regime for selected amino acid salts for CO<sub>2</sub> capture from flue gases, Vortrag GHGT-9, Washington 2008, Energy Procedia 1 (2009)
- Melin, T., Rautenbach, R. : Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. Springer, 2007
- Mellan, I.: Industrial Solvents Handbook, 2<sup>nd</sup> edition, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, USA, 1977
- Mlcak, H. A. (2004). An Introduction to the Kalina Cycle. International Joint Power Generation Conference
- Moser, P. et al.: Enabling Post Combustion Capture Optimization – The Pilot Plant Project at Niederaussem, Vortrag GHGT-9, Washington 2008, Energy Procedia 1 (2009)
- Nationaler Allokationsplan 2008-2012 für die Bundesrepublik Deutschland 2006, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Berlin 28. Juni 2006
- Naydenov, D., 2007. Ionische Fluide als Extraktionsmedium, Abschlussbericht 2561, Max-Buchner-Forschungsstiftung, 30.06.2007, www.dechema.de, zuletzt gesehen 11. Januar 2010
- Nazarko, J., Riensche, E., Blum L.: Stoffliche und energetische Bewertung der CO<sub>2</sub>-Abtrennung im Kraftwerk mittels Monoethanolamin-Wäsche, 10. Symposium Energieinnovation, Graz, Austria 2008
- Oexmann, J., Kather, A.: Post-combustion CO<sub>2</sub> capture in coal-fired power plants: comparison of integrated chemical absorption processes with piperazine promoted potassium carbonate and MEA, Energy Procedia 1 (2009) 799 – 806
- Oexmann, J., Kather, A.: Why Considering the Overall Process Is More Important Than a Low Heat of Absorption Solvent, Vortrag 5. Trondheim Conference on CO<sub>2</sub> Capture, Transport and Storage, Trondheim 2009
- Oexmann, J. and A. Kather (2008). Post-combustion CO<sub>2</sub> capture in coal-fired power plants: comparison of integrated chemical absorption processes with piperazine promoted potassium carbonate and MEA. GHGT-9. Washington D.C.
- Perry's Chemical Engineers's Handbook, 8th Edition, 2007
- Politiksznarien für den Klimaschutz IV Szenarien bis 2030, Forschungsbericht 205 46 434 UBA-FB 001097, 2008 URL <http://www.umweltbundesamt.de>, zuletzt gesehen 13.01.2010
- Portugal, A.F., Derks, P.W.J., Versteeg, G.F., Magalhaes, F.D., Mendes, A., 2007. Characterisation of potassium glycinate for carbon dioxide absorption purposes. Chemical Engineering Science 62 (2007) 6534-6547
- Rocha, J. A., J. L. Bravo, et al. (1996). "Distillation columns containing structured packings: A comprehensive model for their performance .2. Mass-transfer model." Industrial & Engineering Chemistry Research 35(5): 1660-1667.
- Rochelle, G., 2009. Amine Selection to Minimize Energy for CO<sub>2</sub> Capture, Vortrag International Symposium on Post Combustion Capture, Neuss 30. und 31. Juli 2009
- Rolker, J., Seiler, M., Mokrushina, L., Arlt, W., 2007. Potential of Branched Polymers in the Field of Gas Absorption: Experimental Gas Solubilities and Modeling, Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 6572 – 6583

Sachverständigenrat für Umweltfragen: Thesenpapier Weichenstellungen für eine nachhaltige Stromversorgung, Mai 2009

Sakwattanapong, R., Aroonwilas, A., Veawab, A., 2008. Reaction rate of CO<sub>2</sub> in aqueous MEA-AMP solution: Experiment and modelling, Energy Procedia 1 (2009) 217 – 224

Samhaber, M.: Erfahrungen und Anwendungspotential der Nanofiltration, VDI Wissensforum Membrantechnik in der Prozessindustrie, 2008

Schreier, C. (2005). Simulation einer energieintegrierten CO<sub>2</sub>-Absorption in einem fossil befeuerten Kraftwerkprozess. Lehrstuhl Umwelttechnik. Dortmund Universität Dortmund.

Schreier, W. and G. Boon (2009). Post combustion Capture plants – Concept and Plant integration. VGB Congress Power Plants 2009. Lyon.

Sexton, A., Rochelle, G.T. 2006. Oxidation products of amines in CO<sub>2</sub> capture. The University of Texas at Austin, unbekannter Publikationsweg

Shao, Jenny; Vaz, Lloyd: Effectiveness of Continuous Removal of Heat Stable Salts From Contaminated Amine Scrubbing Solutions, 2007. Online abrufbar unter: [http://www.ecotec.com/techpapers/TP\\_166\\_AmiPur.pdf](http://www.ecotec.com/techpapers/TP_166_AmiPur.pdf).

da Silva, E. F., Hoff, K. A, Svendsen, H. F., 2009. Can we improve upon MEA as a solvent for CO<sub>2</sub> capture? Energy Procedia 1 (2009)

Singh, P. et al.: Structure and Activity Relationships for Amine Based CO<sub>2</sub> Absorbents, International Journal of Greenhouse Gas Control, Volume 1, Issue 1, 2007 pages 5-10

Stankewitz, C. und Fahlenkamp, H. (2009). Auswirkungen einer post-combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung auf den Kraftwerksprozess, 5. Fachtagung - Grundlagen, Betriebserfahrungen, Optimierungsmaßnahmen und Sonderverfahren für Rauchgasreinigungsanlagen im Haus der Technik, Essen am 28. April 2009

Strauß, K. (2006). Kraftwerkstechnik. Berlin, Heidelberg, Springer Verlag

Strazisar, B. R. et al.: Degradation Pathways for Monoethanolamine in a CO<sub>2</sub> Capture Facility, Energy Fuels 2003, 1034-1039

Supap, T., Idem, R., Tontiwachwuthikul, P., Saiwan, C. 2006. Analysis of monoethanolamine and its oxidative degradation products during CO<sub>2</sub> absorption from flue gases. Ind. Eng. Chem. Res. 45, 2437-2451

Tippkötter, T.; Scheffknecht, G.: Betriebserfahrungen mit dem neuen BoA-Block und Ausblick, VGB PowerTech 4/2004

Treibhausgas-Emissionshandelsgesetz vom 8. Juli 2004 (BGBl. I S. 1578), zuletzt geändert durch Artikel 1 des Gesetzes vom 16. Juli 2009 (BGBl. I S. 1954)

Umweltbundesamt: Strommix für Deutschland 2007, URL:

<http://www.umweltbundesamt.de/energie/archiv/strommix-karte.pdf>, zuletzt gesehen 13.01.2010

UBA-FB 000938, Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung und Speicherung, 2006, Fraunhofer ISI in Karlsruhe

VGB (2004). "Konzeptstudie Referenzkraftwerk Nordrhein-Westfalen." VGB PowerTech

Versteeg, G. F., van Holst, J., Brilman, D.W.F., Hogendoorn, J.A., 2009. Kinetic study of CO<sub>2</sub> with various amino acid salts in aqueous solution. Chemical Engineering Science 64 (2009) 59-68

Versteeg, G. F.:CO<sub>2</sub> Post Combustion Capture Solvent Development "The Quest for the Holy Grail" Panacee or Fata Morgana, Vortrag International Symposium on Post Combustion Capture, Neuss 30. und 31. Juli 2009

Vogt, M., Goldschmidt, R., Bathen, D., Epp, B., Stankewitz, C., Fahlenkamp, H.: Recent research recent research on gas scrubbing for CO<sub>2</sub> capture from flue gases of coal-fired power stations, Vortrag 14. Mai 2009, ICAPEM 2009, Frankfurt

Wagner (Hrsg.) 2003 Abwassertechnik und Gewässerschutz, Bd. 2, Kapitel 7225.7 Ionenaustauschverfahren, C. F. Müller Verlag

Wang R., Li D.F., Zhou C., Liu M., Liang D.T.: Impact of DEA solutions with and without CO<sub>2</sub> loading on porous polypropylene membranes intended for use as contactors, Journal of Membrane Science 229 (2004) 147-157

Weigelt, Reinhard: Wasseraufbereitung. In: Taschenbuch der Wasserversorgung, 14. vollständig überarbeitete Auflage, Vieweg Verlag, 2007

Zero Emissions Platform: Implementation of New Entrant Reserve Funding; Zep recommendations, European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Plants, URL: <http://www.zeroemissionsplatform.eu/features-2.html>, zuletzt gesehen 13.01.2010

Zero Emissions Platform: Zep's comprehensive list of announced large-scale European CCS demonstration projects, URL: <http://www.zeroemissionsplatform.eu/projects.html>, zuletzt gesehen 13.01.2010

Zero Emission Platform: CO<sub>2</sub> Capture and Storage (CCS) – Matrix of Technologies, Version vom Oktober 2008 <http://www.zero-emissionplatform.eu/website/docs/ETP%20ZEP/ZEP%20Technology%20Matrix.pdf>, zuletzt gesehen 13.01.2010