

Untersuchung der Abscheidung von Kohlenstoffdioxid mit Alkanolaminen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)
der Fakultät für Maschinenbau
der Universität Paderborn

genehmigte
DISSERTATION

von
Nicole Hüser M.Sc.
aus Gütersloh

Tag des Kolloquiums: 31. Mai 2017

Referent: *Prof. Dr.-Ing. Eugeny Kenig*

Korreferent: *Prof. Dr. David W. Agar*

Für Felix

Danksagung

Die Ergebnisse, die in dieser Arbeit zusammengefasst sind, entstanden während meiner Tätigkeit am Lehrstuhl Fluidverfahrenstechnik der Fakultät Maschinenbau an der Universität Paderborn. Zunächst möchte ich mich besonders bei meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. E. Kenig für sein Vertrauen, sein Engagement und seine wissenschaftliche Anleitung bedanken. Weiterhin möchte ich mich bei ihm dafür bedanken, dass ich im Rahmen der Mitarbeit im EU-Projekt CAPSOL und bei der Errichtung eines Forschungsgroßgerätes viel wertvolle Erfahrung sammeln konnte. Für die Übernahme des Korreferats danke ich darüber hinaus Herrn Prof. Dr. David W. Agar. Danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr.-Ing. Jadran Vrabec für die Teilnahme an der Prüfungskommission sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Schmid für die Übernahme des Vorsitzes.

Den CAPSOL-Projektpartnern, insbesondere dem Koordinator Prof. Dr. Panos Seferlis, danke ich für viele interessante Anregungen und Diskussionen sowie die immer wieder angenehmen Projekttreffen in internationaler Atmosphäre. Herrn Dr. Hugen, Herrn Rietfort sowie der gesamten Montz GmbH danke ich ebenfalls für die gute Zusammenarbeit im EU-Projekt sowie die Beratung bei der Errichtung der Technikumsanlage.

Ganz besonderer Dank gilt den Technikumsmitarbeitern des Lehrstuhls. Ohne die tatkräftige Unterstützung von Franz Kapla, Hubert Fuest und Klaus-Dieter Beckmann hätte die Versuchsanlage nicht errichtet und die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit nicht erzeugt werden können.

Meinen Kolleginnen und Kollegen danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die wertvollen Anregungen während meiner Promotion. Dankeschön sagen möchte ich auch meinen Studenten, welche durch ihre Studien-, Bachelor- und Masterarbeiten sowie ihre Tätigkeiten als studentische Hilfskräfte großen Anteil am Gelingen meiner Arbeit haben.

Herzlicher Dank gebührt meinen Eltern, die mir das Studium des Chemieingenieurwesens ermöglicht und mich immer unterstützt haben. Besonderer Dank gilt auch meinem Freund Sascha, unserem Sohn Felix sowie der gesamten Familie. Ihr habt während meiner gesamten Promotionszeit für die notwendige Abwechslung und Energie gesorgt.

Kurzfassung

Der Klimawandel ist eine der dringendsten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts. Als Hauptverursacher für die globale Erwärmung gelten die steigenden Emissionen von Kohlenstoffdioxid (CO_2). Eine der Technologien um den CO_2 -Ausstoß kohle- und gasbefuerter Anlagen zu reduzieren, ist die Absorption des CO_2 mit wässrigen Alkanolaminlösungen, gefolgt von der Regenerierung des Lösungsmittels. Dieses Verfahren ist jedoch sehr energieintensiv und führt zu hohen Wirkungsgradverlusten bei der Integration in fossilbefeuerte Kraftwerke.

Zur effizienteren Gestaltung der CO_2 -Abscheidung wird im Rahmen dieser Dissertation die Untersuchung einer neuen innovativen Strukturpackung mit einem Neigungswinkel von 75° (B1-250.75) und des vielversprechenden Lösungsmittels 2-Amino-2-methylpropanol (AMP) gezeigt. Dazu wurden Experimente und Prozesssimulationen durchgeführt. Die Experimente fanden an einer neu errichteten Technikumsanlage zur Abscheidung von CO_2 statt. Für die Prozesssimulationen wurde der bekannte rate-based Ansatz verwendet, und ein entsprechendes Simulationsmodell auf die Beschreibung der Strukturpackung B1-250.75 und das Lösungsmittel AMP angepasst.

Nach umfangreichen Experimenten und Simulationsstudien können sowohl die neue innovative Strukturpackung als auch das Lösungsmittel AMP für den Einsatz an CO_2 -Abscheideanlagen empfohlen werden, um Effizienzsteigerungen zu erreichen.

Abstract

Growing climate change is one of the most pressing challenges of the 21st century. Increasing emissions of the major greenhouse gas carbon dioxide (CO_2) are responsible for global warming. One technology to minimize the CO_2 -emissions from coal and gas-fired power plants is the absorption by aqueous solutions of alkanolamines followed by the regeneration of the solvent. However, this method is very energy intensive and leads to high losses of efficiency when integrated into fossil-fired power plants.

Striving for a more efficient design of CO_2 -capture plants this work shows the examination of a new innovative structured packing with an inclination angle of 75° (B1-250.75) and the promising solvent 2-amino-2-methylpropanol (AMP). For that purpose experiments and process simulations were carried out. The experiments were conducted in a newly built pilot plant for CO_2 -capture. The process simulations were conducted using the well known rate-based approach, therefore a simulation model was adapted to the description of the structured packing B1-250.75 and the solvent AMP.

After comprehensive experiments and simulation studies, the new innovative structured packing as well as AMP as solvent can be recommended for increasing the efficiency of industrial CO_2 -capture.

Vorveröffentlichungen

Zeitschriftenartikel

Hüser, N., Schmitz, O. und Kenig, E.Y.: A comparative study of different amine-based solvents for CO₂-capture using the rate-based approach, **2017**. *Chemical Engineering Science* 157, 221-231.

Hüser, N. und Kenig, E.Y.: A comparative study of carbon capture for different power plants, **2015**. *Chemical Engineering Transactions* 45, 1783-1788.

Hüser, N. und Kenig, E.Y.: A new absorption-desorption pilot plant for CO₂ capture, **2014**. *Chemical Engineering Transactions* 39, 1417-1422.

Yildirim, Ö., Kiss, A.A., Hüser, N., Leßmann, K. und Kenig, E.Y.: Reactive absorption in chemical process industry: A review on current activities, **2012**. *Chemical Engineering Journal* 213, 371-391.

Konferenzbeiträge

Hüser, N., Schmitz, O. und Kenig, E.Y.: Vergleich von MEA und AMP als Lösungsmittel für die CO₂-Abscheidung mit Hilfe des rate-based Ansatzes, *Jahrestreffen der Fachgemeinschaft Fluidverfahrenstechnik*, **2016**, Garmisch-Partenkirchen.

Hüser, N. und Kenig, E.Y.: Numerische Untersuchung einer neuen Strukturpackung mit 75° Neigungswinkel für die CO₂-Abscheidung, *Jahrestreffen der Fachgemeinschaft Fluidodynamik und Trenntechnik*, **2015**, Bamberg. Tagungsband: *Chemie Ingenieur Technik* 87, 1071.

Kenig, E.Y. und Hüser, N.: Strukturpackungen für Absorptionsprozesse: Modellbasierte Untersuchung und Optimierung, *Jahrestreffen der Fachgemeinschaft Fluidodynamik und Trenntechnik*, **2015**, Bamberg. Tagungsband: *Chemie Ingenieur Technik* 87, 1070.

Hüser, N., Schmitz, O. und Kenig, E.Y.: A comparative study of different amine-based solvents for CO₂-capture using the rate-based approach, *12th International Conference on Gas-Liquid & Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering (GLS12)*, **2015**, New York.

Hüser, N., Schmitz, O. und Kenig, E.Y.: A comparative study of AMP and MEA as solvents for CO₂-capture using the rate-based approach, *CAPE Forum*, **2015**, Paderborn.

Hüser, N., Schumacher, T., und Kenig, E.Y.: Experimentelle Untersuchung eines neuen vielversprechenden Lösungsmittels für die CO₂-Abscheidung, *Jahrestreffen der Fachgruppen Fluidverfahrenstechnik und Membrantechnik*, **2015**, Bremen.

Hüser, N., Dubjella, P., Huguen, T., Rietfort, T. und Kenig, E.Y.: Experimentelle Untersuchung und Bewertung einer strukturierten Packung mit 75°-Neigungswinkel für die CO₂-Abscheidung, *ProcessNet-Jahrestagung und 31. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen*, **2014**, Aachen. Tagungsband: *Chemie Ingenieur Technik* 86, 1451-1452.

Yazgi, M., Hüser, N. und Kenig, E.Y.: Modelling and experimental study of CO₂ capture by aqueous monoethanolamine, *10th International Conference on Distillation & Absorption*, **2014**, Friedrichshafen.

Hüser, N. and Kenig, E.Y.: A new absorption-desorption pilot plant for CO₂-capture, *17th Conference Process Integration Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES'14)*, **2014**, Prag.

Hüser, N. und Kenig, E.Y.: Konzeption und Validierung einer neuen Technikumsanlage zur Absorption und Desorption von CO₂, *Jahrestreffen der Fachgruppen Extraktion und Fluidverfahrenstechnik*, **2014**, Fulda.

Hüser, N. und Kenig, E.Y.: Konzeption und Inbetriebnahme einer neuen Technikumsanlage zur Absorption und Desorption von CO₂, *Jahrestreffen der Fachgemeinschaft Prozess-, Apparate- und Anlagentechnik*, **2013**, Bruchsal.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	xv
1 Einleitung	1
2 Stand des Wissens	3
2.1 Abscheidung von Kohlenstoffdioxid aus Rauchgasen	3
2.1.1 Post-Combustion Verfahren	4
2.1.2 Pre-Combustion Verfahren	6
2.1.3 Oxy-Combustion Verfahren	7
2.1.4 Bewertung der Abscheideverfahren	8
2.2 Abscheidung von Kohlenstoffdioxid durch Absorption	9
2.2.1 Physikalische Absorption	9
2.2.2 Reaktive Absorption	11
2.3 Alkanolamine als Lösungsmittel	14
2.3.1 Reaktionsmechanismen	15
2.3.2 Kriterien zur Auswahl geeigneter Amine	17
2.3.3 Industriell zur Abscheidung von Kohlenstoffdioxid aus Rauchgasen einge- setzte Alkanolamine	18
2.4 Kolonneneinbauten für die Abscheidung von Kohlenstoffdioxid mit Alkanolaminen	20
2.5 Modellierungsmethoden für die Beschreibung von Trennapparaten	22
2.5.1 Modellgleichungen des Rate-based Ansatzes	24
2.5.2 Implementierung von Reaktionen	27
2.5.3 Bestimmung von Parametern für den Rate-based Ansatz	28
2.6 Schlussfolgerungen und Ziele der Arbeit	29
3 Aufbau und Funktionsweise der Technikumsanlage	31
3.1 Beschreibung der Technikumsanlage	31
3.1.1 Kreislaufbetrieb zur Absorption und Desorption von Kohlenstoffdioxid . .	32
3.1.2 Fluidodynamische Untersuchungen von Kolonneneinbauten	35
3.2 Messtechnik und Steuerung	35
3.3 Analytik	37
3.3.1 Bestimmung der Zusammensetzung der Gasphase	39
3.3.2 Flüssigkeitsanalytik	39

4	Experimente an der Technikumsanlage	43
4.1	Validierungsexperimente	43
4.1.1	Messung des Druckverlustes der Strukturpackung B1-250	43
4.1.2	Absorption von Kohlenstoffdioxid mit Monoethanolamin	45
4.2	Untersuchung einer Strukturpackung mit einem Neigungswinkel von 75°	49
4.2.1	Messung des Druckverlustes der Strukturpackung B1-250.75	50
4.2.2	Verhalten der Strukturpackung B1-250.75 bei der Absorption von Kohlenstoffdioxid mit Monoethanolamin	51
4.3	Untersuchung des Lösungsmittels Monopropanolamin	53
4.4	Schlussfolgerungen	55
5	Erstellung und Validierung des Simulationsmodells	57
5.1	Modellaufbau	57
5.1.1	Simulationsprogramm: Aspen Custom Modeller®	57
5.1.2	Abbildung der Abscheidung von Kohlenstoffdioxid in Aspen Custom Modeller®	58
5.1.3	Vorgehensweise bei der Simulation	60
5.2	Modellüberprüfung am Beispiel der Absorption von Kohlenstoffdioxid mit Monoethanolamin	62
5.2.1	Reaktionssystem	62
5.2.2	Bestimmung apparatespezifischer Parameter	63
5.2.3	Validierungsergebnisse	63
5.3	Modellanpassung für die Absorption von Kohlenstoffdioxid mit 2-Amino-2-methylpropanol	64
5.3.1	Reaktionssystem	65
5.3.2	Bestimmung der apparatespezifischen Parameter	65
5.3.3	Validierungsergebnisse	66
5.4	Modellanpassung für die Strukturpackung B1-250.75	67
5.4.1	Korrelationen zur Beschreibung der Fluidodynamik in der Strukturpackung B1-250.75	67
5.5	Schlussfolgerungen	75
6	Prozesssimulationen von Anlagen im industriellen Maßstab	77
6.1	Ausgewählte Kraftwerke	77
6.2	Auslegung einer Anlage zur industriellen Abscheidung von Kohlenstoffdioxid mit Monoethanolamin	78
6.2.1	Sensitivitätsstudie	79
6.2.2	Parameteroptimierung	83
6.2.3	Betriebspunkte der CO ₂ -Abscheideanlagen für das Gas- und das Kohlekraftwerk	85
6.3	Industrielle Abscheidung von Kohlenstoffdioxid mit 2-Amino-2-methylpropanol	88
6.3.1	Sensitivitätsstudie	88
6.3.2	Parameteroptimierung	92

6.3.3	Betriebspunkte der CO ₂ -Abscheideanlagen für das Gas- und das Kohle-	
	kraftwerk	93
6.4	Nutzung der B1-250.75 für die industrielle Abscheidung von Kohlenstoffdioxid . .	97
6.5	Schlussfolgerungen	99
7	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	101
8	Anhang	103
	Literaturverzeichnis	140

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
a	spezifische Fläche	m^2/m^3
A	Fläche	m^2
B	Flüssigkeitsbelastung	$\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$
c	Konzentration	kmol/m^3
C_A	Sensitivitätsparameter in Gleichung 5.15	-
C_V	Sensitivitätsparameter in Gleichung 5.16	-
C_L	Sensitivitätsparameter in Gleichung 5.17	-
d_h	hydraulischer Durchmesser	m
D	Diffusionskoeffizient	m^2/s
\bar{D}	mittlerer Diffusionskoeffizient	m^2/s
E_A	Aktivierungsenergie	kJ/kmol
F	Faradaykonstante = 96485	kC/kmol
F	F-Faktor	$\text{Pa}^{0,5}$
g	Gravitationskonstante = 9,81	m/s^2
G	Gasmolenstrom	kmol/s
h	spezifische molare Enthalpie	kJ/kmol
H	Kolonnenhöhe	m
$H_{i,j}$	Henry-Konstante	$\text{Pa m}^3/\text{kmol}$
k_r	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	reaktionsordnungsabhängig
k_0	Stoßfaktor im Arrheniusansatz	reaktionsordnungsabhängig
K_i	Verteilungskoeffizient der Komponente i	-
K_r	Reaktionsgleichgewichtskonstante	-
L	Flüssigkeitsmolenstrom	kmol/s
L_P	benetzter Umfang der Packung	m
m	Masse	kg
m	Verteilungsparameter für die Filmdiskrete in Gleichung 5.1	-
M	Molare Masse	mol/kg
n	Komponentenanzahl	-

n_i	Stoffstromdichte der Komponente i	kmol/(m ² s)
N_{film}	Anzahl Filmdiskrete	-
p	Druck	Pa
p_0	Sättigungsdampfdruck	Pa
Δp	Druckdifferenz, Druckverlust	Pa
P	Leistung	kW
q	Wärmestromdichte	kW/m ²
r	Äquivalenzreaktionsgeschwindigkeit	kmol/(m ³ s)
R_G	allgemeine Gaskonstante = 8,314	kJ/(kmolK)
R_i	komponentenbezogene Reaktionsrate	kmol/(m ³ s)
t	Titer	-
T	Temperatur	K
u	Geschwindigkeit	m/s
$u_{G,s}$	Leerrohrgeschwindigkeit Gasphase	m/s
$u_{L,s}$	Leerrohrgeschwindigkeit Flüssigphase	m/s
V	Volumen	m ³
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ /h
x	Molanteil Flüssigphase	-
y	Molanteil Gasphase	-
z	axiale Koordinate vom Kolonnenkopf Richtung Sumpf	m
z_i	Ladungszahl der Komponente i	-

Griechische Buchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
α	Neigungswinkel	-
β	Stoffübergangskoeffizient	m/s
ϵ	Porosität	-
γ	Aktivitätskoeffizient	-
δ	Filmdicke im Zweifilmmodell	m
$\delta_{L,real}$	reale Filmdicke der flüssigen Phase	m
Δ_{CO_2}	Diskrepanz in der CO ₂ -Bilanz	%
η	Filmkoordinate	m
λ	Wärmeleitfähigkeit	kW/(mK)
ν	kinematische Viskosität	m ² /s
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i	-
μ	dynamische Viskosität	Pa s
ρ	Dichte	kg/m ³
ϕ	volumetrischer Hold-Up	-
σ	Oberflächenspannung	N/m
φ	elektrisches Potential	V

Ψ	Abscheidegrad	-
--------	---------------	---

Hochgestellte Indizes

Symbol	Bedeutung
G	Gasphase
Gb	gasförmige Kernphase
Gf	gasförmiger Film
L	Flüssigphase
Lb	flüssige Kernphase
Lf	flüssiger Film
int	Phasengrenze

Tiefgestellte Indizes

Symbol	Bedeutung
abs	Absorption
C	Kolonne
e	Edukt
eff	effektiv
G	Gasphase
i	Komponente i
j	Filmdiskret j
L	Flüssigphase
p	Produkt
P	Packung
r	Reaktionsindex
t	total

Abkürzungen

Kürzel	Bedeutung
ACM	Aspen Custom Modeller [®]
AMP	2-Amino-2-methylpropanol
DEA	Diethanolamin
DGA	Diglykolamin
DIPA	Diisopropylamin
LRHE	Lean-Rich Heat Exchanger
MDEA	Methyldiethanolamin
MEA	Monoethanolamin
MPA	Monopropanolamin

PZ	Piperazin
RD	Reboiler Duty
TEA	Triethanolamin

1 Einleitung

Kohlenstoffdioxid (CO_2) ist eines der am stärksten für den Klimawandel verantwortlichen Treibhausgase. Seit 1980 haben sich die weltweiten CO_2 -Emissionen kohle- und gasbefeuerter Kraftwerke nahezu verdoppelt (vgl. Abbildung 1.1). Um diesem Trend entgegen zu wirken, ohne auf fossilbefeuerte Kraftwerke als Energielieferant verzichten zu müssen, wurden in den vergangenen Jahrzehnten verschiedene alternative Technologien zur Minimierung des CO_2 -Ausstoßes entwickelt. Eine dieser Technologien ist die Absorption des CO_2 mit Hilfe wässriger Alkanolaminlösungen, gefolgt von der Regenerierung des Lösungsmittels. Dieses Verfahren ist jedoch sehr energieintensiv. Wird es beispielsweise in kohle- oder gasbefeuerte Kraftwerke integriert, so sinkt der Wirkungsgrad des Kraftwerks um 10 bis 15 Prozentpunkte (Gibbins und Chalmers, 2008). Zur Energieeinsparung müssen effektive Lösungsmittel und optimierte Kolonneneinbauten entwickelt werden, dies wird auch im Rahmen dieser Arbeit gezeigt.

Ein Großteil der Dissertation ist während der Beteiligung der Universität Paderborn an dem durch die europäische Kommission geförderten Projekt CAPSOL (FP7-ENERGY-2011-282789, *Design Technologies for Multi-scale Innovation and Integration in Post-Combustion*

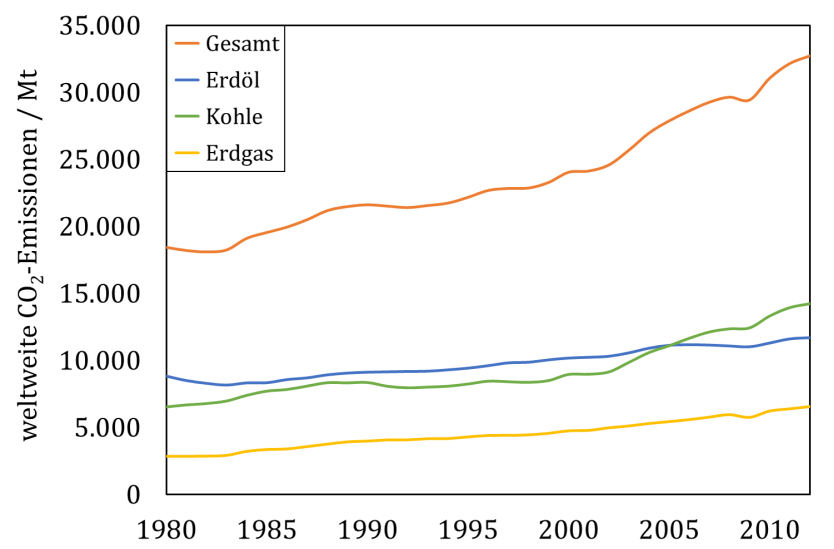


Abbildung 1.1: Entwicklung der durch die energetische Nutzung von Kohle, Erdöl und Erdgas erzeugten weltweiten CO_2 -Emissionen (US Energy Information Service, 2012).

CO₂ Capture: From Molecules to Unit Operations and Integrated Plants.) (CAPSOL, 2014) entstanden. Ziel dieses Projektes war es Hochleistungslösungsmittel für die CO₂ Absorption zu finden, innovative Einbauten für Trennapparate zu konstruieren und optimale Prozessführungen zu entwickeln, um somit die Kosten für die CO₂-Abscheidung drastisch zu senken.

Die vorliegende Dissertation gliedert sich im wesentlichen in drei Teile. Zunächst erfolgt in Kapitel 2 eine Betrachtung des aktuellen „Stand des Wissens“. Es werden die verschiedenen Verfahren zur CO₂-Abscheidung beschrieben sowie der aktuelle Entwicklungsstand der industriellen CO₂-Absorption mit wässrigen Alkanolaminlösungen dargestellt. Zudem werden Kolonneneinbauten für die CO₂-Abscheidung sowie Modellierungsmethoden zur Beschreibung von Trennapparaten gezeigt. Auf Basis dieses Wissenstandes werden die Ziele der Arbeit formuliert.

Im weiteren Verlauf wird zunächst auf den Aufbau und die Funktionsweise der am Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik errichteten Technikumsanlage eingegangen (Kapitel 3). Anschließend werden in Kapitel 4 die Ergebnisse der Validierungsexperimente, sowie der Untersuchungen einer neuen Packung mit einem Neigungswinkel von 75° (B1-250.75) und des Lösungsmittels Monopropanolamin (MPA) gezeigt.

Im letzten Teil der Arbeit wird in Kapitel 5 die Erstellung und Validierung eines Simulationsmodells basierend auf dem rate-based Ansatz für die CO₂-Abscheidung dargestellt. Mit Hilfe dieses Modells wurden Prozesssimulationen für CO₂-Abscheideanlagen im industriellen Maßstab durchgeführt. Kapitel 6 zeigt die Ergebnisse dieser Simulationsstudien unter Verwendung der Strukturpackung B1-250.75 sowie des in der Literatur als vielversprechend charakterisierten Lösungsmittels 2-Amino-2-Methylpropanol (AMP).

Abschließend wird die Dissertation in Kapitel 7 zusammengefasst und wichtige Schlussfolgerungen werden dargestellt.

2 Stand des Wissens

In diesem Kapitel wird zunächst ein Überblick über die Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Abscheidung von Kohlenstoffdioxid (CO_2) gegeben. Es werden verschiedene Wege gezeigt, wie eine Abscheideanlage in ein Kraftwerk integriert werden kann und welche Technologien für die eigentliche CO_2 -Abscheidung zur Verfügung stehen. Im weiteren werden aktuelle Entwicklungen auf dem Gebiet der Lösungsmittel sowie dem Gebiet der Kolonneneinbauten dargestellt. Abschließend werden Modellierungsmethoden zur Beschreibung von Trennapparaten gezeigt.

2.1 Abscheidung von Kohlenstoffdioxid aus Rauchgasen

In den vergangenen Jahrzehnten wurden verschiedene alternative Technologien entwickelt, um den CO_2 -Ausstoß kohle- und gasbefeuertter Kraftwerke zu minimieren. Die Zusammensetzungen der Rauchgase sind in Tabelle 2.1 dargestellt. Der Hauptunterschied liegt in der CO_2 -Konzentration, das Rauchgas eines Kohlekraftwerks enthält 12 bis 16 mol-% CO_2 und das Rauchgas eines Gaskraftwerks 3 bis 5 mol-%. Die drei gängigen Methoden zur CO_2 -Abscheidung sind das *Post-Combustion*, das *Pre-Combustion* und das *Oxy-Combustion* Verfahren. Diese unterscheiden sich im Wesentlichen darin, an welcher Stelle die Abscheideanlage in den konventionellen Kraftwerksprozess integriert wird. So handelt es sich beim Post-Combustion Verfahren um einen End-of-pipe Ansatz, der den Verbrennungsprozess an sich nicht verändert. Im Gegensatz dazu werden für das Oxy-Combustion und das Pre-Combustion Verfahren bereits die Edukte des Verbrennungsprozesses verändert.

Im Folgenden soll zunächst das für diese Arbeit wichtige Post-Combustion Verfahren näher erläutert werden. Vergleichend dazu werden im Anschluss die Prinzipien des Pre-Combustion sowie des Oxy-Combustion Verfahrens dargestellt.

Tabelle 2.1: Typische Rauchgaszusammensetzungen nach Rolker und Arlt (2006) (alle Konzentrationen sind in mol-% angegeben).

	N_2	CO_2	O_2	H_2O	NO_x	SO_2	Asche
Kohlekraftwerk	70-75	12-16	3-4	6-7	0,4	0,15	0,03
Gaskraftwerk	70-75	3-5	10-12	7-10	< 0,05	< 0,01	-

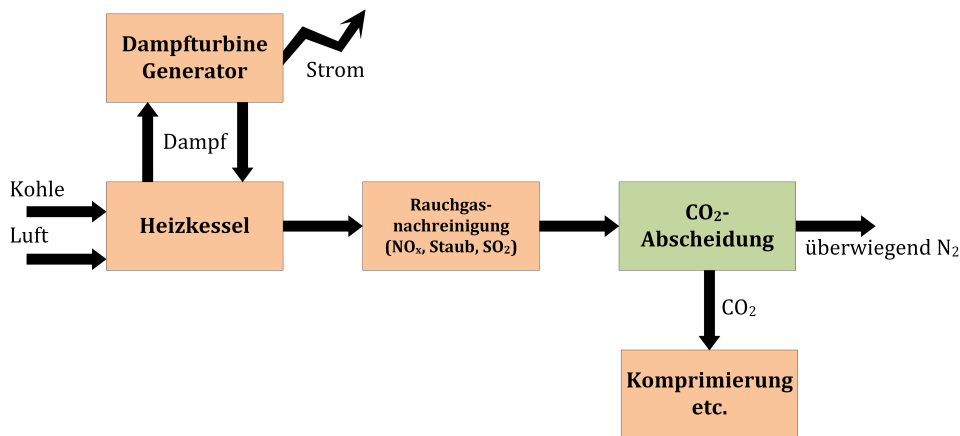


Abbildung 2.1: Vereinfachte Funktionszeichnung eines Kohlekraftwerks mit integrierter CO₂-Abscheidung nach Rubin et al. (2012).

2.1.1 Post-Combustion Verfahren

Wie der Name impliziert, wird das Post-Combustion Verfahren dem Verbrennungsprozess eines Kraftwerks nachgeschaltet. Es kann sowohl in kohle- als auch in gasbefeuerte Kraftwerke integriert werden.

In Abbildung 2.1 ist die Integration der CO₂-Abscheidung in ein konventionelles Kohlekraftwerk schematisch dargestellt. Im ersten Schritt wird pulverisierte Kohle mit Luft vermischt und verbrannt. Durch die bei der Verbrennung entstehende Wärme wird Dampf erzeugt, welcher eine Turbine zur Stromerzeugung antreibt. Die heißen, den Brenner verlassenden Abgase enthalten hauptsächlich Stickstoff (N₂), kleinere Mengen Wasserdampf (H₂O) und CO₂ (vgl. Tabelle 2.1) sowie Spuren von Schwefeldioxid (SO₂), Stickoxiden (NO_x) und Asche. Die Abgase werden zunächst in der Rauchgasnachreinigung von SO₂, NO_x und Asche befreit und anschließend der CO₂-Abscheidung zugeführt. Das frei werdende CO₂ wird anschließend komprimiert und zur weiteren Verwendung oder Speicherung transportiert.

Die Integration der CO₂-Abscheidung in ein gasbefeuertes Kraftwerk ist in Abbildung 2.2 am Beispiel eines Gas- und Dampfkraftwerks (GuD) gezeigt. Zunächst wird Erdgas mit Luft vermischt und verbrannt. Die entstehenden heißen Gase treiben eine Gasturbine zur Stromerzeugung an. Überschüssige Wärme wird genutzt, um Dampf zu erzeugen, mit welchem eine weitere Turbine angetrieben wird. Das Abgas enthält nach der Verbrennung hauptsächlich N₂ und CO₂ (vgl. Tabelle 2.1) und wird ohne weitere Nachbehandlung der CO₂-Abscheidung zugeführt.

Die eigentliche Abscheidung des CO₂, sowohl an einem kohlebefeuernten als auch an einem gasbefeuernten Kraftwerk, kann dabei durch verschiedene Verfahren realisiert werden. Das am besten erforschte und am weitesten verbreitete Verfahren stellt die Absorption mit Hilfe eines flüssigen Waschmittels dar. Dieses wird in Abschnitt 2.2 ausführlich dargestellt. Weiterhin kann das CO₂ durch *adsorptive*, *kryogene* sowie *membrangestützte* Verfahren abgeschieden werden. Es folgt eine kurze Beschreibung dieser Verfahren.

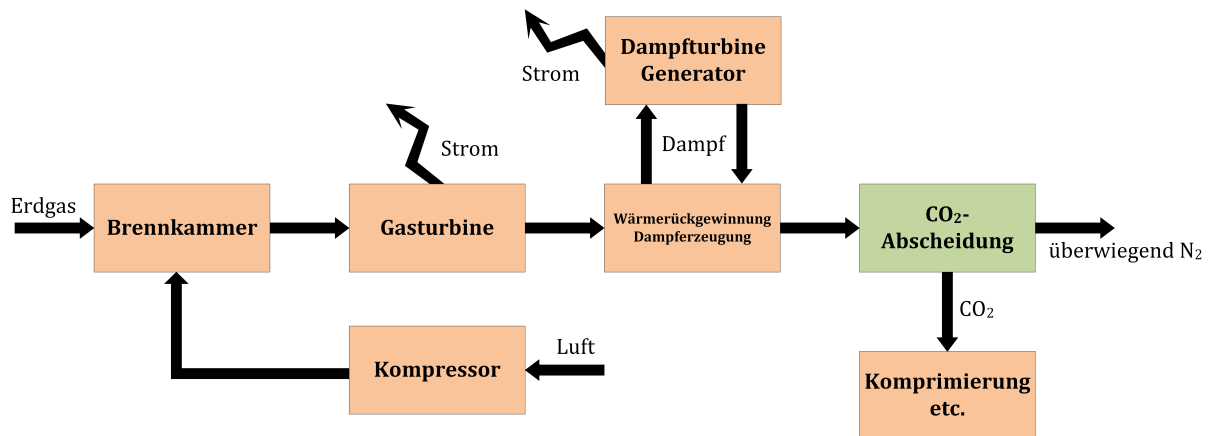


Abbildung 2.2: Vereinfachte Funktionszeichnung eines GuD-Kraftwerks mit integrierter CO₂-Abscheidung nach Rubin et al. (2012).

Adsorptive Verfahren

Unter Adsorption versteht man die Anlagerung von Molekülen aus einer fluiden Phase an eine Feststoffoberfläche. Die Umkehrung dieses Prozesses wird als Desorption bezeichnet. Ursache dieser Phänomene sind aktive Zentren an der inneren Oberfläche des Feststoffes. An diesen Zentren sind die Bindungskräfte zwischen den einzelnen Atomen nicht abgesättigt, so dass Fremdmoleküle aus der fluiden Phase gebunden werden können (Bathen und Ciprian, 2006).

Zur Adsorption von CO₂ aus Rauchgasen kommen in der Regel Kolonnen, gefüllt mit kugelförmigem Adsorbermaterial (Adsorberbett), zum Einsatz. Der Rauchgasstrom wird durch die Kolonne geführt und das CO₂ haftet an der Feststoffoberfläche. Ist das Adsorbermaterial voll beladen, erfolgt die Desorption unter der Freisetzung von reinem CO₂. Um das Gleichgewicht in Richtung der Desorption zu verschieben, wird entweder der Druck reduziert oder die Temperatur erhöht. Bei der *Druckwechseldesorption* (engl. Pressure Swing Adsorption, PSA) wird das Rauchgas bei erhöhten Drücken und niedrigen Temperaturen durch das Adsorberbett geleitet. Anschließend wird der Rauchgasstrom gestoppt, der Druck gesenkt und das CO₂ mit einem nicht adsorbierenden Inertgasstrom eluiert (Mondal et al., 2012). Alternativ dazu wird die *Temperaturwechseldesorption* (engl. Temperatur Swing Adsorption, TSA) angewendet. In diesem Verfahren wird die Temperatur des Adsorberbetts erhöht bis sich die Bindung zwischen Feststoffoberfläche und CO₂ löst (Mondal et al., 2012).

Adsorptionsverfahren werden bereits kommerziell zur CO₂-Abscheidung bei der Synthesegas- und Wasserstofferzeugung sowie zur Biogasaufbereitung verwendet (Notz, 2009). Der Einsatz zur Reinigung von Kraftwerksabgasen ist allerdings problematisch, da sowohl die Beladungskapazität für CO₂ als auch die CO₂-Selektivität sehr gering sind (Wang et al., 2011). Zudem ist der Desorptionsschritt sehr energieintensiv, so dass die adsorptiven Verfahren derzeit nur eine wenig attraktive Methode für die CO₂-Abscheidung aus Rauchgasen darstellen (Notz, 2009).

Kryogene Verfahren

Bei der kryogenen Rauchgasreinigung mittels Tieftemperaturdestillation wird das CO₂ durch Kondensation vom Gasstrom abgetrennt. Dieses Verfahren ist sehr ausgereift und wird schon seit einigen Jahren in der Industrie verwendet (Leung et al., 2014). Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, dass das CO₂ bereits flüssig und mit hoher Reinheit gewonnen wird. Dadurch kann es einfach transportiert und gespeichert werden (Notz, 2009). Jedoch ist die Abkühlung des Gasstroms auf Temperaturen bis -56,6°C (Siedepunkt von CO₂ bei Umgebungsdruck) sehr energieintensiv. Dies führt dazu, dass nur bei sehr hohen CO₂-Konzentrationen von mehr als 90 Vol-% ein ökonomischer Betrieb möglich ist (Leung et al., 2014). Somit ist dieses Verfahren aktuell nicht zur Rauchgasreinigung (CO₂-Konzentrationen unter 20 Vol-%) geeignet.

Membrangestützte Verfahren

Es gibt zwei Möglichkeiten, CO₂ mit Hilfe von Membranen aus Rauchgasströmen abzutrennen: die Gaspermeation und die Membranabsorption.

In der *Gaspermeation* wird der CO₂-haltige Rauchgasstrom unter erhöhtem Druck durch ein Membranmodul geleitet. Die CO₂-Moleküle passieren selektiv die Poren der Membran von der Feed- zur Permeatseite und verlassen das Modul bei reduziertem Druck (Mondal et al., 2012). Jedoch können aufgrund der noch geringen Selektivität und Permeabilität von Membranen zur CO₂-Abscheidung keine hohen Abtrenngrade erreicht werden (Notz, 2009). Dieses Verfahren ist somit bisher kaum zur Reinigung von Rauchgasen geeignet.

Die *Membranabsorption* ähnelt vom Aufbau her einem Absorptions-/Desorptionsprozess mit flüssigen Lösungsmitteln in Kolonnen. Dabei dient die Membran als Kontaktfläche zwischen Rauchgas und Lösungsmittel. Die CO₂-Selektivität wird hierbei lediglich durch das Lösungsmittel bestimmt. Im Vergleich zu herkömmlichen Kolonneneinbauten bietet die Membranabsorption den Vorteil, dass Effekte wie Fluten, Kanalbildung, Schäumen sowie Lösungsmittelaustrag keine Rolle spielen. Zudem können größere volumenbezogene Stoffübergangsflächen erreicht werden. Durch die Membran wird jedoch ein zusätzlicher Stofftransportwiderstand eingebaut, welcher den Vorteil der erhöhten Oberfläche wieder reduziert. Als nachteilig an diesem Verfahren stellen sich auch die, im Vergleich zu herkömmlichen Einbauten, hohen Kosten von Membranmaterialien, ihre geringe Beständigkeit sowie Anfälligkeit gegenüber Verschmutzung heraus. Zudem kann der energieintensive Schritt der Desorption, d.h. der Regeneration des Lösungsmittels nicht umgangen werden (Notz, 2009).

2.1.2 Pre-Combustion Verfahren

Wie der Name verdeutlicht, wird im Pre-Combustion Verfahren das CO₂ vor dem eigentlichen Verbrennungsprozess abgeschieden. In Abbildung 2.3 ist die Integration in ein *Kohlekraftwerk* schematisch gezeigt. Im ersten Schritt wird die Kohle mit Dampf und Sauerstoff bei hohen Temperaturen und Drücken zu Synthesegas umgesetzt (Kohlevergasung). Gleichung 2.1 stellt die Vergasungsreaktion dar. Das Synthesegas wird nach einem Quenching in der Wassergas-Shift

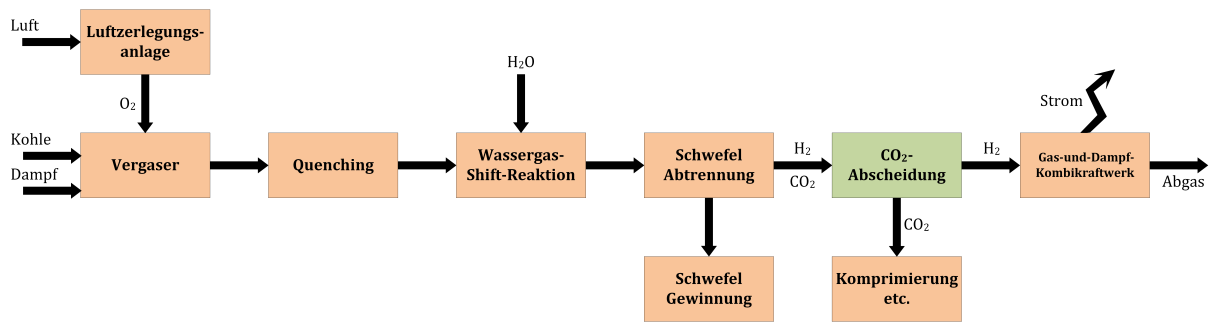


Abbildung 2.3: Integration der Pre-Combustion CO_2 -Abscheidung in ein Kohlekraftwerk nach Rubin et al. (2012).

Reaktion (Gleichung 2.2) zu CO_2 und Wasserstoff umgesetzt.



Das nun in hohen Konzentrationen (≥ 20 Vol-%) vorliegende CO_2 kann, nach einem Entschwefelungsschritt, beispielsweise mit dem Selexol-Verfahren (physikalische Absorption, vgl. Abschnitt 2.2.1) abgetrennt werden. Der reine Wasserstoff wird anschließend in einem GuD-Kraftwerk verstromt. Nach Rubin et al. (2012) ist dieser Kombiprozess mit integrierter Vergasung (engl. integrated gasification combined cycle, IGCC) aufwendiger und kostenintensiver als der Betrieb eines traditionellen Kohlekraftwerks, jedoch stellt sich die CO_2 -Abscheidung als wesentlich einfacher und günstiger dar (vgl. Abschnitt 2.1.4).

Das Pre-Combustion Verfahren kann auch an *erdgasbetriebenen Kraftwerken* eingesetzt werden. In diesem Fall wird das Erdgas zunächst nach Gleichung 2.3 durch Dampfreformierung zu Synthesegas umgesetzt.



Das entstandene Synthesegas wird wieder in der Wassergas-Shift Reaktion nach Gleichung 2.2 zu CO_2 und Wasserstoff umgesetzt. In diesem Fall ist das Pre-Combustion Verfahren jedoch aufgrund merklich höherer Kosten im Vergleich zu dem Post-Combustion Verfahren keine Alternative (vgl. Abschnitt 2.1.4).

2.1.3 Oxy-Combustion Verfahren

Beim Oxy-Combustion Verfahren (Abbildung 2.4) wird der Brennstoff nicht in Gegenwart von Luft sondern in reiner Sauerstoffatmosphäre verbrannt. Dies reduziert den Stickstoffanteil im Rauchgas drastisch, so dass als Hauptbestandteile nur noch CO_2 , Wasser, Staub und Schwefeldioxid vorliegen. Staub und Schwefeldioxid lassen sich mit konventionellen Elektrofiltern abtrennen. Das verbleibende Gas (80-98 Vol-% CO_2) wird komprimiert und weiterverarbeitet (Leung et al., 2014). Der Vorteil des Oxy-Combustion Verfahrens liegt in der Erzeugung eines Abgas, welches bereits hoch konzentriertes CO_2 enthält und somit direkt weiter verarbeitet werden

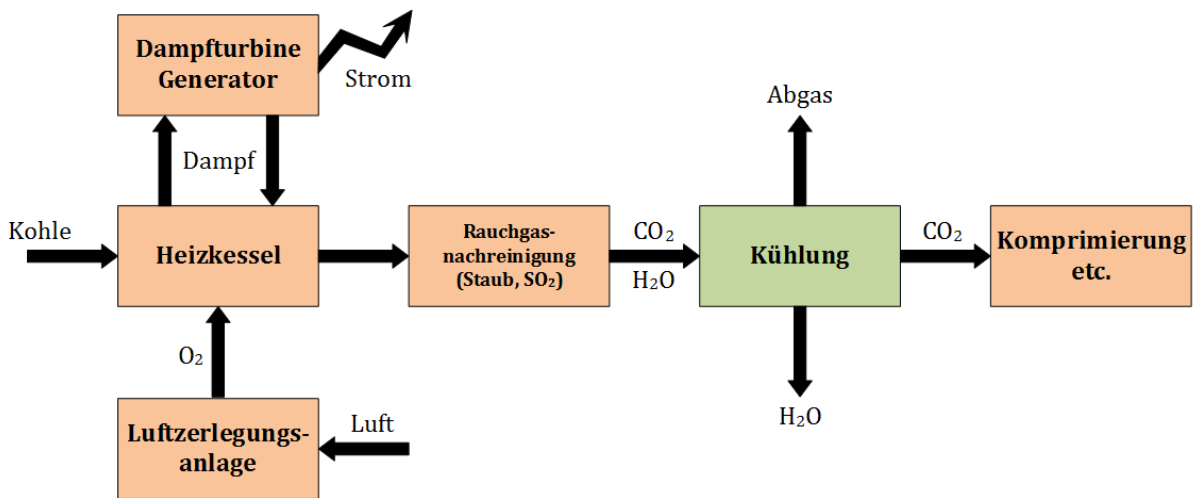


Abbildung 2.4: Integration des Oxy-Combustion Verfahrens in ein Kohlekraftwerk nach Rubin et al. (2012).

kann. Nachteilig ist jedoch der hohe Verbrauch an reinem Sauerstoff, welcher zunächst in einer energieintensiven Luftzerlegungsanlage erzeugt werden muss. Das Oxy-Combustion Verfahren wird bisher (Stand 2012) in keiner Weise kommerziell betrieben (Rubin et al., 2012).

2.1.4 Bewertung der Abscheideverfahren

Welches der oben genannten Verfahren am besten für einen spezifischen Fall geeignet ist, hängt von verschiedenen Faktoren, wie z.B. der CO_2 -Konzentration im Gasstrom, dem Druck des Gasstroms sowie dem Brennstoff, mit dem das Kraftwerk betrieben wird, ab. Die Hauptfaktoren bei der Wahl des Verfahrens sind jedoch die Kosten und Wirkungsgradverluste (vgl. Tabelle 2.2), die durch die Integration entstehen.

Für gasbefeuerte Kraftwerke stellt derzeit das Post-Combustion Verfahren die günstigste der drei gezeigten Alternativen dar. Zusätzlich treten hier die geringsten Wirkungsgradverluste auf. Für kohlebefeute Kraftwerke hingegen stellt das Pre-Combustion Verfahren die, bezogen auf die Kosten für das vermiedene CO_2 , mit Abstand günstigste Alternative dar. Die Technologie lässt sich jedoch nicht ohne Weiteres nachrüsten und ist somit nur für Neuanlagen interessant. Das Oxy-Combustion Verfahren ist sowohl für Kohle- als auch für Gaskraftwerke mit erheblichen Kosten verbunden und somit aktuell keine Alternative zum Post- und Pre-Combustion Verfahren.

Tabelle 2.2: Vergleich von Kraftwerken mit und ohne CO₂-Abscheidung (Gibbins und Chalmers, 2008).

Brennstoff	Parameter	Abscheidetechnik			
		keine	Post-Combustion	Pre-Combustion	Oxy-Combustion
Kohle	Wirkungsgrad (%Heizwert)	44	34,8	31,5	35,4
	Investitionskosten (US\$/kW)	1.410	1.980	1.820	2.210
	Stromkosten (US\$/(kWh))	0,054	0,075	0,069	0,078
	Kosten für die CO ₂ -Vermeidung (US\$/tCO ₂)	-	34	23	36
Gas	Wirkungsgrad (%Heizwert)	55,6	47,4	41,5	44,7
	Investitionskosten (US\$/kW)	500	870	1.180	1.530
	Stromkosten (US\$/(kWh))	0,062	0,080	0,097	0,100
	Kosten für die CO ₂ -Vermeidung (US\$/tCO ₂)	-	58	112	102

2.2 Abscheidung von Kohlenstoffdioxid durch Absorption

Unter Absorption versteht man die Aufnahme von Gasen in ein Lösungsmittel, welches ein oder mehrere Gasphasenkomponenten (hier CO₂) selektiv lösen kann. Auf die Absorption folgt in der Regel ein Desorptionsschritt, in welchem das Lösungsmittel regeneriert wird und somit wiederverwendet werden kann. Beide Verfahren werden zumeist in einem Kreislaufprozess, wie er in Abbildung 2.5 dargestellt ist, verschaltet. Abhängig von der Art und Weise, wie das CO₂ in der flüssigen Phase gelöst wird, unterscheidet man zwischen der *physikalischen* und der *reaktiven (chemischen)* Absorption.

2.2.1 Physikalische Absorption

Die physikalische Absorption (Physisorption) beruht auf rein physikalischen Wechselwirkungen, wie den van-der-Waals Kräften, zwischen den CO₂-Molekülen und den Molekülen des Lösungsmittels. Das CO₂ wird in der flüssigen Phase gelöst und diffundiert von der Phasengrenze weg. Die Triebkraft der Absorption ist dabei die Differenz zwischen der aktuellen CO₂-Konzentration im Lösungsmittel und der Konzentration im thermodynamischen Gleichgewicht. Letztere ist abhängig von dem Partialdruck des CO₂ in der Gasphase sowie der Temperatur und

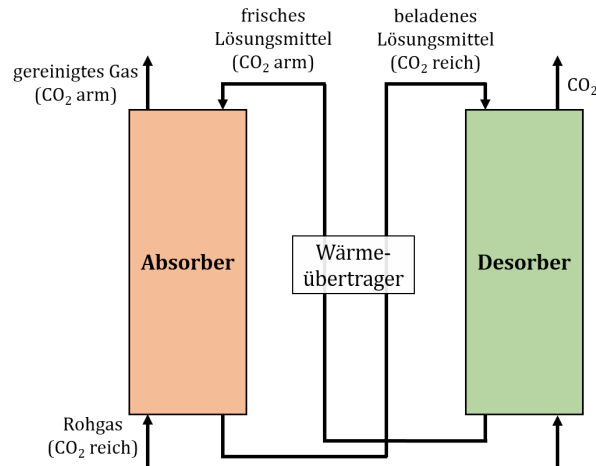


Abbildung 2.5: Schema des Kreislaufprozesses aus Absorption und Desorption zur Abscheidung von CO_2 .

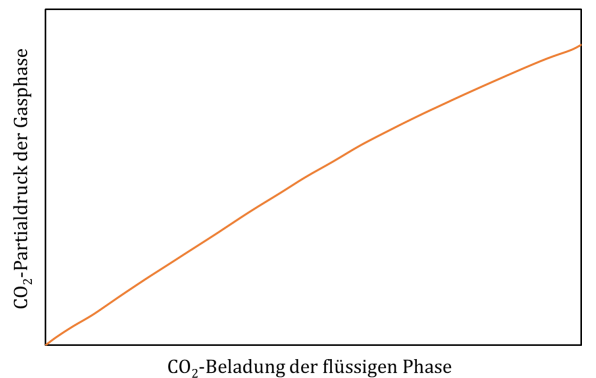


Abbildung 2.6: Gleichgewichtslinie für die physikalische Absorption nach Hochgesand (1968).

lässt sich mit Hilfe des Henry-Gesetzes berechnen:

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{y_{p\text{CO}_2}}{H_{\text{CO}_2}(T)}. \quad (2.4)$$

Abbildung 2.6 zeigt eine Gleichgewichtslinie für die physikalische Absorption. Die Beladung wächst nahezu proportional mit dem Partialdruck, so dass bei hohen CO_2 -Gehalten im Rohgas viel, bei niedrigen wenig in Lösung geht. Die erforderliche Menge des zirkulierenden Lösungsmittels ist dabei nur abhängig von der Rohgasmenge, nicht jedoch von der CO_2 -Konzentration (Hochgesand, 1968). Des weiteren sind hohe Prozessdrücke und damit hohe CO_2 -Partialdrücke vorteilhaft für die physikalische Absorption, da sich die notwendige Lösungsmittelmenge reduziert.

Die Regeneration des Lösungsmittels kann auf verschiedene Arten erfolgen. Am einfachsten ist es, das unter Druck stehende Lösungsmittel zu entspannen und so das CO_2 zu verdampfen. Außerdem kann das CO_2 durch Strippen mit einem Inertgasstrom sowie durch thermische Regenerierung freigesetzt werden.

Die Vorteile der physikalischen gegenüber der reaktiven Absorption liegen nach Schiebahn et

al. (2011) in

- dem niedrigen Lösungsmiteinsatz aufgrund der steigenden Beladungskapazität bei hohen Partialdrücken
- dem geringen Energieverbrauch bei der Regenerierung, da hierfür meist eine einfache Entspannungsstufe genügt
- der hohen Stabilität des Lösungsmittels, da keine Reaktion abläuft.

Die physikalische Absorption eignet sich demnach zur Abscheidung von CO_2 aus Rauchgasen, wenn es in hohen Konzentrationen, wie z.B. im Pre-Combustion Verfahren, vorliegt. Zwei der bekanntesten Verfahren, in denen physikalisch wirkende Lösungsmittel eingesetzt werden, sind das Selexol- und das Rectisolverfahren. Das Selexolverfahren wurde vor über 30 Jahren von der Allied Chemical Corporation entwickelt (Schiebahn et al., 2011) und wird zur Abtrennung von CO_2 und H_2S aus Erdgas eingesetzt. Als Lösungsmittel wird ein Gemisch aus Dimethylethern des Polyethylenglykols verwendet. Die Absorption findet bei geringen Temperaturen zwischen 0 und 5°C statt. Zur Desorption wird das Lösungsmittel entweder entspannt oder mit Luft, Dampf oder Inertgas gestrippt (Olajire, 2010). Das Rectisolverfahren, entwickelt von der Lurgi GmbH (Schiebahn et al., 2011), ist das weltweit am häufigsten genutzte Verfahren zur physikalischen Absorption von CO_2 . Als Lösungsmittel wird Methanol bei Temperaturen zwischen -40 und -80°C eingesetzt (Olajire, 2010).

2.2.2 Reaktive Absorption

Bei der reaktiven Absorption wirken chemische Kräfte zwischen den Molekülen. Durch die Bindung des CO_2 an Komponenten des Lösungsmittels entstehen Wechselwirkungen, welche das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den Phasen sowie die Stofftransportmechanismen in diesen beeinflussen. Die Menge an CO_2 , die physikalisch in die flüssige Phase übergehen kann, wird durch die Umwandlung des CO_2 in eine weitere Spezies erhöht. Weiterhin wird der Stofftransport durch zwei Phänomene verstärkt. Erstens wird durch das abreagierende CO_2 die Triebkraft für die physikalische Absorption erhöht. Zweitens wird der Stofftransport in der flüssigen Phase verbessert, da das CO_2 an der Phasengrenze schneller verarmt als durch reine Diffusion. Im Gegensatz zur physikalischen Absorption verläuft die Gleichgewichtslinie bei der reaktiven Absorption nicht linear (Abbildung 2.7). Vielmehr zeigt sich, dass bei kleinen Partialdrücken wesentlich mehr absorbiert werden kann als dies physikalisch möglich wäre. Bei höheren Partialdrücken jedoch ist die Beladungskapazität durch das chemische Gleichgewicht begrenzt, wodurch größere zirkulierende Lösungsmittelmengen benötigt werden.

Aufgrund ihrer hohen Beladungskapazität bei kleinen CO_2 -Partialdrücken ist die chemische Absorption ideal für die Abscheidung von CO_2 aus Rauchgasen im Post-Combustion Verfahren geeignet. Es gibt jedoch eine Reihe weiterer Kriterien, die neben der Beladungskapazität eine Rolle bei der endgültigen Auswahl des Lösungsmittels spielen (Höhlemann und Górak, 2006):

- einfache Regenerierbarkeit
- hohe Selektivität
- chemische und thermische Stabilität

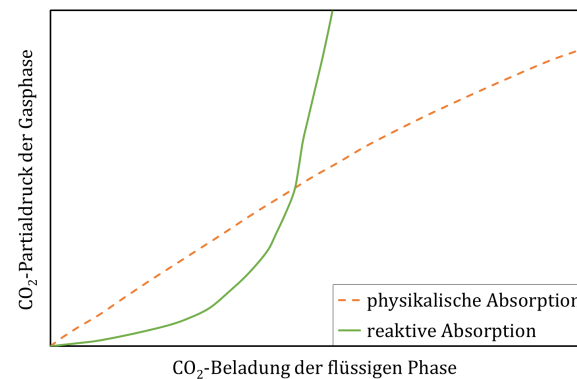


Abbildung 2.7: Gleichgewichtslinien für die physikalische und reaktive Absorption nach Hochgesand (1968).

- niedriger Dampfdruck
- möglichst niedriger Siedepunkt
- geringe Viskosität
- geringe Neigung zum Schäumen
- niedrige Kosten
- Umweltverträglichkeit
- geringe Korrosionsneigung.

In dieser Arbeit wird die Absorption von CO₂ mit *wässrigen Alkanolaminlösungen* (siehe Abschnitt 2.3) betrachtet. Neben diesen können weitere chemisch wirkende Lösungsmittel wie *Natrium- und Kaliumcarbonate, Ammoniak, Aminosäuresalze* sowie *ionische Flüssigkeiten* verwendet werden. Diese werden im Folgenden kurz charakterisiert.

Alkalische Salzlösungen

Alkalische Salzlösungen aus Natrium- und Kaliumcarbonaten wurden schon vor den Alkanolaminlösungen für die reaktive Absorption eingesetzt. Der Vorteil im Vergleich zu diesen liegt in der niedrigeren Absorptionsenthalpie, wodurch das Lösungsmittel mit einem geringeren Energieaufwand regeneriert werden kann. Nachteilig ist jedoch die ebenfalls geringere Absorptionsgeschwindigkeit. Folglich werden Prozesse mit reinen Carbonatlösungen, wie die Heipottasche-Wäsche, im Absorber bei erhöhten Temperaturen (bis 120°C) und hohen Drücken (bis 70 bar) durchgeführt. Die Regenerierung erfolgt durch ausschließliche Druckminderung, ohne eine weitere Erhöhung der Temperatur. Um die Absorptionskinetik zu verbessern, werden Alkanolamine als Aktivatoren zugesetzt (Cullinane und Rochelle, 2004).

Ammoniak

Nach Wang et al. (2011) besitzt Ammoniak einige Eigenschaften, welche es zu einem guten Lösungsmittel machen, um CO₂ zu absorbieren. Ammoniak hat aufgrund seiner geringen molaren Masse eine relativ hohe massenbezogene Beladungskapazität. Zudem ist es wenig korrosiv

und stabil gegenüber Degradation.

Ammoniak wird unter anderem in dem, von Gal (2009) patentierten, sogenannten Chilled Ammonia Verfahren verwendet. Dabei wird CO_2 bei Temperaturen von 0 bis 20°C absorbiert. Diese niedrigen Temperaturen sind notwendig, um Lösungsmittelverluste aufgrund des hohen Dampfdrucks des Ammoniaks zu minimieren. Während der Absorption fällt Ammoniumhydrogencarbonat aus, so dass der CO_2 -reiche Lösungsmittelstrom als Suspension vorliegt. Die Regenerierung des Ammoniaks erfolgt bei Temperaturen zwischen 50 und 200°C und Drücken zwischen 2 und 136 bar. Der Energieverbrauch für den Regenerationsschritt liegt im Schnitt bei $2000 \text{ kJ/kg}(\text{CO}_2)$ und damit relativ niedrig (Darde et al., 2009).

Das Verfahren von Gal (2009) wurde von verschiedenen Gruppen (vgl. Park et al. (2010) und Yu et al. (2011)) weiterentwickelt. Der großtechnische Einsatz von Ammoniak an Kraftwerken bleibt jedoch aufgrund des hohen Dampfdrucks und den damit verbundenen umweltschutz- und sicherheitstechnischen Problemen fraglich.

Aminosäuresalze

Die Aminosäuresalze stellen nach Thomsen (2011) eine weitere interessante Lösungsmittelgruppe dar. Diese Salze vereinen in sich die besten Eigenschaften von Alkanolaminen, Ammoniak und Carbonaten. Aminosäuresalze haben dieselben funktionellen Gruppen wie die Alkanolamine, niedrige Dampfdrücke und sind sehr gut in Wasser löslich. Zudem kommen sie natürlich auf der Erde vor und sind umweltfreundlich. Einige Arbeiten zeigen diese guten Eigenschaften der Aminosäuresalze (vgl. Vaidya et al. (2010) und Knuutila et al. (2011)).

Ein Verfahren, in welchem Aminosäuresalze heute zum Einsatz kommen, ist die sogenannte PostCapTM Technologie der Firma Siemens. Dieses Verfahren eignet sich sowohl für neue kohle- und gasbefeuerte Kraftwerke als auch zur Nachrüstung bestehender Kraftwerke. Im Vergleich zu Standardverfahren, wie der CO_2 -Abscheidung mit wässrigen MEA Lösungen bietet PostCapTM Vorteile im Hinblick auf Umweltverträglichkeit, Energieeffizienz sowie Investitions- und Betriebskosten (Siemens AG, 2015). Das Verfahren wurde bisher ausgiebig im Pilotmaßstab, jedoch nicht im industriellen Maßstab getestet.

Ionische Flüssigkeiten

Unter ionischen Flüssigkeiten versteht man Salze, welche bei Temperaturen unter 100°C flüssig vorliegen, ohne dass das Salz dabei in einem Lösungsmittel gelöst ist. Sie bestehen wie klassische Salze aus Ionen mit positiven und negativen Ladungen. Die Bindungskräfte sind jedoch so schwach, dass sich erst bei relativ niedrigen Temperaturen ein stabiles Kristallgitter bilden kann. Der Vorteil ionischer Flüssigkeiten liegt darin, dass sie auf spezifische Prozesse zugeschnitten werden können. So kann man beispielsweise Aminogruppen, wie sie in Alkanolaminen existieren, auch in ionische Flüssigkeiten einbauen (Thomsen, 2011). Ähnlich wie bei den Aminosäuresalzen gibt es einige Arbeiten auf diesem Gebiet (vgl. Brennecke und Gurkan (2010) und Vega et al. (2010)), jedoch muss auch hier noch viel Forschung einfließen, bevor ein großtechnischer Einsatz an Kraftwerken möglich wird.

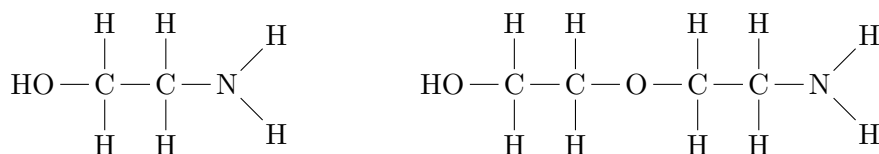


Abbildung 2.8: Primäre Alkanolamine: Monoethanolamin (MEA), links; Diglykolamin (DGA), rechts.

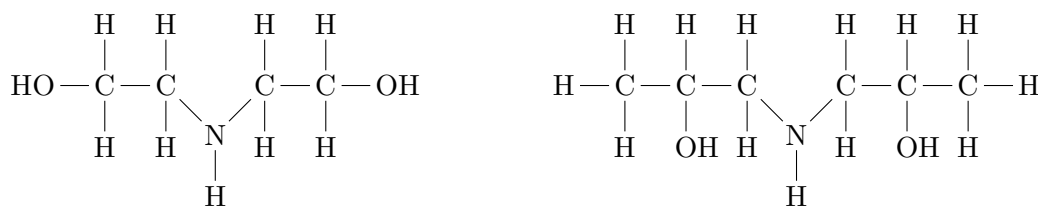


Abbildung 2.9: Sekundäre Alkanolamine: Diethanolamin (DEA), links; Diisopropanolamin (DIPA), rechts.

2.3 Alkanolamine als Lösungsmittel

Die erste Erwähnung als Absorptionsmittel fanden Alkanolamine oder auch Aminoalkohole 1931. Zu der Zeit wurden, wie in Abschnitt 2.2.2 erwähnt, alkalische Salzlösungen eingesetzt, um CO_2 aus Gasgemischen zu entfernen. Bottoms (1931) schlug Alkanolamine als gute Alternative vor, da sie eine wesentlich höhere Beladungskapazität haben.

Das Grundgerüst aller Alkanolamine bilden Alkane, welche mindestens eine Hydroxylgruppe ($-\text{OH}$) und eine Aminogruppe ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$) besitzen. Durch die Hydroxylgruppe wird der Dampfdruck des Moleküls reduziert und die Löslichkeit in einer polaren (wässrigen) Lösung erhöht. Die Aminogruppe hingegen ist ausschlaggebend für die Alkalinität, bzw. das Säurebindungsvermögen des Amins. Je höher die Alkalinität desto besser kann CO_2 absorbiert werden. Alkanolamine können je nach ihrer Anzahl und Art an Liganden in primäre ($-\text{NH}_2$), sekundäre ($-\text{NHR}$), tertiäre ($-\text{NR}_2$) und zyklische Amine unterschieden werden. Zudem führt die Komplexität der Liganden bei einigen Alkanolaminen zu einer sterischen Hinderung an dem für die Reaktion mit CO_2 wichtigen Stickstoffatom. Zur Absorption von CO_2 werden Alkanolamine in wässriger Lösung verwendet.

Die zwei bekanntesten zur Absorption von CO_2 eingesetzten primären Amine sind das in Abbildung 2.8 dargestellte Monoethanolamin (MEA) sowie das Diglykolamin (DGA). Zur Gruppe der sekundären Amine zählen das Diethanolamin (DEA) und das Diisopropanolamin (DIPA) (Abbildung 2.9). Triethanolamin (TEA) und Methyldiethanolamin (MDEA) sind Beispiele für tertiäre Amine (Abbildung 2.10). Abbildung 2.11 zeigt eines der bekanntesten sterisch gehinderten Alkanolamine 2-Amino-2-methylpropanol. In dieser Abbildung ist außerdem mit Piperazin ein zyklisches Amin, welches bei der Abscheidung von CO_2 häufig als Promoter eingesetzt wird, dargestellt. Bei letzterem handelt es sich jedoch nicht um ein Alkanolamin, da es keine Hydroxylgruppe enthält.

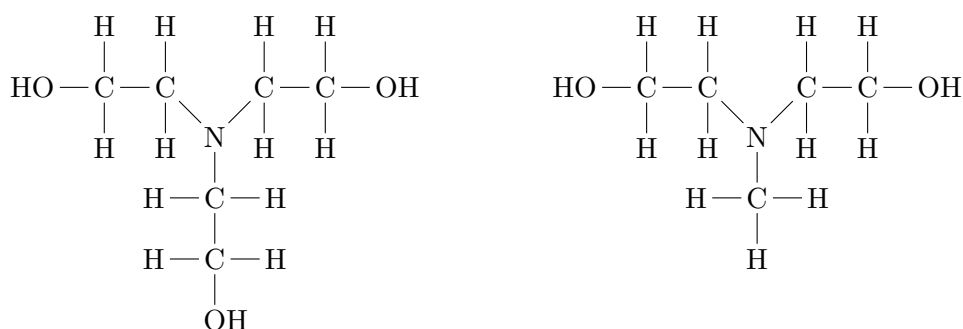


Abbildung 2.10: Tertiäre Alkanolamine: Triethanolamin (TEA), links; Methyldiethanolamin (MDEA), rechts.

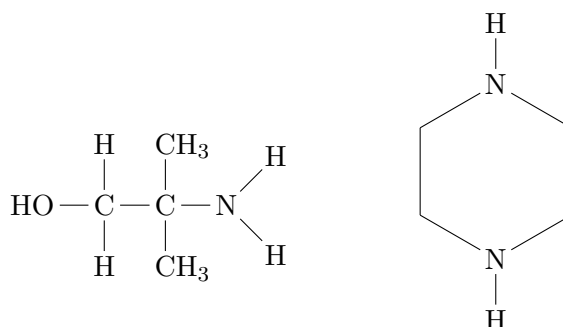


Abbildung 2.11: Sterisch gehindertes Amin: 2-Amino-2-methylpropanol (AMP), links; Zyklisches Amin: Piperazin (PZ), rechts.

2.3.1 Reaktionsmechanismen

Die richtige Beschreibung der Reaktion von wässrigen Alkanolaminlösungen mit CO_2 ist sowohl für die Interpretation experimenteller Daten als auch für die Modellierung und Simulation der Absorptionsprozesse von entscheidender Bedeutung. Die Reaktion wird in der Literatur im Wesentlichen durch drei Reaktionsmechanismen beschrieben. Dazu zählen der *Zwitterion*- und der *trimolekulare Mechanismus*, sowie die *basisch-katalysierte Hydratisierung*.

Zwitterion-Mechanismus

Die Reaktion von primären, sekundären sowie sterisch gehinderten Aminen mit CO_2 wird im Allgemeinen durch den Zwitterion-Mechanismus beschrieben (Vaidya und Kenig, 2010). Dieser Mechanismus wurde von Caplow (1968) vorgeschlagen und von Danckwerts (1979) wieder aufgegriffen. Nach dem zweistufigen Mechanismus reagieren CO_2 und Amin (AmH) zunächst gemäß Gleichung 2.5 zu dem sogenannten Zwitterion (AmH^+COO^-). Dieser temporär gebildete Komplex wird anschließend durch eine Base (B) unter Bildung eines Carbamats (AmCOO^-)

deprotoniert (Gleichung 2.6).



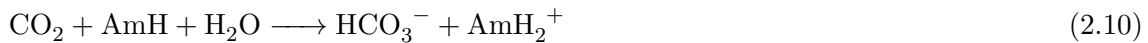
Nach dem Bodenstein'schen Quasistationaritätsprinzip ist die Konzentration des Zwitterions als Zwischenprodukt und damit auch ihre Änderung sehr viel kleiner als die der übrigen an der Reaktion beteiligten Moleküle (Vaidya und Kenig, 2010). Sie kann daher in guter Näherung gleich Null gesetzt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit des CO_2 kann unter diesen Bedingungen wie folgt ausgedrückt werden:

$$r = \frac{k_1 (\text{CO}_2) (\text{AmH})}{1 + \frac{k_{-1}}{\sum k_B(\text{B})}} \quad (2.7)$$

Hierbei spiegelt $\sum k_B(\text{B})$ den Deprotonierungsschritt mit einer beliebigen Base (AmH , H_2O) wieder. Wird das Zwitterion durch das Amin selbst deprotoniert, kann die Gesamtreaktion folgendermaßen geschrieben werden:



Einige Amine werden durch sperrige, endständige Alkylgruppen sterisch gehindert. Dadurch wird die Stabilität des durch die Reaktion desamins mit CO_2 entstandenen Carbamats negativ beeinflusst (vgl. Sharma (1965) und Sartori und Savage (1983)). Durch ihre geringe Stabilität werden diese Carbamate leicht durch Wasser hydrolysiert. Dabei werden gemäß Gleichung 2.9 Bicarbonate gebildet und Aminmoleküle freigesetzt. Letztere können erneut mit CO_2 reagieren. In diesem Fall ergibt sich die Gesamtreaktion nach Gleichung 2.10.



Vergleicht man Gleichung 2.8 und Gleichung 2.10, wird der Unterschied zwischen sterisch gehinderten und nicht gehinderten Alkanolaminen deutlich. Letztere reagieren im Verhältnis 2:1 mit CO_2 , wohingegen im Fall der sterisch gehinderten Alkanolamine ein Verhältnis von 1:1 vorliegt.

Trimolekularer Mechanismus

Der trimolekulare Mechanismus wurde von Crooks und Donnellan (1989) vorgeschlagen und von da Silva und Svendsen (2004) erneut aufgegriffen. Dieser Mechanismus beruht auf der Annahme, dass ein Aminmolekül gleichzeitig mit einem CO_2 -Molekül sowie mit einem Molekül einer Base abreagiert. In diesem Fall wird nicht von einem zwei- oder mehrstufigen Verlauf gesprochen, sondern nur einem wesentlichen Reaktionsschritt. Dabei wird gemäß Gleichung 2.11 ein locker gebundener, zusammenhängender Komplex als Zwischenprodukt gebildet.



Tabelle 2.3: Bewertung (positiv (+), neutral (o) und negativ (-)) von Eigenschaften der verschiedenen Klassen von Aminen.

Klasse	primär	sekundär	tertiär	sterisch gehindert	zyklisch
Eigenschaft					
Reaktionsrate (Kinetik)	+	o	-	-/o	+
Beladungskapazität	-/o	o	+	+	+
Absorptionsenthalpie	-	o	+	+	-
Dampfdruck	-	o/+	+	+	-
thermische Degradation	-	-	+	+	+
oxidative Degradation	-	o/+	+	+	+
Korrosion	-	o/+	+	o	+

Dieser Komplex zerfällt hiernach in die Edukte CO_2 sowie AmH , während ein geringerer Teil mit einem zweiten Aminmolekül oder einem Wassermolekül zu ionischen Produkten (Carbamate) abreagiert.

Basisch-katalysierte Hydratisierung

Tertiäre Alkanolamine (R_3N) können nach Donaldson und Nguyen (1980) nicht direkt mit CO_2 reagieren. Diese Amine haben jedoch häufig einen basisch-katalysierenden Effekt auf die Hydratisierung des CO_2 . Diese Reaktion ist in Gleichung 2.12 dargestellt.



Der basisch-katalysierte Mechanismus kann auch über die Bildung eines Zwitterions beschrieben werden. Dabei reagieren Amin und CO_2 zunächst zu einem labilen Komplex (Gleichung 2.13). Dieser reagiert dann in einer Hydrolysereaktion zu Bicarbonat ab (Gleichung 2.14).



Wie die sterisch gehinderten Amine, reagieren auch die tertiären Amine im Verhältnis 1:1 mit dem CO_2 .

2.3.2 Kriterien zur Auswahl geeigneter Amine

Um die Vielzahl an bekannten Aminen untereinander vergleichen zu können, ist es sinnvoll, zunächst nicht einzelne Amine an sich zu betrachten, sondern die bereits eingeführten verschiedenen Aminklassen zu bewerten. In Tabelle 2.3 sind die Aminklassen und eine Auswahl wichtiger Eigenschaften sowie eine Bewertung dargestellt. Dabei wurden die Bewertungen nach positiv (+), neutral (o) und negativ (-) eingeteilt. Aus der Tabelle ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender Komplexität des Moleküls die Reaktionsrate ab- und die Beladungskapazität

zität zunimmt. Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die Absorptionsenthalpie. Diese bei der Absorption von CO_2 frei werdende Energie muss bei der Desorption wieder aufgebracht werden. Für Alkanolamine mit einer hohen Absorptionsenthalpie bedeutet dies höhere Energiekosten. Tertiäre und sterisch gehinderte Amine haben eine niedrige Absorptionsenthalpie, da sie keine festen Carbamatverbindungen bilden. Der Dampfdruck spielt eine wichtige Rolle in Anbetracht von Lösungsmittelverlusten. Primäre Amine haben in der Regel einen höheren Dampfdruck und treten somit leichter mit dem gereinigten Gas beziehungsweise dem CO_2 -Strom aus. Dies führt einerseits zu Belastungen der Umwelt und andererseits zu zusätzlichen Kosten für die Aminnachführung. Vor dem selben Hintergrund muss auch die Degradation (thermische und oxidative) sowie die Korrosion betrachtet werden. Amine, die stark zu diesen Effekten neigen, müssen regelmäßig ersetzt werden und erzeugen zudem Komponenten, welche die Umwelt belasten können.

Neben den in Tabelle 2.3 dargestellten Eigenschaften spielen auch Stoffeigenschaften wie die Dichte, die Oberflächenspannung und die Viskosität eine Rolle bei der Bewertung von Aminen. So bedeutet eine hohe Dichte des Lösungsmittels, dass der Volumenstrom geringer und somit das gesamte Equipment kleiner gehalten werden kann. Weiterhin beeinflussen Dichte, Oberflächenspannung und Viskosität den Stoffübergang an der Phasengrenzfläche. Dieser wird durch eine hohe Dichte und niedrige Oberflächenspannung sowie Viskosität begünstigt. Eine entscheidende Rolle in Bezug auf den Desorptionsschritt spielt die Wärmekapazität. Je höher diese ist, desto mehr Energie ist notwendig, um das Lösungsmittel vor dem Eintritt in die Desorptionskolonne sowie am Sumpf der Kolonne zu erhitzen.

2.3.3 Industriell zur Abscheidung von Kohlenstoffdioxid aus Rauchgasen eingesetzte Alkanolamine

Wie zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, sind die positiven Eigenschaften der Alkanolamine als Lösungsmittel zur Absorption von CO_2 seit Beginn der 30er Jahre bekannt. Allerdings gibt es bis dato einige Hürden, die den kommerziellen Einsatz behindern. Dennoch wurden nach Abu-Zahra et al. (2013) zwischen 1978 und 2000 immerhin 12 kommerzielle Anlagen (zusammengefasst in Tabelle 2.4) mit einer Kapazität zwischen 90 und 1200 t/Tag in Auftrag gegeben. Der Großteil der Anlagen wird mit wässriger MEA-Lösung betrieben. Weitere Anlagen werden mit Lösungsmitteln betrieben, welche lediglich unter ihrem geschützten Markennamen (z.B. KS-1, KS-2 und KS-3) veröffentlicht sind.

Wie unschwer zu erkennen ist, wurde die Absorption von CO_2 an diesen Anlagen erfolgreich in die Praxis umgesetzt. Allerdings stammen die Abgasströme in den meisten Fällen aus der industriellen Produktion und nicht aus Kraftwerken.

Unternehmen	Anwendung	Lösungsmittel/ Technologie	Kapazität	Jahr	Ort	Interessante Aspekte
Kerr-McGee/ABB Lummus	Abgasreinigung kohle- und petrollkoks befeuerter Kessel	20 Gew.-% MEA	800 t/d	1978	Trona, USA	Absorptionsrate: 75-90% CO ₂ -Konzentration im Abgas: >99%
Kerr-McGee/ABB Lummus	Abgasreinigung kohlebefeuerter Kessel	20 Gew.-% MEA	200 t/d	1991	Poteau, USA	
Kerr-McGee/ABB Lummus	Abgasreinigung an einer Anlage zur Natriumcarbonatherstellung	20 Gew.-% MEA	300 t/d	1991	Sua Pan, Botswana	
Dow Chemical und Union Carbide	Abgasreinigung Gasheizkessel	30 Gew.-% MEA	1200 t/d	1982-1984	Lubbock, Texas, USA	Schließung der Anlage aufgrund sinkender Erdölpreise
Dow Chemical und Union Carbide	Abgasreinigung unterschiedlich befeuerter Anlagen	30 Gew.-% MEA	variabel	1985-1988	China, Indien, Australien	Vorläufer des Econamine FG Prozesses
Fluor Daniel	Abgasreinigung gasbefeuerter Öfen bei der Getränke- und Harnstoffproduktion	30 Gew.-% MEA (Econamine FG)	bis 320 t/d	1989	weltweit	Absorptionsrate: 85-95% CO ₂ -Konzentration im Abgas: >99,5% (trocken)
Fluor Daniel	N.a.	30 Gew.-% MEA (Econamine FG Plus)	N.A.	2003	N.A.	signifikant reduzierter Energiebedarf; komplexerer Prozess, höhere Investitionskosten
Kansai Electric Power Co. (KEPCO) und Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. (MHI)	Abgasreinigung diverser Kraftwerksprozesse und Gasturbinen	KS-1, KS-2 und KS-3 (geschützte Marke)	variabel	1990	weltweit	tertiäres Amin, niedrigerer Energieverbrauch, niedrigere Waschmittelumlaufrate
KEPCO und MHI	Abgas mit 8 Vol-% CO ₂	KS-1 + Kansai Mitsubishi Carbon Dioxide Recovery (KM-CDR)	200 t/d	1999	Malaysia	erste kommerziell genutzte Anlage nach diesem Verfahren, CO ₂ -Rückgewinnung: 90%
KEPCO und MHI	N.A.	KS-1 + KM-CDR	240-450 t/d	2005-2012	weltweit	
CO ₂ Technology Centre Mongstad (TCM)	Abgase kohle- und erdgasbefeuerter Öfen	Aker Clean Carbon amine technology	100.000 t/a	2012	Mongstad, Norwegen	Weltgrößte Testanlage zur CO ₂ -Absorption
Cansolv Technologies Inc.	Abgase unter niedrigem Druck	DC-101	-	-	-	Tertiäres Amin, aktiviert mit PZ und/oder PZ-Derivaten
Cansolv Technologies Inc.	Abgas der Boundary Dam Power Station	DC-103 und DC-103 B	>1 Mt/a	ab 2014	Saskatchewan, Kanada	Demonstrationsanlage (noch nicht kommerziell genutzt)
HTC Pureenergy	braunkohlebefeuertes Kraftwerk am Boundary Dam	"PSR-Absorbens"	4t/d	N.a.	Saskatchewan, Kanada	Viele Vorteile gegenüber MEA

Tabelle 2.4: Auswahl Alkanolamin basierter und kommerziell nutzbarer CO₂-Abscheideanlagen nach Abu-Zahra et al. (2013).

2.4 Kolonneneinbauten für die Abscheidung von Kohlenstoffdioxid mit Alkanolaminen

Die wichtigste Eigenschaft von Trennapparaten, wie sie auch für die Abscheidung von CO_2 mit wässrigen Alkanolaminlösungen eingesetzt werden, ist ihre Trennleistung. Diese ist abhängig von der effektiven Phasengrenzfläche, an welcher der Stoffübergang stattfindet, sowie der Intensität von Vermischungs- und Turbulenzeffekten der beteiligten Phasen. Anlagen zur Absorption und Desorption von CO_2 nach dem Schema in Abbildung 2.5 werden in der Regel in Form zylindrischer Kolonnen gebaut. Zur Bereitstellung der Phasengrenzfläche werden diese mit Böden oder Packungen gefüllt. Tabelle 2.5 zeigt die Besonderheiten, Vor- und Nachteile von Boden- und Packungskolonnen.

Bei der Entscheidung, welche Einbautentypen für die Abscheidung von CO_2 aus Rauchgasen am geeignetsten sind, ist besonders der gasseitige Druckverlust von Bedeutung. Ein geringer Druckverlust bedeutet hier zum einen die Möglichkeit Kolonnen mit kleinerem Durchmesser zu realisieren und zum anderen eine Energieersparnis an dem der CO_2 -Abscheidung vorgelagerten Rauchgasgebläse. Es können also sowohl Investitions- als auch Prozesskosten eingespart werden. Bodenkolonnen haben einen vergleichsweise hohen gasseitigen Druckverlust und kommen somit kaum für die CO_2 -Abscheidung in Frage. Sie werden hier nicht weiter betrachtet.

Packungskolonnen können entweder mit Füllkörpern oder mit Strukturpackungen gefüllt werden. Füllkörperschüttungen werden in erster Linie in Systemen eingesetzt, welche zu Fouling neigen. Sie können leicht aus der Kolonne entfernt und gereinigt werden. Bei Anwendungen oh-

Tabelle 2.5: Besonderheiten, Vor- und Nachteile von Boden- und Packungskolonnen (Feron und Puxty, 2011).

Parameter	Bodenkolonnen	Packungskolonnen
Merkmale	<ul style="list-style-type: none"> • mittelgroßer flüssig Hold-up • lange Verweilzeit • komplette Durchmischung auf den Böden 	<ul style="list-style-type: none"> • hohe Phasengrenzfläche • kleiner flüssig Hold-up • Füllkörper und Strukturpackungen möglich
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> • großer Belastungsbereich • Einbau von Wärmeübertragern auf Böden möglich 	<ul style="list-style-type: none"> • niedriger gasseitiger Druckverlust • für schäumende Medien geeignet
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> • anfällig bei schäumenden Medien • hoher gasseitiger Druckverlust • hohe Investitionskosten 	<ul style="list-style-type: none"> • nicht geeignet für feststoffhaltige Medien • geringer Belastungsbereich • Integration von Wärmeübertragern nur schwer möglich

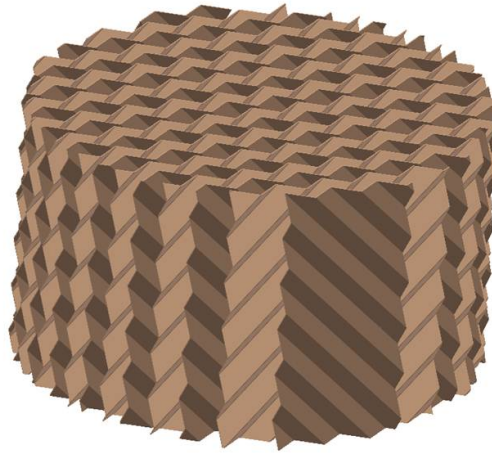


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Faltblattgeometrie am Beispiel einer Packung mit einem Neigungswinkel von 45° und einer geometrischen Oberfläche von $250 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (z.B. Montz B1-250, Sulzer Mellapak 250Y).



Abbildung 2.13: Montz-Pak Typ M mit ausgeprägter Steigerung des Neigungswinkels im unteren Bereich (Julius Montz GmbH, 2013)

ne Verschmutzungs- und Korrosionsneigung sind jedoch Strukturpackungen vorzuziehen. Diese haben bei gleicher Oberfläche einen geringeren Druckverlust bzw. größeren Belastungsbereich. Zudem sind diese durch die geringe Wandstärke von Strukturpackungen häufig günstiger in der Anschaffung (Höhlemann und Górak, 2006). Die am häufigsten verwendeten Strukturpackungen basieren auf der sogenannten Faltblattgeometrie (engl.: corrugated sheet packings), wie sie in Abbildung 2.12 zu sehen ist. Die ersten Faltblattpackungen wurden von der Firma Sulzer Chemtech für die Vakuumdestillation entwickelt (Sperandio et al., 1965). Um den Anwendungsbereich der Faltblattpackungen zu erweitern, wurde mit der Sulzer Mellapak eine preiswertere Packung aus Blech hergestellt (Meier et al., 1979). Diese konventionelle Faltblattpackung wird heute von verschiedenen Anbietern mit geometrischen Oberflächen zwischen $40 \text{ m}^2/\text{m}^3$ und $1900 \text{ m}^2/\text{m}^3$ sowie einem Neigungswinkel von 45° bzw. 60° angeboten (weitere Informationen: Julius Montz GmbH (2013); Sulzer Chemtech Ltd. (2015); Koch-Glitsch L.P. (2010)).

Die ursprüngliche Faltblattgeometrie wurde in den letzten Jahrzehnten durch Geometriemodifikationen weiterentwickelt. So führte die Änderung des Neigungswinkels der Faltung im Kontaktbereich (vgl. Abbildung 2.13) zu den heute erhältlichen Hochleistungspackungen.

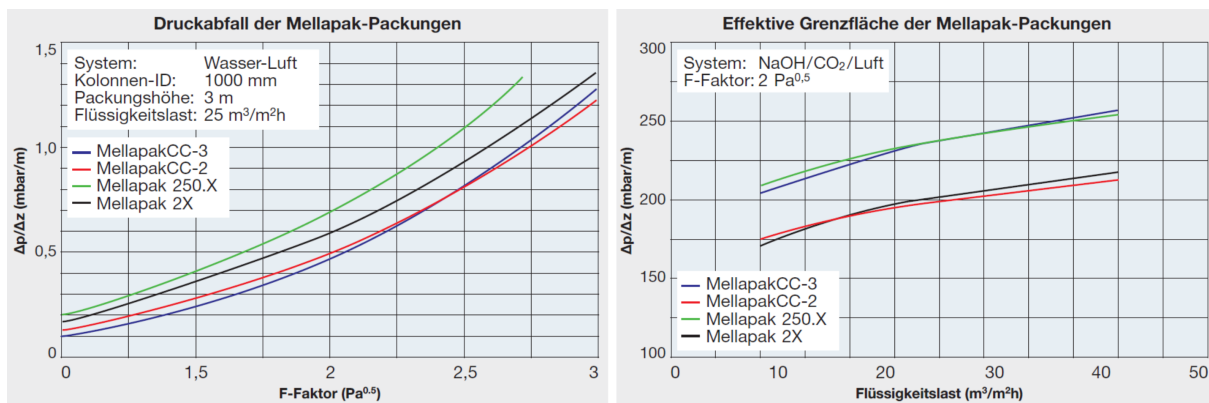


Abbildung 2.14: Druckverlust und effektive Stoffaustauschfläche der MellapakCC-2 und MellapakCC-3 im Vergleich zur Mellapak 2X und Mellapak 250.X (Menon und Duss, 2011).

Von der Sulzer Chemtech gibt es zudem spezielle Weiterentwicklungen mit Blick auf den Einsatz in der großtechnischen Abscheidung von CO₂ aus Rauchgasen. Durch eine systematische Studie wurde der Einfluss der Mikrostruktur, der Lochanzahl und des Winkels des Wellenprofils genau untersucht. Die Studie führte zur Entwicklung der MellapakCC-2 und der MellapakCC-3 (Menon und Duss, 2011). Zur genauen Geometrie dieser Packungen sind in der offenen Literatur keine weiteren Informationen enthalten. Beide Packungen zeigen, wie in Abbildung 2.14 dargestellt, bei gleicher Trennleistung wie die Vergleichspackungen Mellapak 2.X und Mellapak M250.X einen deutlich niedrigeren Druckverlust.

2.5 Modellierungsmethoden für die Beschreibung von Trennapparaten

Die Dimensionierung von Trennapparaten erfolgt heute hauptsächlich anhand von Modellen, welche die komplexen, realen Vorgänge (Stoff- und Wärmeübertragung, chemische Reaktionen, mehrphasige Strömungen) in vereinfachter Form darstellen. Je nach Komplexität der Fluidodynamik eines Prozesses können verschiedene Modellierungsmethoden zum Einsatz kommen. Abbildung 2.15 zeigt diese eingeteilt nach ihrer Modellgenauigkeit.

Die einfachste und damit in der Modellgenauigkeit am niedrigsten eingestufte Methode beruht auf dem *Gleichgewichtsstufenmodell*. Das Modell wurde von Sorel (1893) für die Beschreibung der Rektifikation von Alkohol in einem Trennapparat entwickelt. Dabei wird der Apparat in axiale Segmente, sogenannte theoretische Trennstufen, unterteilt. Das Modell geht von der Annahme aus, dass sich in jeder theoretischen Trennstufe das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den austretenden Strömen einstellt. Des weiteren werden die beiden Phasen als vollständig durchmischt angenommen sowie Flüssigkeitsmitriss durch die Gasströmung vernachlässigt. Da die hier getroffenen Annahmen jedoch nicht für reale Kolonnen gelten, wurden für Bodenkolonnen der Bodenwirkungsgrad und für Füllkörper- und Packungskolonnen der sogenannte HETP-Wert (engl.: Height Equivalent to one Theoretical Plate) eingeführt. Die Übertragbarkeit dieser Parameter zwischen verschiedenen Stoffsystemen oder Geometrien sowie die Anwendbarkeit auf

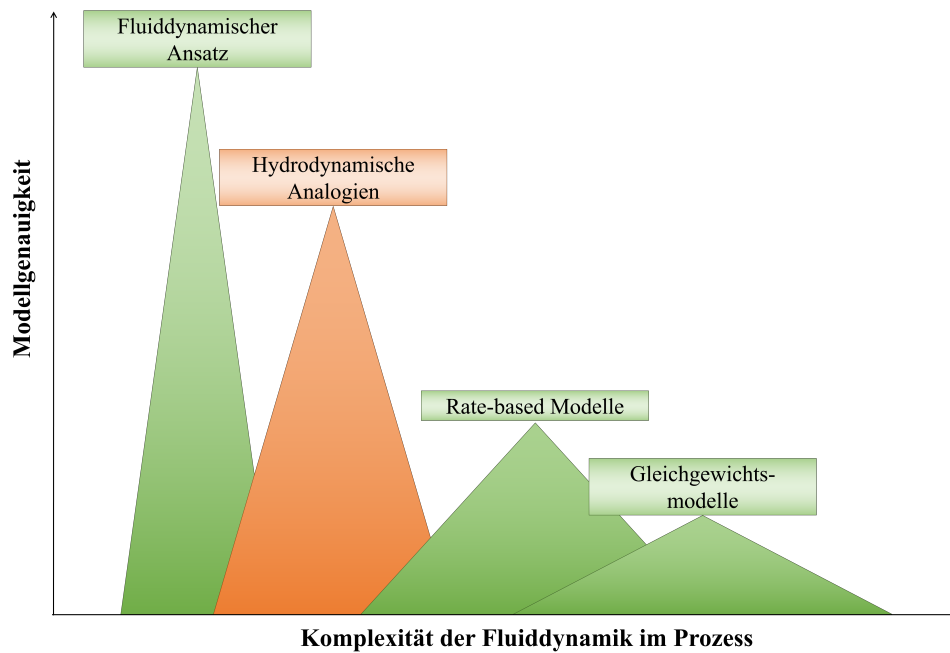


Abbildung 2.15: Modellgenauigkeit verschiedener Methoden in Abhängigkeit der fluidodynamischen Komplexität eines Prozesses nach Kenig (2011).

reaktive Systeme sind stark eingeschränkt.

Eine höhere Modellgenauigkeit bietet der *Rate-based Ansatz (RBA)*, welcher auch in dieser Arbeit verwendet und in Abschnitt 2.5.1 detailliert erläutert wird. Im Gegensatz zum Gleichgewichtsmodell wird der Phasengleichgewichtszustand hier jedoch nur an der Grenzfläche zwischen Gas- und Flüssigphase angenommen. Zudem wird die Prozesskinetik (Stofftransport, Reaktion usw.) unmittelbar in den Bilanzgleichungen berücksichtigt. Durch die Verwendung geeigneter Korrelationen zur Bestimmung von Phasengrenzfläche und Transportkoeffizienten (vgl. Abschnitt 2.5.3) wird eine wesentlich genauere Beschreibung der gekoppelten Effekte aus chemischer Reaktion, Stoff- und Wärmetransport ermöglicht.

Die rigoroseste und damit in der Modellgenauigkeit am höchsten eingestufte Methode der *Computational Fluid Dynamics (CFD)* beruht auf den klassischen Ansätzen der Fluiddynamik. Mit hoher Genauigkeit können lokale Temperatur-, Druck-, Konzentrations- und Geschwindigkeitsprofile aufgelöst werden. Aufgrund ihrer hohen Komplexität und dem damit verbundenen hohen rechentechnischen Aufwand eignen sich CFD-Methoden nicht zur Beschreibung kompletter Trennapparate, können jedoch zur Analyse einphasiger Strömungen von Gas und Flüssigkeit in Packungselementen verwendet werden (Lautenschleger et al., 2015). Für einfache Modellgeometrien gelingt auch die Modellierung des Stoffübergangs zwischen Gasphase und Flüssigkeit (Chasanis et al., 2010).

Mit der Modellierung auf Basis *hydrodynamischer Analogien (HA)* nach Shilkin und Kenig (2005) ist es möglich, die Gleichungen des fluiddynamischen Ansatzes auf die komplexen Prozessbedingungen in Trennapparaten mit strukturierten Packungen anzuwenden und diese somit im Ganzen zu beschreiben. Dabei werden Ähnlichkeiten zwischen realen Strömungsbildern in strukturierten Kolonneneinbauten und geometrisch einfachen Strömungsformen genutzt. Der Vorteil der hydrodynamischen Analogien liegt darin, dass im Vergleich zu konventionellen Modellen (z.B. RBA),

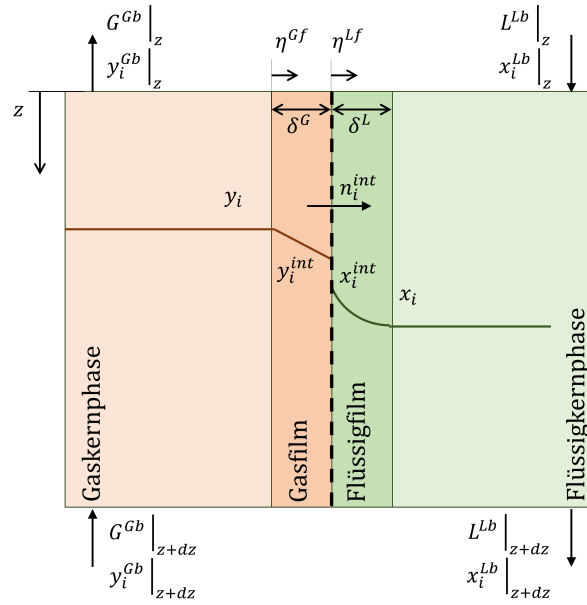


Abbildung 2.16: Rate-based Stufe, basierend auf der Zweifilmtheorie.

partielle differentielle Transportgleichungen angewendet werden und somit kein experimenteller Aufwand zur Bestimmung von Stoffübergangskoeffizienten notwendig ist.

2.5.1 Modellgleichungen des Rate-based Ansatzes

Im *Rate-based Ansatz* wird der Stoffübergang an der Grenzfläche zwischen zwei fluiden Phasen in den meisten Fällen durch die Zweifilmtheorie nach Lewis und Whitman (1924) sowie die Penetrations- oder Oberflächenenerneuerungstheorie (Higbie, 1935; Danckwerts, 1951) beschrieben. Die erforderlichen Modellparameter werden durch Korrelationen abgeschätzt. Dabei zeigt sich das Zweifilmmodell als vorteilhaft, da eine große Anzahl von Korrelationen in der Literatur verfügbar ist, welche an die verschiedensten Einbautentypen und Stoffsysteme anpassbar sind. Das *Zweifilmmodell* beruht auf der Annahme, dass der gesamte Stofftransportwiderstand in zwei stagnierenden Filmen (Abbildung 2.16) an der Phasengrenze liegt und der Stofftransport in diesen Filmen allein durch stationäre Diffusion zustande kommt. Die Filmdicke ist ein Modellparameter und kann aus Stoffübergangskorrelationen ermittelt werden. In den beiden Kernphasen wird vollständige Durchmischung angenommen, so dass keine Konzentrationsgradienten auftreten.

Bilanzen der Kernphasen

Die differentiellen Stoffbilanzen für die Kernphasen lassen sich unter Berücksichtigung von Reaktionen nach Gleichung 2.15 für die Flüssigphase und nach Gleichung 2.16 für die Gasphase

berechnen.

$$\frac{\partial Lx_i^{Lb}}{\partial z} = n_i^{Lb} a^{int} A_C + R_i^{Lb} \phi^L A_C, \quad i = 1, \dots, n^L \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial Gy_i^{Gb}}{\partial z} = n_i^{Gb} a^{int} A_C + R_i^{Gb} \phi^G A_C, \quad i = 1, \dots, n^G \quad (2.16)$$

Die Berechnung der komponentenbezogenen Reaktionsrate R_i wird in Abschnitt 2.5.2 beschrieben. Die effektive Phasengrenzfläche a^{int} sowie der Hold-up ϕ werden über Korrelationen bestimmt (Abschnitt 2.5.3). Im Fall der in dieser Arbeit betrachteten Absorption von CO_2 mit Alkanolaminen treten keine Gasphasenreaktionen auf, so dass sich Gleichung 2.16 zu Gleichung 2.17 reduziert.

$$\frac{\partial Gy_i^{Gb}}{\partial z} = n_i^{Gb} a^i A_C, \quad i = 1, \dots, n^G \quad (2.17)$$

Für beide Phasen gilt zudem die Summationsbedingung für die Stoffmengenanteile x_i und y_i :

$$\sum_{i=1}^{n^L} x_i^{Lb} = \sum_{i=1}^{n^G} y_i^{Gb} = 1 \quad (2.18)$$

Die Enthalpiebilanzen ergeben sich, unter Vernachlässigung von Energieverlusten, nach Gleichung 2.19 und Gleichung 2.20.

$$\frac{\partial Lh^{Lb}}{\partial z} = q^{Lf} a^{int} A_c \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial Gh^{Gb}}{\partial z} = q^{Gf} a^{int} A_c \quad (2.20)$$

Beschreibung der Filme

Zur Beschreibung der Mehrkomponentendiffusion im Flüssigfilm kann nach Taylor und Krishna (1993) für verdünnte Elektrolytlösungen die Nernst-Planck-Gleichung (Gleichung 2.21) genutzt werden. Die Gleichung für den Stofftransport besteht aus einem konvektiven und einem diffusiven Teil. Letzterer berücksichtigt zusätzlich die Migration der Elektrolytkomponenten.

$$n_i^{Lf} = -\frac{c_t^{Lf} D_{eff, i}^L}{\delta^{Lf}} \left(\frac{\partial x_i^{Lf}}{\partial \eta^{Lf}} + x_i^{Lf} z_i \frac{F}{R_G T} \frac{\partial \varphi}{\partial \eta^{Lf}} \right) + x_i^{Lf} n_i^{Lf}, \quad i = 1 \dots n^L - 1 \quad (2.21)$$

Hierin ist η^{Lf} die Filmkoordinate; die Integration der Stofftransportgleichung erfolgt über die Filmdicke δ^{Lf} . Die Filmdicke berechnet sich nach Gleichung 2.22 über einem mittleren, effektiven Diffusionskoeffizienten und den Stoffübergangskoeffizient der flüssigen Phase. Auf die Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten wird in Abschnitt 2.5.3 näher eingegangen.

$$\delta^{Lf} = \frac{\bar{D}_{eff}^L}{\beta^L} \quad (2.22)$$

Die Elektroneutralitätsbedingung in der flüssigen Phase wird über Gleichung 2.23 sicher gestellt.

$$\sum_{i=1}^{n^L} x_i z_i = 0 \quad (2.23)$$

Die gegenseitige Beeinflussung von Stofftransport und Reaktion wird in der differentiellen Stoffbilanz des Flüssigfilms (Gleichung 2.24) über eine komponentenbezogene Reaktionsrate R_i^L berücksichtigt. Die Berechnung dieser Reaktionsrate ist in Abschnitt 2.5.2 beschrieben.

$$0 = \frac{\partial n_i^{Lf}}{\partial \eta^{Lf}} - R_i^L, \quad i = 1, \dots, n^L \quad (2.24)$$

Der Mehrkomponentenstofftransport im Gasfilm kann basierend auf dem Konzept der effektiven Diffusionskoeffizienten beschrieben werden (Gleichung 2.25).

$$n_i^{Gf} = y_i^{Gf} n_t^{Gf} - \frac{c_t^{Gf} D_{eff,i}^G}{\delta^{Gf}} \frac{\partial y_i^{Gf}}{\partial \eta^{Gf}}, \quad i = 1, \dots, n^G \quad (2.25)$$

Ähnlich wie beim Flüssigfilm ist hier η^{Gf} die Filmkoordinate; die Integration der Gleichung erfolgt über die Dicke des Gasfilms δ^{Gf} . Analog zur Gleichung 2.22 berechnet sich die Filmdicke nach Gleichung 2.26.

$$\delta^{Gf} = \frac{\bar{D}_{eff}^G}{\beta^G} \quad (2.26)$$

Der Wärmefluss durch den jeweiligen Film setzt sich aus Konvektion und Wärmeleitung zusammen (Gleichung 2.27 für den Flüssigfilm und Gleichung 2.28 für den Gasfilm):

$$q^{Lf} = \sum_{i=1}^{n^L} \left(n_i^{Lf} h_i^{Lf} \right) - \lambda^{Lf} \frac{\partial T^{Lf}}{\partial \eta^{Lf}} \quad (2.27)$$

$$q^{Gf} = \sum_{i=1}^{n^G} \left(n_i^{Gf} h_i^{Gf} \right) - \lambda^{Gf} \frac{\partial T^{Gf}}{\partial \eta^{Gf}} \quad (2.28)$$

Die Wärmebilanzen ergeben sich nach Gleichung 2.29 und Gleichung 2.30.

$$0 = \frac{\partial q^{Lf}}{\partial \eta^{Lf}} \quad (2.29)$$

$$0 = \frac{\partial q^{Gf}}{\partial \eta^{Gf}} \quad (2.30)$$

Aufgrund der gegenseitigen Abhängigkeit von Reaktionen, Stoff- und Wärmetransport muss sowohl für den Flüssig- als auch für den Gasfilm mit einer einheitlichen Filmdicke gerechnet werden. Dies hat für die Gasphase keine Auswirkungen, da die Filmdicken für den Stoff- und Wärmetransport im gleichen Größenbereich liegen (Frank et al., 1995). In der flüssigen Phase ist jedoch die Filmdicke für den Wärmetransport um einen Faktor 2 bis 5 größer als die für den Stofftransport. Sensitivitätsuntersuchungen von Kucka (2003) und Hüpen (2008) haben jedoch

gezeigt, dass auch hier die Filmdicke δ^{Lf} ohne Bedenken genutzt werden kann.

Bedingungen an der Phasengrenzfläche

Es wird angenommen, dass die beiden Phasen an der Grenzfläche im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Unter der Berücksichtigung, dass nur molekulare Spezies von der Flüssig- in die Gasphase übergehen können, ergibt sich das Gleichgewicht nach Gleichung 2.31

$$y_i^{int} = K_i x_i^{int}, \quad i = 1, \dots, n^G \quad (2.31)$$

Hierin ist K_i der Verteilungskoeffizient, welcher in stark verdünnten Systemen für die gelösten Komponenten über das erweiterte Gesetz von Henry (Gleichung 2.32) und für das Lösungsmittel über das erweiterte Raoult'sche Gesetz (Gleichung 2.33) berechnet wird:

$$K_i = \frac{H_{ij}\gamma_i}{p} \quad (2.32)$$

$$K_i = \frac{p_{0i}\gamma_i}{p} \quad (2.33)$$

Für den Stoff- und Wärmefluss an der Phasengrenzfläche gelten die Kontinuitätsgleichungen (Gleichungen 2.34 bis 2.36). Dabei wird berücksichtigt, dass nur die molekularen Komponenten die Grenzfläche durchqueren.

$$n_i^{Gf}|_{\eta^{Gf}=\delta^{Gf}} = n_i^{Lf}|_{\eta^{Lf}=0}; \quad i = 1, \dots, n^{\text{molekulare Komponenten}} \quad (2.34)$$

$$0 = n_i^{Lf}|_{\eta^{Lf}=0}; \quad i = 1, \dots, n^{\text{Elektrolyte}} \quad (2.35)$$

$$q^{Gf}|_{\eta^{Gf}=\delta^{Gf}} = q^{Lf}|_{\eta^{Lf}=0} \quad (2.36)$$

Auch an der Phasengrenzfläche muss die Summationsbedingung sowohl für die Gas- als auch für die Flüssigphase erfüllt sein (Gleichung 2.37).

$$\sum_{i=1}^{n^L} x_i^{int} = \sum_{i=1}^{n^G} y_i^{int} = 1 \quad (2.37)$$

2.5.2 Implementierung von Reaktionen

Die Berechnung der in Abschnitt 2.5.1 verwendeten komponentenbezogenen Reaktionsraten R_i erfolgt nach Gleichung 2.38 über die Äquivalenzreaktionsgeschwindigkeiten r_r und die stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_{i,r}$.

$$R_i = \sum_r (\nu_{i,r} r_r); \quad i = 1, \dots, n \quad (2.38)$$

Für reversible, kinetisch kontrollierte Reaktionen wird die Äquivalenzreaktionsgeschwindigkeit durch Gleichung 2.39 beschrieben.

$$r_r = k_{r,hin} \prod_e (x_e \gamma_e)^{\nu_{e,r}} - k_{r,rück} \prod_p (x_p \gamma_p)^{\nu_{p,r}} \quad (2.39)$$

Zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_r wird der Arrheniusansatz (Gleichung 2.40) verwendet.

$$k_r = k_{0,r} e^{-\frac{E_A}{RGT}} \quad (2.40)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion sind gemäß Gleichung 2.41 über die Reaktionsgleichgewichtskonstante K_r miteinander verbunden.

$$k_{r,rück} = \frac{k_{r,hin}}{K_r} \quad (2.41)$$

Instantan ablaufende Reaktionen werden über das Massenwirkungsgesetz (Gleichung 2.42) beschrieben.

$$K_r = \frac{\prod_p (x_p \gamma_p)^{\nu_{p,r}}}{\prod_e (x_e \gamma_e)^{\nu_{e,r}}} \quad (2.42)$$

Die Reaktionsgleichgewichtskonstanten für die Gleichungen 2.41 und 2.42 werden nach Gleichung 2.43 auf Basis experimenteller Daten berechnet.

$$\ln K_r = a + \frac{b}{T} + cT + d \ln T \quad (2.43)$$

2.5.3 Bestimmung von Parametern für den Rate-based Ansatz

Um das in Abschnitt 2.5.1 vorgestellte Rate-based Modell anwenden zu können, müssen einige apparatespezifische Modellparameter bekannt sein. Diese sind:

- Hold-up ϕ^L
- Druckverlust Δp
- Stoffübergangskoeffizienten β^G, β^L
- Effektive Phasengrenzfläche a^{int}

Diese Parameter werden experimentell bestimmt und abhängig von Prozessgrößen wie dem Druck und der Temperatur durch empirische oder halbempirische Korrelationen erfasst. Wang et al. (2005) haben eine umfangreiche Übersicht von Korrelationen für Stoffübergangskoeffizienten und effektive Phasengrenzflächen sowohl für Füllkörper als auch für Strukturpackungen erstellt. Aufgrund der empirischen Grundlage der Korrelationen für Fluidodynamik und Stofftransport empfiehlt es sich selten, Funktionen verschiedenen Ursprungs miteinander zu kombinieren. Wegen ihrer breiten Datenbasis haben sich z.B. die vollständigen Ansätze von Billet und Schultes (1999) und Rocha et al. (1993, 1996) als geeignet erwiesen, um Fluidodynamik und Stofftransport in Strukturpackungen zu beschreiben. Dennoch konnte in verschiedenen Arbeiten (von Harbou et al., 2014; Razi et al., 2013) gezeigt werden, dass unter Umständen die Anwendung von Kombinationen von Korrelationen verschiedenen Ursprungs auch sinnvoll sein kann.

2.6 Schlussfolgerungen und Ziele der Arbeit

Die Ausführungen in den vorhergegangenen Abschnitten 2.1 bis 2.3 zeigen, dass in den vergangenen Jahrzehnten schon viel Forschungsarbeit in der Weiterentwicklung der CO₂-Abscheidung geleistet wurde. So wurden verschiedene Wege entwickelt, die Abscheideanlage in Kraftwerke zu integrieren, diese sind das *Post*- das *Pre*- und das *Oxy-Combustion* Verfahren. Für den eigentlichen Prozess der CO₂-Abscheidung wurden *absorptive*, *adsorptive*, *kryogene* sowie *membrangestützte* Technologien vorgeschlagen. Das am häufigsten verwendete Verfahren ist die absorptive Abscheidung. Dafür wurden wiederum eine Reihe verschiedener Lösungsmittel wie *wässrige Alkanolaminlösungen*, *alkalische Salzlösungen*, *Ammoniak*, *Aminosäuresalze* sowie *ionische Flüssigkeiten* verwendet. Zudem gibt es einige erfolgsversprechende Entwicklungen auf dem Gebiet der Strukturpackungen (Abschnitt 2.4). Alles in allem gibt es bisher, wie in Abschnitt 2.3.3 gezeigt wurde, jedoch kaum industriell eingesetzte CO₂-Abscheideanlagen. Dies lässt sich in erster Linie auf die drastischen Wirkungsgradverluste (vgl. Tabelle 2.2) bei der Integration der Abscheideanlage in fossilbefeuerte Kraftwerke erklären.

Da die CO₂-Emissionen wie in Kapitel 1 gezeigt weiter ansteigen, wurde auch in dieser Arbeit die effizientere Gestaltung der CO₂-Abscheidung zum Ziel gesetzt. Mit Hilfe experimenteller Untersuchungen an einer Technikumsanlage sowie Prozesssimulationen für Anlagen im industriellen Maßstab werden eine neue Strukturpackung mit einem Neigungswinkel von 75° (B1-250.75) sowie das in der Literatur als vielversprechend charakterisierte Lösungsmittel 2-Amino-2-methylpropanol (AMP) untersucht und bewertet.

3 Aufbau und Funktionsweise der Technikumsanlage

In diesem Kapitel wird die neu errichtete Technikumsanlage zur Abscheidung von Kohlenstoffdioxid (CO_2), welche für die Durchführung der Experimente im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, beschrieben. Im ersten Teil wird der Aufbau und die Funktionsweise der Anlage erklärt. Im zweiten Teil wird auf die verwendete Messtechnik, die Steuerung sowie die notwendige Analytik eingegangen.

3.1 Beschreibung der Technikumsanlage

Ausgangspunkt für das Design der Anlage war die Idee eine „Multi-Purpose-Anlage“ zu errichten. Die Anlage sollte so konstruiert sein, dass einerseits Lösungsmittel für die Gasreinigung in einem kompletten Kreislauf aus Absorption und Desorption getestet werden können und andererseits die Fluidodynamik in einer Kolonne beobachtet und der Druckverlust von Einbauten gemessen werden kann. Um diese Idee zu realisieren, wurden zwei Glaskolonnen unterschiedlichen Durchmessers verwendet. Die Kolonne für die Absorption hat einen Durchmesser von 100 mm. Der geringe Durchmesser war notwendig, um die benötigten Mengen an CO_2 zur Erzeugung des Rauchgases gering zu halten und die Anschaffung eines Tanks zu vermeiden. Die zweite Kolonne, welche sowohl für die Desorption als auch für fluiddynamische Untersuchungen geeignet ist, hat einen Durchmesser von 300 mm. Beide Kolonnen können über eine Höhe von drei Metern mit Strukturpackungen oder Füllkörpern gefüllt werden. Zudem sind sie so konstruiert, dass CO_2 -Konzentrationsprofile für die Gas- und die Flüssigphase sowie Temperaturprofile aufgenommen werden können. Des Weiteren kann der Differenzdruck über die Höhe der Kolonnen an verschiedenen Stellen bestimmt werden. Um einen Überblick über die Dimensionen der Anlage zu bekommen, sind in Abbildung 3.1 Fotos verschiedener Bereiche der Anlage gezeigt. Es sei angemerkt, dass es sich im Vergleich zu industriell eingesetzten Anlagen um eine relativ kleine Anlage handelt. Zudem ist die Bauhöhe der Kolonnen durch die Gebäudemasse begrenzt, so dass industriell geforderte Absorptionsraten von bis zu 90% nicht erreicht werden können. Im Folgenden wird zunächst der Kreislaufbetrieb zur Absorption und Desorption von CO_2 mit Alkanolaminen anhand des Fließbildes in Abbildung 3.2 beschrieben. Anschließend wird kurz erläutert, wie die Anlage zur fluiddynamischen Untersuchung von Kolonneneinbauten genutzt wird. Zur Orientierung sind die Betriebsbereiche der Anlage in Tabelle 3.1 zusammengefasst. In



Abbildung 3.1: Fotos der Technikumsanlage: Überblick über den mittleren Teil der Anlage mit Steuerung, Gaschromatograph und Kolonnen (a); Vorratsbehälter für das Lösungsmittel im Keller unterhalb der Anlage (b); Oberer Bereich der Anlage mit Kolonnenköpfen (c).

Anhang 8.1 befindet sich zudem eine Auflistung aller verwendeten Mess- und Fördergeräte (incl. Hersteller und Typenbezeichnung). Anhang 8.2 zeigt Detailzeichnungen der beiden Kolonnen.

3.1.1 Kreislaufbetrieb zur Absorption und Desorption von Kohlenstoffdioxid

Zur Untersuchung der Absorption von CO_2 muss zunächst ein Rauchgas erzeugt werden. Im Technikum des Lehrstuhls war es nicht möglich dazu fossile Energieträger zu verbrennen. Aus diesem Grund wurde künstlich eine Mischung aus Umgebungsluft und reinem CO_2 hergestellt. Da es sich nicht um ein reales Rauchgas handelt, wird es im Folgenden als Rohgas bezeichnet. Die Umgebungsluft wird über ein Gebläse (*PG1* in Abbildung 3.2) angesaugt und CO_2 über thermische Massendurchflussregler (*FIRC03*) aus einem Bündel zudosiert. Es kann ein Rohgas mit bis zu 15 Vol-% CO_2 erzeugt werden. Somit können sowohl die Bedingungen an einem gas- als auch an einem kohlebefeuernden Kraftwerk (vgl. Tabelle 2.1) nachgebildet werden. Vor dem Eintritt in die Absorptionskolonne strömt die Luft durch eine Sättigerkolonne (*K3*). Diese wird kontinuierlich mit Wasser durchströmt, um die Luft zu sättigen und somit in allen Versuchen dieselben Bedingungen zu garantieren. Der Luftstrom kann auf 30 bis 100 m^3/h eingestellt werden. Das entspricht einer Gasbelastung (gemessen als F-Faktor: $F = u_G \rho_G^{0,5}$) von 1 bis 3,5 $\text{Pa}^{0,5}$. Zudem kann die Temperatur zwischen 20 und 40°C variiert werden. Am Eintritt in die Absorptionskolonne (*K1*) wird der aktuelle Zustand des Rohgases durch eine Konzentrations-, Druck und Temperaturmessung bestimmt (vgl. Abschnitt 3.3).

Das mit Wasser gesättigte Rohgas strömt von unten in die Absorptionskolonne, während

Abbildung 3.2: Fließbild der Technikumsanlage.

Tabelle 3.1: Übersicht über die theoretischen Betriebsbereiche der Technikumsanlage.

Absorptionskolonne		
Packungshöhe	≈ 3 m (zwei Betten)	
Kolonnendurchmesser	0,1 m	
Gasstrom	≈ 30-100 m ³ /h	
F-Faktor	≈ 1-3,5 Pa ^{0,5}	
CO ₂ -Konzentration	1-15 Vo-%	
Gastemperatur	20-40°C	
Lösungsmittelstrom	≈ 100-500 kg/h	
Flüssigkeitsbelastung	≈ 10-50 m ³ /(m ² h)	
Lösungsmitteltemperatur	20-60°C	
Druck	Atmosphärendruck	
Desorptionskolonne		
Packungshöhe	≈ 3 m (zwei Betten)	
Kolonnendurchmesser	0,3 m	
	<u>Kreislaufbetrieb</u>	<u>Fluidodynamik</u>
Lösungsmittelstrom	≈ 100-500 kg/h	≈ 1.500-6.500 kg/h
Flüssigkeitsbelastung	≈ 1,5-7 m ³ /(m ² h)	≈ 20-100 m ³ /(m ² h)
Lösungsmitteltemperatur	bis Siedetemperatur	20°C
Gasstrom	-	≈ 200-1.000 m ³ /h
F-Faktor	-	≈ 1-4 Pa ^{0,5}
Gastemperatur	-	20°C
Druck	Atmosphärendruck-1,2 bar	Atmosphärendruck

das frische Lösungsmittel im Gegenstrom dazu von oben aufgegeben wird. Der Massenstrom des Lösungsmittels wird mit Hilfe einer Coriolisschleife (*FIRC04*) gemessen. Er kann auf 100 bis 500 kg/h geregelt werden. Das entspricht einer Flüssigkeitsbelastung von etwa 10 bis 50 m³/(m²h). Die Temperatur kann zwischen 10 und 40°C eingestellt werden. Der Füllstand im Sumpf der Absorptionskolonne wird über den Differenzdruck *dPIRC01* auf ein konstantes Niveau geregelt. Der Volumenstrom des ablaufenden Lösungsmittels wird über ein magnetisch induktives Messrohr (*FIR05*) bestimmt. An dieser Stelle konnte keine Coriolisschleife verwendet werden, da diese einen zu großen Druckverlust induziert hätte.

Zur Minimierung des Amingehalts im gereinigten Gasstrom wird dieser durch eine Waschkolonne (*K5*) geleitet. Waschwasser strömt im Gegenstrom über eine Montz B1-250.60 Packung durch die Kolonne. Um zu vermeiden, dass sich Amin im Waschwasser aufkonzentriert, wird kontinuierlich ein kleiner Strom entnommen und frisches Wasser nachgeführt.

Der ablaufende, beladene Lösungsmittelstrom wird abgekühlt (*W4*) und in einen Vorlagebehälter (*B4.4*) für die Desorption geleitet. Von dort wird das Lösungsmittel durch den Lean-Rich-Wärmeübertrager (*W6*) in die Desorptionskolonne gepumpt und dabei mithil-

fe des heißen, regenerierten Lösungsmittelstroms aus dem Sumpf der Desorptionskolonne aufgeheizt. Zusätzlich kann der Lösungsmittelstrom mithilfe eines dampfbeheizten Doppelrohrwärmeübertragers (*W7*) erhitzt werden. Das beladene Lösungsmittel wird am Kopf der Kolonne aufgegeben. Der Massenstrom wird analog zur Absorptionskolonne mit einer Coriolisschleife (*FIRC06*) geregelt.

Der zur Lösungsmittelregeneration benötigte Strippdampfstrom wird am Desorbersumpf durch einen dampfbeheizten Naturumlaufverdampfer (*D1*) erzeugt. Das am Sumpf der Desorptionskolonne ablaufende heiße, regenerierte Lösungsmittel wird durch den Lean-Rich-Wärmeübertrager (*W6*) in den Vorlagebehälter (*B4.3*) für die Absorption geführt. Der in der Desorptionskolonne erzeugte Dampf strömt aufwärts und nimmt dabei CO_2 auf.

Der CO_2 -reiche Dampfstrom wird am Kopf der Kolonne abgesaugt (*PG3.1*). Dabei wird der Kopfdruck auf 1 bis 1,2 bar (*PIRC05*) geregelt. Der abgesaugte Strom wird über zwei Wärmeübertrager (*W2*, *W5*) bis auf ca. 0°C abgekühlt, um Wasser zu kondensieren. Dieses Wasser wird in den Vorlagebehälter (*B4.3*) für die Absorption zurück geleitet. Das nahezu wasserfreie CO_2 kann danach entweder komprimiert und recycelt oder an die Umgebung abgegeben werden.

3.1.2 Fluidodynamische Untersuchungen von Kolonneneinbauten

Zur Untersuchung des fluidodynamischen Verhaltens, in erster Linie des Druckverlustes von Kolonneneinbauten, wird ausschließlich die große Kolonne (*K2*) mit einem Durchmesser von 0,3 m verwendet. Theoretisch kann auch die kleinere Kolonne für diese Untersuchungen verwendet werden, jedoch hat sich während der Validierung der Anlage gezeigt, dass der Wandinfluss sehr stark ist und die Druckverluste überschätzt werden (vgl. Abschnitt 4.1.1). Analog zum Betrieb der Absorptionskolonne wird Umgebungsluft mit einem Gebläse (*PG2*) angesaugt und durch eine Sättigerkolonne (*K4*) geleitet. Der Luftstrom kann zwischen 200 und $1000 \text{ m}^3/\text{h}$ variiert werden, was einem F-Faktor von 1 bis $4 \text{ Pa}^{0,5}$ entspricht. Der Gasstrom tritt unten in die Kolonne ein, während im Gegenstrom dazu Wasser im Kreislauf von oben aufgegeben wird. Der Massenstrom des Wassers kann auf 1500 bis 6500 kg/h geregelt werden. Dies entspricht einer Flüssigkeitsbelastung von etwa 20 bis $100 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$.

3.2 Messtechnik und Steuerung

Zur Überwachung und Auswertung ist die Technikumsanlage mit einer Reihe von Messgeräten ausgestattet. Eine Übersicht über die wichtigsten Messgrößen und Messstellen zur Durchfluss-, Temperatur- und Druckmessung gibt Tabelle 3.2. Die Zulaufströme des Lösungsmittels zu beiden Kolonnen werden mit Coriolisschleifen erfasst. Die Coriolisschleifen ermöglichen es die Dichte von Flüssigkeiten inline zu bestimmen, so dass eine Ausgabe als Volumen- und Massenstrom möglich ist. Die Ablaufströme des Lösungsmittels werden aufgrund des relativ hohen Druckverlustes von Coriolisschleifen mit magnetisch induktiven Messrohren aufgenommen. Diese haben den Nachteil, dass keine Dichtebestimmung stattfindet und somit nur der Volumenstrom zur Verfügung steht. Um den Massenstrom dennoch bestimmen zu können, wird er mit Hilfe der Dichte am Zulauf der Kolonne bzw. im Kreislaufbetrieb am Zulauf der jeweils anderen Kolonne

Tabelle 3.2: Wesentliche Messgrößen der Technikumsanlage.

Messgröße	Messstelle
Volumenstrom	Gasstrom hinter den Gebläsen (<i>FIR02</i> , <i>FIR05</i>) Flüssigkeitsströme im Ablauf der Kolonnen (<i>FIR05</i> , <i>FIR06</i> , <i>FIR09</i>)
Massenstrom & Dichte	Flüssigkeitsströme im Zulauf der Kolonnen (<i>FIR04</i> , <i>FIR06</i> , <i>FIR07</i>)
Temperatur	Gas- und Flüssigkeitsströme am Zu- und Ablauf der Kolonnen (K1: <i>TIR01</i> , <i>TIR04</i> , <i>TIR05</i> , <i>TIR06</i>) (K2: <i>TIR08</i> , <i>TIR09</i> , <i>TIR11</i> , <i>TIR14</i> , <i>TIR15</i>) Temperaturprofile in den Kolonnen (<i>TIRK1-1</i> bis <i>TIRK2-6</i>) sicherheitsrelevante Temperaturüberwachung (<i>TIR07</i> , <i>TIR10</i>)
Druck	Kopfdruck beider Kolonnen (<i>PIR05</i> , <i>PIR10</i>)
Differenzdruck	Druckverluste an beiden Kolonnen (<i>dPIR02</i> bis <i>dPIR04</i> , <i>dPIR07</i> bis <i>dPIR09</i>) Füllstandsregelung am Sumpf der Kolonnen (<i>dPIRC01</i> , <i>dPIRC06</i>) Druckverlust zur Bestimmung des Druckes an den Gebläsen (<i>dPIR12</i> , <i>dPRI13</i>)

aus dem Volumenstrom berechnet.

Der Volumenstrom der Gasphase wird direkt hinter den Gebläsen mit Vortex-Durchflussmessgeräten gemessen. Der Volumenstrom am Eintritt der Kolonnen wird dann über die Druck- und Temperaturänderung entlang der Rohrleitung bestimmt. Am Austritt der Kolonnen ist keine Volumenstrommessung integriert, da diese einen weiteren Druckverlust induzieren würde. Der Volumenstrom am Kopf wurde für die Auswertung der Absorptionsexperimente unter der Annahme, dass nur CO₂ absorbiert wird, abgeschätzt (Details zur Berechnung sind in Anhang 8.3 dargestellt). Der Volumenstrom des zudosierten CO₂ wird über thermische Massendurchflussregler, welche speziell auf CO₂ kalibriert sind, eingestellt und zur Berechnung des Gesamtvolumenstromes addiert.

Zur Sicherheitsüberwachung und Auswertung sind in der Anlage mehr als 20 Pt-100 Widerstandthermometer verbaut. Die für die Auswertung wichtigsten Temperaturmessstellen befinden sich in den Zu- und Ablaufströmen der Gas- und der Flüssigphase. Zur Bestimmung der Temperaturprofile in den Kolonnen sind jeweils sechs Widerstandthermometer in die später näher beschriebenen Messflansche (Abschnitt 3.3) integriert.

Um Druckverluste von Einbauten bestimmen zu können, ist die Anlage mit mehreren Absolut- und Differenzdruckmessumformern ausgestattet. Der Absolutdruck wird am Kopf beider Kolon-

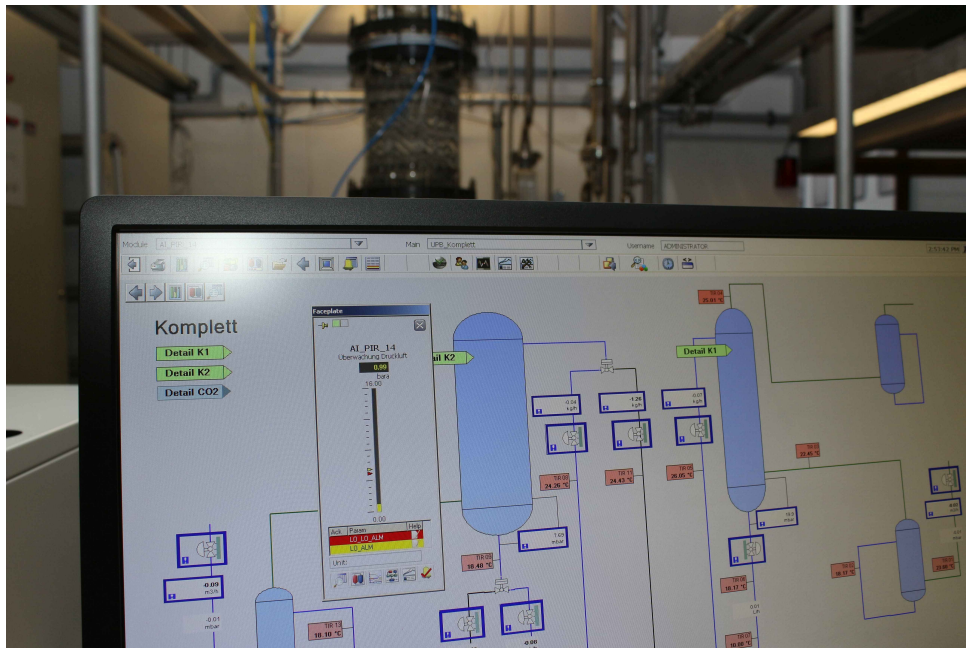


Abbildung 3.3: Snapshot des PLS während eines Experiments.

nen gemessen. Ausgehend von diesem kann über die Differenzdrücke der Druck an allen wichtigen Stellen über die Kolonne berechnet werden. Zur Untersuchung von Einbauten kann der Druckverlust über die gesamte Kolonnenhöhe und für die obere und untere Hälfte separat bestimmt werden.

Die Steuerung der Anlage erfolgt teilweise manuell und teilweise über das grafische Prozessleitsystem (PLS) DeltaV der Firma Emerson Process Management GmbH & Co. OHG (Abbildung 3.3). Manuell geschaltet werden alle Pumpen und Gebläse sowie sicherheitsrelevante Absperrklappen. Alle weiteren Geräte wie Stellventile und Kugelhähne sowie die verwendeten Messgeräte werden über das PLS angesteuert und ausgelesen. Das PLS stellt alle relevanten Prozessgrößen online dar und visualisiert ihren zeitlichen Verlauf in Diagrammen. Alle Messdaten werden im Abstand von 10 Sekunden abgespeichert und stehen nach dem Versuch für die Auswertung zur Verfügung.

3.3 Analytik

Um die Aufnahme von CO_2 -Konzentrations- und Temperaturprofilen zu realisieren, sind beide Kolonnen der Technikumsanlage aus 50 cm langen Glasschüssen (siehe Zeichnung der Kolonnen in Anhang 8.2) aufgebaut. Zwischen jeweils zwei Glasschüsse sind selbst entwickelte und konstruierte Flansche zur Probennahme eingebaut. Abbildung 3.4a zeigt ein Foto des Flansches und Abbildung 3.5 eine Querschnittzeichnung. In Abbildung 3.4b ist die Vorrichtung zur Entnahme der flüssigen Probe im Detail zu sehen. Sie besteht aus einer Mischkammer und zwei schräg nach oben in die Kolonne ragenden Röhrchen. Die Flüssigkeit tropft aus der Packung auf das obere, nach oben geöffnete Röhrchen, fließt in die Mischkammer und tritt aus dem unteren Röhrchen aus. Auf diese Weise wird gewährleistet, dass die Flüssigkeit immer die aktuelle Zusammen-

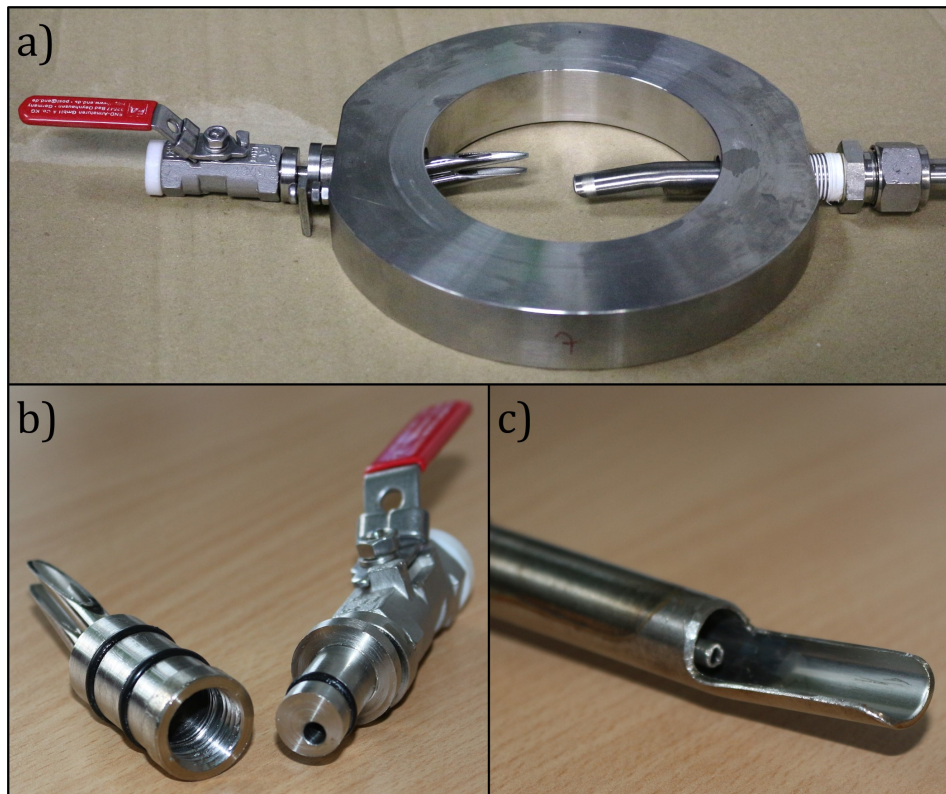


Abbildung 3.4: Fotos des komplett zusammengebauten Flansches (a), der Vorrichtung zur Entnahme der flüssigen Probe (b) und der Vorrichtung zur Entnahme der Gasprobe (kopfüber) (c).

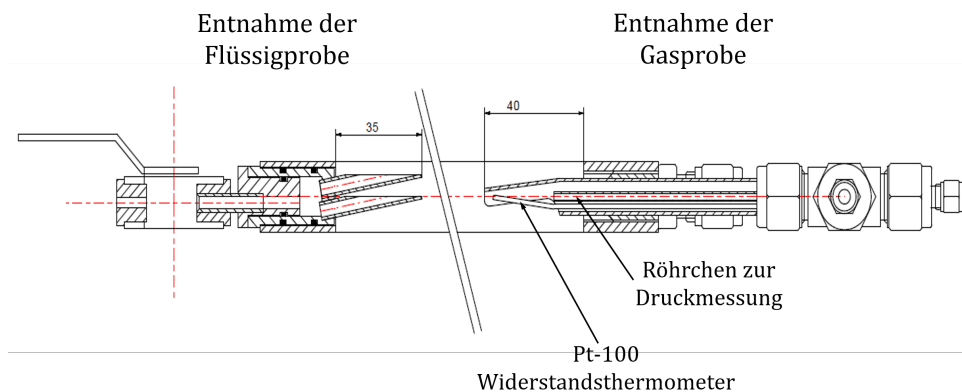


Abbildung 3.5: Querschnittszeichnung des Messflansches; auf der linken Seite des Flansches ist die Vorrichtung zur Entnahme der Flüssigprobe und auf der rechten Seite die Vorrichtung zur Entnahme der Gasprobe zu sehen.

setzung hat. Um eine Probe zu entnehmen, wird eine Spritze von außen in die Mischkammer eingeführt und die Flüssigkeit aufgezogen. Die Proben werden gesammelt und nach Beendigung des Experiments offline analysiert (vgl. Abschnitt 3.3.2).

Zur Untersuchung der Gasphase wird das Gas über eine Vakuumpumpe aus der Kolonne abgesaugt, direkt zum Gaschromatograph geleitet und quasi-online analysiert (vgl. Abschnitt 3.3.1).

Die Vorrichtung dazu (Abbildung 3.4c) besteht aus einem nach unten offenen Rohr, welches in die Packung ragt. Durch das „Dach“ wird gewährleistet, dass keine Wassertropfen angesaugt werden. In das Rohr zur Gasprobennahme sind zusätzlich ein Pt100 Widerstandsthermometer zur Bestimmung der Temperaturprofile über die Höhe der Packung und ein Röhrchen zur Messung des Druckverlustes der Packung integriert.

Um Proben aus einer mit Strukturpackungen gefüllten Kolonne entnehmen zu können, müssen die Packungen auf beiden Seiten senkrecht zur Faltblattlage angebohrt werden. Diese Bohrlöcher müssen, um die Fluidodynamik des Prozesses nicht zu beeinflussen, so groß wie nötig und so klein wie möglich gewählt werden.

3.3.1 Bestimmung der Zusammensetzung der Gasphase

Die Gasproben werden an einem Gaschromatographen (GC) analysiert. In der Gaschromatographie werden die zu analysierenden Verbindungen verdampft oder liegen bereits gasförmig vor und werden mit Hilfe einer mobilen Phase durch eine Trennsäule transportiert. Dabei wird die mobile Phase lediglich als Trägergas genutzt und geht keine Wechselwirkungen mit dem Analyten ein. Als stationäre Phase dient für die Analyse von Gasen aus der Luft häufig ein Feststoff, an welchem die zu trennenden Komponenten adsorbiert werden (Otto, 2011).

Um eine zeitnahe Bestimmung der Zusammensetzung des Gases zu gewährleisten, ist der GC direkt in die Technikumsanlage integriert. Die Proben werden mit Hilfe einer Vakuumpumpe aus der Anlage abgesaugt und direkt zum GC geleitet. Der GC ist über ein Mehrportventil mit der Kolonne verbunden, so dass das Gas jeweils nur an einer Stelle der Kolonne abgesaugt wird. Um zu vermeiden, dass Wasser kondensiert, sind die Rohrleitungen auf 120°C beheizt und isoliert. Sollte dennoch Wasser kondensieren, wird dieses vor dem Eintritt der Gasprobe in den GC abgeschieden. Als Detektor wird ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD; engl.: thermal conductivity detector, TCD) verwendet. Das Prinzip des WLD beruht darauf, dass die Wärmeleitfähigkeit des Trägergases (Helium) in Gegenwart eines Analyten verringert wird. Als Ergebnis der Analyse erhält man zunächst Chromatogramme wie sie in Abbildung 3.6 dargestellt sind. Die Chromatogramme zeigen das Detektorsignal über der Retentionszeit. Der erste Peak stellt das Signal für Luft dar und der zweite Peak das Signal für CO₂. Die Integrale der Peaks werden berechnet und ins Verhältnis gesetzt. Dieses Verhältnis entspricht dem Volumenverhältnis von Luft und CO₂ in der Probe. Mit Hilfe von Testgasen (N₂+CO₂) kann die Konzentration einer zu analysierenden Probe über einen Dreisatz berechnet werden. Die genaue Berechnung und Reproduzierbarkeit ist in Anhang 8.4 dargestellt. Des Weiteren wird angenommen, dass die Gasphase innerhalb der Kolonnen mit Wasser gesättigt ist. Die Sättigungskonzentration des Wassers in der jeweiligen Gasprobe kann abhängig von Druck und Temperatur berechnet oder Tabellenwerken (z.B. VDI Wärmeatlas (2013)) entnommen werden.

3.3.2 Flüssigkeitsanalytik

Die entnommenen Flüssigkeitsproben werden geteilt und auf ihren CO₂- und Amingehalt untersucht.

Die Bestimmung der CO₂-Konzentration erfolgt volumetrisch durch Austreiben des Gases. In

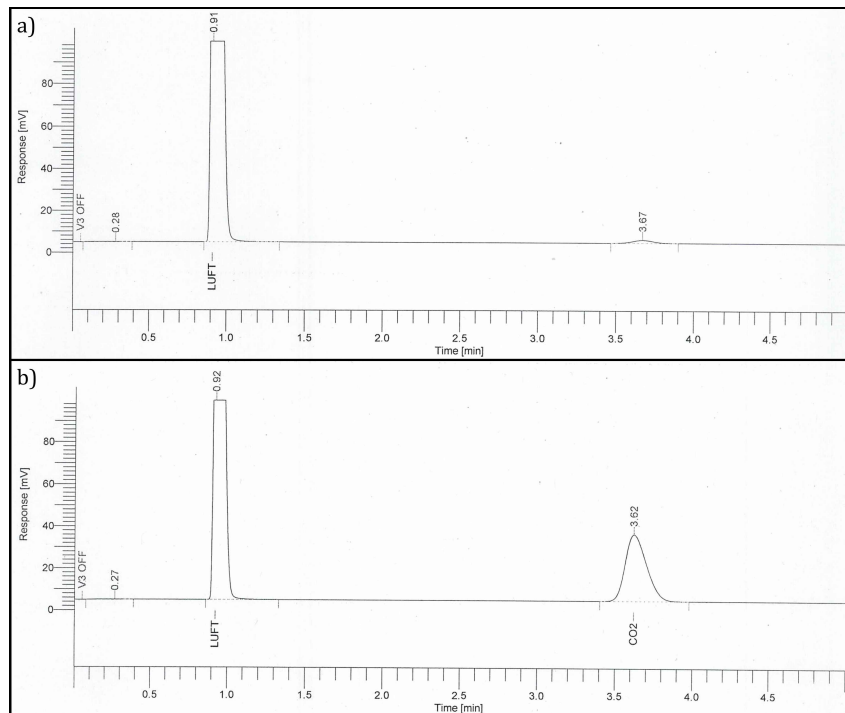


Abbildung 3.6: Chromatogramme zweier Testgase bei 0,544 Vol-% CO_2 (a) und 14,73 Vol-% CO_2 (b).

einer so genannten Chittick-Apparatur (Abbildung 3.7) wird eine Probe vorgelegt und mit konzentrierter Salzsäure versetzt (Ji et al., 2009). Das frei werdende CO_2 wird in einem Zylinder, welcher mit einer Sperrflüssigkeit gefüllt ist, aufgefangen. Aus dem Volumen des aufgefangenen CO_2 kann die Konzentration in der Probe berechnet werden.

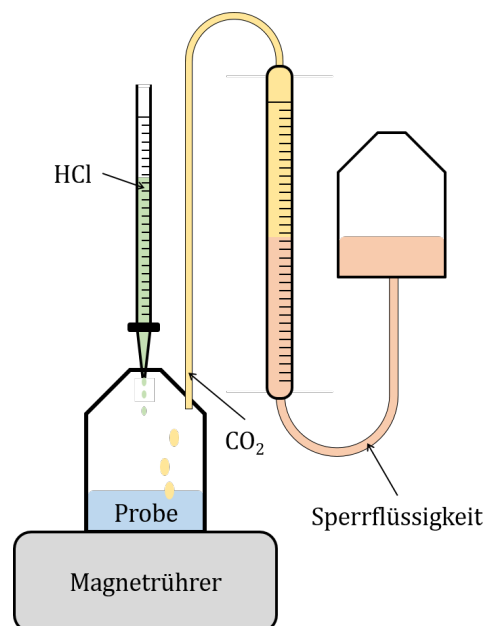


Abbildung 3.7: Skizze der Chittick-Apparatur, wie sie für die Analysen in dieser Arbeit verwendet wurde.

Der zweite Teil der Probe wird mit verdünnter Salzsäure titriert. Es handelt sich dabei um eine Säure-Base Reaktion, in welcher die Salzsäure mit der Aminogruppe des Lösungsmittels reagiert. Aus dem Verbrauch an Salzsäure bis zum Wendepunkt der pH-Kurve kann auf die Konzentration des Amins geschlossen werden.

Details zur Berechnung und zur Reproduzierbarkeit können Anhang 8.5 entnommen werden.

4 Experimente an der Technikumsanlage

Dieses Kapitel stellt die Experimente dar, welche an der im vorherigen Kapitel beschriebenen neuen Technikumsanlage zur Abscheidung von Kohlenstoffdioxid (CO_2) durchgeführt wurden. Vor ihrem Einsatz zur Vermessung von Einbauten und Lösungsmitteln wurde die Anlage im Rahmen von Validierungsexperimenten geprüft, diese werden im ersten Teil des Kapitels gezeigt. Im zweiten Teil wird auf die experimentelle Untersuchung der aus dem EU-Projekt CAPSOL hervorgegangenen neuen innovativen Strukturpackung mit einem Neigungswinkel von 75° (B1-250.75) und des Lösungsmittels Monopropanolamin (MPA) eingegangen.

4.1 Validierungsexperimente

Die Validierung der in Kapitel 3 beschriebenen Anlage sollte mit einer Standardpackung und einem Standardsystem erfolgen. Als Packung wurde die B1-250 der Firma Montz gewählt. Diese Packung hat eine geometrische Oberfläche von $250 \text{ m}^2/\text{m}^3$ und einen Neigungswinkel von 45° . Zur besseren Verteilung der Flüssigkeit wurde die Packung in zwei Betten unterteilt, zwischen welchen ein Wiederverteiler (ebenfalls von der Firma Montz) integriert wurde. Zunächst wurde in fluiddynamischen Untersuchungen der Druckverlust der Packung trocken und berieselt vermessen. Anschließend wurden Absorptionsversuche zur CO_2 -Abscheidung mit Monoethanolamin (MEA) durchgeführt. Dabei wurden die Flüssigkeitsbelastung, die CO_2 -Konzentration im Rohgas sowie die Temperatur der eintretenden MEA-Lösung variiert.

4.1.1 Messung des Druckverlustes der Strukturpackung B1-250

Zunächst wurde der trockene Druckverlust der B1-250 an beiden Kolonnen (DN100 und DN300) gemessen. Die Gasbelastung (angegeben als F-Faktor: $F = u_G \rho_G^{0,5}$) wurde dabei zwischen 1 und $4 \text{ Pa}^{0,5}$ variiert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4.1 grafisch dargestellt. Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit wurden die Messungen an der größeren Kolonne zweimal durchgeführt. Dabei zeigt Abbildung 4.1a einen Vergleich mit Messwerten der Julius Montz GmbH und Abbildung 4.1b einen Vergleich mit Werten von Olujić (1999). Es ist deutlich zu erkennen, dass der Druckverlust bei Messungen an der kleineren Kolonne (DN 100) überschätzt wird. Dies ist auf den relativ hohen Wandeffluss beim Einsatz kleiner Kolonnen zurückzuführen. Durch den geringeren Durchmesser kommt es zu häufigeren Richtungsänderungen an der Wand

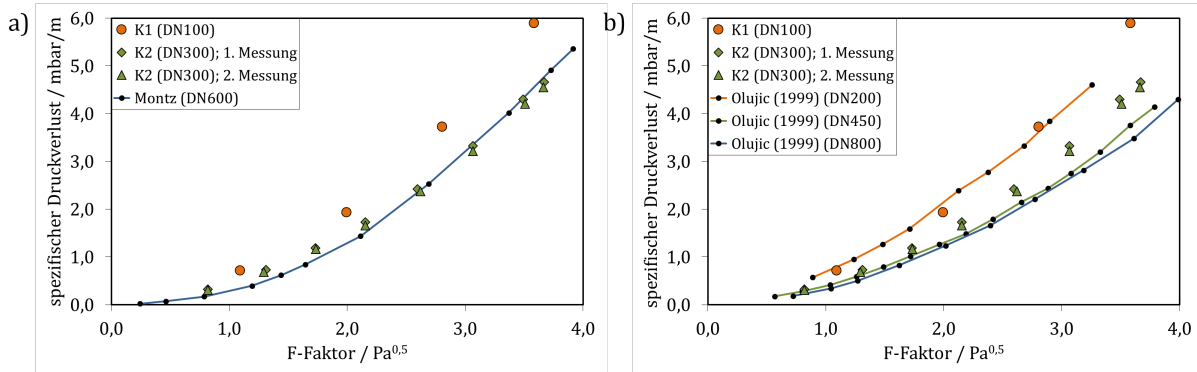


Abbildung 4.1: Gemessener trockener Druckverlust an beiden Kolonnen in Abhängigkeit des F-Faktors; gezeigt ist ein Vergleich der eigenen Ergebnisse mit Messwerten der Julius Montz GmbH (a) und von Olujic (1999) (b).

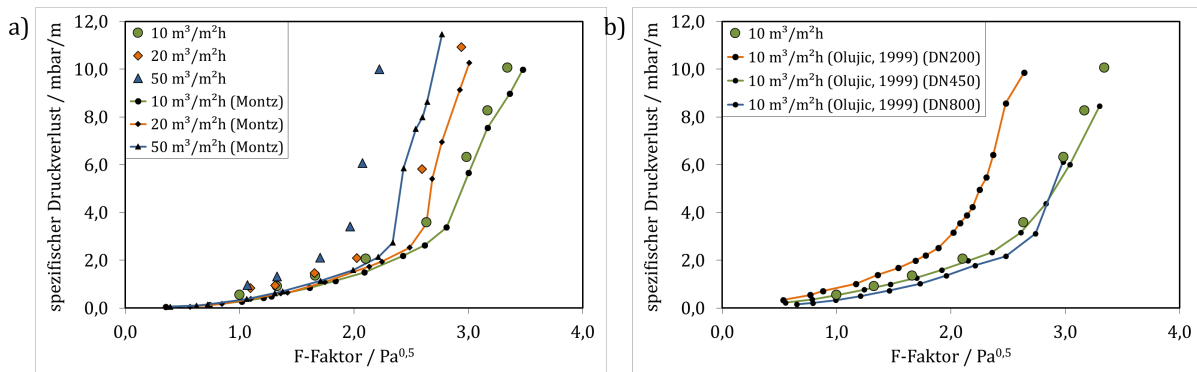


Abbildung 4.2: Gemessener Druckverlust bei Berieselung in Abhängigkeit des F-Faktors und der Flüssigkeitsbelastung; gezeigt ist ein Vergleich eigener Ergebnisse mit Werten der Julius Montz GmbH (a) und mit Messwerten von Olujic (1999) (b).

der Kolonne, wodurch der Druckverlust erhöht wird. Im Gegensatz dazu stimmen die Druckverluste an der großen Kolonne (DN 300) sehr gut mit denen überein, welche bei der Julius Montz GmbH an einer DN 600 Kolonne und von Olujic (1999) an einer DN 450 Kolonne gemessen wurden.

Aufgrund des gezeigten hohen Wandinflusses bei Experimenten an der kleineren Kolonne wurden die folgenden Messungen unter Berieselung nur an der großen Kolonne durchgeführt. Der Druckverlust, dargestellt in Abbildung 4.2, wurde für drei verschiedene Flüssigkeitsbelastungen (10 , 20 und $50 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$) bestimmt. Der F-Faktor wurde zwischen 1 und $4 \text{ Pa}^{0,5}$ variiert. Auch hier sind die eigenen Ergebnisse im Vergleich zu Werten der Julius Montz GmbH (Abbildung 4.2a) und von Olujic (1999) (Abbildung 4.2b) abgebildet. Bei Flüssigkeitsbelastungen von 10 und $20 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$ stimmen die Messungen gut mit beiden Quellen überein. Die signifikante Abweichung der eigenen Werte bei einer hohen Flüssigkeitsbelastung von $50 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$ ist auf Wasseransammlungen in den Druckmessleitungen zurückzuführen.

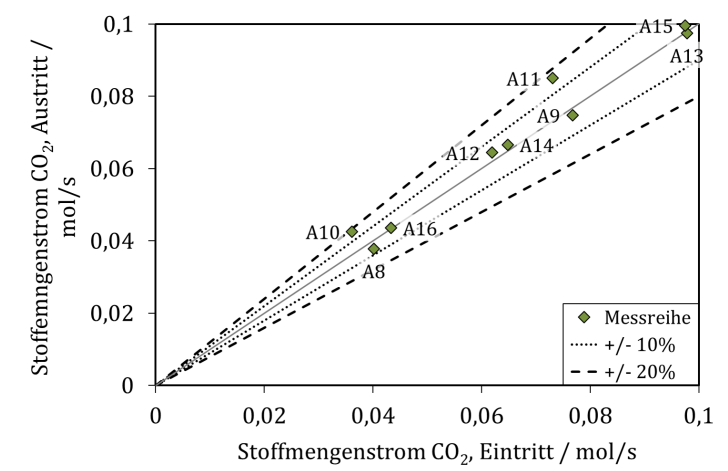


Abbildung 4.3: Paritätsdiagramm des ein- und ausgetretenen Gesamtstoffmengenstroms an CO_2 für die Versuche A8 bis A16.

4.1.2 Absorption von Kohlenstoffdioxid mit Monoethanolamin

Zur weiteren Validierung der Anlage wurde eine Versuchsreihe mit dem System CO_2 / wässrige MEA-Lösung durchgeführt. Während der Versuchsreihe lag die Konzentration an MEA im wässrigen Lösungsmittel bei etwa 16 Gew.-%. Die Flüssigkeitsbelastung wurde zwischen 10 und $20 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$, der F-Faktor zwischen 1 und $2 \text{ Pa}^{0,5}$ und die Temperatur des Lösungsmittels am Eintritt in die Absorptionskolonne zwischen 20 und 40°C variiert. Die Temperatur des Rohgases nahm für alle Experimente Werte zwischen 22 und 33°C an.

Zur Überprüfung der Experimente wurde die CO_2 -Bilanz herangezogen. Abbildung 4.3 zeigt ein Paritätsdiagramm des Gesamtstoffmengenstroms an CO_2 am Eintritt der Absorptionskolonne im Vergleich zu dem Stoffmengenstrom am Austritt. Die Abweichungen zwischen Ein- und Austritt liegen unter 20%, einige sogar im Bereich von $\pm 10\%$. Dieses Ergebnis ist angesichts der Größe der Anlage und den relativ kleinen Konzentrationen als sehr gut zu bewerten. Alle Messwerte zu diesen Versuchen (A8 bis A16) sind in Anhang 8.6 dargestellt. Im Folgenden wird ein Vergleich der Versuche bei unterschiedlicher Flüssigkeitsbelastung, bei unterschiedlichen Temperaturen des Lösungsmittels am Eintritt in die Absorptionskolonne sowie bei unterschiedlicher CO_2 -Konzentration im Rohgas durchgeführt. Die wichtigsten Prozessparameter sowie Ergebnisse der betrachteten Versuche können Tabelle 4.1 entnommen werden. Der in der Tabelle enthaltene CO_2 -Abscheidegrad sowie die Diskrepanz in der CO_2 -Bilanz sind nach Gleichungen 4.1 und 4.2 berechnet.

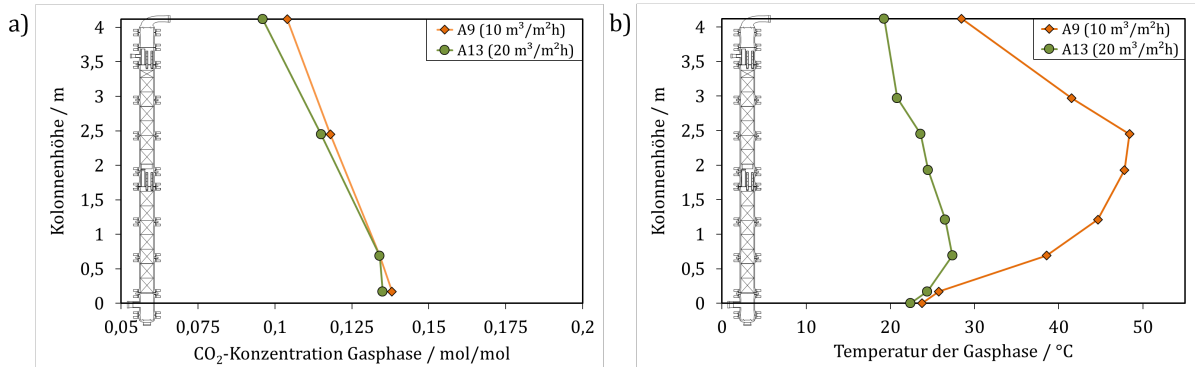
$$\Psi_{\text{Abs}} = \frac{y_{\text{CO}_2, \text{in}} G_{\text{in}} - y_{\text{CO}_2, \text{aus}} G_{\text{aus}}}{y_{\text{CO}_2, \text{in}} G_{\text{in}}} \quad (4.1)$$

$$\Delta_{\text{CO}_2} = \left| 1 - \frac{y_{\text{CO}_2, \text{aus}} G_{\text{aus}} + x_{\text{CO}_2, \text{aus}} L_{\text{aus}}}{y_{\text{CO}_2, \text{in}} G_{\text{in}} + x_{\text{CO}_2, \text{in}} L_{\text{in}}} \right| \cdot 100\% \quad (4.2)$$

Ein Blick auf die Tabelle macht deutlich, dass die CO_2 -Beladung des Lösungsmittels am Eintritt in die Absorptionskolonne nicht konstant ist. Da die CO_2 -Abscheidung stark von der Eintritts-

Tabelle 4.1: Wichtige Prozessparameter und Ergebnisse der für den Vergleich herangezogenen Validierungsexperimente am System CO₂ / wässrige MEA-Lösung.

Prozessparameter	A9	A12	A13	A14	A15
<u>Rohgaseintritt</u>					
Volumenstrom in m ³ /h	38,4	36,2	38,4	37,6	40,2
Temperatur in °C	25,8	22,3	24,4	31,2	32,6
CO ₂ -Konzentration in mol/mol	0,138	0,056	0,135	0,055	0,129
<u>Lösungsmiteleintritt</u>					
Massenstrom in kg/h	100,0	200,0	200,0	200,0	200,0
Temperatur in °C	21,2	17,1	16,9	38,6	38,3
MEA-Konzentration in g/g	0,158	0,161	0,159	0,162	0,164
CO ₂ -Beladung in mol _{CO₂} /mol _{MEA}	0,237	0,267	0,271	0,283	0,271
<u>Desorber</u>					
Temperatur im Verdampfer in °C	102,7	101,3	101,1	100,7	100,8
Temperatur Zulauf in °C	94,9	98,04	96,5	96,7	95,8
<u>Ergebnisse</u>					
CO ₂ -Beladung in mol _{CO₂} /mol _{MEA}	0,432	0,347	0,391	0,364	0,376
CO ₂ -Abscheidegrad in %	27,1	46,5	32,7	49,4	32,4
Diskrepanz CO ₂ -Bilanz in %	2,6	4,0	0,3	2,8	2,1

**Abbildung 4.4:** Einfluss der Flüssigkeitsbelastung auf die CO₂-Konzentrations- (a) und Temperaturprofile (b) der Gasphase für die Versuche A9 (10 m³/m²h) und A13 (20 m³/m²h).

beladung abhängt, ist kein Vergleich aller Experimente möglich.

Einfluss der Flüssigkeitsbelastung

Ein Vergleich der CO₂-Konzentrations- und Temperaturprofile bei unterschiedlicher Flüssigkeitsbelastung ist in Abbildung 4.4 anhand der Experimente A9 und A13 dargestellt. Der

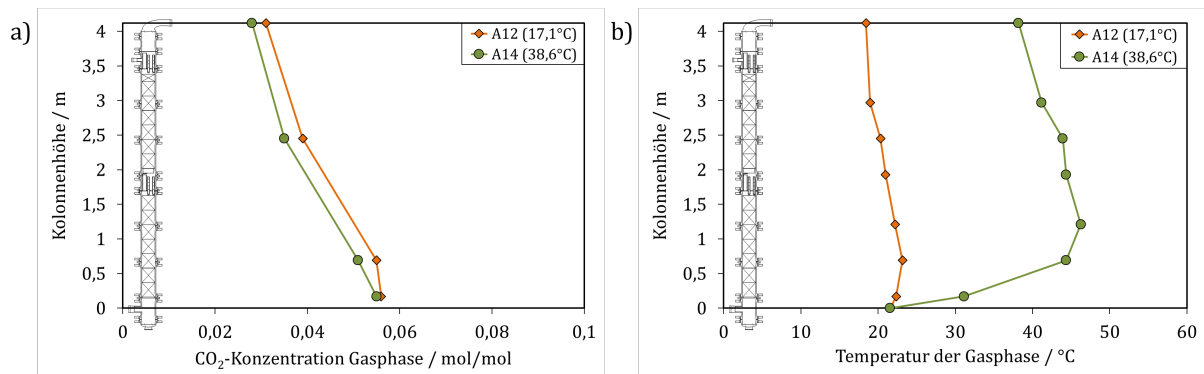


Abbildung 4.5: Einfluss der Temperatur des Lösungsmittels am Eintritt in die Absorptionskolonne auf die CO₂-Konzentrations- (a) und Temperaturprofile (b) der Gasphase für die Versuche A12 (17,1°C) und A14 (38,6°C) bei niedriger CO₂-Konzentration im Rohgas (0,06 mol/mol).

Flüssigkeitsmassenstrom lag für A9 bei 100 kg/h und für A13 bei 200 kg/h. Dies entspricht einer Belastung von etwa 10 und 20 m³/(m²h). Der CO₂-Abscheidegrad steigt bei Erhöhung der Flüssigkeitsbelastung von 27,1% auf 32,7% (vgl. Tabelle 4.1). Das Temperaturprofil (Abbildung 4.4b) zeigt für den Versuch A9 einen deutlich stärker ausgebildeten „Bauch“ als für den Versuch A13. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die abgegebene Absorptionsenthalpie im Fall des Versuchs A9 von einer deutlich geringeren Menge an Lösungsmittel aufgenommen wird. Des Weiteren ist der „Bauch“ für den Fall des höheren L/G-Verhältnis (Quotient des flüssig- und gaseitigen Stoffmengenstroms) in Versuch A13 in der Nähe des Kolonnensumpfes lokalisiert, wohingegen er für den Versuch A9 in der Mitte der Kolonne liegt. Gleiches Verhalten wurde von Kvamsdal und Rochelle (2008) gezeigt. Das CO₂-Konzentrationsprofil in Abbildung 4.4a zeigt eine leicht niedrigere Steigung für den Versuch A13, dies korrespondiert mit dem höheren CO₂-Abscheidegrad.

Einfluss der Temperatur des Lösungsmittels am Eintritt in die Absorptionskolonne

Die Abbildungen 4.5 und 4.6 zeigen CO₂-Konzentrations- und Temperaturprofile für die Gasphase bei unterschiedlichen Lösungsmitteltemperaturen. Die Versuche A12 und A14 in Abbildung 4.5 wurden dabei bei einer geringen CO₂-Konzentration im Rohgas (ca. 0,06 mol/mol) und die Versuche A13 und A15 in Abbildung 4.6 bei einer hohen CO₂-Konzentration (ca. 0,13 mol/mol) gefahren. Zudem wurden alle Versuche bei hoher Flüssigkeitsbelastung (20 m³/(m²h)) durchgeführt. Die Lösungsmitteltemperatur lag für A12 und A13 bei etwa 17°C und für A14 und A15 bei etwa 38,5°C. Die Erhöhung der Temperatur zeigt keinen Einfluss auf den CO₂-Abscheidegrad (vgl. Tabelle 4.1). Die Temperaturprofile (Abbildungen 4.5b und 4.6b) der Gasphase zeigen erhöhte Temperaturen bei erhöhter Lösungsmitteltemperatur am Eintritt. Der Temperaturabfall am Sumpf der Kolonne kann auf die niedrige Temperatur des Rohgases am Eintritt zurückgeführt werden. Die CO₂-Konzentrationsprofile (Abbildungen 4.5a und 4.6a) zeigen keine merklichen Unterschiede.

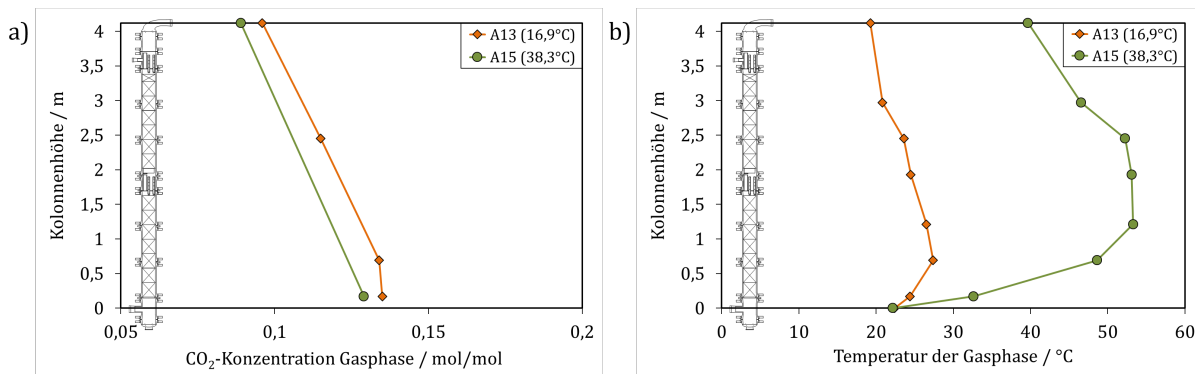


Abbildung 4.6: Einfluss der Temperatur des Lösungsmittels am Eintritt in die Absorptionskolonne auf die CO₂-Konzentrations- (a) und Temperaturprofile (b) der Gasphase für die Versuche A13 (16,9°C) und A15 (38,3°C) bei hoher CO₂-Konzentration im Rohgas (0,13 mol/mol).

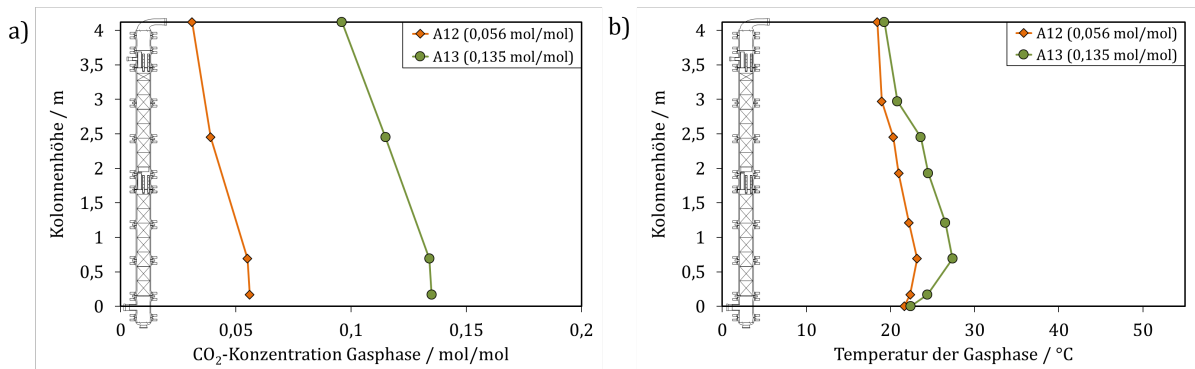


Abbildung 4.7: Einfluss der CO₂-Konzentration im Rohgas auf die CO₂-Konzentrations- (a) und Temperaturprofile (b) der Gasphase für die Versuche A12 (0,056 mol/mol) und A13 (0,135 mol/mol) bei niedriger Lösungsmitteltemperatur (16,9°C).

Einfluss der CO₂-Konzentration im Rohgas

Die Auswirkungen einer Erhöhung der CO₂-Konzentration im Rohgas werden in Abbildung 4.7 für eine niedrige Lösungsmitteltemperatur (16,9°C) und in Abbildung 4.8 für eine hohe Lösungsmitteltemperatur (38,3°C) gezeigt. Die Konzentration im Rohgas lag dabei für die Versuche A12 und A14 bei etwa 0,06 mol/mol und für die Versuche A13 und A15 bei etwa 0,13 mol/mol. Die CO₂-Abscheidegrade sinken erwartungsgemäß bei erhöhter Eintrittskonzentration von etwa 48% auf etwa 33%. Die Temperaturprofile (Abbildungen 4.7b und 4.8b) zeigen für beide Vergleiche einen stärker ausgeprägten „Bauch“ bei erhöhter CO₂-Konzentration. Dies ist darauf zurückzuführen, dass trotz des geringen CO₂-Abscheidegrades der übertragene Stoffmengenstrom an CO₂ höher ist und somit die frei werdende Absorptionseenthalpie größer. Der Verlauf der Konzentrationsprofile in den Abbildungen 4.7a und 4.8a ist jeweils ähnlich.

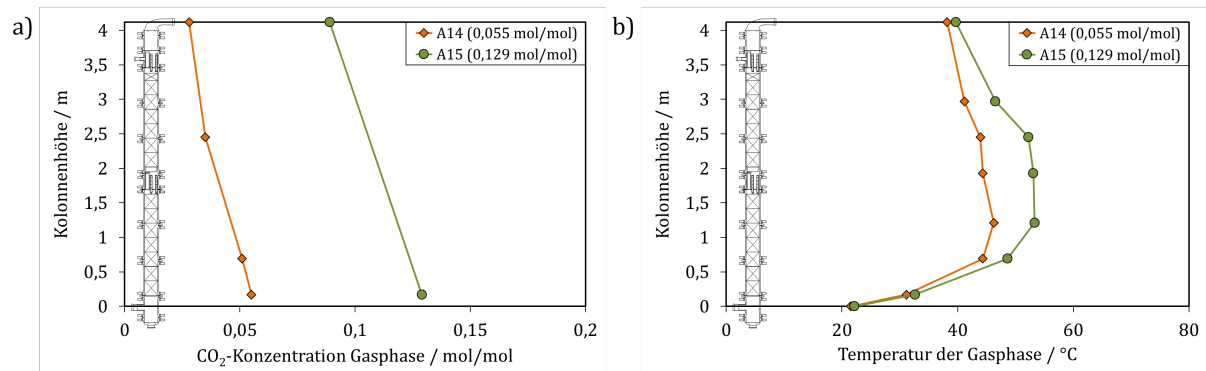


Abbildung 4.8: Einfluss der CO₂-Konzentration im Rohgas auf die CO₂-Konzentrations- (a) und Temperaturprofile (b) der Gasphase für die Versuche A14 (0,055 mol/mol) und A15 (0,129 mol/mol) bei hoher Lösungsmiteleintrittstemperatur (38,3°C).

4.2 Untersuchung einer Strukturpackung mit einem Neigungswinkel von 75°

Im Rahmen des EU-Projektes CAPSOL (vgl. Kapitel 1) wurde eine innovative Strukturpackung mit einem Neigungswinkel von 75° (B1-250.75) zur experimentellen Untersuchung vorgeschlagen. Durch den größeren Neigungswinkel weist diese Packung einen geringeren Druckverlust als vergleichbare konventionelle Packungen mit einem Neigungswinkel von 45° oder 60° auf. Somit ließe sich im industriellen Maßstab Energie an dem der CO₂-Abscheideanlage vorgeschalteten Rauchgasgebläse sparen.

Für die hier durchgeführten Untersuchungen wurde diese Packung im Rahmen des Projektes von der Julius Montz GmbH angefertigt. Abbildung 4.9 zeigt Fotos eines Schrittes aus dem Produktionsprozess bei Montz und Abbildung 4.10 Fotos der fertigen B1-250.75 Strukturpackung für die kleine (DN 100) und große Technikumskolonne (DN 300). Wie in den Validierungsex-



Abbildung 4.9: Fotos eines Schrittes aus dem Produktionsprozess der B1-250.75 bei der Julius Montz GmbH.

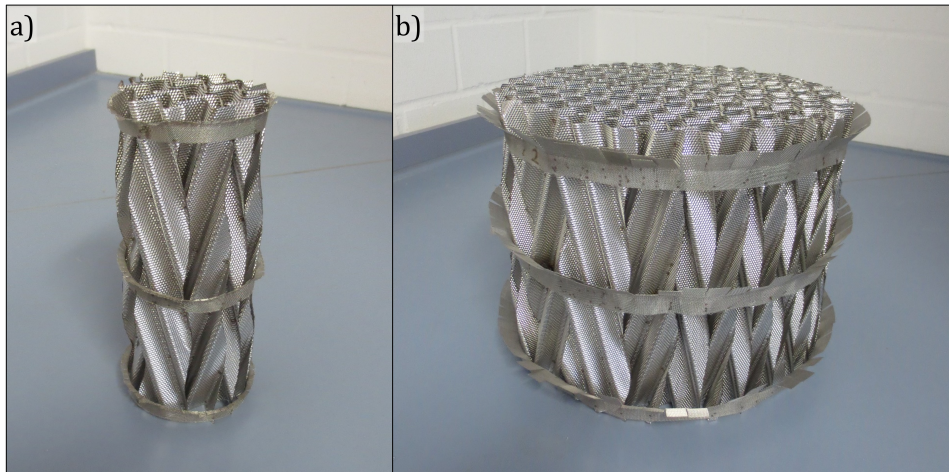


Abbildung 4.10: Fotos der B1-250.75 für die DN 100 (a) und die DN 300 (b) Kolonne.

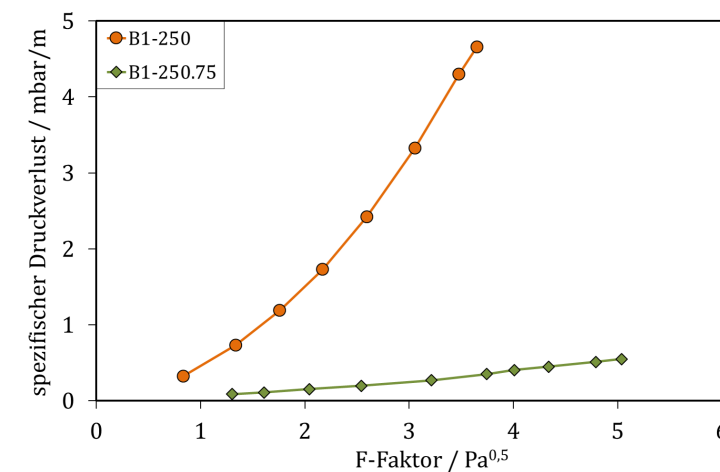


Abbildung 4.11: Spezifischer Druckverlust der trockenen Strukturpackung in der großen Kolonne (DN 300), Vergleich der Packungen mit einem Neigungswinkel von 45° (B1-250) und 75° (B1-250.75).

perimenten wurde der Druckverlust bei trockener und berieselter Packung gemessen und das Absorptionsverhalten am System CO_2 / wässrige MEA-Lösung untersucht.

4.2.1 Messung des Druckverlustes der Strukturpackung B1-250.75

Alle Experimente zur Messung des Druckverlustes wurden an der größeren Kolonne (DN 300) durchgeführt. Zunächst wurde der Druckverlust für die trockene Packung über einen Gasbelastungsbereich (angegeben als F-Faktor: $F = u_G \rho_G^{0,5}$) von 1 bis $5 \text{ Pa}^{0,5}$ bestimmt. Abbildung 4.11 zeigt die Ergebnisse dieser Experimente zusammen mit Messwerten für die B1-250 (45° Neigungswinkel) (vgl. Abschnitt 4.1.1). Es ist deutlich erkennbar, dass der Druckverlust durch den erhöhten Neigungswinkel drastisch gesenkt wird. Anschließend wurde der Druckverlust bei berieselter Kolonne gemessen. Es wurden Messungen für Flüssigkeitsbelastungen von 10 und $20 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$ durchgeführt. Die Ergebnisse der B1-250.75 sind in Abbildung 4.12 im Vergleich zur B1-250 dargestellt. Auch bei berieselter Kolonne ist der Druckverlust beim Einsatz der B1-

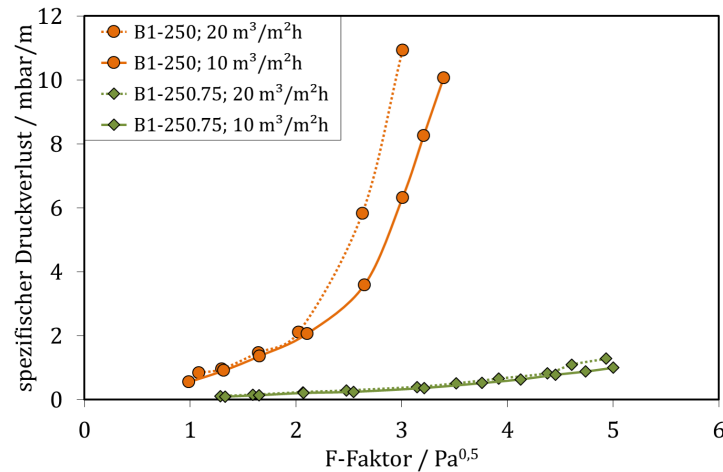


Abbildung 4.12: Spezifischer Druckverlust der berieselten Strukturpackung in der großen Kolonne (DN 300), Vergleich der Packungen mit einem Neigungswinkel von 45° (B1-250) und 75° (B1-250.75).

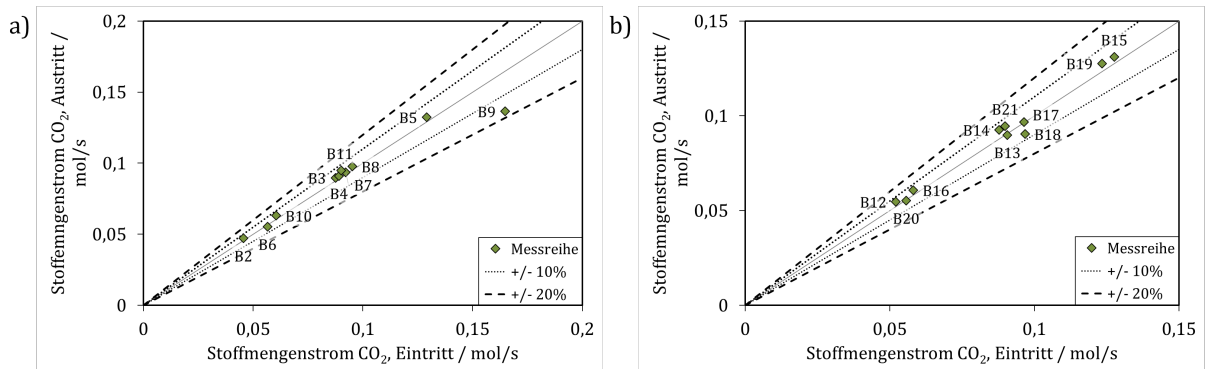


Abbildung 4.13: Paritätsdiagramm des Gesamtstoffmengenstroms an CO₂ am Eintritt und Austritt der Absorptionskolonne für die Versuche B2 bis B11 (a) und B12 bis B21 (b).

250.75 stark verringert. Bei einem F-Faktor von 2,5 Pa^{0,5} und einer Flüssigkeitsbelastung von 20 m³/(m²h) liegt er beispielsweise um ca. 94% niedriger als für die B1-250.

4.2.2 Verhalten der Strukturpackung B1-250.75 bei der Absorption von Kohlenstoffdioxid mit Monoethanolamin

Zur Untersuchung des Absorptionsverhaltens im System CO₂ / wässrige MEA-Lösung wurden zwei Messreihen (Versuche B2 bis B21) durchgeführt. Dabei wurden etwa die gleichen Prozessparameter eingestellt wie für die Versuche mit der Packung B1-250 (vgl. Abschnitt 4.1.2). Alle Messwerte der Versuche B2 bis B21 sind im Anhang 8.7 dargestellt. Abbildung 4.13 zeigt Paritätsdiagramme des der Kolonne zugeführten Stoffmengenstroms an CO₂ im Vergleich zu dem austretenden Strom. Die Abweichungen liegen auch hier größtenteils unter 10%. Der Einfluss der neuen B1-250.75 Packung auf das Absorptionsverhalten wird hier beispielhaft an zwei Vergleichs-

Tabelle 4.2: Wichtige Prozessparameter und Ergebnisse der Versuche mit der Strukturpackung B1-250.75 (B-Reihe) im Vergleich zur B1-250 (A-Reihe).

Prozessparameter	A9 (45°)	B13 (75°)	A16 (45°)	B20 (75°)
<u>Rohgaseintritt</u>				
Volumenstrom in m ³ /h	38,4	41,9	70,1	72,3
Temperatur in °C	25,8	27,5	22,8	23,6
CO ₂ -Konzentration in mol/mol	0,138	0,127	0,031	0,029
<u>Lösungsmiteleintritt</u>				
Massenstrom in kg/h	100,0	106,5	100,0	107,7
Temperatur in °C	21,2	22,63	21,7	22,8
MEA-Konzentration in g/g	0,158	0,210	0,164	0,223
CO ₂ -Beladung in mol _{CO₂} /mol _{MEA}	0,237	0,311	0,237	0,293
<u>Desorber</u>				
Temperatur im Verdampfer in °C	102,7	100,1	102,4	101,29
Temperatur Zulauf in °C	94,9	96,2	96,6	99,31
<u>Ergebnisse</u>				
CO ₂ -Beladung in mol _{CO₂} /mol _{MEA}	0,432	0,414	0,332	0,342
CO ₂ -Abscheidegrad in %	27,1	21,0	29,4	27,9
Diskrepanz CO ₂ -Bilanz in %	2,6	0,9	0,6	0,9

chen gezeigt. Verglichen werden die Versuche A9 und B13, welche bei hoher CO₂-Konzentration im Rohgas von etwa 0,13 mol/mol und die Versuche A16 und B20, welche bei einem F-Faktor von etwa 2 Pa^{0,5} gefahren wurden. Für diese Vergleiche wurden die Versuche mit der niedrigsten Diskrepanz in der CO₂-Bilanz ausgewählt. Die wichtigsten Prozessdaten und Ergebnisse zu diesen Versuchen sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. In beiden Vergleichen (A9 mit B13 und A16 mit B20) liegt der CO₂-Abscheidegrad für die Strukturpackung B1-250.75 unter dem für die Packung B1-250. Dies zeigt sich auch in den CO₂-Konzentrationsprofilen der Gasphase (Abbildungen 4.14a und 4.15a). Hier fällt die CO₂-Konzentration über die Kolonnenhöhe für die steilere Packung (B1-250.75) weniger stark ab als für die Standardpackung. Der schwächer ausgebildete „Bauch“ in den Temperaturprofilen (Abbildungen 4.14b und 4.15b) für die Packung mit einem Neigungswinkel von 75° ist ein zusätzlicher Hinweis für die schlechtere Absorption.

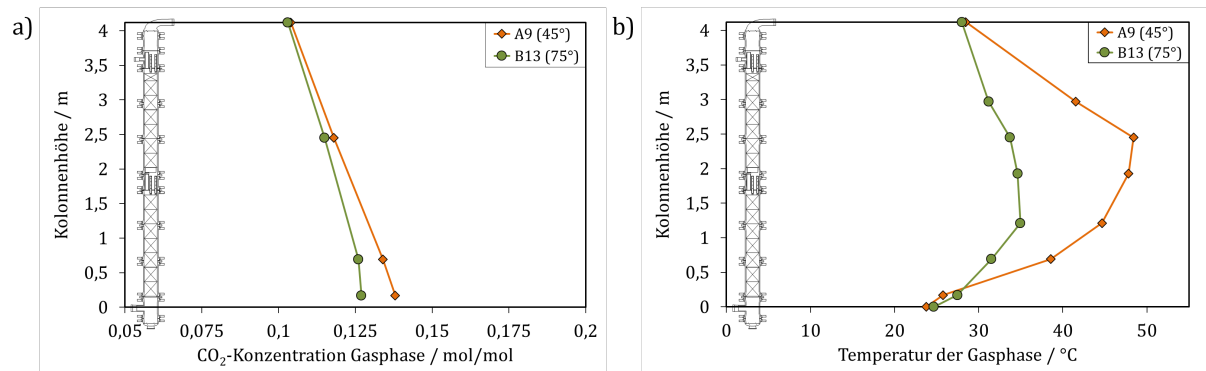


Abbildung 4.14: CO₂-Konzentrations- (a) und Temperaturprofile (b) der Gasphase für die Versuche A9 (45°) und B13 (75°).

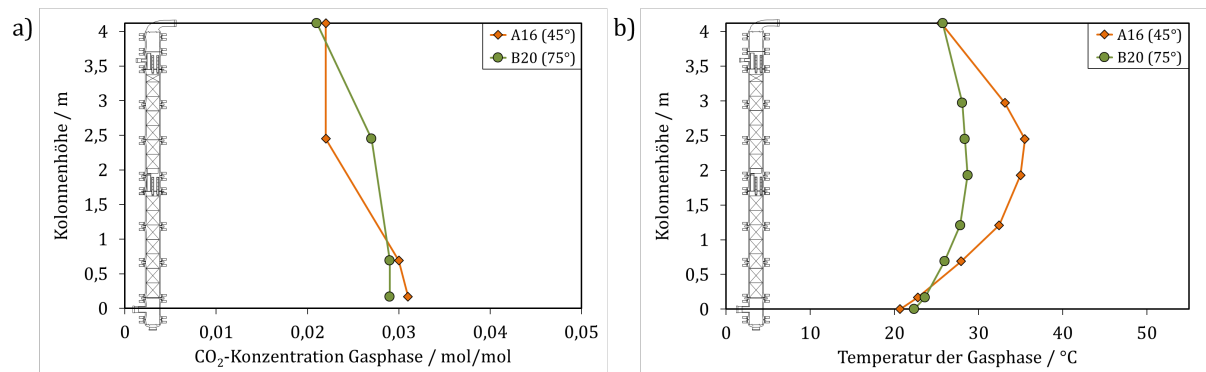


Abbildung 4.15: CO₂-Konzentrations- (a) und Temperaturprofile (b) der Gasphase für die Versuche A16 (45°) und B20 (75°).

4.3 Untersuchung des Lösungsmittels Monopropanolamin

Monopropanolamin (MPA) (Abbildung 4.16) wurde im Rahmen des EU-Projekts CAPSOL zur experimentellen Untersuchung vorgeschlagen. In theoretischen Studien der Projektpartner hat es sich vorteilhaft im Vergleich zu MEA gezeigt. Dazu wurde von den Partnern des Centre for Research and Technology-Hellas Thessaloniki, des Imperial College London und der ETH Zürich ein umfangreiches Screening durchgeführt. Das Screening basierte auf dem sogenannten Computer Aided Molecular Design (CAMD) unter Berücksichtigung von Thermodynamik, Kinetik und Nachhaltigkeit (CAPSOL, 2014; Papadopoulos, 2014).

Der theoretische Vorteil von MPA liegt in erster Linie in der höheren Reaktionsgeschwindigkeits-

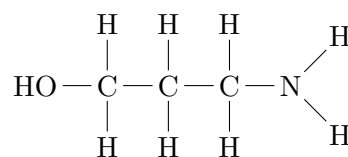


Abbildung 4.16: Molekülstruktur von Monopropanolamin.

Tabelle 4.3: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k und Aktivierungsenergie E_A für MEA und MPA.

Amin	$k/\text{m}^3/(\text{kmol s})$	$E_A/\text{kJ/kmol}$
MEA	$0,55 \cdot 10^{-4}$	46.600
MPA	$0,75 \cdot 10^{-4}$	45.350

Tabelle 4.4: Stoffeigenschaften von MPA und MEA im Vergleich.

Eigenschaft	MEA	MPA
Dichte in cm^3/mol	60,5	76,9
Oberflächenspannung in 10^{-3} N/m	33,03	33,66
Viskosität in cP	6,10	7,55
Wärmekapazität in J/molK	178,7	210,1
Dampfdruck in mbar	8,273	1,855

konstante des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes (Henni et al., 2008), gleichzeitig ist die Aktivierungsenergie niedriger (vgl. Tabelle 4.3). Des Weiteren ist die CO_2 -Beladungskapazität nach Dong et al. (2010) für MPA höher als für MEA.

Tabelle 4.4 zeigt die wichtigsten Stoffeigenschaften von MEA und MPA im Vergleich. Ein weiterer Vorteil von MPA liegt in dem geringen Dampfdruck. Hierdurch werden Lösungsmittelverluste gering gehalten und somit Kosten eingespart. Betrachtet man den Einfluss der physikalischen Eigenschaften auf den Stofftransport, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, so stellt sich MPA nur bei der Dichte als vorteilhaft dar. Durch die erhöhte Dichte ist außerdem auch eine Reduzierung der Dimensionen des Equipment möglich. Nachteilig stellt sich die Wärmekapazität dar. Diese liegt für MPA um fast 20% höher als für MEA. Dies bedeutet, dass für die gleiche Temperaturerhöhung, angenommen Massenstrom und Konzentrationen sind gleich, rund 20% mehr Energie erforderlich ist.

Die Versuche zur Absorption und Desorption mit dem neuen System CO_2 / wässrige MPA-Lösung wurden analog zu den bisher gezeigten Experimenten in zwei Messreihen durchgeführt. Die zugehörigen Messwerte zu den Versuchen C2 bis C20 sind im Anhang 8.8 dargestellt. Abbildung 4.17 zeigt die Paritätsdiagramme der der Kolonne zugeführten Stoffmengenströme an CO_2 im Vergleich zu den austretenden Stoffmengenströmen. Bei genauer Betrachtung der in Anhang 8.8 gezeigten Ergebnisse wird jedoch deutlich, dass ein Vergleich mit den Ergebnissen der Experimente mit MEA aufgrund der Unterschiede, vor allem in der Beladung des Amins am Eintritt zum Absorber, in den jeweiligen Versuchen nicht ohne weiteres möglich ist. Die erhaltenen Abscheidegrade fallen jedoch ähnlich zu MEA aus, so dass es mit dem neuen Lösungsmittel nicht zu einer signifikanten Verbesserung kommen wird und somit die zu erwartenden höheren Kosten und der größere Energieaufwand für den Regenerationsschritt gegen das neue Lösungsmittel sprechen werden.

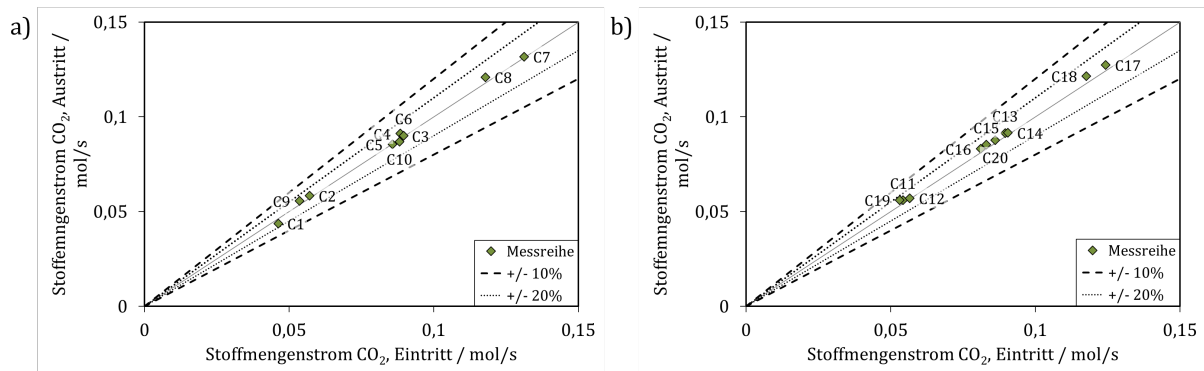


Abbildung 4.17: Paritätsdiagramme des Gesamtstoffmengenstrom am Eintritt und Austritt der Absorptionskolonne für die Versuche C2 bis C11 (a) und C12 bis C21 (b).

4.4 Schlussfolgerungen

In Kapitel 4 wurden die an der Technikumsanlage durchgeführten Experimente und deren Ergebnisse dargestellt. Zunächst wurden Experimente zur Validierung der Anlage gezeigt. Diese Validierungsexperimente und Ergebnisse können positiv bewertet werden. Die Messungen von Druckverlusten in den Kolonnen stimmen sehr gut mit Werten aus der Literatur überein, so dass die Anlage ohne Weiteres zur fluiddynamischen Untersuchung von neuen Einbauten genutzt werden kann. Ebenfalls lassen sich die gemessenen Temperaturprofile sehr gut interpretieren. Die Diskrepanz in der CO₂-Bilanz liegt im Bereich von 20%, teilweise sogar 10%, dies kann als sehr gut bewertet werden.

In Abschnitt 4.2 wurden Untersuchungen der innovativen Strukturpackung mit einem Neigungswinkel von 75° (B1-250.75) gezeigt. Die neue Packung hat im Experiment hohe Druckverlustersparnisse von über 90% im Vergleich zur Standardpackung B1-250 gezeigt. Dadurch kann eine immense Einsparung an Energie an dem der Abscheideanlage vorgeschalteten Rauchgasgebläse erreicht werden. Der Abscheidegrad bei der Absorption von CO₂ mit MEA hingegen zeigte leicht schlechtere Werte für die neue Packung. Dies kann dadurch erklärt werden, dass durch den steileren Winkel die Turbulenz der Gasphase sowie Vermischungseffekte weniger intensiv sind. Die Verschlechterung der CO₂-Abscheidung lässt sich hier jedoch nicht eindeutig quantifizieren, da in den Experimenten Unterschiede in der CO₂-Beladung des Lösungsmittels und der MEA-Konzentration vorlagen. Jedoch können die Ergebnisse der Versuche zur Anpassung und Validierung von Simulationsmodellen genutzt werden (Abschnitt 5.4), um die neue Packung im industriellen Maßstab bewerten zu können (Abschnitt 6.4).

Im letzten Teil des Kapitels (Abschnitt 4.3) wurden die Ergebnisse der Experimente mit Monopropanolamin (MPA) dargestellt. Dieses Lösungsmittel zeigte sich für die CO₂-Abscheidung als gleichwertig zu MEA. Aufgrund der zu erwartenden höheren Kosten des Lösungsmittels sowie dem größeren Energieaufwand für die Regeneration wurde auf weitere Untersuchungen verzichtet. Stattdessen wurde für die in Abschnitt 6.3 durchgeführten Prozesssimulationen im industriellen Maßstab das in der Literatur als vielversprechend charakterisierte Alkanolamin 2-Amino-2-methylpropanol (AMP) verwendet.

5 Erstellung und Validierung des Simulationsmodells

In diesem Kapitel wird das für diese Dissertation verwendete rigorose Simulationsmodell zur Abscheidung von Kohlenstoffdioxid (CO_2) aus Rauchgasen vorgestellt. Es basiert auf früheren Arbeiten zur Beschreibung reaktiver Absorptionsprozesse in Packungskolonnen (Kucka, 2003; Hüpen, 2008). Hier wurde das Modell dahingehend erweitert, das Lösungsmittel 2-Amino-2-methylpropanol (AMP) und die Strukturpackung mit einem Neigungswinkel von 75° (B1-250.75) zu beschreiben.

Im ersten Teil des Kapitels wird der Aufbau des Simulationsmodell dargestellt. Im weiteren wird die Validierung des Modells für die Absorption von CO_2 mit Monoethanolamin (MEA) und AMP gezeigt. Im letzten Teil wird die Anpassung der Korrelationen für die Fluidodynamik auf die neue Strukturpackung B1-250.75 dargestellt.

5.1 Modellaufbau

Für die Simulationen wurde das kommerzielle Simulationsprogramm *Aspen Custom Modeler*[®] (ACM; siehe www.aspentech.com) verwendet. Im Folgenden werden das Simulationsprogramm und der Aufbau des Simulationsmodells beschrieben. Anschließend wird die Vorgehensweise zur Generierung einer konvergenten Simulation erläutert.

5.1.1 Simulationsprogramm: Aspen Custom Modeller[®]

Das Simulationsprogramm ACM ist ein gleichungsorientierter, numerischer Löser. Es kann für stationäre und instationäre Berechnungen verwendet werden. Zudem bietet es eine grafische Benutzeroberfläche und zur Visualisierung von Simulationsergebnissen stehen Programmoptionen zur Erstellung von Diagrammen und Tabellen zur Verfügung. Für die Implementierung von Gleichungen wird eine Programmiersprache verwendet, welche eine Vielzahl programmiertechnischer Funktionen bietet. Die implementierten Modellgleichungen führen zu einem nichtlinearen Gleichungssystem. Zur effizienten Lösung erfolgt eine Unterteilung des Gleichungssystems durch ACM in lineare und nichtlineare Blöcke, welche dann mit unterschiedlichen Lösungsalgorithmen gelöst werden können. Zudem bietet ACM die Möglichkeit der Einbindung externer Stoffdatenbanken aus Aspen Properties[®].

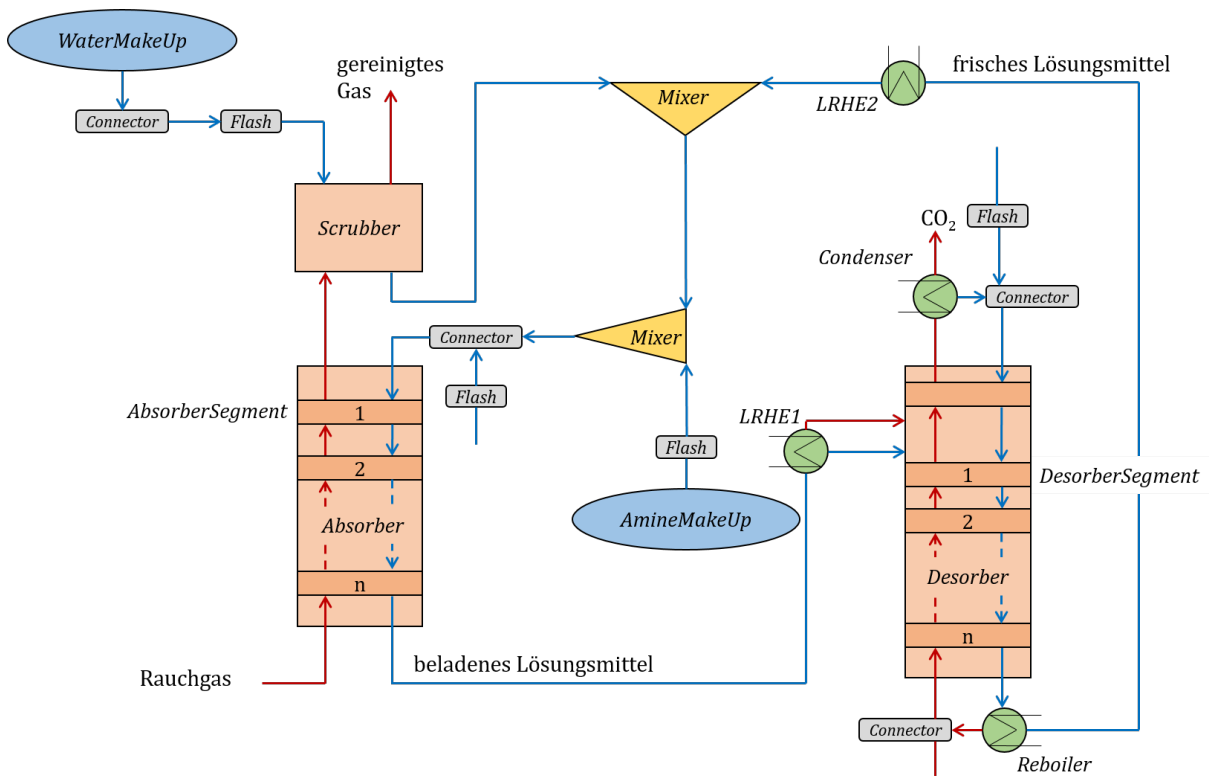


Abbildung 5.1: Flowsheet des Simulationsmodells der CO₂-Abscheideanlage in ACM.

5.1.2 Abbildung der Abscheidung von Kohlenstoffdioxid in Aspen Custom Modeller®

Die Programmierung in ACM bietet die Möglichkeit, eine hierarchisch aufgebaute Struktur zu verwenden. Das heißt, dass Modelle mit Untermodellen verknüpft werden können und sich die Modellverknüpfungen somit sehr übersichtlich darstellen lassen. Das Flowsheet-Modell stellt ein übergeordnetes Modell dar, von dem ein Zugriff auf die Variablen aller anderen Modelle möglich ist. Gleichzeitig können die im Flowsheet-Modell implementierten Gleichungen und Konstanten von allen anderen Modellen verwendet werden. Abbildung 5.1 zeigt das Flowsheet des hier verwendeten Simulationsmodells. Folgend wird der Aufbau der einzelnen Modelle erläutert.

Kolonnen

Die beiden Kolonnen für die Absorption und Desorption sowie der Wäscher zur Nachreinigung des Rauchgases (Scrubber) werden mit Hilfe des in Abschnitt 2.5.1 dargestellten Rate-based Ansatzes beschrieben. Die Modelle *Absorber* und *Desorber* sowie *Scrubber* zur Beschreibung der Kolonnen stellen die Hauptmodelle dar. Im Folgenden wird der hierarchische Aufbau des *Absorber*-Modells beschrieben (Abbildung 5.2), das *Desorber*- und das *Scrubber*-Modell sind analog aufgebaut. Das *Absorber*-Modell beinhaltet das Submodell *AbsorberSegment*, letzteres entspricht einer Rate-based Stufe. Wie viele Stufen notwendig sind, muss für jedes System in einer Gitterunabhängigkeitsstudie bestimmt werden. Das Modell *AbsorberSegment* ist wiederum verknüpft mit den Untermodellen *Correlations*, *GasBulk*, *GasFilm*, *Interface*, *LiquidSegment*

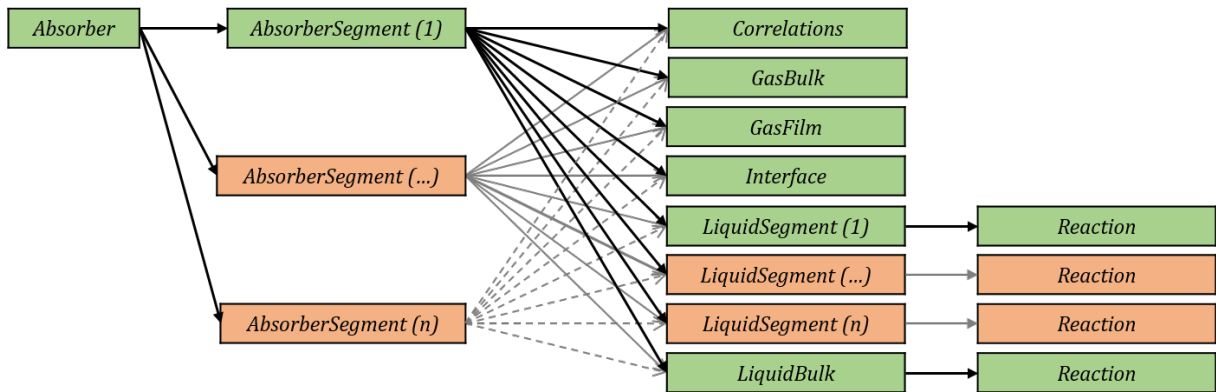


Abbildung 5.2: Hierarchischer Aufbau des Absorber-Modells.

und *LiquidBulk*. Das Untermodell *Correlations* enthält dabei die Korrelationen zur Berechnung der apparatespezifischen Modellparameter (vgl. Abschnitt 2.5.3). Die anderen fünf Modelle stellen die in Abschnitt 2.5.1 beschriebenen Bilanzräume dar und enthalten die entsprechenden Gleichungen. Das Untermodell *LiquidSegment* beschreibt den flüssigen Film, welcher aufgrund der starken Konzentrationsänderungen in diesem Bereich, zur genaueren Berechnung diskretisiert ist. Die Diskretisierung des flüssigen Films findet dabei nach Gleichung 5.1, wie bei von Harbou et al. (2014) dargestellt, statt.

$$\delta_{L,j} = \delta_L \cdot \left(\left(\frac{j}{N_{film}} \right)^{\frac{1}{m}} - \left(\frac{j-1}{N_{film}} \right)^{\frac{1}{m}} \right) \quad (5.1)$$

Hierin beschreibt δ_j die Dicke des jeweiligen Filmdiskrets, N_{film} ist die Anzahl an Filmdiskreten und m bestimmt die Art der Staffelung der Diskrete. Dabei nimmt die Dicke der Filmdiskrete von der Phasengrenze aus zu. Die Parameter N_{film} und m sind systemabhängig und müssen in einer Gitterunabhängigkeitsstudie bestimmt werden. Die Modelle *LiquidSegment* und *LiquidBulk* greifen zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten (vgl. Abschnitt 2.5.2) auf das Untermodell *Reaction* zu.

Peripherie

Für die Beschreibung der Peripherie stehen weitere Modelle zur Verfügung. Zum Verdampfen und Kondensieren des Lösungsmittels an der Desorptionskolonne werden die Modelle *Reboiler* und *Condenser* verwendet. Beide Wärmeübertrager werden als Gleichgewichtsstufe simuliert, das heißt die beteiligten Phasen stehen im thermodynamischen und chemischen Gleichgewicht. Der zur Wärmerückgewinnung zwischen die beiden Kolonnen geschaltete Wärmeübertrager (vgl. Abbildung 2.5), auch Lean-Rich Wärmeübertrager (engl.: lean-rich heat exchanger, LRHE) genannt, wird im Simulationsmodell durch zwei Wärmeübertrager abgebildet, *LRHE1* und *LRHE2*. Über das Modell *LRHE1* wird das beladene Lösungsmittel erhitzt und der Desorptionskolonne zweiphasig zugeführt. Über das Modell *LRHE2* wird das frische, die Desorptionskolonne verlassende Lösungsmittel abgekühlt. Das Modell *Mixer* dient dem Zusammenführen von Lösungsmittelströmen. Um Wasser und Lösungsmittelverluste auszugleichen werden die Modelle

WaterMakeUp und *AmineMakeUp* verwendet.

Simulationsbedingte Modelle

Um Simulationen durchführen zu können, sind zwei weitere Modelle notwendig, welche an einer realen Abscheideanlage nicht existieren. Dies ist zum einen das Modell *Flash*, es wird benötigt, um aus den vorgegeben Zusammensetzungen der flüssigen Eingangsströme die genauen Elektrolytzusammensetzungen zu berechnen. Zum anderen wird das Modell *Connector* verwendet, welches zum Schließen der verschiedenen Rückführungen und schließlich des gesamten Kreislaufs benötigt wird (vgl. Abschnitt 5.1.3). Das Modell beinhaltet zwei Eingangsströme und einen Ausgangsstrom. Ein Eingangsstrom enthält vorgegebene Werte und der andere ist direkt mit dem entsprechenden Strom aus der Simulation verbunden. Beide Ströme sind in dem Modell über einen Proportionalitätsfaktor verknüpft. Über diesen Faktor kann der vorgegebene Strom langsam an den realen Strom aus der Simulation angeglichen werden.

5.1.3 Vorgehensweise bei der Simulation

Aufgrund der hohen Komplexität des Simulationsmodells ist eine direkte numerische Lösung des Gleichungssystems nur schwierig möglich. Deshalb ist die Vorgehensweise zum Erhalt einer konvergenten Simulation von besonderer Bedeutung. Dazu wird eine Initialisierungsroutine verwendet, die auf einer sukzessiven Erhöhung der Modellierungstiefe basiert. Der Ablauf zum Anfahren des Prozesses wird im Folgenden beschrieben.

Getrennte Simulation der Absorptions- und Desorptionskolonne

Zu Beginn der Simulation sind die Verbindungen zwischen Absorptionskolonne und Desorptionskolonne nicht geschlossen. Dadurch werden beide Systeme entkoppelt. Im ersten Schritt werden die Absorptionskolonne und der Scrubber initialisiert. Dazu wird eine Simulation mit geeigneten Werten für die Eingangsströme (Lösungsmittelzulauf und Wassernachführung) durchgeführt. Die Modellkomplexität wird durch das Hinzufügen einzelner Modellierungstiefen schrittweise erhöht. Die Reihenfolge kann Abbildung 5.3 entnommen werden. Bei der ersten Simulation werden die Stoffdaten verwendet, die als konstante Werte vorgegeben sind. Erst nach Zuschalten der Stoffeigenschaften werden die durch Aspen Properties[®] berechneten Werte zur weiteren Simulation verwendet. Ebenso werden die Korrelationen erst nach dem Zuschalten bei der Berechnung mit einbezogen. Nach den Korrelationen folgen schrittweise der Wärmetransport und der Stofftransport bis zur gewünschten Detaillierungsstufe. Wird ein konvergenter Durchlauf erzielt, werden an dieser Stelle die Reaktionen hinzugeschaltet. Die Reaktionen führen zu starken Änderungen der Konzentrations- und Temperaturgradienten innerhalb der Kolonne. Daher ist hier eine stufen- und segmentweise Zuschaltung notwendig. Sind alle Reaktionen hinzugeschaltet, ist der höchste Detaillierungsgrad erreicht.

Nach dem Erzeugen eines konvergenten Durchlaufs mit der gewünschten Detaillierungsstufe inklusive der Reaktionen wird die Desorptionskolonne hochgefahren. Dies erfolgt analog der Absorptionskolonne. Um einen geeigneten Eingangsstrom vorgeben zu können werden die Werte des aus der Absorptionskolonne austretenden Stromes in die Eingangswerte des Feedstromes

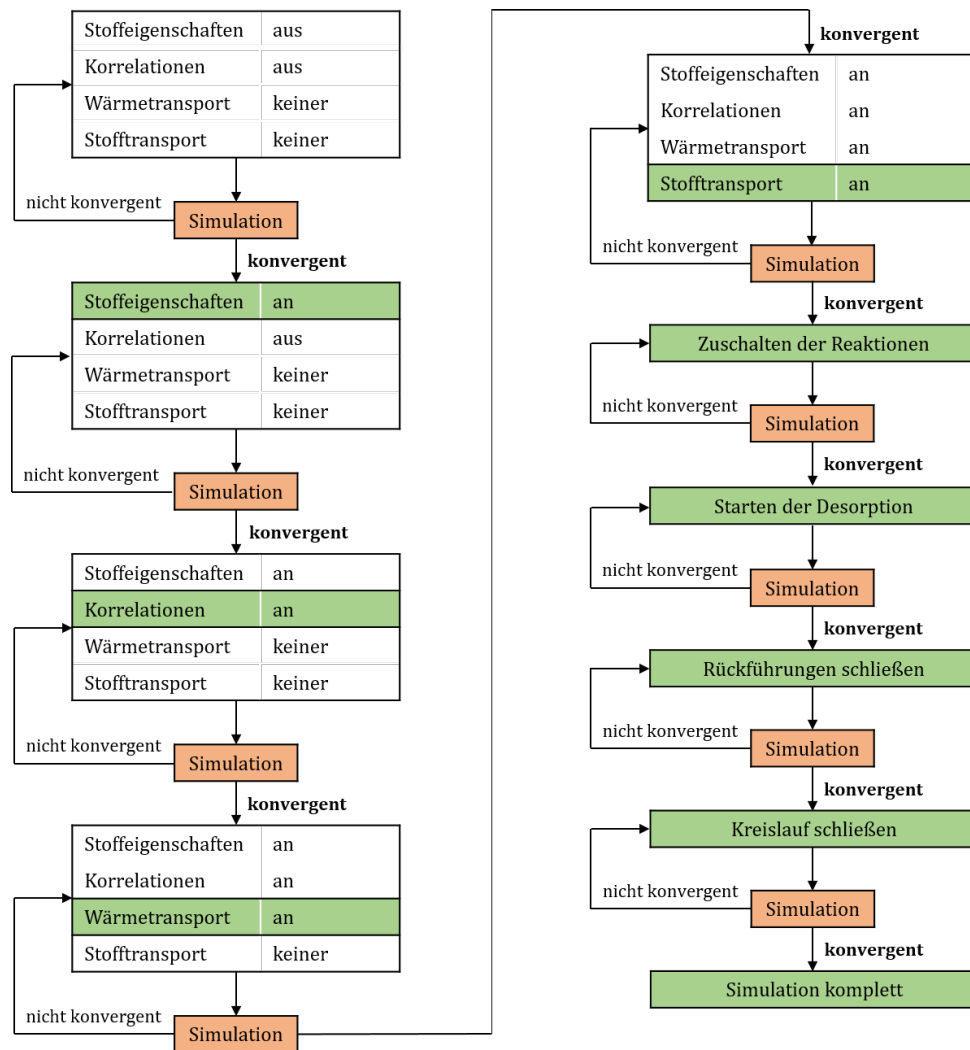


Abbildung 5.3: Prozedur zum Anfahren des Simulationsmodell der CO₂-Abscheideanlage in ACM.

zur Desorptionskolonne kopiert. Wird auch bei der Desorptionskolonne nach dem Zuschalten aller Modelle ein konvergenter Durchlauf erzielt, können die Reaktionen analog der Absorption hinzugeschaltet werden. Dabei ist es notwendig, nach jeder einzelnen Simulation die Werte für den flüssigen Ausgangsstrom aus dem Kondensator in den Eingangsstrom der Rückführung in die Desorptionskolonne zu kopieren. Analog wird mit den gasförmigen Austrittsstrom des Verdampfers und dem Rückführstrom am Sumpf der Kolonne verfahren. Nach der erfolgreichen Simulation der Desorptionskolonne mit Reaktion können die Rückführungen am Kopf und am Sumpf der Desorption geschlossen werden. Das Schließen der Rückführungen erfolgt über das in Abschnitt 5.1.2 beschriebene Modell *Connector*.

Simulation des Kreislaufs

Nach Erreichen eines detaillierten, konvergenten Simulationslaufs für Absorption und Desorption können beide Kolonnen miteinander verbunden werden. Dies erfolgt wieder mit dem Modell *Connector*. Nach erfolgreichem Durchlauf stellt der austretende Strom der Absorptionsko-

lonne gleichzeitig den eintretenden Strom in die Desorptionskolonne dar. Als letztes wird die Rückführung des regenerierten Stroms in die Absorptionskolonne geschlossen.

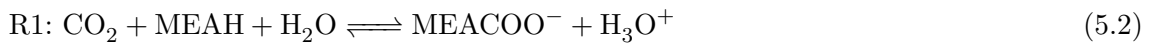
5.2 Modellüberprüfung am Beispiel der Absorption von Kohlenstoffdioxid mit Monoethanolamin

Um das implementierte Modell zu überprüfen, wurden zunächst Simulationen zur Absorption von CO₂ mit wässriger MEA-Lösung durchgeführt. Zur Validierung wurden Experimente von Notz (2009) verwendet, der Versuche an einer Absorptionskolonne mit einer Höhe von 4,2 m und einem Durchmesser von 0,125 m durchgeführt hat. Die Kolonne war gefüllt mit der Strukturpackung Mellapak 250.Y der Firma Sulzer. Es wurden Ein- und Austrittskonzentrationen des CO₂ in der Gas- und in der Flüssigphase bestimmt sowie CO₂-Konzentrations- und Temperaturprofile der flüssigen Phase aufgenommen.

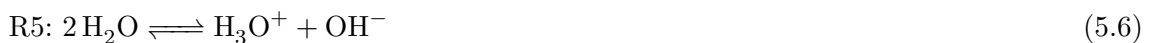
5.2.1 Reaktionssystem

MEA reagiert, als primäres Amin, mit CO₂ unter der Bildung eines Carbamations (vgl. Abschnitt 2.2.2). Das komplexe, aus Parallel- und Folgereaktionen bestehende, Reaktionssystem setzt sich aus zwei kinetisch kontrolliert und reversibel sowie drei instantan und reversibel ablaufenden Reaktionen zusammen.

Kinetisch kontrolliert verläuft die Umsetzung von CO₂ zu Hydrogencarbonat nach Gleichung 5.2 und zu Carbamat nach Gleichung 5.3.



Die instantan ablaufenden Reaktionen sind in den folgenden Gleichungen dargestellt.



Die Reaktionen R1 und R2 unterliegen einer Kinetik zweiter Ordnung. Die zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. Abschnitt 2.5.2) notwendigen Geschwindigkeitskonstanten (Tabelle 5.1) für die Hin- und Rückreaktionen basieren auf Messungen von Pinsent et al. (1956) und Hikita et al. (1977).

Tabelle 5.1: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen R1 und R2.

Reaktion	k_{hin}	$k_{\text{rück}}$	Quelle
R1	$1,33 \cdot 10^{17} e^{-\frac{55470,91}{RT}}$	$3,02 \cdot 10^{14} e^{-\frac{41264,26}{RT}}$	Pinsent et al. (1956)
R2	$6,63 \cdot 10^{16} e^{-\frac{107416,54}{RT}}$	$6,50 \cdot 10^{27} e^{-\frac{95383,68}{RT}}$	Hikita et al. (1977)

Tabelle 5.2: Koeffizienten zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten nach Gleichung 2.43 (Austgen et al., 1989).

Reaktion	a	b	c	d
R3	+0,7996	-8094,81	0,0	-0,007484
R4	+216,049	-12431,7	-35,4819	0,0
R5	+132,899	-13445,9	-22,4773	0,0

Die Koeffizienten zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten nach Gleichung 2.43 für die Reaktionen R3 bis R5 nach Austgen et al. (1989) können Tabelle 5.2 entnommen werden.

5.2.2 Bestimmung apparatespezifischer Parameter

In den Experimenten von Notz (2009) wurde die Strukturpackung Mellapak 250.Y mit einer geometrischen Oberfläche von $250 \text{ m}^2/\text{m}^3$ und einem Neigungswinkel von 45° verwendet. Zur Bestimmung der Parameter β^G , β^L , ϕ^L und Δp wurden hier die Korrelationen von Billet und Schultes (1999) verwendet. Die Berechnung der effektiven Phasengrenzfläche a_{eff} erfolgte nach Tsai et al. (2011).

5.2.3 Validierungsergebnisse

Zur Validierung des Modells wurden die Experimente A1 bis A10 aus der Arbeit von Notz (2009) nachsimuliert. Zur Auswertung wurden sowohl für die Simulationen als auch für die Experimente die CO_2 -Abscheidegrade (Gleichung 4.1) bestimmt. Abbildung 5.4 zeigt den Vergleich dieser Abscheidegrade für Experimente und Simulationen in einem Paritätsdiagramm. Es ist leicht zu erkennen, dass die Abweichungen zwischen Simulationen und Experimenten unter 10% liegen. Zusätzlich zeigt Abbildung 5.5 Temperatur- und CO_2 -Konzentrationsprofile der flüssigen Phase für die Versuche A7 und A10. Die Profile aus den Simulationen stimmen sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein.

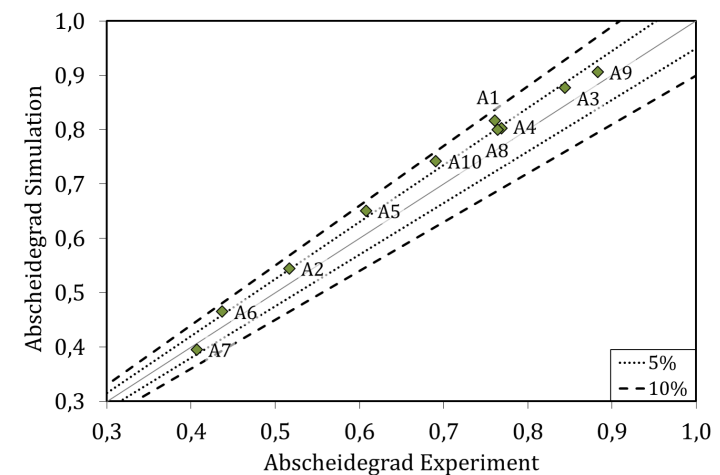


Abbildung 5.4: Paritätsdiagramm der CO₂-Abscheidegrade aus Simulation (diese Arbeit) und Experiment (Notz, 2009).

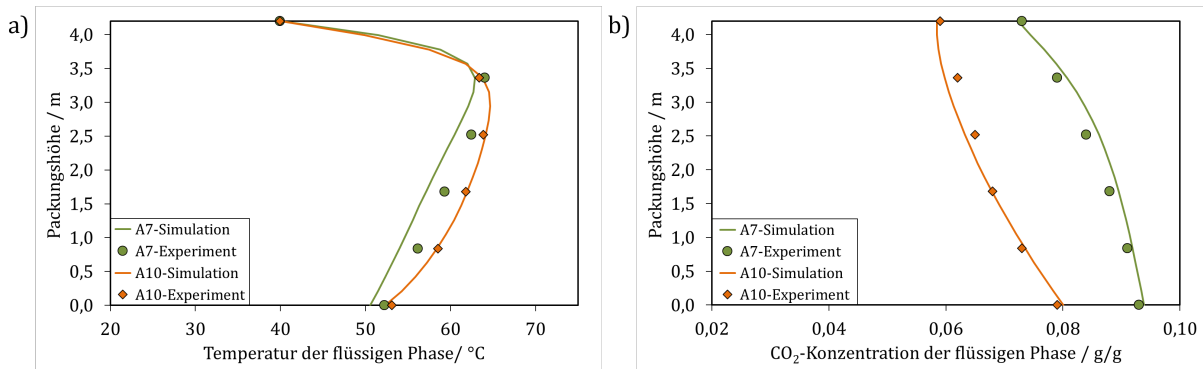


Abbildung 5.5: Vergleich des Temperatur- (a) und des CO₂-Konzentrationsprofils der flüssigen Phase (b) aus den Simulationen (diese Arbeit) mit denen von Notz (2009).

5.3 Modellanpassung für die Absorption von Kohlenstoffdioxid mit 2-Amino-2-methylpropanol

Das Alkanolamin 2-Amino-2-methylpropanol (AMP) wurde in den letzten Jahren in der Literatur positiv für den Einsatz als Lösungsmittel in der CO₂-Abscheidung bewertet (Aboudheir et al., 2006; Damartzis et al., 2016) und wird deswegen in dieser Arbeit für den industriellen Einsatz untersucht und mit MEA verglichen. Die Vorteile von AMP liegen in einer hohen CO₂-Beladungskapazität (Aroonwilas und Tontiwachwuthikul, 1997), einer niedrigen Absorptionenthalpie (Arcis et al., 2007) und einer nur geringen Degradations- und Korrosionsneigung (Aroonwilas und Veawab, 2004). Um den Vergleich zwischen MEA und AMP durchführen zu können, muss in das verwendete Simulationsmodell zunächst die Beschreibung des AMP Reaktionssystems implementiert und anschließend das angepasste Modell mit experimentellen Daten validiert werden. Zur experimentellen Validierung wurden Experimente von Gabrielsen et al. (2007) verwendet, die Versuche an einer Absorptionskolonne mit einer Höhe von 4,36 m und einem Durchmesser von 0,15 m durchgeführt haben. Es wurden Ein- und Austrittskonzentrationen

Tabelle 5.3: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Hinreaktion der Reaktion R1 im System CO₂ / wässrige AMP-Lösung.

Reaktion	k_{hin}	Quelle
R1	$1,943 \cdot 10^{17} e^{-\frac{5176,49}{RT}}$	Saha et al. (1995)

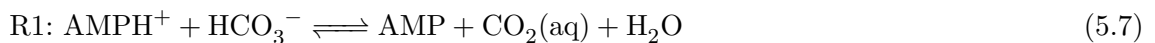
Tabelle 5.4: Koeffizienten zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten nach Gleichung 2.43.

Reaktion	a	b	c	d
R1	-235,152	+5337,414	+36,7816	0,0
R2	+216,049	-12431,7	-35,4819	0,0
R3	+132,899	-13445,9	-22,4773	0,0

des CO₂ in der Gas- und in der Flüssigphase bestimmt sowie Temperaturprofile der Gasphase aufgenommen. Als Strukturpackung wurde, wie auch bei Notz (2009), die Mellapak 250.Y der Firma Sulzer verwendet.

5.3.1 Reaktionssystem

AMP reagiert wie MEA unter der Bildung eines Zwitterions. Da es sich um ein sterisch gehindertes Amin (vgl. Abbildung 2.11) handelt, ist jedoch das resultierende Carbamation nicht stabil. Somit kann die direkte Reaktion von AMP mit CO₂ vernachlässigt werden (vgl. Abschnitt 2.3.1). Das gesamte Reaktionssystem kann mit nur drei Reaktionen beschrieben werden. Eine davon läuft kinetisch kontrolliert (Gleichung 5.7) und zwei laufen instantan (Gleichungen 5.8 und 5.9) ab.



Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Hinreaktion R1 wurde Saha et al. (1995) entnommen (Tabelle 5.3). Die Rückreaktion wurde über die korrespondierende Gleichgewichtskonstante (Werte zur Berechnung: Tabelle 5.4) ermittelt.

5.3.2 Bestimmung der apparatespezifischen Parameter

In den Experimenten von Gabrielsen et al. (2007) wurde, wie auch bei Notz (2009), die Strukturpackung Mellapak 250.Y mit einer geometrischen Oberfläche von 250 m²/m³ und einem Neigungswinkel von 45° verwendet. Zur Bestimmung der apparatespezifischen Parameter β^G , β^L , ϕ^L , Δp sowie a_{eff} wurden die selben Korrelationen wie in Abschnitt 5.2.2 angegeben verwendet.

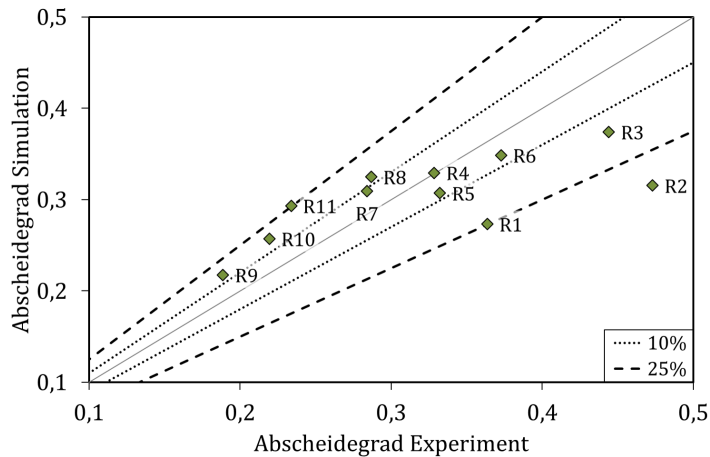


Abbildung 5.6: Paritätsdiagramm der CO_2 -Abscheidegrade aus Simulation (diese Arbeit) und Experiment (Gabrielsen et al., 2007).

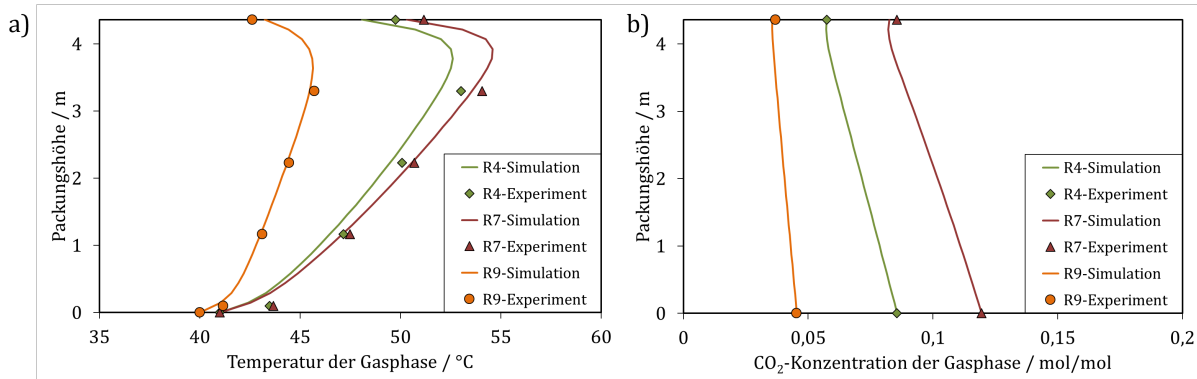


Abbildung 5.7: Vergleich der Temperatur- (a) und CO_2 -Konzentrationsprofile (b) der Gasphase aus den Simulationen (diese Arbeit) mit denen von Gabrielsen et al. (2007).

5.3.3 Validierungsergebnisse

Zur Validierung dieses Modells wurden Simulationsstudien zu den Experimenten der Arbeit von Gabrielsen et al. (2007) durchgeführt. Abbildung 5.6 zeigt einen Vergleich der CO_2 -Abscheidegrade für Experiment und Simulation in einem Paritätsdiagramm. Es ist zu erkennen, dass die Abweichungen zwischen Simulationen und Experimenten im Bereich von $\pm 25\%$ liegen. Lediglich in einem Fall kommt es zu einer größeren Abweichung. Bei der Betrachtung dieser Werte im Vergleich zu den Validierungsergebnissen für MEA muss beachtet werden, dass hier die Abscheidegrade niedriger liegen, so dass bereits geringere absolute Änderungen zu höheren relativen Änderungen führen. Untermuert werden die guten Validierungsergebnisse durch die Übereinstimmung der Temperaturprofile (Abbildung 5.7a) ausgewählter Experimente sowie der CO_2 -Konzentrationen (Abbildung 5.7b) in der Gasphase.

5.4 Modellanpassung für die Strukturpackung B1-250.75

Die im Rahmen des EU-Projektes CAPSOL (CAPSOL, 2014) vorgeschlagene Strukturpackung mit einem Neigungswinkel von 75° (B1-250.75) ist neben den experimentellen Untersuchungen (vgl. Abschnitt 4.2) auch mit Hilfe von Simulationen getestet worden. Diese Simulationen ermöglichen die Bewertung der neuen Packung für den Einsatz in Anlagen industriellen Maßstabs. Um Simulationen durchführen zu können, mussten zunächst die Korrelationen zur Beschreibung der Fluidodynamik an die neue Strukturpackung angepasst werden. Diese Anpassung wird hier dargestellt.

5.4.1 Korrelationen zur Beschreibung der Fluidodynamik in der Strukturpackung B1-250.75

In den Abschnitten 5.2 und 5.3 wurden zur Beschreibung der Fluidodynamik der Mellapak 250.Y die Korrelationen von Billet und Schultes (1999) und Tsai et al. (2011) verwendet. Für die neue Packung existieren jedoch in der Literatur keine Korrelationen. Zur Beschreibung des Druckverlustes wurde eine am Lehrstuhl entwickelte Korrelation auf Basis experimenteller Daten genutzt. Der Hold-up wurde nach einer Methode von Olujić (1999) berechnet. Zur Bestimmung der effektiven Austauschfläche, des gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten und des flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten wurden die Korrelationen nach Billet und Schultes (1999) und Tsai et al. (2011) an experimentelle Daten angepasst. Die Korrelationen und ihre Anpassung werden im Folgenden beschrieben.

Druckverlust

Zur Beschreibung des Druckverlustes wurde von Yazgi (2014) basierend auf den experimentellen Daten aus Abschnitt 4.2.1 eine Korrelation (Gleichung 5.10) in Abhängigkeit der Gas- und der Flüssigkeitsbelastung aufgestellt. Die Korrelation ist aus einem Summand für den Belastungsbereich unterhalb des Staupunkts (Gleichung 5.11) und einem Summand für den Belastungsbereich oberhalb des Staupunkts (Gleichung 5.12) zusammengesetzt.

$$\frac{\Delta p}{H} = \left(\left. \frac{\Delta p}{H} \right|_{preloading}^{300} + \left. \frac{\Delta p}{H} \right|_{loading}^{300} \right)^{\frac{1}{300}} \quad (5.10)$$

$$\left. \frac{\Delta p}{H} \right|_{preloading} = (4,719 - 4,657 \cdot 0,99^{B/100}) \cdot F^{1,456} \quad (5.11)$$

$$\left. \frac{\Delta p}{H} \right|_{loading} = (0,00705 - 10^{-5} \cdot B) \cdot F^{2,683 \cdot B^{0,0643}} \quad (5.12)$$

In Abbildung 5.8 sind der gemessene sowie der berechnete spezifische Druckverlust für zwei Flüssigkeitsbelastungen dargestellt. Die Korrelation gibt die experimentellen Werte sehr gut wieder.

Hold-up

Der Hold-Up in Abhängigkeit des Neigungswinkels wurde nach der Methode von Olujić (1999) beschrieben. Unter der Annahme von Filmströmung und kompletter Benetzung der Packungso-

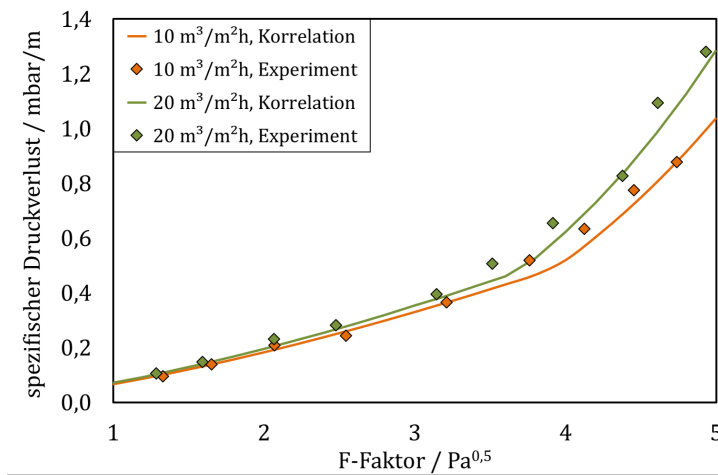


Abbildung 5.8: Vergleich des spezifischen Druckverlustes aus den Experimenten und aus der Berechnung nach Gleichungen 5.10 bis 5.12.

berfläche berechnet Olujić (1999) zunächst die Filmdicke über die Nusselt-Gleichung. Die Filmdicke wird anschließend mit der spezifischen Packungsoberfläche multipliziert. Eigene Beobachtungen während der Experimente mit der neuen Strukturpackung haben jedoch klar gezeigt, dass die Oberfläche nicht komplett benetzt ist. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit in den Gleichungen nach Olujić (1999) die spezifische Packungsoberfläche durch die effektive Austauschfläche ersetzt. Für die Filmdicke ergibt sich damit Gleichung 5.13 und für den Hold-up Gleichung 5.14.

$$\delta_{L,real} = \left(\frac{3\mu_L u_{L,s}}{\rho_L g a_{eff} \sin \alpha} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.13)$$

$$\phi = a_{eff} \delta_{L,real} \quad (5.14)$$

Effektive Phasengrenzfläche, gaseitiger Stoffübergangskoeffizient und flüssigseitiger Stoffübergangskoeffizient

Die Korrelationen zur Berechnung der effektiven Phasengrenzfläche sowie der Stoffübergangskoeffizienten der Gas- und Flüssigseite wurden mit Hilfe von Simulationen an die experimentellen Ergebnisse angepasst. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die durch diese Anpassung erhaltenen Korrelationen nicht allgemeingültig sind, sondern auf das hier betrachtete System aus der Strukturpackung B1-250.75 und der CO₂-Abscheidung mit wässriger MEA-Lösung abgestimmt sind. Die Anpassung erfolgte auf Basis der Korrelationen von Billet und Schultes (1999) und Tsai et al. (2011) für eine Packung mit 45° Neigungswinkel. Zunächst wurde in Sensitivitätsanalysen der Einfluss jeder der drei anzupassenden Größen einzeln auf die CO₂-Abscheidung bestimmt. Dazu wurde in die Gleichungen jeweils ein Sensitivitätsfaktor implementiert, welcher nach und nach geändert wurde. Für die Sensitivitätsanalyse und die anschließende Anpassung der Korrelationen wurden vier Experimente aus Abschnitt 4.2.2 verwendet. Bei diesen Experimenten handelt es sich um diejenigen mit der geringsten Diskrepanz in der CO₂-Bilanz. Zudem wurde bei der Auswahl darauf geachtet, dass hohe und niedrige CO₂-Konzentrationen im Rohgas vorliegen. Diese entsprechen in etwa den Bedingungen wie sie

Tabelle 5.5: Wichtige Prozessparameter und Ergebnisse der Experimente zur Anpassung der Korrelationen für die Strukturpackung B1-250.75.

Prozessparameter	B7	B13	B17	B20
<u>Rohgaseintritt</u>				
Volumenstrom in m ³ /h	40,3	41,9	41,8	72,3
Temperatur in °C	28,6	27,5	28,8	23,6
CO ₂ -Konzentration in mol/mol	0,132	0,127	0,128	0,029
<u>Lösungsmiteleintritt</u>				
Massenstrom in kg/h	106,7	106,5	107,3	107,7
Temperatur in °C	40,9	22,63	43,5	22,8
MEA-Konzentration in g/g	0,210	0,210	0,210	0,223
CO ₂ -Beladung in mol _{CO₂} /mol _{MEA}	0,326	0,311	0,426	0,293
<u>Desorber</u>				
Temperatur im Verdampfer in °C	96,7	100,1	93,5	101,3
Temperatur Zulauf in °C	93,8	96,2	94,5	99,3
<u>Ergebnisse</u>				
CO ₂ -Beladung in mol _{CO₂} /mol _{MEA}	0,430	0,414	0,426	0,342
CO ₂ -Abscheidegrad in %	17,2	21,0	11,1	27,9
Diskrepanz CO ₂ -Bilanz in %	1,4	0,9	0,2	0,9

an einem Kohle- und an einem Gaskraftwerk vorliegen. Die wichtigsten Prozessparameter der ausgewählten Experimente sind in Tabelle 5.5 zusammengestellt.

Zur Anpassung der Korrelation für die *effektive Phasengrenzfläche* wurde in die Gleichung nach Tsai et al. (2011) der Sensitivitätsparameter C_A eingefügt (Gleichung 5.15). Anschließend wurden Simulationen mit $C_A = 1$, $C_A = 0,9$, $C_A = 0,8$, $C_A = 0,7$, $C_A = 0,6$ und $C_A = 0,5$ durchgeführt. Dabei wurden der Druckverlust und der Hold-Up mit Hilfe der oben genannten Gleichungen 5.10 bis 5.12 und 5.13 bis 5.14 berechnet sowie die Stoffübergangskoeffizienten nach Billet und Schultes (1999) für 45° Neigungswinkel.

$$\frac{a_{eff}}{a_P} = C_A \cdot 1,34 \left[\left(\frac{\rho_L}{\sigma_L} \right) g^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\dot{V}}{L_P} \right)^{\frac{4}{3}} \right]^{0,116} \quad (5.15)$$

In Abbildung 5.9 ist der Einfluss der effektiven Phasengrenzfläche auf den übertragenen Stoffmengenstrom an CO₂ dargestellt. Aufgrund der Diskrepanzen in den CO₂-Bilanzen (vgl. Abschnitt 4.2) ergeben sich für die Experimente separat berechnet für die Gas- und Flüssigphase unterschiedliche Werte. Dies wird in den Diagrammen durch einen grünen Balken wiedergegeben, welcher von den beiden berechneten CO₂-Stoffmengenströmen begrenzt wird. In Abbildung 5.10 wird jeweils der Einfluss auf das Temperaturprofil gezeigt. Bei Betrachtung der Diagramme wird deutlich, dass es nicht möglich ist, durch alleinige Änderung der effektiven

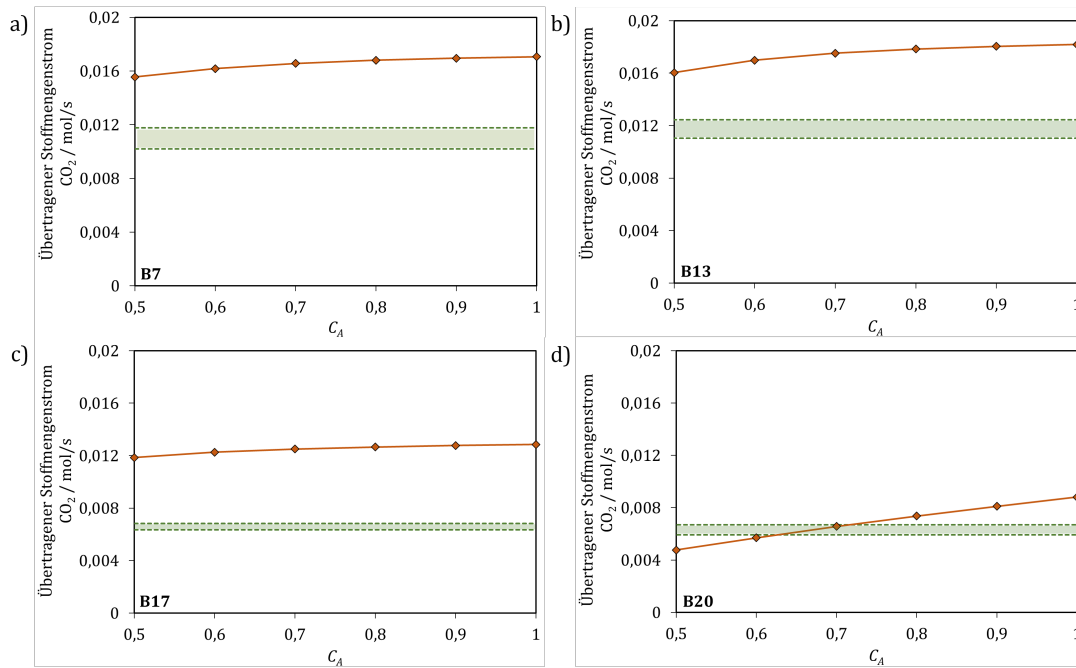


Abbildung 5.9: Einfluss der effektiven Phasengrenzfläche auf den übertragenen Stoffmengenstrom an CO_2 für die Experimente B7 (a), B13 (b), B17 (c) und B20 (d); der grüne Balken stellt jeweils das Experiment dar.

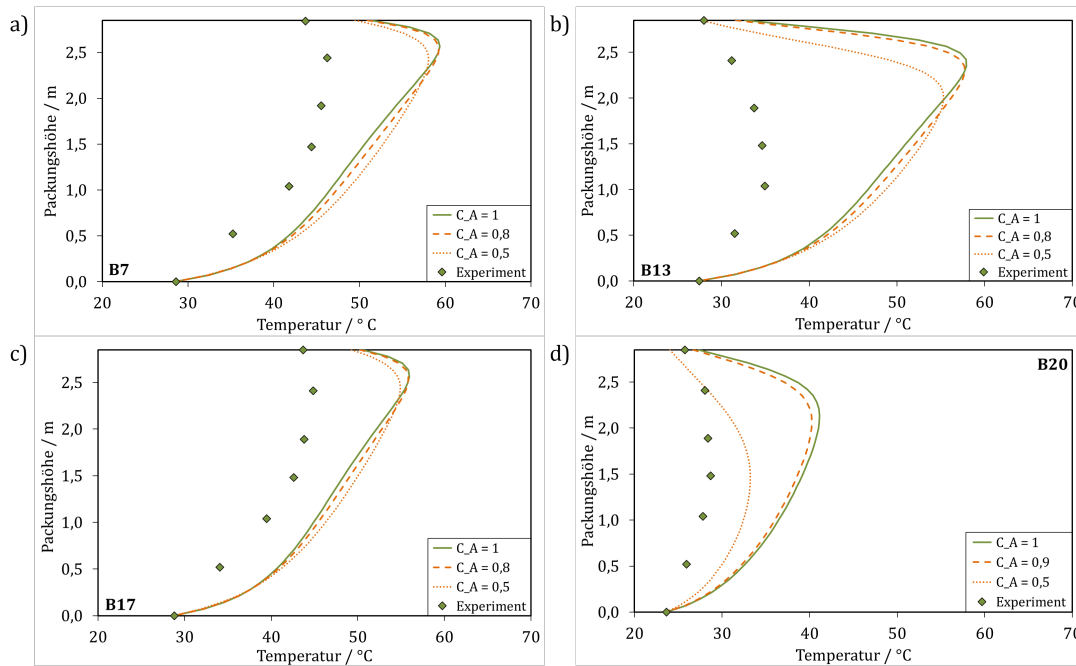


Abbildung 5.10: Einfluss der effektiven Phasengrenzfläche auf die Temperaturprofile für die Experimente B7 (a), B13 (b), B17 (c) und B20 (d).

Phasengrenzfläche sowohl den übertragenen Stoffmengenstrom als auch die Temperaturprofile wiederzugeben. Selbst bei einer Reduzierung auf $C_A = 0,5$ liegen die Ergebnisse weit entfernt von den experimentellen Werten.

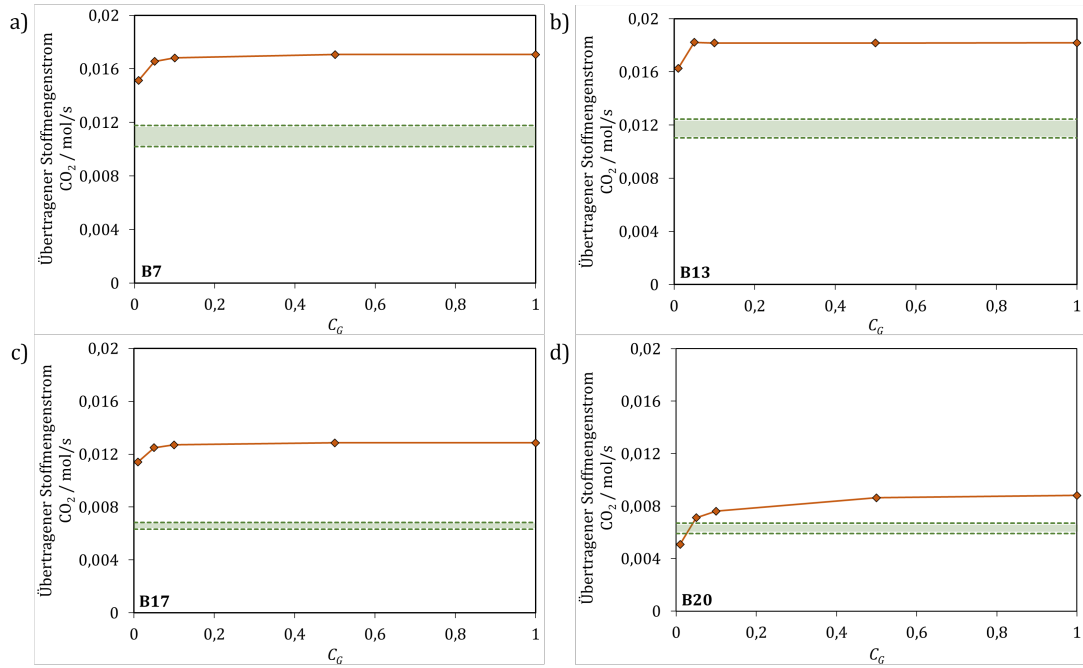


Abbildung 5.11: Einfluss des gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten auf den übertragenen Stoffmengenstrom an CO_2 für die Experimente B7 (a), B13 (b), B17 (c) und B20 (d); der grüne Balken stellt jeweils das Experiment dar.

Zur Untersuchung des Einflusses des *gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten* wurde der Sensitivitätsparameter C_G der Korrelation nach Billet und Schultes (1999) verwendet (siehe Gleichung 5.16). Es wurden Simulationen mit $C_G = 1$, $C_G = 0,5$, $C_G = 0,1$, $C_G = 0,05$ und $C_G = 0,01$ durchgeführt. Die Phasengrenzfläche und der flüssigseitige Stoffübergangskoeffizient wurden für 45° Neigungswinkel bestimmt (Billet und Schultes, 1999; Tsai et al., 2011). Druckverlust und Hold-Up wurden wieder nach oben genannten Gleichungen 5.10 bis 5.14 berechnet.

$$\beta_G = C_G \cdot \frac{1}{(\epsilon - \phi)^{\frac{1}{2}}} \frac{a_P^{\frac{3}{2}}}{d_h^{\frac{1}{2}}} D_G \left(\frac{u_{G,s}}{a_P \nu_G} \right)^{\frac{3}{4}} \frac{\nu_G}{D_G} \frac{1}{a_P} \quad (5.16)$$

Der Einfluss des gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten auf den übertragenen Stoffmengenstrom an CO_2 ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Hier ist gut zu erkennen, dass C_G und somit β_G drastisch reduziert werden müssen, um den übertragenen Stoffmengenstrom aus den Experimenten annähernd wiederzugeben. Lediglich in Abbildung 5.11d lässt sich der Stoffmengenstrom durch alleinige Absenkung von C_G beschreiben. Hierbei handelt es sich um das Experiment mit relativ niedriger CO_2 -Konzentration im Rohgas. Abbildung 5.12 zeigt den Einfluss auf das Temperaturprofil. Hier ist schon bei im Vergleich größeren Werten von C_G eine Änderung der Profile sichtbar. Wird C_G auf unter 0,05 reduziert, flachen die Temperaturprofile stark ab. Es lässt sich festhalten, dass der gasseitige Stoffübergangskoeffizient, in diesem Fall der Absorption von CO_2 mit wässriger MEA-Lösung, einen nur geringen Einfluss auf den Stofftransport, aber einen starken Einfluss auf den Wärmetransport hat.

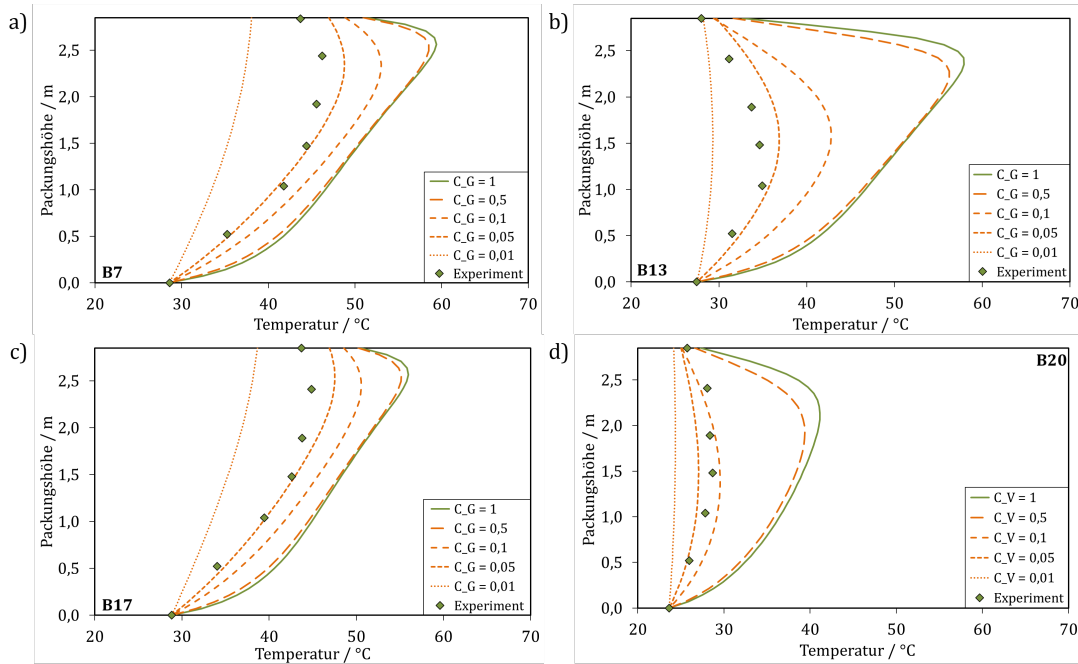


Abbildung 5.12: Einfluss des gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten auf die Temperaturprofile für die Experimente B7 (a), B13 (b), B17 (c) und B20 (d).

Zur Untersuchung des Einflusses des *flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten* wurde der Sensitivitätsparameter C_L der Korrelation nach Billet und Schultes (1999) verwendet (siehe Gleichung 5.17). Es wurden Simulationen mit $C_L = 1$, $C_L = 0,5$, $C_L = 0,1$, $C_L = 0,05$ und $C_L = 0,01$ durchgeführt. Die Phasengrenzfläche und der gasseitige Stoffübergangskoeffizient wurden wieder für 45° Neigungswinkel berechnet (Billet und Schultes, 1999; Tsai et al., 2011), Druckverlust und Hold-Up nach den oben genannten Gleichungen 5.10 bis 5.14.

$$\beta_L = C_L \cdot 12^{\frac{1}{6}} u_L^{\frac{1}{2}} \left(\frac{D_L}{d_h} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.17)$$

Abbildung 5.13 zeigt den Einfluss des flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten auf den übertragenen Stoffmengenstrom an CO_2 . Im Vergleich zu dem gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten ist ein stärkerer Einfluss zu erkennen. Alle Werte aus den Experimenten können hier schon bei einer Verringerung von C_L auf 0,01 bis 0,05 gut wiedergegeben werden. Einen nur geringen Einfluss hingegen hat C_L auf die Temperaturprofile. Diese ändern sich erst bei $C_L=0,01$ merklich.

Dieses Ergebnis zeigt, dass der flüssigseitige Stoffübergangskoeffizient einen stärkeren Einfluss auf den Stoff- als auf den Wärmetransport hat.

Um schließlich Korrelationen zur Beschreibung der Fluidodynamik der neuen Strukturpackung B1-250.75 zu erhalten, wurden die drei beschriebenen Parameter zusammen angepasst. Basierend auf den Ergebnissen der gezeigten Sensitivitätsanalysen wurde C_A auf 0,8 gesetzt, so dass der übertragene Stoffmengenstrom an CO_2 in Experiment B20 (Abbildung 5.9d) annähernd

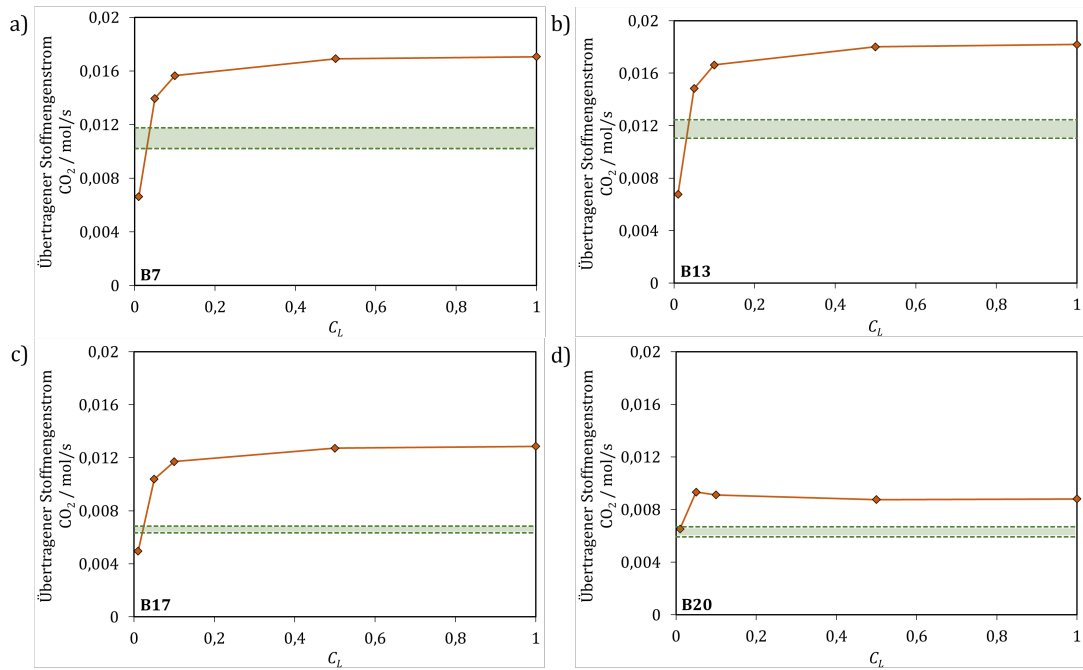


Abbildung 5.13: Einfluss des flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten auf den übertragenen Stoffmengenstrom an CO_2 für die Experimente B7 (a), B13 (b), B17 (c) und B20 (d); der grüne Balken stellt jeweils das Experiment dar.

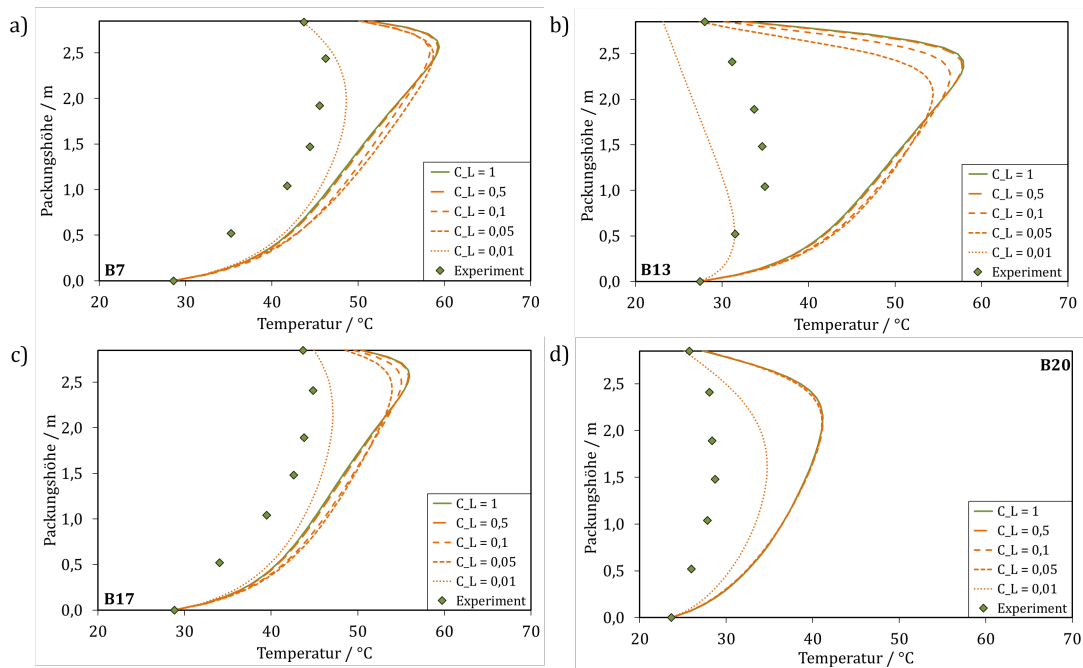


Abbildung 5.14: Einfluss des flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten auf die Temperaturprofile für die Experimente B7 (a), B13 (b), B17 (c) und B20 (d).

erreicht wird. Weiterhin wurde C_G auf 0,1 gesetzt. Damit wird annähernd das Temperaturprofil des Experimentes B20 (Abbildung 5.12d) getroffen. Schließlich wurden Simulationen für $C_L = 0,02$ und $C_L = 0,05$ durchgeführt. Die Ergebnisse hierzu sind in den Abbildungen 5.15 bis

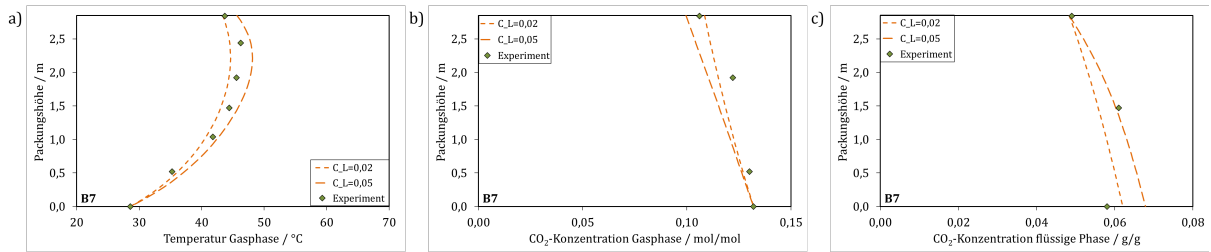


Abbildung 5.15: Einfluss von C_L auf das gassetige Temperaturprofil (a) sowie die CO₂-Konzentrationsprofile (b,c) für Experiment B7.

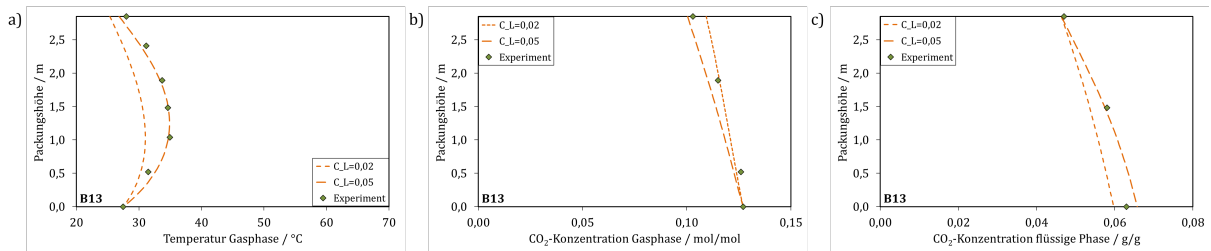


Abbildung 5.16: Einfluss von C_L auf das gassetige Temperaturprofil (a) sowie die CO₂-Konzentrationsprofile (b,c) für Experiment B13.

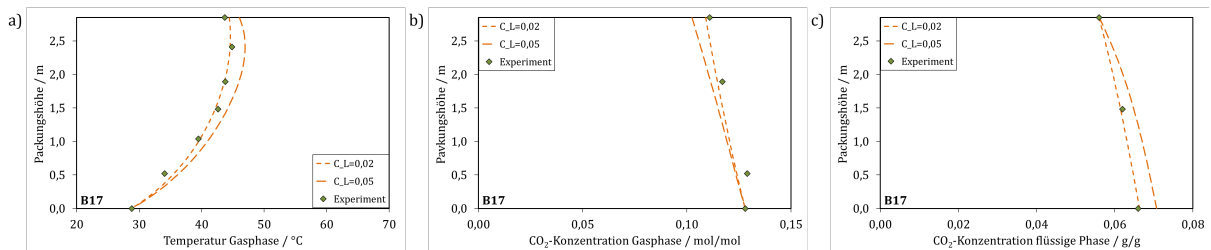


Abbildung 5.17: Einfluss von C_L auf das gassetige Temperaturprofil (a) sowie die CO₂-Konzentrationsprofile (b,c) für Experiment B17.

5.18 in Form von Temperatur- und CO₂-Konzentrationsprofilen dargestellt. Alle Profile aus den Experimenten können sehr gut wiedergegeben werden. Einige lassen sich besser mit $C_L=0,02$ und einige besser mit $C_L=0,05$ beschreiben. Dieses Verhalten zeigt sich auch beim Vergleich der jeweiligen Abscheidegrade. Tabelle 5.6 zeigt, dass der Abscheidegrad der Experimente B7 und B13 mit $C_L=0,02$ gut beschrieben werden kann. Experiment B13 lässt sich mit $C_L=0,05$ besser wiedergeben. Für den Versuch B20 ist der Unterschied vernachlässigbar gering (vgl. Abbildung 5.18). Dieses Verhalten macht deutlich, dass bei geringen CO₂-Konzentration in der Gasphase der Einfluss des Winkels bzw. der Stärke von Turbulenz und Vermischungseffekten keine Rolle spielt. Dies lässt darauf schließen, dass in dem Fall niedriger CO₂-Konzentrationen im Rohgas die Reaktion mit dem Alkanolamin einen größeren Einfluss auf die Effizienz der Abscheidung hat als der Stoffübergang.

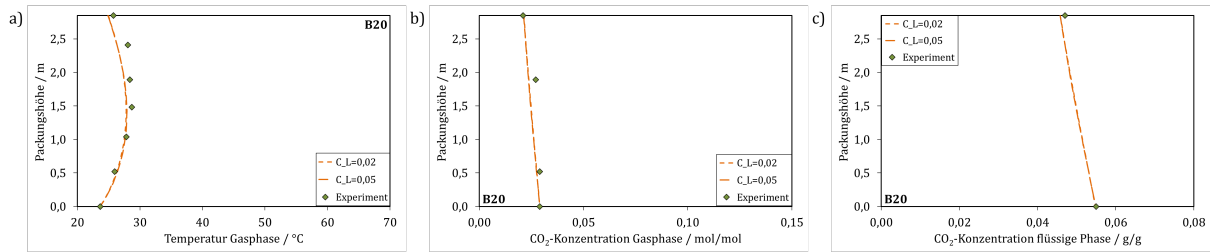


Abbildung 5.18: Einfluss von C_L auf das gasseitige Temperaturprofil (a) sowie die CO_2 -Konzentrationsprofile (b,c) für Experiment B20.

Tabelle 5.6: Vergleich der Abscheidegrade für $C_L=0,02$ und $C_L=0,05$ mit denen aus den Experimenten.

	B7	B13	B17	B20
$C_L=0,02$	15,7%	14,0%	11,9%	26,9%
$C_L=0,05$	22,5%	23,7%	17,1%	27,2%
Experiment	17,3%	21,0%	10,8%	27,9%

5.5 Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel wurde das verwendete rigorose Simulationsmodell zur Beschreibung der Abscheidung von CO_2 aus Rauchgasen vorgestellt. Es wurde erfolgreich validiert und auf die Beschreibung des Lösungsmittels AMP sowie die neue Strukturpackung B1-250.75 angepasst. Die Validierung wurde am System CO_2 / wässrige MEA-Lösung durchgeführt und hat sehr gute Ergebnisse gezeigt. Die Unterschiede zwischen den CO_2 -Abscheidegraden aus Experimenten und Simulationen lagen durchgehend unter 10%. Das neu implementierte Stoffsystem CO_2 / wässrige AMP-Lösung konnte ebenfalls mit sehr guten Ergebnissen validiert werden. Hier liegen die Abweichungen im Paritätsdiagramm im Bereich von $\pm 20\%$.

Im letzten Teil des Kapitels wurden Korrelationen zur Beschreibung der Fluidodynamik der neuen Strukturpackung B1-250.75, auf Basis experimenteller Daten, angepasst. Es hat sich gezeigt, dass der Druckverlust sehr gut mit einer am Lehrstuhl entwickelten Korrelation wiedergegeben werden kann. Der Hold-up lässt sich gut mit einer angepassten Korrelation nach Olujić (1999) beschreiben. Im Weiteren wurde gezeigt, wie mit Hilfe von Simulationsstudien, in der Literatur vorhandene, Korrelationen für die effektive Austauschfläche sowie den gas- und flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten an die Beschreibung der neuen Packung angepasst wurden. Die Studien haben ergeben, dass die experimentellen Daten sehr gut mit $C_A = 0,8$, $C_G = 0,1$ und $C_L = 0,02$ bzw. $C_L = 0,05$ wiedergegeben werden können.

Zusätzlich hat sich gezeigt, dass der gasseitige Stoffübergangskoeffizient einen geringeren Einfluss auf den Stoff- als auf den Wärmetransport hat, während es sich für den flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten entgegengesetzt verhält.

6 Prozesssimulationen von Anlagen im industriellen Maßstab

Die endgültige Bewertung neuer Entwicklungen für die Industrie macht nur Sinn, wenn sie auch für Anlagen entsprechenden Maßstabs durchgeführt wird. In diesem Kapitel werden das Lösungsmittel 2-Amino-2-methylpropanol (AMP) und die neue Strukturpackung mit einem Neigungswinkel von 75° (B1-250.75) auf Basis von Simulationen für den großtechnischen Maßstab bewertet. Um reale Rauchgasbedingungen in den Simulationen vorgeben zu können, wurden zwei Beispielkraftwerke ausgewählt. Diese werden im ersten Teil des Kapitels näher beschrieben. Im zweiten Teil wird die Auslegung einer CO_2 -Abscheideanlage für die Absorption mit Monoethanolamin (MEA) und mit einer Strukturpackung mit einem Neigungswinkel von 45° für beide Kraftwerke gezeigt. Diese Abscheideanlagen dienen im weiteren Verlauf des Kapitels als Referenz für die Bewertung von AMP und der Strukturpackung B1-250.75.

6.1 Ausgewählte Kraftwerke

Um Simulationen unter realen, industriellen Prozessbedingungen durchführen zu können, wurden zwei Beispielkraftwerke herangezogen, welche unterschiedliche Rauchgasbedingungen aufweisen. Diese Kraftwerke sind zwei aus der Reihe, die auch in dem EU-Projekt CAPSOL (CAPSOL, 2014) betrachtet wurden. Dabei handelt es sich um ein Gas- und ein Kohlekraftwerk. Das Gaskraftwerk ist ein erdgasbefeuertes GuD-Kraftwerk und das Kohlekraftwerk ein steinkohlebefeuertes überkritisch arbeitendes Kraftwerk. Beide haben eine Leistung von 420 MWe. Alle für die folgenden Simulationen relevanten Daten der Abgasströme beider Kraftwerke sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Durch die Wahl dieser Untersuchungsobjekte wird es möglich, unterschiedliche CO_2 -Konzentrationen in Rauchgasen zu analysieren. Das Rauchgas des Gaskraftwerks enthält 4,75 mol-% CO_2 und das Rauchgas des Kohlekraftwerks 14,2 mol-%.

Tabelle 6.1: Bedingungen und Zusammensetzungen der Abgasströme des Gas- und Kohlekraftwerks.

	Gaskraftwerk	Kohlekraftwerk
p in bar	1,1	1,1
T in °C	54,28	41,93
$y(\text{CO}_2)$	0,0476	0,142
$y(\text{H}_2\text{O})$	0,0889	0,0708
$y(\text{N}_2)$	0,8635	0,7872
\dot{V} in m ³ /s	450	525

6.2 Auslegung einer Anlage zur industriellen Abscheidung von Kohlenstoffdioxid mit Monoethanolamin

Für die beiden ausgewählten Kraftwerke wurde eine Anlage zur Abscheidung von CO_2 mit wässriger MEA-Lösung ausgelegt. Als Strukturpackung ist dabei eine Standardpackung mit 45° Neigungswinkel verwendet worden. Darauf basierend wurden im Weiteren das Lösungsmittel AMP und die neue Strukturpackung B1-250.75 bewertet. Zur Auslegung der CO_2 -Abscheidung wurde das in Kapitel 5 beschriebene Simulationsmodell genutzt, es sind Simulationen des kompletten Kreislaufs aus Absorption und Desorption durchgeführt worden. Zur Wahl des optimalen Betriebspunktes der Abscheideanlage für Rauchgasbedingungen, wie sie an einem Gas- bzw. an einem Kohlekraftwerk vorliegen, wurde zunächst eine Sensitivitätsstudie durchgeführt (Abschnitt 6.2.1). Dadurch konnte der Einfluss der wichtigsten Prozessparameter ermittelt und ein besseres Prozessverständnis erlangt werden.

Um die Leistung des Abscheideprozesses beurteilen zu können, wurden die Ergebnisse der Sensitivitätsstudie mit Blick auf den CO_2 -Abscheidegrad der Ab- und Desorption sowie die Reboiler Duty ausgewertet. Der CO_2 -Abscheidegrad für die Absorption wurde bereits in Abschnitt 4.1.2 eingeführt und ist hier nochmal gezeigt (Gleichung 6.1). Für die Desorption berechnet sich der Abscheidegrad nach Gleichung 6.2.

$$\Psi_{\text{Abs}} = \frac{y_{\text{CO}_2, \text{Abs}, \text{in}} G_{\text{Abs}, \text{in}} - y_{\text{CO}_2, \text{Abs}, \text{aus}} G_{\text{Abs}, \text{aus}}}{y_{\text{CO}_2, \text{Abs}, \text{in}} G_{\text{Abs}, \text{in}}} \quad (6.1)$$

$$\Psi_{\text{Des}} = \frac{x_{\text{CO}_2, \text{Des}, \text{in}} L_{\text{Des}, \text{in}} - x_{\text{CO}_2, \text{Des}, \text{aus}} L_{\text{Des}, \text{aus}}}{x_{\text{CO}_2, \text{Des}, \text{in}} L_{\text{Des}, \text{in}}} \quad (6.2)$$

Die Bestimmung der Reboiler Duty erfolgt nach Gleichung 6.3. Diese Größe ist definiert als die im Verdampfer sowie im lean-rich heat exchanger (LRHE) benötigte Leistung bezogen auf die im Absorber und somit im gesamten Prozess zurückgehaltene CO_2 -Menge:

$$RD = \frac{P_{\text{Verdampfer}} + P_{\text{LRHE}}}{\dot{m}(\text{CO}_2)_{\text{Absorber, ein}} - \dot{m}(\text{CO}_2)_{\text{Absorber, aus}}} \quad (6.3)$$

6.2.1 Sensitivitätsstudie

Die Sensitivitätsstudie wurde nur für Rauchgasbedingungen, wie sie an einem Kohlekraftwerk vorliegen, durchgeführt. Für die Rauchgasbedingungen eines Gaskraftwerks können ähnliche Trends erwartet werden. Untersucht wurden die Packungshöhe im Absorber, das L/G-Verhältnis, die Verdampfertemperatur, die Temperatur des Lösungsmittels am Absorber- und Desorbereintritt, der Druck im Desorber sowie die MEA-Konzentration im Lösungsmittel. Bei diesen sieben Parametern handelt es sich um diejenigen, bei denen ein merklicher Einfluss erwartet wird. Der Kolonnendurchmesser des Ab- und Desorbers wurde bereits für die Sensitivitätsstudie festgelegt und nicht weiter untersucht, selbiges gilt für die Packungshöhe des Desorbers. Der notwendige Kolonnendurchmesser des Absorbers ist in erster Linie abhängig von dem Rauchgasvolumenstrom und sollte so gewählt werden, dass der Druckverlust nicht zu groß wird. Um den Durchmesser in einem umsetzbaren Rahmen zu halten, wird hier (für das Kohlekraftwerk) die Verwendung von drei parallel geschalteten Kolonnen angenommen. Der Durchmesser der drei Kolonnen wurde auf 15 m gesetzt, dabei ergibt sich ein F-Faktor von etwa $1,3 \text{ Pa}^{0,5}$ und ein spezifischer Druckverlust von 11 mbar/m . Da der Gasvolumenstrom im Desorber niedriger ist, wurde der Durchmesser hier auf 8 m festgelegt. Außerdem wurde die Packungshöhe für den Desorber auf 3 m gesetzt, was sich als ausreichend erwiesen hat. Die Grenzen, in denen die anpassbaren Parameter variiert wurden, sind im Laufe der Sensitivitätsstudie festgelegt worden. Dabei wurde darauf geachtet, dass der Einfluss des jeweiligen Parameters gut grafisch darstellbar ist. In die Sensitivitätsstudie ist jeweils einer der oben genannten Parameter variiert worden. Für die in den jeweiligen Studien nicht variierten Parameter wurden die folgenden Werte vorgegeben:

- Packungshöhe im Absorber: 21 m
- L/G-Verhältnis: 4,8
- Verdampfertemperatur: 119°C
- Lösungsmitteltemperatur am Desorbereintritt: $110,7^\circ\text{C}$
- Lösungsmitteltemperatur am Absorbereintritt: 40°C
- Desorberdruck: 2 bar
- MEA-Konzentration: 30,5 Gew-%

Nachkommend wird auf den Einfluss der oben genannten Parameter auf die CO_2 -Abscheidung eingegangen.

Einfluss der Packungshöhe im Absorber

Die Höhe der Strukturpackung im Absorber wurde zwischen 5 und 100 m variiert. Abbildung 6.1 zeigt den CO_2 -Abscheidegrad der Absorption und der Desorption, die Reboiler Duty sowie die CO_2 -Beladung des Lösungsmittels in Abhängigkeit der Packungshöhe. Wie erwartet, steigt der CO_2 -Abscheidegrad der Absorption mit steigender Packungshöhe und läuft asymptotisch gegen einen Wert von etwa 0,9 (Abbildung 6.1a). Zu dem asymptotischen Verlauf kommt es durch die steigende CO_2 -Beladung des Amins am Austritt der Kolonne (Abbildung 6.1b). Die maximale CO_2 -Beladung liegt für primäre Amine bei $0,5 \text{ mol}(\text{CO}_2)/\text{mol}(\text{Amin})$ (vgl. Abschnitt 2.3.1).

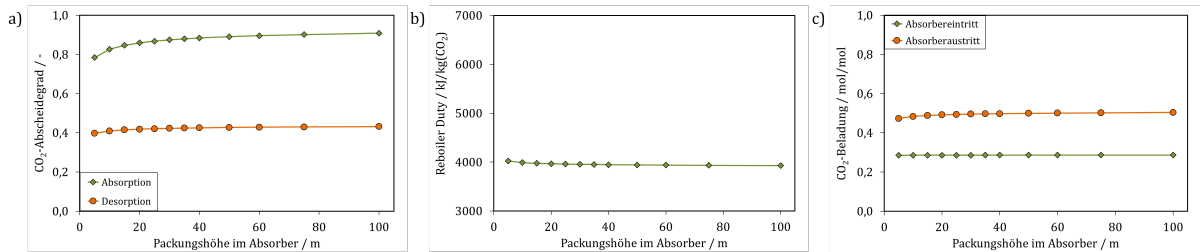


Abbildung 6.1: Einfluss der Packungshöhe im Absorber auf den CO_2 -Abscheidegrad der Ab- und Desorption (a), auf die Reboiler Duty (b) und auf die CO_2 -Beladung des Lösungsmittels (c) bei der Abscheidung von CO_2 mit MEA an einem Kohlekraftwerk.

Sind alle Aminmoleküle mit CO_2 gesättigt kann, auch mit einer höheren Packung, keine weitere Abscheidung mehr stattfinden. Der steigende CO_2 -Abscheidegrad bei der Desorption (Abbildung 6.1a) gründet auf der höheren CO_2 -Beladung des Lösungsmittels am Desorbereintritt bei gleich bleibender CO_2 -Beladung des regenerierten Lösungsmittels (Abbildung 6.1b). Der Einfluss der Packungshöhe auf die Reboiler Duty ist nahezu vernachlässigbar. Der leicht erhöhte Wert bei kleinen Kolonnen lässt sich auf den geringeren Abscheidegrad bei der Absorption zurückführen, welcher über die im gesamten Prozess abgeschiedene Menge an CO_2 indirekt in die Berechnung der Reboiler Duty eingeht.

Einfluss des L/G-Verhältnisses

Das L/G-Verhältnis gibt das Verhältnis von Lösungsmittelstrom (engl.: liquid) und Gasstrom (engl.: gas) an. Da der Gasstrom aus dem Kraftwerk vorgegeben ist, wurde das L/G-Verhältnis hier variiert, indem der Lösungsmittelstrom geändert wurde. Es wurden Simulationen mit L/G-Verhältnissen zwischen 2,0 und 5,5 durchgeführt. Abbildung 6.2a zeigt den CO_2 -Abscheidegrad für die Absorption und Desorption und Abbildung 6.2c die CO_2 -Beladung des Lösungsmittels in Abhängigkeit des L/G-Verhältnisses. Es ist leicht ersichtlich, dass der Einfluss auf den CO_2 -Abscheidegrad der Absorption immens ist. Dies kann einfach erklärt werden, da beispielsweise eine Verdoppelung des L/G-Verhältnisses bei konstantem Gasstrom eine Verdoppelung des Lösungsmittelstroms bedeutet. Dadurch liegt mehr frisches MEA zur Absorption des CO_2 vor und der Abscheidegrad steigt. Auf die Desorption hingegen hat das L/G-Verhältnis keinen Einfluss. Sowohl der CO_2 -Abscheidegrad als auch die Beladung des Lösungsmittels ist unabhängig von dem L/G-Verhältnis. Der Einfluss auf die Reboiler Duty (Abbildung 6.2b) ist nahezu vernachlässigbar. Das Verhalten resultiert aus dem Zusammenspiel zweier gegensätzlich agierender Faktoren. Auf der einen Seite steigt der Volumenstrom des Lösungsmittels an, was zu einem höheren Energieverbrauch am Verdampfer führt. Auf der anderen Seite steigt auch der CO_2 -Abscheidegrad bei der Absorption, so dass die Reboiler Duty, berechnet pro absorbierte Masse an CO_2 , konstant bleibt.

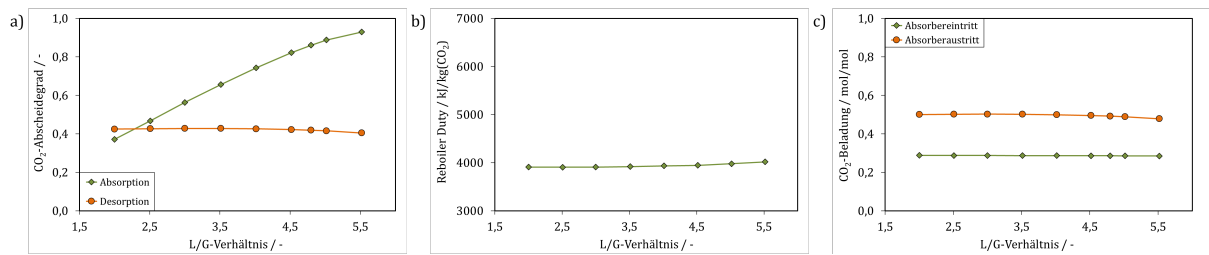


Abbildung 6.2: Einfluss des L/G-Verhältnisses auf den CO₂-Abscheidungsgrad der Ab- und Desorption (a), auf die Reboiler Duty (b) und auf die CO₂-Beladung des Lösungsmittels (c) bei der Abscheidung von CO₂ mit MEA an einem Kohlekraftwerk.

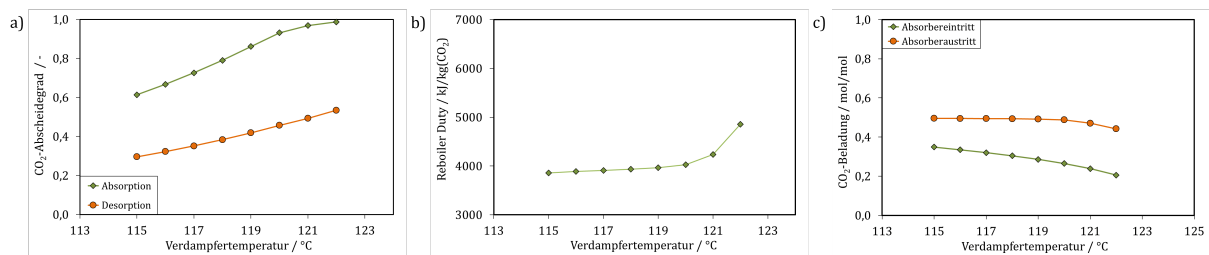


Abbildung 6.3: Einfluss der Verdampfertemperatur auf den CO₂-Abscheidungsgrad der Ab- und Desorption (a), auf die Reboiler Duty (b) und auf die CO₂-Beladung des Lösungsmittels (c) bei der Abscheidung von CO₂ mit MEA an einem Kohlekraftwerk.

Einfluss der Verdampfertemperatur

Die Verdampfertemperatur wurde zwischen 115 und 122 °C variiert. Wie in Abbildung 6.3a zu sehen, hat die Verdampfertemperatur einen deutlichen Einfluss auf die CO₂-Abscheidung. Eine Temperaturerhöhung um 5° von beispielsweise 115 auf 120 °C führt zu einer Erhöhung des CO₂-Abscheidungsgrades im Absorber von 0,6 auf 0,9. Dieser Effekt lässt sich dadurch erklären, dass höhere Verdampfertemperaturen zu einer besseren Regenerierung (steigender CO₂-Abscheidungsgrad bei der Desorption) und damit verbundenen geringeren CO₂-Beladung im Lösungsmittel führen (Abbildung 6.3c). Die Reboiler Duty (Abbildung 6.3b) steigt zunächst zwischen einer Verdampfertemperatur von 115 und 120 °C leicht an und ab Temperaturen von über 120 °C stark. Dieser Anstieg ist darauf zurückzuführen, dass die Siedetemperatur von Wasser (die Sensitivitätsstudie ist bei einem Desorberdruck von 2 bar durchgeführt worden) erreicht wird und somit große Mengen an Wasser verdampfen.

Einfluss der Temperatur des Lösungsmittels am Desorbereintritt

Die Temperatur des Lösungsmittels am Desorbereintritt wurde zwischen 100 und 118 °C variiert. Sie hat keinen Einfluss auf den CO₂-Abscheidungsgrad der Ab- und der Desorption (Abbildung 6.4a) sowie die Beladung des Lösungsmittels (Abbildung 6.4c). Im Gegensatz dazu zeigt der Einfluss auf die Reboiler Duty ein Minimum (Abbildung 6.4b). Dieses Verhalten lässt sich auf das Zu-

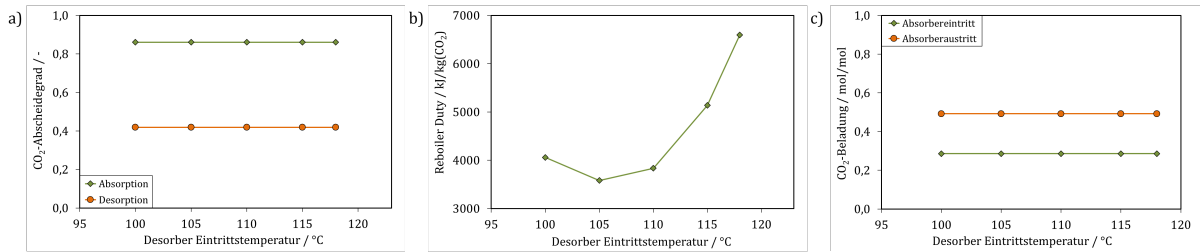


Abbildung 6.4: Einfluss der Lösungsmitteltemperatur am Desorbereintritt auf den CO₂-Abscheidegrad der Ab- und Desorption (a), auf die Reboiler Duty (b) und auf die CO₂-Beladung des Lösungsmittels (c) bei der Abscheidung von CO₂ mit MEA an einem Kohlekraftwerk.

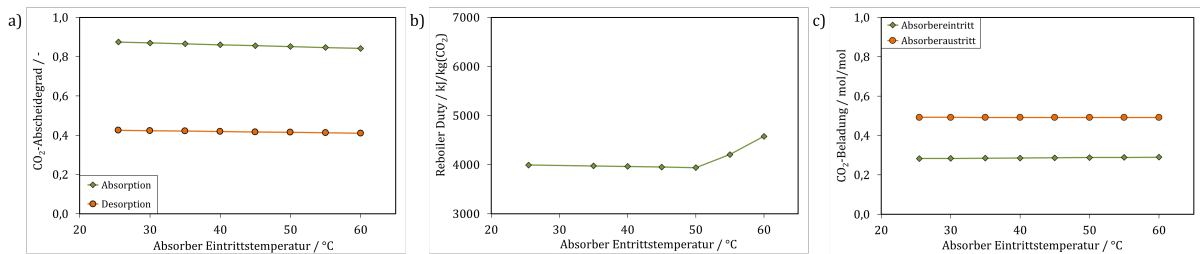


Abbildung 6.5: Einfluss der Lösungsmitteltemperatur am Absorbereintritt auf den CO₂-Abscheidegrad der Ab- und Desorption (a), auf die Reboiler Duty (b) und auf die CO₂-Beladung des Lösungsmittels (c) bei der Abscheidung von CO₂ mit MEA an einem Kohlekraftwerk.

sammenspiel der hier untersuchten Temperatur des Lösungsmittels am Desorbereintritt und der Verdampfertemperatur zurückführen. Wird die Eintrittstemperatur von 100 auf 105 °C erhöht, wird weniger Energie dazu benötigt, das Lösungsmittel im Verdampfer zu erhitzen, folglich sinkt die Reboiler Duty. Wird die Temperatur am Desorbereintritt jedoch weiter erhöht, reicht die Energie, welche am LRHE übertragen wird, nicht mehr aus, und es muss zusätzlich geheizt werden, wodurch die Reboiler Duty wieder steigt.

Einfluss der Temperatur des Lösungsmittels am Absorbereintritt

Die Temperatur des Lösungsmittels am Absorbereintritt wurde zwischen 25 und 60 °C variiert. Abbildung 6.5a zeigt den Einfluss der Lösungsmitteltemperatur auf den CO₂-Abscheidegrad der Absorption und der Desorption, Abbildung 6.5b auf die Reboiler Duty und Abbildung 6.5c auf die CO₂-Beladung des Lösungsmittels. Die Lösungsmitteltemperatur hat einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf den Abscheidegrad sowohl der Ab- als auch der Desorption sowie auf die CO₂-Beladung des Lösungsmittels. Im Gegensatz dazu führt eine Erhöhung der Temperatur zu einem immensen Anstieg der Reboiler Duty. Dies lässt sich dadurch erklären, dass in die Berechnung der Reboiler Duty auch die Energie zum Aufheizen des beladenen Lösungsmittelstroms Desorbereintritt eingeht. Soll der regenerierte Lösungsmittelstrom am Absorbereintritt nicht so stark abgekühlt werden, muss das beladene Lösungsmittel stärker nachgeheizt werden.

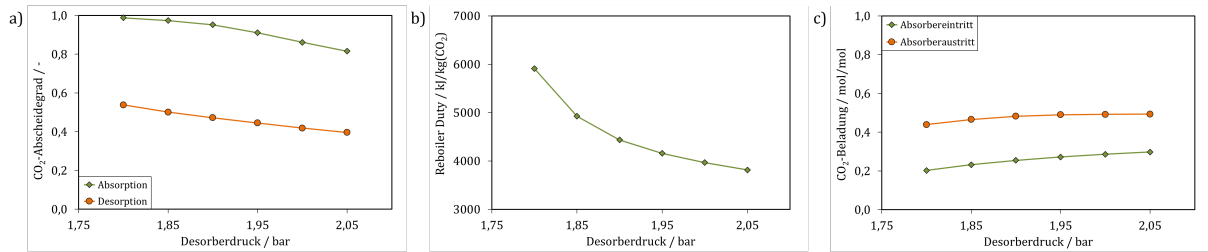


Abbildung 6.6: Einfluss des Desorberdrucks auf den CO₂-Abscheidegrad der Ab- und Desorption (a), auf die Reboiler Duty (b) und auf die CO₂-Beladung des Lösungsmittels (c) bei der Abscheidung von CO₂ mit MEA an einem Kohlekraftwerk.

Einfluss des Desorberdrucks

Der Druck im Desorber wurde zwischen 1,8 und 2,05 bar variiert. Abbildung 6.6a zeigt den CO₂-Abscheidegrad bei der Ab- und Desorption, Abbildung 6.6b die Reboiler Duty und Abbildung 6.6c die CO₂-Beladung des Lösungsmittels in Abhängigkeit des Desorberdrucks. Der Abscheidegrad der Absorption sinkt mit steigendem Druck. Dies liegt daran, dass bei höheren Drücken im Desorber weniger CO₂ frei gesetzt wird, wodurch der Abscheidegrad der Desorption sinkt und folglich die CO₂-Beladung des regenerierten Lösungsmittels steigt. Das stärker beladene Lösungsmittel führt dann zur schlechteren CO₂-Abscheidung im Absorber. Die Reboiler Duty sinkt ebenfalls mit steigendem Druck, da bei höheren Drücken geringere Wassermengen verdampfen und somit weniger Energie benötigt wird.

Einfluss der MEA-Konzentration im Lösungsmittel

Die Konzentration des MEA im wässrigen Lösungsmittel wurde zwischen 15,1 und 33,7 Gew-% variiert. Wie in Abbildung 6.7a zu erkennen, hat die MEA-Konzentration einen großen Einfluss auf den CO₂-Abscheidegrad der Absorption und Desorption. Wird die Konzentration von 15 Gew-% auf 30 Gew-% erhöht, steigt der Abscheidegrad der Absorption von 0,5 auf 0,9. Dieses Verhalten gründet in der durch die höhere MEA-Konzentration erhöhten CO₂-Kapazität. Der Abscheidegrad der Desorption hingegen sinkt, dies liegt an der höheren Belastung der Desorptionskolonne und der dadurch steigenden CO₂-Beladung des regenerierten Lösungsmittels (Abbildung 6.7c). Die höhere Beladung des regenerierten Amins hat in diesem Fall keinen negativen Effekt auf die Absorption, da sie durch die höhere MEA-Konzentration kompensiert wird. Der leichte Rückgang der Reboiler Duty (Abbildung 6.7b) kann über den höheren CO₂-Abscheidegrad erklärt werden, welcher den Nenner in der Gleichung zur Berechnung der Reboiler Duty (Gleichung 6.3) erhöht.

6.2.2 Parameteroptimierung

Zur Auslegung von CO₂-Abscheideanlagen zum Einsatz sowohl an dem ausgewählten Kohle- als auch dem Gaskraftwerk, wurden die in der Sensitivitätsstudie untersuchten Parameter dahingehend optimiert, dass die CO₂-Abscheideanlage eine hohe Reinheit des nachbehandelten

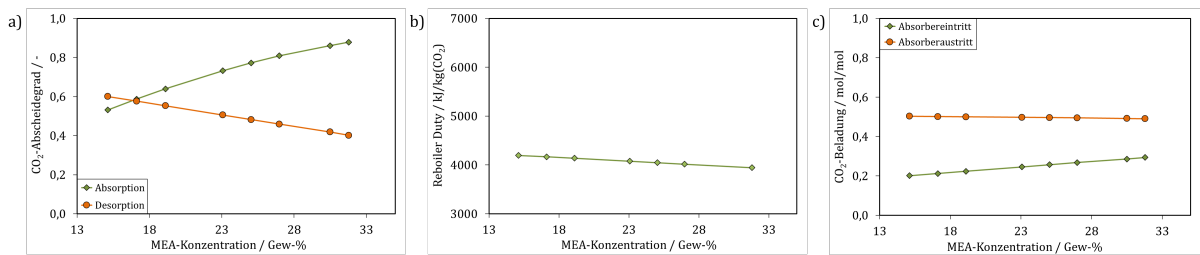


Abbildung 6.7: Einfluss MEA-Konzentration im Lösungsmittel auf den CO₂-Abscheidegrad der Ab- und Desorption (a), auf die Reboiler Duty (b) und auf die CO₂-Beladung des Lösungsmittels (c) bei der Abscheidung von CO₂ mit MEA an einem Kohlekraftwerk.

Rauchgases bei möglichst niedrigem Energiebedarf ermöglicht. Dabei musste beachtet werden, dass Parameterkombinationen, die industriell nicht realisierbar sind, ausgeschlossen sind.

Für die Reinheit des nachbehandelten Rauchgases gelten nach Aboudheir et al. (2006) für Gas- und Kohlekraftwerke folgende Werte:

- Gaskraftwerke: <0,5 Vol-% CO₂
- Kohlekraftwerke: <1,5 Vol-% CO₂

Um diese Grenzen einhalten zu können müssen für beide Kraftwerke CO₂-Abscheidegrade von 90% erreicht werden.

Vier der sieben untersuchten anpassbaren Parameter wurden in Anlehnung an die Ergebnisse der Sensitivitätsstudie, sowie die Realisierbarkeit auf bestimmte Werte festgesetzt. Diese Festlegung wird im Folgenden erläutert:

Die Ergebnisse der Sensitivitätsstudie unter Variation der Packungshöhe im Absorber haben gezeigt, dass der CO₂-Abscheidegrad mit steigender Höhe nur noch unmerklich verbessert wird. Zudem bedeuten Packungshöhen von weit über 30 m eine Gesamtbauhöhe der Kolonne von über 60 m. Kolonnen dieser Größe sind nur schwer realisierbar. Aus diesem Grund wurde für die Packungshöhe im Absorber ein Wert von 32 m gewählt. Dies lässt sich durch vier Lagen à 8 m Strukturpackung verbunden mit Flüssigkeitswiederverteilern umsetzen. Dabei liegt der Kolonnendurchmesser, wie in Abschnitt 6.2.1 erklärt, bei 15 m. Die Temperatur des Lösungsmittels am Absorbereintritt hat nach den Erkenntnissen der Sensitivitätsstudie keinen nennenswerten Einfluss auf den Abscheidegrad und wurde auf den Standardwert von 30°C festgesetzt. Für die Konzentration des MEA in wässriger Lösung hat sich aus Erfahrungen der Industrie ein Wert von etwa 30 Gew-% etabliert (Reddy und Gilmartin, 2008). Dieser Wert hat sich insbesondere unter der Berücksichtigung der Phänomene der thermischen und oxidativen Degradation als praktikabel erwiesen. Zudem ist zu beachten, dass bei einer höheren MEA-Konzentration auch mehr Kosten durch das notwendige Nachführen, anfallen würden. Des weiteren wurde der Desorberdruck auf 2 bar festgelegt. Bei kleineren Drücken steigt die Reboiler Duty drastisch an und es kann vermehrt zu Lösungsmittelverlusten kommen.

Die drei weiteren Parameter, das L/G-Verhältnis sowie die Verdampfertemperatur und die Temperatur am Desorbereintritt wurden mit Hilfe umfangreicher Simulationsstudien optimiert. Dazu wurden diese Parameter in Anlehnung an die Ergebnisse der Sensitivitätsstudie nach und nach

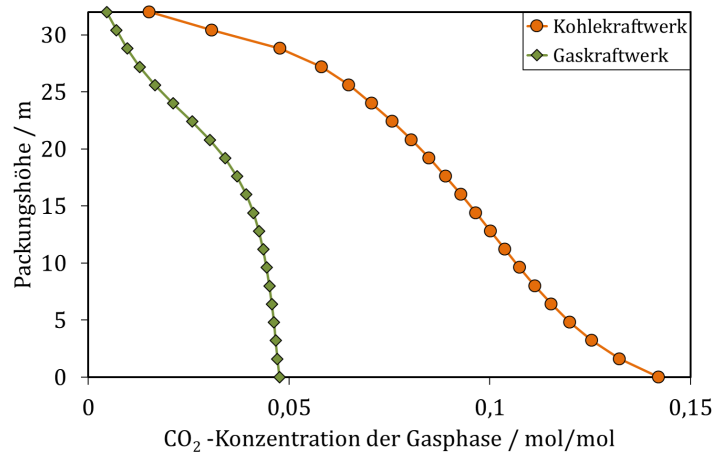


Abbildung 6.8: CO₂-Konzentrationsprofile der Gasphase im Absorber für Rauchgase eines Kohle- und eines Gaskraftwerks an mit MEA betriebenen Abscheideanlagen.

so angepasst, dass der geforderte CO₂-Abscheidegrad von 90% unter minimalem Energiebedarf erreicht wird. Somit konnten optimal laufende CO₂-Abscheideanlagen ausgelegt werden.

6.2.3 Betriebspunkte der CO₂-Abscheideanlagen für das Gas- und das Kohlekraftwerk

Tabelle 6.2 zeigt die Prozessparameter der optimierten CO₂-Abscheideanlage für das Gas- und das Kohlekraftwerk. Die gewünschten Abscheidegrade von 90% konnten in beiden Fällen erreicht werden, dabei lag die Reboiler Duty bei 3494 kJ/kg(CO₂) für das Kohlekraftwerk und bei 3607 kJ/kg(CO₂) für das Gaskraftwerk. Dieses Ergebnis deckt sich mit der in Abschnitt 2.1.4 gezeigten Bewertung nach Gibbins und Chalmers (2008), auch dort liegt der Energieverbrauch für ein Gaskraftwerk höher. Zudem sind in den Abbildungen 6.8 bis 6.10 die Absorberprofile der CO₂-Konzentration der Gasphase, der CO₂-Beladung der flüssigen Phase sowie der Temperatur der flüssigen Phase dargestellt. Aus dem Konzentrations- und Beladungsprofil lässt sich ablesen, dass die Absorption des CO₂ bei Rauchgasbedingungen, wie sie an einem Gaskraftwerk vorliegen, hauptsächlich im oberen Teil der Kolonne abläuft. Im Gegensatz dazu findet die Absorption bei Bedingungen, wie sie an einem Kohlekraftwerk vorliegen, über die gesamte Kolonnenhöhe statt. Gleiches lässt sich auch aus dem Temperaturprofil ablesen, zudem wird deutlich, dass durch die höhere Konzentration an CO₂ im Rauchgas eines Kohlekraftwerks mehr Absorptionswärme frei wird, wodurch die Temperatur in der Kolonne stärker ansteigt.

Tabelle 6.2: Übersicht der optimierten Prozessparameter zu den Simulationen im System Rauchgas / wässrige MEA-Lösung.

Prozessparameter	Kohlekraftwerk	Gaskraftwerk
Anzahl Kolonnen	3	2
Kolonnenhöhe in m	32	32
Kolonnendurchmesser in m	15	15
Gasstrom in kg/s	201,20	276,66
Lösungsmittelstrom in kg/s	811,25	470,61
L/G-Verhältnis in mol/mol	4,81	1,91
H ₂ O-Makeup in kg/s	5,48	4,03
<u>Temperaturen in °C</u>		
Gas Absorbereintritt	41,93	54,28
Gas Absorberaustritt	52,96	51,26
Lösungsmittel Absorbereintritt	30,0	30,0
Lösungsmittel Absorberaustritt	51,41	48,18
Lösungsmittel Desorbereintritt	107,0	108,0
Verdampfer	119,2	118,8
Druck im Absorber in bar	1,1	1,1
Druck im Desorber in bar	2	2
Aminkonzentration in wt-%	30,34	30,29
Lean-Loading in mol/mol	0,2797	0,2881
Rich-Loading in mol/mol	0,4957	0,4713
Abscheidegrad Absorption in %	90,24	90,65
Abscheidegrad Desorption in %	43,58	38,88
<u>Wärmebedarf in MW</u>		
Kondensator	-58,6	-29,7
Verdampfer	125,8	68,0
Lean→Rich Wärmeübertrager	-254,0	-145,9
Rich→Lean Wärmeübertrager	201,3	115,4
Reboiler Duty in kJ/kg(CO ₂)	3494,4	3607,3

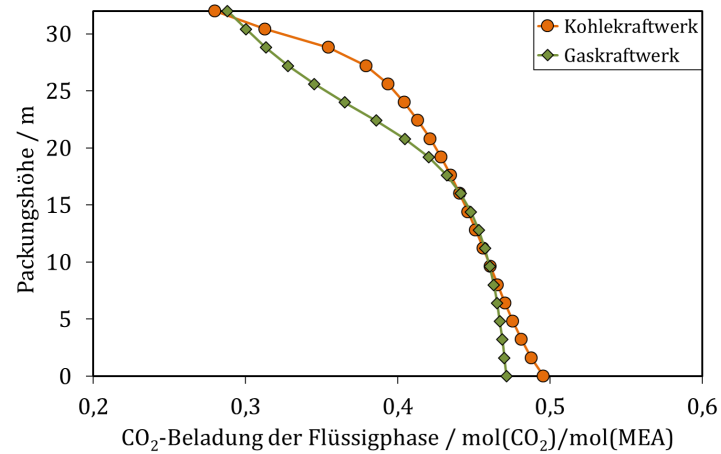


Abbildung 6.9: CO₂-Beladungsprofile der Flüssigphase im Absorber für Rauchgase eines Kohle- und eines Gaskraftwerks an mit MEA betriebenen Abscheideanlagen.

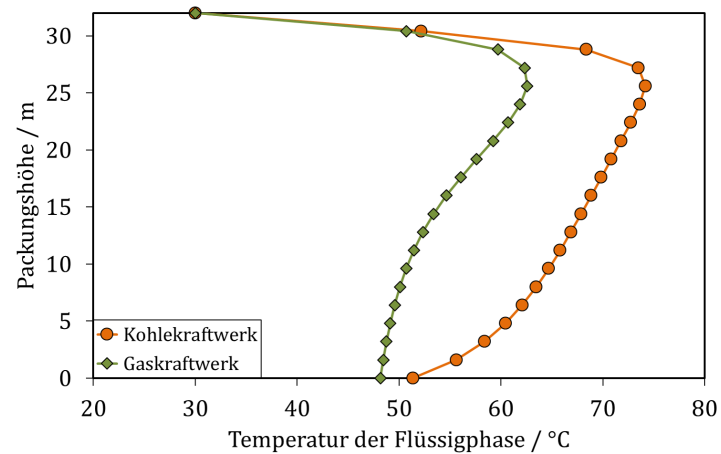


Abbildung 6.10: Temperaturprofile der Flüssigphase im Absorber für Rauchgase eines Kohle- und eines Gaskraftwerks an mit MEA betriebenen Abscheideanlagen.

6.3 Industrielle Abscheidung von Kohlenstoffdioxid mit 2-Amino-2-methylpropanol

Zur Auslegung einer Anlage zur Abscheidung von CO₂ mit wässriger AMP-Lösung im industriellen Maßstab wurde genauso vorgegangen, wie bei der Auslegung der Abscheideanlage mit wässriger MEA-Lösung (Abschnitt 6.2). Zunächst wurde auch hier eine Sensitivitätsstudie der anpassbaren Prozessparameter durchgeführt. Basierend darauf wurden diese Parameter so festgelegt und angepasst, dass wiederum ein CO₂-Abscheidegrad im nachbehandelten Gas von 90% bei minimalem Energiebedarf ermöglicht wird.

6.3.1 Sensitivitätsstudie

Die Sensitivitätsstudie wurde wieder für Rauchgasbedingungen wie sie an einem Kohlekraftwerk vorliegen durchgeführt. Die anpassbaren Parameter, welche in der Sensitivitätsstudie untersucht werden, sind auch hier die Packungshöhe im Absorber, das L/G-Verhältnis, die Verdampfertemperatur, die Temperatur des Lösungsmittels am Absorber- und Desorbereintritt, der Druck im Desorber sowie die AMP-Konzentration im Lösungsmittel. Für die Parameter, welche in der jeweiligen Studie nicht variiert wurden, sind folgende Werte angenommen worden:

- Packungshöhe im Absorber: 40 m
- L/G-Verhältnis: 3,5
- Verdampfertemperatur: 110°C
- Lösungsmitteltemperatur am Desorbereintritt: 100°C
- Lösungsmitteltemperatur am Absorbereintritt: 40°C
- Desorberdruck: 2 bar
- AMP-Konzentration: 29 Gew-%

Nachkommend werden der Einfluss der einzelnen Parameter und die Unterschiede sowie Gemeinsamkeiten im Vergleich mit MEA dargestellt.

Einfluss der Packungshöhe im Absorber

Die Höhe der Strukturpackung im Absorber wurde zwischen 5 und 100 m variiert. Abbildung 6.11 zeigt den Einfluss der Packungshöhe im Absorber auf den CO₂-Abscheidegrad der Ab- und Desorption, auf die Reboiler Duty und auf die CO₂-Beladung des Lösungsmittels. Für AMP zeigen sich die selben Trends wie für MEA. Der CO₂-Abscheidegrad der Absorption steigt erwartungsgemäß mit der Kolonnenhöhe an und läuft asymptotisch gegen 0,8. Auch der Einfluss auf die Reboiler Duty und die CO₂-Beladung ist ähnlich. Unterschiede zeigen sich jedoch in den absoluten Werten für den Abscheidegrad der Desorption sowie die Reboiler Duty. Der Abscheidegrad liegt für AMP höher als für MEA, dies liegt an der schwächeren Bindung zwischen CO₂ und AMP. Die schwächere Bindung gründet in der sterischen Hinderung des AMP (vgl. Abbildungen 2.11). Aus dem selben Grund liegt die Reboiler Duty für AMP um etwa 2000 kJ/kg(CO₂) niedriger als für MEA.

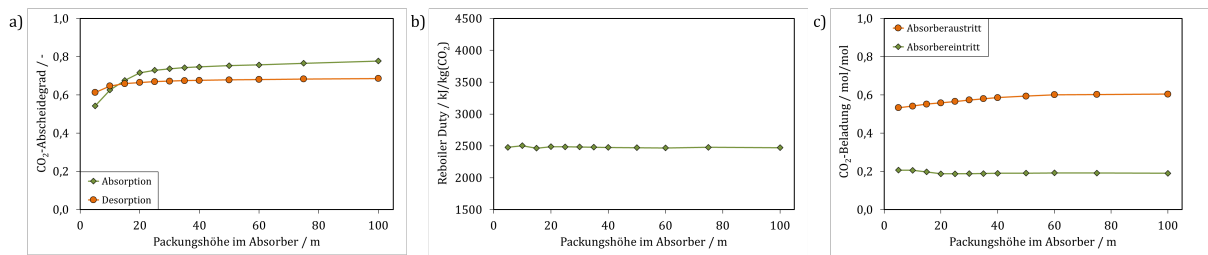


Abbildung 6.11: Einfluss der Packungshöhe im Absorber auf den CO₂-Abscheidegrad der Ab- und Desorption (a), auf die Reboiler Duty (b) und auf die CO₂-Beladung des Lösungsmittels (c) bei der Abscheidung von CO₂ mit AMP an einem Kohlekraftwerk.

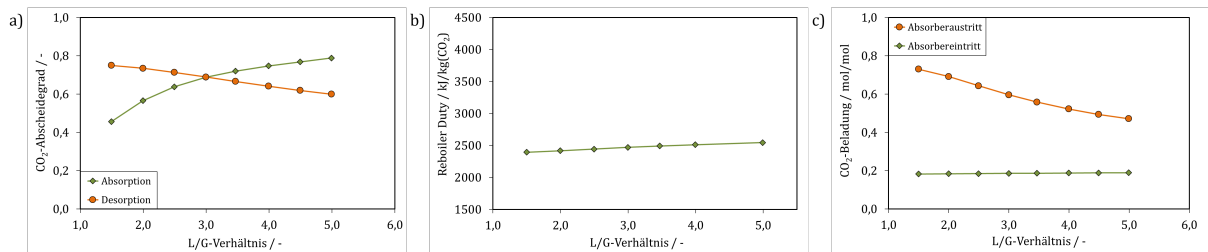


Abbildung 6.12: Einfluss des L/G-Verhältnisses auf den CO₂-Abscheidegrad der Ab- und Desorption (a), auf die Reboiler Duty (b) und auf die CO₂-Beladung des Lösungsmittels (c) bei der Abscheidung von CO₂ mit AMP an einem Kohlekraftwerk.

Einfluss des L/G-Verhältnisses

Es wurden Simulationen mit L/G-Verhältnissen zwischen 1,5 und 5 durchgeführt. Der Einfluss des L/G-Verhältnisses ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Die Tendenzen für den CO₂-Abscheidegrad bei der Absorption (Abbildung 6.12a), die Reboiler Duty (Abbildung 6.12b) sowie die CO₂-Beladung des regenerierten Lösungsmittels am Absorbereintritt (Abbildung 6.12c) sind dieselben wie in Abschnitt 6.2 für MEA beschrieben. Ein anderes Verhalten zeigen lediglich der Abscheidegrad der Desorption sowie die CO₂-Beladung des Lösungsmittels am Absorbераustritt. Durch den höheren Lösungsmittelstrom wird das Amin weniger stark mit CO₂ beladen. Da die CO₂-Beladung des regenerierten Lösungsmittels konstant bleibt (sie ist in erster Linie abhängig von der Verdampfertemperatur), sinkt folglich der Abscheidegrad bei der Desorption.

Einfluss der Verdampfertemperatur

Die Verdampfertemperatur wurde zwischen 105 und 120°C variiert. Vergleicht man den in Abbildung 6.13 dargestellten Einfluss der Verdampfertemperatur auf die CO₂-Abscheidung mit AMP mit dem in Abschnitt 6.2 gezeigten Einfluss auf die Abscheidung mit MEA, sind keine Unterschiede in den Tendenzen zu erkennen. In beiden Fällen steigt der CO₂-Abscheidegrad bei der Ab- und Desorption deutlich an und die CO₂-Beladung des regenerierten Lösungsmittels wird durch die erhöhte Temperatur reduziert. Auffällig ist lediglich wieder die Besonderheit,

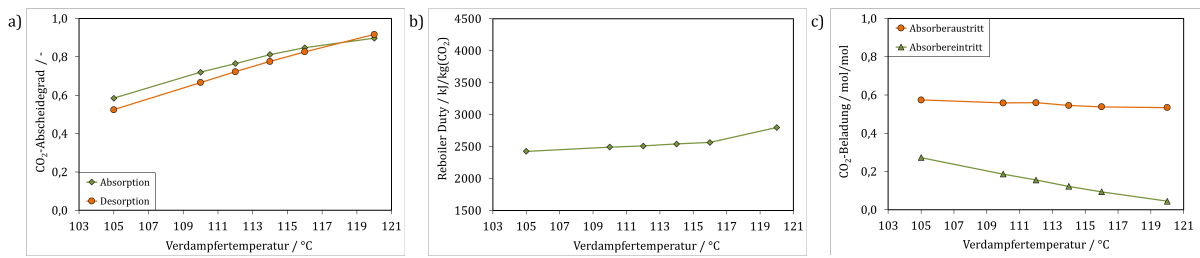


Abbildung 6.13: Einfluss der Verdampfertemperatur auf den CO₂-Abscheidegrad der Ab- und Desorption (a), auf die Reboiler Duty (b) und auf die CO₂-Beladung des Lösungsmittels (c) bei der Abscheidung von CO₂ mit AMP an einem Kohlekraftwerk.

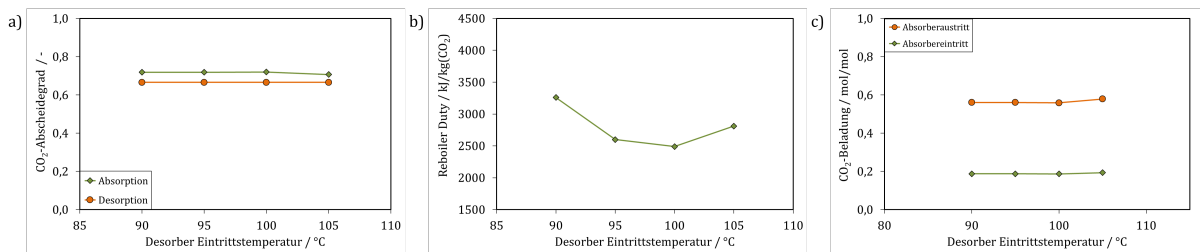


Abbildung 6.14: Einfluss der Lösungsmitteltemperatur am Desorbereintritt auf den CO₂-Abscheidegrad der Ab- und Desorption (a), auf die Reboiler Duty (b) und auf die CO₂-Beladung des Lösungsmittels (c) bei der Abscheidung von CO₂ mit AMP an einem Kohlekraftwerk.

dass bei der Verwendung von AMP höhere Abscheidegrade bei der Desorption sowie niedrigere Beladungen des regenerierten Lösungsmittels möglich sind.

Einfluss der Temperatur des Lösungsmittels Desorbereintritt

Für die Temperatur des Lösungsmittels am Desorbereintritt wurden Werte zwischen 85 und 108°C gewählt. Der Einfluss auf die CO₂-Abscheidung mit AMP ist in Abbildung 6.14 gezeigt. Es zeigen sich für AMP als Lösungsmittel dieselben Tendenzen wie für MEA. Die CO₂-Abscheidegrade für die Ab- und Desorption (Abbildung 6.14a) sowie die CO₂-Beladung des Lösungsmittels am Absorbereintritt und -austritt (Abbildung 6.14c) bleiben nahezu unbeeinflusst. Das Variieren der Temperatur am Desorbereintritt zeigt zudem wie bei MEA eine Minimierung in der Reboiler Duty (Abbildung 6.14b), welche wieder auf das Zusammenspiel zwischen der Lösungsmitteltemperatur und der Verdampfertemperatur zurückzuführen ist.

Einfluss der Temperatur des Lösungsmittels am Absorbereintritt

Die Temperatur des Lösungsmittels am Absorbereintritt wurde zwischen 30 und 60°C variiert. Der Einfluss auf die CO₂-Abscheidung mit AMP ist in Abbildung 6.15 gezeigt. Auch hier zeigen sich für AMP die selben Tendenzen wie für MEA als Lösungsmittel. Die CO₂-Abscheidegrade (Abbildung 6.15a) sowie die CO₂-Beladungen des Lösungsmittels (Abbildung 6.15c) bleiben

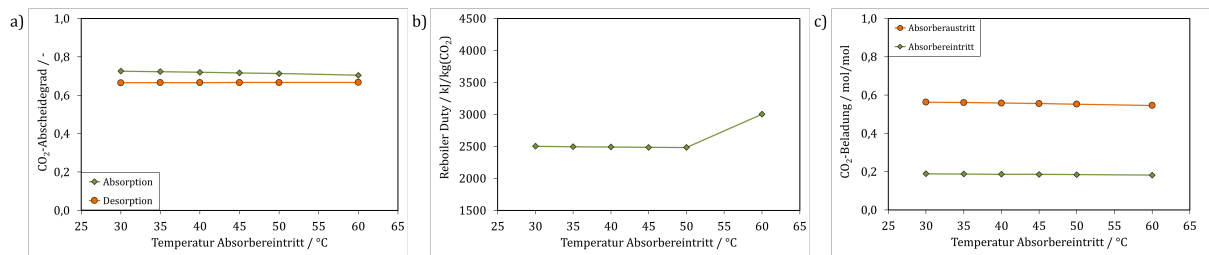


Abbildung 6.15: Einfluss der Lösungsmitteltemperatur am Absorbereintritt auf den CO₂-Abscheidegrad der Ab- und Desorption (a), auf die Reboiler Duty (b) und auf die CO₂-Beladung des Lösungsmittels (c) bei der Abscheidung von CO₂ mit AMP an einem Kohlekraftwerk.

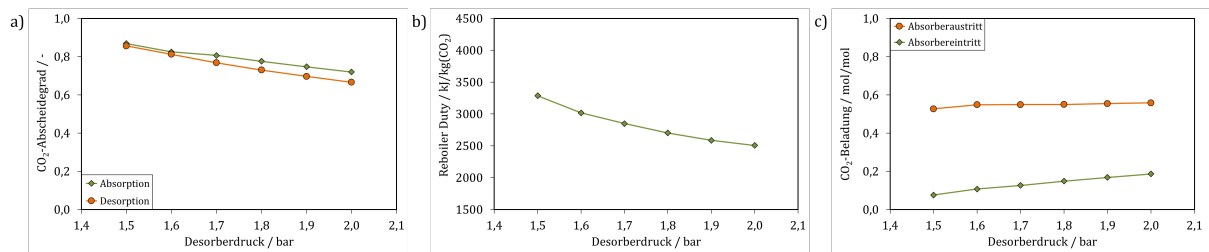


Abbildung 6.16: Einfluss des Desorberdrucks auf den CO₂-Abscheidegrad der Ab- und Desorption (a), auf die Reboiler Duty (b) und auf die CO₂-Beladung des Lösungsmittels (c) bei der Abscheidung von CO₂ mit AMP an einem Kohlekraftwerk.

nahezu unbeeinflusst. Die Reboiler Duty (Abbildung 6.15b) steigt wie auch bei der Abscheidung mit MEA, ab einer bestimmten Temperatur an. Diese Steigerung lässt sich auch hier durch das notwendige Nachheizen des Lösungsmittels erklären.

Einfluss des Desorberdrucks

Der Druck im Desorber wurde zwischen 1,5 und 2 bar variiert. Auch der Einfluss des Desorberdrucks auf die CO₂-Abscheidung mit AMP (Abbildung 6.13) ähnelt dem Einfluss auf die Abscheidung mit MEA. Die CO₂-Abscheidegrade für die Absorption und Desorption sinken mit steigendem Druck (Abbildung 6.13a), ebenso die Reboiler Duty (Abbildung 6.13b). Die CO₂-Beladung am Absorbераustritt bleibt konstant, während sie am Absorbereintritt sinkt (Abbildung 6.13c).

Einfluss der AMP-Konzentration im Lösungsmittel

Die AMP-Konzentration wurde im Bereich von 15 bis 36 Gew.-% variiert. Der Einfluss auf die CO₂-Abscheidung ist in Abbildung 6.17 dargestellt. Hier verhält sich lediglich der Abscheidegrad bei der Absorption (Abbildung 6.17a) analog dem Abscheidegrad im Fall der Absorption mit MEA, während der Abscheidegrad der Desorption nahezu konstant bleibt. Der größte Unterschied zwischen den beiden Lösungsmitteln ist in Abbildung 6.17c zu erkennen. Die CO₂-

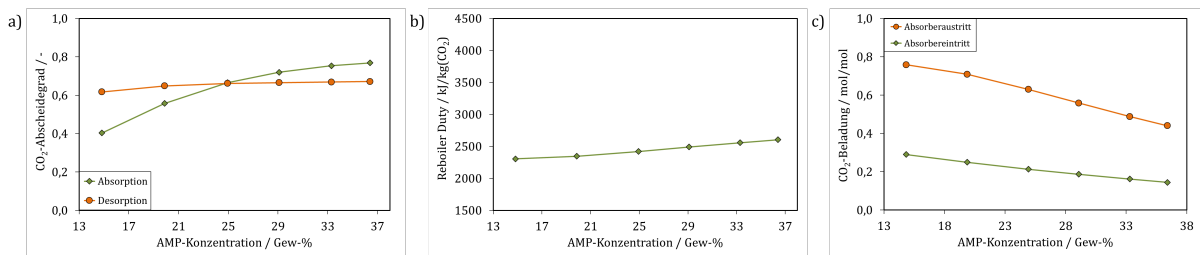


Abbildung 6.17: Einfluss der AMP-Konzentration im Lösungsmittel auf den CO₂-Abscheidegrad der Ab- und Desorption (a), auf die Reboiler Duty (b) und auf die CO₂-Beladung des Lösungsmittels (c) bei der Abscheidung von CO₂ mit AMP an einem Kohlekraftwerk.

Beladung sowohl des beladenen Amins am Absorberaustritt als auch des regenerierten Amins am Absorbereintritt sinkt mit steigender Aminkonzentration. Dies liegt an der höheren CO₂-Beladungskapazität des AMP. Während bei niedriger AMP-Konzentration noch eine Beladung von 0,8 mol(CO₂)/mol(AMP) erreicht wird, sinkt die Beladung mit steigender Aminkonzentration, da es zu einem Überangebot an Aminmolekülen kommt. Durch die geringere Beladung des Amins am Absorberaustritt sinkt auch die Beladung des regenerierten Amins am Absorbereintritt. Die Reboiler Duty steigt leicht, aber vernachlässigbar, an (Abbildung 6.17b).

6.3.2 Parameteroptimierung

Die untersuchten Parameter wurden hier für AMP, analog Abschnitt 6.2 für MEA, dahingehend optimiert, dass eine CO₂-Abscheideanlage mit hoher Reinheit des nachbehandelten Gases bei möglichst niedrigem Energiebedarf ausgelegt wird.

Vier der sieben untersuchten anpassbaren Parameter wurden auch hier in Anlehnung an die Ergebnisse der Sensitivitätsstudie, sowie der Realisierbarkeit auf bestimmte Werte festgesetzt. Diese sind:

- die Packungshöhe im Absorber: 32 m
- die Temperatur des Lösungsmittels am Absorbereintritt: 30°C
- die Konzentration des AMP in wässriger Lösung: 34 Gew.-%
- der Desorberdruck: 2 bar

Es wurden dieselben Werte wie bei der Untersuchung von MEA verwendet. Lediglich die Konzentration des Lösungsmittels wurde auf 34 Gew.-% angehoben, da die Degradationsneigung von AMP geringer ist und somit diese Erhöhung ermöglicht. Durch eine noch höhere Konzentration würden die Lösungsmittelkosten ansteigen. Die weiteren drei Parameter, d.h. das L/G-Verhältnis, sowie die Verdampfertemperatur und die Temperatur des Lösungsmittels am Desorbereintritt wurden, wie in Abschnitt 6.2 beschrieben, mit Hilfe von umfangreichen Simulationsstudien angepasst.

Tabelle 6.3: Übersicht der optimierten Prozessparameter für die CO₂-Abscheidung mit AMP an dem gewählten Gaskraftwerk im Vergleich zu den Werten der Abscheidung mit MEA.

Prozessparameter	AMP	MEA
Gasstrom in kg/s	276,7	276,7
Lösungsmittelstrom in kg/s	361,9	471,4
L/G-Verhältnis in mol/mol	1,45	1,90
<u>Temperaturen in °C</u>		
Gas Absorbereintritt	54,3	54,3
Gas Absorberaustritt	50,7	51,3
Lösungsmittel Absorbereintritt	30,0	30,0
Lösungsmittel Absorberaustritt	49,9	48,2
Lösungsmittel Desorbereintritt	104,0	108,0
Verdampfer	117,5	118,8
Druck im Absorber in bar	1,1	1,1
Druck im Desorber in bar	2	2
Aminkonzentration in wt-%	34,3	30,3
Lean-Loading in mol/mol	0,064	0,288
Rich-Loading in mol/mol	0,372	0,471
Abscheidegrad Absorption in %	90,9	90,7
Abscheidegrad Desorption in %	82,9	38,9
Reboiler Duty in kJ/kg(CO ₂)	2916	3607

6.3.3 Betriebspunkte der CO₂-Abscheideanlagen für das Gas- und das Kohlekraftwerk

Die wichtigsten Prozessparameter am Betriebspunkt der optimalen CO₂-Abscheideanlage mit wässriger AMP-Lösung an einem *Gaskraftwerk* sind in Tabelle 6.3 dargestellt. Zum Vergleich sind selbige Prozessparameter auch für MEA (vgl. Abschnitt 6.2.3) dargestellt. Durch die Nutzung von AMP anstelle von MEA kann die Reboiler Duty von etwa 3600 J/kg(CO₂) auf etwa 2900 J/kg(CO₂) verringert werden. Gleichzeitig verringert sich der benötigte Lösungsmittelstrom von etwa 470 kg/s für MEA auf etwa 360 kg/s für AMP. Trotz der höheren Aminkonzentration im Falle des AMP führt dies zu einem geringeren Lösungsmittelverbrauch. Der größte Unterschied zwischen AMP und MEA liegt in dem CO₂-Abscheidegrad der Desorption. Für MEA liegt dieser bei nur etwa 40%, während bei AMP 80% des gebundenen CO₂ wieder frei werden. Dies gründet, wie oben erklärt, in der schwächeren Bindung zwischen CO₂ und AMP und der somit einfacheren Regenerierbarkeit des AMP. Der größte Vorteil von AMP liegt somit in der resultierenden höheren zyklischen Beladungskapazität.

Die Abbildungen 6.18 bis 6.20 zeigen Kolonnenprofile des Absorbers für die CO₂-Konzentration der Gasphase, die CO₂-Beladung der Flüssigphase sowie die Temperatur der Flüssigphase.

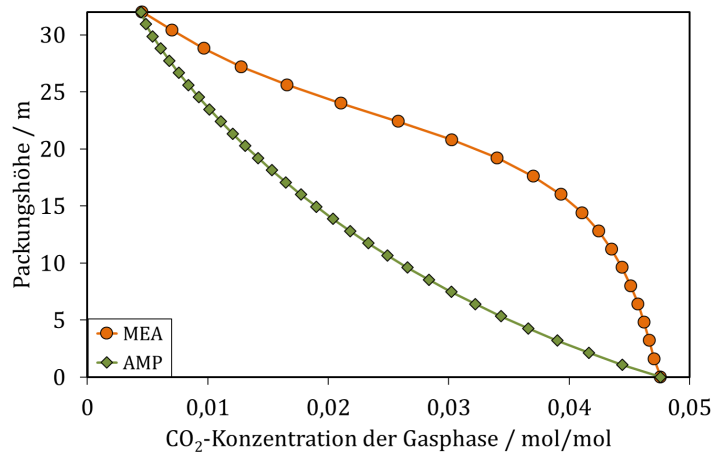


Abbildung 6.18: CO₂-Konzentrationsprofile der Gasphase im Absorber für AMP und MEA bei der CO₂-Abscheidung an einem Gaskraftwerk.

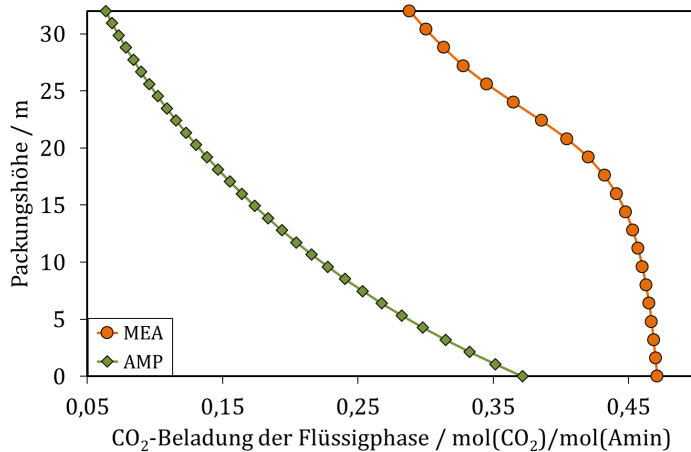


Abbildung 6.19: CO₂-Beladungsprofile der Flüssigphase im Absorber für AMP und MEA bei der CO₂-Abscheidung an einem Gaskraftwerk.

Aus allen Abbildungen ist erkennbar, dass im Fall von MEA die Absorption hauptsächlich im oberen Teil der Kolonne stattfindet und im Fall von AMP verteilt über die gesamte Höhe. Dieses Verhalten resultiert aus dem besseren CO₂-Abscheidegrad von AMP bei der Desorption. Das regenerierte Lösungsmittel tritt mit einer geringeren CO₂-Beladung in den Absorber ein. Dadurch ergibt sich eine höhere Triebkraft über die gesamte Kolonnenhöhe.

Tabelle 6.4 zeigt die wichtigsten Prozessparameter am Betriebspunkt der optimalen CO₂-Abscheideanlage mit AMP an einem *Kohlekraftwerk*. Wie zuvor für das Gaskraftwerk sind die Werte für MEA im Vergleich dargestellt. Auch hier können die Reboiler Duty und der Lösungsmittelstrom durch den Einsatz von AMP verringert werden. Die Reboiler Duty sinkt von etwa 3500 kJ/kg(CO₂) für MEA auf etwa 2650 kJ/kg(CO₂) für AMP. Diese deutlich Verringerung deckt sich mit Ergebnissen aus der Literatur. Damartzis et al. (2016) konnten die Reboiler Duty für AMP bis zu 55% reduzieren. Auf diese sehr hohe Reduzierung kommen sie durch eine gleichzeitige Optimierung des Flowsheets. Der Lösungsmittelstrom reduziert sich von 810 kg/s für MEA auf 610 kg/s für AMP. In den Abbildungen 6.21 bis 6.23 sind

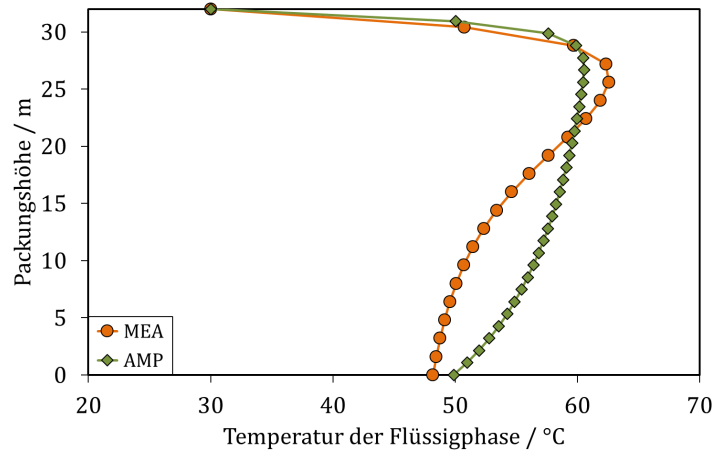


Abbildung 6.20: Temperaturprofile der Flüssigphase im Absorber für AMP und MEA bei der CO₂-Abscheidung an einem Gaskraftwerk.

Tabelle 6.4: Übersicht der optimierten Prozessparameter für die CO₂-Abscheidung mit AMP an dem gewählten Kohlekraftwerk im Vergleich zu den Werten der Abscheidung mit MEA.

Prozessparameter	AMP	MEA
Gasstrom in kg/s	201,2	201,2
Lösungsmittelstrom in kg/s	611,1	812,8
L/G-Verhältnis in mol/mol	3,6	4,8
<u>Temperaturen in °C</u>		
Gas Eintritt	41,9	41,9
Gas Austritt	51,7	53,0
Lösungsmittel Absorbereintritt	30,0	30,0
Lösungsmittel Absorberaustritt	55,7	51,4
Lösungsmittel Desorbereintritt	100,0	107,0
Verdampfer	116,0	119,2
Druck im Absorber in bar	1,1	1,1
Druck im Desorber in bar	2	2
Aminkonzentration in wt-%	34,4	30,3
Lean-Loading in mol/mol	0,080	0,280
Rich-Loading in mol/mol	0,453	0,496
Abscheidegrad Absorption in %	91,0	90,2
Abscheidegrad Desorption in %	82,4	43,6
Reboiler Duty in kJ/kg(CO ₂)	2656	3494

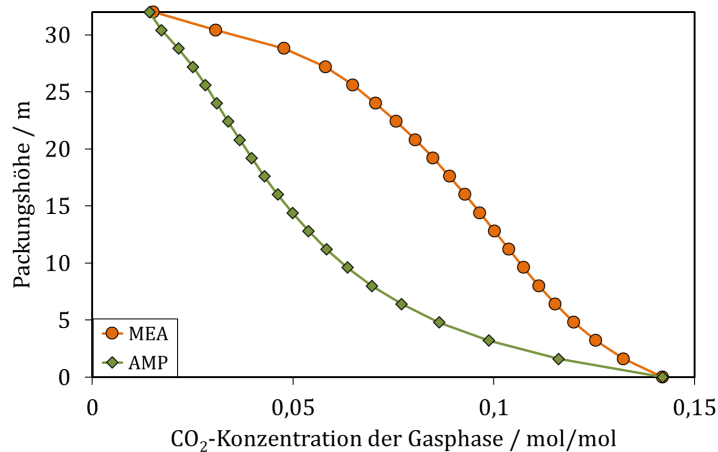


Abbildung 6.21: CO_2 -Konzentrationsprofile der Gasphase im Absorber für AMP und MEA bei der CO_2 -Abscheidung an einem Kohlekraftwerk.

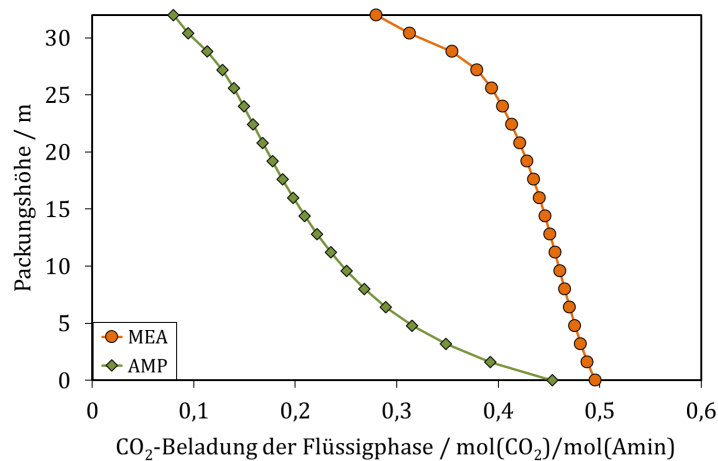


Abbildung 6.22: CO_2 -Beladungsprofile der Flüssigphase im Absorber für AMP und MEA bei der CO_2 -Abscheidung an einem Kohlekraftwerk.

Absorberprofile der CO_2 -Konzentration der Gasphase, der CO_2 -Beladung der Flüssigphase sowie der Temperatur der Flüssigphase dargestellt. Die Profile zeigen dieselben Tendenzen wie für das Gaskraftwerk.

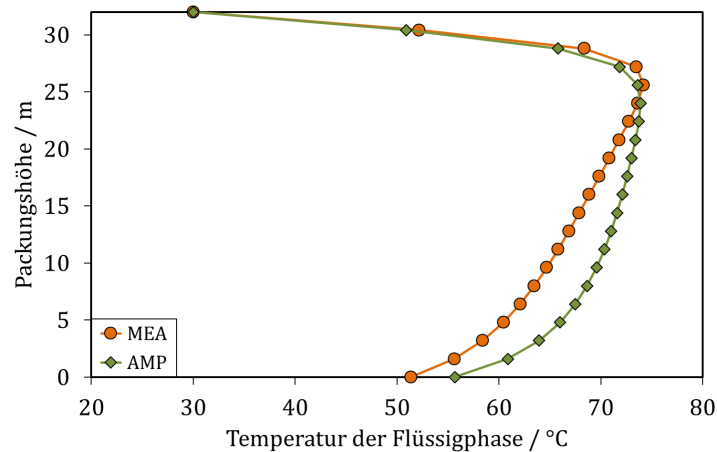


Abbildung 6.23: Temperaturprofile der Flüssigphase im Absorber für AMP und MEA bei der CO_2 -Abscheidung an einem Kohlekraftwerk.

6.4 Nutzung der B1-250.75 für die industrielle Abscheidung von Kohlenstoffdioxid

Das Verhalten der im EU-Projekt CAPSOL entwickelten Strukturpackung B1-250.75 (vgl. Experimente in Abschnitt 4.2.2) im industriellen Maßstab wurde mit Hilfe von Rate-based Simulationen getestet. Für die Simulationen sind die Prozessparameter, welche in Abschnitt 6.2 hergeleitet wurden, verwendet worden. Zur Beschreibung der Fluidodynamik dienen die Korrelationen aus Abschnitt 5.4. Da sich ergeben hat, dass der beste Wert für C_L in der Korrelation für den flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizient zwischen 0,02 und 0,05 liegt, sind die Simulationen hier für beide Werte durchgeführt worden. Die Simulationen wurden sowohl für das Gas als auch für das Kohlekraftwerk durchgeführt und die Ergebnisse wurden anschließend mit den Werten für eine Standardpackung mit 45° Neigungswinkel verglichen.

Tabelle 6.5 zeigt die CO_2 -Abscheidegrade aus den Simulationen für beide Neigungswinkel sowie für beide Kraftwerke. Es ist leicht zu erkennen, dass der Neigungswinkel im Fall des Gaskraftwerkes keinen Einfluss auf die Trennleistung hat. Der Abscheidegrad sinkt nur marginal um etwa einen Prozentpunkt. Im Fall des Kohlekraftwerks hingegen sinkt der Abscheidegrad merklicher von 90% für die Packung mit einem Neigungswinkel von 45° auf, je nach Wert für C_L , etwa 86% bzw. 83% für 75° . Die nur geringe Änderung des Abscheidegrads im Fall des Gaskraftwerks lässt sich auf die relativ niedrige CO_2 -Konzentration zurückführen. Die Triebkraft sowohl für

Tabelle 6.5: Vergleich der CO_2 -Abscheidegrade bei 45° und 75° Neigungswinkel für das Gas- und das Kohlekraftwerk.

	Gaskraftwerk	Kohlekraftwerk
45°	92,9%	89,6%
$75^\circ C_L = 0,05$	92,7%	86,6%
$75^\circ C_L = 0,02$	92,1%	83,3%

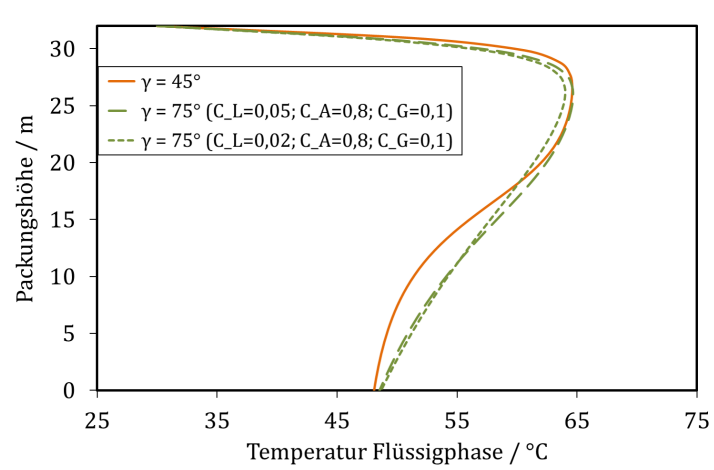


Abbildung 6.24: Temperaturprofil der Flüssigphase in Abhängigkeit des Neigungswinkels für die CO₂-Abscheidung an dem Gaskraftwerk.

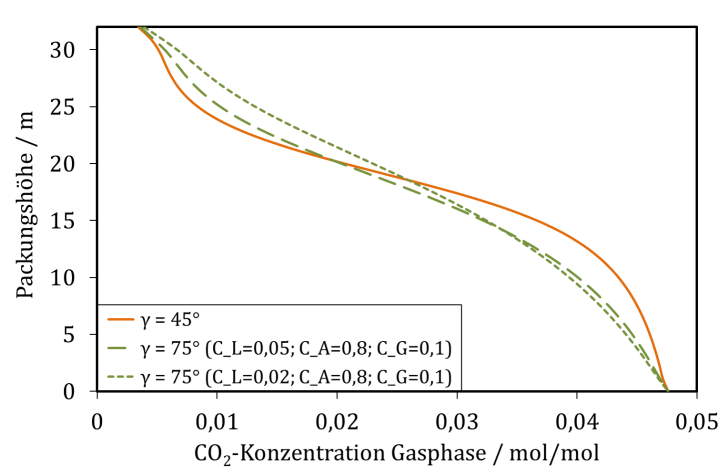


Abbildung 6.25: CO₂-Konzentrationsprofil der Gasphase in Abhängigkeit des Neigungswinkels für die CO₂-Abscheidung an dem Gaskraftwerk.

die Reaktion als auch für den Stofftransport ist so klein, dass die aufgrund des steileren Winkels schwächer ausgeprägten Turbulenz- und Vermischungseffekte nahezu keinen Einfluss haben. Zusätzlich zu den Abscheidegraden in Tabelle 6.5 zeigen die Abbildungen 6.24 bis 6.27 das Temperaturprofil der Flüssigphase und das CO₂-Konzentrationsprofil der Gasphase für beide Kraftwerke und Neigungswinkel. Wie schon in Abschnitt 6.2 erwähnt, ist in den Abbildungen zu erkennen, dass im Fall des Gaskraftwerks die Absorption hauptsächlich im oberen Bereich der Kolonne stattfindet und im Fall des Kohlekraftwerks über die gesamte Höhe der Kolonne.

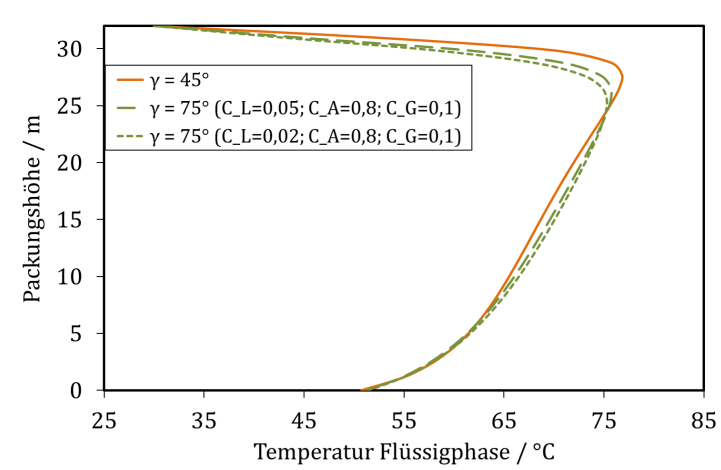


Abbildung 6.26: Temperaturprofil der Flüssigphase in Abhängigkeit des Neigungswinkels für die CO₂-Abscheidung an dem Kohlekraftwerk.

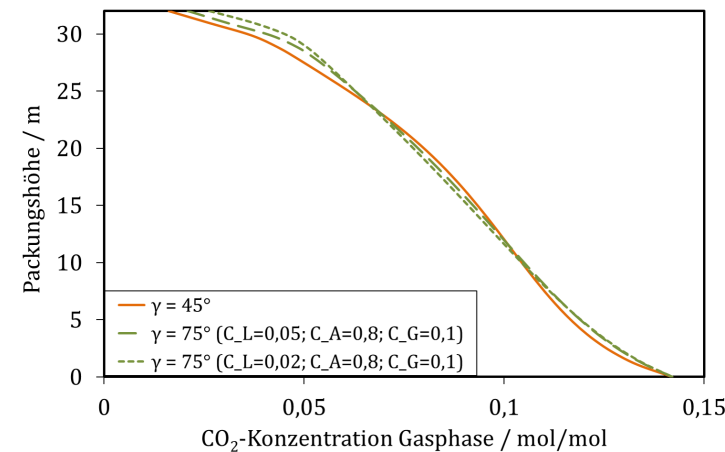


Abbildung 6.27: CO₂-Konzentrationsprofil der Gasphase in Abhängigkeit des Neigungswinkels für die CO₂-Abscheidung an dem Kohlekraftwerk.

6.5 Schlussfolgerungen

In Kapitel 6 wurde zunächst die Auslegung zweier Anlagen zur industriellen Abscheidung von CO₂ aus dem Rauchgas eines Gas- und eines Kohlekraftwerks mit Monoethanolamin (MEA) als Lösungsmittel auf Basis von Sensitivitätsstudien dargestellt (Abschnitt 6.2). Basierend hierauf wurden im Weiteren das Alkanolamin 2-Amino-2-methylpropanol (AMP) (Abschnitt 6.3) sowie die neue Strukturpackung mit einem Neigungswinkel von 75° (B1-250.75) aus dem EU Projekt CAPSOL (Abschnitt 6.4) bewertet.

Es hat sich gezeigt, dass durch die Verwendung von AMP anstelle von MEA der Energieverbrauch, berechnet als Reboiler Duty, um ca. 20% an einem Gaskraftwerk und um ca. 25% an einem Kohlekraftwerk gesenkt werden kann. Gleichzeitig wird der Lösungsmittelverbrauch jeweils um etwa 25% verringert. Aufgrund dieser Einsparungen stellt AMP, trotz der zu erwartenden höheren Kosten für das Lösungsmittel, eine sehr gute Alternative zu MEA dar. Hinzu kommt die geringere Affinität zu Degradation sowie Korrosion.

Die Verwendung der neuen Strukturpackung B1-250.75 hat an einem Gaskraftwerk keinen und an einem Kohlekraftwerk nur einen geringen Einfluss auf die Trennleistung gezeigt. Da durch die neue Packung der Druckverlust immens gesenkt wird (vgl. Abschnitt 4.2.1), kann sie durchaus für die Absorption von CO_2 mit wässrigen Alkanolaminlösungen anstelle von Standardpackungen mit einem Neigungswinkel von 45° bzw. 60° eingesetzt werden.

7 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Im Rahmen dieser Dissertation wurde eine Technikumsanlage zur Abscheidung von CO_2 aus Rauchgasen errichtet sowie ein Simulationsmodell zur Beschreibung desselben Prozesses aufgestellt. Beides wurde anschließend genutzt, um die neue innovative Strukturpackung mit einem Neigungswinkel von 75° (B1-250.75) sowie die vielversprechenden Lösungsmittel Monopropanolamin (MPA) und 2-Amino-2-methylpropanol (AMP) zu untersuchen.

Die experimentelle Untersuchung der neuen Strukturpackung B1-250.75 hat ergeben, dass eine Druckverlustersparnis von über 90% im Vergleich zu einer Standardpackung mit einem Neigungswinkel von 45° erreicht werden kann. Diese Ersparnis führt im industriellen Einsatz zu einer immensen Energieeinsparung an dem der Abscheideanlage vorgeschalteten Rauchgasgebläse. Der CO_2 -Abscheidegrad wird im Vergleich zur Standardpackung nur leicht verschlechtert. Dies kann in erster Linie durch den steileren Winkel, und die damit verbundene kleiner ausgebildete effektive Stoffaustauschfläche sowie die weniger intensiven Turbulenz- und Vermischungseffekte erklärt werden.

Die Ergebnisse der durchgeführten Experimente wurden genutzt, um Korrelationen zur Beschreibung der Fluidodynamik der Strukturpackung B1-250.75 anzupassen. Dabei hat sich gezeigt, dass der gasseitige Stoffübergangskoeffizient geringeren Einfluss auf den Stoff- als auf den Wärmetransport hat, während es sich für den flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten entgegengesetzt verhält. Mit Hilfe der erfolgreich angepassten Korrelationen wurden Simulationen durchgeführt, um die neue Strukturpackung für den industriellen Einsatz an einem Gas- bzw. Kohlekraftwerk zu bewerten. Für das Gaskraftwerk ergeben sich durch den Einsatz der Packung B1-250.75 keine Nachteile gegenüber dem Einsatz einer Standardpackung mit einem Neigungswinkel von 45° . An einem Kohlekraftwerk tritt eine nur geringe Verschlechterung der Trennleistung auf.

Die starke Druckverlustersparnis sowie der geringe bis vernachlässigbare Effekt auf die Trennleistung macht die neue Strukturpackung B1-250.75 für die Absorption von CO_2 mit wässrigen Alkanolaminlösungen zu einer sehr guten Alternative zu den Standardpackungen mit einem Neigungswinkel von 45° bzw. 60° .

Das Alkanolamin MPA hat sich in den durchgeführten Experimenten in Bezug auf die CO_2 -Abscheidung als gleichwertig zum Standardlösungsmittel Monoethanolamin (MEA) gezeigt. Aufgrund der im Vergleich zu MEA zu erwartenden höheren Kosten für dieses Lösungsmittel

sowie dem größeren Energieverbrauch für die Regeneration wurde auf weitere Untersuchungen verzichtet. Stattdessen wurde das in der Literatur als vielversprechend charakterisierte Lösungsmittel AMP in umfangreichen Simulationsstudien für den großtechnischen Maßstab bewertet.

Die Simulationen haben gezeigt, dass durch die Verwendung von AMP anstelle von MEA der Energieverbrauch, berechnet als Reboiler Duty, um ca. 20% an einem Gaskraftwerk und um ca. 25% an einem Kohlekraftwerk gesenkt werden kann. Gleichzeitig wird der Lösungsmittelverbrauch jeweils um etwa 25% verringert. Aufgrund dieser immensen Einsparungen, sowie der geringeren Affinität gegenüber Degradation und Korrosion, stellt AMP eine sehr gute Alternative zu MEA dar.

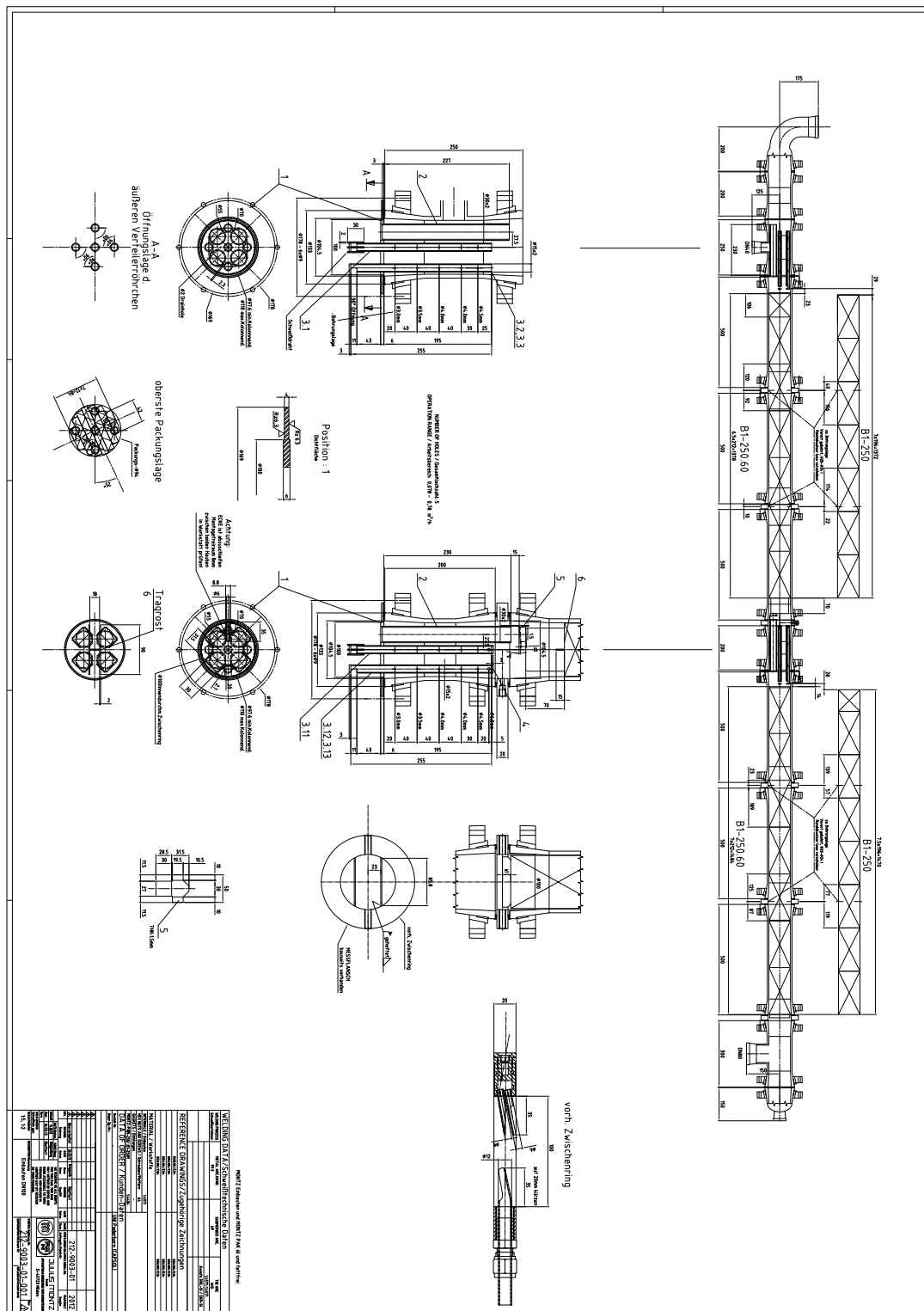
Zusammenfassend wurde in dieser Dissertation ein methodisches Modell vorgestellt, welches die Vorteile der neuen, innovativen Strukturpackung B1-250.75 sowie des vielversprechenden Lösungsmittels AMP zeigen konnte. Die Ergebnisse werden insbesondere dann von großem Interesse sein, wenn eine Lösung für die wirtschaftliche stoffliche Verwertung von CO₂ gefunden ist und der vermehrte Bau von CO₂-Abscheideanlagen rentabel wird. Weiterhin können mit dieser Methode in Zukunft neue Entwicklungen, nicht nur für die CO₂-Abscheidung, untersucht werden, ohne dabei auf zeitaufwendige und kostenintensive großtechnische Experimente angewiesen zu sein.

8 Anhang

8.1 Messgeräte, Fördergeräte, etc.

Im Folgenden sind alle Mess- und Fördergeräte mit Herstellerangabe aufgelistet.

Durchflussmessung	Luftstrom: 2x Vortex Durchflussmessgerät, Rosemount 8800D Flüssigkeitszulauf: 2x Coriolis-Schleife, Emerson CMF025M 1x Coriolis-Schleife, Emerson CMF100M Flüssigkeitsablauf: 3x Magnetisch-Induktives Messrohr, Rosemount 8732E CO ₂ -Strom: 2x Massedurchflussmesser, Bürkert 8626
Temperaturmessung	Über 20 Pt-100 Widerstandsthermometer Klasse A, Electronic Sensor GmbH
Druckmessung	2x Messumformer für Absolutdruck, Rosemount 3051CA 9x Messumformer für Differenzdruck, Rosemount 3051CD
Fördergeräte	Flüssigkeiten: 4x Kleinkreiselpumpe, Speck CY-4281-MK 1x Hochdruckkreiselpumpe, WILO-Economy MHIE 406-2G-3 Luft: 1x Drehschieberverdichter, D.V.P. CC.140-1 2x Seitenkanalverdichter, BIBUS RT-83130 abgesaugter CO ₂ -Strom: 1x Klauen-Vakuumpumpe, Mink MM 1104 BV 1x Klauen-Vakuumpumpe, Mink MM 1104 BP



8.3 Berechnung der Gasvolumenströme

Wie in **Abschnitt 3.2** beschrieben, wird der Gasvolumenstrom zur Vermeidung zusätzlicher Druckverluste nur einmal direkt hinter den Gebläsen gemessen. Der Volumenstrom am Sumpf sowie am Kopf der Kolonnen wird über Druck und Temperatur, unter der Annahme, dass der Luftvolumenstrom konstant bleibt (d.h. das weder Stick- noch Sauerstoff absorbiert wird), nach folgendem Schema berechnet:

1. Volumenstrom am Sumpf der Kolonne:

$$\dot{V}_{\text{Sumpf}} = \frac{T_{\text{Sumpf}}}{T_{\text{Gebläse}}} \frac{p_{\text{Gebläse}}}{p_{\text{Sumpf}}} \dot{V}_{\text{Gebläse}}$$

2. Gesamtvolumenstrom am Sumpf der Kolonne:

$$\dot{V}_{\text{Sumpf}} = \dot{V}_{\text{Gebläse}} + \dot{V}_{\text{CO}_2}$$

3. Luftvolumenstrom am Sumpf der Kolonne:

$$\dot{V}_{\text{Luft, Sumpf}} = y_{\text{Luft, Sumpf}} \dot{V}_{\text{Sumpf}}$$

4. Luftvolumenstrom am Kopf der Kolonne:

$$\dot{V}_{\text{Luft, Kopf}} = \frac{T_{\text{Kopf}}}{T_{\text{Sumpf}}} \frac{p_{\text{Sumpf}}}{p_{\text{Kopf}}} \dot{V}_{\text{Luft, Sumpf}}$$

5. Gesamtvolumenstrom am Kopf der Kolonne:

$$\dot{V}_{\text{Kopf}} = \dot{V}_{\text{Luft, Kopf}} + \dot{V}_{\text{Luft, Kopf}} \frac{y_{\text{CO}_2}}{y_{\text{Luft, Kopf}}} + \dot{V}_{\text{Luft, Kopf}} \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{Luft}}}$$

8.4 Berechnung der trockenen Gaszusammensetzung sowie Reproduzierbarkeit und Fehler der Messung

Wie in **Abschnitt 3.3.1** beschrieben, werden die Gasproben online mit Hilfe eines GC vermessen. Aus den erhaltenen Chromatogrammen kann mit Hilfe eines zuvor vermessenen Testgases die Konzentration an CO₂ im Gemisch CO₂ / Luft nach folgendem Schema bestimmt werden:

1. Flächenanteil von CO₂ im Chromatogramm des Testgases (y_{CO_2} bekannt):

$$A_{\% \text{CO}_2, \text{ Testgas}} = \frac{A_{\text{CO}_2, \text{ Testgas}}}{A_{\text{CO}_2, \text{ Testgas}} + A_{\text{Luft, Testgas}}}$$

2. Flächenanteil von CO₂ im Chromatogramm der Probe (y_{CO_2} unbekannt):

$$A_{\% \text{CO}_2, \text{ Probe}} = \frac{A_{\text{CO}_2, \text{ Probe}}}{A_{\text{CO}_2, \text{ Probe}} + A_{\text{Luft, Probe}}}$$

3. CO₂ Konzentration in der Probe:

$$y_{\text{CO}_2, \text{ Probe}} = y_{\text{CO}_2, \text{ Testgas}} \frac{A\%_{\text{CO}_2, \text{ Probe}}}{A\%_{\text{CO}_2, \text{ Testgas}}}$$

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Messungen wurden zwei verschiedene Testgase je dreimal vermessen und der zur Berechnung verwendete Flächenanteil von CO₂ bestimmt:

- Testgas I (14,73 Vol-%)

$$A\%_{\text{CO}_2, 1. \text{ Messung}} = \frac{295.738,69}{295.738,69 + 1.441.258,40} = 0,170$$

$$A\%_{\text{CO}_2, 2. \text{ Messung}} = \frac{299.383,36}{299.383,36 + 1.458.144,43} = 0,170$$

$$A\%_{\text{CO}_2, 3. \text{ Messung}} = \frac{301.029,52}{301.029,52 + 1.470.439,81} = 0,170$$

- Testgas II (0,544 Vol-%)

$$A\%_{\text{CO}_2, 1. \text{ Messung}} = \frac{12.889,76}{12.889,76 + 1.969.219,77} = 0,0065$$

$$A\%_{\text{CO}_2, 2. \text{ Messung}} = \frac{13.004,82}{13.004,82 + 1.989.975,13} = 0,0065$$

$$A\%_{\text{CO}_2, 3. \text{ Messung}} = \frac{12.953,79}{12.953,79 + 1.984.458,92} = 0,0065$$

Zur Bestimmung des Fehlers der Messungen wurde die Konzentration eines Testgases jeweils unter Nutzung des anderen Testgases wie bei der Untersuchung einer unbekannten Probe berechnet:

- Testgas I zur Bestimmung von Testgas II

$$A\%_{\text{CO}_2, \text{ Testgas I}} = 0,170$$

$$A\%_{\text{CO}_2, \text{ Testgas II}} = 0,0065$$

$$y_{\text{CO}_2, \text{ Testgas II}} = 14,73 \cdot \frac{0,0065}{0,170} = 0,563$$

$$\text{Fehler} = \frac{0,563 - 0,544}{0,544} = +3,5\%$$

- Testgas II zur Bestimmung von Testgas I

$$A_{\text{CO}_2, \text{ Testgas II}}^{\%} = 0,0065$$

$$A_{\text{CO}_2, \text{ Testgas I}}^{\%} = 0,170$$

$$y_{\text{CO}_2, \text{ Testgas I}} = 0,544 \cdot \frac{0,170}{0,0065} = 14,23$$

$$\text{Fehler} = \frac{14,23 - 14,73}{14,73} = -3,4\%$$

8.5 Berechnung und Reproduzierbarkeit der Flüssigkeitsanalytik

Wie in **Abschnitt 3.3.2** beschrieben, wird die Zusammensetzung der flüssigen Phase über die Kombination von zwei verschiedenen Messungen bestimmt. Die Bestimmung des CO_2 -Anteils erfolgt dabei über die sogenannte Chittik-Apparatur und die Bestimmung des Amin Anteils über eine Säure-Base Titration. Folgendes Schema zeigt die Schritte zur Auswertung:

1. Berechnung der CO_2 -Konzentration aus dem freigesetzten Volumen:

$$w_{\text{CO}_2} = \frac{R_G T_{\text{Messung}} M_{\text{CO}_2}}{p_{\text{Messung}} V_{\text{CO}_2} m_{\text{Einwaage}}}$$

2. Berechnung der Amin-Konzentration aus dem Verbrauch an HCl (t : Titer der HCl -Lösung):

$$w_{\text{Amin}} = \frac{V_{\text{HCl}} c_{\text{HCl}} t M_{\text{Amin}}}{m_{\text{Einwaage}}}$$

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Messung der Aminkonzentration wurden Proben beider Amine bei zwei Konzentrationen und sowohl mit als auch ohne CO_2 analysiert. **Abbildung 8.3** zeigt die aus der Titration berechneten Aminkonzentrationen. Es ist gut zu erkennen, dass die Konzentration reproduzierbar gemessen werden kann, die niedrigeren Werte für die Proben mit CO_2 lassen sich auf den zusätzlichen CO_2 -Gehalt zurückführen. Die Standardabweichung der Messung liegt im Schnitt bei guten 0,04 Gew.%.

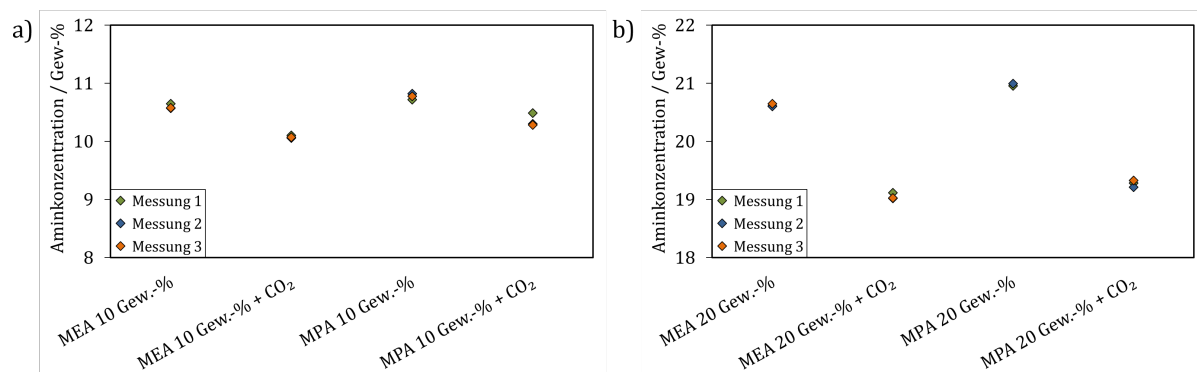


Abbildung 8.3: Reproduzierbarkeit der Messung der Aminkonzentration für 10 Gew.-% (a) und 20 Gew.-%.

8.6 Messwerte Absorptionsmessungen B1-250/MEA

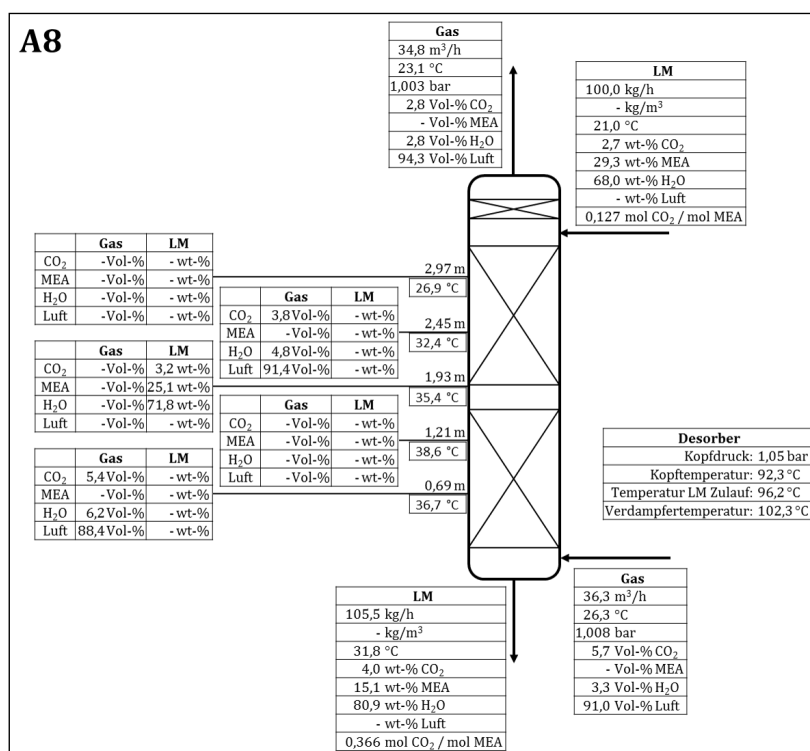


Abbildung 8.4: Messergebnisse zum Experiment A8.

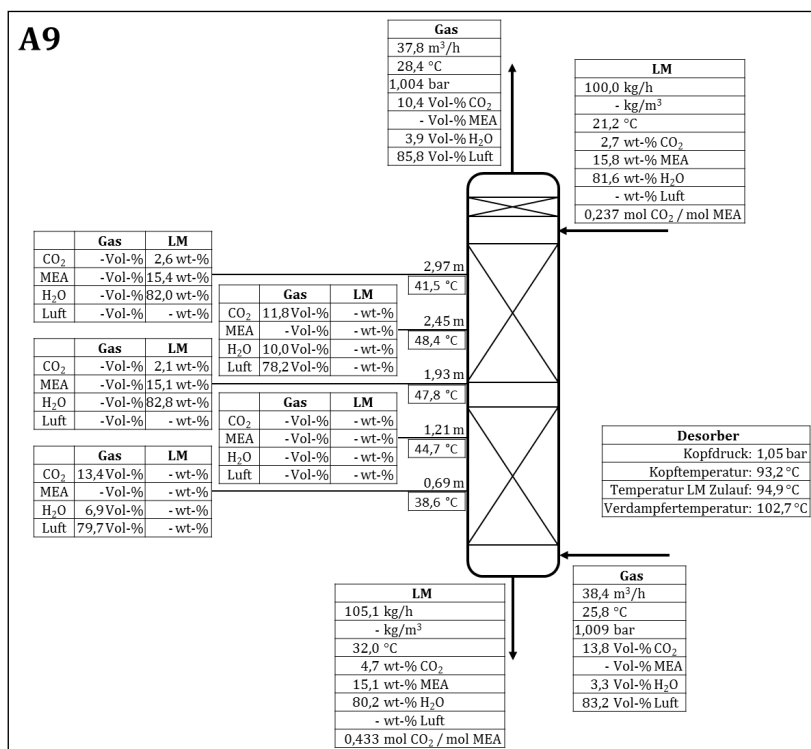


Abbildung 8.5: Messergebnisse zum Experiment A9.

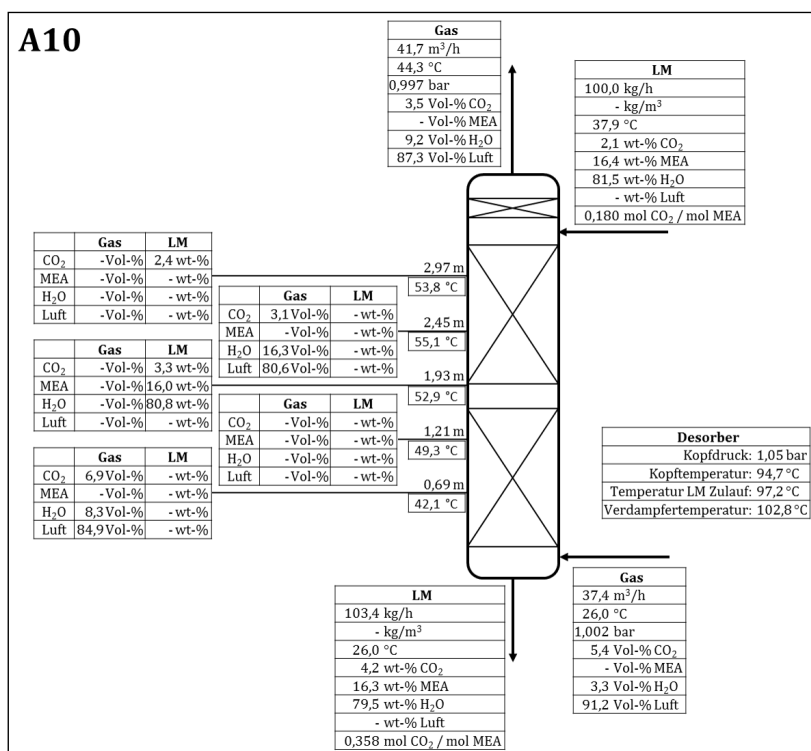


Abbildung 8.6: Messergebnisse zum Experiment A10.

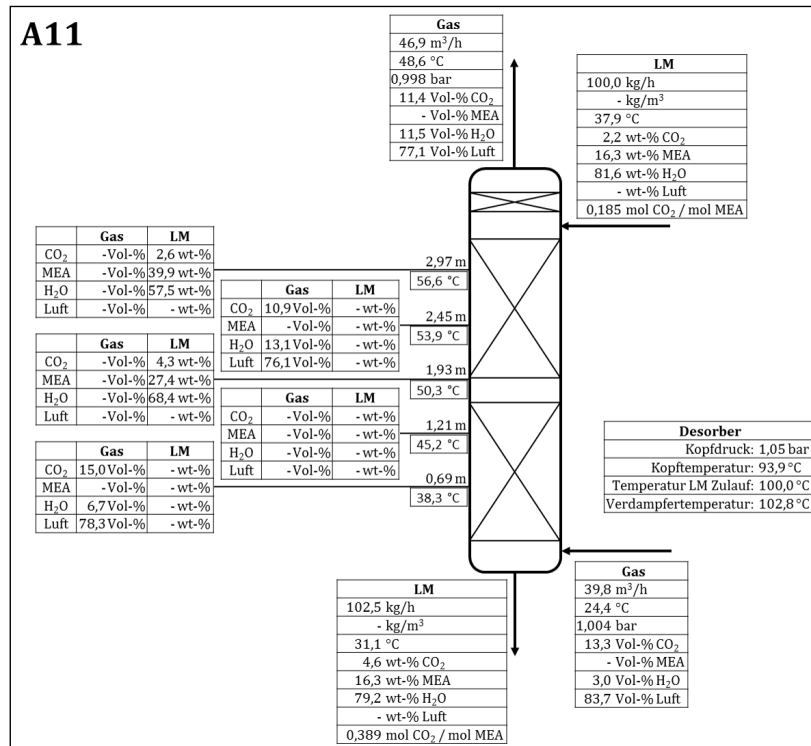


Abbildung 8.7: Messergebnisse zum Experiment A11.

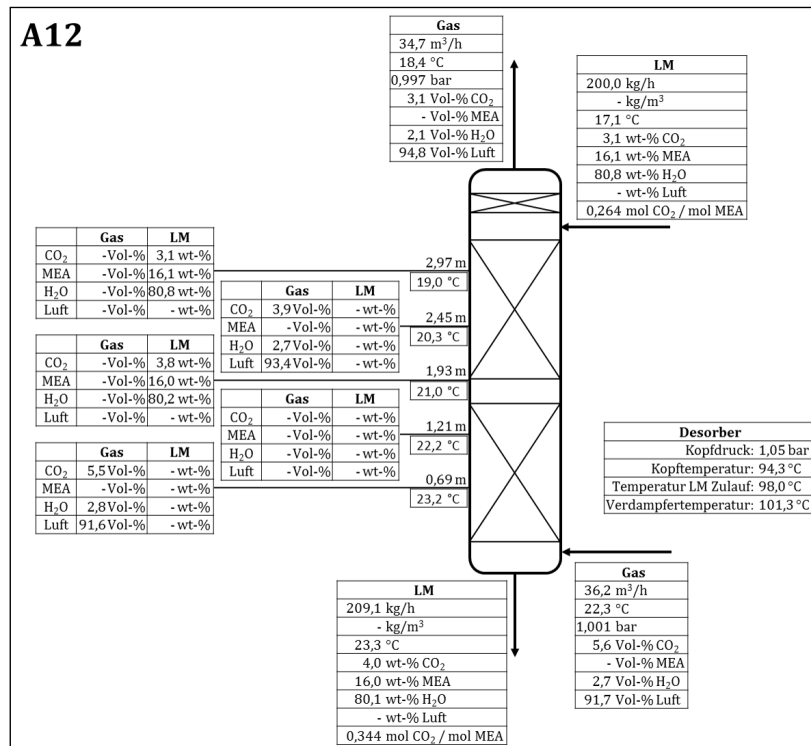


Abbildung 8.8: Messergebnisse zum Experiment A12.

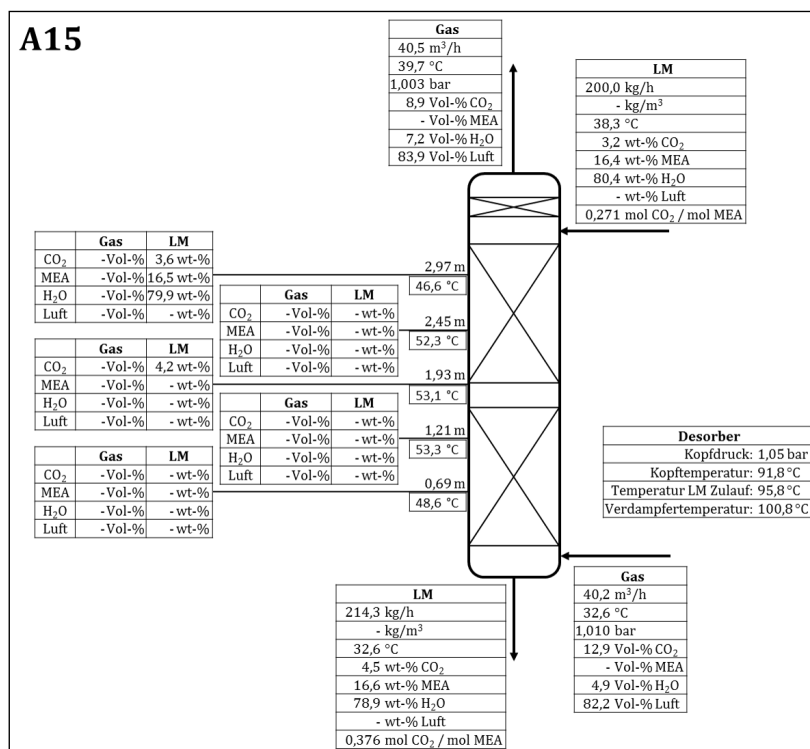


Abbildung 8.11: Messergebnisse zum Experiment A15.

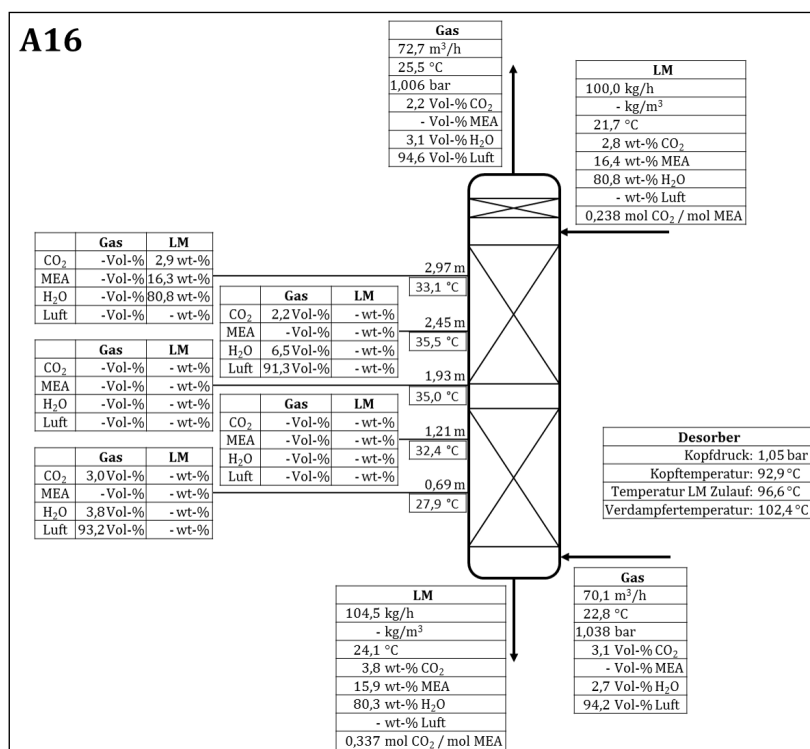


Abbildung 8.12: Messergebnisse zum Experiment A16.

8.7 Messwerte Absorptionsmessungen B1-250.75/MEA

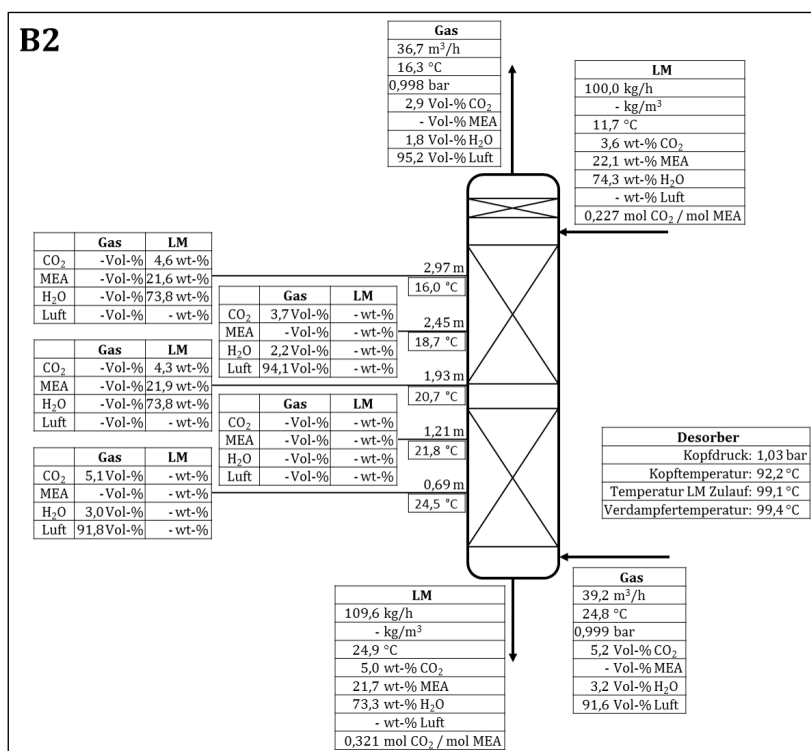


Abbildung 8.13: Messergebnisse zum Experiment B2.

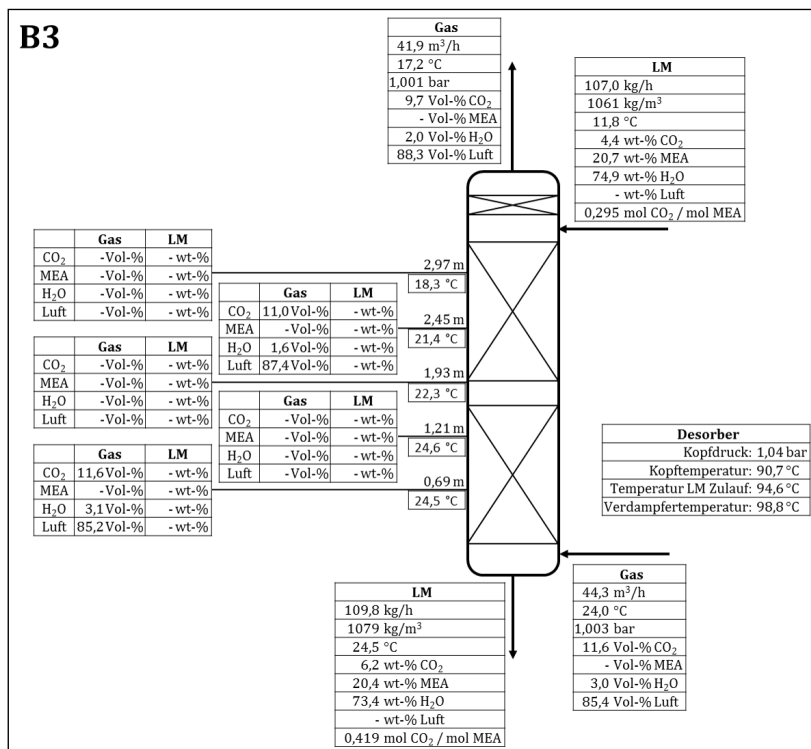


Abbildung 8.14: Messergebnisse zum Experiment B3.

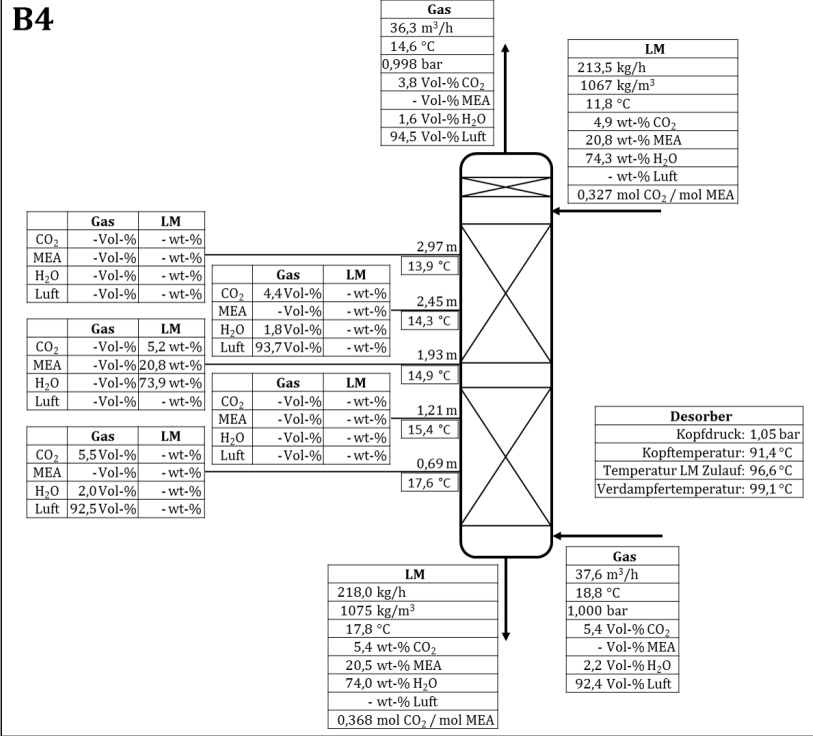


Abbildung 8.15: Messergebnisse zum Experiment B4.

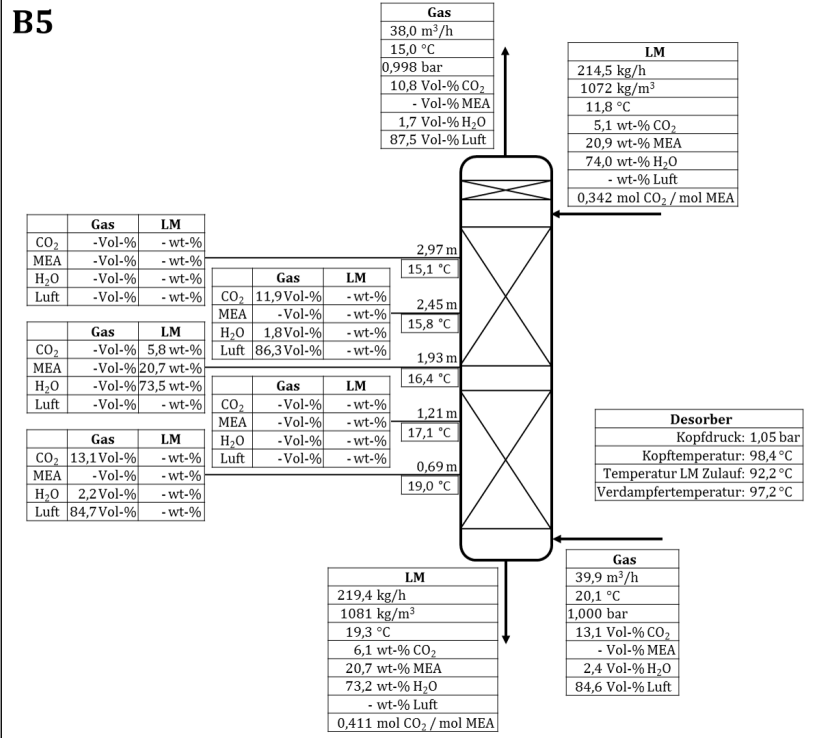


Abbildung 8.16: Messergebnisse zum Experiment B5.

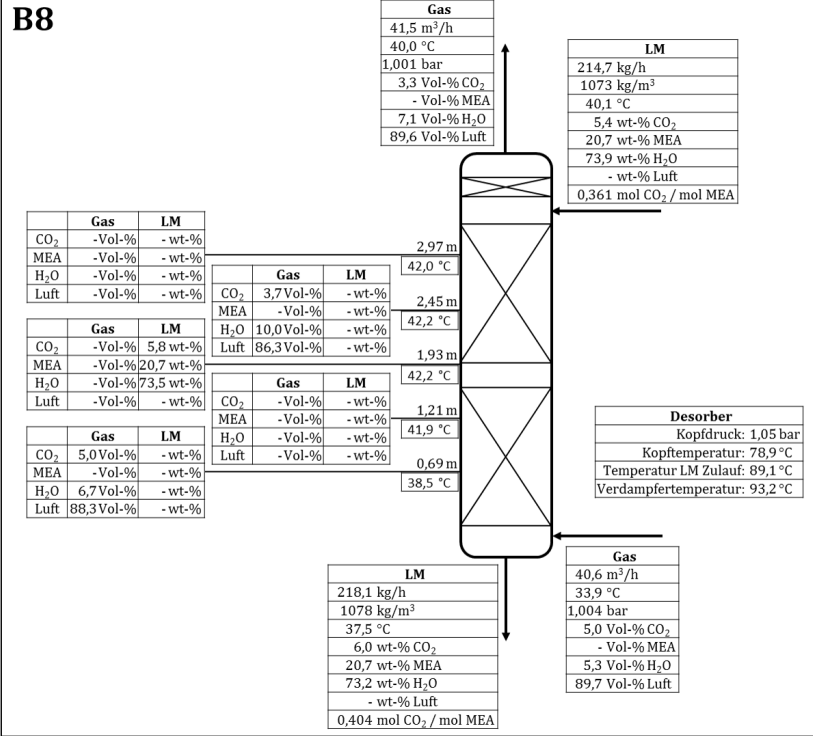


Abbildung 8.19: Messergebnisse zum Experiment B8.

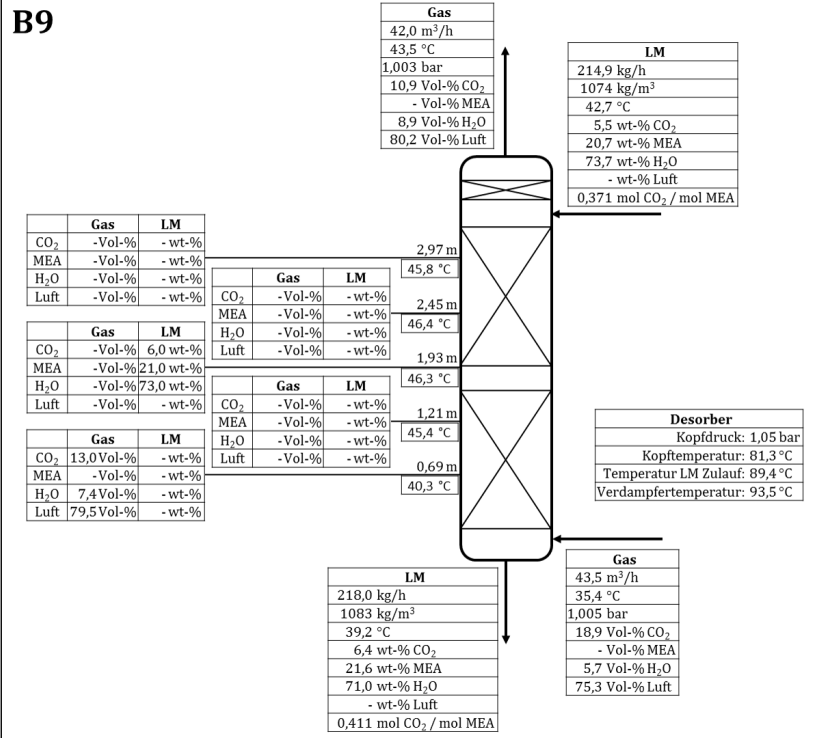


Abbildung 8.20: Messergebnisse zum Experiment B9.

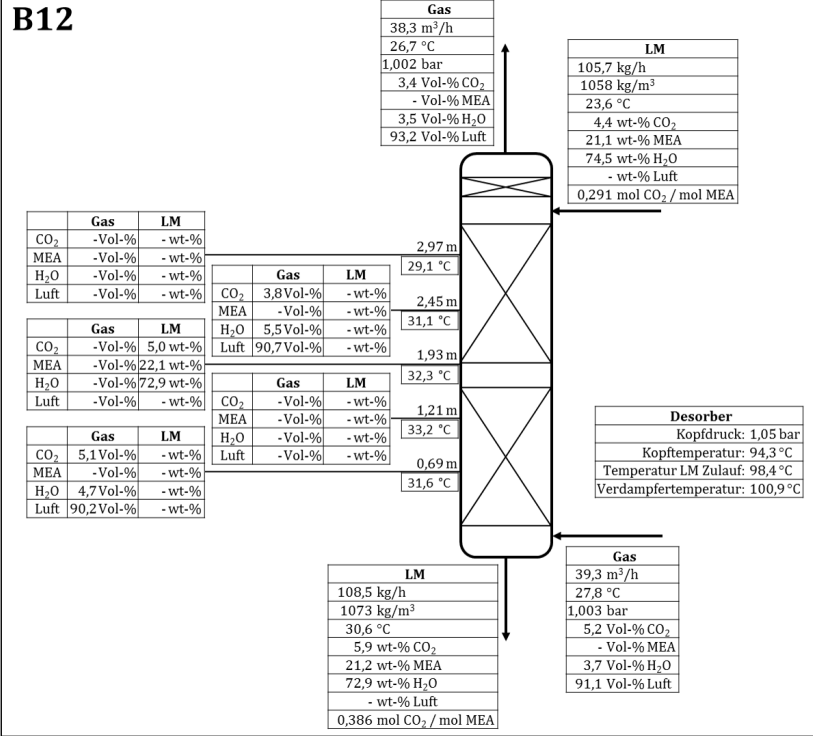


Abbildung 8.23: Messergebnisse zum Experiment B12.

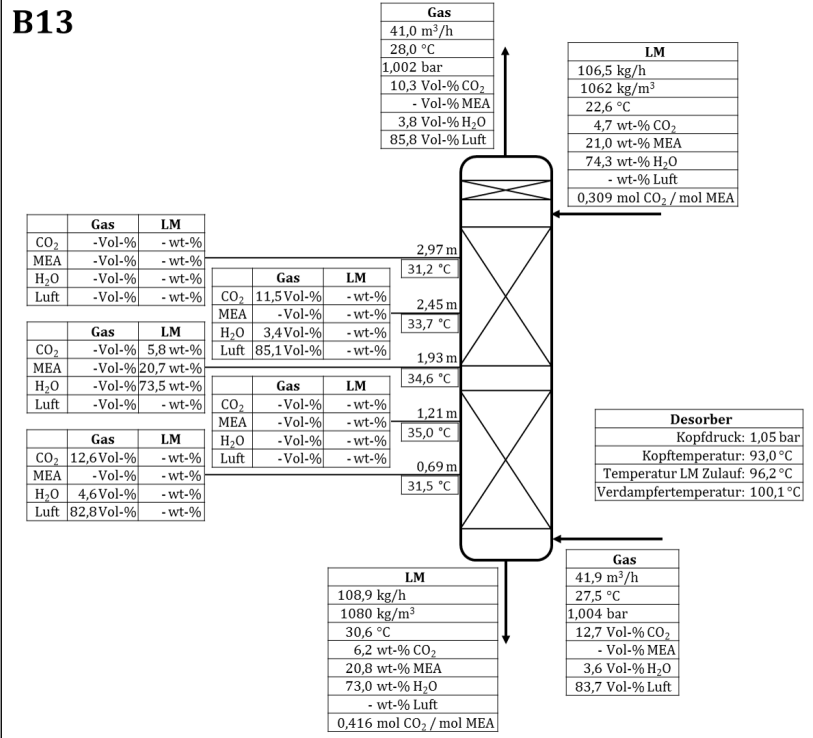


Abbildung 8.24: Messergebnisse zum Experiment B13.

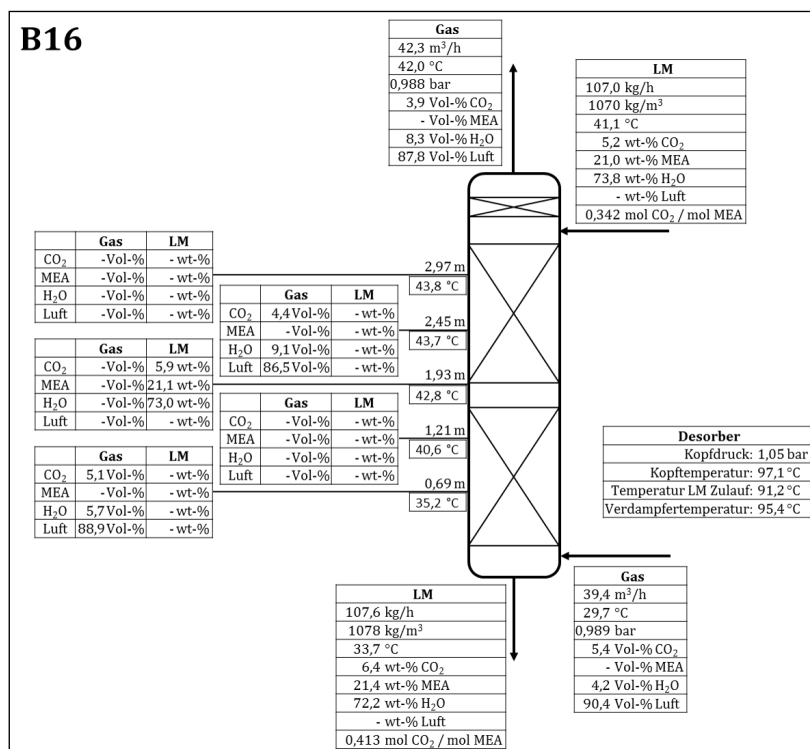


Abbildung 8.27: Messergebnisse zum Experiment B16.

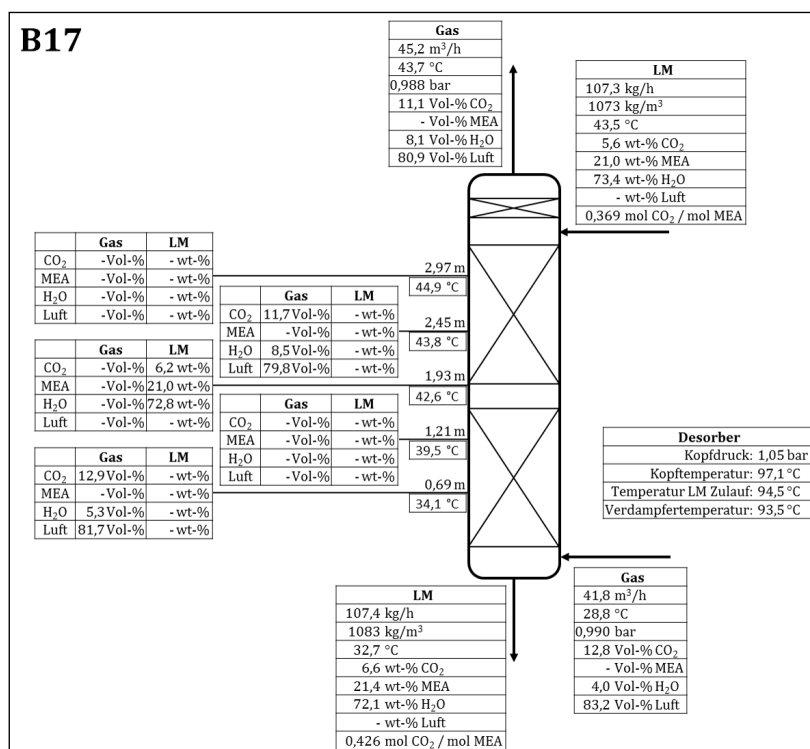


Abbildung 8.28: Messergebnisse zum Experiment B17.

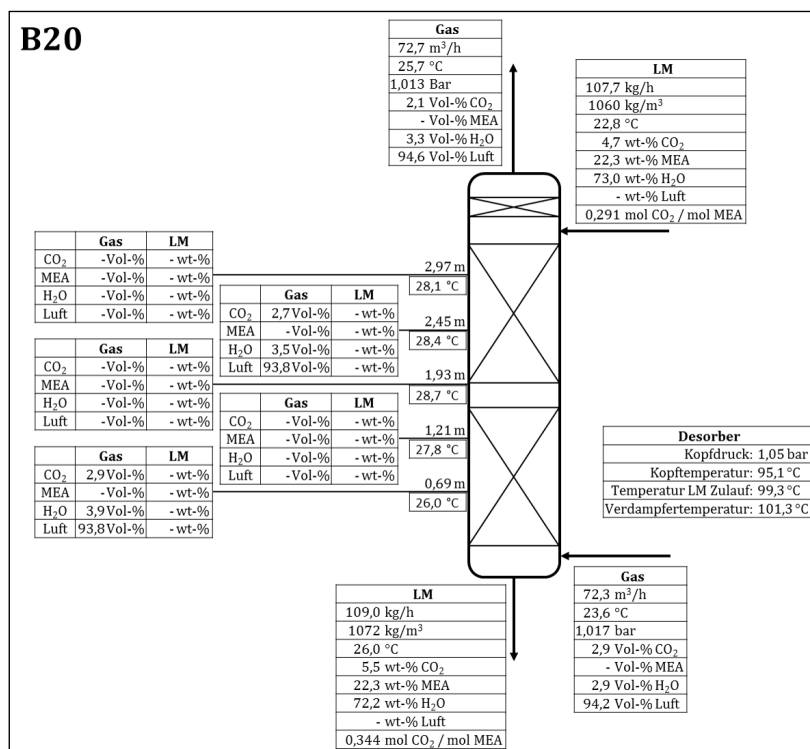


Abbildung 8.31: Messergebnisse zum Experiment B20.

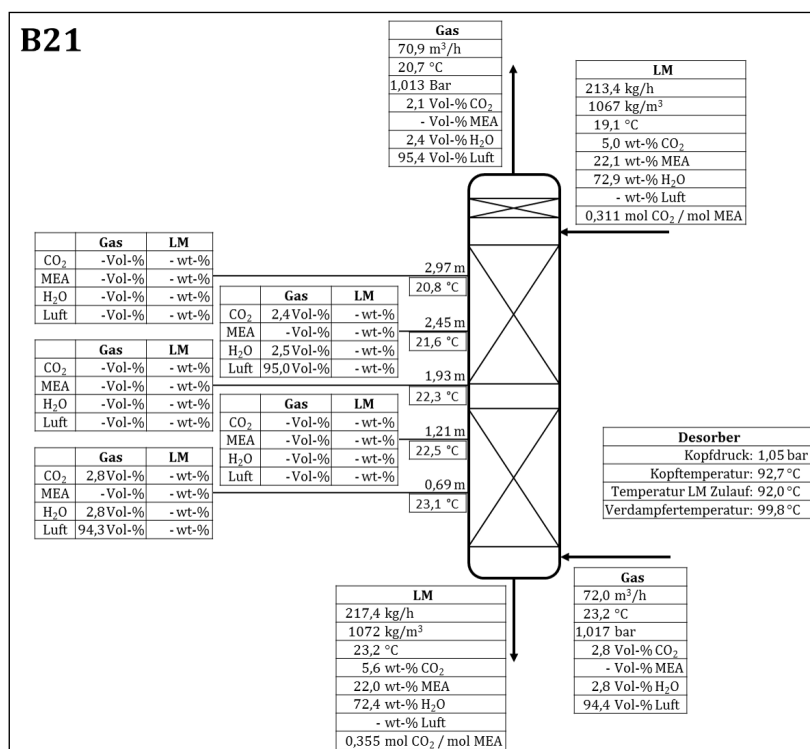


Abbildung 8.32: Messergebnisse zum Experiment B21.

8.8 Messwerte Absorptionsmessungen B1-250.75/MPA

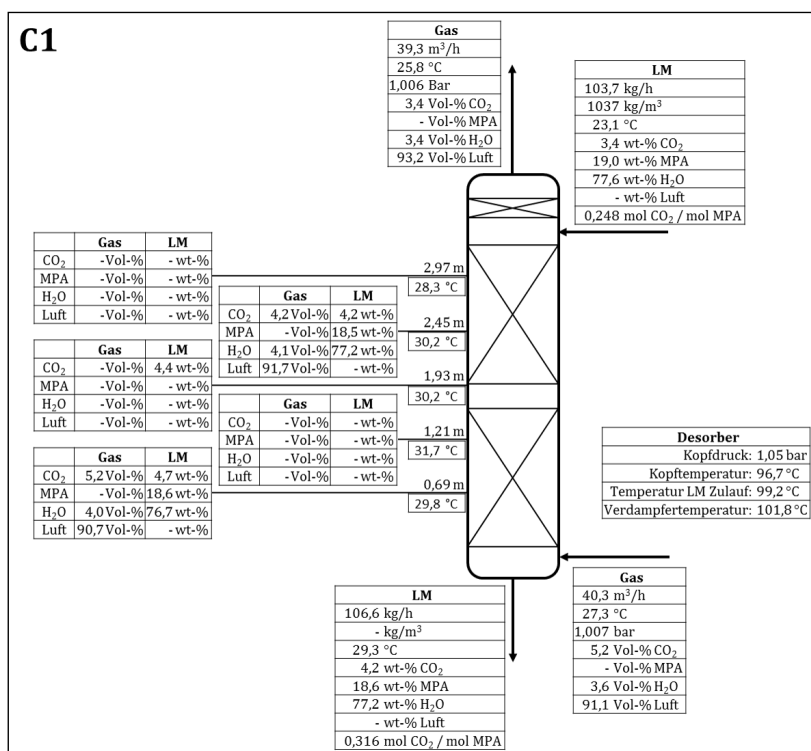


Abbildung 8.33: Messergebnisse zum Experiment C1.

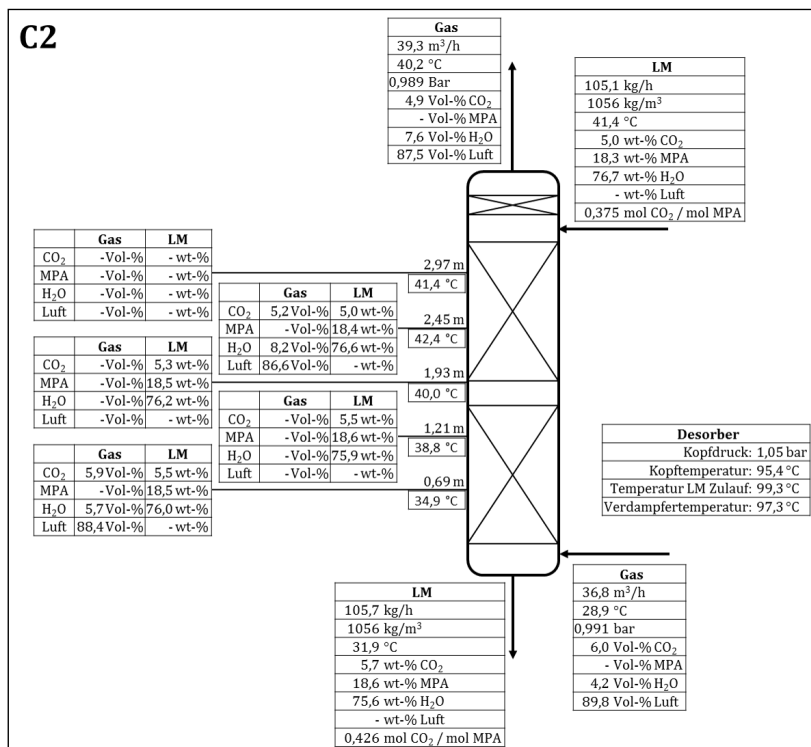


Abbildung 8.34: Messergebnisse zum Experiment C2.

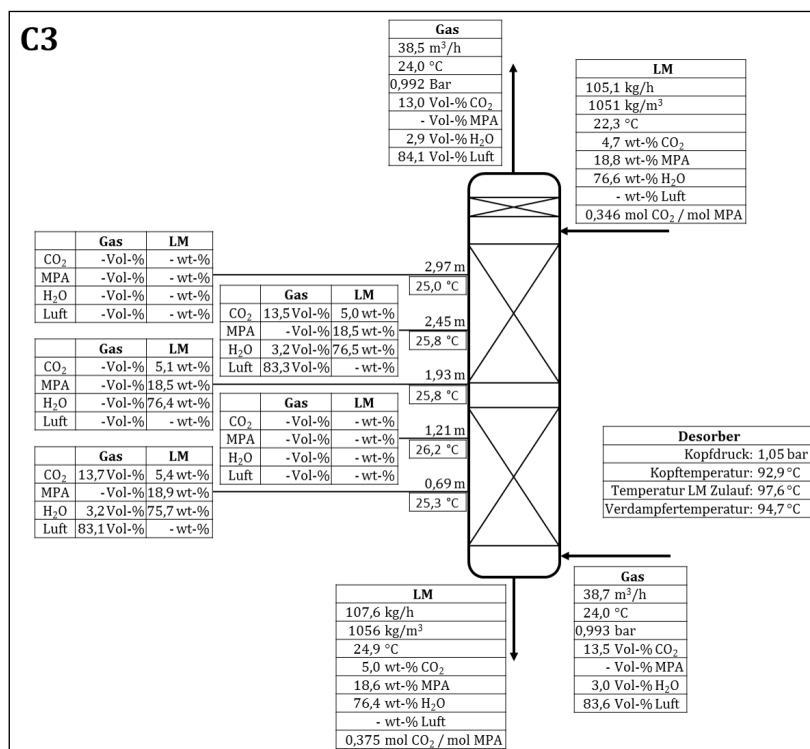


Abbildung 8.35: Messergebnisse zum Experiment C3.

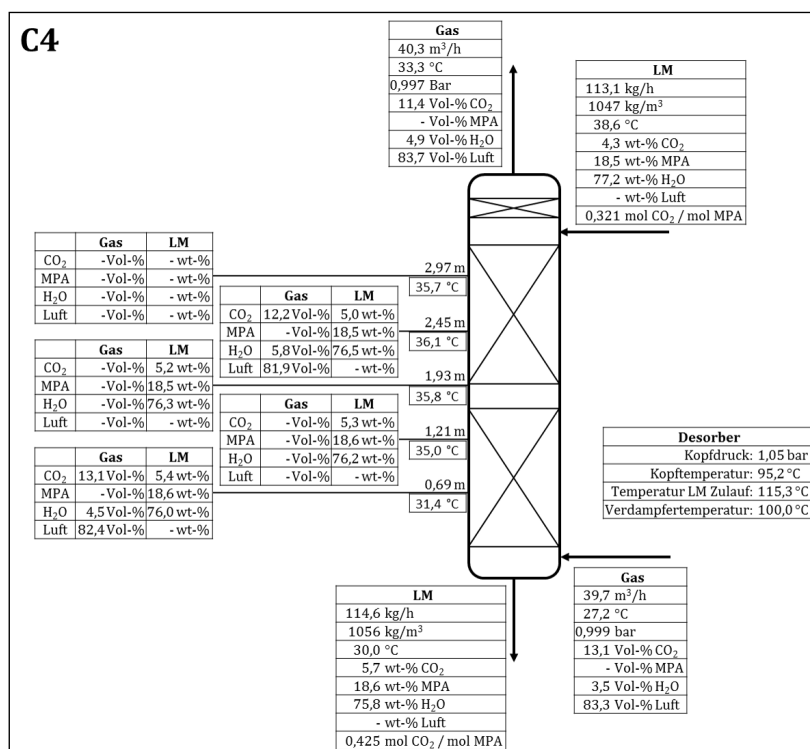


Abbildung 8.36: Messergebnisse zum Experiment C4.

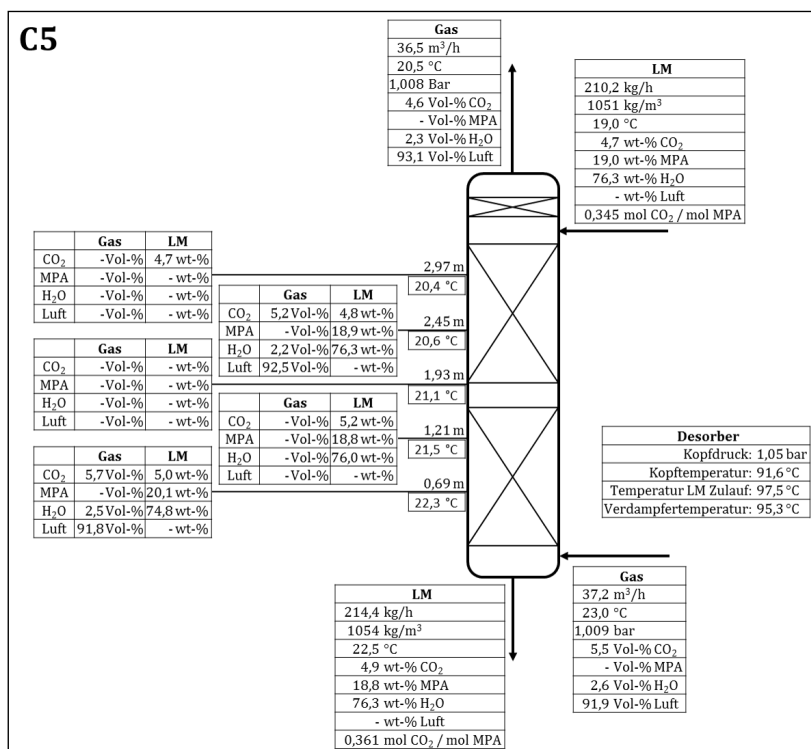


Abbildung 8.37: Messergebnisse zum Experiment C5.

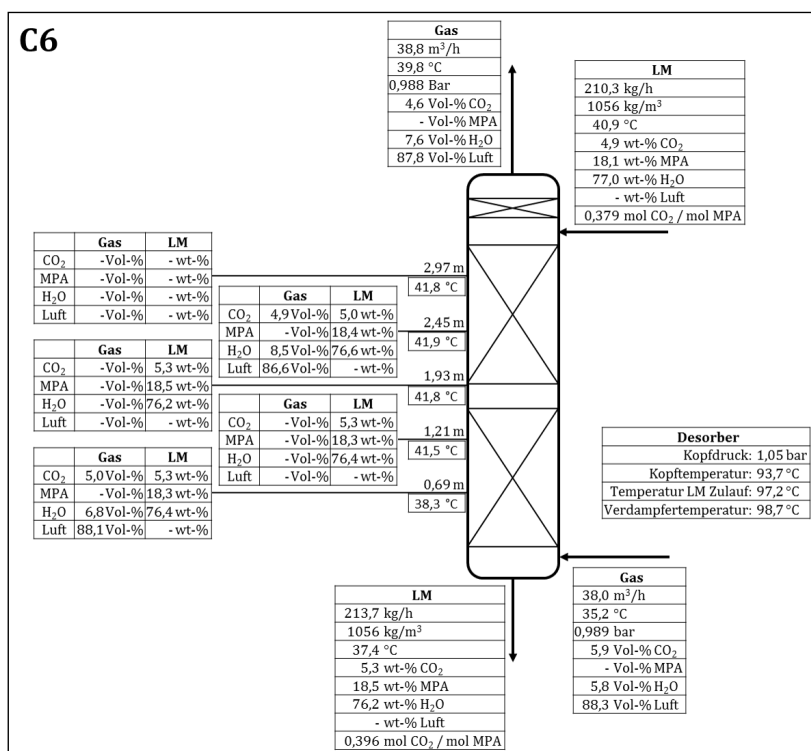


Abbildung 8.38: Messergebnisse zum Experiment C6.

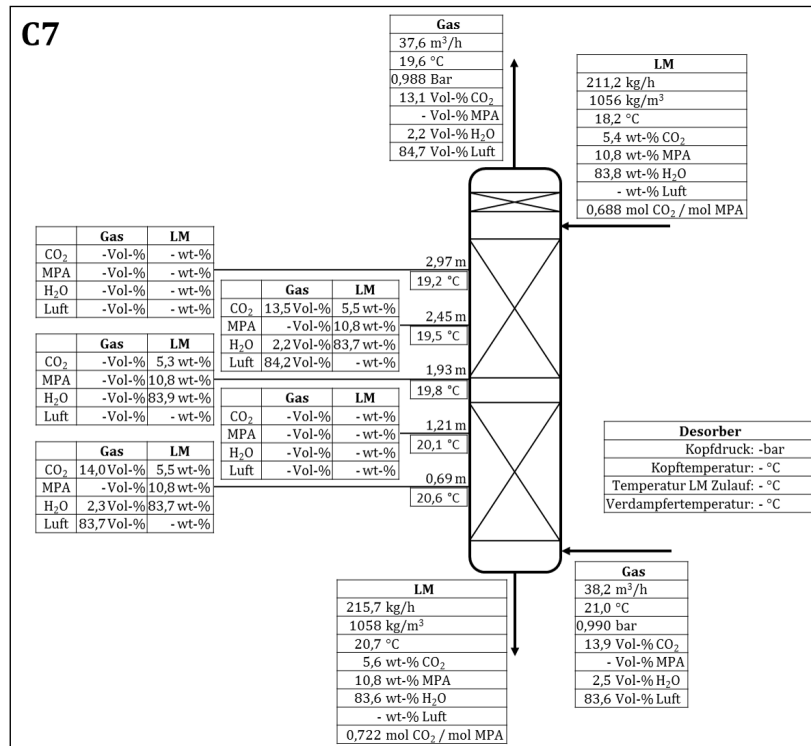


Abbildung 8.39: Messergebnisse zum Experiment C7.

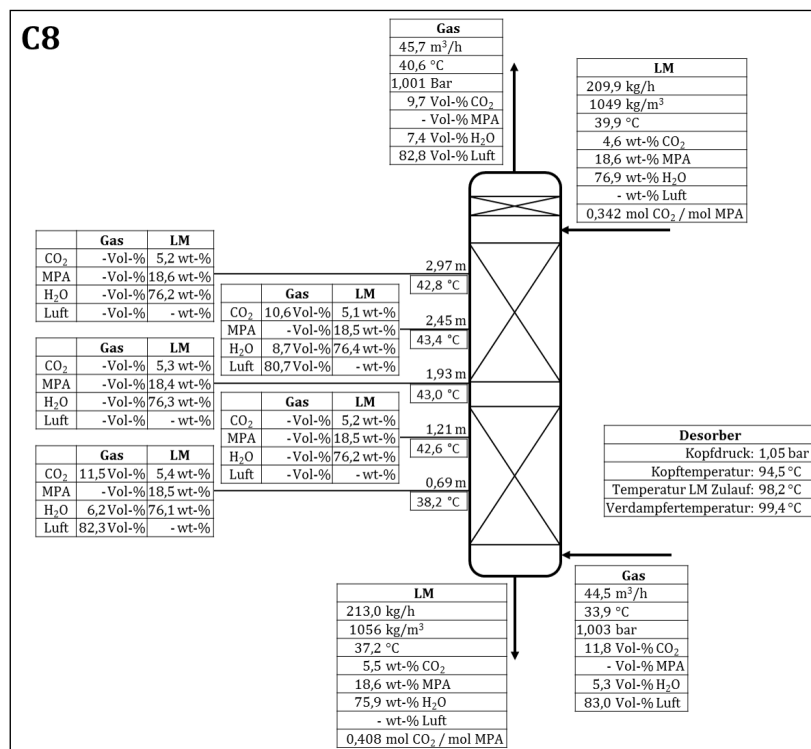


Abbildung 8.40: Messergebnisse zum Experiment C8.

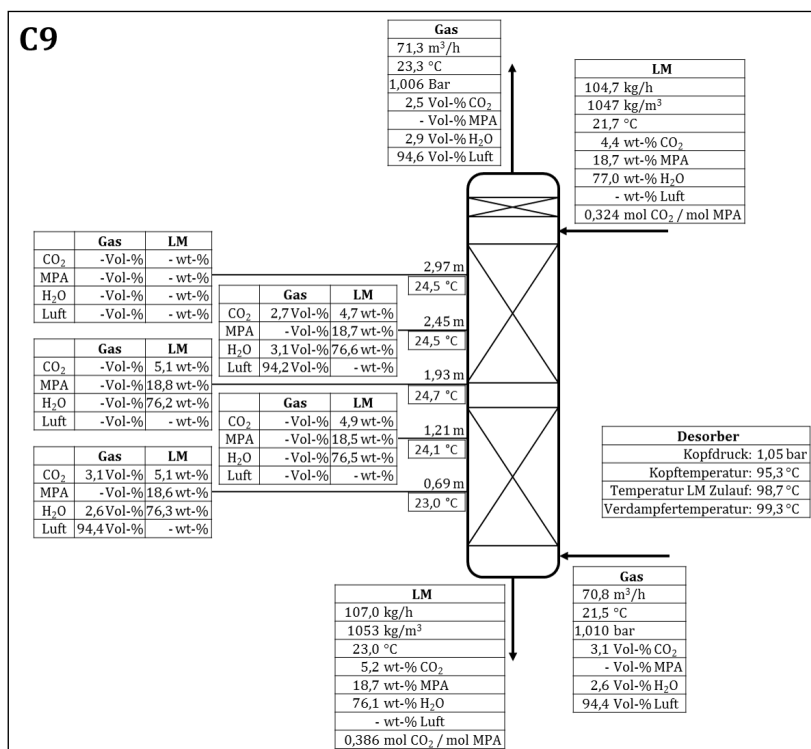


Abbildung 8.41: Messergebnisse zum Experiment C9.

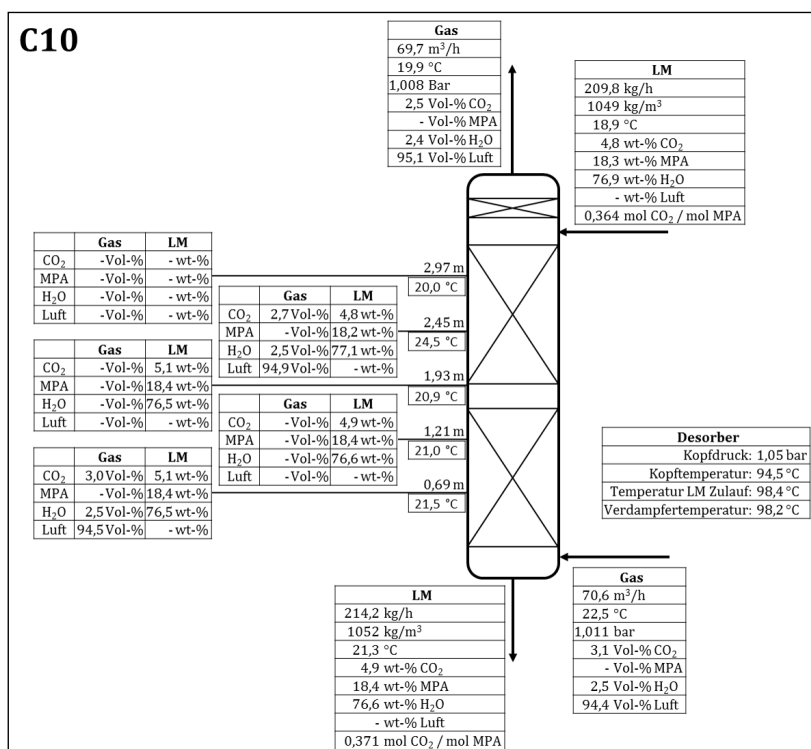


Abbildung 8.42: Messergebnisse zum Experiment C10.

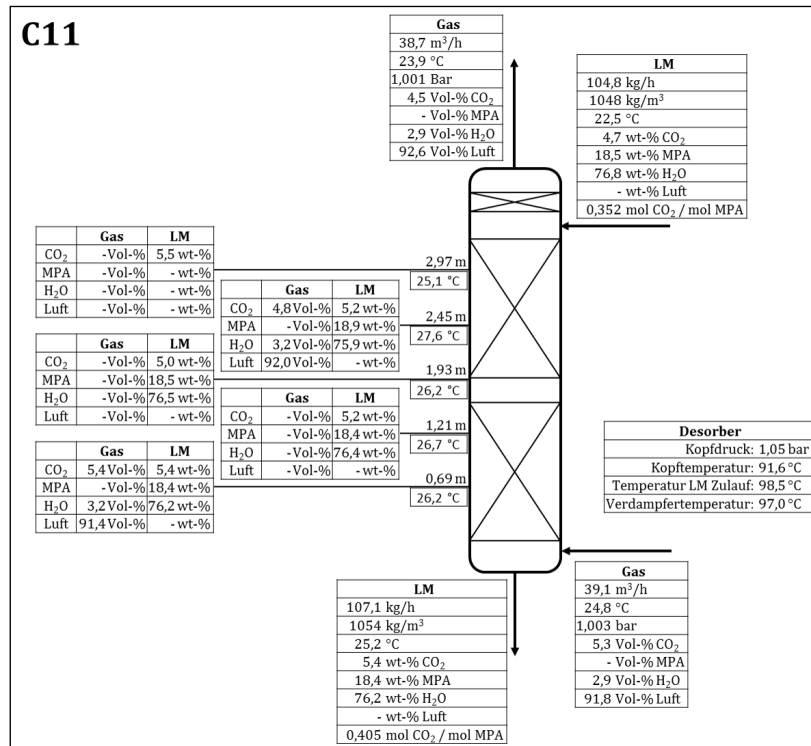


Abbildung 8.43: Messergebnisse zum Experiment C11.

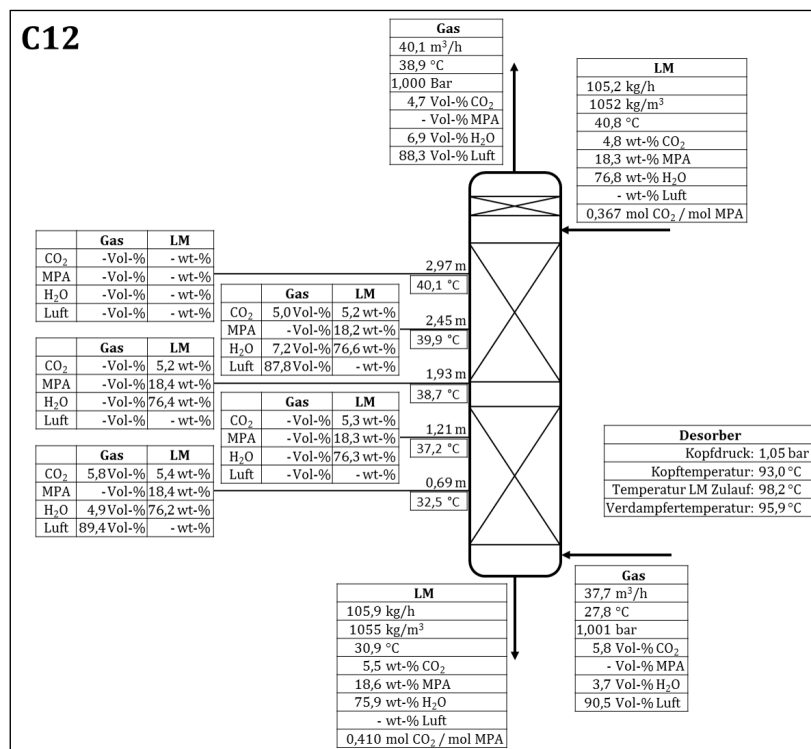


Abbildung 8.44: Messergebnisse zum Experiment C12.

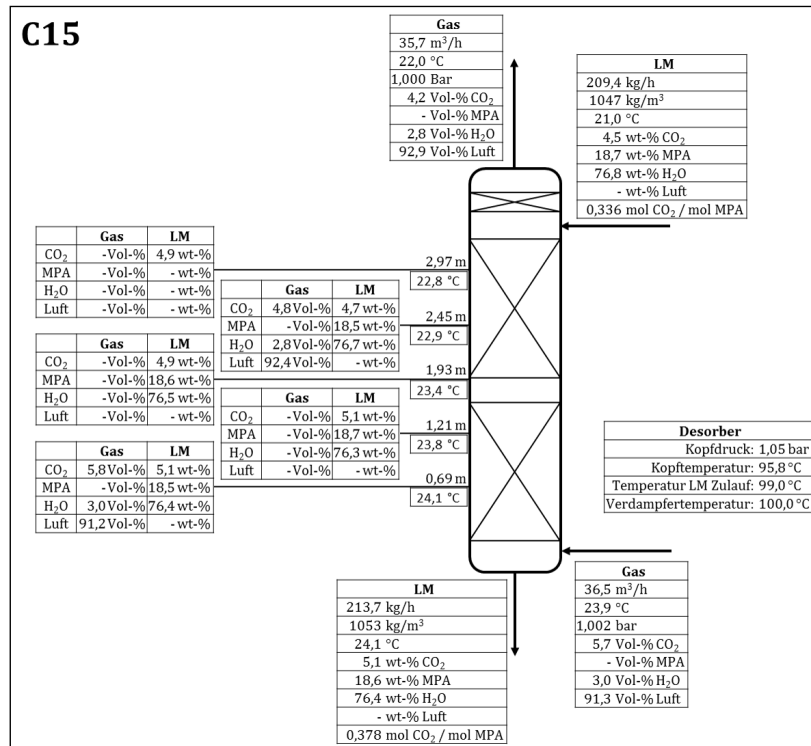


Abbildung 8.47: Messergebnisse zum Experiment C15.

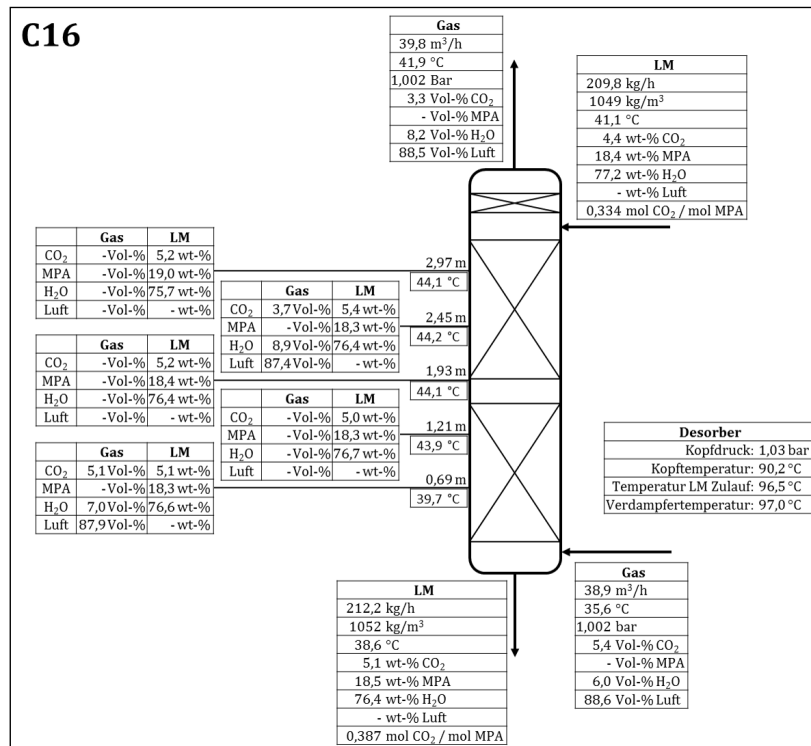


Abbildung 8.48: Messergebnisse zum Experiment C16.

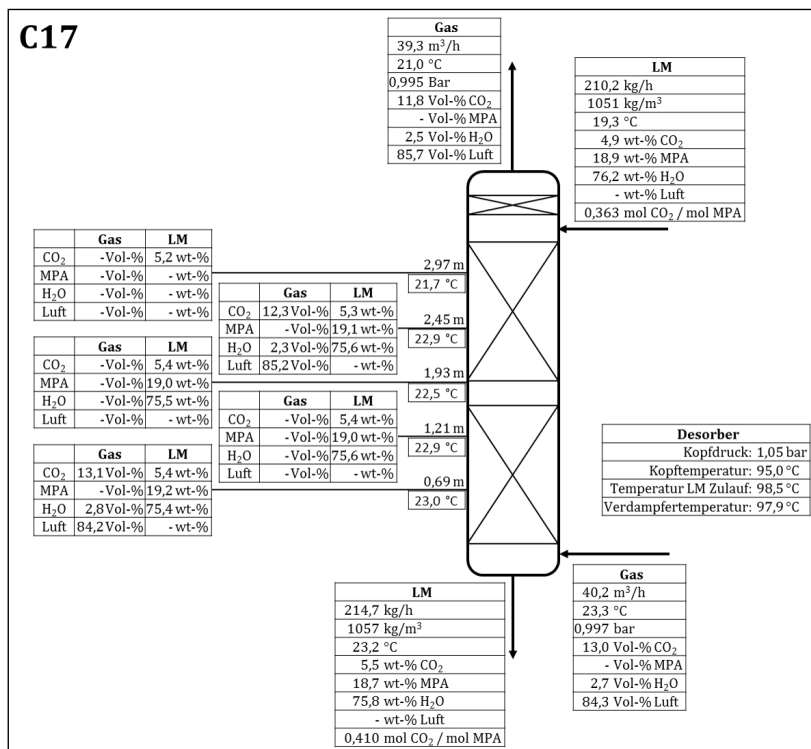


Abbildung 8.49: Messergebnisse zum Experiment C17.

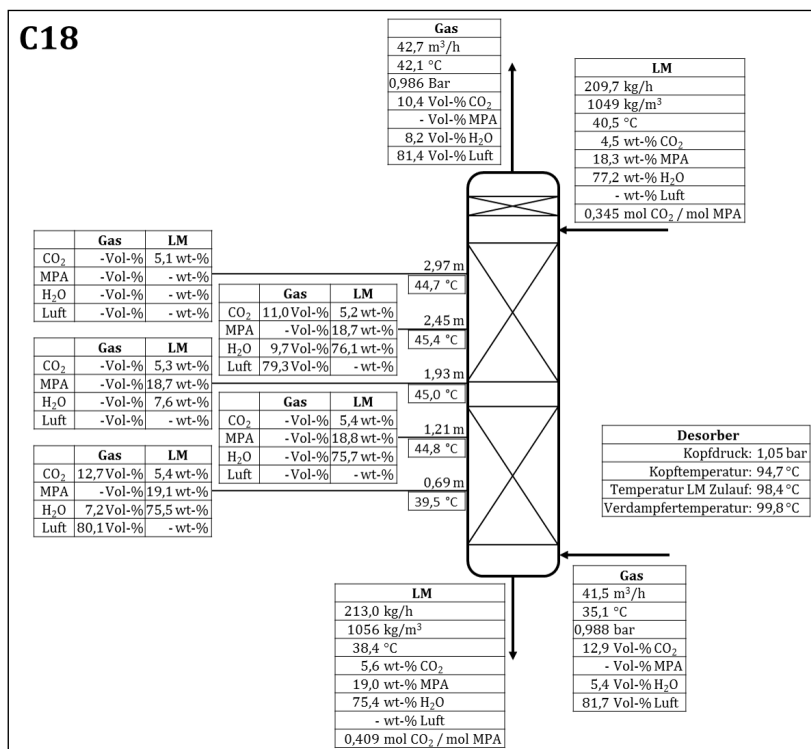


Abbildung 8.50: Messergebnisse zum Experiment C18.

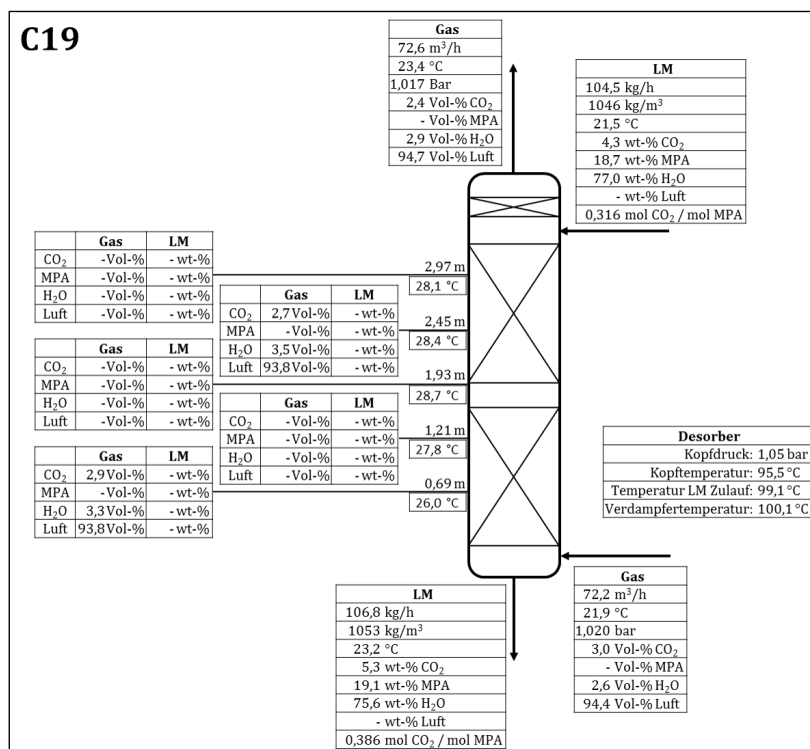


Abbildung 8.51: Messergebnisse zum Experiment C19.

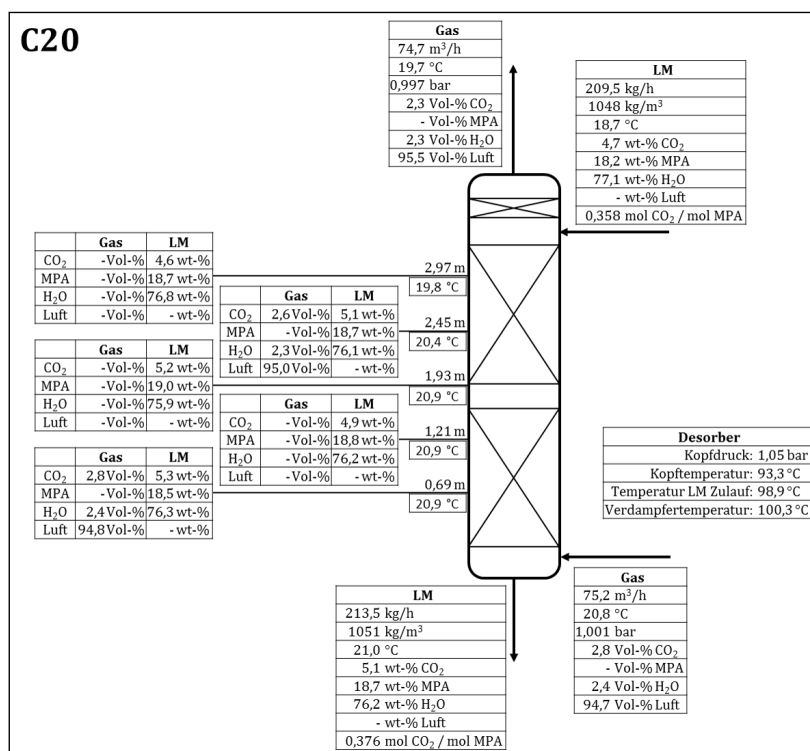


Abbildung 8.52: Messergebnisse zum Experiment C20.

Literaturverzeichnis

- Aboudheir, A., Tontiwachwuthikul, P. und Idem, R.: Rigorous model for predicting the behavior of CO₂ absorption into AMP in packed-bed absorption columns, **2006**. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (8), 2553-2557.
- Aboudheir, A. und McIntyre, G.: Industrial design and optimization of CO₂ capture, dehydration and compression facilities, **2008**. *87th Annual GPA Convention*, Grapevine, USA.
- Abu-Zahra M. R. M., Abbas, Z., Singh, P. und Feron, P.: Carbon dioxide post-combustion capture: Solvent technologies - Overview, status and future directions. In Mendez-Vilas, A. (Hrsg.): *Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments*, **2013**. Formatex Research Center, Badajoz (Spain).
- Arcis, H., Rodier, L. und Coxam, J.-Y.: Enthalpy of solution of CO₂ in aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol, **2007**. *Journal of Chemical Thermodynamics* 39 (6), 878-887.
- Aroonwilas, A. und Tontiwachwuthikul, P.: High-efficiency structured packing for CO₂ separation using 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP), **1997**. *Separation and Purification Technology* 12 (1), 67-79.
- Aroonwilas, A. und Veawab, A.: Characterization and comparison of the CO₂ absorption performance into single and blended alkanolamines in a packed column, **2004**. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (9), 2228-2237.
- Aspen Technology Inc.: Rate-based model of the CO₂ capture process by MEA using Aspen Plus, **2012**. Burlington: Aspen.
- Austgen, D. M., Rochelle, G. T., Peng, X. und Chen, C.-C.: Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems using the electrolyte-NRTL equation, **1989**. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 28 (7), 1060-1073.
- Bathen, D. und Ciprian, J.: Adsorption. In Goedecke, R. (Hrsg.): *Fluidverfahrenstechnik - Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis*, **2006**. Wiley-VCH, Weinheim.
- Billet, R. und Schultes M.: Prediction of mass transfer columns with dumped and arranged packings: Updated summary of the calculation method of Billet and Schultes, **1999**. *Chemical Engineering Research and Design* 77 (6), 498-504.

- Bottoms, R. R.: Organic bases for gas purification, **1931**. *Industrial and Engineering Chemistry* 23 (5), 501-504.
- Brennecke, J. F. und Gurkan, B. E.: Ionic liquids for CO₂ capture and emission reduction, **2010**. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1 (24), 3459-3464.
- Caplow, M.: Kinetics of carbamate formation and breakdown, **1968**. *Journal of the American Chemical Society* 90 (24), 6795-6803.
- CAPSOL: Design technologies for multiscale innovation and integration in post-combustion CO₂-capture: From molecules to unit operations and integrated plants. Projektlaufzeit vom 1.11.2011 bis 30.10.2014, www.capsol-project.eu.
- Chasanis, P., Lautenschleger, A. und Kenig, E. Y.: Numerical investigation of carbon dioxide absorption in a falling-film micro-contactor, **2010**. *Chemical Engineering Science* 65 (3), 1125-1133.
- Crooks, J. E. und Donnellan, J. P.: Kinetics and mechanism of the reaction between carbon dioxide and amines in aqueous solution, **1989**. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* 2 (4), 331-333.
- Cullinane, J. T. und Rochelle, G. T.: Carbon dioxide absorption with aqueous potassium carbonate promoted by piperazine, **2004**. *Chemical Engineering Science* 59 (17), 3619-3630.
- Damartzis, T., Papadopoulos, A. I. und Seferlis, P.: Process flowsheet design optimization for various amine-based solvents in post-combustion CO₂ capture plants, **2015**. *Journal of Cleaner Production* 111, 204-216.
- Danckwerts, P. V.: Significance of liquid-film coefficients in gas absorption, **1951**. *Industrial & Engineering Chemistry* 43 (6), 1460-1467.
- Danckwerts, P. V.: The reaction of CO₂ with ethanolamines, **1979**. *Chemical Engineering Science* 34 (4), 443-446.
- Darde, V., Thomsen, K., van Well, W. J. M. und Stenby, E. H.: Chilled ammonia process for CO₂ capture, **2009**. *Energy Procedia* 1, 1035-1042.
- Donaldson, T. L. und Nguyen, Y. N.: Carbon dioxide reaction kinetics and transport in aqueous amine membranes, **1980**. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 19 (3), 260-266.
- Dong, L., Chen, J. und Gao, G.: Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of 3-amino-1-propanol, **2010**. *Journal of Chemical & Engineering Data* 55 (2), 1030-1034.
- Feron, P. und Puxty, G.: Physics and chemistry of absorption for CO₂ capture to coal power plants. In Stolten, D. und Scherer, V. (Hrsg.): *Efficient Carbon Capture for Coal Power Plants*, **2011**. Wiley-VCH, Weinheim.
- Frank, M. J. W., Kuipers, J. A. M., Versteeg, G. F. und van Swaaij, W. P. M.: Modelling of simultaneous mass and heat transfer with chemical reaction using the Maxwell-Stefan theory - I. Model development and isothermal study, **1995**. *Chemical Engineering Science* 50 (10), 1645-1659.

- Gabrielsen, J., Svendsen, H. F., Michelsen, M. L., Stenby, E. H. und Kontogeorgis, G. M.: Experimental validation of a rate-based model for CO₂ capture using an AMP solution, **2007**. *Chemical Engineering Science* 62 (9), 2397-2413.
- Gal, E.: Ultra cleaning of combustion gas including the removal of CO₂, **2009**. Patent WO2006022885, eingetragen am 12.04.2005.
- Gibbins, J. und Chalmers, H.: Carbon capture and storage, **2008**. *Energy Policy* 36 (12), 4317-4322.
- Harbou, I. von, Imle, M. und Hasse, H.: Modeling and simulation of reactive absorption of CO₂ with MEA: Results for four different packings on two different scales, **2014**. *Chemical Engineering Science* 105, 179-190.
- Henni, A., Li, J. und Tontiwachwuthikul, P.: Reaction kinetics of CO₂ in aqueous 1-amino-2-propanol, 3-amino-1-propanol, and dimethylmonoethanolamine solutions in the temperature range of 298–313 K using the stopped-flow technique, **2008**. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (7), 2213-2220.
- Higbie, R.: The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure, **1935**. *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers* 31, 365-389.
- Hikita, H., Asai, S., Ishikawa, H. und Honda, M.: The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method, **1977**. *The Chemical Engineering Journal* 13 (1), 7-12.
- Hochgesand, G.: Anwendung von Absorptionsverfahren für die CO₂-Entfernung aus Natur- und Synthesegasen, **1968**. *Chemie Ingenieur Technik* 40 (9-10), 432-440.
- Höhlemann, K. und Górak, A.: Absorption. In Goedecke, R. (Hrsg.): *Fluidverfahrenstechnik - Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis*, **2006**. Wiley-VCH, Weinheim.
- Hüpen, B.: *Rigorous Modellierung und Simulation von Chemisorptionsprozessen*, **2008**. Dissertation Universität Dortmund, Verlag Dr. Hut, München.
- Ji, L., Miksche, S. J., Rimpf, L. M. und Farthing, G. A.: CO₂ chemical solvent screening, *Technical Paper*, **2009**. 8th Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration – DOE/NETL, Pittsburgh, USA.
- Julius Montz GmbH: *Online Produktkatalog*, **2013**. Abgerufen am 11.03.2015, URL: montz.de/produkte/montz-strukturpackungen/.
- Kenig, E. Y., Kucka, L. und Górak, A.: Rigorous Modellierung von Reaktivabsorptionsprozessen, **2002**. *Chemie Ingenieur Technik* 74 (6), 745-764.
- Kenig, E. Y.: Komplementäre Modellierung in der Fluidverfahrenstechnik, **2011**. *Chemie Ingenieur Technik* 83 (4), 443-455.
- Knuutila, H., Aronu, U. E., Kvamsdal, H. M. und Chikukwa, A.: Post combustion CO₂ capture with an amino acid salt, **2011**. *Energy Procedia* 4, 1550-1557.

- Koch-Glitsch L.P.: *Produktkatalog - Intalox packed tower systems, structured packing*, **2010**. Abgerufen am 11.03.2015, URL: www.koch-glitsch.com/Document%20Library/KGSP.pdf.
- Kucka, L.: *Modellierung und Simulation der reaktiven Absorption von Sauergasen mit Alkanolaminlösungen*, **2003**. Dissertation Universität Dortmund, Shaker Verlag, Aachen.
- Kvamsdal, H. M. und Rochelle, G. T.: Effects of the temperature bulge in CO₂ absorption from flue gas by aqueous monoethanolamine, **2008**. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (3), 867-875.
- Lautenschleger, A., Olenberg, A. und Kenig, E.Y.: A systematic CFD-based method to investigate and optimise novel structured packings, **2015**. *Chemical Engineering Science* 122, 452-464.
- Leung, D. Y. C., Caramanna, G. und Maroto-Valer, M. M.: An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies, **2014**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39, 426-443.
- Lewis, W. K. und Whitman, W. G.: Principles of gas absorption, **1924**. *Industrial & Engineering Chemistry* 16 (12), 1215-1220.
- Meier, W., Hunkeler, R. und Stöcker, W.-D.: Sulzer Mellapak - Eine neue, geordnete Packung für Stoffaustausch-Apparate, **1979**. *Chemie Ingenieur Technik* 51 (2), 119-122.
- Menon, A und Duss, M.: Neue Möglichkeiten der Prozessintensivierung, **2011**. *Sulzer Technical Review* (2), 14-17.
- Mondal, M. K., Balsora, H. und Varshney, P.: Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review, **2012**. *Energy* 46 (1), 431-441.
- Notz, R. J.: *CO₂-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen mittels Reaktivabsorption*, **2009**. Dissertation Technische Universität Kaiserslautern, Logos-Verlag, Berlin.
- Olaajire, A. A.: CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review, **2010**. *Energy* 35 (6), 2610-2628.
- Olujć, Ž.: Effect of column diameter on pressure drop of a corrugated sheet structured packing, **1999**. *Chemical Engineering Research and Design* 77 (6), 505-510.
- Otto, M.: *Analytische Chemie*, **2011**. 4. Ausgabe, Wiley-VCH, Weinheim.
- Papadopoulos, A. I., Badr, S., Chremos, A., Forte, E., Zarogiannis, T., Seferlis, P., Papadokostas, S., Adjiman, C. S., Galindo, A., Jackson, G.: Efficient screening and selection of post-combustion CO₂ capture solvents, **2014**. *Chemical Engineering Transactions* 39, 211-216.
- Park, S. Y., Yi, K. B., Ko, C. H., Park, J.-H., Kim, J.-N. und Hong, W. H.: Selection of optimal operating conditions for a continuous CO₂-capture process using an aqueous ammonia solution, **2010**. *Energy Fuels* 24 (6), 3704-3709.
- Pinsent, B. R. W., Pearson, L. und Roughton, F. J. W.: The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions, **1956**. *Transactions of the Faraday Society* 52, 1512-1520.

- Razi, N., Svendsen, H. F. und Bolland, O.: Validation of mass transfer correlations for CO₂ absorption with MEA using pilot data, **2013**. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 19, 478-491.
- Reddy S. und Gilmartin, J.: Fluor's Econamine FG PlusSM technology for post-combustion CO₂ capture **2008**. *GPA Gas Treatment Conference*, Amsterdam, Niederlande.
- Rocha, J. A., Bravo, J. L. und Fair, J. R.: Distillation columns containing structured packings: a comprehensive model for their performance. 1. Hydraulic models, **1993**. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32 (4), 641-651.
- Rocha, J. A., Bravo, J. L. und Fair, J. R.: Distillation columns containing structured packings: A comprehensive model for their performance. 2. Mass-transfer model, **1996**. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35 (5), 1660-1667.
- Rolker, J. und Arlt, W.: Abtrennung von Kohlendioxid aus Rauchgasen mittels Absorption, **2006**. *Chemie Ingenieur Technik* 78 (4), 416-424.
- Rubin, E. S., Mantripragada, H., Marks, A., Versteeg, P. und Kitchen, J.: The outlook for improved carbon capture technology, **2012**. *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (5), 630-671.
- Saha, A. K., Bandyopadhyay, S. S. und Biswas, A. K.: Kinetics of absorption of CO₂ into aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol, **1995**. *Chemical Engineering Science* 50 (22), 3587-3598.
- Sartori, G. und Savage, D. W.: Sterically hindered amines for CO₂ removal from gases, **1983**. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 22 (2), 239-249.
- Schiebahn, S., Zhao, L. und Grünewald, M.: Physical absorption materials for CO₂ capture. In Stolten, D. und Scherer, V. (Hrsg.): *Efficient carbon capture for coal power plants*, **2011**. Wiley-VCH, Weinheim.
- Sharma, M. M.: Kinetics of reactions of carbonyl sulphide and carbon dioxide with amines and catalysis by Brönsted bases of the hydrolysis of COS, **1965**. *Transactions of the Faraday Society* 61, 681-688.
- Shilkin, A. und Kenig, E. Y.: A new approach to fluid separation modelling in the columns equipped with structured packings, **2005**. *Chemical Engineering Journal* 110 (1-3), 87-100.
- Siemens AG: *Post-Combustion Carbon Capture*, **2015**. Abgerufen am 12.11.2015, URL: <http://www.energy.siemens.com/hq/de/fossile-stromerzeugung/kraftwerke/co2-abscheidungsloesungen/post-combustion-carbon-capture/#content=%C3%9Cberblick>.
- Silva, E. F. da und Svendsen, H. F.: Ab initio study of the reaction of carbamate formation from CO₂ and alkanolamines, **2004**. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (13), 3413-3418.
- Sorel, E.: *La rectification de l'alcool*, **1893**. Gauthier-Villars et fils, Paris.

- Sperandio, A., Richard, M. und Huber, M.: Eine neue Packung für die Vakuumrektifikation, **1965**. *Chemie Ingenieur Technik* 37 (3), 322-328.
- Sulzer Chemtech Ltd: *Produktkatalog, Strukturierte Packungen für Destillation, Absorption und Reaktivdestillation*, **2015**. Abgerufen am 11.03.2015, URL: www.sulzer.com/de/-/media/Documents/ProductsAndServices/Separation_Technology/Structured_Packings/Brochures/Structured_Packings.pdf.
- Taylor, R. und Krishna, R.: *Multicomponent mass transfer*, **1993**. Wiley, New York.
- Thomsen, K.: Chemical absorption materials for CO₂ capture. In Stolten, D. und Scherer, V. (Hrsg.): *Efficient carbon capture for coal power plants*, **2011**. Wiley-VCH, Weinheim.
- Tsai, R. E., Seibert, A. F., Eldridge, R. B., Rochelle, G. T.: A dimensionless model for predicting the mass-transfer area of structured packing, **2011**. *AIChE Journal* 57 (5) 1173-1184.
- US Energy Information Service, International energy statistics: CO₂ emissions, **2012**. Abgerufen am 5.12.2014, URL: www.eia.gov.
- Vaidya, P. D, Konduru, P., Vaidyanathan, M. und Kenig, E. Y.: Kinetics of carbon dioxide removal by aqueous alkaline amino acid salts, **2010**. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49 (21), 11067-11072.
- Vaidya, P. D und Kenig, E. Y.: Termolecular kinetic model for CO₂-alkanolamine reactions: An overview, **2010**. *Chemical Engineering & Technology* 33 (10), 1577-1581.
- VDI e.V.: *VDI-Wärmeatlas*, **2013**. 11. Ausg., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Vega, L. F., Vilaseca, O., Llovel, F. und Andreu, J. S.: Modeling ionic liquids and the solubility of gases in them: Recent advances and perspectives, **2010**. *Fluid Phase Equilibria* 294 (1-2), 15-30.
- Wang, G. Q., Yuan, X. G. und Yu, K. T.: Review of mass-transfer correlations for packed columns, **2005**. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (23), 8715-8729.
- Wang, M., Lawal, A., Stephenson, P., Sidders, P. und Ramshaw, C.: Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review, **2011**. *Chemical Engineering Research and Design* 89 (9), 1609-1624.
- Yazgi, M.: Mündliche Kommunikation zu den Korrelationen zur Beschreibung des Druckverlustes der B1-250.75, **2014**.
- Yu, H., Morgan, S., Allport, A., Cottrell, A., Do, T., McGregor, J. und Feron, P.: Results of trialling aqueous ammonia based post combustion capture in a pilot plant at Munmorah, **2011**. *Energy Procedia* 4, 1294-1302.