

CO₂-Abtrennung aus Gasströmen durch Absorption in Poly(methyldiglykol)amin

Von der Fakultät Maschinenwesen
der
Technischen Universität Dresden
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

angenommene Dissertation

Dipl.-Ing. Andrea Ohle
geb. am 21.03.1978 in Braunschweig

Tag der Einreichung: 17.03.2009

Tag der Verteidigung: 16.07.2009

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. N. Mollekopf

Prof. Dr.-Ing. habil. G. Härtel

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr.-Ing. habil. R. Lange

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der Technischen Universität Dresden.

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. N. Mollekopf, der mir die Bearbeitung dieses Themas ermöglicht hat. Als mein Doktorvater hat er durch seine stete Bereitschaft zur Diskussion und viele hilfreiche Hinweise wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. G. Härtel möchte ich mich für die Bereitschaft zur Übernahme des Koreferates bedanken.

Allen ehemaligen und derzeitigen Kollegen am Lehrstuhl möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre danken. Besonders nennen möchte ich dabei Herrn Dipl.-Ing. L. Dröge, dessen große Erfahrung und Engagement ich bei der Erweiterung der Technikumsanlage und der Lösung verschiedener Messprobleme nicht hätte missen wollen, Herrn Dr. rer. nat. H.-D. Müller, der durch die Zusammenarbeit mit der Firma Clariant bei der Entwicklung des hier untersuchten Absorptionsmittels den Grundstein für diese Arbeit gelegt hat und Frau E. Noack, die mir durch die Durchführung vieler Laboranalysen eine große Unterstützung war.

Bei der Durchführung der experimentellen Untersuchungen waren im Rahmen von Studienarbeiten und Tätigkeiten als studentische Hilfskraft verschiedene Studenten beteiligt. Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen ehemaligen Diplomanden Herrn Dipl.-Ing. F. Buchheister und Herrn Dipl.-Ing. T. Stärk für ihr großes Engagement.

Ein besonders tief empfundener Dank geht an meinen Mann und meine Eltern, die mich während der gesamten Bearbeitungszeit auf vielfältige Weise unterstützt und ermutigt haben.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen	iv
1 Einordnung und Zielstellung	1
2 Stand des Wissens	5
2.1 Grundlagen der Absorption	5
2.1.1 Absorptionsarten	5
2.1.1.1 Die physikalische Absorption	5
2.1.1.2 Die chemische Absorption	7
2.1.2 Einsatzgebiete der verschiedenen Waschmitteltypen	8
2.1.3 Desorption	8
2.1.4 Prinzipieller Aufbau eines Absorptions-/Desorptions-Kreislaufprozesses	9
2.1.5 Auswahlkriterien für ein Absorptionsmittel	10
2.1.6 Ermittlung der erforderlichen Kolonnenhöhe	11
2.1.6.1 Stufenmodell	11
2.1.6.2 HTU-NTU-Konzept	13
2.2 Bekannte Absorptionsmittel für die CO ₂ -Abtrennung	15
2.2.1 Wasser als Absorptionsmittel für CO ₂	15
2.2.2 Physikalische Absorptionsmittel für CO ₂	15
2.2.2.1 Fluor Solvent	17
2.2.2.2 Selexol	17
2.2.2.3 Purisol	18
2.2.2.4 Rectisol	18
2.2.3 Chemische Absorptionsmittel für CO ₂	19
2.2.3.1 Alkanolamine	18
2.2.3.1.1 Primäre Amine	19
2.2.3.1.2 Sekundäre Amine	22
2.2.3.1.3 Tertiäre Amine	22
2.2.3.1.4 Cansolv-Amin	23
2.2.3.1.5 Sterisch gehinderte Amine	23
2.2.3.1.6 Grundsätzliche Reaktionsmechanismen	23
2.2.3.1.7 Mögliche Betriebsprobleme bei Alkanolaminwäschen	24
2.2.3.2 Ammoniak	25
2.2.3.3 Alkalisalze	25
2.2.4 Gemische aus physikalischen und chemischen Absorptionsmitteln für CO ₂	26
2.2.4.1 Sulfinol	26
2.2.4.2 Amisol	26
2.3 Energetische Auswirkungen der CO ₂ -Abscheidung in Kraftwerken	28

3 Das Absorptionsmittel GenosorbN	31
3.1 Bekannte Stoffdaten	31
3.2 Chemische Struktur und Bindungsmöglichkeiten für CO ₂	31
3.3 Löslichkeit von CO ₂ in GenosorbN	33
3.4 Ermittlung eines sinnvollen Wassergehaltes für die Versuchsreihen	37
3.5 Dampfdruck	38
3.6 Waschmittelstabilität	38
3.7 Wärmekapazität	40
3.7.1 Wärmekapazität von unverdünntem GenosorbN	40
3.7.2 Wärmekapazität von mit 50 Ma-% Wasser verdünntem GenosorbN	42
3.8 Lösungswärme von CO ₂	44
3.8.1 Lösungswärme von CO ₂ in unverdünntem GenosorbN	44
3.8.2 Lösungswärme von CO ₂ in mit 50 Ma-% Wasser verdünntem GenosorbN	46
3.9 Kontinuierliche Bestimmung der CO ₂ -Beladung im Waschmittel	47
3.9.1 Zusammenhang zwischen CO ₂ -Beladung und Viskosität für unverdünntes GenosorbN	48
3.9.2 Zusammenhang zwischen CO ₂ -Beladung und pH-Wert für mit 50 Ma-% Wasser verdünntes GenosorbN	50
4 Die Versuchsanlage	53
4.1 Beschreibung des Anlagenaufbaus und der eingesetzten Messtechnik	53
4.2 Anpassung der Versuchsanlage an die Messaufgabe	56
5 Messreihen an der Technikumsanlage	58
5.1 Herleitung der Bewertungsgrößen	58
5.1.1 Abscheidegrad	58
5.1.2 Waschmittelbeladung vor und hinter dem Absorber	59
5.1.3 Gemessene Heizleistung	59
5.1.4 Berechnete Heizleistung zum Erwärmen	60
5.1.5 Leistung der Vakuumpumpe	61
5.2 Versuchsreihen mit unverdünntem GenosorbN	61
5.2.1 Einfluss der Absorptionstemperatur	62
5.2.2 Einfluss der Rohgaskonzentration	64
5.2.3 Einfluss des Verhältnisses von Flüssigkeits- zu Gasmenge	65
5.2.4 Einfluss verschiedener Desorptionsbedingungen	67
5.2.4.1 Desorption durch Vorheizer (W6)	67
5.2.4.2 Desorption durch Vorheizer (W6) oder Reboiler (W4)	68
5.2.4.3 Desorption durch Vakuumpumpe	70
5.2.4.4 Desorption durch Vakuumpumpe und Temperaturerhöhung	72
5.2.5 Diskussion der Ergebnisse der Versuchsreihen mit unverdünntem GenosorbN	74
5.3 Versuchsreihen mit verdünntem GenosorbN	78
5.3.1 Einfluss des Verhältnisses von Flüssigkeits- zu Gasmenge	78

5.3.2 Einfluss verschiedener Desorptionsbedingungen	80
5.3.2.1. Desorption durch Temperaturerhöhung	80
5.3.2.2. Desorption durch Vakuumpumpe und Temperaturerhöhung mit dem Reboiler..	84
5.3.2.3. Desorption durch Vakuumpumpe und verschiedene Varianten der Temperaturerhöhung	86
5.3.3 Diskussion der Ergebnisse der Versuchsreihen mit verdünntem GenosorbN	89
5.4 Vergleich der Messergebnisse mit verdünntem und unverdünntem GenosorbN	93
5.4.1 Fehlerquellen	93
5.4.2 Vergleich der Messergebnisse	94
6 Einsatz von GenosorbN für die CO₂-Abscheidung im Kraftwerk	96
6.1 Einsatz von GenosorbN im IGCC-Prozess	96
6.2 Einsatz von GenosorbN im Postcombustion-Prozess	96
7 Zusammenfassung und Ausblick	102
7.1 Zusammenfassung	102
7.2 Ausblick	106
Literaturverzeichnis	107
Anhang	114
Anhang 1: Löslichkeit von CO ₂ in GenosorbN	114
Anhang 2: Wärmekapazität von GenosorbN	115
Anhang 3: Lösungswärme von CO ₂ in GenosorbN	117
Anhang 4: Kontinuierliche Bestimmung der Waschmittelbeladung	119
Anhang 5: Technikumsanlage	123
Anhang 6: Zusammenhang von Stellwert und Wirkleistung des Reboilers	125
Anhang 7: Messreihen mit unverdünntem GenosorbN	126
Anhang 8: Messreihen mit verdünntem GenosorbN	131
Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen	134

Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen

lateinische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bedeutung
A	m^2	Austauschfläche
A_{KQ}	m^2	Kolonnenquerschnittsfläche
a	m^2/m^3	volumenspezifische Austauschfläche
c_p	$kJ/(kg \cdot K)$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
\tilde{c}_p	$kJ/(kmol \cdot K)$	molare spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
d_p	m	Durchmesser Pallringe
E	Wh	Energie
G	$\%$	Abscheidegrad
g	m/s^2	Erdbeschleunigung ($9,81 m/s^2$)
H_K	m	Kolonnenhöhe
H_i	bar o. Pa	Henry-Koeffizient der Komponente i ($1 bar = 10^5 Pa$)
H	kJ	Enthalpie
h	kJ/kg	spezifische Enthalpie
K_C	-	Gleichgewichtskonstante für chemische Reaktionen
L_C	m	charakteristische Länge
i	$m^3/(m^2 \cdot s)$	Berieselungsdichte
M	$kg/kmol$	Molare Masse
m	kg	Masse
\bar{m}	kg	mittlere Masse
\dot{m}	kg/s o. kg/h	Massenstrom
N	$kmol$	Stoffmenge
\dot{N}	$kmol/s$	Stoffmengenstrom
\dot{n}	$kmol/(m^2 \cdot s)$	flächenspezifischer Stoffmengenstrom
P	W	Leistung
p	bar o. Pa	Druck ($1 bar = 10^5 Pa$) (Absolutdruck)
$p_{0,i}$	bar o. Pa	Sattdampfdruck der Komponente i ($1 bar = 10^5 Pa$) (Absolutdruck)
p_i	bar o. Pa	Partialdruck der Komponente i ($1 bar = 10^5 Pa$) (Absolutdruck)
q	kJ/kg	spezifische thermische Leistung
R^2	-	Bestimmtheitsmaß
\bar{R}	$kJ/(kmol \cdot K)$	universelle Gaskonstante
S	$Wh/(\min \cdot \%)$	Steigungsfaktor
s_{W4}	$\%$	Stellwert Heizer $W4$
T	$^{\circ}C$	Temperatur
t_M	s o. \min	Messzeit
\dot{V}	m^3/h	Volumenstrom
\bar{v}_N	$m^3/kmol$	molares Normvolumen ($22,414 m^3/kmol$)
$w_{t,is}$	kJ/kg	spezifische technische Arbeit aus isentropem Ansatz

X	-	Massenbeladung in der Flüssigphase
\tilde{X}	-	Stoffmengenbeladung in der Flüssigphase
x	-	Massenanteil in der Flüssigphase
\tilde{x}	-	Stoffmengenanteil in der Flüssigphase
Y	-	Massenbeladung in der Gasphase
\tilde{Y}	-	Stoffmengenbeladung in der Gasphase
y	-	Massenanteil in der Gasphase
\tilde{y}	- o. Vol-%	Stoffmengenanteil in der Gasphase
z	m	Längenkoordinate

griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bedeutung
β	m/s	Stoffübergangskoeffizient
γ	-	Aktivitätskoeffizient
Δ	-	Differenzgröße
δ	m ² /s	Diffusionskoeffizient
η	mPa·s	dynamische Viskosität
κ	-	Isentropenexponent
ξ	-	Massenanteil
ρ	kg/m ³	Dichte
$\tilde{\rho}$	kmol/m ³	molare Dichte
ω	-	Steigungswinkel einer Geraden

tiefgestellte Indices

Symbol	Bedeutung
1	Anfang eines Prozesses
2	Ende eines Prozesses
abs	absorbiert / Absorption
aus	Ausgang
b	benetzt
bel	beladen
des	Desorption
ein	Eingang
erw	Erwärmung
G	Gas
gem	gemessen
ges	gesamt
i	Komponente i
N	Normzustand (101 325 Pa und 273,15 K)
ov	over all
L	Flüssigkeit
Ph	Phasengrenze
reg	regeneriert

U	Umgebung
Vak	Vakuumpumpe
WM	Waschmittel

hochgestellte Indices

Symbol	Bedeutung
0	linearer Ansatz
*	Gleichgewicht
id	ideal

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
BMDGA	Bis(methyldiglykol)amin
EOR	Enhanced Oil Recovery
Gl.	Gleichung
DEA	Diethanolamin
DGA	Diglykolamin
DIPA	Diisopropanolamin
HTU	Height of the Transfer Unit / Höhe einer Übertragungseinheit
HETP	Height Equivalent to one Theoretical Plate / äquivalente Höhe für eine theoretische Stufe
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
(a)MDEA	(aktiviertes) Methyldiethanolamin
MEA	Monoethanolamin
MMDGA	Mono(methyldiglykol)amin
NTU	Number of Transfer Units / Anzahl der Übertragungseinheiten
PLS	Prozessleitsystem
spezif.	spezifisch
TEA	Triethanolamin
TMDGA	Tri(methyldiglykol)amin
WM	Waschmittel

Sofern nicht anders angegeben, sind sämtliche Stoffdaten [1] entnommen.
Alle Druckangaben in dieser Arbeit sind Absolutdrücke.

1 Einordnung und Zielstellung

Die Veränderung des Klimas unserer Erde wird zur Zeit intensiv diskutiert. Die globale Durchschnittstemperatur in den Jahren 2001 bis 2005 lag um 0,76 K höher als im Vergleichszeitraum von 1850 bis 1899 [2]. Dieser Temperaturanstieg führt zu einem Abschmelzen von Gletschern, dem Anstieg des Meerwasserspiegels, der Zunahme von Wetterextremen sowie einer Veränderung der Ökosysteme und beeinflusst damit schließlich die Menschheit und ihre Lebensgrundlage [3].

Das internationale Forschergremium IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) ist zu dem Ergebnis gekommen, dass der zur Zeit global beobachtete Anstieg der Durchschnittstemperatur hauptsächlich durch die Freisetzung von Kohlenstoffdioxid (CO₂) aufgrund der anthropogenen Nutzung fossiler Energieträger wie Kohle, Erdöl und Erdgas verursacht wurde. Obwohl andere Gaskomponenten wie z. B. Methan einen massespezifisch höheren Treibhauseffekt erzeugen, ist CO₂ wegen der jährlich freigesetzten Menge von ca. 30 Gt der Hauptbeschleuniger des Klimawandels [4]. Die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre ist von einem vorindustriellen Wert von 280 ppm auf ca. 380 ppm im Jahr 2005 gestiegen [2]. Selbst wenn die Konzentration aller treibhausrelevanten Gase zukünftig konstant bliebe, muss von einer weiteren durchschnittlichen Erwärmung um 0,1 K pro Dekade ausgegangen werden.

Aufgrund der fortschreitenden Industrialisierung und der Zunahme der Weltbevölkerung steigt allerdings zukünftig der Energieverbrauch (um ca. 60 % in den nächsten 20 Jahren [5, 6]) und damit auch die Emission von CO₂. Durch die Arbeit des IPCC wurde ein Temperaturanstieg (im Vergleich zur vorindustriellen Mitteltemperatur) von 2 K bis zum Jahr 2100 als Toleranzgrenze definiert. Das heißt, man geht davon aus, dass sich bei einer solchen Temperaturerhöhung die Ökosysteme anpassen können, die Nahrungsmittelproduktion weitgehend gesichert ist, die Wirtschaftssysteme eine nachhaltige Entwicklungsmöglichkeit haben und dramatische Veränderungen wie z. B. das Versiegen des Golfstromes im Nordatlantik vermieden werden könnten. Allerdings muss die internationale Staatengemeinschaft für das Erreichen dieses Klimazieles noch viel tun. Die weltweiten CO₂-Emissionen müssen dafür bis Mitte dieses Jahrhunderts auf 50 % der Menge von 1990 reduziert werden, was für Deutschland erheblich größere Anstrengungen bedeuten würde, als bisher im Kyoto-Protokoll vorgesehen. Die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre darf nur auf ca. 450 - 550 ppm ansteigen [7].

Aktuell deckt die Nutzung fossiler Energieträger rund 85 % des weltweiten Energiebedarfs [8, 9]. Auch wenn der Ausbau der regenerativen Energiequellen (Wasser, Wind, Sonne und Biomasse) intensiv vorangetrieben und die Nutzung der Kernenergie ausgebaut wird, ist es in den nächsten Jahrzehnten noch nicht möglich, auf den Einsatz von Kohle und Erdgas für die Energieerzeugung zu verzichten. Erschwerend kommt hinzu, dass mit Hilfe von z. B. Wind und Sonne Energie nicht bedarfsorientiert, sondern nur entsprechend dem Angebot erzeugt werden kann und somit konventionelle Kraftwerke zur Aufrechterhaltung der Versorgungssicherheit dienen müssen. Fossil betriebene Kraftwerke sind zurzeit verantwortlich für nahezu 40 % der globalen CO₂-Emissionen [8]. Um das Ziel der Reduktion des gesamten CO₂-Ausstoßes zu erreichen, ist es also sinnvoll, bei diesen großen

„Punktquellen“ anzusetzen. Der Weg der Wirkungsgraderhöhung (und damit CO₂-Einsparung) bei der Umwandlung des fossilen Brennstoffes in Elektrizität wird bereits seit vielen Jahren erfolgreich beschritten und in Zukunft weiter verfolgt. Eine weitere Möglichkeit ist in letzter Zeit ein Forschungsschwerpunkt: die Ausschleusung des CO₂ aus dem Kraftwerk mit dem Ziel der Speicherung.

Es gibt einige Einsatzfelder für das „Produkt CO₂“: in der Lebensmittelindustrie (Sprudelgetränke, Brauereien), beim Schweißen, als Inertgas, für die Harnstoffproduktion, die Brandbekämpfung und die Trockeneisherstellung [10, 11, 12]. Die in Kraftwerken anfallende Menge ist allerdings für eine gewinnbringende Weiterverwendung zu groß und muss daher möglichst langfristig und sicher gelagert werden. Dafür gibt es verschiedene Konzepte: Speicherung untertage in Salzstöcken, tiefen Kohleflözen, ausgeförderten Erdöl- und Erdgasfeldern oder salinen Aquiferen, Einlagerung in den Ozeanen entweder von flüssigem CO₂ in tiefen Meeresschichten oder durch Eisendüngung, die das Wachstum und damit den CO₂-Verbrauch von Phytoplankton erhöht [13, 14, 15]. Darüber hinaus wird auch die CO₂-Bindung durch Aufforstung und durch die künstliche Beschleunigung der mineralischen Bindung an Silikate diskutiert [16, 17, 18]. Am aussichtsreichsten erscheint heute die unterirdische Speicherung, da hier schon großtechnische Erfahrungen existieren. In den USA wird bereits seit Jahrzehnten CO₂ in Erdölfelder eingepresst, um die Ausbeutungsmöglichkeit der Lagerstätten zu verlängern (enhanced oil recovery, EOR). Der norwegische Erdgasförderer Statoil trennt seit 1996 einen Teil des im Erdgas des Sleipner-Feldes enthaltenen CO₂ ab und presst es vor Ort unmittelbar in eine tiefe Gesteinsschicht zurück, die unterhalb der Erdgaslagerstätte liegt. Ökonomischer Anreiz dieses Projektes war eine vom norwegischen Staat eingeführte CO₂-Steuer [9, 19].

Unabhängig von der Form der Lagerung ist es notwendig, die Konzentration von CO₂ im Abgas zu erhöhen. Dadurch ist eine optimale Nutzung der Lagerkapazitäten möglich und der Aufwand für Verdichtung und Transport des CO₂ ist geringer, wenn die für das Klima unproblematischen Gasbestandteile (Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf) vorher abgeschieden werden. Für die Erzeugung eines möglichst reinen CO₂-Stromes bei der Energieerzeugung existieren drei unterschiedliche Kraftwerkskonzepte [20]:

Eine Möglichkeit ist die Abscheidung des CO₂ aus dem Rauchgas eines konventionellen Verbrennungsprozesses (Postcombustion-Prozess). Ein anderer Weg ist die Erzeugung eines kohlenstofffreien Brennstoffs, indem zuerst ein Synthesegas mit den Hauptbestandteilen Kohlenstoffmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂) erzeugt wird. Das CO reagiert dann durch Eindüsung von Wasserdampf im CO-Shift in CO₂ und H₂. Der CO₂-Anteil kann nun abgetrennt und der Wasserstoff für die Stromerzeugung verbrannt werden (Precombustion-Verfahren oder IGCC-Prozess). Durch die Verbrennung des Brennstoffs mit Sauerstoff statt mit Luft (Oxyfuel-Verfahren) vermeidet man den hohen Inertgasanteil im Rauchgas durch den Luftstickstoff. Das Abgas besteht hauptsächlich aus CO₂ und Wasserdampf, wodurch die Erzeugung eines relativ reinen CO₂-Stromes durch Auskondensieren des Wasseranteils unkompliziert ist. Für die Erzeugung des Sauerstoffs ist allerdings beim derzeitigen Stand der Entwicklung eine sehr energieintensive Luftzerlegungsanlage erforderlich. Ein Teil des bei der Verbrennung entstehenden Abgases wird zwischengekühlt und in den Brennraum zurückgeleitet, um die Temperatur

beherrschbar zu halten. Forschungsbedarf besteht für den Oxyfuel-Prozess vorwiegend noch bei der Minimierung der sonstigen Gaskomponenten im Abgas (aus dem Brennstoff selbst, aus Falschlufteinbrüchen und aus dem erforderlichen Sauerstoffüberschuss in der Verbrennung), bei einer energetisch günstigeren Sauerstoffbereitstellung (z. B. mit Membranen) und durch Weiterentwicklung der Gasturbinen [21, 22].

Sowohl beim Postcombustion- als auch beim IGCC-Prozess besteht die Aufgabe, das CO₂ aus einem Gasstrom abzutrennen, dessen sonstige Bestandteile nicht problemlos auskondensiert werden können. Für diese Abscheidung stehen je nach Einsatzbedingungen prinzipiell verschiedene Techniken zur Verfügung: Absorption (Bindung an eine Flüssigkeit), Adsorption (Bindung an einen Feststoff), Membranverfahren und kältetechnische Verfahren sind die am häufigsten genutzten Methoden. Unter Berücksichtigung des aktuellen Entwicklungsstandes ist die Absorption für die großen Mengen an CO₂, wie sie im Kraftwerksbereich anfallen, die beste Lösung. Die absorptive Entfernung von CO₂ aus Gasströmen ist in der Industrie eine weit verbreitete Aufgabenstellung und ist damit Stand der Technik. CO₂ wird bei der Erdgas- oder Biogasaufbereitung abgeschieden oder entsteht als Nebenprodukt bei der Synthesegasreinigung. Weitere Anwendungsgebiete sind z. B. die Abgase aus der Zementproduktion, Kalkbrennerei oder Eisenverarbeitung [11, 23]. Für den IGCC-Prozess liegt der Schwerpunkt des Entwicklungsbedarfs auf der Auswahl einer geeigneten Absorptionsflüssigkeit (Waschmittel), der Bereitstellung der Wasserstoffturbine und einer Erhöhung der Zuverlässigkeit der Gesamtanlage, die auch ohne CO₂-Abscheidung bisher nicht zufrieden stellend ist [12, 15, 20]. Das größte Hindernis für den Einsatz des Postcombustion-Verfahrens ist bisher der hohe Wärmebedarf (in Form von Niederdruckdampf aus dem Kraftwerk) für die Regeneration der Absorptionsflüssigkeit (s. Abschnitt 2.3). Folglich muss hier die Entwicklungsarbeit zu einem mit geringerem Energieeinsatz regenerierbaren Waschmittel und einer besseren Einbindung in den Wärmekreislauf des Kraftwerks führen [19].

Der energetische Eigenbedarf jedes dieser drei Konzepte führt dazu, dass insgesamt mehr Brennstoff verbraucht werden muss, um die Stromproduktion konstant zu halten, was wiederum mehr CO₂ erzeugt. Aus diesem Grund sind die Begriffe „abgetrenntes“ und „vermiedenes“ CO₂ konsequent auseinander zu halten.

Die Abtrennung und Speicherung des CO₂ aus der Nutzung fossiler Brennstoffe erfordert immer einen erhöhten Einsatz an Geld und Energie im Vergleich zur Emission in die Atmosphäre. Deshalb wurde über die Einführung des Emissionszertifikate-Handels ein finanzieller Anreiz geschaffen, trotzdem in eine der genannten Technologien zu investieren. Da sowohl das Oxyfuel- als auch das IGCC-Verfahren größere Änderungen im Kraftwerksprozess selbst erfordern, sind sie vor allem für Neubauten interessant. Der Postcombustion-Prozess eignet sich hingegen auch für die Nachrüstung vorhandener Kraftwerke, was besonders im Hinblick auf die lange Laufzeit einer solchen Anlage vorteilhaft sein kann.

Um das Verfahren der absorptiven CO₂-Abtrennung also sowohl ökologisch als auch ökonomisch zu verbessern, ist es sinnvoll, den Prozess energetisch günstiger zu gestalten. In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, ob das neue Absorptionsmittel GenosorbN

(chemische Bezeichnung: Poly(methyldiglykol)amin) für den Einsatz in einem CO₂-haltigen Gasstrom hierzu einen Beitrag leisten kann. Mehrere Autoren betonen in ihren Veröffentlichungen die Bedeutung der Entwicklung und Erprobung neuer Absorptionsmittel für den Einsatz sowohl im Kraftwerksbereich als auch für Anwendungen in der chemischen Industrie [24, 25, 26].

Diese Arbeit fasst im folgenden Kapitel, ausgehend von den Grundlagen der Absorption und Desorption, den Stand des Wissens über bereits bekannte Waschmittel und ihre Vor- und Nachteile zusammen. Für die verschiedenen Rohgaszusammensetzungen, Betriebsparameter und Abtrennungsziele haben sich verschiedene Absorptionsflüssigkeiten auf dem Markt etabliert (s. Abschnitt 2.2). Anschließend wird der Einfluss des energetischen Eigenbedarfs der CO₂-Abtrennung auf den Wirkungsgrad der drei oben beschriebenen Kraftwerkskonzepte (Postcombustion, IGCC und Oxyfuel) dargestellt und quantifiziert. Hier wird eine Vergleichsbasis für die spätere Einordnung der Ergebnisse der eigenen Untersuchungen mit GenosorbN gelegt.

Das darauf folgende Kapitel 3 beschreibt das Waschmittel GenosorbN und die zu Beginn der Arbeit bereits vorhandenen Stoffdaten. In umfangreichen Vorversuchen werden die fehlenden und vor allem für die energetische Bewertung des Waschmittels erforderlichen Daten wie die Wärmekapazität und die Lösungswärme von CO₂ in GenosorbN bestimmt. Weitere experimentelle Vorarbeiten widmen sich der Messung der Beladungskapazität unter verschiedenen Bedingungen (Temperatur, Wassergehalt im Waschmittel) und der Ermittlung von Zusammenhängen zwischen messtechnisch online erfassbaren Größen (pH-Wert und Viskosität) und der ausschließlich im Labor mit einem zeitintensiven Test ermittelbaren CO₂-Beladung des Waschmittels.

Die Durchführung der Hauptversuche erfolgte an der am Institut vorhandenen Technikumsanlage (s. Kapitel 4). Die Erläuterungen umfassen sowohl die erforderlichen Umbau- und Erweiterungsarbeiten als auch die eingesetzte Messtechnik. In den Experimenten wird mit einem Modellgas aus CO₂ und Stickstoff gearbeitet. Als Absorptionsmittel kommt sowohl wasserfreies GenosorbN als auch eine mit 50 Ma-% Wasser verdünnte Waschlösung zum Einsatz.

Das umfangreiche Versuchsprogramm hat zum Ziel, Betriebsparameter zu identifizieren, bei denen der Gesamtprozess energetisch möglichst günstig arbeitet (s. Kapitel 5). Dafür wird der Einfluss des CO₂-Abscheidegrades, des Gas-Flüssigkeit-Verhältnisses, der Temperatur in Absorber und Desorber sowie des Druckes im Desorber untersucht. In der Auswertung werden die unter verschiedenen Gesichtspunkten vorteilhaften Anlagenkonfigurationen ermittelt und diskutiert. In Kapitel 6 erfolgt ein Vergleich des in den eigenen Messreihen mit GenosorbN ermittelten Energiebedarfs mit dem der in Kapitel 2 beschriebenen Konzepte.

Ein abschließendes Kapitel (Kapitel 7) fasst die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick auf sinnvolle weiterführende Untersuchungen.

2 Stand des Wissens

2.1 Grundlagen der Absorption

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen des Absorptionsverfahrens und einige für das Verständnis dieser Arbeit erforderliche Begriffe kurz dargestellt. Weiterführende Erklärungen enthält die entsprechende Fachliteratur [27, 28, 29, 30].

Absorption ist die Aufnahme und das Lösen von Gasen oder Dämpfen in einer Flüssigkeit (Absorptionsmittel, Waschmittel). Der Prozess der Absorption („Gaswäsche“) ist ein häufig eingesetztes Verfahren und kann verschiedenen Zielen dienen: Entfernung einer störenden Gaskomponente, Gewinnung einer gewünschten Gaskomponente als Wertstoff oder Herstellung einer Flüssigkeit, z. B. Säure.

Zu diesem Zweck wird die Gasphase in einem Absorber mit der Absorptionsflüssigkeit in intensiven Kontakt gebracht. Dabei geht ein Teil der Übergangskomponente von der Gas- in die Flüssigphase über. Der Teil des Rohgases, der sich gar nicht oder nur in sehr geringen Mengen im Waschmittel löst, heißt Inert- oder Trägergasstrom. Da das nun beladene Absorptionsmittel in den meisten Verfahren erneut zur Abtrennung eingesetzt werden soll, muss die Übergangskomponente im Desorber (Stripper) wieder ausgetrieben werden.

2.1.1 Absorptionsarten

Je nach den zwischen der Übergangskomponente und der Absorptionsflüssigkeit wirkenden Bindungskräften unterscheidet man zwei Arten der Absorption:

Bei der physikalischen Absorption (Physisorption) wird die Übergangskomponente ohne Veränderung ihrer stofflichen Eigenschaften in der Absorptionsflüssigkeit gelöst. Es treten zwischenmolekulare Wechselwirkungen, die so genannten van-der-Waals'schen-Kräfte, auf. Bei der chemischen Absorption (Chemisorption) gehen die Gaskomponente und die Absorptionsflüssigkeit eine lockere oder feste chemische Bindung ein.

Hinzu kommen Prozesse, bei denen sowohl physikalische als auch chemische Bindungskräfte eine signifikante Rolle spielen, die so genannten Hybridwäschen.

2.1.1.1 Die physikalische Absorption

Bei der physikalischen Absorption wird die Übergangskomponente als Gas in der Absorptionsflüssigkeit gelöst. Wenn das gelöste Gas und das Waschmittel ein ideales Gemisch bilden, wie z. B. bei niedrigen Partialdrücken p_i der Übergangskomponente i oder chemisch ähnlichen Stoffen, gilt das Raoult'sche Gesetz:

$$p_i = p_{o,i}(T) \cdot \tilde{x}_i \quad (2-1)$$

Es gibt den Zusammenhang zwischen dem Partialdruck p_i der Komponente i in der Gasphase, dem temperaturabhängigen Satttdampfdruck $p_{o,i}$ der reinen Komponente i und dem Stoffmengenanteil \tilde{x}_i dieser Komponente in der flüssigen Phase an. Mit Hilfe des

Gesetzes von Dalton lässt sich der Partialdruck p_i über den Gesamtdruck p_{ges} und den Stoffmengenanteil \tilde{y}_i der Komponente in der Gasphase ausdrücken:

$$p_i = \tilde{y}_i \cdot p_{ges} \quad (2-2)$$

Daraus ergibt sich der unmittelbare Zusammenhang zwischen dem Stoffmengenanteil der Komponente i in der Gasphase \tilde{y}_i und in der Flüssigphase \tilde{x}_i :

$$\tilde{x}_i = \tilde{y}_i \frac{p_{ges}}{p_{o,i}(T)} \quad (2-3)$$

Diese Gleichung lässt sich mit Hilfe des Aktivitätskoeffizienten γ_i für eine nichtideale Lösung anpassen:

$$\tilde{x}_i = \tilde{y}_i \frac{p_{ges}}{p_{o,i}(T) \cdot \gamma_i} \quad (2-4)$$

wenn aufgrund von unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen desselben und des anderen Stoffes eine idealisierende Betrachtung nicht mehr zulässig ist. Der Aktivitätskoeffizient γ_i ist konzentrations- und temperaturabhängig. Bei realen Prozessen mit physikalisch wirkenden Waschmitteln sind allerdings die in der Flüssigkeit gelösten Stoffmengenanteile niedrig und der Term $p_{o,i}(T) \cdot \gamma_i$ kann zum so genannten Henry-Koeffizienten H_i zusammengefasst werden:

$$\tilde{x}_i = \tilde{y}_i \frac{p_{ges}}{H_i(T)} \quad (2-5)$$

Wie Bild 2.1 zeigt, verläuft die reale Abhängigkeit des Partialdrucks p_i von dem Stoffmengenanteil \tilde{x}_i in der flüssigen Phase zwischen dem Raoult'schen und dem Henry'schen Gesetz. Ersteres beschreibt die Grenzgerade für den Fall sehr großer Konzentrationen in der flüssigen Phase ($\tilde{x}_i \rightarrow 1$) und das zweite für sehr verdünnte Lösungen ($\tilde{x}_i \rightarrow 0$).

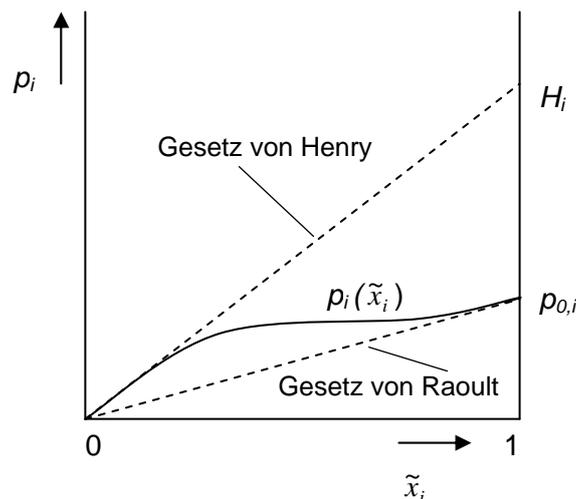


Bild 2.1: Abhängigkeit des Partialdrucks p_i vom Stoffmengenanteil \tilde{x}_i in der flüssigen Phase für ein physikalisches Absorptionsmittel (bei $T = \text{konst.}$, nach [27])

Gl. (2-4) und Gl. (2-5) zeigen, dass das physikalische Lösungsvermögen der Flüssigkeit für die Übergangskomponente mit steigendem Anteil dieser Komponente in der Gasphase \tilde{y}_i ,

mit steigendem Gesamtdruck p_{ges} und mit sinkender Temperatur (aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Satttdampfdruckes bzw. des Henry-Koeffizientens) ansteigt.

2.1.1.2 Die chemische Absorption

Auch bei einem chemisch wirkenden Absorptionsmittel löst sich die Übergangskomponente zuerst physikalisch. Dann tritt allerdings eine chemische Reaktion zwischen der gelösten Komponente und dem Waschmittel oder einem Teil davon auf und es entsteht ein nicht flüchtiges Produkt. Das heißt, so lange noch Moleküle des Reaktionspartners für die Übergangskomponente vorhanden sind, wird diese durch die „chemische Senke“ aus dem in Gl. (2-4) beschriebenen physikalischen Gleichgewicht abgezogen. Deshalb steigt der Partialdruck p_i über der Lösung erst dann stärker an, wenn die reaktionsfähige Komponente nahezu aufgebraucht ist (s. Bild 2.2). Das chemische Gleichgewicht wird durch das Massenwirkungsgesetz für die auftretende Reaktion beschrieben. Die Gleichgewichtskonstante K_c definiert sich für die allgemeine chemische Reaktion:



bei idealem Verhalten mit Hilfe der stöchiometrischen Koeffizienten ν_i und der Stoffmengenanteile \tilde{x}_i der Reaktionspartner zu:

$$K_c(T) = \frac{\tilde{x}_C^{\nu_C} \cdot \tilde{x}_D^{\nu_D}}{\tilde{x}_A^{\nu_A} \cdot \tilde{x}_B^{\nu_B}} \quad (2-7)$$

Die Lage des Gleichgewichts auf der Seite der Produkte oder der Edukte ist temperaturabhängig.

Für ein Waschmittel, das sowohl signifikante physikalische als auch chemische Bindungsanteile aufweist (Hybrid-Waschmittel), liegt die Gleichgewichtskurve zwischen denen der rein chemisch bzw. physikalisch wirkenden Absorptionsmittel.

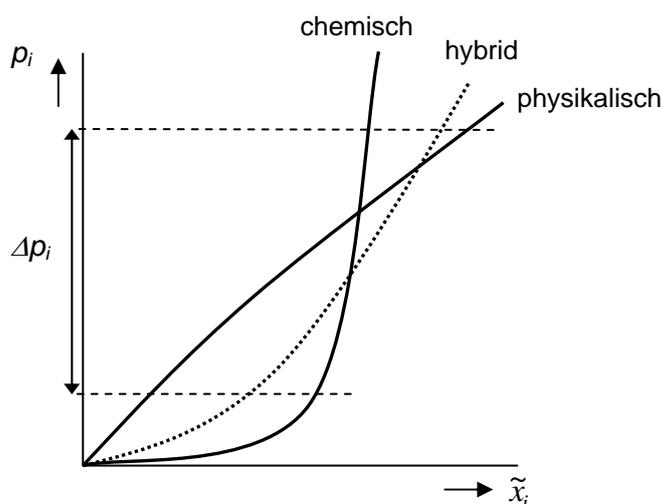


Bild 2.2: Abhängigkeit des Partialdrucks p_i vom Stoffmengenanteil \tilde{x}_i in der flüssigen Phase für verschieden wirkende Absorptionsmittel (bei $T = \text{konst.}$, nach [31])

2.1.2 Einsatzgebiete der verschiedenen Waschmitteltypen

Wegen der unterschiedlichen Abhängigkeit des in der flüssigen Phase gelösten Stoffmengenanteils \tilde{x}_i vom Partialdruck p_i eignen sich chemische und physikalische Absorptionsmittel für unterschiedliche Einsatzgebiete. Wie in Bild 2.2 zu sehen ist, übersteigt das Lösungsvermögen für eine Gaskomponente von physikalischen Waschmitteln das von chemischen bei höheren Partialdrücken. Da der Partialdruck das Produkt von Gesamtdruck und Stoffmengenanteil ist, werden physikalische Waschmittel vorteilhaft für Gase mit hohem Druck und großem Anteil der abzutrennenden Komponente eingesetzt.

Chemische Waschmittel binden aufgrund der chemischen Reaktion bereits bei geringen Partialdrücken eine signifikante Menge der Übergangskomponente. Wenn allerdings der volle chemische Umsatz entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis erreicht ist, steigt das Lösungsvermögen der Flüssigkeit bei höheren Partialdrücken kaum noch an. Verursacht durch die stattfindende Reaktion sind chemische Waschmittel in der Lage, eine Gaskomponente selektiv abzuscheiden, während sich bei physikalischen Absorptionsmitteln auch immer Anteile der anderen Gaskomponenten mit lösen. Aufgrund des beschriebenen Absorptionsverhaltens nutzt man chemische Waschmittel hauptsächlich dort, wo die Übergangskomponente bei geringem Partialdruck und in kleineren Mengen abgetrennt werden soll. Mit diesem Absorptionsmitteltyp kann man sehr geringe Restkonzentrationen der Übergangskomponente im gereinigten Gasstrom erreichen.

Hybrid-Waschmittel eignen sich, wenn ein rein chemisch oder physikalisch wirkendes Absorptionsmittel die Anforderungen nicht erfüllen kann, wie z. B. bei einer großen Menge an abzutrennender Komponente bei gleichzeitig geringem Partialdruck.

Abgesehen vom Absorptions- ist auch das Desorptionsverhalten von physikalischen und chemischen Waschmitteln unterschiedlich.

2.1.3 Desorption

Abgeleitet aus dem Gesetz von Raoult wurde oben beschrieben, welche Betriebsbedingungen die Absorption, also die Aufnahme einer Gaskomponente in eine Flüssigkeit, verbessern (s. Abschnitt 2.1.1.1). Die gegensätzlichen Bedingungen verringern den in der Absorptionsflüssigkeit physikalisch gelösten Anteil der Übergangskomponente, begünstigen also die Desorption: Hohe Temperatur, geringer Druck und geringer Anteil der Komponente in der Gasphase über der Lösung. Hier greifen auch die drei verfahrenstechnischen Desorptionsvarianten an: Auskochen der Lösung, Druckabsenkung durch Entspannen oder den Einsatz einer Vakuumpumpe und das Hindurchleiten eines übergangskomponentenfreien Strippgases oder -dampfes.

Wie in Bild 2.2 dargestellt, ist der Stoffmengenanteil \tilde{x}_i in der flüssigen Phase bei einem physikalischen Waschmittel erheblich stärker vom Partialdruck der Übergangskomponente abhängig als bei einem chemischen Waschmittel. Das bedeutet, dass durch eine Druckabsenkung Δp bei einem physikalischen Waschmittel eine viel größere Änderung des gelösten Stoffmengenanteils bewirkt werden kann, als bei einem chemischen.

Das Lösen einer Gaskomponente in einer Flüssigkeit ist ein exothermer Vorgang. Die dabei freiwerdende Wärme nennt man Absorptionswärme. Sie entspricht unter den Voraussetzungen einer idealen Löslichkeit und eines konstanten Druckes der Kondensationsenthalpie des Gases. Bei der chemischen Absorption wird die Reaktionswärme frei, die ein Mehrfaches der Kondensationsenthalpie beträgt.

Aus diesen Gründen, Einsetzbarkeit einer Druckabsenkung und der in der Desorption wieder zuzuführenden Absorptionswärme, ist die Regeneration eines physikalisch wirkenden Waschmittels meist mit weniger Energieeinsatz zu erreichen als bei einem chemischen Waschmittel. Das Desorptionsverhalten eines Hybrid-Absorptionsmittels liegt zwischen den für rein physikalisch bzw. chemisch wirkende Waschmittel beschriebenen Grenzen.

In einem technischen Prozess müssen die für die Absorption bzw. Desorption günstigen Betriebsbedingungen mit möglichst geringem energetischem und apparatetechnischem Aufwand realisiert werden. Als Absorber eignen sich prinzipiell alle Formen der Gas-Flüssig-Kontaktapparate. Am häufigsten kommen im Gegenstrom betriebene Kolonnen zum Einsatz, die zur Verbesserung des Stoffübergangs mit Siebböden oder Füllkörperschüttungen bzw. Packungen versehen sind. Bodenkolonnen haben einen erheblich größeren Druckverlust, da auf jedem Boden die Zweiphasendispersion neu erzeugt wird, weshalb an vielen Anlagen eine Umrüstung auf Packungs- oder Füllkörperkolonnen erfolgt.

2.1.4 Prinzipieller Aufbau eines Absorptions-/Desorptions-Kreislaufprozesses

Der grundsätzliche Aufbau eines Absorptions-/Desorptions-Kreislaufprozesses ist in Bild 2.3 dargestellt.

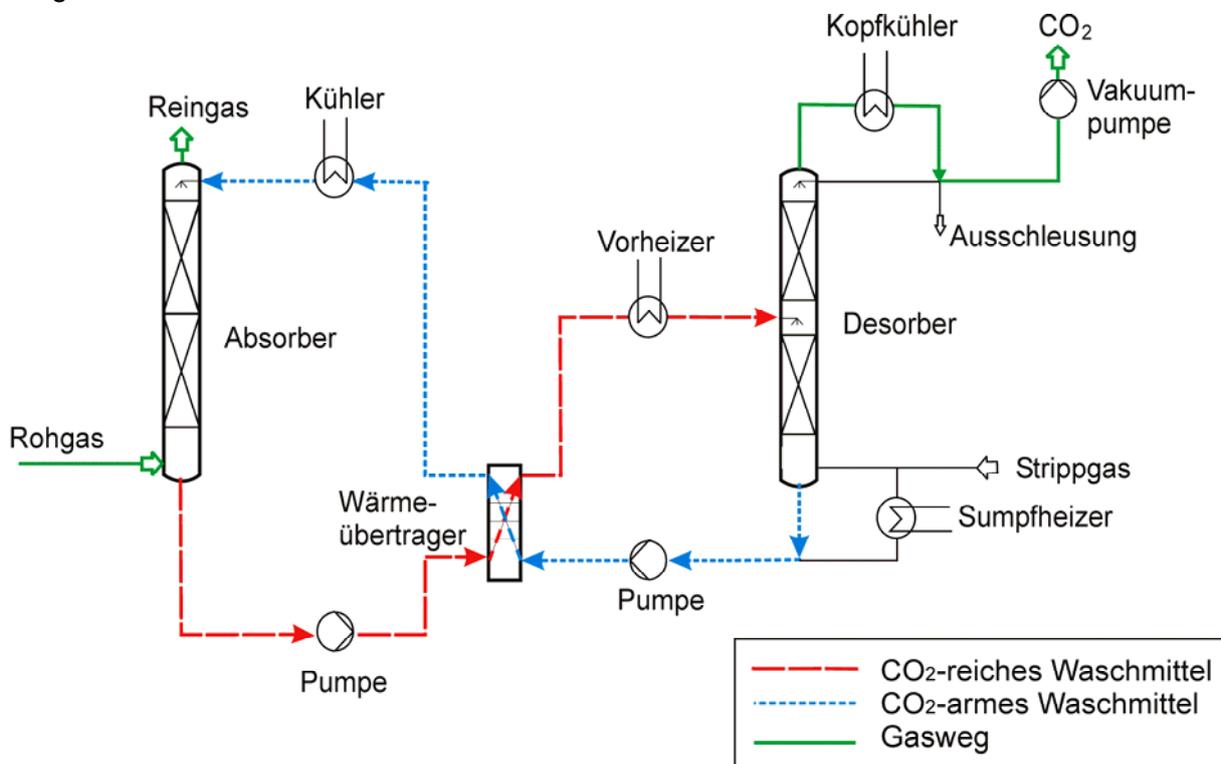


Bild 2.3: Aufbau eines Absorptions-/Desorptionsprozesses

Das mit der Übergangskomponente (hier CO_2) beladene Rohgas tritt unten in den Absorber ein und durchströmt diesen nach oben. Sauberes Waschmittel wird der Absorptionskolonne über den Schüttungen zugegeben und rieselt im Gegenstrom zum Gas nach unten.

Beim intensiven Kontakt zwischen Gas und Waschmittel in den Schüttungen belädt sich das Waschmittel in Richtung des thermodynamischen Gleichgewichts mit dem aus dem Gas auszuwaschenden CO_2 , sodass das Gas die Waschkolonne mit verringertem CO_2 -Gehalt verlässt, das Waschmittel hingegen in mit CO_2 beladenem Zustand. Vor einer erneuten Verwendung als CO_2 -armes Waschmittel zur Auswaschung muss es selbst von seiner CO_2 -Beladung befreit werden. Die Regenerierung des Waschmittels findet bevorzugt bei erhöhter Temperatur statt, sodass aus Gründen der energetischen Optimierung ein erster Wärmeübertrager das beladene Waschmittel erwärmt und gleichzeitig das warme, regenerierte und damit wieder CO_2 -arme Waschmittel kühlt. Eine weitere Aufheizung des Absorptionsmittels kann entweder in einem Heizer vor dem Desorber erfolgen oder in einem weiteren Apparat, der sich am Sumpf der Regenerierkolonne befindet. Das erhitzte Waschmittel rieselt im Desorber über die Schüttung hinab, wobei ein Teil des CO_2 wieder in die Gasphase übergeht und im Desorber nach oben steigt. Am Kopf des Desorbers wird das CO_2 gekühlt, um verdampftes Waschmittel auszukondensieren und in den Prozess zurückleiten zu können. Mit dem Rohgas in den Prozess eingebrachtes Wasser kann hier ausgeschleust werden. Eine Desorption durch Druckabsenkung ist mit Hilfe einer am Kopf des Desorbers angeordneten Vakuumpumpe durchführbar.

Das Austreiben des CO_2 aus dem Waschmittel durch einen Strippgasstrom wird im Folgenden nicht weiter ausgeführt. Für die CO_2 -Entfernung aus einem Rauchgasstrom stellt dies nur eine theoretische Möglichkeit dar, da im Ergebnis dieser Desorptionsmethode wieder ein mit Inertgasen verdünnter CO_2 -Strom vorliegen würde.

Das CO_2 -arme Waschmittel aus dem Sumpf der Regeneriersäule kann nun im Absorber erneut beladen werden. Dafür ist es auf Absorbentemperatur abzukühlen, wozu außer dem Waschmittel-Gegenströmer noch ein zweiter Wärmeübertrager mit Kühlwasser dient.

2.1.5 Auswahlkriterien für ein Absorptionsmittel

Auf der Grundlage der beschriebenen Betriebsparameter für die Absorption und Desorption und ihrer prozesstechnischen Realisierung lassen sich einige Kriterien ableiten, die ein Absorptionsmittel erfüllen soll:

- hohe Beladungsdifferenz zwischen Absorptions- und Desorptionsbedingungen,
- hohe Selektivität für die abzutrennende Komponente,
- einfache Regenerierbarkeit,
- niedriger Dampfdruck,
- geringe Viskosität,
- chemische und thermische Stabilität zur Vermeidung von Korrosion und Lösungsmittelersetzung,
- hohe Geschwindigkeit des Absorptions- und Desorptionsvorgangs,
- hohe Betriebssicherheit und geringe Toxizität,
- gute Verfügbarkeit und geringer Preis.

Da sich die einzelnen Kriterien gegenseitig widersprechen können, ist die Auswahl des Waschmittels für eine konkrete Anwendung immer eine Optimierungsfrage. Das ideale Absorptionsmittel gibt es nicht.

2.1.6 Ermittlung der erforderlichen Kolonnenhöhe

Die für die vorgegebene Stoffübertragungsaufgabe erforderliche Kolonnenhöhe kann mit Hilfe der Konzepte der theoretischen Stufe („Stufenmodell“) bzw. der Übertragungseinheiten („HTU-NTU-Konzept“) bestimmt werden.

In vielen Anwendungsfällen lösen sich neben der Übergangskomponente nur vernachlässigbare Mengen der übrigen Gaskomponenten im Waschmittel. Das Restgasgemisch kann also als inert betrachtet werden und seine Menge bleibt während des Absorptionsvorgangs annähernd konstant. Zusätzlich liegen die Absorptionstemperaturen meist so niedrig, dass die Mengen an Waschmittel, die während des Prozesses verdunsten, sehr gering sind. Es ist daher zweckmäßig, statt mit den auf die jeweilige Gesamtmenge bezogenen Stoffmengenanteilen der Komponente i mit den Beladungen \tilde{X}_i und \tilde{Y}_i zu rechnen, die sich auf eine konstante Menge des Inertgases und des reinen Absorptionsmittels beziehen:

$$\tilde{Y}_i = \frac{\text{Stoffmenge der Komponente } i \text{ im Gas}}{\text{Stoffmenge des Inertgases}}, \quad (2-8)$$

$$\tilde{X}_i = \frac{\text{Stoffmenge der Komponente } i \text{ im Absorptionsmittel}}{\text{Stoffmenge des reinen Absorptionsmittels}}. \quad (2-9)$$

Damit ergeben sich die Umrechnungsgleichungen zwischen Stoffmengenanteil und Beladung:

$$\tilde{Y} = \frac{\tilde{y}}{1 - \tilde{y}} \quad \text{und} \quad \tilde{X} = \frac{\tilde{x}}{1 - \tilde{x}}. \quad (2-10)$$

2.1.6.1 Stufenmodell

Beim Stufenmodell kann die Anzahl der theoretischen Trennstufen auf grafischem Weg im Beladungsdiagramm mit Hilfe von Gleichgewichts- und Bilanzlinie ermittelt werden. Die Gleichgewichtslinie erhält man für niedrige Partialdrücke und eine ideale Lösung z. B. aus dem Henry-Gesetz (Gl. 2-5). Durch die Umrechnung der Stoffmengenanteile in Beladungen (Gl. 2-10):

$$\tilde{Y}_i = \frac{H_i(T) \cdot \tilde{X}_i}{p_{ges}} \quad (2-11)$$

$$1 + \tilde{X}_i \left(1 - \frac{H_i(T)}{p_{ges}} \right)$$

wird aus dem linearen Zusammenhang eine gekrümmte Kurve. Die Bilanzlinie resultiert aus einer Bilanzierung der Stoffströme um die Kolonne. Bild 2.4 zeigt dies am Beispiel des Absorbers.

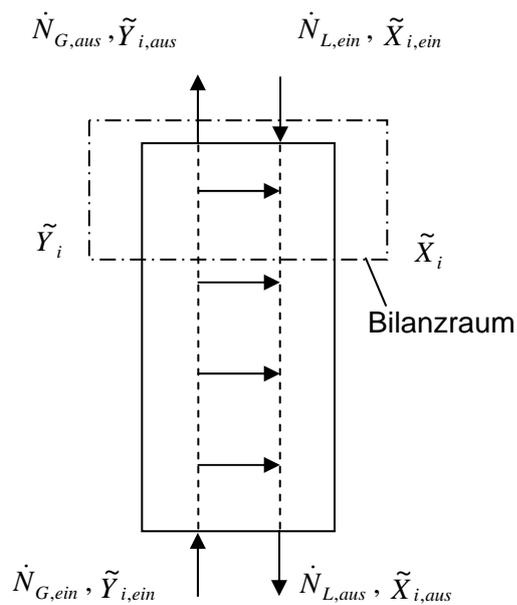


Bild 2.4: Stoffmengenbilanz am Absorber

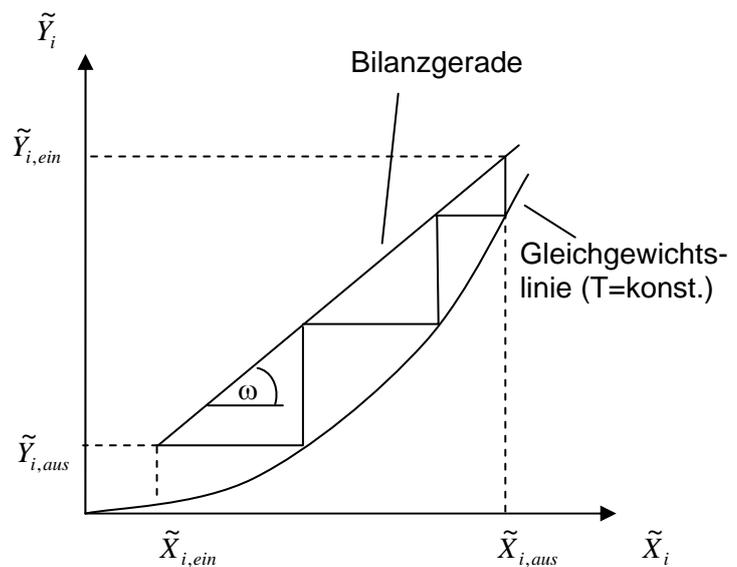


Bild 2.5: Ermittlung der theoretischen Stufen für den Absorber

In vielen Fällen kann die Bilanzierung mit Hilfe zweier Voraussetzungen vereinfacht und trotzdem hinreichend genau wiedergegeben werden:

1. Das Trägergas löst sich nicht im Absorptionsmittel, d. h., der Trägergasstrom bleibt annähernd konstant:

$$\dot{N}_{G,ein} = \dot{N}_{G,aus} = \dot{N}_G \quad (2-12)$$

2. Die Absorptionsflüssigkeit hat einen vernachlässigbaren Dampfdruck, d. h., der Waschmittelstrom bleibt annähernd konstant:

$$\dot{N}_{L,ein} = \dot{N}_{L,aus} = \dot{N}_L \quad (2-13)$$

Damit ergibt sich durch Umformen der Stoffmengenbilanz für die Übergangskomponente im stationären Betrieb die Gleichung der Bilanzgeraden (Arbeitsgeraden):

$$\tilde{Y}_i = \frac{\dot{N}_L}{\dot{N}_G} \cdot \tilde{X}_i + \tilde{Y}_{i,aus} - \tilde{X}_{i,ein} \cdot \frac{\dot{N}_L}{\dot{N}_G} \quad (2-14)$$

Jeder Punkt dieser Geraden gibt die Zusammensetzung von Gas- und Flüssigphase in einem Querschnitt des Absorbers an. Die Steigung der Geraden ist durch das Verhältnis der Mengen der beiden Trägermedien festgelegt:

$$\tan \omega = \frac{d\tilde{Y}_i}{d\tilde{X}_i} = \frac{\dot{N}_L}{\dot{N}_G} \quad (2-15)$$

Im Beladungsdiagramm kann durch Einzeichnen eines Treppenzuges zwischen der Arbeitsgeraden und der Gleichgewichtskurve die Anzahl der theoretischen Stufen ermittelt werden (Bild 2.5). Da die Lage der Gleichgewichtslinie temperaturabhängig ist, ist dies bei einem stark exothermen Lösungsvorgang zu berücksichtigen. Diese so genannte nicht-isotherme Absorption erfordert eine iterative Vorgehensweise unter Einbeziehung der Waschmittelerwärmung mit unterschiedlichen Gleichgewichtslinien für die jeweiligen Stufen.

Die ermittelte Anzahl der theoretischen Trennstufen muss mit Hilfe des Stufenwirkungsgrades in reale Trennstufen umgerechnet werden. Der Stufenwirkungsgrad ist definiert als das Verhältnis der Beladungsänderung einer realen Trennstufe im Vergleich zur maximal möglichen Beladungsänderung (bis zur Einstellung des Gleichgewichts). Für die physikalische Absorption ist der Stufenwirkungsgrad sehr niedrig (Beispiel: CO₂ in Wasser: 0,01 - 0,05). Während er für chemische Absorptionsvorgänge deutlich höher ist (Beispiel: Ammoniak in Wasser: 0,3 - 0,7) [27]. Die Anzahl realer Trennstufen entspricht den in einer Kolonne eingebauten Böden, wodurch sich die notwendige Bauhöhe ergibt.

Die Ermittlung der theoretischen Trennstufenzahl für den Desorber erfolgt analog. Aufgrund der umgekehrten Richtung des Stofftransportes liegt die Bilanzlinie im Beladungsdiagramm unterhalb der Gleichgewichtskurve.

2.1.6.2 HTU-NTU-Konzept

Das Konzept der Übertragungseinheiten berücksichtigt den kontinuierlichen Kontakt der Gas- und Flüssigphase, wie er in einer Füllkörper- oder Packungskolonne auftritt. Für die Berechnung der für eine Trennaufgabe erforderlichen Kolonnenhöhe wird ein differentielles Element der Kolonne betrachtet (s. Bild 2.6).

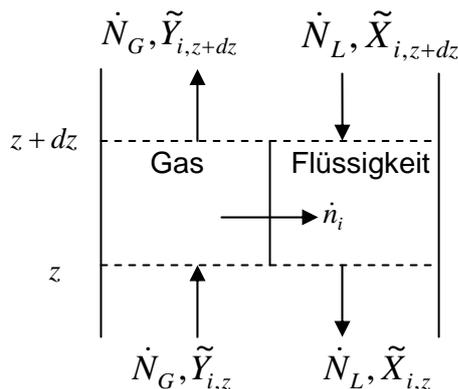


Bild 2.6: Differentielles Element einer Füllkörperkolonne

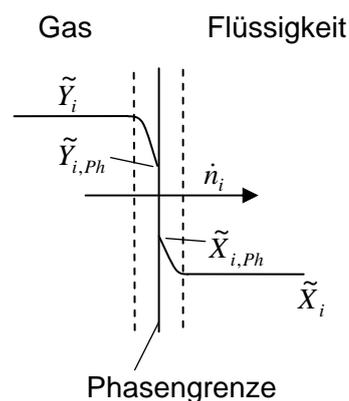


Bild 2.7: Beladungsprofil an der Phasengrenze bei der Absorption

Die Stoffmengenbilanzen für die zu absorbierende Komponente lauten für die Gas- (Gl. 2-16) und für die Flüssigseite (Gl. 2-17):

$$\dot{N}_G d\tilde{Y}_i = -\dot{n}_i dA, \quad (2-16)$$

$$\dot{N}_L d\tilde{X}_i = -\dot{n}_i dA. \quad (2-17)$$

Darin gehen die Stoffstromdichte \dot{n}_i der Übergangskomponente und die differentielle Übertragungsfläche dA ein. Die differentielle Übertragungsfläche ist das Produkt aus volumenspezifischer Austauschfläche a , der Kolonnenquerschnittsfläche A_{KQ} und der differentielle Kolonnenhöhe dH_K :

$$dA = a \cdot A_{KQ} \cdot dH_K. \quad (2-18)$$

Der kinetische Ansatz für die Stoffstromdichte wird zur Vereinfachung mit dem linearen Ansatz (Index: 0) gebildet (auch wenn der Netto-Stoffmengenstrom ungleich Null ist):

$$\dot{n}_i = \tilde{\rho}_G \cdot \beta_G^0 (\tilde{Y}_i - \tilde{Y}_{i,Ph}), \quad (2-19)$$

$$\dot{n}_i = \tilde{\rho}_L \cdot \beta_L^0 (\tilde{X}_{i,Ph} - \tilde{X}_i). \quad (2-20)$$

Neben den molaren Dichten der beteiligten Phasen $\tilde{\rho}$ haben der Stoffübergangskoeffizient β^0 und die Stoffmengenbeladungen (\tilde{X}_i und \tilde{Y}_i) in der Kernströmung und an der Phasengrenze einen Einfluss (s. Bild 2.7). Dabei wird angenommen, dass sich der gesamte Stoffübergangswiderstand in den viskosen Unterschichten an der Phasengrenze konzentriert. Zusätzlich gilt die Annahme, dass an der Phasengrenze thermodynamisches Gleichgewicht (Index: *) herrscht:

$$\tilde{Y}_{i,Ph} = \tilde{Y}_i^* (\tilde{X}_{i,Ph}) \quad \text{und} \quad \tilde{X}_{i,Ph} = \tilde{X}_i^* (\tilde{Y}_{i,Ph}). \quad (2-21)$$

Die kinetischen Ansätze (Gl. 2-19 bzw. 2-20) und der Ausdruck für die Übertragungsfläche (Gl. 2-18) werden mit Gl. (2-21) in die Stoffmengenbilanzen (Gl. 2-16 und 2-17) eingesetzt. Die anschließende Trennung der Veränderlichen und Integration über die Kolonnenhöhe H_K führt auf:

$$H_K = \frac{\dot{N}_G}{\tilde{\rho}_G \cdot \beta_G^0 \cdot a \cdot A_{KQ}} \cdot \int_{\tilde{Y}_{i,aus}}^{\tilde{Y}_{i,ein}} \frac{d\tilde{Y}_i}{\tilde{Y}_i - \tilde{Y}_i^* (\tilde{X}_{i,Ph})} \quad (2-22)$$

für die Gasseite und auf:

$$H_K = \frac{\dot{N}_L}{\tilde{\rho}_L \cdot \beta_L^0 \cdot a \cdot A_{KQ}} \cdot \int_{\tilde{X}_{i,ein}}^{\tilde{X}_{i,aus}} \frac{d\tilde{X}_i}{\tilde{X}_i^* (\tilde{Y}_{i,Ph}) - \tilde{X}_i} \quad (2-23)$$

für die Flüssigseite. Da die Stoffmengenbeladungen an der Phasengrenze oft nicht hinreichend genau bekannt sind, fasst man bei der Berechnung den gesamten Stoffübergangswiderstand so zusammen, als ob er ausschließlich auf der Gas- (gas over all: Index: G,ov) oder auf der Flüssigseite (liquid over all: Index: L,ov) liegen würde. Damit schreibt man für die Kolonnenhöhe:

$$H_K = \frac{\dot{N}_G}{\tilde{\rho}_G \cdot \beta_{G,ov}^0 \cdot a \cdot A_{KQ}} \cdot \int_{\tilde{Y}_{i,aus}}^{\tilde{Y}_{i,ein}} \frac{d\tilde{Y}_i}{\tilde{Y}_i - \tilde{Y}_i^* (\tilde{X}_i)}, \quad (2-24)$$

$$H_K = \frac{\dot{N}_L}{\tilde{\rho}_L \cdot \beta_{L,ov}^0 \cdot a \cdot A_{KQ}} \cdot \int_{\tilde{X}_{i,ein}}^{\tilde{X}_{i,aus}} \frac{d\tilde{X}_i}{\tilde{X}_i^* (\tilde{Y}_i) - \tilde{X}_i}. \quad (2-25)$$

Der Term vor dem Integral wird auch als Höhe der Übertragungseinheit (Height of the Transfer Unit: HTU) und der Integralterm als Anzahl der Übertragungseinheiten (Number of Transfer Units: NTU) bezeichnet. Für die Gasseite gilt:

$$HTU_{G,ov}^0 = \frac{\dot{N}_G}{\tilde{\rho}_G \cdot \beta_{G,ov}^0 \cdot a \cdot A_{KQ}} \quad \text{und} \quad NTU_{G,ov}^0 = \int_{\tilde{Y}_{i,aus}}^{\tilde{Y}_{i,ein}} \frac{d\tilde{Y}_i}{\tilde{Y}_i - \tilde{Y}_i^* (\tilde{X}_i)}. \quad (2-26)$$

Damit ergibt sich die Kolonnenhöhe zu:

$$H_K = HTU_{G,ov}^0 \cdot NTU_{G,ov}^0 \quad \text{oder} \quad H_K = HTU_{L,ov}^0 \cdot NTU_{L,ov}^0. \quad (2-27)$$

2.2 Bekannte Absorptionsmittel für die CO₂-Abtrennung

Für die Entfernung von Sauerstoffkomponenten aus Gasströmen gibt es je nach Einsatzfall sehr viele verschiedene Absorptionsmittel und Prozessvarianten. Dieser Abschnitt gibt speziell für die Abtrennung von CO₂ einen Überblick über die auf dem Markt verfügbaren Waschmittel. Dabei wird auf wichtige Stoffdaten, die Einsatzbereiche und -grenzen und auf mögliche Betriebsprobleme eingegangen.

2.2.1 Wasser als Absorptionsmittel für CO₂

Die Absorption von CO₂ in Wasser bei erhöhtem Druck war früher, z. B. in der Synthesegasbehandlung für die Ammoniakproduktion, ein verbreiteter Prozess [32, Kapitel 6].

Wasser hat als Absorptionsmittel klare Vorteile, da es preiswert und ungiftig ist und keine schädlichen Komponenten in den Reingasstrom abgibt. Im einfachsten Fall kann die Desorption über eine Druckentspannung erfolgen, so dass der Anlagenaufbau durch den Verzicht auf Wärmeübertrager und Heizer unkompliziert ist. Obwohl CO₂ in Wasser eine Säure (Kohlensäure) bildet, gibt es durch die niedrigen Betriebstemperaturen kaum Korrosion.

Ungünstig ist hingegen die niedrige Absorptionsrate von CO₂ in Wasser, da die Aufnahme durch den Flüssigfilmwiderstand begrenzt wird sowie die geringe Beladungskapazität und damit hohe Waschmittelumlaufmenge. Die Löslichkeit von CO₂ in Wasser und den im Folgenden diskutierten physikalischen Waschmitteln bei verschiedenen CO₂-Partialdrücken ist in Bild 2.8 zusammengestellt. Alle Druckangaben in dieser Arbeit sind Absolutdrücke. Ein weiterer Nachteil ist die merkliche Co-Absorption der anderen Gaskomponenten. Als ökonomisch sinnvoll gilt die Absorption in Wasser nur, wenn ein Gasstrom mit einem CO₂-Partialdruck von mehr als 3 bar vorliegt. Wegen der Nachteile wurde dieser Prozess weitgehend durch den Einsatz von Waschmitteln mit höherer Beladungskapazität abgelöst.

2.2.2 Physikalische Absorptionsmittel für CO₂

[Quelle wenn nicht anders angegeben: 32, Kapitel 14]

Wie in Abschnitt 2.1.2 dargestellt, werden physikalisch wirkende Waschmittel eingesetzt, wenn die abzutrennende Komponente bei hohem Partialdruck und in größerer Menge vorliegt. Für die Regeneration dieser Lösungsmittel reicht eine Druckentspannung auf Umgebungsdruck oft aus. Wenn das Ziel eine geringere Restkonzentration der Übergangskomponente im Reingas sein soll, kann eine weitere Druckabsenkung durch eine Vakuumpumpe, der Einsatz von Strippgas oder eine Aufheizung des Waschmittels erforderlich werden. Selbst im letztgenannten Fall ist aber der Heizbedarf erheblich geringer als für die Regeneration von chemisch wirkenden Absorptionsmitteln. Obwohl die meisten physikalischen Waschmittel bei Umgebungstemperatur arbeiten können, dient oft eine moderate Kühlung und die dadurch erhöhte Aufnahmekapazität für die Übergangskomponente einer Reduzierung der Waschmittelumlaufmenge [33].

Die vier wichtigsten physikalischen Absorptionsmittel für die Entfernung von CO₂, Fluor Solvent, Selexol, Purisol und Rectisol, werden im Folgenden genauer beschrieben. Einige weitere physikalische Lösungsmittel haben sich nicht kommerziell durchgesetzt und werden

deshalb nur der Vollständigkeit halber mit der Absorptionsmittelart und dem Lizenzinhaber erwähnt: Sepsolv MPE (Methyl-Isopropylether-Polyethylenglykol, BASF), Iplexol (Methanol, Institut Français du Pétrole), Estasolv (Tributyl-Phosphat, Institut Français du Pétrole/Uhde) und Methylcyanoacetat (Methylcyanoacetat, Unocal).

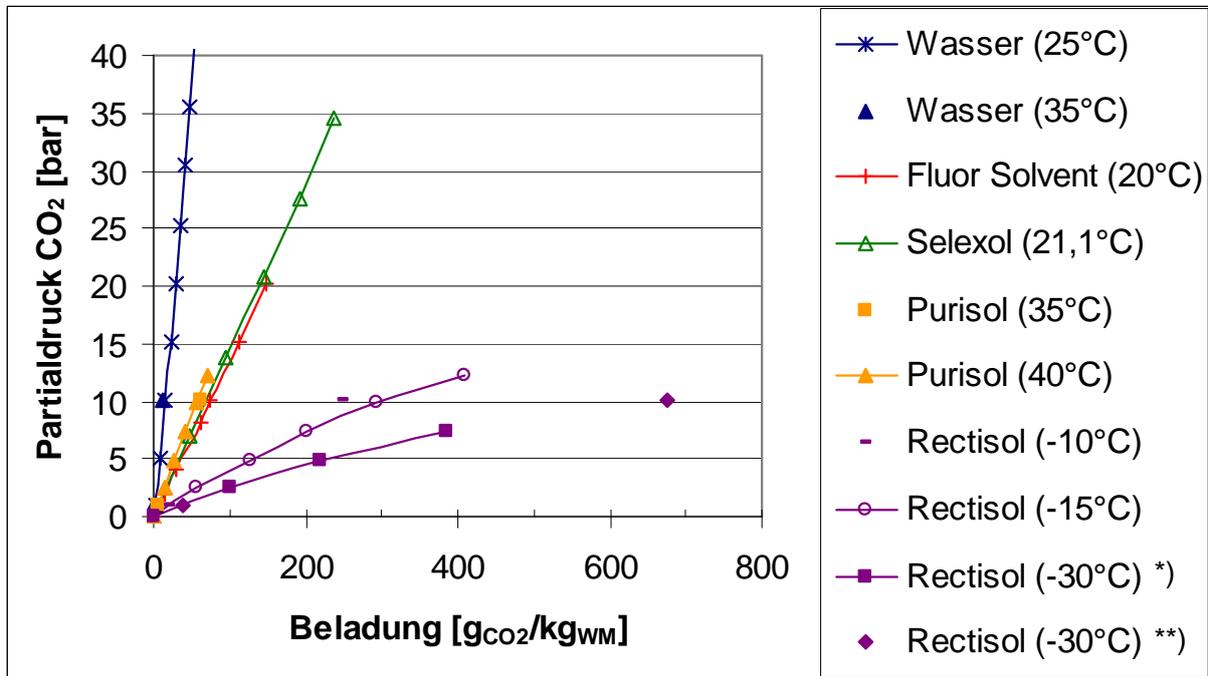


Bild 2.8a: Zusammenhang zwischen dem CO₂-Partialdruck und der Löslichkeit von CO₂ in verschiedenen physikalischen Absorptionsmitteln (umgerechnet aus: Wasser [34, 35], Fluor Solvent [32, 36A], Selexol [36A, 37], Purisol [31, 34, 36A], Rectisol [*] 31,**) 34])

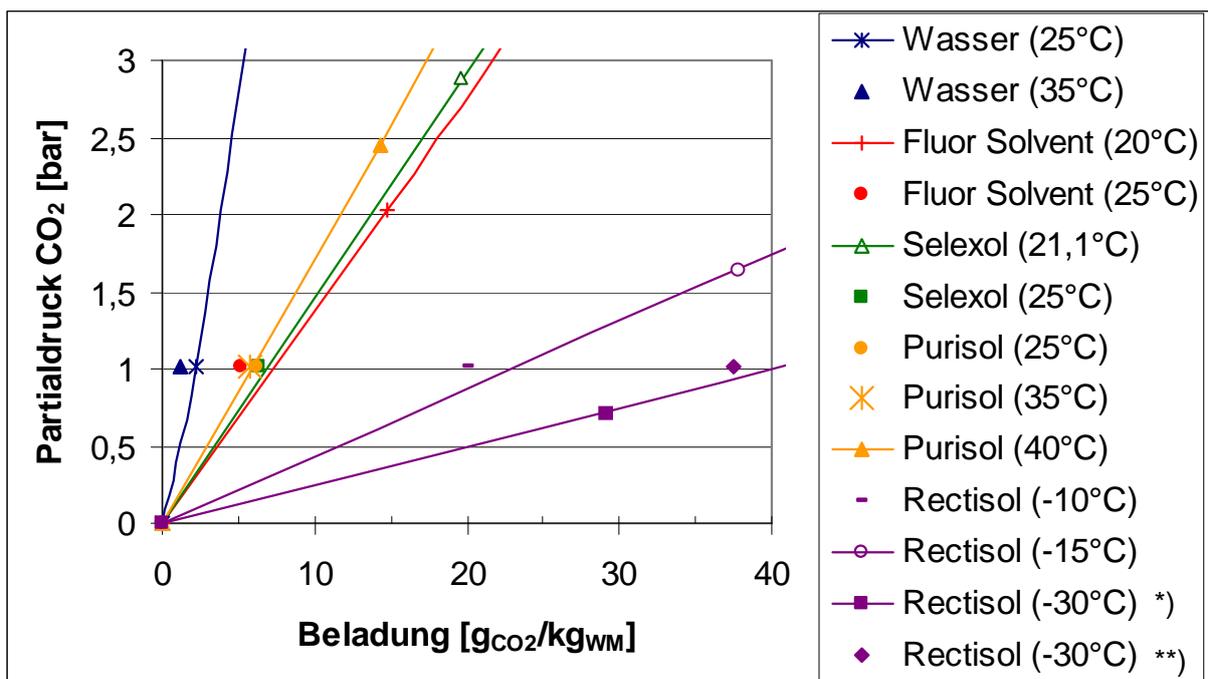


Bild 2.8b: Ausschnitt aus Bild 2.8a für kleinere CO₂-Partialdrücke

2.2.2.1 Fluor Solvent

Der Fluor Solvent Prozess nutzt das Waschmittel Propylencarbonat (PC) und ist von Fluor Daniel lizenziert. Das Haupteinsatzgebiet liegt in der Behandlung von Erdgas und von Synthesegas für die Ammoniak- und Wasserstoffproduktion. Einige Stoffdaten für dieses und die im Folgenden beschriebenen Waschmittel sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt. Als Obergrenze werden 65 °C für die Betriebstemperatur empfohlen. Fluor Solvent ist ungiftig und nicht korrosiv [36A]. Die CO₂-Beladung der in Bild 2.8 dargestellten Waschmittel erhöht sich mit steigendem CO₂-Partialdruck stark und sinkt mit steigender Temperatur. Das Lösungsvermögen der drei Waschmittel Fluor Solvent, Selexol und Purisol ist ähnlich groß.

Tab. 2.1: Ausgewählte Stoffdaten für physikalische Waschmittel (umgerechnet aus [32])

	Fluor Solvent	Selexol	Purisol	Rectisol
Dichte bei 25 °C [kg/m ³]	1195	1030	1027	785
Molare Masse [kg/kmol]	102	280	99	32
Siedepunkt [°C]	240	240	202	65
Dampfdruck bei 25 °C [Pa]	11,3	0,097	53,3	14700 110 (bei -40 °C) 11 (bei -60 °C)
Wärmekapazität bei 25 °C [kJ/(kg·K)]	1,42	2,05	1,67	2,33
dyn. Viskosität bei 25 °C [mPa·s]	3,0	5,8	1,65	0,6

2.2.2.2 Selexol

Das von Union Carbide angebotene Selexol ist eine Mischung aus Dimethylethern und Polyethylenglykol (DMPEG). Es wird genutzt, um CO₂ (und H₂S) aus Erdgas und aus dem Synthesegas für die Ammoniakherstellung oder dem Gas der partiellen Oxidation von Schweröl und Kohle zu entfernen. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Reinigung von Deponieabgasen, die neben CO₂ auch chlorierte und aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten können. Selexol ist chemisch stabil, nicht giftig, biologisch abbaubar und hat eine relativ hohe Beladungskapazität für CO₂, H₂S, COS und Mercaptane. Vorteilhaft ist außerdem der niedrige Dampfdruck, weshalb nur geringe Waschmittelverluste zu erwarten sind [37, 38]. Selexol hat die höchste Viskosität der hier vorgestellten Waschmittel (s. Tabelle 2.1), was den Stoffübergang negativ beeinflussen kann, wenn die Temperatur sinkt (s. auch Kapitel 6.2).

2.2.2.3 Purisol

Der Purisol Prozess wird von Lurgi vertrieben und arbeitet mit der Flüssigkeit N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP). Diesen Prozess nutzt man für die Reinigung von Erdgas und verschiedenen Synthesegasen und für die Acetylen-Rückgewinnung aus Pyrolysegas. Durch den relativ hohen Dampfdruck (s. Tabelle 2.1) sind die Waschmittelverluste größer und eine Nachwäsche mit Wasser ist erforderlich. Purisol ist thermisch und chemisch stabil und nicht korrosiv [34].

2.2.2.4 Rectisol

Der Rectisol Prozess der Lizenzgeber Lurgi und Linde wird mit Methanol als Waschmittel betrieben. Dieser Prozess nimmt unter den hier beschriebenen eine gewisse Sonderstellung ein. Da der Dampfdruck und damit die Waschmittelverluste von Methanol (s. Tabelle 2.1) bei Umgebungstemperatur sehr hoch sind, findet vor dem Absorber eine Abkühlung des Waschmittels auf -60 bis -75 °C statt. Während der Absorption erwärmt es sich auf ca. -20 °C [39]. Bei diesen niedrigen Temperaturen ist die Beladungskapazität (s. Bild 2.8) des Waschmittels bei demselben CO₂-Partialdruck sehr hoch im Vergleich zu anderen physikalischen Absorptionsmitteln bei deren Betriebstemperaturen und es können sehr niedrige Restkonzentrationen im Reingas erreicht werden. Für die Erzeugung dieser niedrigen Arbeitstemperaturen ist allerdings eine zusätzliche Kälteanlage erforderlich und auch die Ausführung der Absorptionsanlage selbst ist für den Einsatz in diesem Temperaturbereich erheblich komplexer. Dadurch ist der Rectisol Prozess vergleichsweise teuer und kommt hauptsächlich für schwierige Trennaufgaben zum Einsatz, wie z. B. die Reinigung von Gasen aus der Kohlevergasung für eine Fischer-Tropsch-Synthese oder dort, wo ein weiterer Tieftemperaturprozess direkt angeschlossen ist [40]. Ähnlich wie das Waschmittel Purisol neigt auch Rectisol nicht zur Zersetzung und ist nicht korrosiv [34].

2.2.3 Chemische Absorptionsmittel für CO₂

Chemische wirkende Waschmittel nutzt man dort, wo geringe Mengen einer Übergangskomponente abgetrennt werden sollen, die mit niedrigem Partialdruck in einem Rohgasstrom vorliegen (s. Abschnitt 2.1.2). Diese Absorptionsmittel wirken selektiv auf verschiedene Gaskomponenten und man kann mit ihnen eine hohe Reinheit des Gasstroms erreichen. Für die Regeneration des Waschmittels müssen die chemischen Bindungen zwischen Übergangskomponente und Waschmittel wieder gelöst werden. Das heißt, in der Desorption muss als gesamte Lösungswärme neben der bei einer rein physikalischen Lösung freiwerdende Energie auch die um einiges höher liegende Reaktionswärme wieder zugeführt werden. Eine Druckabsenkung allein, wie bei der Regeneration physikalischer Waschmittel, reicht hier meist nicht aus.

2.2.3.1 Alkanolamine

[Quelle wenn nicht anders angegeben: 32, Kapitel 2]

Die Alkanolamine sind die größte Gruppe der chemischen Absorptionsmittel für die Abtrennung der Sauerstoffe H_2S und CO_2 . Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie alle mindestens eine Hydroxylgruppe (-OH) und eine Aminogruppe (-N) aufweisen. Je nach dem, wie viele der H-Atome des Ammoniaks (NH_3) durch eine Alkanolgruppe ersetzt sind, spricht man von primären, sekundären oder tertiären Aminen. Alkanolamine werden immer als wässrige Lösung für die Sauerstoffentfernung eingesetzt. Dabei gilt prinzipiell: je höher die Aminkonzentration, desto geringer ist die Waschmittelumlaufmenge und damit der Energiebedarf der thermischen Regeneration und die Baugröße der Anlage. Wenn allerdings dieselbe Sauerstoffmenge in einer kleineren Waschmittelmenge gelöst wird, erwärmt sich diese im Absorber stärker, was besonders bei stark exothermen Reaktionen die Absorptionsleistung verringern kann.

2.2.3.1.1 Primäre Amine

Monoethanolamin (MEA) und Diglykolamin (DGA, chemisch: 2-(2-Aminoethoxy)ethanol) sind die beiden bekanntesten Vertreter der primären Amine. Die Strukturformeln der hier beschriebenen Alkanolamine sind in Bild 2.9 dargestellt. Im Folgenden wird jeweils die Kurzbezeichnung, z. B. „MEA“ anstatt des Begriffs „MEA-Lösung in Wasser“, verwendet.

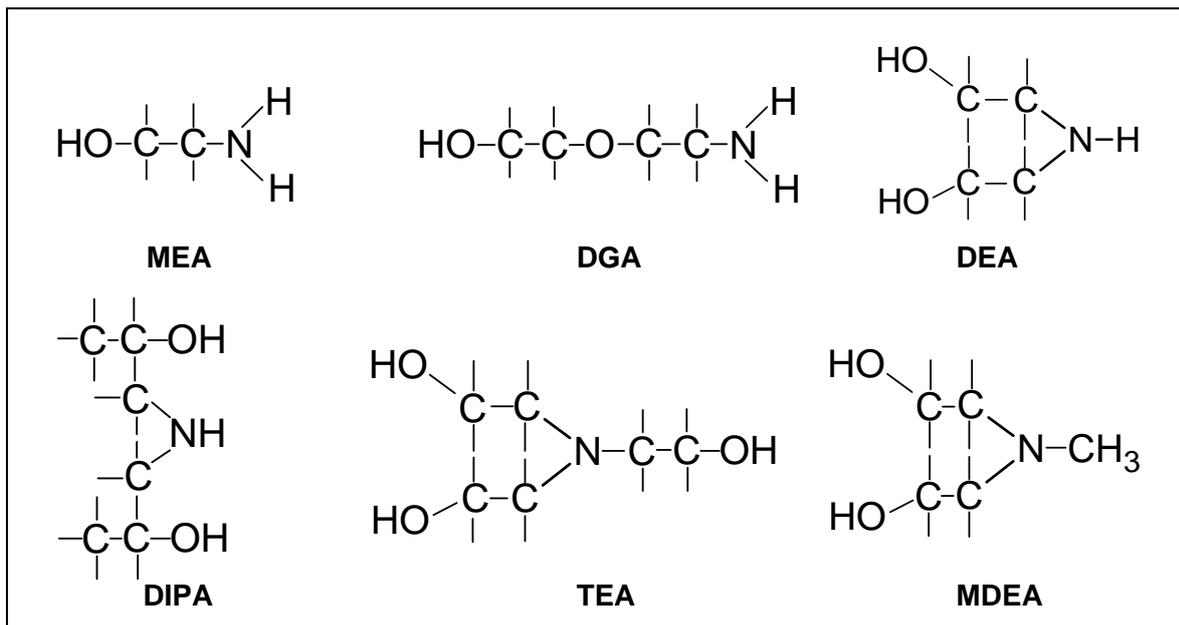


Bild 2.9: Strukturformeln verschiedener Alkanolamine [32]

Viele Jahre lang nutzte man fast ausschließlich MEA für die CO_2 -Entfernung aus Erd- und Synthesegasen. Heute ist dies vor allem dort der Fall, wo relativ geringe Konzentrationen der Sauerstoffkomponente aus einem Gasstrom mit niedrigem Gesamtdruck abgetrennt werden sollen. Die Vorteile von MEA liegen in dem geringen Molgewicht (s. Tabelle 2.2), was eine hohe Beladungskapazität bei moderaten Massekonzentrationen der Lösung ermöglicht, und in der hohen Alkalinität (und damit Reaktivität mit Sauerstoffkomponenten) [41, 42]. Nachteilig

ist vor allem die hohe Korrosivität von MEA, insbesondere wenn die Waschmittel-Lösung mehr als 20 Ma-% MEA enthält oder eine hohe Sauer gasbeladung vorliegt. Fluor Daniel vertreibt unter dem Handelsnamen Econamine FGSM ein auf MEA basierendes Waschmittel, dessen Lösungskonzentration durch Zugabe eines Korrosionsinhibitors 30 Ma-% MEA betragen kann und zusätzlich sauerstoffstabilisiert ist [11].

Ein weiterer Nachteil einer Sauer gasentfernung mit diesem Waschmittel ist die relativ hohe Lösungswärme von CO₂ in MEA, die ca. 20 % über der von Diethanolamin (DEA) liegt (s. Tabelle 2.2). Zusätzlich weist MEA im Vergleich zu den anderen hier besprochenen Alkanolaminen einen deutlich höheren Dampfdruck auf (s. Tabelle 2.2), wodurch die Waschmittelverluste höher sind und für den Reingasstrom eine Nachwäsche mit Wasser empfohlen wird.

Tab. 2.2: Ausgewählte Stoffdaten für Alkanolamine (umgerechnet aus [32])

	MEA	DGA	DEA	DIPA	TEA	MDEA
reines Amin:						
Dichte bei 20 °C [kg/m ³]	1016	1053	1090 (bei 30 °C)	987 (bei 45 °C)	1124	1040
Molare Masse [kg/kmol]	61	105	105	133	149	119
Siedepunkt [°C] bei 100 kPa	171	221	Zersetzung	249	360	247
6,7 kPa	100	-	187	167	244	164
Dampfdruck bei 20 °C [Pa]	48	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Verdampfungsenthalpie bei 100 kPa [kJ/kg]	826	510	670 (bei 3,1 kPa)	429	535	519
Amin-Wasser-Lösung ^{*)} : bei 37,8 °C						
mittlere Lösungswärme ^{**)} [kJ/kg _{CO2}]	1918	1907	1628	1674	1081	1337
dyn. Viskosität [mPa·s]	1,0	4	1,6	-	-	13
Wärmekapazität [kJ/(kg·K)]	3,9	3,4	3,8	-	-	3,4

^{*)} Daten für typische kommerziell eingesetzte Aminkonzentrationen (s. Abschnitt 2.2.3.1.1 – 2.2.3.1.3)

^{**)} für eine CO₂-Aufnahme von 0 bis 0,4 Mol_{CO2}/Mol_{Amin}

Der Einfluss des CO₂-Partialdrucks auf die Waschmittel-Beladung ist in Bild 2.10a und b für anwendungstypische Aminkonzentrationen für jeweils zwei Temperaturen dargestellt. Die Beladung sinkt mit steigender Temperatur. Bei steigendem Partialdruck erhöht sich die Beladung erst stark und verändert sich kaum noch, sobald die Aufnahmekapazität der chemischen Komponente erschöpft ist und nur noch die physikalische Aufnahme in der Waschmittellösung auftritt. In Bild 2.10b ist durch eine logarithmisch eingeteilte Ordinate der Bereich der kleineren CO₂-Partialdrücke besser ablesbar. Die Anwesenheit weiterer Sauer gaskomponenten, wie z. B. H₂S, kann das Aufnahmevermögen eines Waschmittels für CO₂ beeinflussen.

Diglykolamin (DGA) vereint die hohe Stabilität und Reaktivität von MEA mit dem niedrigen Dampfdruck von Diethylenglykol, wodurch Lösungskonzentrationen von 40 bis 60 Ma-% ermöglicht werden [43]. Dies führt zu einer geringeren Waschmittelumlaufmenge und damit auch zu einem kleineren Energiebedarf für die Regeneration im Vergleich zur Wäsche mit einer fünfzehnzprozentigen MEA-Lösung. DGA hat sich für die Reinigung von großen Mengen an Niederdruckgas bewährt.

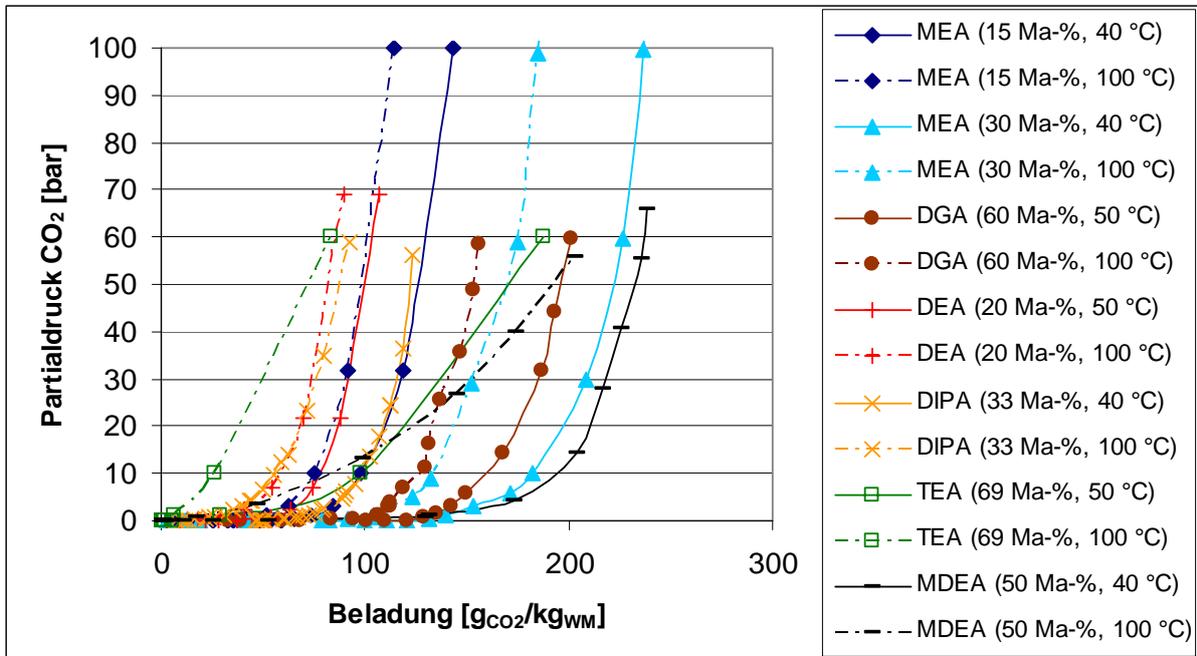


Bild 2.10a: Zusammenhang zwischen dem CO₂-Partialdruck und der Löslichkeit von CO₂ in verschiedenen Alkanolaminen (umgerechnet aus: MEA [41, 44], DGA [43], DEA [45], DIPA [46], TEA [36C] und MDEA [47])

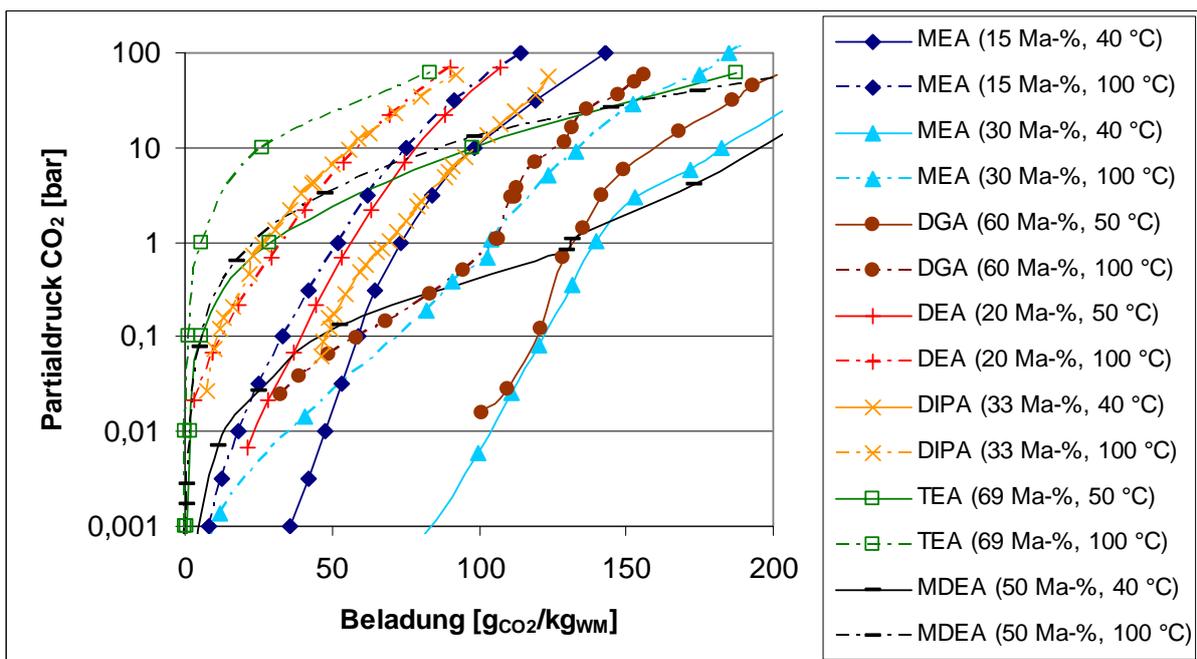


Bild 2.10b: Ausschnitt aus Bild 2.10a mit logarithmisch eingeteilter Ordinate für kleinere CO₂-Partialdrücke

2.2.3.1.2 Sekundäre Amine

Zu der Klasse der sekundären Amine gehören Diethanolamin (DEA) und Diisopropanolamin (DIPA). DEA wird z. B. für die Entfernung von CO₂ und H₂S aus Erd- und Raffineriegas verwendet. Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks (s. Tabelle 2.2) sind die Waschmittelverluste auch bei Prozessen mit niedrigem Gesamtdruck vernachlässigbar. Dieses Absorptionsmittel eignet sich aber nicht für die Behandlung von Gasströmen mit hohen CO₂-Gehalten, da DEA mit CO₂ korrosive Zersetzungsprodukte bildet [48]. DEA hat im Einsatz Konzentrationen von 20 bis 30 Ma-%.

Das Waschmittel DIPA wird im ADIP-Prozess der Firma Shell genutzt, um Raffineriegase von H₂S und CO₂ zu reinigen [46]. DIPA ist nicht korrosiv und hat einen relativ geringen Dampfbedarf in der Regeneration [33]. Ein Grund für die letztgenannte Eigenschaft dürfte die etwas höhere Konzentration an Alkanolamin in der wässrigen Lösung sein, wobei genaue Werte nicht genannt werden. Hinzu kommt die für sekundäre Waschmittel typische geringere Lösungswärme im Vergleich zu primären Aminen. Dieses Absorptionsmittel wird in einigen Prozessen durch das im Folgenden beschriebene MDEA (Methyldiethanolamin) ersetzt.

2.2.3.1.3 Tertiäre Amine

Triethanolamin (TEA) war das erste kommerziell erhältliche Alkanolamin für die Sauer gasbehandlung und gehört wie auch das Absorptionsmittel Methyldiethanolamin (MDEA) zur Gruppe der tertiären Amine. TEA wurde für die meisten Einsatzfälle inzwischen durch andere Absorptionsmittel ersetzt, da es einige Nachteile aufweist: Geringe Beladungskapazität (aufgrund von hoher Dichte und hoher molarer Masse (s. Tabelle 2.2)) hauptsächlich bei geringem CO₂-Partialdruck (s. Bild 2.10b), geringe Reaktivität und relativ geringe Stabilität. Ein großer Vorteil ist allerdings, dass die Lösungswärme im Vergleich zu MEA nur ca. halb so groß ist. Außerdem ist der Einfluss des Partialdrucks auf die Beladbarkeit deutlicher als bei anderen Waschmitteln (s. Bild 2.10a), was eine kostengünstigere Regeneration durch Druckabsenkung ermöglicht [36C].

MDEA weist einen geringen Dampfdruck auf und ist nicht korrosiv, weshalb es in Lösungskonzentrationen von 35 – 60 Ma-% eingesetzt werden kann. Weitere Vorteile sind die niedrige Wärmekapazität und eine geringe Reaktionswärme mit CO₂, wodurch der Energiebedarf der Regeneration sinkt. Außerdem ist es sehr resistent gegen thermische und chemische Zersetzung. MDEA dient hauptsächlich als nicht selektives Absorptionsmittel für die Entfernung hochkonzentrierter Sauer gas (in erster Linie CO₂). Besonders vorteilhaft ist dieses Waschmittel für Rohgase bei erhöhtem Druck, da in diesem Fall teilweise über eine Druckabsenkung regeneriert werden kann. Ungünstig ist die vergleichsweise hohe Viskosität des Waschmittels (s. Tabelle 2.2). Der Hauptnachteil dieses Absorptionsmittels ist die relativ geringe Absorptionsrate (entspricht der Absorptionsgeschwindigkeit) für CO₂. Der Zusatz eines Aktivators, wie z. B. MEA oder DEA, kann hier zu einer erheblichen Verbesserung führen [49] (s. Abschnitt 2.2.3.1.6). Die Firma BASF verkauft das so genannte aktivierte MDEA (aMDEA) mit einem Zusatz von Monomethyl-MEA oder Piperazin, welches allerdings nicht sauerstoffstabil ist [38].

Zusätzlich zu den hier genannten Grundtypen von Alkanolaminen werden noch diverse maßgeschneiderte Alkanolamin-Mischungen mit verschiedenen Zusätzen (Aktivatoren, Korrosionsinhibitoren und Antischaummitteln) angeboten.

2.2.3.1.4 Cansolv-Amin

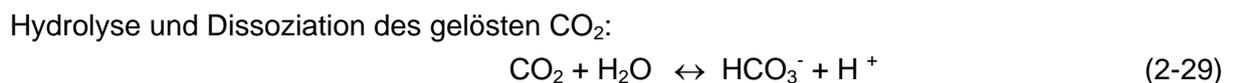
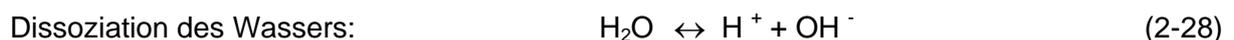
Die Firma Cansolv Technology Inc. vertreibt unter dem Namen Cansolv DC101 ein nicht näher klassifiziertes Amin, das in wässriger Lösung für die CO₂-Abscheidung eingesetzt werden kann. Der Hersteller gibt auf Grundlage von Testläufen in Pilotanlagen einen geringeren Regenerationsenergiebedarf im Vergleich zu einem MEA-Prozess an. Außerdem soll sich dieses Amin durch seine Sauerstoffstabilität, geringe Zersetzungsrates, geringe Flüchtigkeit und geringe Korrosionsneigung auszeichnen [50, 51].

2.2.3.1.5 Sterisch gehinderte Amine

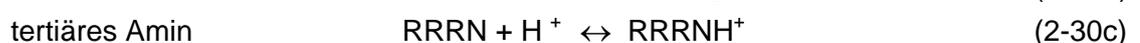
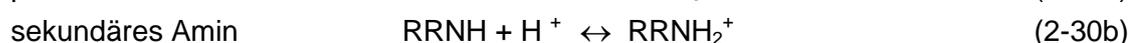
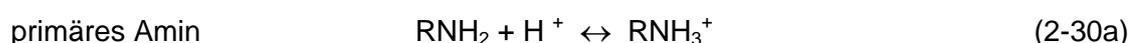
Eine andere Klasse von Aminen sind die so genannten sterisch gehinderten Amine. Durch die Beeinflussung der Molekülstruktur kann die Reaktion zwischen CO₂ und Amin kontrolliert und damit eine höhere Selektivität erzeugt werden. Die Waschmittel der KS-Reihe (deren genaue Zusammensetzung nicht veröffentlicht ist) der Firmen Mitsubishi Heavy Industries und Kansai Electric Power Company gehören in diese Gruppe [10, 11, 52, 53]. Es sollen Einsparungen bei Investitions- und Betriebskosten (Regenerationsenergiebedarf ca. 20 % geringer als für eine MEA-Wäsche) möglich sein. Die Gründe dafür sind: Eine um ca. 10 % geringere Lösungswärme im Vergleich zu MEA, die um 40 % geringere Waschmittelumlaufmenge aufgrund eines höheren CO₂-Beladungsunterschiedes zwischen Ab- und Desorber und die etwas geringere Regenerationstemperatur (110 statt 120 °C). Zusätzlich ist dieses Absorptionsmittel chemisch stabil und nicht korrosiv. Zum Einsatz kommen Waschmittel der KS-Reihe für die Abtrennung von CO₂ aus der Ammoniaksynthese für die Harnstoffproduktion.

2.2.3.1.6 Grundsätzliche Reaktionsmechanismen

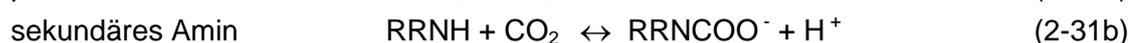
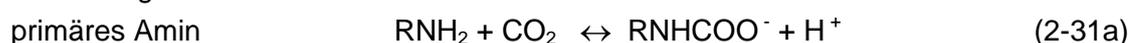
Im Folgenden werden die Hauptreaktionsmechanismen beschrieben, die zwischen Amin, Wasser und CO₂ möglich sind. In der Reaktionsgleichung (2-28) ist die Dissoziation des Wassers in ein Proton (H⁺) und ein Hydroxidion (OH⁻) dargestellt. CO₂ löst sich in Wasser und bildet Kohlensäure und dissoziiert dann weiter zu einem Hydrogencarbonation (HCO₃⁻) und einem Proton (Gl. 2-29).



Protonation des Alkanolamins:



Carbamat-Bildung:



Die Anlagerung eines Protons an das Alkanolamin läuft für primäre, sekundäre und tertiäre Amine ähnlich ab (Gl. 2-30). In Reaktionsgleichung (2-31) ist die Bildung eines Carbamations (RNHCOO^-) und eines Protons aus einem Alkanolamin und CO_2 dargestellt. Tertiäre Amine können mit CO_2 nicht direkt zu Carbamat reagieren.

Bei MEA liegt der Reaktionsschwerpunkt auf der Carbamat-Bildung. In diesem Fall bindet das Carbamation ein Alkanolaminion (aus Gl. 2-30a) und die Aufnahmekapazität des Waschmittels ist auch bei hohen Partialdrücken auf $0,5 \text{ Mol}_{\text{CO}_2}/\text{Mol}_{\text{Amin}}$ begrenzt. Da tertiäre Amine keine Carbamate bilden, ist dort theoretisch ein Aufnahmeverhältnis von $1 \text{ Mol}_{\text{CO}_2}/\text{Mol}_{\text{Amin}}$ möglich. Für DEA findet sich in der Literatur eine maximale Aufnahmefähigkeit von 0,7 bis $1 \text{ Mol}_{\text{CO}_2}/\text{Mol}_{\text{Amin}}$. Ohne Carbamat-Bildung wird die sehr langsame Reaktion (2-29) wichtig [38]. Um dieses Problem zu vermeiden, kann man z. B. dem aMDEA einen Aktivator zusetzen, der die Rate der Hydrolyse von CO_2 erhöht.

Da die Gleichgewichtskonzentration von gelöstem CO_2 entsprechend dem Gesetz von Henry (s. Gl. 2-5) mit dem Partialdruck steigt, wird das Reaktionsgleichgewicht in den Gleichungen (2-29) und (2-31) mit steigendem Partialdruck in Richtung der Produkte verschoben. Das Reaktionsgleichgewicht ist auch sensibel für eine Temperaturänderung, da der Dampfdruck des absorbierten CO_2 mit der Temperatur stark ansteigt und das CO_2 deshalb desorbiert. Eine Temperaturerhöhung senkt zusätzlich den pH-Wert, was bei Aminlösungen zur Desorption durch Aufheizen beiträgt.

2.2.3.1.7 Mögliche Betriebsprobleme bei Alkanolaminwäschen

Die reine Alkanolamin-Wasser-Lösung oder das pure Alkanolamin sind nicht korrosiv. Betriebsprobleme entstehen erst durch die Beladung mit Sauergas und die daraus entstehenden Reaktionsprodukte, vor allem in Verbindung mit hohen Betriebstemperaturen. Generell haben dabei primäre Amine eine korrosivere Wirkung als sekundäre oder tertiäre Amine. Korrosionsproblemen wird durch die Zugabe spezieller Inhibitoren entgegengewirkt. Waschmittelverluste während des Betriebes können mehrere Ursachen haben: Verdunstungsverluste aufgrund eines hohen Dampfdrucks, Mitreißen von Waschmitteltropfchen, Waschmittelersetzung und die Bildung nichtregenerierbarer Verbindungen durch Kontakt mit bestimmten Gaskomponenten. Eine Verringerung der Verdunstungsverluste ist in begrenztem Rahmen durch die Beeinflussung der Temperatur und des Drucks im Prozess möglich. Zusätzlich wird z. B. bei MEA eine Nachwäsche mit Wasser vorgesehen. Der Austrag von Absorptionmittel durch das Mitreißen kleiner Tropfchen ist vor allem dann ein Problem, wenn es im Prozess zum Schäumen des Waschmittels kommt. Hier ist die Zugabe von Antischaum-Mitteln und der Einbau von Tropfchenabscheidern eine gute Gegenmaßnahme.

Durch die Anwesenheit von CO_2 können sich die meisten kommerziell erhältlichen Alkanolaminen zersetzen (Degradation). Allerdings finden diese Zersetzungsreaktionen nur langsam statt. Die Zersetzungsprodukte im Waschmittelkreislauf behindern den Prozess nur, wenn nicht mehr genug freies Amin zur Verfügung steht, sie verstärken aber die Korrosionsprobleme. Hohe Temperaturen und hohe Waschmittelbeladungen fördern die Zersetzung. Das Waschmittel MDEA wird durch CO_2 nicht zersetzt, da die bei allen Zersetzungsreaktionen notwendige Carbamatreaktion nicht stattfindet. Das Waschmittel MEA ist durch

die in Rauchgasen vorhandene Gaskomponente O_2 deutlich angreifbarer als sekundäre oder tertiäre Amine. Synthesegase können die Bestandteile COS und CS_2 enthalten. MEA und DGA verlieren beim Kontakt mit COS schnell an Alkanilität und zersetzen sich. Bei DEA, DIPA und MDEA gibt es keine Probleme mit diesem Gasbestandteil. CS_2 führt mit primären und sekundären, nicht aber mit tertiären Aminen zur Salzbildung. Weitere für Aminwäschen potentiell problematische Stoffe sind: Organische Säuren, HCl, SO_2 , NH_3 und Mercaptane. Die Zersetzungs- und nicht regenerierbaren Reaktionsprodukte werden meist durch „thermal reclaiming“ abgetrennt. Dies ist eine Destillation, bei der Wasser und Amin verdampft und nach der Kondensation in den Waschmittel-Kreislauf zurück geführt werden. Die anderen Bestandteile bleiben zurück und werden aus dem Prozess ausgeschleust. Diese Destillation ist für MEA und DGA unter Normaldruck möglich, für DIPA, DEA und MDEA ist eine Druckabsenkung erforderlich, da sich diese Absorptionsmittel sonst bei Siedetemperatur bereits zersetzen würden.

2.2.3.2 Ammoniak

Die Entfernung der Sauerstoffe CO_2 und H_2S ist auch mit einer wässrigen Ammoniaklösung möglich [32, Kapitel 4]. Vorteilhaft ist, dass es keine Betriebsprobleme bei Anwesenheit von COS, CS_2 oder HCN gibt. Allerdings hat die Wäsche mit einer Ammoniaklösung den Nachteil, dass der Prozessaufbau komplexer ist als bei nichtflüchtigen alkalischen Lösungsmitteln. Der hohe Dampfdruck (ca. 8 kPa bei 15 °C und einer NH_3 Konzentration von 10 Ma-% in der Lösung) erfordert besonders niedrige Absorbentemperaturen und Wassernachwäschen für Absorber und Desorber, um die Waschmittelverluste zu verringern. Die Absorption von CO_2 läuft zudem nur langsam ab und es ist nicht möglich, CO_2 bis auf sehr geringe Restkonzentrationen im Reingas zu entfernen. Diese Nachteile haben dazu geführt, dass die Ammoniakwäsche kaum noch für die CO_2 -Abtrennung eingesetzt wird. Inzwischen wird ein neuer Ammoniakprozess (Lizenz: ALSTOM) mit gekühlter Absorption (5 °C) und einer Desorption unter erhöhtem Druck (30 bar) getestet, mit dem der Bedarf an Regenerationsenergie im Vergleich zu einer MEA-Wäsche erheblich geringer sein soll [50, 54].

2.2.3.3 Alkalisalze

Da Alkalisalze mit Wasser eine basische Lösung bilden, sind sie dafür geeignet, Sauerstoffgaskomponenten wie CO_2 oder H_2S zu absorbieren [32, Kapitel 5]. Dabei haben sich jene Prozesse mit Kalium oder Natrium kommerziell durchgesetzt, die bei einem pH-Wert > 8 arbeiten. Das bekannteste Verfahren dieser Gruppe ist die Kaliumcarbonat-Wäsche, die die Firma UOP unter dem Namen Benfield-Prozess anbietet. Aufgrund der begrenzten Löslichkeit in Wasser werden Lösungen von 20 bis maximal 30 Ma-% Kaliumcarbonat eingesetzt. Die zwischen Kaliumcarbonat (K_2CO_3) und CO_2 stattfindende Reaktion:



wird durch erhöhte Temperaturen im Absorber begünstigt, weshalb man auch von einer „Heißpottasche-Wäsche“ spricht. Die Reaktionswärme beträgt 645 kJ/kg CO_2 . Dieses

Verfahren nutzt man hauptsächlich für die Entfernung von CO_2 aus Synthesegas, da die dort typischen Bedingungen (hohe Temperatur und hoher Partialdruck) die CO_2 -Absorption verbessern. Um die Absorptionsrate zu erhöhen, kommt meist noch ein Aktivator wie z. B. DEA, Glycin oder Arsenoxid zum Einsatz. Der Absorber wird beim Rohgasdruck (üblicherweise ca. 7 bis 140 bar [33]) und ca. 110 °C betrieben und die Desorption erfolgt durch Druckabsenkung und teilweise durch Produktion von Stripddampf. Da Absorber und Desorber bei ähnlichen Temperaturen arbeiten, minimiert sich der apparatetechnische Aufwand [38].

Es gibt diverse Weiterentwicklungen dieses 1954 erstmals beschriebenen Basis-Prozesses, die eine höhere Reinheit des behandelten Gasstromes oder einen geringeren Energiebedarf zum Ziel haben [55]. Allen Prozessen ist gemein, dass das Waschmittel korrosiv wirkt und deshalb einen Korrosionsinhibitor und zusätzlich rostfreien Stahl für viele Apparate erfordert. Da das Waschmittel zum Schäumen neigt, sind weitere Additive erforderlich. Die verschiedenen Zusatzstoffe der Heißpottaschewäsche verursachen bei der Abfallentsorgung ein Umweltproblem [56]. Das Absorptionsmittel ist sauerstoffstabil [57].

2.2.4 Gemische aus physikalischen und chemischen Absorptionsmitteln für CO_2

[Quelle wenn nicht anders angegeben: 32, Kapitel 14]

Im Folgenden werden zwei Vertreter einer Prozessfamilie mit einer Mischung aus einem physikalischen und einem chemischen Absorptionsmittel für die Entfernung von Sauerstoffkomponenten beschrieben. Der Vorteil einer solchen Mischung besteht darin, dass das physikalische Waschmittel den Hauptteil der Übergangskomponente aufnimmt und insbesondere bei hohem Druck und/oder hoher Konzentration des Sauerstoffes die Beladungskapazität der Gesamtwaschmittelmenge stark erhöht im Vergleich zu einer wässrigen Alkanolamin-Lösung [31]. Im selben Prozessschritt erzeugt der chemisch wirksame Teil eine höhere Reingastreinheit.

2.2.4.1 Sulfinol

Den Sulfinol-Prozess der Firma Shell gibt es in zwei Varianten. Das Waschmittel ist eine Mischung aus Wasser, Sulfolane und entweder DIPA (Sulfinol-D) oder MDEA (Sulfinol-M) und wird für die Behandlung von Erdgas, Raffineriegasen und Synthesegasen eingesetzt. Neben der Entfernung der Hauptsauerstoffbestandteile CO_2 und H_2S kann man auch hohe Auswaschgrade für Verunreinigungen wie z. B. COS, Mercaptane und andere organische Schwefelverbindungen erzielen [33]. Die Desorption erfolgt in einem ersten Schritt über Druckabsenkung und in einem zweiten durch Temperaturerhöhung. Im Betrieb gibt es mit Korrosion oder Waschmittelersetzung kaum Probleme.

2.2.4.2 Amisol

Die Firma Lurgi vertreibt den Amisol-Prozess für die Abtrennung von CO_2 , H_2S , COS und anderen organischen Schwefelverbindungen aus Reformierabgas und dem Gas aus der

Vergasung von Kohle, Torf und Schweröl. Ursprünglich enthielt das Waschmittel neben der physikalisch wirksamen Komponente Methanol, MEA oder DEA als chemischen Bestandteil. Die letztgenannten wurden später durch die Alkylamine Diisopropylamin und Diethylamin ersetzt. Diese Weiterentwicklung bewirkt eine höhere thermische und chemische Stabilität, eine höhere Beladungskapazität und eine einfachere Waschmittelregeneration bei niedrigeren Temperaturen [36B]. Allerdings erfordert die hohe Flüchtigkeit der Waschmittelkomponenten für Absorber und Desorber eine Wassernachwäsche. Auch beim Amisol-Prozess wird die Waschmittelregeneration durch Druckabsenkung und anschließende Temperaturerhöhung erreicht [33]. Dieser Prozess eignet sich besonders für geringe und mittlere Sauerstoff-Partialdrücke und kann (ähnlich wie der mit Methanol betriebene Rectisol-Prozess) besonders dort vorteilhaft sein, wo sich ein Tieftemperaturprozess anschließt.

2.3 Energetische Auswirkungen der CO₂-Abscheidung in Kraftwerken

Die absorptive Entfernung von CO₂ beim Postcombustion-Verfahren, also aus dem Rauchgas eines konventionellen Kraftwerks, stellt eine besondere Herausforderung dar. Das (trockene) Rauchgas hat atmosphärischen Druck und je nach Brennstoff einen CO₂-Gehalt von 4 Vol-% (bei Erdgas) bis 14 Vol-% (bei Kohle). Die restlichen Bestandteile sind hauptsächlich Stickstoff (81 Vol-%), Sauerstoff (15 bzw. 5 Vol-%) sowie Schwefeloxide (SO_x), Stickoxide (NO_x) und Partikel [49]. Wegen des geringen CO₂-Partialdrucks kommt für die Abtrennung nur ein chemisch wirkendes Absorptionsmittel in Frage. In Bild 2.10b ist dargestellt, dass die Gleichgewichtsbeladung des Waschmittels bei geringen Partialdrücken der Übergangskomponente (0,04 bis 0,14 bar im Rauchgas) bei primären Aminen besonders hoch ist. Zusätzlich haben die primären Alkanolamine eine höhere Reaktivität als sekundäre oder tertiäre, was bedeutet, dass die CO₂-Bindung schneller erfolgt und im Prozess mit einer geringeren Absorberhöhe gute Ergebnisse erzielt werden können. Nachteilig ist allerdings die hohe Regenerationsenergie, die für primäre Amine aufzuwenden ist [11, 58].

Es gibt eine Vielzahl von Veröffentlichungen, die sich mit dem Energiebedarf einer CO₂-Abscheidung aus Rauchgas und dem daraus resultierenden Wirkungsgradverlust des Kraftwerks beschäftigen. Die große Mehrheit bezieht sich dabei auf eine MEA-Wäsche. Eine höhere MEA-Konzentration im Waschmittel bewirkt dabei signifikante Einsparungen beim Energiebedarf des Reboilers. Die Steigerung des MEA-Gehalts von 15 auf 30 Ma-% bewirkt nach [11] eine Energieeinsparung von ca. 20 %. Demzufolge untersuchen die meisten Studien eine Wäsche mit 30 Ma-% MEA im Waschmittel, welches zusätzlich sowohl einen Korrosions- als auch einen Sauerstoffinhibitor enthalten muss, um Schädigungen von Anlage und Waschmittel zu verringern (dies entspricht dem in Abschnitt 2.2.3.1.1 dargestellten Econamine FGSM). Die oben aufgeführten Gasbestandteile SO_x und NO_x sind vorab zu entfernen, da sie zu einer Zersetzung des Absorptionsmittels führen [59, 60]. Mit einem solchen Waschmittel wird bei einem CO₂-Abscheidegrad von 90 % der Dampfbedarf für die Regeneration mit 3,8 bis 4,2 MJ/kg abgetrenntem CO₂ angegeben [10, 12, 19, 60, 61]. Die Regeneration einer MEA-Lösung führt man bei 120 bis 130 °C mit Hilfe von Niederdruckdampf (ca. 3,5 bar) durch, der aus dem Kraftwerk entnommen wird und somit nicht mehr für die Stromerzeugung zur Verfügung steht. Dadurch sinkt der Kraftwerkswirkungsgrad eines modernen Braunkohlekraftwerks von heute 42 bis 43 % [62, 63] um 7 bis 8,5 %-Punkte für die Abtrennung und zusätzlich um 4 %-Punkte für die CO₂-Verflüssigung [61, 22, 64]. In der Arbeit von Göttlicher [65, 66] wird sogar von einem Wirkungsgradverlust von insgesamt 11 bis 14 %-Punkten ausgegangen, allerdings mit einer nur auf 20 Ma-% konzentrierten MEA-Lösung. Zusammenfassend ist damit zu rechnen, dass 20 bis 30 % der Kraftwerksleistung als Eigenbedarf für die CO₂-Abtrennung durch eine MEA-Wäsche und anschließende CO₂-Verflüssigung mit Hilfe des Postcombustion-Prozesses verbraucht werden [20, 22, 67, 68].

Bei der CO₂-Abscheidung im IGCC-Prozess sehen die Bedingungen für eine Absorption aufgrund des zu behandelnden Gasstromes anders aus. Das Gas liegt nach dem CO-Shift bei hohem Druck (ca. 26 bar) und mit einem hohen Gehalt an CO₂ von mehr als 36 Vol-%

(Hauptbestandteil des Gases: H_2) vor [69]. Der daraus resultierende hohe CO_2 -Partialdruck ermöglicht eine Abtrennung durch ein physikalisches Waschmittel. In den meisten Studien wird eine Wäsche mit Selexol oder Rectisol beschrieben, wobei letzteres aufgrund des sehr hohen Dampfdrucks eine noch stärkere Abkühlung des Gasstromes erfordert. Dies ist nur teilweise ungünstig, da der Wasserstoff für die Turbine im Anschluss wieder erwärmt werden muss, das CO_2 hingegen ohnehin verflüssigt wird. Der Wirkungsgrad eines modernen konventionellen IGCC-Kraftwerks liegt bei über 50 % [19, 20, 65]. Durch die Abtrennung und anschließende Verflüssigung von 90 % des im Brenngas enthaltenen CO_2 ergibt sich in den verschiedenen Studien ein Wirkungsgradverlust von 7 bis 11 %-Punkten [6, 19, 20, 65, 66]. Es werden demzufolge ca. 14 bis 22 % der Kraftwerksleistung als Eigenbedarf verbraucht.

Im Oxyfuel-Prozess resultiert der energetische Eigenbedarf hauptsächlich aus der Energie für die kryogene Sauerstoffbereitstellung und für die Tieftemperaturrektifikation und Verdichtung des CO_2 -Stroms. Die Auswirkungen des Eigenbedarfs auf den Wirkungsgrad eines Oxyfuel-Kraftwerks werden in den Veröffentlichungen teilweise recht unterschiedlich bewertet. In [63] wird von einem Absinken des Wirkungsgrades von einem Basiswert von 43 % um 4,5 %-Punkte durch Abtrennung und Verdichtung von 95 % des im Abgas enthaltenen CO_2 ausgegangen. Andere Quellen berichten von einem Wirkungsgradverlust von 45 % auf ca. 35 % zur Erreichung eines CO_2 -Abscheidegrades von 90 % [19] bzw. von Wirkungsgradeinbußen von 7 - 11 %-Punkten [65, 66]. Daraus resultiert eine Spanne von 10 bis 25 % der Kraftwerksleistung als Eigenbedarf, in [8] wird sogar eine Spanne von 23 bis 37 % beschrieben.

Eine Angabe der finanziellen Auswirkungen der verschiedenen Verfahren auf Betriebs- und Investitionskosten und damit letztendlich auf den Strompreis erfolgt in der vorliegenden Arbeit nicht, da die Kostenentwicklung zu viele unsichere Faktoren enthält.

Die CO_2 -Abtrennung aus einem Rauchgas im Postcombustion-Prozess erzeugt mit den heutigen Gegebenheiten voraussichtlich die größten Verluste an Kraftwerksleistung im Vergleich zum IGCC- und Oxyfuel-Verfahren. Die beiden letztgenannten Verfahren sind allerdings wegen der notwendigen Veränderungen im Kraftwerk selbst wahrscheinlich nur für Neubauten die bessere Lösung und sind auch noch nicht großtechnisch einsatzfähig. Der Postcombustion-Prozess beruht auf einem nahezu unveränderten Kraftwerkskonzept und die nachgeschaltete Wäsche ist Stand der Technik, wenn sie auch bisher nicht in den erforderlichen Größenordnungen erprobt ist. Somit ist dieser Ansatz besonders im Hinblick auf die langen Laufzeiten von Kraftwerken für die Nachrüstung attraktiv. Es ist also sinnvoll, nach Möglichkeiten zu suchen, die CO_2 -Abtrennung energetisch günstiger zu gestalten und damit den hohen Eigenenergieverbrauch zu senken. Für den Postcombustion-Prozess sind zwei Wege möglich. Einmal lässt sich durch die Verbesserung der Prozessführung der Energiebedarf verringern. Durch eine Wärmerückgewinnung aus dem komprimierten CO_2 -Dampf-Gemisch aus dem Desorberkopf war in einer Simulationsrechnung eine Senkung des Energiebedarfes für den Reboiler um fast 40 % möglich [70]. Die zweite Möglichkeit ist der Einsatz eines anderen Waschmittels, dessen Regenerations-

energiebedarf geringer ist und das bei einer niedrigeren Temperatur desorbiert werden kann, wofür Dampf mit weniger Druck und damit geringerer „Wertigkeit“ aus dem Kraftwerksprozess ausreicht.

Im Folgenden wird untersucht, ob das neue Waschmittel GenosorbN hierzu einen Beitrag leisten kann.

3 Das Absorptionsmittel GenosorbN

Dieses Kapitel stellt das Absorptionsmittel GenosorbN (chemische Bezeichnung: Poly(methyldiglykol)amin) mit seinen Eigenschaften und wichtigen Stoffdaten vor. GenosorbN entstand durch eine Zusammenarbeit zwischen der Firma Clariant GmbH und dem Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der TU Dresden (Patent [71]).

3.1 Bekannte Stoffdaten

GenosorbN besteht zum größten Teil (> 95 %) aus dem sekundären Amin Bis(methyldiglykol)amin. Weitere Bestandteile sind Mono(methyldiglykol)amin (< 4 %), Methyldiglykol (< 1 %) und Tri(methyldiglykol)amin (Rest auf 100 %). Dieses Absorptionsmittel wird bisher nur zu Forschungszwecken hergestellt und ist noch nicht vollständig geprüft. Zu Beginn dieser Arbeit lagen nur wenige Stoffdaten vor. Diese Angaben sind dem vorläufigen Sicherheitsdatenblatt des Herstellers entnommen:

bei 20 °C:		Siedepunkt:	243 °C
Dichte:	993,6 kg/m ³	Flammpunkt:	126 °C
pH-Wert (in Wasser):	11,5 (ätzend)	Zündtemperatur:	240 °C
kinematische Viskosität:	4,87 mm ² /s		

GenosorbN lässt sich in beliebigem Verhältnis mit Wasser mischen. Der Geruch ist leicht stechend und aminartig.

3.2 Chemische Struktur und Bindungsmöglichkeiten für CO₂

Die chemische Struktur der vier oben genannten Bestandteile von GenosorbN wird im Folgenden beschrieben. Das Methyldiglykol ist abzüglich der OH-Gruppe der organische Rest R, der an den Aminkernen die entsprechende Anzahl von Wasserstoffatomen ersetzt (s. Bild 3.1).

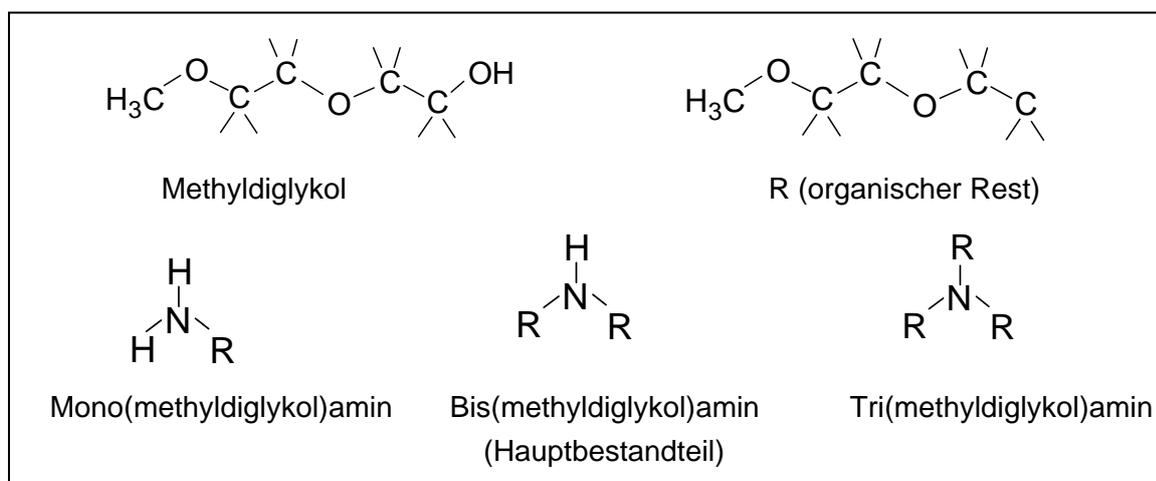


Bild 3.1: Chemische Struktur von GenosorbN

Bei der Entwicklung von GenosorbN wurde der grundlegende Gedanke verfolgt, eine funktionelle Gruppe, die allein eine hohe physikalische Löslichkeit für CO₂ aufweist, an einen Aminkern zu binden und so eine zusätzliche chemische Löslichkeit zu erzeugen. Auf diese Weise soll ein Löslichkeitsanstieg in einem großen Partialdruckbereich möglich sein. Zwischen dem Hauptbestandteil von GenosorbN Bis(methyldiglykol)amin (BMDGA, molare Masse: 221,297 kg/kmol), Wasser und CO₂ können prinzipiell die chemischen Reaktionen stattfinden, die für ein sekundäres Amin in Abschnitt 2.2.3.1.6 beschrieben sind. Die Carbamat-Reaktion (Gl. 2-31b) könnte dabei allerdings von untergeordneter Bedeutung sein¹.

Zusätzlich zu diesen kovalenten Bindungen sind mit den Komponenten des Systems aufgrund unterschiedlicher Elektronegativität verschiedene Dipolbindungen möglich. Die Elektronegativität ist die Maßzahl für die Stärke der Anziehungskraft eines neutralen Atoms auf Elektronen. Tabelle 3.1 stellt die Elektronegativität der vier beteiligten Elemente dar.

Tab. 3.1: Elektronegativität [72]

Element		Elektronegativität
Wasserstoff	H	2,1
Kohlenstoff	C	2,5
Stickstoff	N	3,0
Sauerstoff	O	3,5

Sauerstoff und Stickstoff sind stärker elektronegativer als Wasserstoff und Kohlenstoff und ziehen dadurch das jeweilige gemeinsame Bindungselektronenpaar stärker zu sich heran. Dadurch bekommt das Wasserstoffatom am Aminkern (N) des BMDGA und diejenigen im Wassermolekül eine positive Polarisierung (δ^+). Das Stickstoff- und das Sauerstoffatom tragen eine negative Ladung (δ^-). Bild 3.2 zeigt einige der daraus resultierenden möglichen Dipolbindungen. Wegen der Beteiligung der Wasserstoffatome nennt man diese Form der Dipolbindung auch Wasserstoffbrückenbindung. Für eine größere Übersichtlichkeit wurde in Bild 3.2 eine verkürzte Darstellung der chemischen Struktur gewählt. Das positiv geladene Wasserstoffatom am Aminkern (N) kann eine Wasserstoffbrückenbindung zu jeweils einem freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms des CO₂ ausbilden (Struktur a)). Zusätzlich sind Dipolbindungen zwischen den Wasserstoffatomen des Wassers und einem der freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome im BMDGA-Molekül möglich. Struktur b) zeigt die vier Bindungsmöglichkeiten zwischen den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome in einem CO₂-Molekül und den positiv polarisierten Wasserstoffatomen des Wassers. Außerdem können zwei BMDGA-Moleküle auch ohne Wasser- oder Kohlenstoffdioxid-Beteiligung eine Dipolbindung eingehen und zwar zwischen dem freien Elektronenpaar des Aminkerns (N) und dem positiv polarisierten Wasserstoffatom an einem anderen Aminkern (Struktur c)).

¹ Gespräch mit Dr. M. Gruner (Organische Chemie TU Dresden, 05.05.08) und mit Frau Rinthelmann (ergo Umweltinstitut GmbH Dresden, 24.05.06)

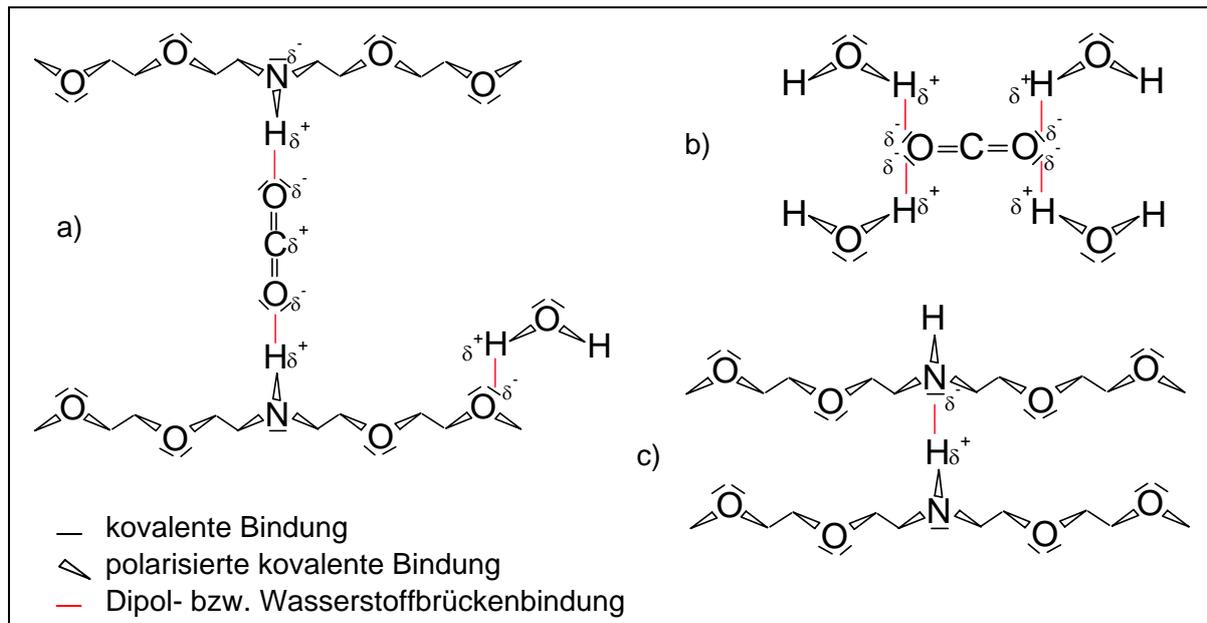


Bild 3.2: Mögliche Dipolbindungen zwischen BMDGA, CO₂ und Wasser

Zusätzlich treten noch die für eine physikalische Absorption typischen van-der-Waals'schen-Kräfte auf, die allerdings eine erheblich geringere Bindungsenergie haben als die kovalente Bindung oder die Wasserstoffbrückenbindung.

3.3 Löslichkeit von CO₂ in GenosorbN

Die experimentelle Bestimmung der Löslichkeit von CO₂ in unverdünntem GenosorbN führte die LTP GmbH der Universität Oldenburg als Auftragsmessung durch. Mit Hilfe einer statischen Phasengleichgewichtsapparatur wurde bei konstant 20 °C für verschiedene CO₂-Partialdrücke die Beladung der Flüssigkeit gemessen. Die Werte sind als rote Kurve in Bild 3.3 eingetragen. Die Messwerte zeigt Tabelle A.1 in Anhang 1. Im Kurvenverlauf ist in Bild 3.3a der Übergang von chemischer zu physikalischer Löslichkeit bei ca. 100 g_{CO₂}/kg_{WM} (entspricht 0,5 Mol_{CO₂}/Mol_{WM}) zu sehen. Das zeigt den hybriden Charakter von GenosorbN. Eine erste Abschätzung des physikalisch gelösten CO₂-Anteils an der gemessenen Gesamtlöslichkeit für verschiedene Partialdrücke in [73] lässt den Schluss zu, dass bei einem CO₂-Partialdruck von 1 bar der physikalisch gelöste Anteil mit ca. 5 % nur geringfügig zur Gesamtlöslichkeit beiträgt. Bei einem CO₂-Partialdruck von 10 bar steigt dieser Anteil bereits auf über 15 % an.

Eine weitere Auftragsmessung an der Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg (Daten s. Tabelle A.2, Anhang 1) bestätigt für 20 °C und 5 bar CO₂-Partialdruck (rotes Quadrat) die erste Messung. Zusätzlich wurde ein Löslichkeitswert für 70 °C und 10 bar ermittelt (rotes Dreieck), der die deutliche Abnahme der Beladbarkeit mit steigender Temperatur zeigt. Dieses Labor hat außerdem für 40 °C bzw. 90 °C die CO₂-Beladung von mit Wasser verdünntem GenosorbN (50 Ma-% GenosorbN) bestimmt. Die beiden blauen Kurven zeigen auch hier deutlich den Temperatureinfluss auf die Löslichkeit. Insgesamt verringert sich die

Beladbarkeit von GenosorbN durch die Verdünnung mit Wasser stark, z. B. bei einem CO_2 -Partialdruck von 10 bar auf ca. 55 %.

In Bild 3.3 sind zusätzlich einige ausgesuchte Löslichkeitskurven von in Abschnitt 2.2 diskutierten handelsüblichen Absorptionsmitteln eingetragen. Die in Bild 3.3b genutzte logarithmisch eingeteilte Ordinate verdeutlicht den Bereich kleiner CO_2 -Partialdrücke.

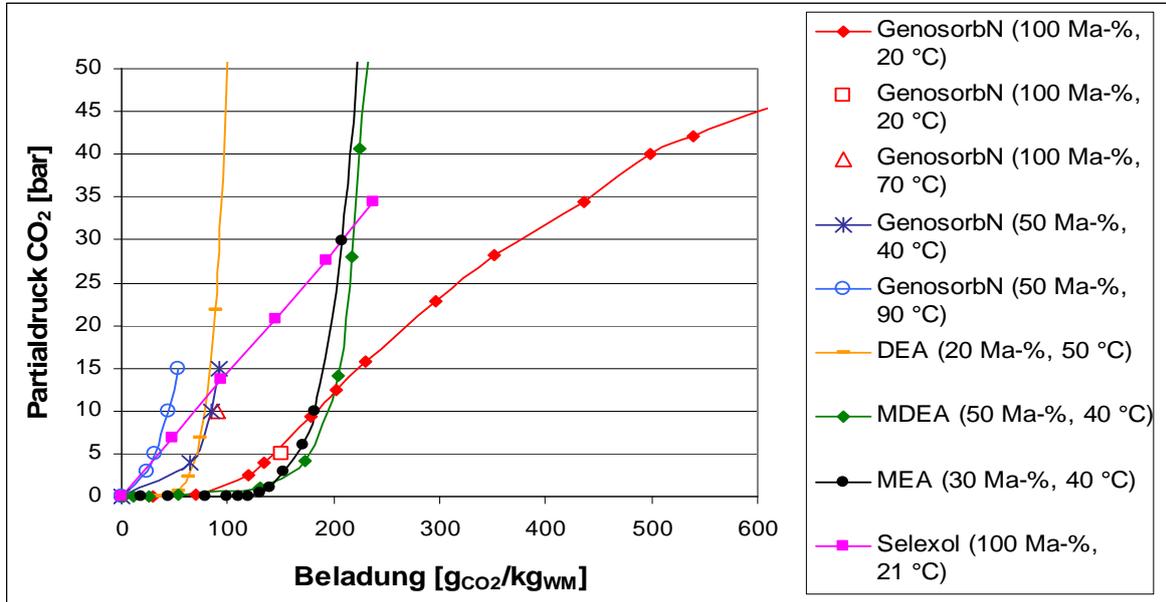


Bild 3.3a: Zusammenhang zwischen dem CO_2 -Partialdruck und der Löslichkeit von CO_2 in GenosorbN und ausgewählten handelsüblichen Waschmitteln

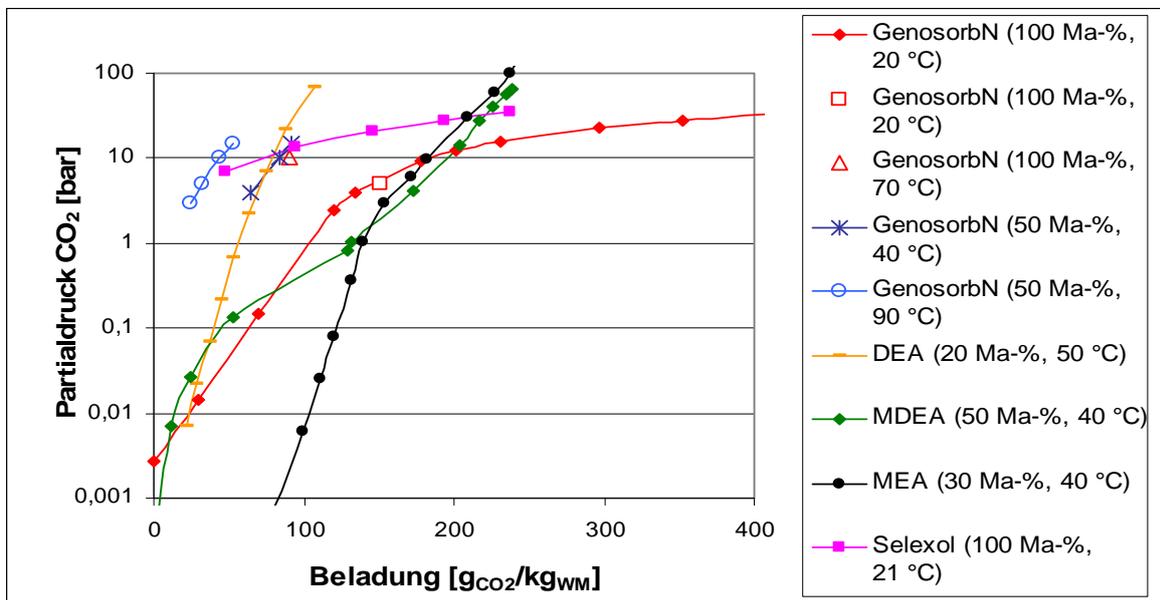


Bild 3.3b: Ausschnitt aus Bild 3.3a mit logarithmisch eingeteilter Ordinate für kleinere CO_2 -Partialdrücke

Durch die begrenzte Anzahl von Messpunkten für GenosorbN ist es leider nicht möglich, ausschließlich Löslichkeitskurven bei der selben Temperatur zu vergleichen. Es kann jedoch abgeschätzt werden, dass die Löslichkeiten für kleine CO_2 -Partialdrücke bis ca. 0,14 bar in unverdünntem GenosorbN, in DEA mit 20 Ma-% und in MDEA mit 50 Ma-% sehr ähnlich

sind. Bei steigendem Partialdruck zeigt die Löslichkeitskurve von unverdünntem GenosorbN eine fast so große Steigung wie die des physikalischen Waschmittels Selexol, welches eine chemische Ähnlichkeit zu den organischen Resten im GenosorbN-Molekül aufweist. Ab einem CO_2 -Partialdruck größer 15 bar bewirkt die zusätzliche hohe physikalische Löslichkeit in unverdünntem GenosorbN eine deutlich höhere Beladung bei gleichem Partialdruck im Vergleich zu den anderen Waschmitteln. Hier wird auch die Löslichkeit in einer 30 Ma-% MEA-Lösung überschritten, die bei kleineren Partialdrücken eine höhere Beladbarkeit aufweist. Das mit 50 Ma-% Wasser verdünnte GenosorbN zeigt bei Partialdrücken zwischen 5 und 15 bar mit dem Waschmittel DEA (20 Ma-%) vergleichbare Löslichkeiten.

Die durch die Auftragsmessungen zur Verfügung stehenden Daten erlauben noch keine Abschätzung, welche Löslichkeit bei geringen Partialdrücken in verdünntem GenosorbN zu erwarten sind. Deshalb wird in einem eigenen Versuchsaufbau (s. Bild 3.4) die maximal mögliche Beladung für drei Verdünnungstufen (GenosorbN-Gehalt: 30, 50 und 70 Ma-%) bestimmt. Der CO_2 -Partialdruck beträgt bei allen drei Versuchen 0,135 bar, einen für ein Rauchgas aus einem Kohlekraftwerk typischer Wert. Für die Versuchsdurchführung wurde ein Gemisch aus Stickstoff und CO_2 (13,5 Vol-%) durch das in einer Gaswaschflasche befindliche Waschmittel geleitet. Diese Gaswaschflasche steht in einem von Kühlwasser durchströmten Becherglas.

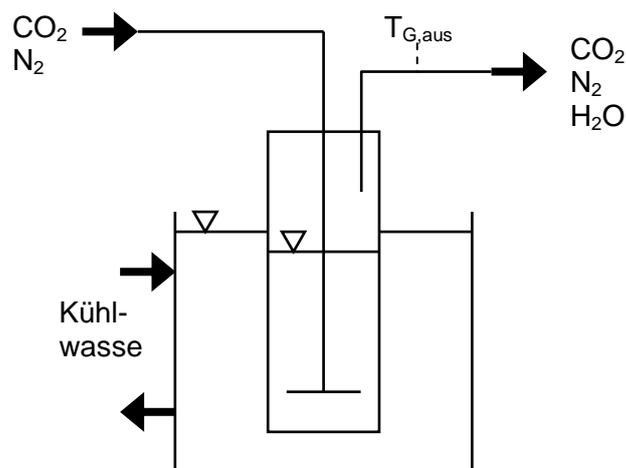


Bild 3.4: Versuchsaufbau für die Ermittlung der CO_2 -Löslichkeit in verdünntem GenosorbN

In diesen Versuchen überlagern sich zwei Stofftransportvorgänge: die Absorption von CO_2 im Waschmittel und die Verdunstung von Wasser aus dem Waschmittel in den Gasstrom. Die Verdunstung von GenosorbN (hoher Siedepunkt) und die Absorption von Stickstoff (geringe Löslichkeit) werden als vernachlässigbar gering eingeschätzt. Durch eine regelmäßige Wägung wird das Gesamtgewicht der Gaswaschflasche bestimmt. Zuerst überwiegt die Gewichtszunahme durch sich lösendes CO_2 . Wenn die Sättigungsgrenze fast erreicht ist, dominiert die Gewichtsabnahme durch die Verdunstung des Wassers und es ist ein linearer Abfall des Gesamtgewichts zu beobachten. Damit lässt sich der Effekt des Wasserverlustes auf das Gesamtgewicht herausrechnen und es folgt die CO_2 -Beladung. Die

Versuchsdurchführung ist in [74] detailliert beschrieben. Es wurden die folgenden Werte gemessen:

Tab. 3.2: Versuchsergebnisse: Löslichkeit von CO₂ in GenosorbN bei verschiedenen Verdünnungsstufen und einem CO₂-Partialdruck von 0,135 bar

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
GenosorbN-Gehalt [Ma-%]	30	50	70
Beladung [g _{CO2} /kg _{WM}]	29,0	40,8	48,8
T _{G,aus} [°C]	12,8	14,9	14,0

Diese sind zum Vergleich in Bild 3.5 zusammen mit den bereits besprochenen Kurven dargestellt.

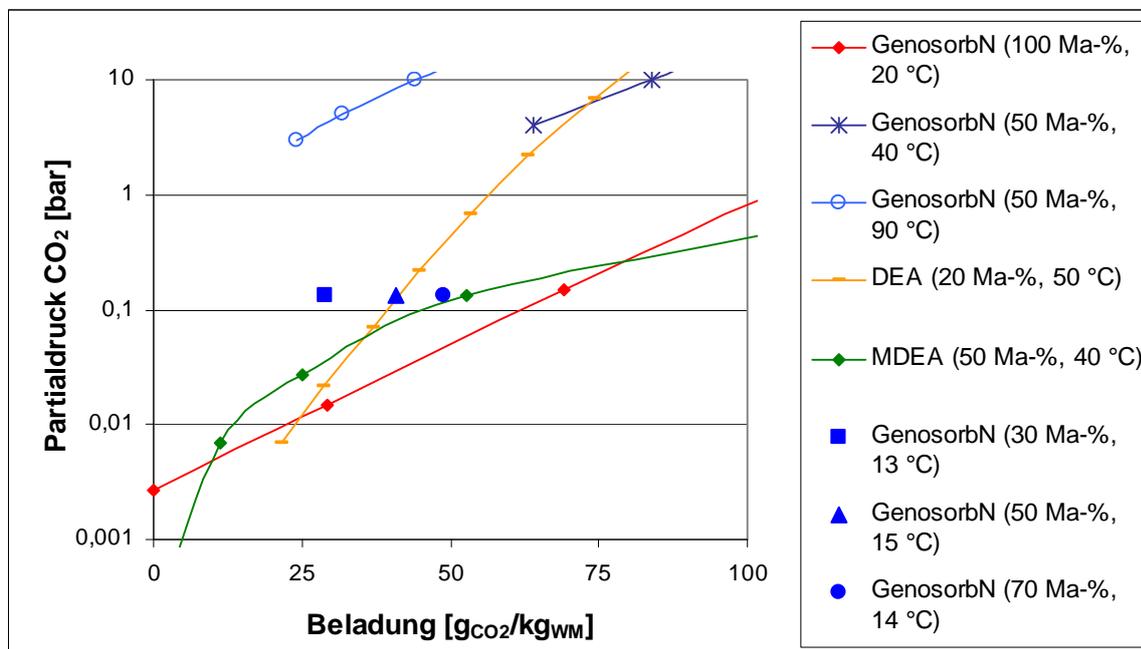


Bild 3.5: Zusammenhang zwischen dem CO₂-Partialdruck und der Löslichkeit von CO₂ in unterschiedlich stark verdünntem GenosorbN

Aufgrund des sehr einfachen Versuchsaufbaus und der getroffenen Annahmen sind die gemessenen Werte sicherlich mit einem erheblich größeren Fehler behaftet als die oben dargestellten Daten aus den Auftragsmessungen. Trotzdem ermöglichen sie eine Einschätzung des Einflusses der Waschmittelverdünnung auf die CO₂-Beladung bei geringen Partialdrücken. In Bild 3.6 sind die drei selbst gemessenen Werte zusammen mit der jeweiligen CO₂-Löslichkeit in reinem Wasser und der in unverdünntem GenosorbN bei vergleichbaren Temperatur- und Druckbedingungen dargestellt. Es ist die deutliche Zunahme der CO₂-Beladung mit steigendem GenosorbN-Gehalt im Waschmittel zu erkennen.

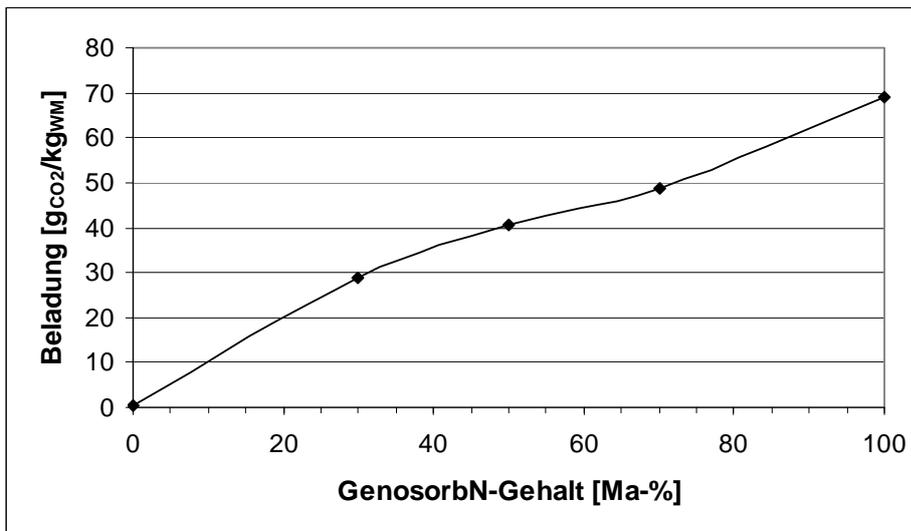


Bild 3.6: Einfluss des GenosorbN-Gehaltes im Waschmittel auf die CO₂-Löslichkeit
(Wert für reines Wasser: ca. 0,24 g_{CO₂}/kg_{WM} [32] und für unverdünntes GenosorbN:
ca. 68,5 g_{CO₂}/kg_{WM} [75])

3.4 Ermittlung eines sinnvollen Wassergehaltes für die Versuchsreihen

Für die Wahl einer sinnvollen Waschmittelverdünnung für die Versuchsreihen an der Technikumsanlage (s. Kapitel 5) fehlt noch die Information, welcher maximale Wassergehalt sich im Betrieb einstellen könnte. GenosorbN ist eine hygroskopische Flüssigkeit und ein auf Absorptionstemperatur gekühltes Rauchgas ist wassergesättigt. Im Betrieb würde sich also das Waschmittel bis zu einem Gleichgewichtswert verdünnen, der von den Betriebsbedingungen abhängt.

Um eine Abschätzung zu ermöglichen, ist ein weiterer Vorversuch erforderlich. Hierfür wird ein wassergesättigter Stickstoffstrom bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck ($T \approx 19 \text{ }^\circ\text{C}$, $p \approx 1 \text{ bar}$) durch eine mit GenosorbN gefüllte Gaswaschflasche geleitet. Die Gewichtszunahme durch den absorbierten Wasserdampf wird mit einer Laborwaage dokumentiert. Der Einfluss von absorbiertem Stickstoff und von verdunstendem GenosorbN ist vernachlässigbar. Die Versuchsdauer wäre durch den langsamen Stofftransport sehr lang. Für eine Verkürzung dient die regelmäßige Zugabe einer definierten Wassermenge [74]. Auf diese Weise wurde eine maximale Verdünnung des GenosorbN im Gleichgewicht zu einem wassergesättigten Gasstrom von $0,61 \text{ kg}_{\text{Wasser}}/\text{kg}_{\text{WM}}$ festgestellt. GenosorbN könnte sich also im Dauerbetrieb im Absorber beim Kontakt mit wassergesättigtem Rauchgas bis auf einen Wert von ca. 39 Ma-% GenosorbN verdünnen. Im stationären Betrieb würde sich ein höherer GenosorbN-Gehalt einstellen, da durch die Wärmezufuhr im Desorber ein Teil des enthaltenen Wassers wieder verdunstet und damit den Prozess verlässt.

Aufgrund der gemessenen Löslichkeiten in verdünntem GenosorbN und der Abschätzung eines Sättigungswassergehaltes werden neben den Versuchsreihen mit unverdünntem

GenosorbN auch welche mit 50 Ma-% ($\hat{=}$ 7,5 Mol-%) GenosorbN im Waschmittel durchgeführt.

3.5 Dampfdruck

Die Bestimmung des Dampfdrucks von GenosorbN wurde von der Clariant GmbH durchgeführt. Der Dampfdruck für die Hauptkomponente Bis(methyldiglykol)amin (BMDGA) sowie die weiteren Aminbestandteile Mono(methyldiglykol)amin (MMDGA) und Tri(methyldiglykol)amin (TMDGA) wurden mit Hilfe des Simulationsprogramms Syracuse MPBPwin² ermittelt. Die Daten sind in Tabelle 3.3 zusammengestellt. Es ist sowohl der erwartete Anstieg des Dampfdruckes mit der Temperatur zu sehen als auch der relative Unterschied der Dampfdruckhöhe in der Reihenfolge: tertiäres < sekundäres < primäres Amin. Dies lässt die Vermutung zu, dass im Dauerbetrieb bei erhöhter Temperatur der Anteil an primärem Amin in der Mischung sinken könnte. Der Dampfdruck der Hauptkomponente BMDGA liegt bei 20 °C etwas unterhalb der in Tabelle 2.2 angegebenen Werte für die sekundären Amine DEA und DIPA von ca. 1,3 Pa.

Tab. 3.3: Dampfdruck der Bestandteile von GenosorbN bei verschiedenen Temperaturen (umgerechnet aus [76])

T °C	Dampfdruck [Pa]		
	MMDGA (primäres Amin)	BMDGA (sekundäres Amin)	TMDGA (tertiäres Amin)
20	253,3	0,22	0,0006
25	354,6	0,41	0,0013
40	902,6	2,16	0,0101
60	2679,8	15,20	0,109
80	6852,8	82,93	0,879
100	15465,4	362,64	5,45
120	31864,0	1306,56	27,33

3.6 Waschmittelstabilität

Die Desorption des Waschmittels soll in den Versuchsreihen an der Technikumsanlage sowohl durch Absenken des Druckes als auch durch Aufheizen erfolgen. Beim thermischen Regenerieren besteht die Gefahr, dass sich das Absorptionsmittel selbst zersetzt und sich dadurch die gewünschten Lösungseigenschaften verändern.

Um dies zu untersuchen, wird eine Probe des Waschmittels geteilt. Die eine Hälfte dient unverändert als Referenz und die andere Hälfte wird für 30 min bei 120 °C in einem Ölbad erhitzt. Beide Proben können nun mit Hilfe der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie: Nuclear Magnetic Resonance) auf Unterschiede in der chemischen Struktur

² Melting Point Boiling Point Program for Windows, Version 1.41.2000, Syracuse Research Corporation, New York

untersucht werden³. Diese Methode beruht auf der Tatsache, dass Atomkerne wie z. B. das Wasserstoff-Isotop H-1 und das Kohlenstoff-Isotop C-13 einen so genannten Kernspin (ein kernmagnetisches Moment) besitzen. Das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes beeinflusst die Atomkerne abhängig von ihrer Stellung im Molekül und der Art ihrer Bindungen unterschiedlich. Die Kernspins werden durch das angelegte Magnetfeld bei einer spezifischen Frequenz, der Resonanzfrequenz, auf ein höheres Energieniveau gehoben. Nach dem Abschalten des äußeren Magnetfeldes fallen die Kernspins auf ein niedrigeres Energieniveau zurück und senden dabei elektromagnetische Wellenenergie einer spezifischen Frequenz aus, die messbar ist. In Bild 3.7 sind die gemessenen NMR-Spektren der beiden Proben dargestellt. Die einzelnen Peaks stehen für verschiedene Molekülabschnitte (wie z. B. die Methylgruppe CH₃) und geben genauen Aufschluss über die Art und Struktur einer vorliegenden Substanz. Da die Lage und Größe der einzelnen Peaks für beide Proben im Rahmen der Messungengenauigkeit hinreichend gut übereinstimmt, kann eine Schädigung der erhitzten Waschmittelprobe ausgeschlossen werden.

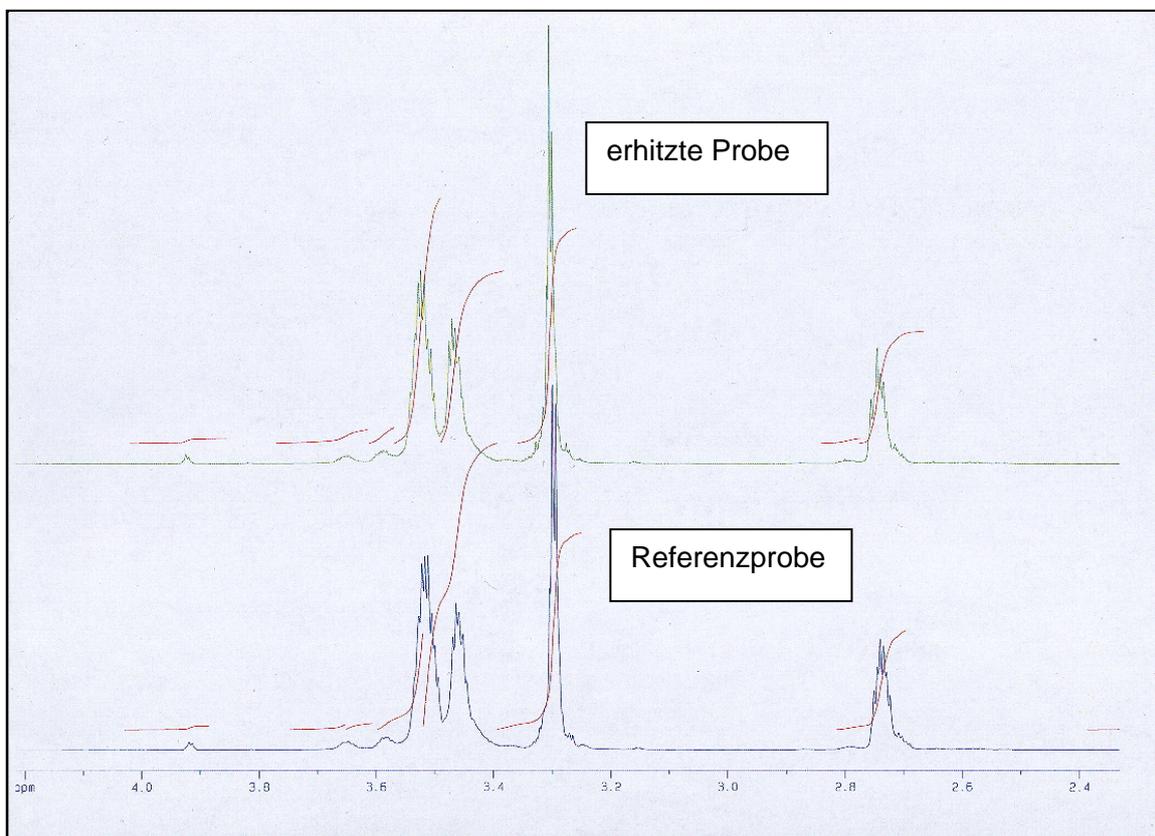


Bild 3.7: NMR-Spektren für den Nachweis der thermischen Waschmittelstabilität bis 120 °C

Bei der Desorption in der Versuchsanlage (s. Kapitel 4) kann an den Oberflächen der elektrisch betriebenen Heizstäbe lokal eine höhere Temperatur auftreten als die für die Regelung der Desorption gemessene Temperatur in der Waschmittelkernströmung. Wenn die Desorptionstemperatur auf 90 °C begrenzt wird, sollten auch an den Heizflächen die Temperaturen nicht über 120 °C steigen, so dass im Versuchsbetrieb eine thermische

³ Durchführung der NMR-Analyse: Dr. M. Gruner, Professur für Organische Chemie der TU Dresden

Waschmittelersetzung vermieden werden kann. Vor einem großtechnischen Einsatz sollten allerdings Kontrollmessungen über einen längeren Erhitzungszeitraum hinweg erfolgen.

Im Dauerversuchsbetrieb änderte GenosorbN seine Farbe von hellgelb zu dunkelbraun. Eine dem Hersteller eingeschickte Probe ergab allerdings keine signifikante Änderung der Waschniteigenschaften oder -zusammensetzung. Verfärbungen auf Grund von chemischen Reaktionen sind bei Aminen nicht ungewöhnlich [77]. Die chemische Beständigkeit von GenosorbN beim Kontakt mit den verschiedenen möglichen Bestandteilen eines realen Gasstroms muss noch überprüft werden (s. auch Abschnitt 2.2.3.1.7). Da der Einsatz des Waschmittels Selexol, das eine chemische Ähnlichkeit zu den organischen Ketten im GenosorbN-Molekül aufweist, in der Rauchgasreinigung möglich ist, wird hier kein Ausschlusskriterium für den Einsatz von GenosorbN vermutet [78]. Der Energiebedarf für die Produktion von GenosorbN ist aufgrund des Herstellungsprozesses nach [79] wahrscheinlich größer als bei MEA oder MDEA. Eine genaue Quantifizierung und Einbeziehung in eine Gesamtenergiebilanz für den technischen Einsatz ist erst sinnvoll, wenn die Menge des im Prozess regelmäßig zu ersetzenden Waschmittels bekannt ist.

Welche Materialien für den Kontakt mit GenosorbN geeignet sind, muss vor der Markteinführung detailliert untersucht werden. Hier können nur einige Erfahrungen aus dem Versuchsbetrieb mitgeteilt werden. Edelstahl, Glas, Teflon und Polypropylen (PP) erwiesen sich als resistent gegen dieses Waschmittel. Der Kunststoff Polyethylenterephthalat-Copolyester (PETG) ist hingegen nicht geeignet, da er durch GenosorbN aufgelöst wird.

3.7 Wärmekapazität

Für die Bewertung des Wärmebedarfes der Waschmittelregenerierung sind zwei noch unbekannte Stoffwerte von besonderer Bedeutung: die spezifische Wärmekapazität des Waschmittels und die Lösungswärme von CO₂ in diesem (Lösungswärme s. nächster Abschnitt). Die Verdampfungsenthalpie von Wasser ist bekannt und diejenige von GenosorbN ist von untergeordneter Bedeutung, da die Desorptionsstufe weit unterhalb des Siedepunktes von 243 °C betrieben wird.

Mit Hilfe der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p wird die Enthalpieänderung ΔH ermittelt, die die Masse m bei einer Erwärmung von T_1 auf T_2 erfährt:

$$\Delta H = m \cdot \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT . \quad (3-1)$$

3.7.1 Wärmekapazität von unverdünntem GenosorbN

Die Ermittlung der Wärmekapazität einer Probe von unverdünntem GenosorbN erfolgt mit Hilfe der Differenz-Scanning-Kalometrie⁴. Das Analysegerät arbeitet mit einem Zylindermesssystem nach dem Prinzip von Tian und Calvet [80]. Hierbei werden zwei Messzylinder, ein leerer als Referenz und ein mit der zu untersuchenden Probe gefüllter, in einem Ofen

⁴ Dipl.-Ing. H. Dallmann, Professur für Anorganische Chemie der TU Dresden; Messgerät: SETARAM DSC 111

erwärmt. Beide Zylinder sind von Thermoelementen umgeben, mit denen die Differenz des für die Erwärmung der beiden Zylinder erforderlichen Wärmestroms bestimmt wird. Bei der Messung wurde bei Temperaturen über 60 °C ein Masseverlust festgestellt, wodurch der relative Fehler der massebezogenen Wärmekapazität unzulässig groß wird. Ein Grund dafür könnte das Ausgasen von kleinen Mengen CO₂ sein, die in der Probe gelöst waren. Der Messbereich ist deshalb auf 60 °C begrenzt. Die Daten der Wärmekapazitätsmessung zeigt Bild 3.8 (tabellarische Darstellung: s. Tabelle A.3, Anhang 2). Die Messdaten lassen sich durch den linearen Ansatz:

$$c_p(T)[kJ/(kg \cdot K)] = 1,666 \cdot 10^{-3} \cdot T [^{\circ}C] + 2,141 \quad (3-2a)$$

bzw. $c_p(T)[kJ/(kg \cdot K)] = 1,666 \cdot 10^{-3} \cdot T [K] + 1,686 \quad (3-2b)$

nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit einem hohen Bestimmtheitsmaß R^2 von über 97 % korrelieren. Die Auswertung der Messreihen an der Technikumsanlage erfordert eine Extrapolation über den gemessenen Bereich hinaus bis ca. 90 °C.

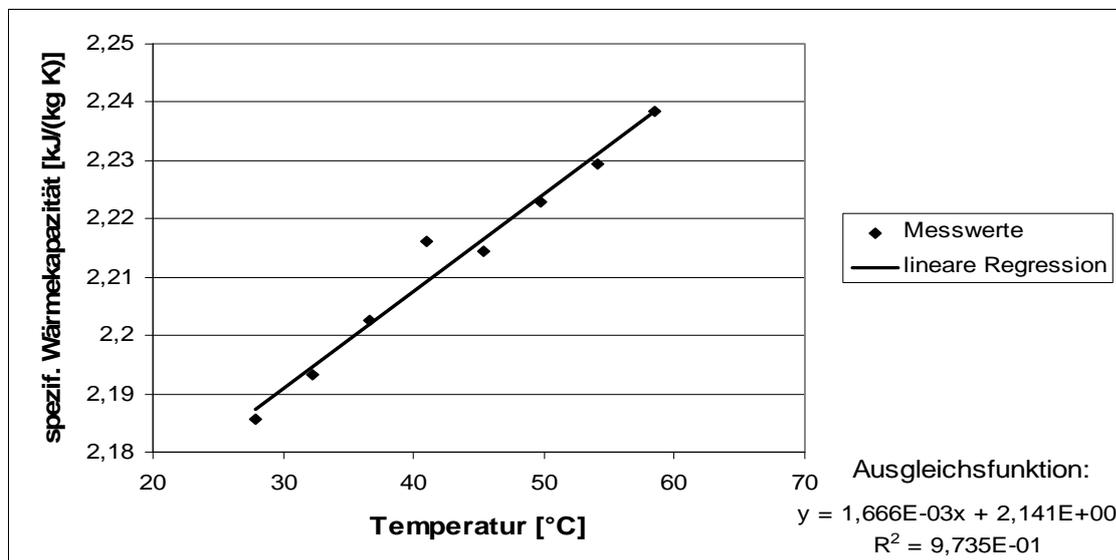


Bild 3.8: Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität c_p von der Temperatur für unverdünntes GenosorbN

Zur Überprüfung der gemessenen spezifischen Wärmekapazität dient eine auf der Molekülstruktur basierende Abschätzung nach der so genannten Inkrementmethode von Chueh und Swanson [81]. Der Fehler dieser Methode soll im Mittel bei 2 bis 3 % liegen. Die Tabelle 3.4 enthält die für die Hauptkomponente von GenosorbN relevanten Molekülstrukturteile mit den zugehörigen spezifischen molaren Wärmekapazitäten \tilde{c}_p .

Entsprechend der in Bild 3.1 dargestellten chemischen Struktur ergibt sich mit Hilfe der einzelnen Strukturgruppen für die Hauptkomponente von GenosorbN BMDGA eine spezifische molare Wärmekapazität bei 20 °C von:

$$\tilde{c}_p = (2 \cdot 36,82 + 8 \cdot 30,38 + 4 \cdot 35,15 + 1 \cdot 43,93) kJ/(kmol \cdot K) = 501,21 kJ/(kmol \cdot K).$$

Daraus folgt mit der molaren Masse M_{BMDGA} von 221,297 kg/kmol die massenspezifische Wärmekapazität c_p :

$$c_p = \frac{\tilde{c}_p}{M} = 2,27 kJ/(kg \cdot K). \quad (3-3)$$

Tab. 3.4: Wärmekapazität für verschiedene Strukturgruppen bei $T = 20\text{ °C}$ nach Chueh und Swanson [81]

Strukturgruppe		spez. molare Wärmekapazität [kJ/(kmol·K)]
Methylgruppe	—CH ₃	36,82
Ethylgruppe	—C— H ₂	30,38
Sauerstoff	—O—	35,15
Aminkern, sekundäres Amin	—N— H	43,93

Da die genaue mengenmäßige Verteilung der einzelnen Bestandteile in GenosorbN nicht bekannt ist (s. Abschnitt 3.1), kann die Wärmekapazität mit der Inkrementmethode nicht für das tatsächliche Produkt GenosorbN angegeben werden. Allerdings bestätigt der c_p -Wert der Hauptkomponente BMDGA, der auf diese Weise ermittelt wurde, die mit Hilfe von Gl. (3-2) aus den Messwerten für GenosorbN berechnete Größe von:

$$c_p = 2,17 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

für 20 °C relativ gut.

3.7.2 Wärmekapazität von mit 50 Ma-% Wasser verdünntem GenosorbN

Die Wärmekapazität für verdünntes GenosorbN (50 Ma-% Wasser) wurde mit der selben im vorherigen Abschnitt beschriebenen Methode gemessen. Bild 3.9 zeigt die Messwerte (tabellarische Darstellung: s. Tabelle A.4, Anhang 2).

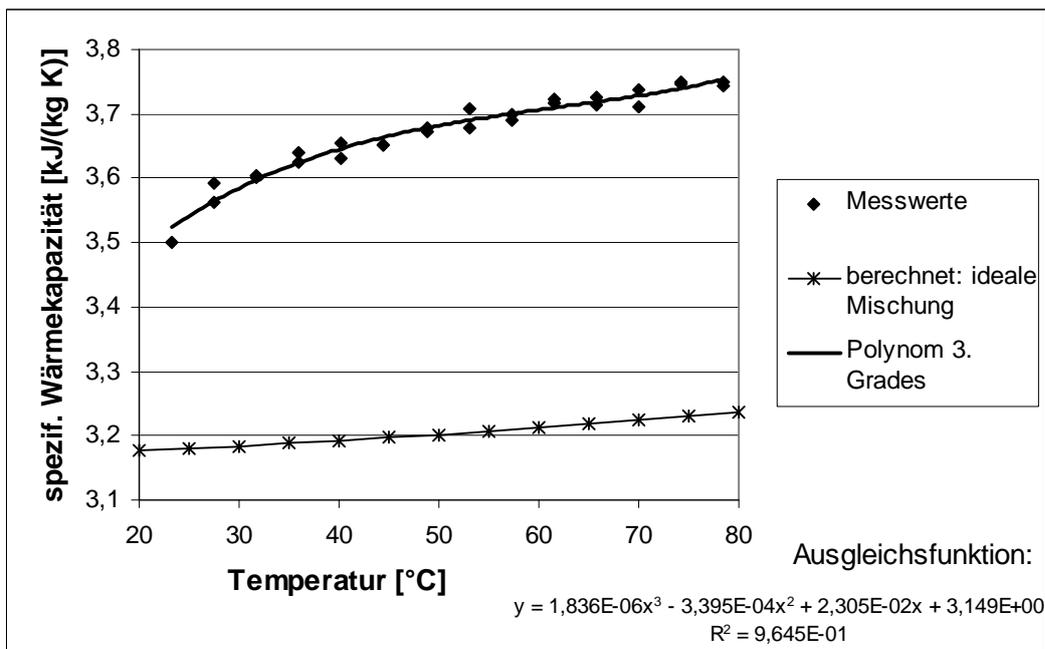


Bild 3.9: Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität c_p von der Temperatur für verdünntes GenosorbN (50 Ma-% Wasser)

Die Daten werden mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von $> 96\%$ durch einen polynomischen Ansatz wieder gegeben:

$$\text{für } T \text{ in } ^\circ\text{C: } c_p(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right] = 1,836 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 3,395 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 2,305 \cdot 10^{-2} \cdot T + 3,149 \quad (3-4a)$$

$$\text{bzw. für } T \text{ in K: } c_p(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right] = 1,836 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 1,844 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 6,195 \cdot 10^{-1} \cdot T - 65,90. \quad (3-4b)$$

In Bild 3.9 ist zusätzlich der berechnete c_p -Wert eingetragen, der sich für eine ideale Mischung aus den nach den Masseanteilen ξ in der Mischung gewichteten Wärmekapazitäten von unverdünntem GenosorbN (A) und Wasser (B) ergibt (Daten s. Tabelle A.5, Anhang 2):

$$c_{p,M}^{id} = \xi_A \cdot c_{p,A} + \xi_B \cdot c_{p,B} \quad (3-5)$$

Der Unterschied zwischen berechnetem und gemessenem Wert resultiert aus dem deutlich nichtidealen (also realen) Verhalten der Mischung. Ein Hinweis darauf ist das Freiwerden von Wärme beim Herstellen einer Mischung aus Wasser und GenosorbN. Die Ursache dieses bei konstantem Druck als Mischungsenthalpie bezeichneten Effektes liegt in den unterschiedlichen Wechselwirkungsenergien der artgleichen Moleküle in den reinen Komponenten sowie der Wechselwirkungsenergie zwischen den verschiedenartigen Molekülen in der Mischung. Wird beim Mischen Energie in Form von Wärme frei, so sind die Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Molekülen stärker, als zwischen den Molekülen der selben Art. Solche intermolekularen Wechselwirkungen, wie sie auch in Bild 3.2 dargestellt sind, können einen Einfluss auf die Wärmekapazität haben. Ein weiterer Grund könnte das Auftreten von Ionen sein. Wassermoleküle können durch das freie Elektronenpaar am Aminkern ein Wasserstoffatom abgeben und es entstehen OH^- -Ionen. Bei einer Energiezufuhr in Form von Wärme an die Flüssigkeit wird ein Teil der Energie für die Dissoziation verwendet und nicht für die Erhöhung der Temperatur, d. h., der c_p -Wert steigt an [82]. Außerdem haben Ionen eine veränderte Schwingungsanregung, was ebenfalls die Wärmekapazität beeinflussen kann.

Bild 3.10 zeigt die ermittelten Wärmekapazitätswerte für GenosorbN und seine wässrige Lösung im Vergleich zu den Daten von bekannten Waschmitteln, die bereits in Kapitel 2.2 dargestellt wurden. Die hier angegebenen Werte gelten für die unbeladenen Waschmittel. In [32] wird von einer Verringerung der spezifischen Wärmekapazität bei einer MEA-Wäsche mit steigender Sauegasbeladung berichtet. In dem zitierten Beispiel reduziert sich der c_p -Wert der MEA-Lösung bei einer Beladung von $100 \text{ g}_{\text{Sauer gas}}/\text{kg}_{\text{WM}}$ um ca. 7 %. Die Autoren vermuten ein ähnliches Verhalten auch für andere Amin-Lösungen.

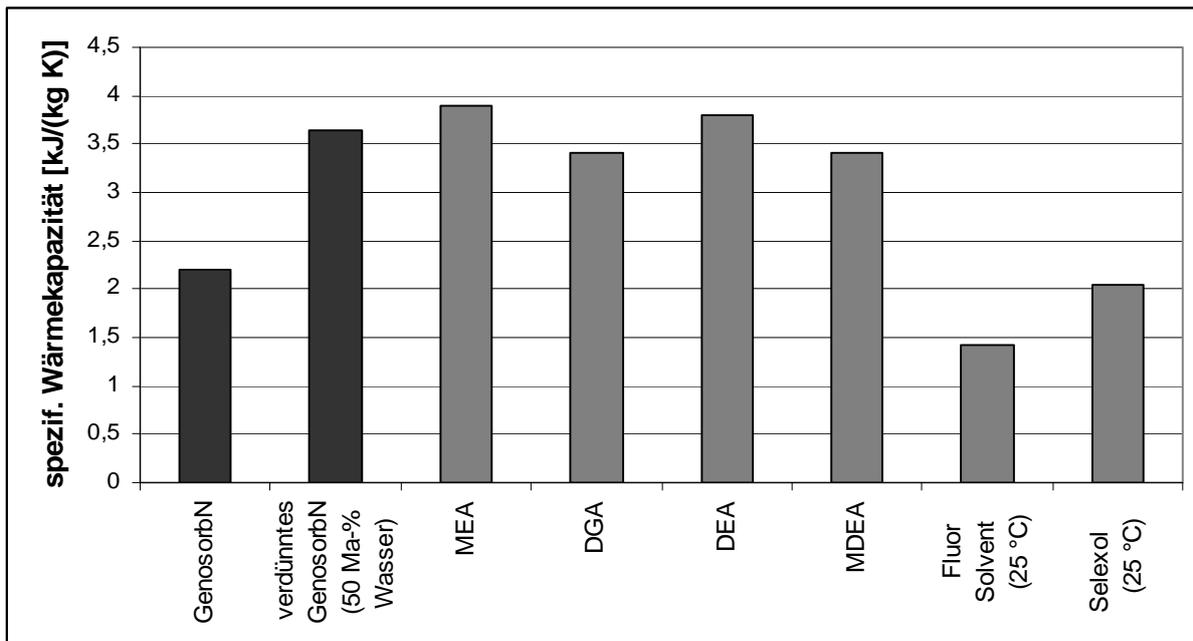


Bild 3.10: Spezifische Wärmekapazität von GenosorbN und anderen Waschmitteln (bei 38 °C, wenn nicht anders angegeben) (Daten s. Tabelle 2.1 und 2.2)

3.8 Lösungswärme von CO₂

Die Lösungswärme (Absorptionsenthalpie) von CO₂ im Waschmittel ist neben der im vorherigen Kapitel besprochenen Wärmekapazität der zweite noch unbekannte Stoffwert, der für die energetische Bewertung der Desorption erforderlich ist. Die Lösungswärme wird bei der Lösung und chemischen Bindung der Übergangskomponente im Absorber frei und erwärmt das Waschmittel. Der selbe Energiebetrag muss bei einer thermischen Waschmittelregenerierung im Desorber, zusätzlich zur Aufheizung der Flüssigkeit auf Regeneriertemperatur, zugeführt werden, um das CO₂ wieder in die Gasphase zu überführen.

3.8.1 Lösungswärme von CO₂ in unverdünntem GenosorbN

Für die Ermittlung der Absorptionsenthalpie von CO₂ in unverdünntem GenosorbN dient der in Bild 3.11 dargestellte Versuchsaufbau. In diesem Experiment strömt ein CO₂-Stickstoff-Gemisch durch eine mit GenosorbN gefüllte Gaswaschflasche. Um Wärmeverluste an die Umgebung zu verhindern, ist der Behälter isoliert. Drei Thermoelemente registrieren die Temperatur des einströmenden ($T_{G, \text{ein}}$) und des ausströmenden Gases ($T_{G, \text{aus}}$) sowie des Waschmittels (T_{WM}). Der Versuch ist beendet, sobald die Waschmitteltemperatur konstant bleibt. Der Berechnung der Lösungswärme liegen folgende Annahmen zu Grunde:

- Die Gaswaschflasche ist adiabatisch;
- Die Enthalpieänderung des Gasraumes in der Flasche ist gegenüber der der Flüssigkeit vernachlässigbar;
- Die Verdunstung von GenosorbN und die Absorption von Stickstoff sind vernachlässigbar.

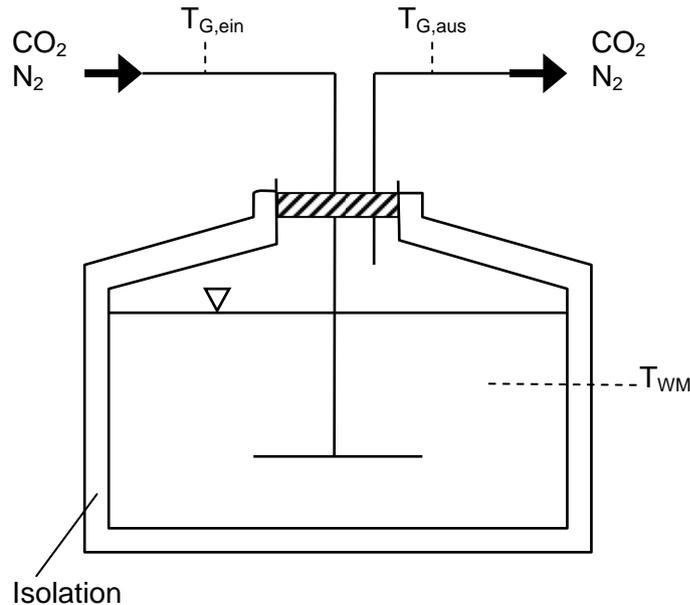


Bild 3.11: Versuchsaufbau für die Bestimmung der Absorptionsenthalpie

Unter diesen Voraussetzungen resultiert die spezifische Absorptionsenthalpie h_{abs} aus der Summe der auf die absorbierte CO_2 -Masse $m_{\text{CO}_2,abs}$ bezogenen Enthalpieänderung der Flüssigkeit ΔH_{WM} und des Gasstromes ΔH_G :

$$h_{abs} = \frac{\Delta H_{WM} + \Delta H_G}{m_{\text{CO}_2,abs}} \quad (3-6)$$

Die Enthalpieänderung der Flüssigkeit setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: der Erwärmung des Waschmittels vom Anfangs- (Index 1) zum Endzustand (Index 2) mit dem in Gl. (3-2) dargestellten Zusammenhang für $c_p(T)$ und der Erwärmung des absorbierten CO_2 von der Gaseintritts- auf die Flüssigkeitstemperatur. Die c_p -Werte von CO_2 und N_2 gehen als Konstanten in die Rechnung ein.

$$\Delta H_{WM} = m_{WM} \cdot \int_{T_{WM,1}}^{T_{WM,2}} c_{p,WM}(T) \cdot dT + m_{\text{CO}_2,abs} \cdot c_{p,\text{CO}_2} \cdot (T_{WM,2} - T_{G,ein}) \quad (3-7)$$

Die Masse des absorbierten CO_2 $m_{\text{CO}_2,abs}$ und des Waschmittels m_{WM} ergibt sich aus einer Wägung. Die Enthalpieänderung des Gases wird überschlägig mit dem größten anzunehmenden Wert berücksichtigt, einer Erwärmung auf die maximale Gasaustritts-temperatur.

$$\Delta H_G = [m_{\text{N}_2} \cdot c_{p,\text{N}_2} + (m_{\text{CO}_2,ein} - m_{\text{CO}_2,abs}) \cdot c_{p,\text{CO}_2}] \cdot (T_{G,aus} - T_{G,ein}) \quad (3-8)$$

Die Gasmassen resultieren aus dem jeweiligen Volumenstrom \dot{V}_i , der Versuchsdauer t , dem molaren Normvolumen \bar{v}_N , und der Molmasse M_i :

$$m_{\text{N}_2} = \frac{\dot{V}_{\text{N}_2} \cdot t}{\bar{v}_N} \cdot M_{\text{N}_2} \quad \text{und} \quad m_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{V}_{\text{CO}_2} \cdot t}{\bar{v}_N} \cdot M_{\text{CO}_2} \quad (3-9)$$

Mit den in Tabelle A.6 in Anhang 3 aufgelisteten Messdaten ergibt sich die spezifische Absorptionsenthalpie von CO_2 in unverdünntem GenosorbN zu:

$$h_{abs} = 1,41 \text{ MJ/kg}_{\text{CO}_2} \cdot$$

Bei der weiteren Verwendung dieses Messwertes ist die Unsicherheit durch den sehr einfachen Messaufbau und die getroffenen Annahmen zu berücksichtigen.

3.8.2 Lösungswärme von CO₂ in mit 50 Ma-% Wasser verdünntem GenosorbN

Versuchsaufbau und -durchführung entsprechen denen der Ermittlung der Absorptionswärme von CO₂ in unverdünntem GenosorbN. Auch die getroffenen Annahmen für die Auswertung sind die gleichen. Zu den beiden im vorherigen Abschnitt beschriebenen Effekten der Gewichtszunahme und Temperaturerhöhung durch die Absorption von CO₂ kommen in diesem Experiment zwei weitere. Da das eingeleitete Gas trocken ist, wird ein Teil des Wassers aus dem Waschmittel in die Gasphase hinein verdunstet. Dies verursacht erstens eine Gewichtsabnahme und zweitens durch die Isolation der Gaswaschflasche eine Temperaturabnahme, da das Wasser seine Verdunstungsenthalpie aus der Flüssigkeit entzieht. Um also die Absorptionenthalpie in verdünntem GenosorbN entsprechend der oben dargestellten Rechnung auswerten zu können, ist ein Zusatzversuch erforderlich, bei dem nur die beiden zusätzlichen Effekte durch das vorhandene Wasser auftreten. Bei diesem strömt reiner Stickstoff durch den in Bild 3.11 dargestellten Versuchsaufbau. Dabei wird die Temperatur des Waschmittels und sein Gewicht regelmäßig erfasst. In Bild A.1 in Anhang 3 sind die Verläufe der Waschmitteltemperatur $T_{WM,Z}(t)$ und des Waschmittengewichtes $m_{WM,Z}(t)$ des Zusatzversuches (Index: Z) abgebildet. Diese lassen sich in guter Näherung linearisieren, wodurch die Gewichts- und Temperaturabnahme durch das verdunstende Wasser in Abhängigkeit von der Versuchsdauer bestimmbar sind:

$$\frac{dm_{WM,Z}}{dt} \text{ und } \frac{dT_{WM,Z}}{dt} . \quad (3-10)$$

Um diese Größen für die Auswertung nutzen zu können, sind beim Vorversuch und beim eigentlichen Experiment mit einem Gemisch aus CO₂ und Stickstoff die folgenden Parameter konstant: Versuchsdauer, Gesamtvolumenstrom des Gases am Eintritt, Waschmittelmenge und Wassergehalt am Anfang. Mit Hilfe der im Zusatzversuch gewonnenen Ergebnisse lassen sich eine korrigierte Waschmitteltemperatur $T_{WM,2,korr}$ und eine korrigierte Waschmittelmasse $m_{WM,2,korr}$ berechnen, die am Versuchsende ohne die Wasserverdunstung aufgetreten wären:

$$T_{WM,2,korr} = T_{WM,2} - \frac{dT_{WM,Z}}{dt} \cdot t \quad \text{und} \quad (3-11)$$

$$m_{WM,2,korr} = m_{WM,2} - \frac{dm_{WM,Z}}{dt} \cdot t . \quad (3-12)$$

Die Enthalpieänderung ΔH_{WM} des Absorptionsmittels (mittlere Masse: \bar{m}_{WM}) lässt sich weiterhin mit Gl. (3-7) ermitteln, wenn für die Waschmitteltemperatur am Versuchsende der korrigierte Wert $T_{WM,2,korr}$ eingesetzt wird. Die Wärmekapazität des Waschmittels folgt aus Gl. (3-4) und die Masse des absorbierten CO₂ aus der Differenz der korrigierten Waschmittelmasse am Ende und der Waschmittleinwaage $m_{WM,1}$ am Anfang:

$$m_{CO_2,abs} = m_{WM,2,korr} - m_{WM,1} . \quad (3-13)$$

Die Berechnung der Enthalpieänderung der Gasphase ΔH_G nach Gl. (3-8) wird um einen Term für das Wasser in der Gasphase am Austritt erweitert:

$$\Delta H_G = [m_{N_2} \cdot c_{p,N_2} + (m_{CO_2,ein} - m_{CO_2,abs}) \cdot c_{p,CO_2}] \cdot (T_{G,aus} - T_{G,ein}) + m_{H_2O} \cdot c_{p,H_2O} \cdot (T_{G,aus} - T_{WM,1}) \quad (3-14)$$

Die Gasmassen m_{N_2} und m_{CO_2} resultieren aus Gl. (3-9) und die Masse des insgesamt verdunsteten Wassers aus:

$$m_{H_2O} = \frac{dm_{WM,Z}}{dt} \cdot t \quad (3-15)$$

Die Tabelle A.7 in Anhang 3 enthält die Messdaten. Daraus ergibt sich mit Gl. (3-6) die Absorptionenthalpie h_{abs} von CO_2 in mit 50 Ma-% Wasser verdünntem GenosorbN zu:

$$h_{abs} = 1,29 MJ / kg_{CO_2}$$

Auch für diesen Wert gelten die in Abschnitt 3.8.1 gemachten Aussagen zur Messunsicherheit.

Bild 3.12 zeigt die gemessenen Werte für die Absorptionenthalpie von CO_2 in GenosorbN im Vergleich zu den Daten für einige handelsübliche Waschmittel, die in Kapitel 2.2 diskutiert wurden.

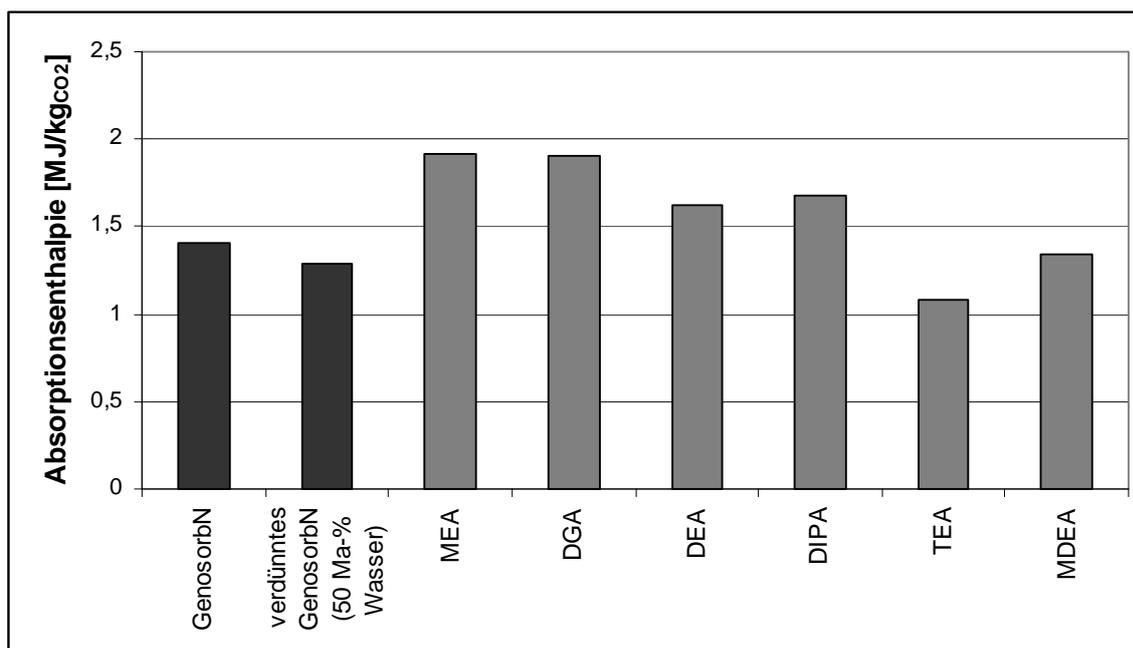


Bild 3.12: Absorptionenthalpie von CO_2 in GenosorbN und anderen Waschmitteln (Daten s. Tabelle 2.2)

3.9 Kontinuierliche Bestimmung der CO_2 -Beladung im Waschmittel

Die CO_2 -Konzentration im Roh- und im Reingas kann mit Hilfe von Infralyt-Gasmessgeräten (s. Kapitel 4) kontinuierlich gemessen werden. Damit ist für die Gasseite eine Bewertung des Absorptionserfolgs möglich. Um den Einfluss verschiedener Parameter auf den Prozess der Absorption und Desorption besser beurteilen zu können, fehlt noch eine kontinuierliche

Messung des CO₂-Gehalts im Waschmittel. Diese Analyse erfolgt für eine an der Versuchsanlage gezogene Probe nasschemisch im Labor. Dieser Test dauert ca. 2 ½ Stunden, wodurch eine direkte Online-Messung des gewünschten Wertes unmöglich ist. Um dennoch eine kontinuierlich Bestimmung des CO₂-Gehaltes im Waschmittel durchzuführen, muss also auf eine andere Größe zurückgegriffen werden, die von der CO₂-Beladung abhängig und kontinuierlich messbar ist.

3.9.1 Zusammenhang zwischen CO₂-Beladung und Viskosität für unverdünntes GenosorbN

In Vorversuchen zeigte sich, dass die Viskosität von unverdünntem GenosorbN mit zunehmender CO₂-Beladung ansteigt. Dieser Effekt ist in [32] auch für das Absorptionsmittel MEA dokumentiert. Die ansteigende Zähigkeit von GenosorbN ist dadurch begründbar, dass die physikalisch eingelagerten CO₂-Moleküle die Beweglichkeit der Waschmittelmoleküle verringern und die in Abschnitt 3.2 beschriebenen Wasserstoffbrückenbindungen auftreten. Um diesen qualitativen Zusammenhang für die Lösung des oben dargestellten Messproblems nutzbar zu machen, muss die quantitative Abhängigkeit als Messreihe aufgenommen und anschließend als mathematische Umrechnungsvorschrift dargestellt werden. Wie viele andere Flüssigkeiten auch, zeigt GenosorbN zusätzlich eine Erhöhung der Viskosität mit sinkender Temperatur. Dieser Temperatureinfluss muss demnach bei der Messplanung zusätzlich berücksichtigt werden.

Hinter dem Absorber, in Strömungsrichtung des Waschmittels gesehen, befindet sich das Durchflussmessgerät Proline Promass 83I, welches zusätzlich zu dem Massestrom kontinuierlich Messwerte für die dynamische Viskosität und die Temperatur des Waschmittels ausgibt. Zur Vorbereitung jeder Messreihe wird das Waschmittel so weit wie möglich von seiner CO₂-Fracht regeneriert. Die Aufsättigung des Absorptionsmittels erfolgt mit Hilfe eines konstanten Rohgasstroms über mehrere Stunden hinweg. In regelmäßigen Abständen wurde direkt neben dem Durchflussmessgerät eine Waschmittelprobe für die Laboranalyse entnommen und die dazugehörige Viskosität dokumentiert. Um den Temperatureinfluss innerhalb einer Messreihe auszuschließen, wird die Waschmitteltemperatur durch Nachregelung des Kühlwassers konstant gehalten. Den Arbeitsbereich des Absorbers decken Messreihen für vier Temperaturen (17, 21, 25 und 31 °C) ab.

Die Bestimmung des CO₂-Gehalts der Waschmittelprouben erfolgt im Labor mit einem standardisierten Testverfahren⁵. Wegen der notwendigen Probenverdünnung steigt die Ungenauigkeit der Analyseverfahren. Um die statistische Sicherheit zu erhöhen, fand jeweils eine Mehrfachbestimmung (je nach Streuung: mindestens 3 bis maximal 8 Analysen) und anschließende Mittelwertbildung statt. Auf diese Weise wird für jede der vier Temperaturen eine Messreihe der Abhängigkeit des Kohlenstoff-Gehalts (in Gramm anorganischer Kohlenstoff pro Liter Waschmittel) von der Viskosität (in mPa·s) ermittelt, wie sie in Bild 3.13 dargestellt ist (tabellarische Übersicht s. Anhang 4, Tabelle A.8). Der Einfluss der steigenden Temperatur auf den maximal erreichten Kohlenstoff-Gehalt ist gut zu erkennen.

⁵ Dr. Lange Küvettentest LCK 381

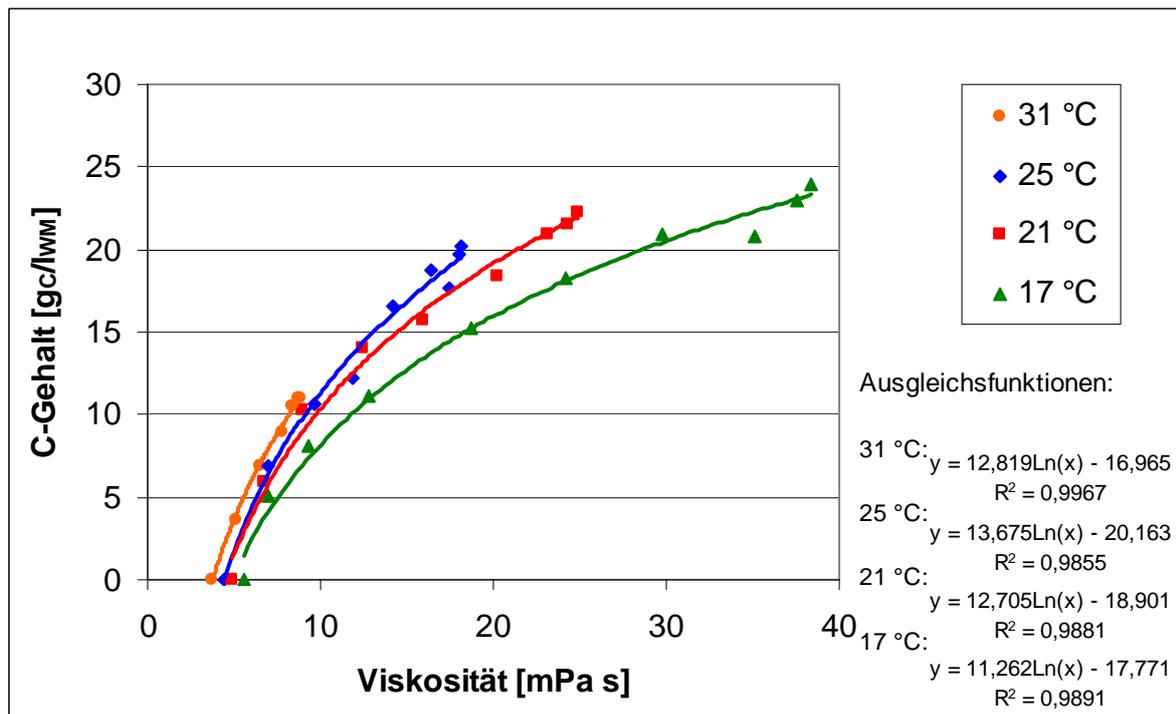


Bild 3.13: Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Kohlenstoff und der Viskosität von unverdünntem GenosorbN

Wegen der Trägheit des Kühlwasser-Regelkreises weicht die tatsächliche Waschmitteltemperatur in Einzelfällen bis zu maximal 0,35 K von der Solltemperatur ab. Um den daraus resultierenden Störeinfluss auf die Viskosität zu berichtigen, wird die gemessene Viskosität mit Hilfe des für unbeladenes GenosorbN ermittelten Zusammenhangs von Viskosität und Temperatur korrigiert (siehe Anhang 4, Bild A.2). Diese Gleichung liefert auch die Wertepaare für eine Beladung von Null.

Der Kohlenstoff-Gehalt pro Liter soll darstellbar sein in Gramm CO₂ pro Kilogramm Waschmittel (g_{CO₂}/kg_{WM}). Die Umrechnung von Kohlenstoff in CO₂ erfolgt über das Verhältnis der molaren Massen:

$$\frac{M_{CO_2}}{M_C} = 3,668. \quad (3-16)$$

Die Ermittlung der massebezogenen Einheit aus der volumenbezogenen erfordert eine weitere Messreihe, da die Dichte des Waschmittels sowohl von der CO₂-Beladung als auch von der Temperatur abhängt. Für eine Probenreihe wird bei konstant 21 °C sowohl die Dichte⁶ als auch der Gehalt an Kohlenstoff⁷ bestimmt (s. Anhang 4, Bild A.3). Die Umrechnungsvorschrift für andere Temperaturen resultiert aus der Messung der Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur (s. Anhang 4, Bild A.4). Mit Hilfe der Gl. (A-2) bis (A-4) und der in Bild 3.13 dargestellten Gleichungen werden für die vier Messtemperaturen (17, 21, 25 und 31 °C) Kurven für den Zusammenhang zwischen der kontinuierlich in der Technikumsanlage bestimmbar dynamischen Viskosität und der CO₂-Beladung in g_{CO₂}/kg_{WM} errechnet (s. Bild 3.14).

⁶ Auftriebsmethode mit Aräometer

⁷ Dr. Lange Küvettentest LCK 381

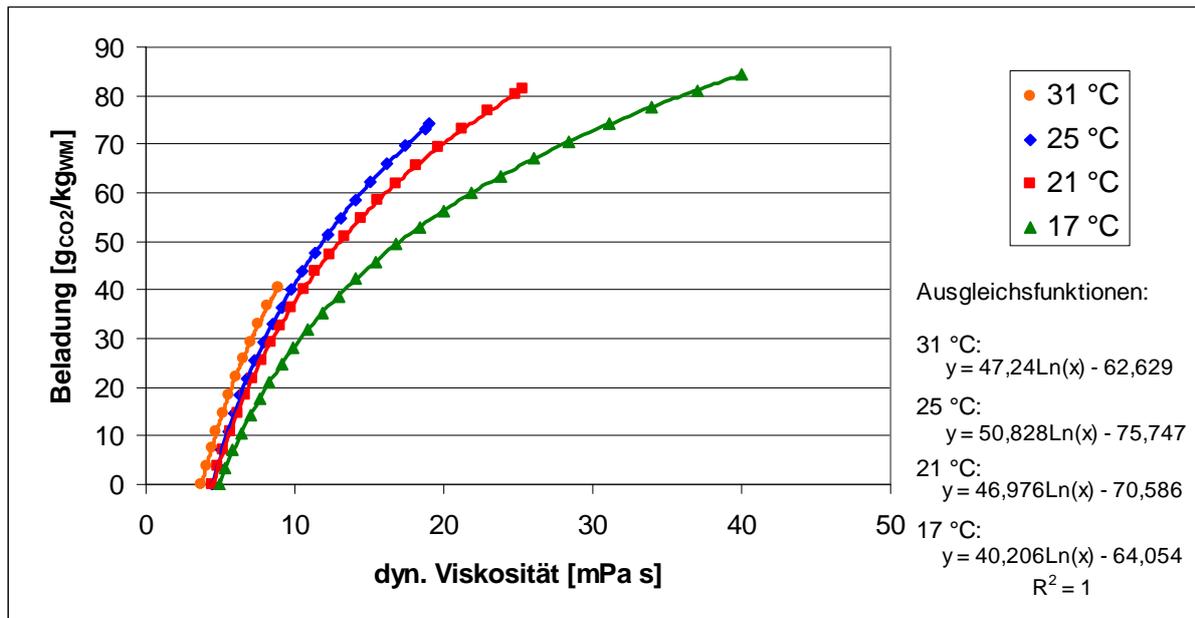


Bild 3.14: Zusammenhang zwischen der CO₂-Beladung und der Viskosität von unverdünntem GenosorbN

Da es sich um errechnete Werte handelt, ist das Bestimmtheitsmaß R^2 der logarithmischen Ausgleichsfunktionen gleich 100 %.

Für die Integration in das Prozessleitsystem der Versuchsanlage sollen die vier einzelnen Messreihen in eine Gesamtdarstellung überführt werden. Hierbei dienen die gemessenen Werte für Viskosität η und Temperatur T als Eingangswerte und es ergibt sich die zugehörige Waschmittelbeladung X . Mit dem Ansatz:

$$X [g_{CO_2} / kg_{WM}] = A_1 + A_2 \cdot \ln(\eta [mPa \cdot s]) + A_3 \cdot T [^\circ C] \cdot \ln(\eta [mPa \cdot s]) \quad (3-17)$$

wird eine Datenregression durchgeführt, die mit einem hohen Bestimmtheitsmaß von über 99 % die Konstanten:

$$A_1 = -69,3384,$$

$$A_2 = 31,407 \text{ und}$$

$$A_3 = 0,6654$$

ermittelt. Bild A.5 in Anhang 4 zeigt den Einfluss von Beladung und Temperatur auf die Viskosität.

3.9.2 Zusammenhang zwischen CO₂-Beladung und pH-Wert für mit 50 Ma-% Wasser verdünntes GenosorbN

Für wässrig verdünntes GenosorbN ist der Zusammenhang zwischen CO₂-Beladung und Viskosität nicht deutlich genug für eine Auswertung. Verdünntes GenosorbN ist im unbeladenen Zustand stark basisch und hat damit einen hohen pH-Wert. Dieser sinkt durch die Absorption des Sauerstoffes CO₂ ab. Da der pH-Wert eine problemlos kontinuierlich in der Technikumsanlage messbare Größe ist, wird mit dem im Folgenden beschriebenen Experiment die quantitative Abhängigkeit von pH-Wert und CO₂-Beladung bestimmt. Die pH-Messsonde befindet sich im Waschmittelkreislauf direkt hinter dem Waschmittelnachkühler (W1, s. Kapitel 4), an dem eine konstante Temperatur von 18 °C eingehalten wird. Damit hat

ein zusätzlicher Temperatureinfluss auf den pH-Wert für den zu ermittelnden Zusammenhang keine Bedeutung.

Die Aufsättigung des mit 50 Ma-% Wasser verdünnten Absorptionsmittels im Waschmittelkreislauf, die Probennahme und die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts erfolgen analog zu dem im letzten Abschnitt beschriebenen Vorgehen. Die Proben werden direkt an der pH-Messstelle entnommen und der zugehörige pH-Wert notiert. Bild 3.15 zeigt die daraus resultierende Kurve, die tabellarische Aufstellung der Ergebnisse ist in Tabelle A.9 in Anhang 4 zu finden. Der pH-Wert für CO₂-freies wässriges GenosorbN wird an einer separat aus unbeladenem GenosorbN und Wasser hergestellten Probe bestimmt. Der resultierende Zusammenhang für eine Temperatur von 18 °C lässt sich durch ein Polynom 2. Grades gut beschreiben (Bestimmtheitsmaß: $R^2 = 99\%$):

$$C - \text{Gehalt} [g_C/l] = 1,314 \cdot (pH)^2 - 30,987 \cdot (pH) + 182,68. \quad (3-18)$$

Auch hier soll der volumenbezogene Gehalt an Kohlenstoff in g_C/l_{WM} wieder in die CO₂-Beladung in g_{CO_2}/kg_{WM} umgerechnet werden. Der Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und der Dichte ρ lautet (s. Anhang 4, Bild A.6):

$$\rho [kg/l] = 5,701 \cdot 10^{-3} \cdot (pH)^2 - 0,1308 \cdot (pH) + 1,789. \quad (3-19)$$

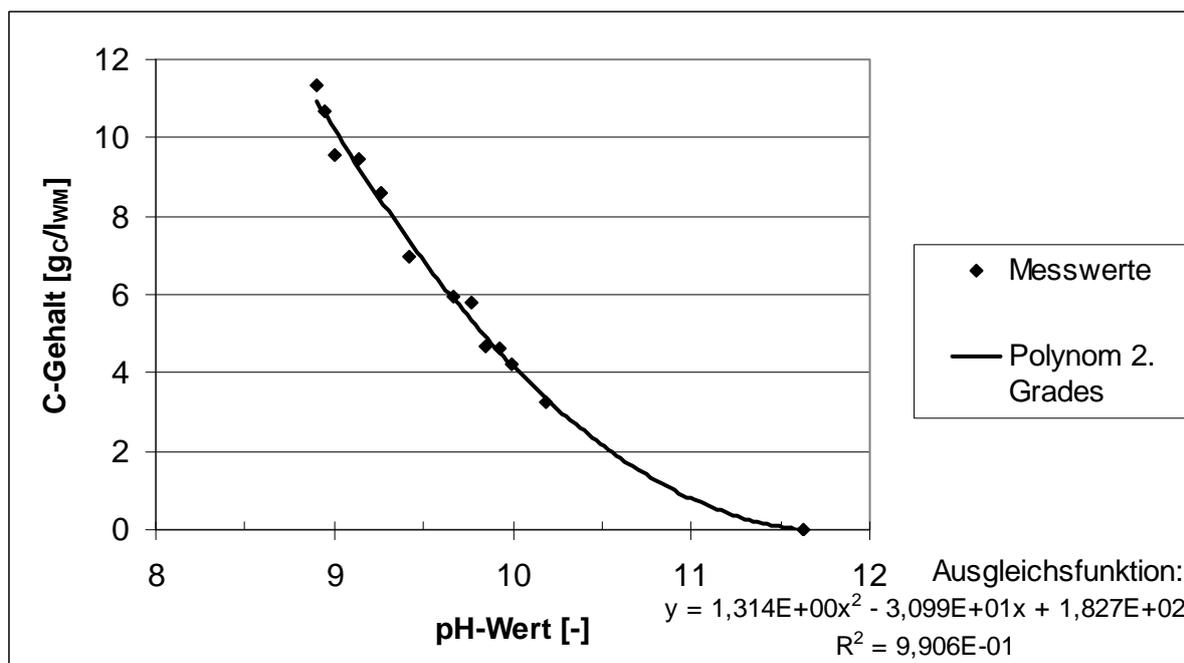


Bild 3.15: Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Kohlenstoff und dem pH-Wert von mit 50 Ma-% Wasser verdünntem GenosorbN

Damit lässt sich der Zusammenhang zwischen dem in der Technikumsanlage kontinuierlich messbaren pH-Wert und der CO₂-Beladung des Waschmittels X errechnen (s. Bild 3.16):

$$X [g_{CO_2}/kg_{WM}] = 4,642 \cdot (pH)^2 - 1,095 \cdot 10^2 \cdot (pH) + 6,457 \cdot 10^2. \quad (3-20)$$

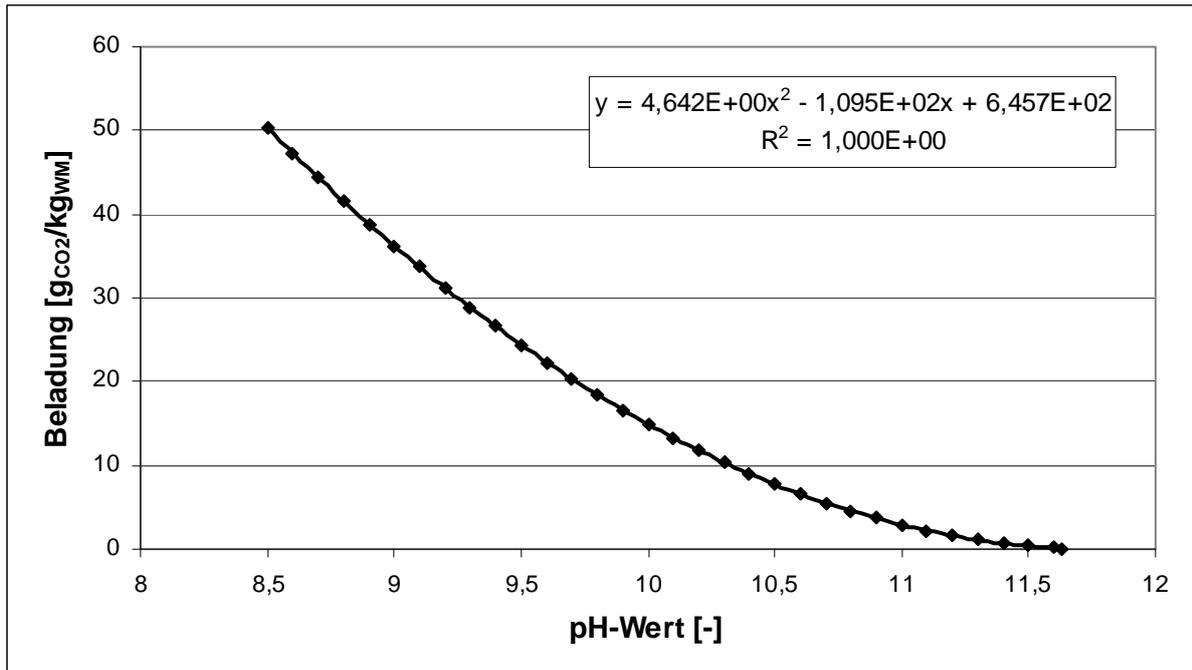


Bild 3.16: Zusammenhang zwischen der CO₂-Beladung und dem pH-Wert von mit 50 Ma-% Wasser verdünntem GenosorbN

4 Die Versuchsanlage

Die am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik vorhandene Technikumsanlage ermöglicht die Untersuchung des Kreislaufprozesses von Absorption und Desorption mit verschiedenen Waschmitteln.

4.1 Beschreibung des Anlagenaufbaus und der eingesetzten Messtechnik

Der prinzipielle Aufbau der Versuchsanlage entspricht dem in Abschnitt 2.1.4 dargestellten Grundprinzip eines Absorptions-/Desorptionsprozesses. Im Folgenden werden die einzelnen Anlagenkomponenten und die zugehörige Mess- und Regelungstechnik genauer beschrieben. Ein Foto der Anlage zeigt Bild 4.1, das Regelungs- und Instrumentierungsfließschema (RI-Schema) Bild 4.2.

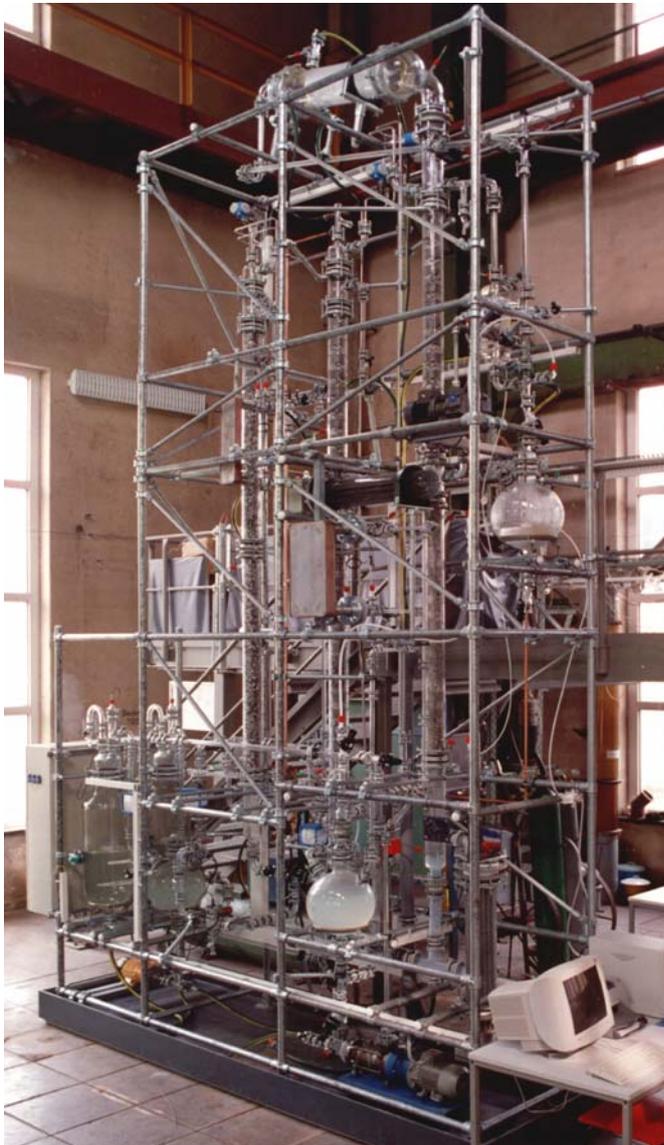


Bild 4.1: Absorptions-/Desorptionsversuchsanlage

Alle Messsignale aus dem Prozess und die Steuerungssignale für den Prozess werden in Modulen (mic app) im Schaltschrank der Anlage zusammengefasst. Die Module verbindet eine serielle Leitung mit dem Prozessleitsystem (PLS) auf einem PC. Das PLS ist eine Version von „WinErs“ und erlaubt dem Bediener eine Vielzahl von Eingriffsmöglichkeiten auf die Regelung des Prozesses. Das Display des PLS zeigt Bild A.7 in Anhang 5.

Das Rohgas für die Anlage ist eine Mischung aus Kohlenstoffdioxid (Übergangskomponente) und Stickstoff (Inertgas). Die Quelle sind Einzelflaschen bzw. Flaschenbündel, in denen die Gase mit einer technischen Reinheit von mindestens 99,8 Vol-% vorliegen. Die Dosierung der beiden Gasvolumenströme (N_2 : F_9 und CO_2 : F_{10}) erfolgt über zwei durchflussgesteuerte Ventile¹⁵. Die Messfehler der einzelnen Geräte, soweit bekannt, fasst Tabelle A.10 (Anhang 5) zusammen. Vor dem Eintritt in den Sumpf des Absorbers (K1) werden im Rohgas die Temperatur (T_1) und der CO_2 -Gehalt

¹⁵ Typ: EL-FLOW F-201AC, Firma: Bronkhorst HI-TEC

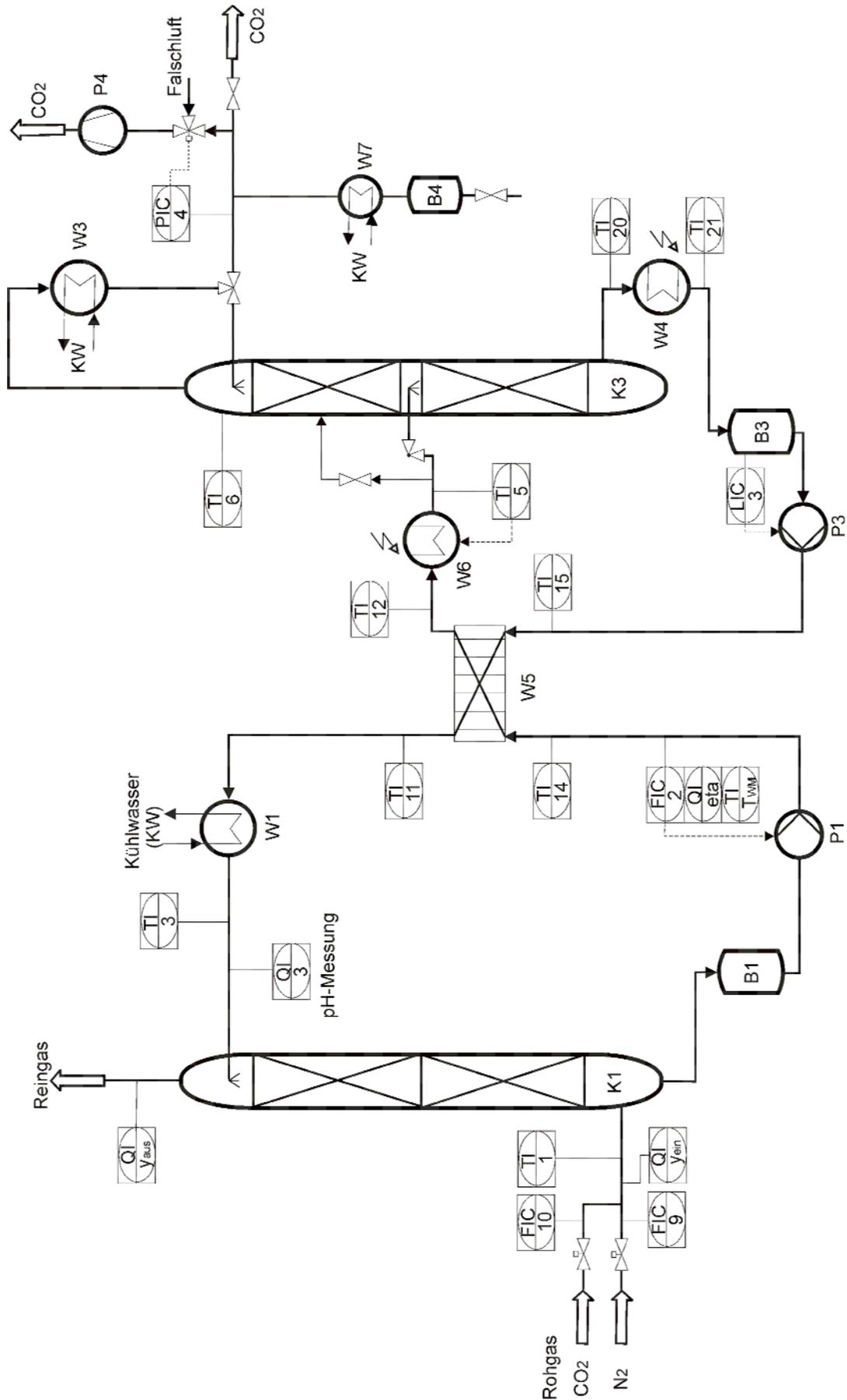


Bild 4.2: RI-Fließschema der Absorptions-/Desorptionsversuchsanlage

(\tilde{y}_{ein}) bestimmt. Alle Temperaturmessstellen in der Versuchsanlage sind Widerstandsthermometer der Art PT-100¹⁶. Die CO₂-Konzentration wird über einen Gasanalysator¹⁷ mit Hilfe von Infrarotdetektoren bestimmt. Für die Bewertung des Absorptionserfolgs ist auch die Messung des CO₂-Gehaltes (\tilde{y}_{aus}) im Reingas erforderlich. Der Gasanalysator saugt den Roh- und Reingasstrom abwechselnd durch einen Gaskühler an. Die zeitliche Taktung und anschließende Zuordnung der Messwerte erfolgt durch das PLS.

Die Absorptionskolonne (K1) hat einen Durchmesser von DN 100 und ist auf einer Packungshöhe von 3 m mit Pallringen (\varnothing 15 mm) gefüllt.

Das mit CO₂ beladene Waschmittel fließt vom Absorbersumpf in das Ausgleichsgefäß (B1). Aus diesem Behälter fördert die durchflussgeregeltete Pumpe¹⁸ P1 das Absorptionsmittel zum Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertrager W5. Zur Bestimmung des Waschmittelmassenstroms (F_2) dient ein Durchflussmessgerät¹⁹ nach dem Prinzip der Coriolis-Massedurchflussmessung. Dieses Gerät ermöglicht zusätzlich die Bestimmung der dynamischen Viskosität (η) und der Temperatur (T_{WM}) des Waschmittels. Das Waschmittel hat vor dem Einströmen in W5 die Temperatur T_{14} und danach T_{12} . Die gesamte Desorptionsseite der Versuchsanlage ist mit Mineralwolle (20 mm) so weit wie möglich isoliert. Auf dem Strömungsweg des Waschmittels ist als nächstes der elektrisch betriebene Vorheizer W6 (20 kW) angeordnet, der das Absorptionsmittel auf die Desorbereintrittstemperatur (T_5) anwärmt, die auch die Regelgröße für W6 darstellt.

Die Desorptionskolonne (K3) hat einen Durchmesser von DN 100 und ist mit zwei Packungsblöcken (Mellapack Y250) von je 1,5 m Höhe gefüllt. Das erwärmte Waschmittel strömt zwischen den beiden Blöcken in den Desorber ein und rieselt nach unten. Die obere Packung scheidet eventuell im desorbierten CO₂ vorhandene Waschmitteltropfen ab. Im Kopfkühler W3 werden danach mit Hilfe von Kühlwasser im Gas mitgeführte Waschmitteldämpfe so weit wie möglich auskondensiert. Das Kondensat fließt je nach Ventilstellung als totaler Rücklauf in den Kopf des Desorbers oder als totale Entnahme in einen Auffangbehälter (B4). Das CO₂ verlässt entweder durch ein Seitenventil direkt die Versuchsanlage oder wird bei Unterdruckbetrieb über die Vakuumpumpe²⁰ (P4) abgesaugt. Da P4 kontinuierlich einen Gasstrom fördert, dient ein druckgesteuertes Ventil, das zwischen der Desorptionsseite und einem Falschlufteinlass umschaltet, der Einstellung des gewünschten Unterdruckes. Die Regelgröße (Druck p_{des} im Desorptionsteil der Anlage) wird durch eine kapazitive Keramikmesszelle²¹ bestimmt. Am Desorbbersumpf ist noch ein weiterer Heizer (Reboiler W4) angeordnet. W4 hat eine Leistung von 9 kW und wird vom Bediener über die Vorgabe der Einschaltdauer direkt gesteuert. Da am Ein- und Austritt von W4 keine Temperaturmessstellen vorgesehen sind, kann die Temperatur nur über außen (unter der Isolation) angebrachte Thermolemente²² bestimmt werden (T_{20} am Eintritt, T_{21} am Austritt).

¹⁶ Typ: GTF 101, Firma: QVF

¹⁷ Typ: Infralyt 40 E (Messbereich: 0 bis 20 Vol-% CO₂) und Infralyt 1200 (Messbereich: 0 bis 2 Vol-% CO₂), Firma: Saxon Junkalor

¹⁸ Typ: Kreiselpumpe UP 150, Firma: Schmitt Kreiselpumpen

¹⁹ Typ: Proline Promass 83I, Firma: Endress + Hauser

²⁰ Typ: Wasserringpumpe 2BV2 060, Firma: nash_elmo

²¹ Typ: Cerabar T PMC 131-A11F1A2H, Firma: Endress + Hauser

²² Typ: NiCr-Ni-Thermolement ZA 9020-FS, Typ K, Firma: Almemo

Die von den beiden Heizern W4 und W6 in das System gebrachte Heizleistung kann durch ein zusätzlich angebrachtes Leistungsmessgerät²³ erfasst werden.

Das regenerierte Waschmittel sammelt sich in dem Ausgleichsgefäß B3. Der Füllstand (L_3) von B3 dient als Regelgröße für die nachfolgende Pumpe²⁴ (P3), die die Absorptionsflüssigkeit zum Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertrager W5 fördert. Das CO₂-arme Waschmittel kühlt sich in W5 von T_{15} auf T_{11} ab. Der mit Kühlwasser betriebene Kühler W1 senkt die Temperatur auf die Absorbereintrittstemperatur T_3 ab. Direkt bevor die Absorptionsflüssigkeit oberhalb der Pallringe in den Absorber strömt, wird der pH-Wert (Q_3) durch eine pH-Einstabmesskette²⁵ bestimmt.

4.2 Anpassung der Versuchsanlage an die Messaufgabe

Da die Versuchsanlage ursprünglich für Demonstrations- und Lehrzwecke geplant und gebaut wurde, waren im Verlauf dieser Arbeit einige Änderungen und Ergänzungen an der Anlage und der Messtechnik erforderlich um die Anforderungen der Messaufgabe zu erfüllen. Im Folgenden werden die wichtigsten Maßnahmen kurz beschrieben.

Die Bestimmung des Waschmittelumlaufes erfolgte ursprünglich durch einen Schwebekörper-Durchflussmesser. Wie sich in Vorversuchen gezeigt hat, ändert sich die Viskosität von GenosorbN in Abhängigkeit von Temperatur und CO₂-Beladung (s. Abschnitt 3.9.1), wodurch eine Durchflussmessung nach dem Schwebekörper-Messprinzip große Fehler aufweist. Für die korrekte Bestimmung des Waschmittelmassestromes (F_2) wurde ein neues Durchflussmessgerät (Proline Promass 83I) eingebaut, dessen Messprinzip auf der kontrollierten Erzeugung von Corioliskräften in einem vom Waschmittel durchströmten Messröhrchen basiert. Diese aufgeprägte Oszillation erfährt durch einen Massedurchfluss eine Phasenverschiebung zwischen zwei Punkten des Messrohres, die messtechnisch erfasst werden kann. Dieses Messprinzip arbeitet unabhängig von Temperatur, Druck, Viskosität und Durchflussprofil. Eine Zusatzoption dieses Messgerätes erlaubt die Feststellung der dynamischen Viskosität und der Temperatur des Waschmittels an dieser Stelle und somit Rückschlüsse auf die CO₂-Beladung (s. Abschnitt 3.9.1).

Die erste Planung der Versuchsanlage sah lediglich für den Reingasstrom eine messtechnische Erfassung des CO₂-Gehaltes vor. Die Rohgasdosierung arbeitet allerdings mit einer geringeren Genauigkeit und ein daraus errechneter Wert für den CO₂-Anteil reicht für die Bilanzierung der Gasseite nicht aus. Durch den Einbau eines vom PLS angesteuerten Dreiweeventils im Gaskühler können beide Gasströme zeitlich abwechselnd durch denselben Gasanalysator bestimmt werden. Für die Messung des Konzentrationsbereiches zwischen 0 bis 2 Vol-% CO₂ im Reingas wurde ein zweites Messgerät nachgerüstet, auf das automatisch umgeschaltet wird, wenn die CO₂-Konzentration in den entsprechenden Messbereich fällt.

Rund um den Vorheizern W6 wurden mehrere Veränderungen durchgeführt. Da die Versuchsanlage ursprünglich für Waschmittelumläufe bis zu 1000 kg/h geplant war, erwies

²³ Typ: PA4400A, AV Power, Firma: MF Vertrieb elektronischer Messgeräte und Systeme

²⁴ Typ: Seitenkanalpumpe CEHB01-55983-01, Firma: Sterling Fluid Systems

²⁵ Typ: HA405-DPA-SC-S8, Firma: Mettler Toledo

sich der Vorheizer für die in dieser Arbeit durchgeführten Messreihen mit 50 bzw. 100 kg/h Waschmittelumlauf als deutlich überdimensioniert, wodurch die Regelung der Heizung unbefriedigend war. Als erste Maßnahme wurde baulich jeder dritte Heizstab abgeklemmt und dadurch die Nennleistung des Heizers von 30 auf 20 kW gesenkt. Der Einbau der für die Messung der Regelgröße (Temperatur T_5) zuständigen Temperaturmessstelle wurde so verändert, dass der Sensor auch bei größeren Ausgasungen durch Desorption bereits im Vorheizer ständig von Flüssigkeit umströmt wird. Zuvor wurde die Temperaturmessung durch schwallartig auftretende Gasblasen gestört. Diese baulichen Veränderungen führten in Kombination mit einer Variation der Reglerparameter und einer ständig angepassten Stellwertbegrenzung im PLS zu einer guten Temperaturführung.

Die zyklisch auftretende starke Volumenzunahme durch Ausgasung im Vorheizer führte zu Problemen bei der Regelung der Pumpe P1. Der sich aufbauende Druck vor dem Desorbereinlassventil führte durch die automatische Nachregelung der Pumpenleistung zu einem stark schwingenden Durchsatz. Vor dem Desorbereintrittsventil wurde ein von Hand zu regulierender Gasbypass zum Kopf der Desorptionskolonne eingebaut, was zu einer deutlichen Beruhigung des Systems führte.

Die geringen Waschmittelumlaufmengen führten auch dazu, dass die Kühlung im Wärmeübertrager W1 durch Kühlwasser überdimensioniert war. Hier ließen sich die geringen erforderlichen Wassermengen an dem handgesteuerten Ventil nicht zuverlässig einstellen, weswegen weitere parallele Zuleitungen mit geringeren Wasserdurchflüssen ergänzt wurden.

Bei der Rohgasbereitstellung traten bei höheren CO_2 -Mengen Probleme durch zufrierende Gasventile und -leitungen auf. Diese wurden durch eine temperaturgeregelte Warmluftbedüsung des Ventils gelöst.

Der Reboiler W4 war ursprünglich in einer Parallelschaltung zum Sumpf des Desorbers angeordnet. Bei dieser Konfiguration steigt der im Reboiler erzeugte Dampf im Desorber nach oben und zum Ausgleich des Flüssigkeitsfüllstandes strömt Waschmittel aus dem Desorbersumpf nach. Diese Schaltung führt allerdings nur bei der Erzeugung größerer Dampfmengen zu einer signifikanten Durchströmung des Reboilers. Da dies bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messreihen nicht gegeben war, wurde der direkte Abfluss vom Desorber in den Ausgleichsbehälter (B3) versperrt und damit das Absorptionsmittel dazu gezwungen den Reboiler zu durchströmen.

Der Desorptionsteil der Versuchsanlage wurde auf dem Waschmittelweg von dem Austritt des beladenen Absorptionsmittels aus dem Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertrager W5 bis zum erneuten Eintreten des regenerierten Absorptionsmittels in diesen Apparat mit Mineralwolle isoliert. Durch diese Maßnahme konnten die Wärmeverluste an die Halle deutlich gesenkt werden. Da die Versuchsanlage allerdings aufgrund vieler Flansche und Abstützungen eine große Zahl von Wärmebrücken aufweist, sind die relativen Wärmeverluste im Vergleich zu einer gut isolierten Industrieanlage aber immer noch hoch.

Maßnahmen, die zu einer Änderung oder Ergänzung von Messsignalen führten wurden stets durch eine Anpassung des PLS durch die Firma Schoop²⁶ ergänzt.

²⁶ Ingenieurbüro Dr.-Ing. Schoop GmbH

5 Messreihen an der Technikumsanlage

Dieses Kapitel beschreibt zuerst die für die Bewertung der Messergebnisse erforderlichen Größen. Anschließend werden die Versuchsreihen mit unverdünntem und mit durch 50 Ma-% Wasser verdünntem GenosorbN an der Technikumsanlage beschrieben, die Ergebnisse ausgewertet und diskutiert. Das Ziel ist die Identifikation von Betriebsparametern, die einen energetisch optimalen Betrieb bei ausreichendem Abscheidegrad ermöglichen.

5.1 Herleitung der Bewertungsgrößen

5.1.1 Abscheidegrad

Der Abscheidegrad G in % dient der Bewertung des Absorptionserfolges und ist ein Wirkungsgrad. Er ist definiert als der Massestrom $\dot{m}_{CO_2,abs}$, im Verhältnis zu dem mit dem Rohgas am Eintritt zugeführten CO_2 -Massestrom $\dot{m}_{CO_2,ein}$:

$$G = \frac{\dot{m}_{CO_2,ein} - \dot{m}_{CO_2,aus}}{\dot{m}_{CO_2,ein}} \cdot 100 = \frac{\dot{m}_{CO_2,abs}}{\dot{m}_{CO_2,ein}} \cdot 100 \quad \text{in } [\%]. \quad (5-1)$$

Der CO_2 -Massestrom am Eintritt setzt sich zusammen aus dem Gesamtvolumenstrom am Eintritt \dot{V}_{ein} , dem Molanteil CO_2 an dieser Stelle \tilde{y}_{ein} , der molaren Masse M_{CO_2} und dem molaren Normvolumen \bar{v}_N :

$$\dot{m}_{CO_2,ein} = \frac{\dot{V}_{ein} \cdot \tilde{y}_{ein} \cdot M_{CO_2}}{\bar{v}_N}. \quad (5-2)$$

Die absorbierte CO_2 -Menge ist die Differenz zwischen dem CO_2 -Massestrom am Ein- und Austritt des Gases:

$$\dot{m}_{CO_2,abs} = \dot{m}_{CO_2,ein} - \dot{m}_{CO_2,aus} = \frac{M_{CO_2}}{\bar{v}_N} \cdot [\dot{V}_{ein} \cdot \tilde{y}_{ein} - \dot{V}_{CO_2,aus}], \quad (5-3)$$

die analog zu Gl. (5-2) umgeformt wird. Der Volumenstrom CO_2 am Austritt $\dot{V}_{CO_2,aus}$ lässt sich unter der Annahme, dass sich der Stickstoff inert verhält (d. h. $\dot{V}_{N_2,ein} = \dot{V}_{N_2,aus} = \dot{V}_{N_2}$), schreiben als:

$$\dot{V}_{CO_2,aus} = \tilde{y}_{aus} \cdot (\dot{V}_{CO_2,aus} + \dot{V}_{N_2}) = \dot{V}_{N_2} \cdot \frac{\tilde{y}_{aus}}{1 - \tilde{y}_{aus}} \quad \text{mit} \quad \dot{V}_{N_2} = \dot{V}_{ein} \cdot (1 - \tilde{y}_{ein}). \quad (5-4)$$

Damit ergibt sich der absorbierte CO_2 -Massestrom zu:

$$\dot{m}_{CO_2,abs} = \frac{M_{CO_2} \cdot \dot{V}_{ein}}{\bar{v}_N} \cdot \left[\frac{\tilde{y}_{ein} - \tilde{y}_{aus}}{1 - \tilde{y}_{aus}} \right] \quad (5-5)$$

und der Abscheidegrad aus Gl. (5-1) zu:

$$G = \frac{\tilde{y}_{ein} - \tilde{y}_{aus}}{\tilde{y}_{ein} \cdot (1 - \tilde{y}_{aus})} \cdot 100 \quad \text{in } [\%]. \quad (5-6)$$

Die CO_2 -Konzentrationen des Gasstroms am Ein- und Austritt des Absorbers werden kontinuierlich gemessen und vom Prozessleitsystem aufgezeichnet.

5.1.2 Waschmittelbeladung vor und hinter dem Absorber

Die Waschmittelbeladung vor dem Absorber (in der Fließrichtung des Absorptionsmittels betrachtet) wird als X_{reg} (reg: regeneriert) und hinter dem Absorber als X_{bel} (bel: beladen) bezeichnet. Der Unterschied der CO₂-Beladung des Waschmittels ist einerseits ein Maß für den Erfolg einer bestimmten Desorptionsmaßnahme und andererseits dafür, wie gut die maximale Beladungskapazität des Waschmittels im Absorber ausgeschöpft werden kann.

In Abschnitt 3.9.1 ist für unverdünntes GenosorbN der Zusammenhang zwischen der CO₂-Beladung und der Viskosität des Waschmittels beschrieben. Die Viskositätsmessung erfolgt hinter dem Absorber, gibt also einen Wert für X_{bel} an. Im Zuge der Bestimmung der CO₂-Beladung vor dem Absorber X_{reg} erfolgt eine Umrechnung in Massenanteile x in kg_{CO₂}/kg_{ges} analog zu Gl. (2-10):

$$x = \frac{X}{1 + X} \quad (5-7)$$

Daraus ergibt sich mit Hilfe des in Gl. (5-5) ermittelten Massestroms an absorbiertem CO₂ und dem Waschmittel-Gesamtmassestrom $\dot{m}_{WM,ges}$ hinter dem Absorber ein CO₂-Masseanteil von:

$$x_{reg} [kg_{CO_2} / kg_{ges}] = x_{bel} [kg_{CO_2} / kg_{ges}] - \frac{\dot{m}_{CO_2,abs} [kg_{CO_2} / h]}{\dot{m}_{WM,ges} [kg_{ges} / h]} \quad (5-8)$$

Aus dem Masseanteil wird mit Gl. (5-7) die CO₂-Beladung am Absorbereintritt berechnet:

$$X_{reg} [g_{CO_2} / kg_{WM}] = \frac{x_{reg} [kg_{CO_2} / kg_{ges}]}{1 - x_{reg} [kg_{CO_2} / kg_{ges}]} \cdot 1000 \quad (5-9)$$

Der Umweg über die Massenanteile ist erforderlich, da das Durchflussmessgerät den Gesamtmassestrom, also Waschmittel inklusive absorbiertem CO₂, erfasst.

Für das mit 50 Ma-% Wasser verdünnte GenosorbN enthält Abschnitt 3.9.2 den Zusammenhang zwischen der CO₂-Beladung und dem pH-Wert. Da die pH-Sonde vor dem Eintritt des Waschmittels in den Absorber angeordnet ist, resultiert daraus ein Ergebnis für X_{reg} . Die CO₂-Beladung am Absorbераustritt X_{bel} folgt dann analog durch Umrechnung in Massenanteile, Umstellen der Gl. (5-8) und anschließendes Rückrechnen des Ergebnisses in einen Beladungswert.

5.1.3 Gemessene Heizleistung

Die elektrische Wirkleistung, die die beiden Heizer W4 und W6 in thermische Energie umsetzen, ist der maßgebliche Anteil des Energiebedarfs der Desorption. Sie wird durch ein Leistungsmessgerät erfasst. Es wird vorausgesetzt, dass die gemessene Wirkleistung ohne Leitungsverluste als thermische Energie für den Prozess zur Verfügung steht und dass sich die Anlage im stationären Zustand befindet. Das Messgerät wird für eine bestimmte Messzeit manuell zugeschaltet und summiert die in dieser Zeit übertragene Energie E in Wh auf. Durch Umrechnung der Einheit auf MJ und den Bezug auf die innerhalb der Messzeit absorbierte CO₂-Masse $m_{CO_2,abs}$ ($\hat{=}$ der desorbierten CO₂-Masse im stationären Zustand) folgt die spezifische gemessene Desorptionswärme $q_{des,gem}$:

$$q_{des, gem} [MJ / kg_{CO_2}] = \frac{E [Wh] \cdot 3,6 \cdot 10^{-3} [MJ / Wh]}{m_{CO_2, abs} [kg]} \quad (5-10)$$

Da die Heizenergie der Heizung W4 entsprechend einer vom Bediener eingestellten prozentualen Einschaltdauer getaktet zugeführt wird, muss die Messzeit dabei ausreichend lang sein, um Messungenauigkeiten zu minimieren.

Die Regelung der Heizung W6 erfolgt durch einen automatischen Vergleich der vom Bediener vorgegebenen Soll-Temperatur des Waschmittels mit der hinter der Heizung gemessenen Ist-Temperatur. Sobald die Ist-Temperatur unter die Soll-Temperatur sinkt, beginnt der Heizer W6 mit einer getakteten Energiezufuhr. Da die Temperaturerhöhung des Waschmittels erst mit einer kurzen zeitlichen Verzögerung von der Messstelle registriert wird, kommt es zu einer zeitlichen Schwingung der Waschmitteltemperatur um den Sollwert. Daraus resultieren Phasen, in denen der Heizer W6 mehr oder weniger Energie in das System einbringt. Deshalb sollte die Messdauer für den Energieeintrag möglichst ein Vielfaches der Schwingungsdauer betragen.

Bei einer Stellwertvorgabe kleiner als 5 % für den Heizer W4 ist die Heizdauer so kurz, dass die Heizenergie für das Leistungsmessgerät nicht mehr erfassbar ist. Der Zusammenhang zwischen der Leistungsmessung und den Stellwerten $\geq 5\%$ ist in guter Näherung linear (s. Bild A.8, Anhang 6). Die Steigung S :

$$S = 1,357 \frac{Wh}{\text{min} \cdot \%} \quad (5-11)$$

erlaubt die Ermittlung der Desorptionswärme $q_{des, gem}$ von Heizer W4 über den gesamten Stellwertbereich mit Gl. (5-10). Die Energie E ist dabei ein Produkt aus dem Stellwert von W4 s_{W4} , der Steigung S und der Messdauer t_M :

$$E [Wh] = s_{W4} [\%] \cdot S [Wh / (\text{min} \cdot \%)] \cdot t_M [\text{min}] \quad (5-12)$$

5.1.4 Berechnete Heizleistung zum Erwärmen

Um die gemessene Heizleistung besser einordnen zu können, wird die Heizleistung q_{erw} berechnet, die für die Erwärmung des Waschmittels auf Desorptionstemperatur erforderlich ist. Diese lässt sich über die in Abschnitt 3.7 dargestellte Wärmekapazität ermitteln. Die spezifische Heizleistung für die Erwärmung des Waschmittels q_{erw} ergibt sich aus der erwärmten Waschmittelgesamtmenge $m_{WM, ges}$ und der absorbierten CO_2 -Masse $m_{CO_2, abs}$ in der Messzeit und der Wärmekapazität $c_p(T)$ integriert über die Temperaturänderung dT des Waschmittels:

$$q_{erw} = \frac{m_{WM, ges} \cdot \int c_p(T) \cdot dT}{m_{CO_2, abs}} \quad (5-13)$$

Der Zusammenhang für die temperaturabhängige Wärmekapazität ist für unverdünntes GenosorbN in Gl. (3-2) und für das mit 50 Ma-% Wasser verdünnte in Gl. (3-4) dargestellt. Im Vorheizer W6 erwärmt sich das Absorptionsmittel von T_{12} auf T_5 und im Reboiler W4 von T_{20} auf T_{21} (Temperaturzuordnung: s. Fließschema Bild 4.2). Bei der Berechnung wird angenommen, dass eine eventuell durchgeführte Druckabsenkung im Desorber keinen signifikanten Einfluss auf die Wärmekapazität hat.

5.1.5 Leistung der Vakuumpumpe

Sobald die Desorption mit Unterdruck arbeitet, bringt die Vakuumpumpe einen zusätzlichen Leistungsbeitrag in das System ein. Da die Vakuumpumpe, wie in Kapitel 4 beschrieben, bauartbedingt zwischen der Förderung eines Gasstromes aus dem Desorber und der Umgebung umschaltet, wäre nur die Gesamtleistung messtechnisch erfassbar. Die tatsächlich in das System eingebrachte Leistung ist nur ein Bruchteil davon. Deshalb erfolgt eine rechnerische Abschätzung der technischen Arbeit $w_{t,is}$ der Vakuumpumpe über einen isentropen Ansatz unter der Annahme eines perfekten Gases [83]:

$$w_{t,is} = \frac{\kappa}{\kappa - 1} \cdot \frac{\bar{R}}{M_{CO_2}} \cdot T \cdot \left[\left(\frac{p_U}{p_{des}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right]. \quad (5-14)$$

Darin ist κ der Isentropenexponent, der sich aus dem Quotienten der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p und bei konstantem Volumen c_v ergibt (Stoffdaten s. [1]). Das Verhältnis zwischen Umgebungsdruck p_U und Desorptionsdruck p_{des} beeinflusst maßgeblich die technische Arbeit. Die Vakuumpumpe ist hinter dem Kopfkühler W3 angeordnet. Deshalb geht diese Abschätzung davon aus, dass die Vakuumpumpe reines CO_2 fördert und evtl. vorher vorhandene Anteile von Wasser- oder Waschmitteldämpfen im Kondensator abgeschieden wurden.

Die in Gl. (5-14) ermittelte Arbeit ist eine elektrische Leistung. Die Desorption durch Wärmezufuhr erfolgt in einer Großanlage mittels Niederdruckdampf, also einer thermischen Leistung. Um den Energieeinsatz, der für die Unterdruckerzeugung im Desorber erforderlich ist, mit der Heizleistung vergleichen zu können, muss aus der elektrischen eine äquivalente thermische Leistung ermittelt werden. Wie in Kapitel 2.3 dargestellt, hat die Energieumwandlung in einem Kraftwerk einen Wirkungsgrad von ca. 40 %. Der Gesamtwirkungsgrad der Vakuumpumpe wird mit ca. 80 % abgeschätzt. Insgesamt ist also die technische Arbeit $w_{t,is}$ ca. mit dem Faktor 3 in eine äquivalente thermische Leistung q_{vak} für die Vakuumpumpe umrechenbar.

5.2 Versuchsreihen mit unverdünntem GenosorbN

Vor Beginn jeder Versuchsreihe ist das Waschmittel mit CO_2 gesättigt. Während der Messung läuft kontinuierlich die Messdatenerfassung des PLS und der Einfluss der jeweiligen Betriebsvariante auf die Reingaskonzentration \tilde{y}_{aus} wird beobachtet. Bild A.9 in Anhang 7 zeigt einen typischen Messdatenverlauf. Ändert sich die Reingaskonzentration nicht mehr, befindet sich die Versuchsanlage im stationären Zustand. Dann kann über die Messzeit hinweg (Mindestdauer s. Abschnitt 5.1.3) dieser stationäre Zustand dokumentiert und evtl. das Messgerät für die Erfassung der Heizleistung zugeschaltet werden. Da während des Betriebs immer kleinere Schwankungen in den Messwerten auftreten, dient eine Mittelwertbildung über die Messzeit der Verringerung von Messungenauigkeiten. Ist die Messzeit für eine Betriebsvariante beendet, wird durch Änderung eines Stellwertes ein neuer Betriebspunkt angefahren und wieder die Einstellung des stationären Zustands abgewartet.

Der folgende Versuchsplan (Tabelle 5.1) enthält eine Übersicht über die in diesem Abschnitt beschriebenen Messreihen mit unverdünntem GenosorbN, die aus dem umfangreichen Messprogramm für die Diskussion ausgewählt wurden. Die Versuche sind durchnummeriert, um in den folgenden Ausführungen die Bezugnahme zu ermöglichen.

Das als „unverdünnt“ bezeichnete GenosorbN enthält wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften einen geringen Wasseranteil von ca. 0,25 Ma-% (3 Mol-%).

Tab. 5.1: Versuchsplan der Messreihen mit unverdünntem GenosorbN (var. = variiert)

Messreihe	$\dot{m}_{WM,ges}$ [kg/h]	\dot{V}_{ein} [m ³ _N /h]	\tilde{y}_{ein} [Vol-%]	$T_3^{*)}$ [°C]	Desorption	Isolation
1	50	4	14	var.	W6, 70 °C	ja
2	50	4	var.	18	W6, 70 °C	ja
3	50	4	14	18	W6, var.	nein
4	250	2	14	18	W6, var.	nein
5	50	4	14	18	W6, var.	ja
6	50	4	14	18	W4, var.	ja
7	50	4	14	18	P4, var.	ja
8	250	1	18	16	P4, var.	nein
9	50	4	14	18	W6, 60 °C + P4, var.	nein
10	50	4	14	18	W6, 70 °C + P4, var.	ja
11	50	4	14	18	W4, 70 °C + P4, var.	ja

^{*)} T_3 : Waschmitteltemperatur am Absorbereintritt

5.2.1 Einfluss der Absorptionstemperatur

Zuerst wird der Einfluss der Absorptionstemperatur im Bereich zwischen 10 und 30 °C auf den Abscheidegrad G untersucht (Messreihe 1) und dazu die Temperatur des Waschmittels vor dem Einströmen in den Absorber durch Regelung des Kühlwassers an Kühler W1 in Schritten von 2 K erhöht. Alle anderen Parameter wie Rohgasmenge, CO₂-Konzentration, Waschmittelumlaufmenge und Desorptionsbedingungen bleiben konstant. Die Tabelle A.11 in Anhang 7 zeigt diese Versuchsparameter und die Messergebnisse. In Bild 5.1 ist der Einfluss der Absorptionstemperatur auf den Abscheidegrad dargestellt.

Es ist zu sehen, dass der Abscheidegrad mit steigender Waschmitteltemperatur am Absorbereintritt deutlich absinkt, von ca. 80 auf 50 % bei einer Temperaturerhöhung von 14 auf 26 °C. Im Diagramm ist der für diesen Temperaturbereich in guter Näherung lineare Zusammenhang eingetragen.

Bild 5.2 zeigt das Absinken der CO₂-Beladung am Absorbereintritt X_{bel} durch die höhere Temperatur. Die Beladung am Absorbereintritt X_{reg} ist nahezu konstant, da die Desorptionsbedingungen gleich bleiben. Der höhere Wert bei 10 °C dürfte dadurch verursacht sein, dass am Versuchsbeginn die Desorptionsseite noch nicht ganz durchgewärmt war und damit den stationären Zustand noch nicht vollständig erreicht hatte.

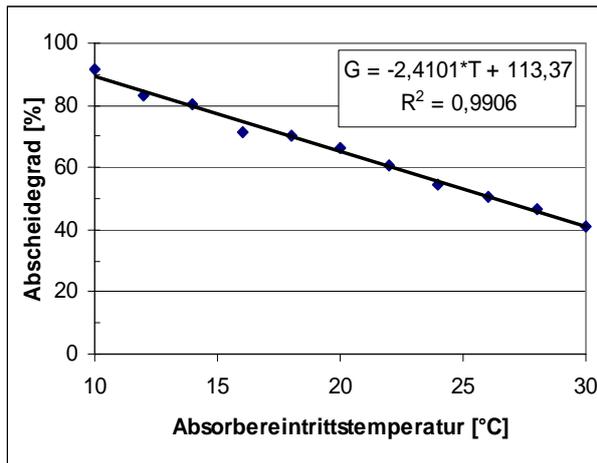


Bild 5.1: Abhängigkeit des Abscheidegrades von der Waschmitteltemperatur am Absorbereintritt

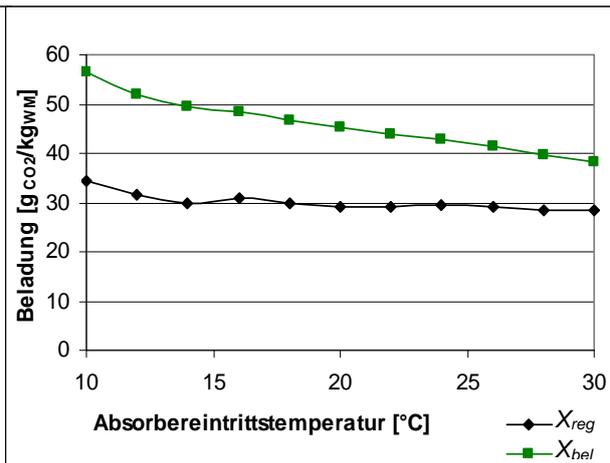


Bild 5.2: Abhängigkeit der Waschmittelbelastung von der Waschmitteltemperatur am Absorbereintritt

Die Temperatur beeinflusst die Absorption von CO₂ auf drei Wegen:

1. Die physikalische Löslichkeit steigt mit sinkender Temperatur.
2. Das Gleichgewicht verschiebt sich mit sinkender Temperatur in Richtung der Reaktionsprodukte, da es sich bei der chemischen Bindung um eine exotherme Reaktion handelt.
3. Die Reaktionsgeschwindigkeit verringert sich mit sinkender Temperatur.

Diese drei hier einzeln aufgeführten Effekte beeinflussen sich gegenseitig. Da die gemessene CO₂-Belastung am Absorbereintritt mit sinkender Temperatur ansteigt, müssen die beiden unter Punkt 1 und 2 aufgeführten Einflussgrößen, die eine verbesserte CO₂-Löslichkeit bewirken, dominieren. Die für diese Vorgänge relevante Temperatur ist streng genommen nicht die hier variierte Temperatur am Absorbereintritt, sondern die nicht messbare mittlere Temperatur im Absorber, die wiederum von der aufgenommenen CO₂-Menge abhängt.

Bei ausschließlicher Berücksichtigung des Effektes des verbesserten Abscheidegrades bei geringen Temperaturen müsste die Absorption möglichst kalt betrieben werden. Dem widerspricht allerdings die größere Viskosität des Waschmittels bei geringen Temperaturen, die zu einem erhöhten Energiebedarf der Pumpen und einer schlechteren Waschmittelverteilung im Absorber führt. Zusätzlich ist die Kühlung mit einem Aufwand an Kühlleistung verbunden. Als Kompromiss zwischen diesen verschiedenen Gesichtspunkten sollen die weiteren Versuchsreihen bei einer konstanten Waschmitteleintrittstemperatur in den Absorber von 18 °C durchgeführt werden. Bei dieser Temperatur ist der Abscheidegrad noch hinreichend hoch und man könnte sie mit etwas Zusatzaufwand in den Sommermonaten auch an einer industriellen Anlage mit Kühlwasser z. B. aus einem Fluss realisieren. Wenn in der warmen Jahreszeit die Kühlwassertemperatur zu sehr ansteigt, könnte zusätzlich eine Kühlanlage zugeschaltet werden. Die verbesserte Abscheideleistung des Absorbers rechtfertigt diesen gesteigerten Kühlaufwand.

5.2.2 Einfluss der Rohgaskonzentration

Der Einfluss der Rohgaskonzentration \tilde{y}_{ein} auf das Absorptionsergebnis wird im Bereich von 5 bis 20 Vol-% in Messreihe 2 untersucht, wobei bei konstanter Gesamtgasmenge die CO_2 -Konzentration in Schritten von 3 Vol-% variiert wurde. Alle anderen Parameter bleiben während dieser Messung konstant und sind in Tabelle A.12 im Anhang 7 mit den Messergebnissen zusammengefasst. Bild 5.3 zeigt die Veränderung des Abscheidegrades G und der Reingaskonzentration \tilde{y}_{aus} mit steigender Rohgaskonzentration. Dabei ist zu beobachten, dass die Reingaskonzentration \tilde{y}_{aus} mit steigender Rohgaskonzentration \tilde{y}_{ein} ebenfalls ansteigt. Der Abscheidegrad G fällt von ca. 80 % bei 8 Vol-% CO_2 im Rohgas auf ca. 57 % bei 20 Vol-% ab. Da die Gesamtgasmenge konstant bleibt, liegt bei einer höheren CO_2 -Konzentration eine größere Menge der Übergangskomponente vor.

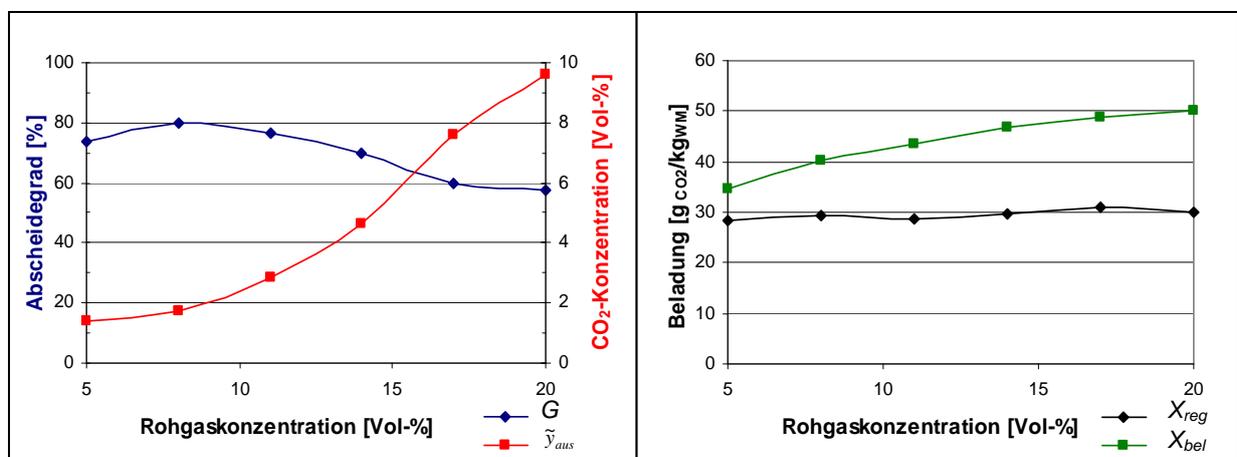


Bild 5.3: Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Reingaskonzentration von der Rohgaskonzentration

Bild 5.4: Abhängigkeit der Waschmittelbeladung von der Rohgaskonzentration

Bild 5.4 zeigt anhand der wachsenden Differenz zwischen der Beladung vor und hinter dem Absorber mit steigender CO_2 -Konzentration im Rohgas, dass tatsächlich auch eine größere CO_2 -Menge vom Waschmittel absorbiert wird. Allerdings ist der bei höheren Rohgaskonzentrationen erzielte Abscheidegrad geringer, obwohl die Sättigungsgrenze des Waschmittels noch nicht erreicht ist. Die in Abschnitt 3.3 dargestellten Löslichkeitsdaten für unverdünntes GenosorbN enthalten für den niedrigen Partialdruckbereich nur wenige Messpunkte. Trotzdem ist durch Interpolation abschätzbar, dass der Unterschied zwischen der maximal möglichen Beladung im Gleichgewicht und der in diesem Versuch erreichten Beladung am Absorberaustritt X_{bel} bei 20 Vol-% im Rohgas ca. $20 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{WM}}$ beträgt. Es könnte sich also um ein Problem der Kinetik handeln. Die Stoffübertragungsrate ist so niedrig, dass die Verweilzeit im Absorber nicht ausreicht, die Füllkörperschüttung also nicht hoch genug ist. Bei 5 Vol-% im Rohgas beträgt diese Differenz zwischen der nun erheblich geringeren Gleichgewichtsbeladung und X_{bel} weniger als $5 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{WM}}$. Daraus resultiert eine geringe Triebkraft für die Stoffübertragung, was das Absinken des Abscheidegrades bei dieser Rohgaskonzentration erklären könnte.

In den weiteren Versuchsreihen wird der CO_2 -Gehalt im Rohgas bei 14 Vol-% konstant gehalten. Dies ist ein typischer Wert für das Rauchgas aus einem Kohlekraftwerk (s. Abschnitt 2.3).

5.2.3 Einfluss des Verhältnisses von Flüssigkeits- zu Gasmenge

Um den Einfluss des Verhältnisses von Flüssigkeits- zu Gasmenge auf den Abscheidegrad und die erforderliche Heizenergie zu diskutieren, dienen beispielhaft zwei Messreihen: Messreihe 3 mit einer Waschmittelumlaufmenge von 50 kg/h und einem Rohgasvolumenstrom von $4,2 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$ und Messreihe 4 mit 250 kg/h Waschmittelumlauf und einem Gasstrom von $2 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$ (s. Bilder 5.5 und 5.6). Umgerechnet auf Stoffmengen ergibt sich für Messreihe 3 ein Verhältnis $N_{\text{WM}}/N_{\text{G}} = 1,2$ und für Messreihe 4 von 12,6. Der Unterschied liegt demnach bei einem Faktor von ca. 10. Während der Versuchsreihen wurden die Absorptionsbedingungen jeweils konstant gehalten und der Vorheizer W6 in Stufen von 10 K zwischen 30 und 80 °C variiert (Versuchsparameter und Ergebnisse s. Tabelle A.13 in Anhang 7).

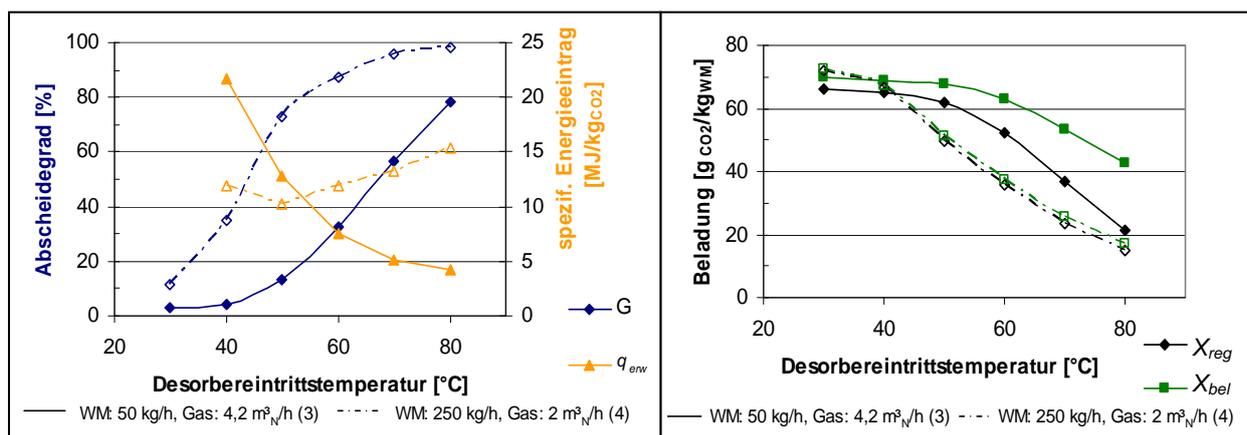


Bild 5.5: Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Heizleistung zum Erwärmen von der Desorbereintrittstemperatur für verschiedene WM/Gas-Verhältnisse

Bild 5.6: Abhängigkeit der Waschmittelbeladung von der Desorbereintrittstemperatur für verschiedene WM/Gas-Verhältnisse

Bild 5.5 zeigt, dass der Abscheidegrad G bei beiden Messreihen mit steigender Desorbereintrittstemperatur durch die verbesserte Waschmittelregeneration erwartungsgemäß ansteigt. Der Abscheidegrad von Messreihe 4 liegt wegen des größeren Waschmittel/Gas-Verhältnisses deutlich oberhalb des Abscheidegrades von Messreihe 3. Durch die große zur Verfügung stehende Waschmittelmenge pro CO_2 -Menge im Rohgas reicht bereits eine Regenerationstemperatur von 60 °C aus, um einen Abscheidegrad von über 80 % zu erzielen. In Messreihe 3 muss die Desorbereintrittstemperatur bei über 80 °C liegen, um eine ähnlich hohe Abscheideleistung zu erreichen. In Messreihe 4 werden nur $2,2 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{WM}}$ mit dem Rohgas zugeführt. In Bild 5.6 ist deshalb zu sehen, dass sich die Beladungen vor und hinter dem Absorber nur wenig unterscheiden.

Wegen des geringen CO₂-Angebotes pro Waschmittelmenge reicht bereits ein kleiner Desorptionserfolg bei einer niedrigen Temperatur aus, um das Absorptionsmittel so weit zu regenerieren, dass ein hoher Abscheidegrad erzielt wird. Bei der Messreihe 4 beträgt das CO₂-Angebot ca. 23 g_{CO2}/kg_{WM} (maximale Beladung im Gleichgewicht: ca. 68 g_{CO2}/kg_{WM}), wodurch der Abstand zwischen X_{reg} und X_{bel} größer ist. Außerdem ist das Waschmittel bei einer höheren Temperatur zu regenerieren, um im Desorber genug CO₂ auszutreiben, damit der Absorber einen guten Abscheidegrad erzielt. Zusätzlich ist zu beobachten, dass bei Messreihe 4 das Waschmittel bei der selben Eintrittstemperatur in den Desorber besser regeneriert (X_{reg} demnach kleiner ist) als bei Messreihe 3. Dies kann zwei Ursachen haben. Erstens sind beide Messreihen ohne Wärmeisolation des Desorptionsteils durchgeführt worden. Bei erhöhter Desorbtemperatur treten Wärmeverluste an die Umgebung auf. Obwohl die Hallentemperatur bei Messreihe 4 im Mittel weniger als 2 K höher liegt, beträgt die Temperaturabnahme im Waschmittel vom Ein- zum Austritt des Desorbers maximal 1 K und bei Messreihe 3 bis zu 10 K, da die kleinere Waschmittelmenge bei gleicher Wärmeübertragungsfläche einen geringeren Wärmehalt aufweist. Damit hat das Waschmittel in Messreihe 4 auf dem Weg durch den Desorber nach unten im Mittel eine höhere Temperatur und regeneriert damit besser. Auf den Einfluss der Isolation des Desorbers wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

Der zweite Grund für die Abkühlung liegt in der Lösungswärme des CO₂. Wenn auf dem Weg durch den Desorber nach unten ein CO₂-Molekül desorbiert wird, muss es die dafür erforderliche Lösungswärme aus dem Waschmittel entziehen. In Messreihe 3 desorbiert das Waschmittel eine erheblich größere Menge CO₂ pro kg Flüssigkeit, woraus eine stärkere Temperaturabnahme resultiert. Bei einer ausschließlichen Betrachtung des Absorptionserfolges ist die Betriebsweise mit einem großen Waschmittelüberschuss vorteilhaft.

Bild 5.5 zeigt für beide Messreihen die errechnete spezifische Heizleistung q_{erw} zum Erwärmen des Waschmittels auf Desorptionstemperatur. Die Heizleistung ist auf die abgetrennte CO₂-Menge bezogen. Deshalb ist q_{erw} in Messreihe 3 bei der niedrigen Desorbereintrittstemperatur von 40 °C und damit einer geringen abgetrennten CO₂-Menge sehr viel höher als bei einer Temperatur von 70 bzw. 80 °C und einem hohen Abscheidegrad. Messreihe 3 erreicht bei einer Desorbereintrittstemperatur von 80 °C einen hohen Abscheidegrad von fast 80 %. In Messreihe 4 liegt das rein energetische Optimum der Desorption bei 50 °C und unter zusätzlicher Beachtung des höheren Abscheidegrades von über 80 % bei 60 °C in der Regeneration.

Der Vergleich zwischen den beiden Messreihen zeigt, dass unter Berücksichtigung des Energieverbrauches ein niedriges Verhältnis der Flüssigkeits- zu Gasmenge vorteilhaft ist. Zum Erreichen eines Abscheidegrades von 80 % ist in Messreihe 3 nur ca. 50 % der Heizleistung von Messreihe 4 erforderlich, wenn auch bei einem höheren Temperaturniveau.

Ein noch geringeres Verhältnis von Flüssigkeits- zu Gasmenge lässt sich an der Versuchsanlage aus regelungstechnischen Gründen nicht untersuchen.

5.2.4 Einfluss verschiedener Desorptionsbedingungen

5.2.4.1 Desorption durch Vorheizer (W6)

Ein Vergleich der Messreihen 3 und 5 zeigt, welchen Einfluss die in Schritten von 10 K erhöhte Desorbereintrittstemperatur durch den Vorheizer (W6) auf das Absorptionsergebnis und die spezifische Heizleistung hat. Versuchsparemeter und Ergebnisse zeigen die Tabellen A.13 und A.14 in Anhang 7. Dabei wird unterschieden, ob während der Messreihe der Desorptionsteil der Versuchsanlage mit einer Wärmeisolierung versehen ist (Messreihe 5) oder nicht (Messreihe 3). Die Isolierung des Desorptionsteils der Anlage verringert die bereits im vorherigen Abschnitt diskutierten Wärmeverluste an die Umgebung. Trotzdem sind die Wärmeverluste durch die große Anzahl von Flanschen und Rohrabstützungen im Vergleich zu einer gut isolierten Industrieanlage höher.

Bild 5.7 zeigt den Einfluss der mit Hilfe des Vorheizers W6 eingestellten Desorbereintrittstemperatur auf den Abscheidegrad G , den spezifischen gemessenen Energieeintrag $q_{des,gem}$ und die berechnete Heizleistung q_{erw} für die Erwärmung des Waschmittels auf die Desorbereintrittstemperatur.

Auch hier ist die Verbesserung der Abscheideleistung mit steigender Desorbereintrittstemperatur zu sehen. Dabei ist bei Messreihe 5 die Zunahme des Abscheidegrades bei einer Temperaturerhöhung von 80 auf 90 °C geringer als bei den vorherigen Temperaturschritten. Insgesamt ist der Abscheidegrad in der Messreihe mit Isolation etwas höher. Dies ist dadurch begründbar, dass durch die Isolierung die Temperaturabnahme im Desorber selbst geringer ist (um ca. 3 K bei einer Eintrittstemperatur von 80 °C) und sich dadurch das Waschmittel bei einer im Mittel höheren Temperatur regenerieren kann.

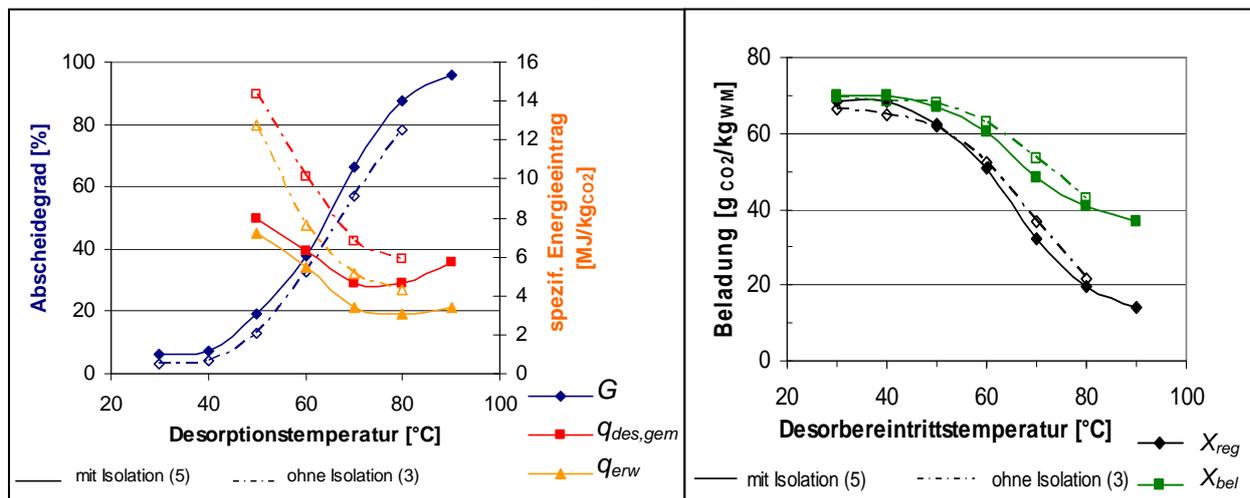


Bild 5.7: Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Heizleistung von der Desorbereintrittstemperatur des Vorheizers und der Isolierung

Bild 5.8: Abhängigkeit der Waschmittelbeladung von der Desorbereintrittstemperatur des Vorheizers und der Isolierung

Dies wird durch die in Bild 5.8 dargestellte Waschmittelbeladung am Absorbereintritt X_{reg} bestätigt, die im Desorptionsbereich von 60 bis 80 °C ohne Isolation etwas höher liegt. Die

umgekehrte Relation im Bereich niedriger Desorptionstemperaturen könnte ihre Ursache darin haben, dass vor Beginn der Messreihe 3 das Waschmittel nicht vollständig mit CO₂ aufgesättigt vorlag. In Bild 5.8 zeigt sich das bereits in Abschnitt 5.2.2 angesprochene Problem der zu geringen Verweilzeit des Waschmittels im Absorber. Obwohl bei höheren Temperaturen die Regenerierung des Waschmittels so gut ist, dass die maximale Beladbarkeit eine Aufnahme der vollständigen mit dem Rohgas angebotenen Menge an CO₂ erlauben würde, kann dieses Potenzial wegen der zu niedrigen Stoffübertragungsrate nicht ausgenutzt werden.

Bild 5.7 zeigt neben dem Abscheidegrad die zum Erzielen des Absorptionserfolges erforderliche spezifische Heizleistung. Sowohl der gemessene Energieeintrag $q_{des,gem}$ als auch der für die Aufheizung errechnete q_{erw} zeigen für beide Messreihen bei Berücksichtigung von Energieeintrag und Abscheidegrad bei 80 °C ein Optimum.

Der gemessene Energieeintrag liegt dabei jeweils oberhalb des für die reine Erwärmung errechneten. Dies liegt daran, dass bereits im Vorheizser eine deutliche Gasbildung und damit Desorption stattfindet. Somit wird ein Teil der Heizenergie für die Aufbringung der Lösungswärme des CO₂ genutzt und dient nicht der Temperaturerhöhung. Die Lösungswärme wurde in Abschnitt 3.8.1 zu ca. 1,4 MJ/kg_{CO₂} bestimmt. Da sich die Messstelle für die Regeltemperatur des Vorheizers hinter dem Apparat befindet, liefert der Heizer einen Teil der für die Lösungswärme aufgewendeten Energie nach. Ein weiterer, aber deutlich geringerer Anteil des Unterschiedes zwischen dem gemessenen und dem für die Erwärmung berechneten Energieeintrag kann der Wärmeverlust des Heizers selbst ausmachen. Auch diesen Energiebetrag gleicht der Heizer durch die Anordnung der Temperaturmessstelle für die Regelung aus. Bei höheren Temperaturen steigt dieser Wärmeverlust an, weswegen sich der Unterschied zwischen $q_{des,gem}$ und q_{erw} bei 90 °C vergrößert.

Durch die Isolierung ist die Temperaturabnahme auf dem Weg des Waschmittels durch den Desorptionsteil zurück zum Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertrager (W5) geringer. Damit ist die Waschmitteltemperatur für die Wärmerückgewinnung in W5 höher und der Vorheizser W6 muss um eine geringere Temperaturdifferenz aufheizen. Bei einer Desorbereintrittstemperatur von 80 °C beträgt dieser Unterschied der erforderlichen Temperaturerhöhung mehr als 4 K. Insgesamt spart die Isolation eine spezifische Heizleistung von ca. 1,2 MJ/kg_{CO₂} ein und verbessert zusätzlich der Abscheidegrad um über 9 %-Punkte. Die weiteren Versuchsreihen wurden deshalb mit Isolation durchgeführt.

5.2.4.2 Desorption durch Vorheizser (W6) oder Reboiler (W4)

Zum Vergleich mit der im letzten Abschnitt zitierten Messreihe 5, die den Einfluss der Vorheizsertemperatur auf den Abscheidegrad und den spezifischen Energiebedarf untersucht, dient die Messreihe 6, bei der der Reboiler (W4) die selben Desorptionstemperaturen erzeugt. Hier wird der allgemeine Begriff Desorptionstemperatur für beide Messreihen benutzt und meint bei der Arbeit mit dem Vorheizser die Temperatur des Waschmittels am Desorbereintritt und beim Betrieb des Reboilers die Flüssigkeitstemperatur am Austritt des Heizers. Die Bilder 5.9 und 5.10 zeigen die Messergebnisse der beiden Versuchsreihen im direkten Vergleich, die tabellarische Übersicht der Ergebnisse und Versuchsparameter

zeigen die Tabellen A.14 und A.15 im Anhang 7. Dabei beschränkt sich die Messung mit der Desorption über den Reboiler auf die in den vorherigen Versuchen identifizierten günstigsten Desorptionstemperaturen von 60, 70 und 80 °C.

In Bild 5.9 ist zu sehen, dass sich für den Absorptionserfolg in Form des Abscheidegrades G bei beiden Messungen nur geringe Unterschiede ergeben. Dies bestätigen auch die gemessenen Werte für die Waschmittelbeladung vor (X_{reg}) und hinter (X_{bel}) dem Absorber (s. Bild 5.10). Auch in Messreihe 6 ist die günstigste Desorptionstemperatur bei 80 °C, hier wird mit dem niedrigsten spezifischen Energieeintrag die höchste Abscheideleistung von ca. 85 % erreicht. Allerdings ist für die Erzielung dieser Absorptionsleistung durch den Reboiler ein höherer Energieeintrag erforderlich. Bei 80 °C in der Desorption liegt der gemessene Energieeintrag $q_{des, gem}$ bei der Arbeit mit dem Reboiler um 1,1 MJ/kg_{CO2} ($\hat{=}$ 24 %) und die berechnete Heizleistung zum Erwärmen um 0,6 MJ/kg_{CO2} ($\hat{=}$ 19 %) höher als für vergleichbare Abscheidegrade durch den Betrieb mit dem Vorheizser.

Dafür gibt es mehrere Ursachen. Der Einsatz eines Reboilers ist vor allem dort vorteilhaft, wo eine signifikante Verdampfung stattfindet und damit größere Mengen an Stripddampf im Desorber einen Gegenstrom erzeugen. Durch den hohen Siedepunkt von GenosorbN und dem Fehlen von Wasser wird in diesen Versuchsreihen nur eine vernachlässigbare Dampfmenge erzeugt, wodurch kein Strippeffekt auftreten kann. Der Betrieb des Reboilers hat zudem den Nachteil, dass das Waschmittel im Anschluss nicht mehr über eine Packung strömt und damit möglicherweise länger dauernde Stoffübergangsvorgänge nicht durch die Schaffung einer Oberfläche und einer Verweilzeit unterstützt werden.

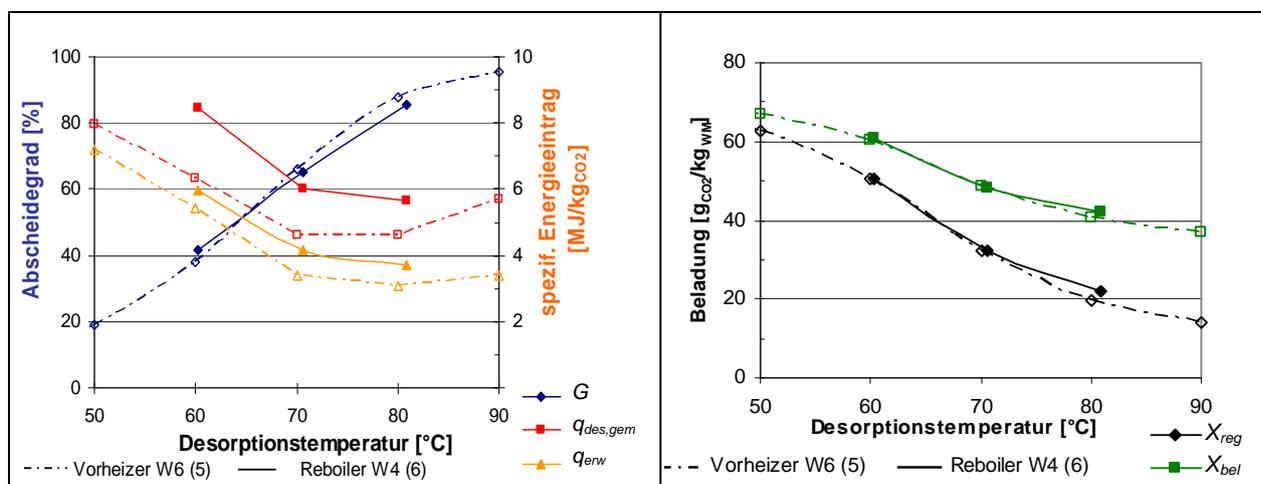


Bild 5.9: Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Heizleistung von der Desorptionstemperatur des Vorheizers und des Reboilers

Bild 5.10: Abhängigkeit der Waschmittelbeladung von der Desorptionstemperatur des Vorheizers und des Reboilers

Ein zusätzlicher Effekt könnte sein, dass ein CO₂-Molekül, das im Reboiler bereits bei einer hohen Temperatur desorbiert wurde, auf dem Weg durch den Desorber nach oben von dem kühleren Waschmittel am Desorbereintritt erneut absorbiert wird. Dadurch wäre für das Austreiben des selben CO₂-Moleküls mehrfach Energie aufzubringen. Die dritte mögliche Ursache hängt mit der Anordnung der für die Regelung des Reboilers erforderlichen

Temperaturmessstelle zusammen. In Kapitel 4.1 ist beschrieben, dass am Reboiler die Temperatursensoren nicht im Waschmittelstrom selbst platziert sind, sondern unterhalb der Isolierung auf der Glaswand. Der Wärmewiderstand der Wand führt dazu, dass die gemessene Temperatur niedriger ist als die tatsächliche. Eine Verringerung des Messfehlers ist möglich, indem nach Einstellung einer neuen Desorptionstemperatur mehr Zeit für die vollständige Durchwärmung des Anlagenteils eingeplant wird. Trotzdem ist die Messung möglicherweise bei einer tatsächlich höheren Temperatur in der Flüssigkeit abgelaufen, wofür ein höherer Energieeintrag erforderlich ist.

Der Vergleich beider Messreihen zeigt, dass bei der Desorption über Temperaturerhöhung der Betrieb mit dem Vorheizer (W6) der Arbeit mit dem Reboiler (W4) vorzuziehen ist.

5.2.4.3 Desorption durch Vakuumpumpe

Nach der Untersuchung der Desorption durch Temperaturerhöhung werden im Folgenden zwei Messreihen diskutiert, bei denen die Waschmittelregeneration durch Druckabsenkung mit Hilfe einer Vakuumpumpe erfolgt. Hierbei ist eine gemeinsame Darstellung in einem Diagramm ungünstig, weil sich die beiden Messreihen in mehreren Parametern unterscheiden. Dennoch wird der Einfluss des unterschiedlichen Verhältnisses von Flüssigkeits- zu Gasmenge deutlich.

Bei Messreihe 7 beträgt der Waschmittelumlauf 50 kg/h bei einer Rohgasmenge von 4 m³_N/h mit einer CO₂-Konzentration von 14 Vol-%. Messreihe 8 arbeitet mit einer Absorptionsmittelmenge von 250 kg/h im Kreislauf und einem Rohgasvolumenstrom von 1 m³_N/h. Das Verhältnis der Flüssigkeits- zu Gasmenge beträgt damit ca. das 20-fache. Zusätzlich ist die CO₂-Konzentration im Rohgas mit 18 Vol-% höher und die Absorbereintrittstemperatur um 2 K niedriger. Der Unterschied in der Isolation ist nicht ausschlaggebend, da die Messreihen ohne Temperaturerhöhung stattfinden. Die Messergebnisse beider Versuchsreihen zeigen die Bilder 5.11 und 5.12 (tabellarische Übersicht s. Tabelle A.16 in Anhang 7). Obwohl die Heizer bei beiden Messreihen nicht eingeschaltet sind, stellt sich am Eintritt in den Desorber eine im Vergleich zum Eintritt in den Absorber leicht erhöhte Temperatur von ca. 25 °C ein. Dafür gibt es drei mögliche Gründe: Die Lösungswärme des absorbierten CO₂, den Energieeintrag durch die Waschmittelpumpe und ein Wärmestrom an die Anlage durch die höhere Temperatur der Umgebung.

Die Absenkung des Desorptionsdruckes in Schritten von 100 mbar zeigt bei Messreihe 7 anfangs kaum einen Effekt. Erst bei 200 mbar ist ein kleiner Anstieg des Abscheidegrades G festzustellen, der aber auch bei 100 mbar als niedrigster Druckstufe lediglich 20 % erreicht. Der Grund dafür ist, dass erst unterhalb von 140 mbar Absolutdruck in der fast reinen CO₂-Atmosphäre des Desorbers der CO₂-Partialdruck unterschritten wird, der in der Absorption bei Umgebungsdruck und einem CO₂-Anteil im Rohgas von 14 Vol-% herrscht. Der geringe Einfluss der alleinigen Druckabsenkung in der Regeneration zeigt sich auch in den sehr nah beieinander liegenden Kurven der Waschmittelbeladung vor und nach dem Desorber. Ein Abscheidegrad von 20 % ist nicht ausreichend, auch wenn er mit einem sehr niedrigen Energieeinsatz q_{Vak} von nur 0,5 MJ/kg_{CO2} zu erreichen ist.

Bei Messreihe 8 ließ sich der Druck im Versuch nicht auf 100 mbar absenken. Zwischen dem Absorptions- und Desorptionsteil der Versuchsanlage ist zwar ein Drosselventil angeordnet,

aber dieses kann keine vollständige Trennung der Wechselwirkung der Drücke auf beiden Seiten erreichen, da das Waschmittel im Kreis geführt werden muss. Damit zieht die Vakuumpumpe immer auch an der Flüssigkeitssäule, weswegen bei der großen Waschmittelumlaufmenge von 250 kg/h die Pumpenleistung nicht mehr ausreicht, um 100 mbar einzustellen.

In dieser Versuchsreihe zeigt sich ein erheblich größerer Absorptionserfolg. Der Abscheidegrad steigt mit sinkendem Desorptionsdruck stark an. Bei der niedrigsten Druckstufe von 140 mbar (der Partialdruck in der Absorption liegt bei 180 mbar) erreicht der Abscheidegrad einen Wert von 87 %. Eine Druckabsenkung beeinflusst vor allem den physikalisch gebundenen Anteil des CO_2 . Durch den großen Waschmittelüberschuss in Messreihe 8 reicht die Desorption eines geringen CO_2 -Anteils aus, um im Absorber wieder einen großen Teil der insgesamt nur geringen CO_2 -Menge pro kg Waschmittel aufzunehmen. Zusätzlich zur Druckabsenkung wirkt sich auch die Temperaturerhöhung um 7 K positiv auf die Waschmittelregeneration aus. Da sich die errechnete äquivalente Pumpenleistung q_{Vak} auf die abgetrennte CO_2 -Menge bezieht, ist hauptsächlich der erzeugte Drucksprung für ihre Höhe relevant. Damit wird der hohe Abscheidegrad von 87 % mit einer spezifischen Leistung der Vakuumpumpe von lediglich ca. 0,4 MJ/kg CO_2 erzeugt.

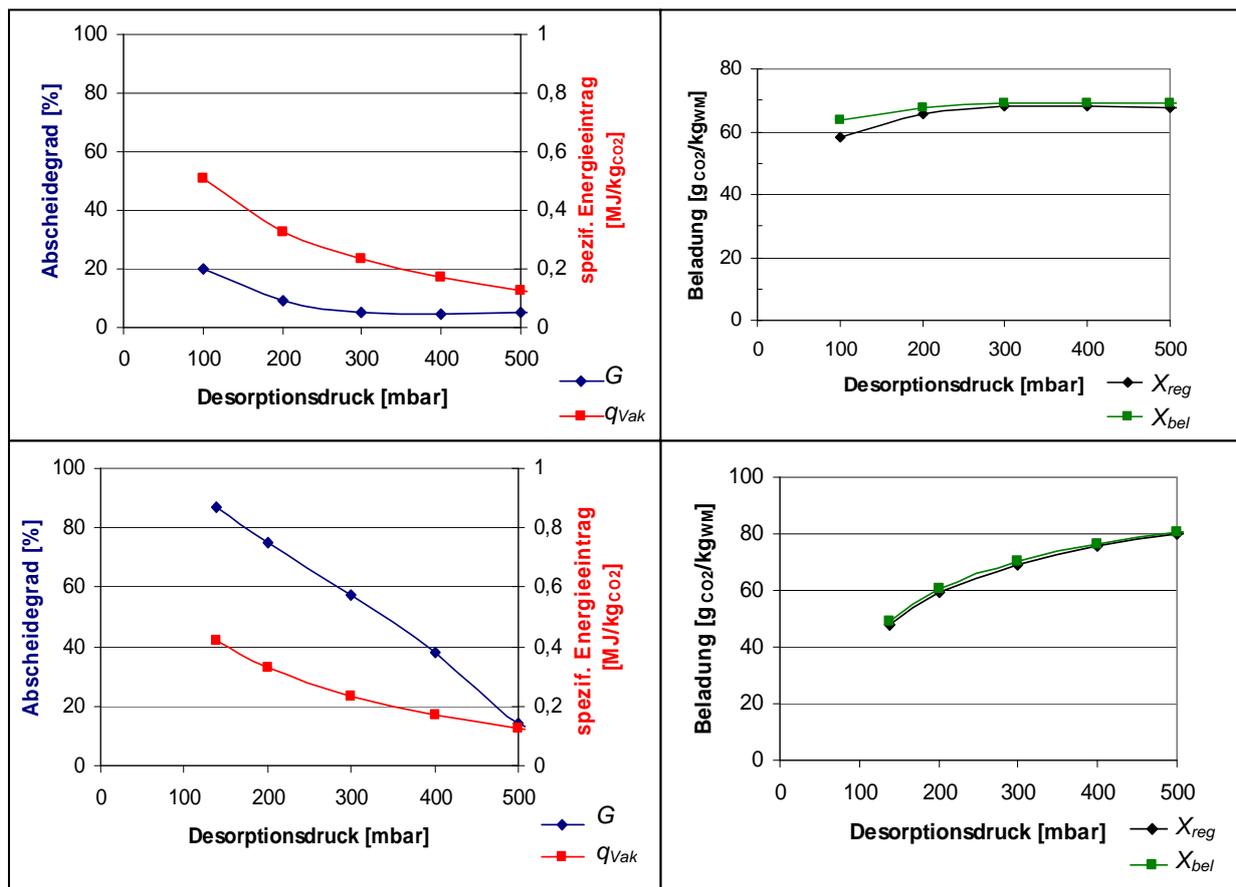


Bild 5.11: Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Pumpenleistung vom Desorptionsdruck (oben: Messreihe 7, unten Messreihe 8)

Bild 5.12: Abhängigkeit der Waschmittelbeladung vom Desorptionsdruck (oben: Messreihe 7, unten Messreihe 8)

In dieser Betrachtung fehlt allerdings die elektrische Leistung der Waschmittelpumpen, die das Absorptionsmittel im Kreislauf führen. Ohne Berechnung wird lediglich erwähnt, dass der Energiebedarf der Waschmittelpumpen mit der geförderten Menge steigt. Für einen Anwendungsfall mit großen Gasströmen wären demnach sehr große Waschmittelmengen zu bewegen, was nicht nur beim Energiebedarf sondern auch bei der Auslegung der Rohre zu berücksichtigen ist. Ein weiteres Problem bei der Unterdruckregenerierung stellen Dichtigkeitsprobleme der Anlage dar. Es erfordert großen Aufwand, eine Großanlage bei Drücken von 200 mbar und darunter, bei denen gute Abscheidegrade erreichbar sind, dauerhaft dicht zu halten.

5.2.4.4 Desorption durch Vakuumpumpe und Temperaturerhöhung

Nachdem die Desorptionsvarianten der Temperaturerhöhung und der Druckabsenkung einzeln untersucht wurden, behandelt dieser Abschnitt die kombinierte Regeneration mit erhöhter Temperatur und gleichzeitiger Druckreduktion. Der Vergleich der Betriebsbedingungen aller in diesem Abschnitt besprochenen Messreihen mit dem in Tabelle 3.3 dargestellten Dampfdruck von GenosorbN zeigt, dass sich der bei der jeweiligen Desorptionstemperatur eingestellte Druck weit oberhalb des Dampfdruckes von GenosorbN befindet. Diese Aussage gilt auch für die leichter flüchtigen primären Aminanteile, so dass keine signifikanten Mengen von verdampfendem GenosorbN zu erwarten sind.

Die erste diskutierte Messreihe (Messreihe 9) arbeitet mit einer Temperatur im Vorheizer von 60 °C und einer Druckabsenkung bis auf 100 mbar Absolutdruck. Die Versuchsparameter und Messergebnisse zeigt Tabelle A.17 in Anhang 7. Die Bilder 5.13 und 5.14 stellen den Messverlauf grafisch dar. Der Verlauf des Abscheidegrades G zeigt bei einer Druckabsenkung auf 100 mbar einen deutlichen Anstieg von 33 % bei Umgebungsdruck auf 86 %. Dabei ist die Verbesserung der Abscheideleistung im Bereich von 500 bis 100 mbar am größten. Dies bestätigen auch die in Bild 5.14 dargestellten Verläufe der Waschmittelbeladung. Der Erfolg der Regenerationsmaßnahme zeigt sich im starken Absinken der Waschmittelbeladung X_{reg} nach dem Desorber.

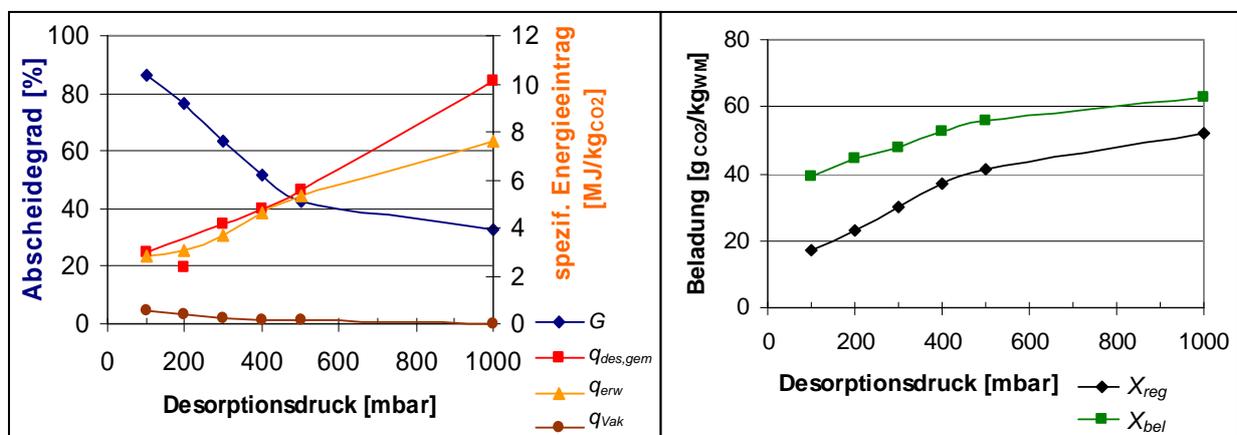


Bild 5.13: Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Heizleistung vom Desorptionsdruck bei 60 °C im Vorheizer

Bild 5.14: Abhängigkeit der Waschmittelbeladung vom Desorptionsdruck bei 60 °C im Vorheizer

Der spezifische gemessene Energieeintrag des Vorheizers sinkt von 10,1 MJ/kg_{CO2} ohne Einsatz der Vakuumpumpe auf 2,9 MJ/kg_{CO2} bei 100 mbar, da die Druckabsenkung einen signifikanten Beitrag zur Desorption leistet. Bei dem Wert für $q_{des,gem}$ bei 200 mbar Absolutdruck muss es sich um einen Messfehler handeln, da er nicht niedriger sein kann, als der ausschließlich für die Temperaturerhöhung im Vorheizer errechnete Wert q_{erw} . Eine mögliche Ursache könnte eine zu kurze Messdauer sein, bei der kein ganzes Vielfaches der in Abschnitt 5.1.3 angesprochenen Temperatur-Schwingungsdauer im Vorheizer W6 berücksichtigt ist. Der für die Vakuumpumpe errechnete Leistungsbedarf beträgt bei 100 mbar maximal 0,56 MJ/kg_{CO2} und ist damit vergleichsweise gering.

Messreihe 9 zeigt eine deutliche Verbesserung des Abscheidegrades durch eine Kombination von einer Temperaturerhöhung auf 60 °C und einer Druckabsenkung bei gleichzeitiger Verringerung des spezifischen Energieeintrages. Da diese Messreihe ohne Isolation des Desorptionsteils abgelaufen ist, sind entsprechend dem Vergleich in Abschnitt 5.2.4.1 mit einer Isolierung noch bessere Ergebnisse zu erwarten.

Im Folgenden werden zwei mit Isolation durchgeführte Messreihen miteinander verglichen, bei denen neben der Druckabsenkung eine Desorptionstemperatur von 70 °C einmal über den Vorheizer W6 (Messreihe 10) und einmal über den Reboiler W4 (Messreihe 11) erreicht wird.

Die Bilder 5.15 und 5.16 zeigen die Messverläufe (tabellarische Übersicht in Tabelle A.18, Anhang 7). Wie in der Messreihe 9 steigt auch hier der Abscheidegrad G mit sinkendem Desorptionsdruck an. Bedingt durch die um 10 K höhere Temperatur und die Isolierung des Anlagenteils beträgt der Abscheidegrad in Messreihe 10 und 11 bei Umgebungsdruck 69 % und erreicht bei 100 mbar sogar Werte bis zu 98 bzw. 99 %. Die Waschmittelbeladung vor dem Absorber sinkt durch die gute Desorption von ca. 32 g_{CO2}/kg_{WM} auf sehr niedrige Werte von 11 bzw. 5 g_{CO2}/kg_{WM}.

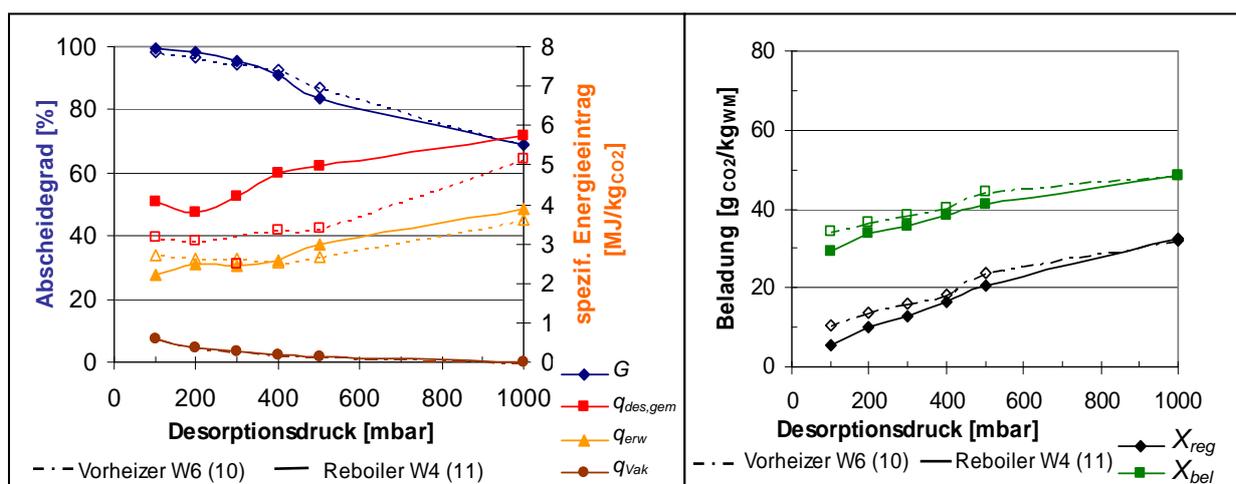


Bild 5.15: Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Heizleistung vom Desorptionsdruck bei 70 °C im Vorheizer/Reboiler

Bild 5.16: Abhängigkeit der Waschmittelbeladung vom Desorptionsdruck bei 70 °C im Vorheizer/Reboiler

Der erforderliche gemessene Energieaufwand $q_{des,gem}$ des Heizers zum Erreichen der Abscheideleistung sinkt in Messreihe 11 beim Betrieb des Reboilers von 6 auf 4 MJ/kg_{CO₂}. Die Temperaturerhöhung durch den Vorheizer (Messreihe 10) benötigt nur einen gemessenen Energieeinsatz von 5 MJ/kg_{CO₂} bei Umgebungsdruck und 3 MJ/kg_{CO₂} bei 100 mbar Absolutdruck (Messfehler bei 300 mbar, s. Begründung Messreihe 9). Als mögliche Ursachen für den höheren Energiebedarf bei Reboilerbetrieb sind die in Abschnitt 5.2.4.2 genannten Gründe zu nennen: Fehlender Strippdampf und fehlende Verweilzeit für Stoffübertragungsvorgänge. Die bei dem Vergleich der reinen Desorption durch Temperaturerhöhung genannte mehrfache Desorption des selben CO₂-Moleküls im Desorber dürfte hier nicht relevant sein, da durch den angelegten Unterdruck die Bedingungen für eine erneute Absorption im oberen kühleren Teil des Desorbers ungünstig sind. Die Ursache mit dem größten Anteil am erhöhten Energiebedarf ist wahrscheinlich die diskutierte Anordnung der Temperaturmessstellen an der Außenwand des Apparates. Wenn die Temperatur in der Waschmittelströmung etwas höher ist als die gemessene Temperatur, erklärt dies auch die geringfügig bessere Abscheideleistung im hohen Temperaturbereich und die geringere Waschmittelrestbeladung hinter dem Desorber. Diese höhere Temperatur resultiert dann in einem höheren gemessenen Energiebedarf. Da der für die Erwärmung errechnete Energieeintrag q_{erw} mit den an der Außenwand gemessenen Temperaturen ermittelt wurde, unterscheidet sich dieser nur wenig zwischen den beiden Messreihen.

Die Kurvenverläufe für den Leistungsbedarf der Vakuumpumpe liegen direkt aufeinander und erreichen bei 100 mbar einen Wert von 0,58 MJ/kg_{CO₂}.

Insgesamt ist festzuhalten, dass eine Desorption mit 70 °C im Vorheizer und einer Druckabsenkung auf 400 mbar sehr gute Ergebnisse bringt. Der Abscheidegrad beträgt dabei über 92 % und es ist dafür ein Gesamtenergieeintrag von 3,5 MJ/kg_{CO₂} ($q_{des,gem} + q_{vak}$) erforderlich. Eine weitere Druckabsenkung ist wegen des bereits angesprochenen Dichtheitsproblems an einer Großanlage nicht umsetzbar und bringt auch keine signifikanten Vorteile.

5.2.5 Diskussion der Ergebnisse der Versuchsreihen mit unverdünntem GenosorbN

Die vorherigen Abschnitte haben die Untersuchung verschiedener Aspekte des Absorptions- und Desorptionsprozesses mit unverdünntem GenosorbN dargestellt.

In der 1. Messreihe wird eine signifikante Verbesserung der Abscheideleistung des Absorbers festgestellt, wenn die Temperatur des Waschmittels am Eintritt sinkt, weil sich dadurch die Löslichkeit des Absorptionsmittels für CO₂ erhöht. Der steigende Abscheidegrad lässt den Zusatzaufwand für die Kühlung von Waschmittel und Rohgas auf z. B. 18 °C gerechtfertigt erscheinen.

Messreihe 2 beschäftigt sich mit dem Einfluss der Rohgaskonzentration auf den Absorptionsprozess. Da die folgenden Versuchsreihen mit einer für das Rauchgas aus einem Kohlekraftwerk typischen CO₂-Konzentration von 14 Vol-% arbeiten, ermöglichen die hier gemessenen Auswirkungen auf den erreichbaren Abscheidegrad G und die Waschmittelbeladungen X_{reg} und X_{bel} eine Abschätzung für andere CO₂-Gehalte. Außerdem ist festzustellen, dass für die Stoffübergangsrate von CO₂ in GenosorbN die Verweilzeit im

verwendeten Absorber (bzw. die Höhe seiner Füllkörperschüttung) nicht ausreicht. Der Abstand zur maximalen Beladbarkeit des Waschmittels beträgt bei den hier eingestellten Desorptionsbedingungen (70 °C im Vorheizer) bei 5 Vol-% im Rohgas zwar nur ca. 12 %, steigert sich aber bei 14 - 20 Vol-% auf ca. 30 %.

Der Vergleich zweier Messreihen (3 und 4) mit einem um den Faktor 10 unterschiedlichen Verhältnis von Flüssigkeits- zu Gasmenge zeigt:

1. Bei einem großen Überangebot an Waschmittel reicht bereits ein kleiner Desorptionserfolg bei einer niedrigen Regenerationstemperatur aus, um im Absorber genug Aufnahmekapazität für einen guten Abscheidegrad bereitzustellen. Außerdem sind insgesamt höhere Abscheidegrade erreichbar.
2. Allerdings muss die große im Kreislauf geführte Waschmittelmasse für die Desorption erwärmt werden. Deswegen liegt der erforderliche spezifische Energieeintrag pro abgetrenntem kg CO₂ deutlich höher als beim Betrieb mit einem kleinen N_{WM}/N_G -Verhältnis.

Damit haben beide Betriebsvarianten für unterschiedliche Einsatzfälle Vorteile. Die Fahrweise mit einem großen Waschmittelüberschuss kann dort sinnvoll zur Anwendung kommen, wo ein hoher Abscheidegrad, bzw. eine niedrige Restkonzentration an CO₂ im Reingasstrom gefordert und zusätzlich eine große Menge an Abfallwärme bei niedrigem Temperaturniveau vorhanden ist. Allerdings ist der entsprechend höhere Energiebedarf der Kreislaufpumpen zu berücksichtigen. Wenn der energetische Aspekt des möglichst geringen spezifischen Energieeintrags bezogen auf die abgetrennte CO₂-Masse und die kleinere Pumpenenergie ausschlaggebend ist, ist der Betrieb mit einem kleinen N_{WM}/N_G -Verhältnis vorzuziehen und ein etwas geringerer Abscheidegrad in Kauf zu nehmen.

Bei den Messreihen 3 und 5 liegt der Unterschied in der Isolation des Desorptionsteils mit Mineralwolle, die die Wärmeverluste an die Umgebung verringert. Erwartungsgemäß reduziert die Isolierschicht bei gleichen Desorbereintrittstemperaturen den erforderlichen Energieeintrag durch den Vorheizer W6. Die Verbesserung fällt beim günstigsten Betriebspunkt von 80 °C in der Desorption mit 1,2 MJ/kg_{CO2} ($\hat{=}$ ca. 20 %) deutlich aus. Zusätzlich steigt der Abscheidegrad um 9 %-Punkte, da das Waschmittel auf dem Weg durch den Desorber eine im Mittel höhere Temperatur aufweist und sich damit besser regeneriert.

Allerdings erzeugt die große Anzahl von Rohrabstützungen und Flanschen trotz der Isolierung erhebliche Wärmeverluste. Für diesen Betriebspunkt (80 °C im Vorheizer) sinkt die Waschmitteltemperatur vom Austritt aus dem Desorber bis zum Wiedereintritt in den Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertrager (W5) von 72,4 auf 57,6 °C. Da in den Rohrleitungen, dem Sammelbehälter (B3) und der Pumpe (P3) kaum noch eine Desorption mit dem daraus resultierenden Bedarf an Lösungswärme stattfinden dürfte, muss es sich hauptsächlich um einen Wärmeverluststrom an die Versuchshalle handeln. Wenn dieser Anlagenteil ideal isoliert wäre, könnte das Absorptionsmittel mit über 70 °C für die Wärmerückgewinnung in W5 zur Verfügung stehen. Daraus resultiert ein auf die abgeschiedene CO₂-Menge bezogener Energiebetrag von ca. 1,8 MJ/kg_{CO2}, der nicht mehr als Fremdenergie im Vorheizer W6 zuzuführen wäre. Unter dieser Annahme sinkt der spezifische Energieeintrag für das Erreichen eines Abscheidegrades von 88 % mit dem

Vorheizer um fast 40 % auf 2,8 MJ/kg_{CO2}. Völlig adiabate Bedingungen sind natürlich nicht erreichbar, aber diese Rechnung zeigt das Verbesserungspotenzial durch eine gute Isolation.

Für den Vergleich des Einflusses von verschiedenen Desorptionsbedingungen werden mehrere Messreihen diskutiert. Tabelle 5.2 fasst die Betriebsbedingungen und Bewertungsgrößen verschiedener Versuchsreihen zusammen. Dabei sind nur Messungen mit einem Abscheidegrad G von mindestens 70 % berücksichtigt.

Tab. 5.2: Zusammenstellung von Betriebsbedingungen und Bewertungsgrößen der Versuchsreihen mit unverdünntem GenosorbN

G [%]	$q_{des,gem} + q_{vak}$ [MJ/kg _{CO2}]	T von W6 [°C]	T von W4 [°C]	p_{des} [mbar]	$\dot{m}_{WM,ges}$ [kg/h]	\dot{V}_{ein} [m ³ _N /h]	\tilde{y}_{ein} [Vol-%]	Mess- reihe	Isolation
99,4	4,7	-	70	100	50	4,1	14	11	ja
98,1	3,8	70	-	100	50	4,1	14	10	ja
98,0	4,2	-	70	200	50	4,1	14	11	ja
96,7	3,5	70	-	200	50	4,1	14	10	ja
95,6	5,7	90	-	1000	50	4,1	14	5	ja
95,5	4,5	-	70	300	50	4,1	14	11	ja
94,1	3,5	70	-	300	50	4,1	14	10	ja
92,5	3,5	70	-	400	50	4,1	14	10	ja
91,1	5,0	-	70	400	50	4,1	14	11	ja
87,7	4,6	80	-	1000	50	4,1	14	5	ja
87,0	0,42	-	-	140	250	1	18	8	nein
86,8	3,6	70	-	500	50	4,1	14	10	ja
86,0	3,5	60	-	100	50	4,1	14	9	nein
85,5	5,7	-	80	1000	50	4	14	6	ja
83,7	5,2	-	70	500	50	4,1	14	11	ja
78,5	5,9	80	-	1000	50	4,2	14	3	nein
76,3	4,0	60	-	200	50	4,1	14	9	nein
74,9	0,33	-	-	200	250	1	18	8	nein

Die beiden Messreihen 5 und 6 finden sich mit ihrem optimalen Betriebspunkt von 80 °C im mittleren Bereich ($G = 80$ bis 90 %) wieder. In Messreihe 6 erfolgt die Aufheizung über den Reboiler W4, in Messreihe 5 über den Vorheizer W6. Für die Erzeugung eines sehr ähnlichen Abscheidegrades (Messreihe 5 (Vorheizer) ca. 2 %-Punkte besser als Messreihe 6 (Reboiler)) benötigt der Reboiler allerdings einen mehr als 20 % höheren Energieeintrag. Die möglichen Gründe liegen in der fehlenden Verweilzeit und Oberfläche für den Stoffübergang, der möglichen mehrfachen Desorption eines CO₂-Moleküls und der Anordnung der Temperaturmessstellen auf der Außenwand (s. Abschnitt 5.2.4.2). Für eine Desorption durch Temperaturerhöhung ist die Fahrweise mit dem Vorheizer energetisch günstiger. Durch eine um weitere 10 K erhöhte Desorbereintrittstemperatur wurde ein Abscheidegrad im oberen

Bereich der Tabelle 5.2 von über 95 % erzielt. Der für dieses Temperaturniveau erforderliche spezifische Energieeintrag ist allerdings um ca. 1 MJ/kg_{CO2} (ca. 24 %) höher als für eine Desorption bei 80 °C. Dies stellt die einzige hier untersuchte Einzel-Desorptionsvariante (also entweder Temperaturerhöhung oder Druckabsenkung) dar, mit der ein Abscheidegrad von über 90 % erreichbar ist.

Die Desorption über eine reine Druckabsenkung führt bei einem niedrigen Verhältnis von Flüssigkeits- zu Gasmenge (Messreihe 7: Waschmittel: 50 kg/h, Gas: 4 m³_N/h) zu sehr geringen Abscheidegraden und wird hier deshalb nicht weiter diskutiert. Bei einem Waschmittelüberangebot (Messreihe 8: Waschmittel: 250 kg/h, Gas: 1 m³_N/h) ist eine Druckabsenkung, die hauptsächlich den physikalisch gebundenen Anteil des CO₂ beeinflusst, ausreichend, um für die Absorption wieder genug Beladungskapazität bereitzustellen. Damit ist mit der niedrigsten in diesem Versuch einstellbaren Druckstufe von 140 mbar ein Abscheidegrad von 87 % erreichbar. Die Vakuumpumpe benötigt dafür einen spezifischen äquivalenten Leistungseintrag q_{vak} von nur 0,42 MJ/kg_{CO2}. Allerdings ist in dieser Energiebetrachtung der mit der Waschmittelumlaufmenge ansteigende Energiebedarf der Kreislaufpumpen noch nicht berücksichtigt. Hinzu kommt das Problem der Anlagendichtheit, die für eine Großanlage unterhalb eines Absolutdruckes von 300 bis 400 mbar nur schwer sicherzustellen ist. Bei 300 mbar beträgt der Abscheidegrad in dieser Messreihe allerdings weniger als 60 %, weswegen eine reine Druckabsenkung in der Regeneration nicht in Frage kommt. Ein anderes Bild kann sich ergeben, wenn das Rohgas bei Überdruck vorliegt. Damit wäre der Drucksprung zur Desorption durch eine reine Entspannung ohne Fremdenergieeinsatz realisierbar und auch das Dichtheitsproblem träte nicht auf. Das im Versuch eingestellte Druckverhältnis zwischen Absorber und Desorber von ca. 10 könnte also bei einem Rohgasdruck von 10 bar durch Entspannung auf Umgebungsdruck zu guten Ergebnissen führen.

Im oberen Bereich der Tabelle 5.2 (über 90 % Abscheidegrad) sind bis auf eine Ausnahme ausschließlich Messpunkte zu finden, die aus einer Kombination von Temperaturerhöhung auf 70 °C und zusätzlicher Druckabsenkung resultieren. Die Ergebnisse bei der Abscheideleistung sind nahezu unabhängig davon, ob der Wärmeeintrag über den Vorheizer W6 (Messreihe 10) oder den Reboiler W4 (Messreihe 11) erfolgt. Allerdings ist auch hier der Betrieb des Vorheizers energetisch günstiger als der des Reboilers. Die möglichen Ursachen sind die selben wie bei dem Vergleich der Desorption über ausschließliche Temperaturerhöhung über W6 bzw. W4. Ein günstiger Betriebspunkt ist die Temperaturerhöhung auf 70 °C im Vorheizer bei gleichzeitiger Druckabsenkung auf 400 mbar, die auch in einer Großanlage realisierbar ist. Bei diesen Versuchsbedingungen wird mit einem spezifischen Gesamtenergieeinsatz (Heizer: $q_{des,gem}$ + Vakuumpumpe: q_{vak}) von 3,5 MJ/kg_{CO2} ein hoher Abscheidegrad von über 92 % erzielt. Auch hier gelten die oben gemachten Anmerkungen zum Verbesserungspotenzial durch eine optimierte Isolierung. Die Messergebnisse für den Abscheidegrad verbessern sich durch eine weitere Druckabsenkung bei nur leicht ansteigendem Energieeinsatz. Diese Druckstufen sind aber aus den oben genannten Gründen eher für den Einsatz in einem Druckgas interessant.

5.3 Versuchsreihen mit verdünntem GenosorbN

Für die nächsten Messreihen wird das GenosorbN mit 50 Ma-% Wasser verdünnt. Zur regelmäßigen Kontrolle des Wassergehaltes während des Versuchsbetriebes dient die Karl-Fischer-Titration. Die Versuchsdurchführung mit verdünntem GenosorbN ist identisch mit der im letzten Abschnitt beschriebenen Vorgehensweise bei den Messreihen mit dem unverdünnten Waschmittel. Um die Messreihen ohne und mit Wasserzusatz vergleichen zu können, werden für die beiden Versuchsparameter Rohgaskonzentration (14 Vol-%) und Absorbereintrittstemperatur des Waschmittels (18 °C) die Werte des letzten Abschnitts gewählt. Zur Verringerung des Messfehlers der auf der Glaswand am Reboiler angebrachten Temperatursensoren wurde der Kontakt verbessert, wobei der Fehler aber wegen des Temperaturabfalls in der Glaswand immer noch größer ist als bei einer Messung direkt im Flüssigkeitsstrom. Die Tabelle 5.3 zeigt eine Übersicht der im Folgenden diskutierten Messreihen.

Wegen der in Abschnitt 5.2.4.1 nachgewiesenen Erhöhung des Abscheidegrades bei gleichzeitig geringerem Energiebedarf sind alle in diesem Abschnitt diskutierten Messreihen mit einer Isolation des Desorptionsteils durchgeführt worden.

Tab. 5.3: Versuchsplan der Messreihen mit verdünntem GenosorbN (var. = variiert)

Messreihe	$\dot{m}_{WM, ges}$ [kg/h]	\dot{V}_{ein} [m ³ _N /h]	\tilde{y}_{ein} [Vol-%]	$T_3^{*)}$ [°C]	Desorption	Isolation
12	var.	var.	14	18	W6, 80 °C	ja
13	100	2	14	18	W6, var.	ja
14	100	2	14	18	W4, var.	ja
15	100	2	14	18	W4 + W6, var.	ja
16	100	2	14	18	W4, 50 °C + P4, var.	ja
17	100	2	14	18	W4, 70 °C + P4, var.	ja
18	100	2	14	18	W6, 70 °C + P4, var.	ja
19	100	2	14	18	W4 + W6, 70 °C + P4, var.	ja

^{*)} T_3 : Waschmitteltemperatur am Absorbereintritt

5.3.1 Einfluss des Verhältnisses von Flüssigkeits- zu Gasmenge

Die Messreihe 5 mit 50 kg/h unverdünntem GenosorbN im Kreislauf erreicht bei einer Rohgasmenge von 4 m³_N/h und einer Regenerationstemperatur von 80 °C im Vorheizer einen hohen Abscheidegrad von 88 %. Bei den gleichen Versuchsbedingungen ergibt sich mit verdünntem GenosorbN nur ein Abscheidegrad von weniger als 25 %. Da dieser Wert für eine sinnvolle Anwendung zu niedrig ist, untersucht die Messreihe 12²⁷, ob eine Erhöhung dieses Verhältnisses von Flüssigkeits- zu Gasmenge von $N_{WM}/N_G = 8,4$ durch eine Erhöhung

²⁷ Die in Messreihe 12 zusammengefassten Daten wurden bei einem etwas verringerten Wassergehalt von 42,4 Ma-% ermittelt und sind deshalb in ihrer absoluten Höhe nicht mit den Daten der folgenden Messreihen vergleichbar. Die durch den Vergleich der Daten innerhalb der Messreihe 12 abgeleiteten Aussagen ändern sich dadurch nicht.

der Waschmittelmenge (WM), eine Verringerung des Rohgasstromes (Gas) oder eine Kombination aus beidem am günstigsten ist. Die Desorptionsbedingungen werden dabei konstant gehalten. Die Tabelle A.19 in Anhang 8 zeigt die Versuchsparameter und die Messergebnisse. Die grafische Darstellung der Abhängigkeit des Abscheidegrades G und der gemessenen spezifischen Heizleistung $q_{des,gem}$ enthält Bild 5.17.

Ein anwachsendes Flüssigkeits-/Gasverhältnis erhöht den Abscheidegrad, da pro CO_2 -Molekül eine größere Waschmittelmenge zur Verfügung steht. Der Abscheidegrad liegt dabei höher, wenn das selbe N_{WM}/N_G -Verhältnis durch eine Verringerung der Gasmenge erreicht wird, als wenn dies durch eine Erhöhung der Flüssigkeitsmenge geschieht. Dieser Effekt lässt sich mit Hilfe der Verweilzeit erklären. Eine Steigerung der Waschmittelmenge ändert die Verweilzeit kaum, da diese maßgeblich von der Rieselgeschwindigkeit der Flüssigkeit über die Füllkörper abhängt. Es ist sogar eine leichte Verringerung der Verweilzeit des Waschmittels im Absorber möglich, wenn sich die Rieselgeschwindigkeit durch eine größere Filmdicke auf den Oberflächen erhöht. Dies würde den Stoffübergang negativ beeinflussen. Eine Verringerung der Gasmenge hingegen erhöht die Verweilzeit im Absorber, da ausschließlich das am Fuß nachströmende Rohgas das Gas aus der Kolonne hinaus schiebt. Diese Maßnahme begünstigt damit den Stofftransport im Absorber.

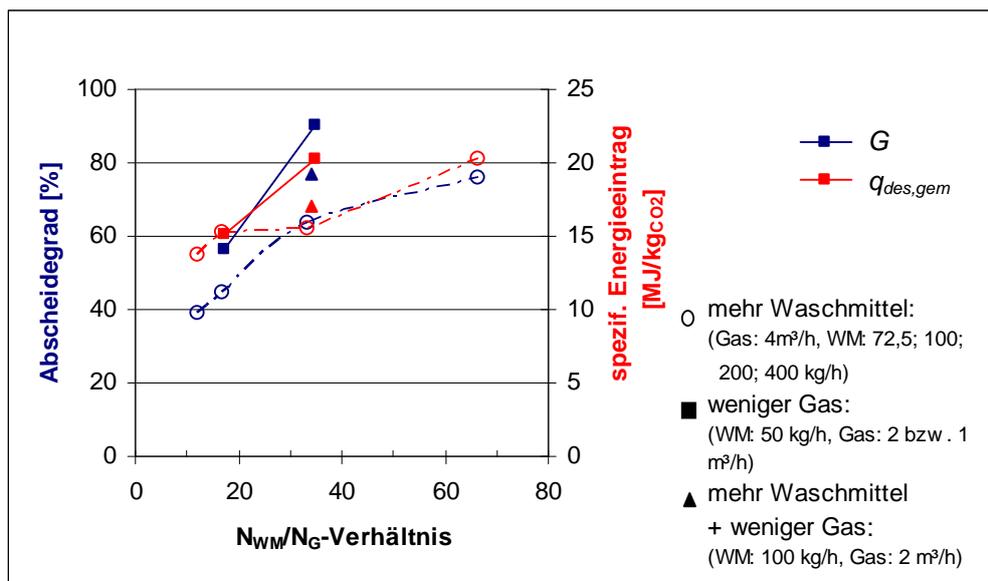


Bild 5.17: Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Heizleistung vom WM/Gas-Verhältnis

In Bild 5.17 ist zusätzlich der gemessene spezifische Energiebedarf der Desorption $q_{des,gem}$ eingetragen. Für alle Messpunkte wurde eine Desorption durch den Vorheizer bei 80 °C gewählt. Die Erhöhung der Waschmittelmenge, die im Vorheizer auf Desorbereintrittstemperatur zu erhitzen ist, führt zu einem größeren spezifischen Bedarf an Heizleistung. Dies wird nur teilweise dadurch kompensiert, dass sich bei steigender Flüssigkeitsmenge der im Heizer zu erzielende Temperatursprung verringert, von ca. 20 K bei $N_{WM}/N_G = 12$ auf ca. die Hälfte bei $N_{WM}/N_G = 67$. Diese höhere Vorlauftemperatur bei größerer Waschmittelumlaufmenge beruht auf den zwei in Abschnitt 5.2.3 angesprochenen Effekten: Geringere relative Wärmeverluste an die Umgebung durch größeren Wärmehalt der Flüssigkeit bei

gleicher Übertragungsfläche und geringere relative Wärmeverluste durch Entzug der Lösungswärme bei Desorption eines CO_2 -Moleküls.

Der Anstieg des Energiebedarfs bei Verringerung der Gasmenge ist durch den Bezug auf die abgetrennte CO_2 -Masse begründbar. Bei dem Flüssigkeits-/Gasverhältnis $N_{WM}/N_G = 35$ wird zwar ein deutlich höherer Abscheidegrad erzielt ($G = 90\%$) als bei dem Verhältnis von $N_{WM}/N_G = 17$ ($G = 56\%$), aber das Rohgas enthält insgesamt nur die Hälfte der CO_2 -Menge. Zusammenfassend ist festzustellen, dass eine Vergrößerung des Verhältnisses von Flüssigkeits- zu Gasmenge durch eine Verringerung der Rohgasmenge einen stärkeren Anstieg des Abscheidegrades erzeugt, allerdings gleichzeitig auch einen größeren Anstieg des Energiebedarfs bewirkt als bei einer Vergrößerung des Waschmittelumlaufes. Als Kompromiss zwischen diesen beiden gegensätzlichen Einflüssen wird ein Messpunkt ergänzt, der beide Maßnahmen vereinigt: Eine im Vergleich zu den Messreihen mit unverdünntem GenosorbN verdoppelte Waschmittelumlaufmenge von 100 kg/h und einer halbierten Rohgasmenge von 2 m³_N/h. Diese Versuchsbedingungen sind als Dreieck im Bild 5.17 eingetragen und zeigen einen guten Abscheidegrad von 77 % bei einem im Mittelfeld liegenden Energiebedarf von 17 MJ/kg_{CO2}.

Die weiteren Messreihen werden mit den zuletzt genannten Gas- und Flüssigkeitsmengen durchgeführt.

5.3.2 Einfluss verschiedener Desorptionsbedingungen

5.3.2.1. Desorption durch Temperaturerhöhung

Die in diesem Abschnitt dargestellten Messreihen zeigen, welchen Einfluss der Ort der Energieeinspeisung für die Temperaturerhöhung auf den Abscheidegrad G sowie den gemessenen Energieeintrag $q_{des,gem}$ und die errechnete Heizleistung für die Erwärmung des Waschmittels q_{ber} hat. Dabei werden zuerst die beiden Varianten Temperaturerhöhung durch den Vorheizers W6 (Messreihe 13) oder durch den Reboiler W4 (Messreihe 14) miteinander verglichen (s. Bild 5.18 und 5.19). Anschließend erfolgt eine Gegenüberstellung des Versuchs mit dem Energieeintrag über den Vorheizers W6 allein (Messreihe 13) mit einer Variante, in der eine Kombination der beiden Heizer (W4 + W6) die Desorptionstemperatur einstellt (Messreihe 15) (s. Bild 5.20 und 5.21). Auch hier wird der allgemeine Begriff Desorptionstemperatur unabhängig vom Ort der Temperaturerhöhung verwendet. Die tabellarische Darstellung aller Versuchsparameter und Ergebnisse ist im Anhang 8 in der Tabelle A.20 zu finden.

Das Bild 5.18 zeigt, dass der mit Hilfe des Vorheizers W6 erreichbare Abscheidegrad G bei der selben Desorptionstemperatur für $T < 85\text{ °C}$ größer ist als mit dem Reboiler W4, bei höheren Temperaturen kleiner. Eine Ursache für diese Beobachtung könnte die bereits in Abschnitt 5.2.4.2 angesprochene fehlende Verweilzeit bei hoher Temperatur sein. Bei Betrieb des Vorheizers W6 strömt das heiße Waschmittel über die Packung im Desorber, wodurch für länger dauernde Stoffübergangsvorgänge eine größere Oberfläche und Verweilzeit geschaffen wird, als wenn der Reboiler W4 erst im Sumpf des Desorbers die Heizleistung zuführt. Zu höheren Desorptionstemperaturen hin kann ein weiterer Effekt

auftreten, der den erstgenannten schließlich kompensiert. Ein kleiner Teil des im Waschmittel enthaltenen Wassers verdampft. Wenn dies im Reboiler geschieht, steigt der Wasserdampf im Desorber entgegen dem Waschmittel nach oben und führt zu einem zusätzlichen Strippeffekt, der die Desorption begünstigt, da sich der Partialdruck des CO_2 in der Gasphase verringert.

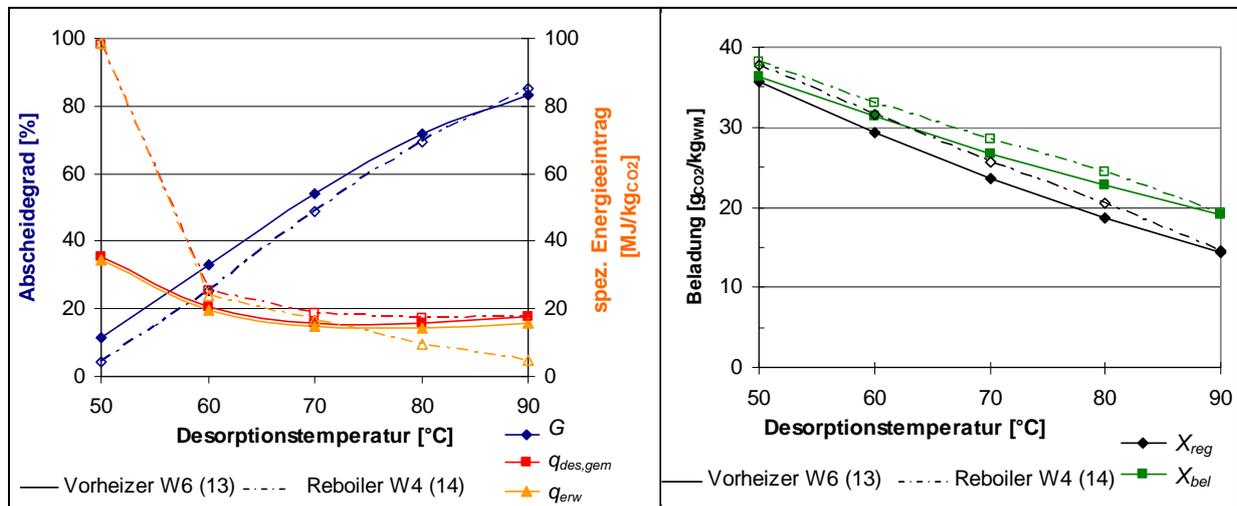


Bild 5.18: Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Heizleistung von der Desorptionstemperatur des Vorheizers oder Reboilers

Bild 5.19: Abhängigkeit der Waschmittelbelastung von der Desorptionstemperatur des Vorheizers oder Reboilers

Die bessere Waschmittelregeneration zeigt sich auch in der in Bild 5.19 dargestellten Restbelastung am Absorbereintritt X_{reg} , die bei der Betriebsvariante mit dem Vorheizer etwas unterhalb der Beladung bei der Arbeit mit dem Reboiler liegt. Damit ist bei Vorheizerbetrieb der Abstand der Waschmitteleintrittsbelastung vom Gleichgewicht etwas größer, wodurch im Absorber auch mehr CO_2 pro kg Waschmittel aufgenommen werden kann. Dieser Unterschied zwischen den beiden Betriebsvarianten verringert sich wegen des oben genannten Strippeffektes in der Desorption bei steigender Desorptionstemperatur und die Kurven schneiden sich bei 90 °C. Diese Messung zeigt auch, dass das Waschmittel selbst bei den günstigsten Desorptionsbedingungen von 90 °C maximal 4,8 g_{CO2}/kg_{WM} im Absorber aufnimmt, obwohl die Aufnahmekapazität erst bei einem Gleichgewichtswert von ca. 40 g_{CO2}/kg_{WM} statt den erreichten knapp 20 g_{CO2}/kg_{WM} erschöpft wäre und das Rohgas ca. 5,5 g_{CO2}/kg_{WM} zuführt. Dies spricht dafür, dass die Stoffübergangsvorgänge bei der Absorption zu langsam sind, bzw. der Absorber zu kurz ist (vergleiche Abschnitt 5.2.2).

Die Abbildung 5.18 zeigt neben dem Abscheidegrad auch den gemessenen spezifischen Energieeintrag $q_{des,gem}$ und die für die Erwärmung des Waschmittels erforderliche spezifische Heizleistung q_{ber} . Insgesamt liegt die zum Erwärmen errechnete Leistung etwas unterhalb der gemessenen, da in ersterer die Anteile für die Wärmeverluste des Heizers selbst und die Lösungswärme von bereits im Heizer desorbierten CO_2 -Molekülen nicht enthalten sind. Dieses Verhältnis ist nur bei dem Messpunkt für 50 °C Reboilertemperatur nicht bestätigt, weswegen dort wahrscheinlich ein Messfehler vorliegt. Bei beiden Messreihen fallen die Kurven für $q_{des,gem}$ und q_{ber} mit steigender Desorptionstemperatur ab, durchlaufen bei 80 °C

ein Minimum und steigen zu 90 °C hin wieder leicht an. Bei einer Desorptionstemperatur von 50 °C zeigt die Messreihe 14 mit dem Reboiler einen extrem hohen spezifischen Energiebedarf, der durch den Bezug auf eine sehr geringe absorbierte CO₂-Menge begründbar ist. Bei den Desorptionstemperaturen von 60 bis 80 °C liegen die Kurven der gemessenen spezifischen Heizleistung sehr nah beieinander, wobei der Betrieb mit Vorheizer wegen des höheren Abscheidegrades spezifisch etwas weniger Energie benötigt. Bei 90 °C Desorptionstemperatur kehrt sich dieses Verhältnis wie auch beim Abscheidegrad um und der Reboilerbetrieb ist energetisch geringfügig günstiger. Für die mit Hilfe des Reboilers eingestellten Desorptionstemperaturen von 80 und 90 °C ist zu beobachten, dass die für die Erwärmung des Waschmittels errechnete Heizleistung q_{ber} absinkt und weit unterhalb der gemessenen Desorptionsleistung liegt. Durch die Anordnung des Reboilers am Fuß des Desorbers strömt desorbiertes CO₂, Wasserdampf und aufschäumendes Waschmittel zurück und an der außen am Glas angebrachten Messstelle für die Eintrittstemperatur vorbei. Dadurch kann es zu einer Verfälschung der Messung der Differenztemperatur für die Berechnung der für die Erwärmung erforderlichen Heizleistung kommen. Einen signifikanten Einfluss auf die tatsächliche Fluidtemperatur in der Kernströmung kann diese Vorwärmung allerdings nicht haben, da sonst auch die gemessene Heizleistung absinken müsste.

Für beide Betriebsvarianten ist je nach dem, welcher Abscheidegrad erforderlich ist, bei 80 bzw. 90 °C ein Optimum zu sehen. Das rein energetische Optimum von 15,6 MJ/kg_{CO2} (Vorheizer W6) bzw. 17,4 MJ/kg_{CO2} (Reboiler W4) liegt bei 80 °C, wobei der Vorheizerbetrieb mit ca. 10 % weniger Leistungsbedarf einen etwas höheren Abscheidegrad von 71,6 % im Vergleich zu 69,5 % bei der Reboilervariante erreicht. Ist ein höherer Abscheidegrad erforderlich, sollte bei einer Desorptionstemperatur von 90 °C mit dem Reboiler gearbeitet werden. Der Reboilerbetrieb benötigt geringfügig weniger Heizleistung (17,5 statt 17,8 MJ/kg_{CO2}) und erzielt einen etwas höheren Abscheidegrad (85,0 statt 83,4 %).

Im Folgenden wird der Eintrag der Heizleistung über den Vorheizer (Messreihe 13) mit einer Betriebsvariante verglichen, bei der sowohl Vorheizer W6 als auch Reboiler W4 (Messreihe 15) die Desorptionstemperatur einstellen. Die dazugehörigen Messdaten sind in den Bildern 5.20 und 5.21 dargestellt.

Der Abscheidegrad G liegt dabei im gesamten Messbereich für die Verfahrensvariante mit dem Kombinationsbetrieb von Reboiler und Vorheizer um 3,5 bis 6 %-Punkte oberhalb dessen, was alleine mit dem Vorheizer zu erreichen ist. Durch den zusätzlichen Betrieb des Reboilers wird am Fuß des Desorbers die Wärmemenge nachgeliefert, die durch Verluste an die Umgebung und die Entnahme der Lösungswärme aus der Flüssigkeit von desorbierenden CO₂-Molekülen verloren gegangen ist. Dadurch liegt das Waschmittel im Mittel bei einer höheren Desorptionstemperatur vor und regeneriert auf geringere Restbeladungen X_{reg} . Bei höheren Desorptionstemperaturen kommt noch der oben diskutierte Strippeffekt hinzu.

Diese verbesserte Waschmittelregeneration (X_{reg} niedriger) durch die Wärmezufuhr an zwei Stellen und die daraus folgende bessere Aufnahmefähigkeit des Waschmittels im Absorber (ΔX größer) ist auch an den Verläufen der Beladungsmessung in Bild 5.21 zu sehen.

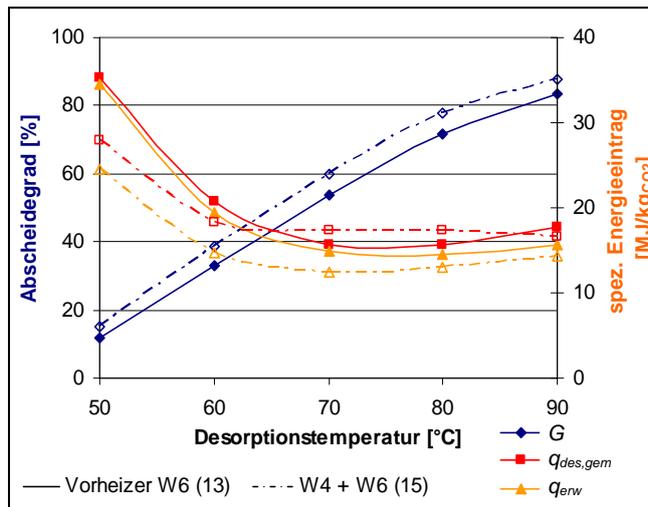


Bild 5.20: Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Heizleistung von der Desorptionstemperatur des Vorheizers oder einer Kombination von Reboiler und Vorheizers

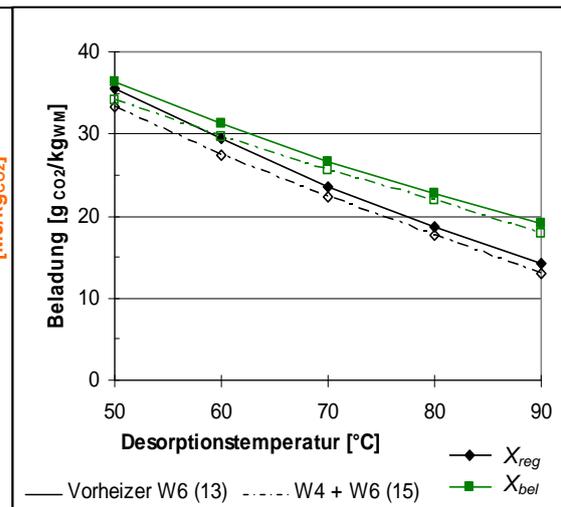


Bild 5.21: Abhängigkeit der Waschmittelbelastung von der Desorptionstemperatur des Vorheizers oder einer Kombination von Reboiler und Vorheizers

Der in Bild 5.20 eingetragene Verlauf der gemessenen $q_{des,gem}$ und der für die Erwärmung auf Desorptionstemperatur errechneten spezifischen Heizleistung q_{ber} zeigt bei beiden Messreihen einen qualitativ ähnlichen Verlauf. Wegen des geringen Abscheidegrades ist die auf die abgeschiedene CO_2 -Menge bezogene spezifische Heizleistung bei geringen Desorptionstemperaturen hoch und erreicht bei 80 °C (Messreihe 13, Vorheizers) bzw. bei 90 °C (Messreihe 15, Vorheizers + Reboiler) ein Minimum. Bei 50 und 60 °C Desorptionstemperatur liegt der gemessene spezifische Energieeintrag $q_{des,gem}$ der Kombinationsvariante unter dem, was im alleinigen Vorheizersbetrieb gemessen wurde. Dies liegt an der höheren abgetrennten CO_2 -Menge bei vergleichbar hohem absolutem Energieeintrag von Vorheizers bzw. Vorheizers plus Reboiler pro Zeiteinheit. Bei 70 und 80 °C liegt für die Kombinationsvariante der gemessene spezifische Energieeintrag höher als für die ausschließliche Fahrweise mit dem Vorheizers. Dieser Effekt könnte durch die höhere Wärmeabgabe an die Umgebung verursacht sein, wenn sich das Waschmittel am Desorbersumpf erneut aufheizt und damit im Mittel bei höherer Temperatur vorliegt. Dies führt zwar zu dem oben erwähnten besseren Abscheidegrad, aber zusätzlich auch zu einem höheren Gesamtenergiebedarf der beiden Heizers. Bei der höchsten hier untersuchten Desorptionstemperatur von 90 °C liegt der absolute gemessene Energieeintrag pro Zeiteinheit der Kombinationsvariante etwas unterhalb dessen, was für den reinen Vorheizersbetrieb bestimmt wurde. Da es dafür keine sinnvolle physikalische Begründung gibt, handelt es sich möglicherweise um einen Messfehler.

Der Vergleich des gemessenen mit dem für die Aufheizung des Waschmittels errechneten spezifischen Energiebedarfs zeigt, dass die jeweiligen Kurven für den Kombinationsbetrieb erheblich weiter auseinander liegen als für den Betrieb mit dem Vorheizers allein. Beim Kombinationsbetrieb wird der größere Temperatursprung jeweils vom Vorheizers erzielt. Der Reboiler muss lediglich die Abkühlung des Waschmittels beim Durchströmen des Desorbers

ausgleichen. Diese Temperaturdifferenz steigt von 0,3 K bei 50 °C Desorptionstemperatur auf ca. 5 K bei 90 °C. Die bereits in Abschnitt 5.2.4.2 angesprochene notwendige Platzierung der Temperatursensoren auf der Glasaußenwand führt bei so geringen Temperaturdifferenzen zu erheblich größeren Messungenauigkeiten, was in einer zu geringen berechneten Heizleistung resultieren kann.

Ein abschließender Vergleich der beiden Betriebsvarianten bei einer Desorptionstemperatur von 80 °C zeigt für den Kombinationsbetrieb einen um 6 %-Punkte höheren Abscheidegrad von 77,6 %, der allerdings einen um ca. 10 % höheren Energieeintrag von 17,4 MJ/kg_{CO2} erfordert.

5.3.2.2. Desorption durch Vakuumpumpe und Temperaturerhöhung mit dem Reboiler

Der folgende Abschnitt zeigt, welche Absorptionsergebnisse durch eine kombinierte Desorption über Druckabsenkung und Temperaturerhöhung mit Hilfe des Reboilers auf 50 °C (Messreihe 16) bzw. auf 70 °C (Messreihe 17) erreichbar sind und welchen Energieeintrag dies erfordert. Die Messergebnisse zeigen die Abbildungen 5.22 und 5.23, die tabellarische Übersicht ist in Tabelle A.21 im Anhang 8 zu finden.

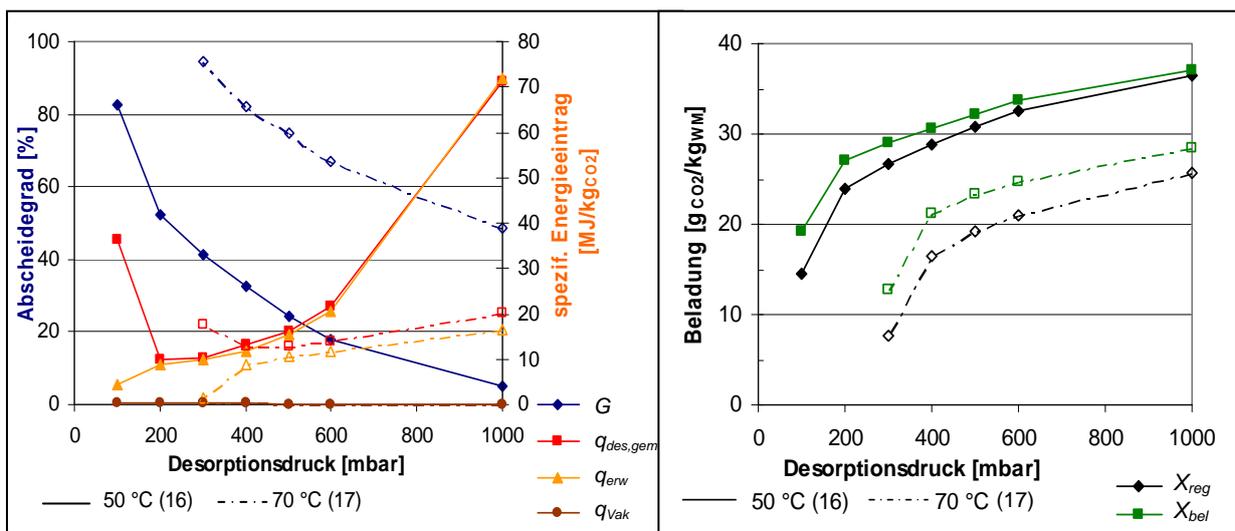


Bild 5.22: Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Heizleistung vom Desorptionsdruck bei 50 bzw. 70 °C im Reboiler

Bild 5.23: Abhängigkeit der Waschmittelbeladung vom Desorptionsdruck bei 50 bzw. 70 °C im Reboiler

Bild 5.22 zeigt, dass der Abscheidegrad G in beiden Messungen mit sinkendem Desorptionsdruck stark ansteigt, von 5 auf fast 83 % (100 mbar) bei 50 °C im Reboiler und von ca. 49 auf über 94 % (300 mbar) bei 70 °C. Dabei liegt der Abscheidegrad im Bereich zwischen 300 und 600 mbar für eine Reboilertemperatur von 70 °C jeweils um ca. 50 %-Punkte oberhalb dessen, was bei 50 °C und dem jeweiligen Desorptionsdruck erreichbar ist. Das in beiden Versuchsreihen niedrigste gemessene Druckniveau entspricht ungefähr dem Satttdampfdruck von Wasser bei der zugehörigen Desorbtemperatur (50 °C: $p_0 = 123$ mbar; 70 °C: $p_0 = 312$ mbar).

Die gute Desorptionswirkung der Kombination von Druckabsenkung und Temperaturerhöhung zeigt auch der Verlauf der Waschmittelrestbeladung X_{reg} (s. Bild 5.23), die mit sinkendem Desorptionsdruck geringer wird und für die Messung mit 70 °C deutlich unterhalb der Messdaten für 50 °C liegt. Durch den größeren Abstand der Eintritts- von der Gleichgewichtsbeladung ist mit sinkendem X_{reg} auch die insgesamt aufgenommene CO₂-Menge pro kg Waschmittel ΔX höher und der Abscheidegrad G steigt. Sowohl in den Beladungskurven als auch in den Messdaten des Abscheidegrades ist jeweils vom zweitniedrigsten zum niedrigsten Druckniveau ein stärkerer Anstieg bzw. Abfall zu sehen. Durch das Erreichen des Wassersattdampfdruckes entsteht bei diesen Betriebsparametern vermehrt Wasserdampf, der durch den bereits beschriebenen Strippeffekt die Waschmittelregeneration verbessert. Wie schon in Abschnitt 5.2.4.4 dargelegt, wird der Dampfdruck von GenosorbN bei den hier eingestellten Betriebsbedingungen nicht erreicht, weshalb keine signifikanten Anteile von GenosorbN im aufsteigenden Dampf zu erwarten sind.

Bei den in Bild 5.22 dargestellten spezifischen Energieeinträgen ist als erstes festzustellen, dass der auf thermische Leistung umgerechnete äquivalente Energiebedarf der Vakuumpumpe mit einem Wert von maximal 0,55 MJ/kg_{CO2} bei 100 mbar und 50 °C im Vergleich zum Leistungsbedarf des Reboilers sehr gering ist (bei allen Messpunkten maximal 3,5 % von $q_{des,gem}$). Die Kurven für beide Messreihen liegen nahezu deckungsgleich übereinander.

Bis zum jeweils zweitniedrigsten Druckniveau verlaufen die jeweils zusammengehörigen Messreihen für den gemessenen $q_{des,gem}$ und den für die Erwärmung errechneten Energiebedarf q_{ber} mit nahezu gleich bleibendem Abstand von einem höheren Wert bei Umgebungsdruck zu einem geringeren Energiebedarf bei sinkendem Desorptionsdruck. Da der vom Reboiler zu erzielende Temperatursprung sich durch die gleich bleibende Desorptionstemperatur nur geringfügig ändert, hat der Bezug auf die größere abgeschiedene CO₂-Menge den stärkeren Einfluss und der spezifische Energiebedarf fällt mit sinkendem Desorptionsdruck. Durch die höhere Abscheideleistung liegt der spezifische gemessene Energieeintrag der Versuchsreihe 17 mit 70 °C Reboilertemperatur sogar unterhalb oder gleichauf mit der Messkurve für 50 °C, obwohl fast der doppelte Temperaturanstieg im Heizer erreicht wird. Beim jeweils niedrigsten gemessenen Druckniveau steigt der gemessene Energieeintrag sichtbar an, während die errechnete Heizleistung zum Erwärmen im Vergleich zu den anderen Messpunkten deutlich absinkt. Diese beiden gegensätzlich erscheinenden Effekte haben dieselbe Ursache: Die Verdampfung signifikanter Wassermengen. Das Wasser entzieht seine Verdampfungsenthalpie dem Waschmittel, wodurch dieses abkühlt. Dieser Wärmeverlust wird durch den Reboiler ausgeglichen und dessen Energiebedarf steigt. Der heiße Wasserdampf strömt zusammen mit desorbiertem CO₂ und aufschäumendem Waschmittel an der für die Bestimmung der Reboilereintrittstemperatur zuständigen Messstelle vorbei und es kann zu einer Verfälschung der Temperaturdifferenz kommen, die für die Berechnung der Heizleistung zum Erwärmen genutzt wird (s. auch vorheriger Abschnitt). Diese Vorwärmung des Fluidstroms gleicht allerdings die Wärmeverluste durch die Verdampfungsenthalpie nicht aus, so dass die gemessene Heizleistung ansteigt.

Ein zusammenfassender Vergleich der beiden Messreihen für einen auch in einer industriellen Großanlage noch realisierbaren Desorptionsdruck von 400 mbar zeigt einen erforderlichen Gesamtenergieeintrag ($q_{des,gem} + q_{vak}$) von etwas über 13 MJ/kg_{CO2} in beiden Datensätzen. Bei einer Reboilertemperatur von 70 °C ermöglicht dieser Desorptionsdruck allerdings einen hohen Abscheidegrad von 82 %, bei 50 °C nur 33 %, was für eine industrielle Anwendung zu niedrig erscheint.

Für den potenziellen Einsatz mit einem Rohgas unter erhöhtem Druck ist zusätzlich der Messpunkt bei 200 mbar Desorptionsdruck und 50 °C interessant. Hier wird ein Abscheidegrad von 52 % mit einem spezifischen Gesamtenergieeintrag von ca. 10 MJ/kg_{CO2} erzielt. Das jeweils niedrigste untersuchte Druckniveau ist trotz des nochmaligen Anstieges des Abscheidegrades wegen des höheren Bedarfs an Heizleistung nicht vorteilhaft. Der in Messreihe 16 trotz einer Temperatur von 50 °C ermittelte Abscheidegrad von 50 % bei einem Druck von 200 mbar lässt die Abschätzung zu, dass eine Desorption ausschließlich durch Druckabsenkung für eine technische Anwendung nicht in Frage kommt, da die erreichten Absorptionsgrade zu niedrig wären.

5.3.2.3. Desorption durch Vakuumpumpe und verschiedene Varianten der Temperaturerhöhung

Als nächstes soll untersucht werden, an welcher Stelle im Desorber die Temperaturerhöhung auf 70 °C in Kombination mit der Druckabsenkung die besten Ergebnisse bringt. Der erste Vergleich erfolgt zwischen der bereits im vorherigen Abschnitt beschriebenen Messreihe 17 mit dem Betrieb des Reboilers und der Messreihe 18, bei der der Vorheizser W6 die Heizleistung in das System einbringt. Die Bilder 5.24 und 5.25 zeigen die Messergebnisse (tabellarische Darstellung in den Tabellen A.21 und A.22, Anhang 8). Die Messdaten für den Vorheizserbetrieb bei Umgebungsdruck sind Messreihe 13 entnommen.

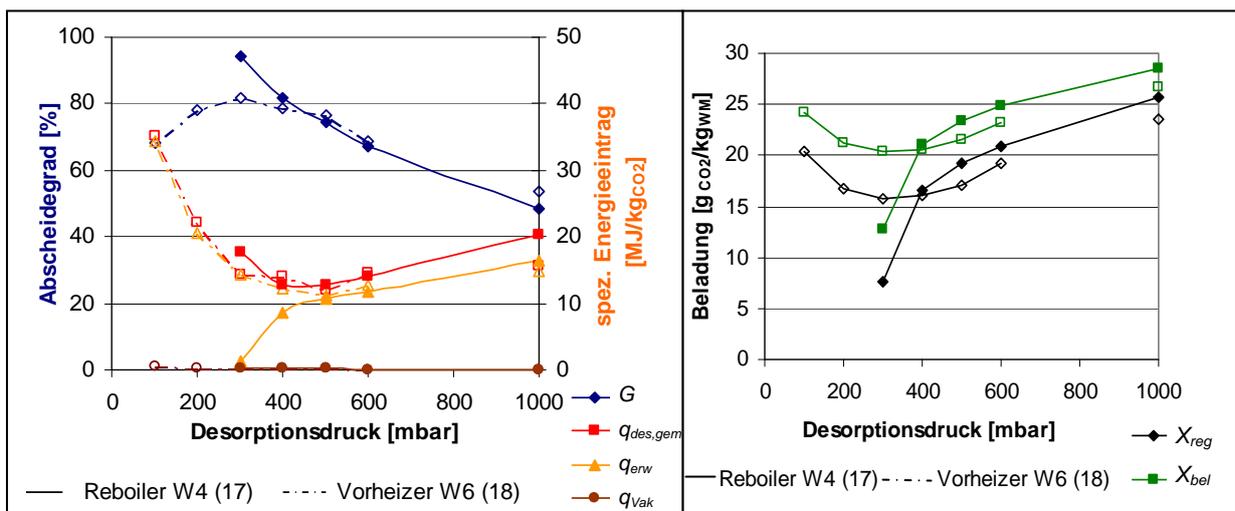


Bild 5.24: Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Heizleistung vom Desorptionsdruck bei 70 °C im Reboiler/Vorheizser

Bild 5.25: Abhängigkeit der Waschmittelbelastung vom Desorptionsdruck bei 70 °C im Reboiler/Vorheizser

In Bild 5.24 ist bei Umgebungsdruck der bereits in Abschnitt 5.3.2.1 festgestellte leichte Vorteil (höherer Abscheidegrad bei geringerem Energieeinsatz) durch den Betrieb des Vorheizers gegenüber dem Reboiler zu sehen. Durch Hinzuschalten der Vakuumpumpe steigt im Bereich von 400 bis 600 mbar für beide Messreihen der Abscheidegrad G auf ähnlich große Werte an. Auch der berechnete Energiebedarf für die Temperaturerhöhung q_{ber} und die gemessene Heizleistung $q_{des,gem}$ sind in diesem Druckbereich bei beiden Betriebsvarianten ungefähr gleich. Auch die in Bild 5.25 dargestellte Waschmittelbeladung am Absorbereintritt X_{reg} sinkt infolge der besseren Waschmittelregeneration und die pro Waschmittelmenge aufgenommene CO_2 -Menge ΔX steigt analog zu den im vorherigen Abschnitt erläuterten Vorgängen im Druckbereich von 1000 bis 400 mbar an.

Das Bild 5.24 zeigt bei Unterschreitung des Satttdampfdruckes von Wasser ($p_0 = 312$ mbar bei 70 °C) für die Betriebsvariante mit dem Vorheizer bei 300 mbar zuerst noch einen kleinen Anstieg des Abscheidegrades, der dann für die beiden niedrigeren Druckstufen absinkt. Eine Druckabsenkung im Desorber wirkt sich grundsätzlich positiv auf den Abscheidegrad aus. Der beim Unterschreiten des Satttdampfdruckes entstehende Dampf entzieht allerdings seine Verdampfungsenthalpie der Waschflüssigkeit. Da der Heizer vor dem Desorber angeordnet und von diesem durch ein Drosselventil getrennt ist, entsteht der Hauptanteil des Wasserdampfes direkt am Eintritt des Waschmittels in den Desorber. Damit kann der durch die Verdampfung eintretende Wärmeverlust durch den Heizer nicht mehr ausgeglichen werden und das Waschmittel kühlt sich ab. Dadurch regeneriert das Absorptionsmittel schlechter, die Restbeladung X_{reg} steigt und der Abscheidegrad G sinkt. Da der größte Teil des Wasserdampfes vom Drosselventil aus aufsteigt und das Waschmittel von dort nach unten strömt, kann der beim Reboilerbetrieb beschriebene Strippeffekt hier nur sehr eingeschränkt auftreten und verbessert damit die Desorption nicht.

Durch die Abkühlung des Waschmittels steht erheblich weniger Wärme für die Rückgewinnung im Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertrager (W5) zur Verfügung. Dadurch sinkt die Vorlauftemperatur am Vorheizer (um ca. 20 K im Vergleich zwischen 400 und 100 mbar) und der Energiebedarf des Apparates für die Einstellung der Desorbereintrittstemperatur von 70 °C steigt an. Zusammen mit der sinkenden Menge an abgetrenntem CO_2 erhöht sich dadurch sowohl der spezifische gemessene Energieeintrag $q_{des,gem}$ als auch die für die Erwärmung errechnete Heizleistung q_{ber} signifikant, wenn der Desorptionsdruck von 400 auf 100 mbar sinkt. Der Leistungsbedarf der Vakuumpumpe q_{vak} trägt auch hier nur einen kleinen Teil zum Gesamtenergiebedarf bei.

Der Vergleich der beiden Betriebsvarianten zeigt, dass für das Druckniveau von 400 mbar ähnlich gute Ergebnisse erzielt werden. Der Betrieb mit dem Reboiler erzielt einen geringfügig höheren Wirkungsgrad von 82 statt 79 % und weist dabei einen etwas geringeren Gesamtenergiebedarf ($q_{des,gem} + q_{vak}$) von ca. 13 statt 14 MJ/kg $_{CO_2}$ im Vergleich zum Vorheizerbetrieb auf. Eine weitere Druckabsenkung ist bei der Arbeit mit dem Vorheizer wegen der zunehmenden Verschlechterung des Abscheidegrades bei gleichzeitig ansteigendem Energiebedarf nicht sinnvoll.

Die letzte untersuchte Schaltungsvariante ist eine Druckabsenkung in Kombination mit einer Temperaturerhöhung auf 70 °C durch Vorheizer und Reboiler gemeinsam (Messreihe 19).

Diese wird mit der bereits bekannten Messreihe 17 (Druckabsenkung und Reboilerbetrieb auf 70 °C) verglichen. Die Messdaten und Versuchsbedingungen enthalten die Tabellen A.21 und A.22 in Anhang 8, die grafische Darstellung der Ergebnisse zeigen die Bilder 5.26 und 5.27.

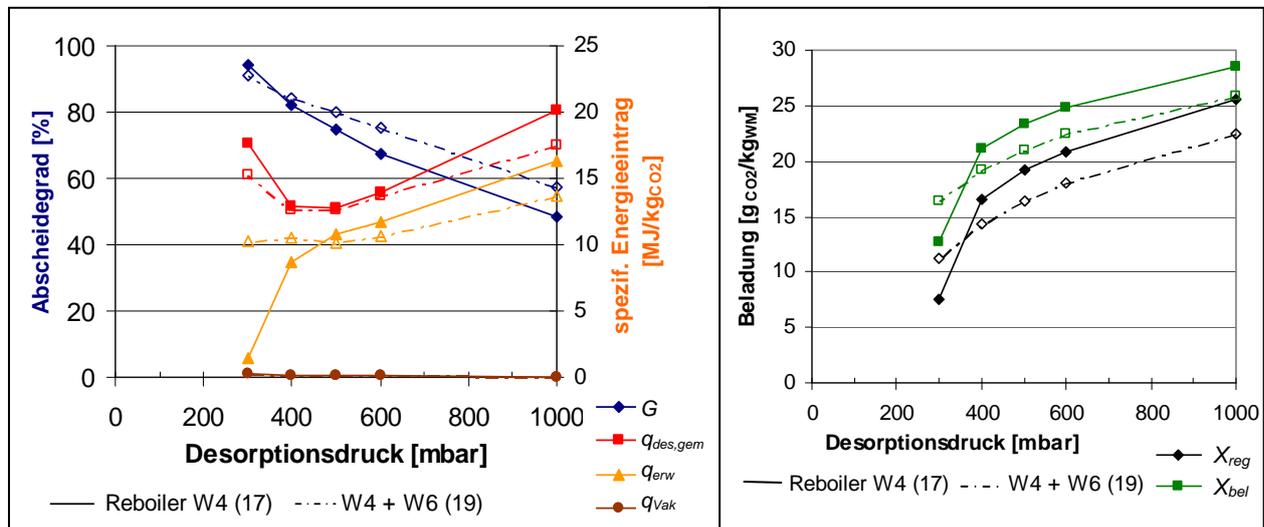


Bild 5.26: Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Heizleistung vom Desorptionsdruck bei 70 °C im Reboiler bzw. Reboiler und Vorheizer

Bild 5.27: Abhängigkeit der Waschmittelbeladung vom Desorptionsdruck bei 70 °C im Reboiler bzw. Reboiler und Vorheizer

Der in Bild 5.26 dargestellte Abscheidegrad steigt auch für die kombinierte Wärmeeinspeisung durch Reboiler und Vorheizer erwartungsgemäß mit sinkendem Desorptionsdruck an. Das Waschmittel weist bereits beim Eintritt in den Desorber die Regeneriertemperatur von 70 °C auf und der Reboiler gleicht eventuell auftretende Wärmeverluste durch Nachheizen am Desorberfuß aus. Damit liegt die Flüssigkeit insgesamt bei einer im Mittel höheren Temperatur vor und regeneriert besser als bei alleinigem Reboiler oder Vorheizerbetrieb. Durch diesen Effekt ist die Waschmittelrestbeladung X_{reg} niedriger und damit die pro kg Waschmittel aufgenommene CO₂-Menge ΔX und der Abscheidegrad G im Bereich von 400 bis 1000 mbar größer als in Messreihe 17 mit dem ausschließlichen Reboilereinsatz. Der Abstand der beiden Kurven nimmt allerdings mit sinkendem Desorptionsdruck ab und bei einem Wert von < 400 mbar zeigen die Messdaten für den reinen Reboilerbetrieb eine etwas höhere Abscheideleistung. Bei dieser Druckstufe entsteht durch Erreichen des Sattedampfdruckes vermehrt Wasserdampf. Wie oben für Messreihe 18 beschrieben, kann der durch den Vorheizer erzeugte Wasserdampf kaum einen Strippeffekt erzeugen. Nur der durch die zweite Aufheizung im Reboiler entstehende Dampf strömt entgegen dem herabfließenden Waschmittel und trägt durch den Strippeinfluss zur Regeneration bei. Dieser ist allerdings nicht so groß, wie wenn der Reboiler die volle Heizleistung bereitstellte und das Waschmittel wird weniger gut regeneriert.

Wenn die Einstellung der Desorptionstemperatur über beide Heizer gemeinsam erfolgt, ist die Summe der absolut eingespeisten Heizleistung in der Messzeit höher, als wenn

ausschließlich mit dem Reboiler gearbeitet wird, da die Wärmeverluste an die Umgebung etwas höher sind (s. auch Messreihe 15). Durch den Bezug auf die größere abgetrennte CO₂-Menge ist allerdings die spezifische gemessene Heizleistung $q_{des,gem}$ für den Kombinationsbetrieb bei Umgebungsdruck geringer. Dieser Unterschied gleicht sich dann für den Druckbereich von 400 bis 600 mbar nahezu aus. Die Kurve der für die Erwärmung in beiden Heizern zusammen berechneten spezifischen Heizleistung q_{ber} verläuft in gleichmäßigem Abstand darunter. Beim Desorptionsdruck von 300 mbar steigt die gemessene Heizleistung wegen der Verdampfungsenthalpie für den sich bildenden Wasserdampf wieder an. In Messreihe 19 bleibt für dieses Druckniveau der berechnete Energieeintrag für die Erwärmung relativ konstant, da in diesem die Verdampfungsenthalpie nicht enthalten ist. Eine Verfälschung der gemessenen Temperaturdifferenz am Reboiler durch aufschäumendes Waschmittel, wie sie für Messreihe 17 beschrieben wurde, scheint hier nicht aufzutreten, da die Wasserdampfproduktion im Reboiler beim Kombinationsbetrieb geringer ist.

Die errechneten Größen für den äquivalenten Energiebedarf der Vakuumpumpe stimmen für beide Messreihen ungefähr überein und tragen kaum zum Gesamtenergiebedarf bei.

Bei den beiden Druckstufen von 400 und 500 mbar zeigt der Kombinationsbetrieb von 70 °C in Vorheizer und Reboiler zusammen mit der Druckabsenkung ein energetisches Minimum von insgesamt 12,8 MJ/kg_{CO2} ($q_{des,gem} + q_{vak}$). Der erreichte Abscheidegrad ist bei 400 mbar allerdings mit 84,4 % um mehr als 4 %-Punkte höher als bei 500 mbar. Damit liegt das Absorptionsergebnis bei 400 mbar etwas über dem, was mit reinem Reboilerbetrieb erreichbar ist und der spezifische Energieeinsatz ist zusätzlich geringer.

5.3.3 Diskussion der Ergebnisse der Versuchsreihen mit verdünntem GenosorbN

Die in den letzten Abschnitten dargestellten Messreihen wurden mit einer Waschmittelmischung von jeweils 50 Ma-% Wasser und GenosorbN durchgeführt. Die Versuchsparameter der CO₂-Rohgaskonzentration (14 Vol-%) und der Eintrittstemperatur des Waschmittels in den Absorber (18 °C) blieben während der Versuche konstant. Während aller Messreihen befand sich eine Isolierschicht aus Mineralwolle am Desorptionsteil der Anlage.

Zuerst musste ein günstiges Verhältnis von Flüssigkeits- zu Gasmenge gefunden werden, bei dem mit möglichst geringem Energieaufwand gute Absorptionsergebnisse erzielbar sind (Messreihe 12). Die Vergrößerung des N_{WM}/N_G -Verhältnisses führt zu einem höheren Abscheidegrad bei gleichzeitig höherem spezifischen Energieeinsatz, da pro CO₂-Molekül eine größere Waschmittelmenge zur Verfügung steht. Dies verbessert die Absorption, erhöht aber durch den Bezug der gemessenen Heizleistung auf die abgetrennte CO₂-Menge den spezifischen Energieeinsatz. Die Methode, mit der das Flüssigkeits-/Gasverhältnis vergrößert, also mehr Waschmittel oder weniger Gas eingesetzt wird, beeinflusst die Parameter Abscheidegrad G und spezifische Heizleistung $q_{des,gem}$ allerdings unterschiedlich stark. Die Verringerung der Gasmenge bewirkt eine Vergrößerung der Verweilzeit im Absorber, begünstigt damit den Stoffübergang und lässt den Abscheidegrad stärker ansteigen, als wenn das selbe N_{WM}/N_G -Verhältnis durch eine Erhöhung der

Waschmittelmenge eingestellt wird. Bei Vergrößerung der Waschmittelmenge benötigt der Heizer bei jedem Durchlauf eine größere Energiemenge, um die Desorptionstemperatur zu erreichen. Allerdings weist das Waschmittel durch die geringeren spezifischen Wärmeverluste auch bereits eine höhere Vorlaufstemperatur auf, was einen Teil des höheren Energiebedarfs durch die vergrößerte Flüssigkeitsmenge kompensiert. Der Energiebedarf wächst damit mit steigendem N_{WM}/N_G -Verhältnis langsamer an, als wenn sich das Verhältnis durch eine Verringerung der Gasmenge einstellt. Als Kompromiss zwischen ansteigendem Abscheidegrad bei gleichzeitig höherem Energiebedarf wurde für die weiteren Messreihen ein N_{WM}/N_G -Verhältnis von 34 durch eine Verdoppelung des Waschmittelmassestroms auf 100 kg/h bei gleichzeitiger Halbierung der Rohgasmenge auf 2 m³_N/h im Vergleich zu den Versuchsreihen mit unverdünntem GenosorbN ausgewählt.

Zum Vergleich des Einflusses verschiedener Desorptionsbedingungen auf das Absorptionsergebnis und den Energiebedarf dienen insgesamt 7 Messreihen. Dabei wird zuerst die Waschmittelregeneration über eine reine Temperaturerhöhung und anschließend die Kombination von Temperaturerhöhung und Druckabsenkung untersucht. Die Tabelle 5.4 fasst die Betriebsbedingungen und Bewertungsgrößen dieser Versuchsreihen zusammen. Dabei sind nur die Messpunkte aufgelistet, bei denen der Abscheidegrad mindestens 70 % beträgt.

Tab. 5.4: Zusammenstellung von Betriebsbedingungen und Bewertungsgrößen der Versuchsreihen mit verdünntem GenosorbN (50 Ma-% Wasser)

G [%]	$q_{des,gem} + q_{vak}$ [MJ/kg _{CO2}]	T von W6 [°C]	T von W4 [°C]	p_{des} [mbar]	$\dot{m}_{WM,ges}$ [kg/h]	\dot{V}_{ein} [m ³ _N /h]	\tilde{y}_{ein} [Vol-%]	Messreihe	Isolation
94,4	18,0	-	70	300	100	2	14	17	ja
91,2	15,6	70	70	300	100	2	14	19	ja
87,7	16,7	90	90	1000	100	2	14	15	ja
85,0	17,5	-	90	1000	100	2	14	14	ja
84,4	12,8	70	70	400	100	2	14	19	ja
83,4	17,8	90	-	1000	100	2	14	13	ja
82,6	36,9	-	50	100	100	2	14	16	ja
81,9	13,1	-	70	400	100	2	14	17	ja
81,5	14,6	70	-	300	100	2	14	18	ja
79,8	12,8	70	70	500	100	2	14	19	ja
78,6	14,3	70	-	400	100	2	14	18	ja
78,3	22,4	70	-	200	100	2	14	18	ja
77,6	17,4	80	80	1000	100	2	14	15	ja
76,3	12,3	70	-	500	100	2	14	18	ja
75,1	13,8	70	70	600	100	2	14	19	ja
74,6	13,0	-	70	500	100	2	14	17	ja
71,6	15,6	80	-	1000	100	2	14	13	ja
69,5	17,4	-	80	1000	100	2	14	14	ja

Für die Untersuchung der Waschmittelregeneration über Temperaturerhöhung dienen drei Messreihen, die sich durch den Ort der Wärmeeinspeisung unterscheiden: Im Vorheizer W6 (Messreihe 13), im Reboiler W4 (Messreihe 14) und in beiden Apparaten gleichzeitig (Messreihe 15). Der erste Vergleich zwischen reinem Vorheizer- bzw. Reboilerbetrieb zeigt, dass im Bereich zwischen 50 und 80 °C Desorptionstemperatur der Vorheizer einen höheren Abscheidegrad bei gleichzeitig geringerem gemessenen Energieeintrag erreicht. Der Grund dafür ist, dass bei der Arbeit mit dem Vorheizer das Waschmittel bereits auf Desorptionstemperatur ist, wenn es über die Packung im Desorber strömt, was die Regeneration begünstigt. Bei 90 °C setzt durch die Verdampfung eines kleinen Teils des Wassers ein Strippeffekt ein und der Reboilerbetrieb ist bei Abscheidegrad und spezifischer Heizleistung etwas günstiger. Beide Messreihen erreichen bei einer Desorptionstemperatur von 80 °C ein energetisches Minimum und einen Abscheidegrad, der gerade für die Aufnahme in Tabelle 5.4 ausreicht. Der Vorheizerbetrieb ermöglicht einen um 2 %-Punkte höheren Abscheidegrad von 71,6 % bei einem gleichzeitig um ca. 10 % niedrigeren Energiebedarf $q_{des, gem}$ von 15,6 MJ/kg_{CO2} im Vergleich zu der Arbeit mit dem Reboiler. Um einen höheren Abscheidegrad zu erreichen, ist bei einer Desorptionstemperatur von 90 °C der Reboilerbetrieb vorzuziehen. Bei diesem wird im Vergleich zum Betrieb mit dem Vorheizer ein um 1,6 %-Punkte höherer Abscheidegrad von 85 % erreicht. Der gemessene Energieeintrag beträgt 17,5 MJ/kg_{CO2} und ist damit geringfügig kleiner als bei der Arbeit mit dem Vorheizer.

Beim gemeinsamen Betrieb beider Heizer, kann der Reboiler die Wärme nachliefern, die beim Durchströmen des Desorbers verloren gegangen ist. Dadurch vereinen sich die Vorteile beider Einzelvarianten und es ergibt sich über den gesamten Temperaturbereich ein höherer Abscheidegrad. Bei 80 °C liegt dieser mit 77,6 % um 6 %-Punkte höher als für den reinen Vorheizerbetrieb und bei 90 °C mit 87,7 % um 2,7 %-Punkte höher als für den reinen Reboilerbetrieb. Da das Waschmittel beim Einsatz beider Heizer bei einer im Mittel höheren Temperatur vorliegt, sind die Wärmeverluste an die Umgebung höher. Dadurch ist der gemessene Bedarf an Heizleistung für den Doppelbetrieb bei 80 °C mit 17,4 MJ/kg_{CO2} um ca. 10 % höher als für den Betrieb mit dem Vorheizer allein. Der für 90 °C beim Betrieb beider Heizer gemessene absolute Gesamtenergieeintrag ist geringer als beim Einsatz der Einzelheizer, weswegen an dieser Stelle wahrscheinlich ein Messfehler vorliegt.

Der gleichzeitig zum Vorheizer eingesetzte Reboiler bedeutet einen zusätzlichen Aufwand an Betriebskosten in Form von Heizleistung z. B. durch Dampf und einen weiteren Apparat, der zu bauen, zu warten und mit Regelungstechnik zu versehen ist. Ob dieser Zusatzaufwand durch das verbesserte Absorptionsergebnis gerechtfertigt ist, muss für den speziellen Einsatzfall entschieden werden.

Die Untersuchung der kombinierten Desorption mit Unterdruck bei gleichzeitig erhöhter Temperatur stellt zuerst zwei Versuchsreihen gegenüber, bei denen der Wärmeeintrag über den Reboiler erfolgt, einmal bei einer Temperatur von 50 °C (Messreihe 16) und einmal bei 70 °C (Messreihe 17). Die Druckabsenkung in der Regeneration verbessert bei beiden Messreihen den Auswaschgrad stark. Allerdings wird bei einer Temperatur von 50 °C erst beim untersten Druckniveau von 100 mbar ein Abscheidegrad erreicht, der mit über 80 % in die Tabelle 5.4 Aufnahme findet. Der gute Abscheidegrad ist möglich, weil bei diesem

Druckniveau und einer Temperatur von 50 °C der Satttdampfdruck von Wasser erreicht wird und der entstehende Wasserdampf durch den Strippeffekt die Waschmittelregeneration begünstigt. Durch die hohe Verdampfungsenthalpie des Wassers steigt allerdings der Energiebedarf des Heizers auf einen Wert von 37 MJ/kg_{CO2} stark an und beträgt damit das 2 bis 3-fache der sonstigen in Tabelle 5.4 aufgelisteten Messwerte. Zum Erreichen hoher Abscheidegrade ist die Temperaturerhöhung auf 50 °C bei gleichzeitiger Druckabsenkung wegen des hohen Energiebedarfs ungünstig. Wenn ein Auswaschgrad von ca. 50 % allerdings für den Anwendungsfall ausreicht, kann dieser mit einem vergleichsweise günstigen spezifischen Gesamtenergieeintrag von ca. 10 MJ/kg_{CO2} mit 50 °C im Reboiler und einer Druckabsenkung auf 200 mbar erreicht werden. Da dieser Absolutdruck in einer Großanlage nur unter großen Schwierigkeiten realisierbar wäre, erscheint diese Überlegung eher für Rohgase mit erhöhtem Druck interessant, wo das Druckverhältnis von 5 zwischen Absorber und Desorber durch eine Entspannung auf Umgebungsdruck in der Regeneration erzielbar ist. Die Messergebnisse bei 50 °C und einer Druckabsenkung lassen den Schluss zu, dass die Desorption über eine reine Druckverringerung ohne zusätzliche Wärmezufuhr keine für eine technische Anwendung interessanten Absorptionsergebnisse ermöglicht.

In Messreihe 17 können bei einer Reboilertemperatur von 70 °C und einer auch in einer Großanlage realisierbaren Druckabsenkung auf 400 mbar bereits Abscheidegrade über 80 % erreicht werden. Deshalb soll nun ein abschließender Vergleich zwischen drei Messreihen untersuchen, an welcher Stelle im Desorber die Temperaturerhöhung auf 70 °C in Verbindung mit einer Druckabsenkung die besten Ergebnisse bringt: Im Reboiler (Messreihe 17), im Vorheizer (Messreihe 18) oder in beiden Heizern gemeinsam (Messreihe 19).

In allen drei Messreihen erreicht der äquivalente Energieeintrag der Vakuumpumpe q_{vak} maximal einen Wert von 0,6 MJ/kg_{CO2} und trägt damit zum Gesamtenergiebedarf nur einen geringen Teil bei. Bei allen drei Messreihen verbessert sich durch den Unterdruck im Bereich von 1000 bis 300 mbar die Waschmittelregeneration und der Abscheidegrad steigt. Bei dem Druckniveau von 300 mbar ist bei der anliegenden Temperatur von 70 °C der Satttdampfdruck erreicht und es entsteht vermehrt Wasserdampf. Entsteht der Dampf im Reboiler, so strömt er im Desorber im Gegenstrom zum Waschmittel und verbessert durch den Strippeffekt die Regeneration und damit den Abscheidegrad. Dadurch erreicht Messreihe 17 mit dem reinen Reboilerbetrieb bei dieser Druckstufe die höchsten Abscheidegrade. Bei der Betriebsvariante mit dem Vorheizer (Messreihe 18) kann der entstehende Dampf nicht als Strippdampf wirken, da er vom Eintritt des Waschmittels aus im Desorber nach oben steigt und das Absorptionmittel von dort nach unten rieselt. Bei den beiden Druckstufen 100 und 200 mbar sinkt der Abscheidegrad beim Vorheizerbetrieb sogar wieder ab, da sich das Waschmittel durch den Entzug der Verdampfungsenthalpie zu stark abkühlt. Dieser Wärmeverlust kann durch den Wegfall des Reboilers nicht mehr ausgeglichen werden. Beim parallelen Einsatz beider Heizer liegt das Waschmittel bei einer im Mittel höheren Temperatur vor, da der Reboiler die Wärmeverluste, die beim Durchströmen des Desorbers auftreten, wieder ausgleicht. Dadurch ist der Abscheidegrad im Bereich von 1000 bis 400 mbar für diese Betriebsvariante am größten. Bei der niedrigsten Druckstufe ist das Absorptionsergebnis etwas geringer als bei reinem Reboilerbetrieb, da nur der im Reboiler erzeugte Dampfanteil als Strippdampf wirkt.

Die bei 300 mbar für die Erzeugung des Wasserdampfes erforderliche Verdampfungsenthalpie muss von den Heizern bereitgestellt werden, entweder unmittelbar wie beim Reboiler oder wegen der geringeren Vorlauftemperatur aus der Wärmerückgewinnung durch Erzeugung einer größeren Temperaturdifferenz wie beim Vorheizer. Dadurch steigt der Energiebedarf bei allen drei Messreihen bei 300 mbar wieder an.

Im unteren Bereich der Tabelle 5.4 von 70 bis 80 % Abscheidegrad liegt das rein energetische Optimum bei 12,3 MJ/kg_{CO2} ($q_{des,gem} + q_{vak}$). Dies wird durch den Vorheizerbetrieb auf 70 °C und eine Druckabsenkung auf 500 mbar (Messreihe 18) erreicht und ergibt einen Abscheidegrad von 76,3 %. Im mittleren Teil der Tabelle (G zwischen 80 und 90 %) liegt das energetische Optimum bei ca. 13 MJ/kg_{CO2}. Es resultiert aus einem Kombinationsbetrieb von Temperaturerhöhung auf 70 °C und Druckabsenkung auf 400 mbar. Die Wärmeeinspeisung allein über den Reboiler erzeugt damit einen Abscheidegrad von ca. 82 % (Messreihe 17), während der Parallelbetrieb von Vorheizer und Reboiler auf über 84 % (Messreihe 19) kommt. Der Betrieb beider Heizer erfordert zwar einen insgesamt höheren absoluten Energieeintrag pro Zeiteinheit, durch den Bezug auf eine größere abgetrennte CO₂-Menge kompensiert sich dies aber im spezifischen Energieeintrag. Auch hier gelten die obigen Bemerkungen zu den Zusatzkosten bei Investition und Wartung durch den Betrieb von zwei Heizern.

Wie die Tabelle 5.4 zeigt, sind Abscheidegrade in dieser Größenordnung (83 % und mehr) auch ohne Unterdruckbetrieb möglich, wenn die Desorptionstemperatur auf 90 °C steigt. Allerdings ist dafür der spezifische Energieeinsatz höher.

Ein Abscheidegrad über 90 % im oberen Tabellenbereich wurde ausschließlich bei einer Temperaturerhöhung auf 70 °C und paralleler Druckabsenkung gemessen. Das Erreichen des Sattdampfdruckes erzeugt durch die gleichzeitige Wärmeeinspeisung in Reboiler und Vorheizer einen Abscheidegrad von über 91 % und bei der Betriebsvariante mit dem Reboiler sogar 94,4 %. Der spezifische Gesamtenergieeintrag erhöht sich allerdings ebenfalls auf 15,6 bzw. 18 MJ/kg_{CO2}.

5.4 Vergleich der Messergebnisse mit verdünntem und unverdünntem GenosorbN

Bevor in diesem Abschnitt ein abschließender Vergleich zwischen den Ergebnissen der Messreihen mit unverdünntem bzw. verdünntem GenosorbN erfolgt, soll noch einmal auf mögliche Fehlerquellen hingewiesen werden.

5.4.1 Fehlerquellen

Als erstes sind natürlich die reinen Messfehler der eingesetzten Messtechnik und Sensoren zu nennen, wie sie in Tabelle A.10 in Anhang 5 aufgelistet sind.

Einen größeren Einfluss auf Messungenauigkeiten dürften aber Fehler im Verfahrensablauf haben. Dabei ist zuerst der durch die ungleichmäßige Energiezufuhr der Heizregister verursachte Fehler bei der Leistungsmessung zu nennen. Wenn dabei die Messzeit kein für den Betriebszustand repräsentatives Zeitintervall abbildet, ist die Leistungsmessung

ungenau. Durch einen Vergleich der gemessenen mit der errechneten Heizleistung für die Waschmittelerwärmung konnte für ein paar Messpunkte das Auftreten dieses Fehlers festgestellt und an der entsprechenden Stelle darauf hingewiesen werden. Eine weitere mögliche Fehlerquelle liegt in einer nicht vollständigen Durchwärmung der Anlage, wenn nach Einstellen einer höheren Betriebstemperatur die Zeitspanne bis zum Start der Messperiode nicht ausreichend lang war. Dies würde zum Beispiel bei der Arbeit mit dem Vorheizer durch eine geringere Vorlauftemperatur zu einem etwas höheren Energiebedarf führen, da die Wärmerückgewinnung im Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertrager W5 noch nicht ihre volle Leistung bringt. Die Anordnung der Temperaturmessstellen am Reboiler auf der Außenwand der Rohrleitung unter der Isolierschicht liefert an diesen Stellen zu niedrige Temperaturmesswerte, da im Wandmaterial ein Temperaturabfall auftritt. Dieser Fehlereinfluss wurde an den relevanten Stellen diskutiert. In zukünftigen Messreihen sollte dieser Fehler durch Ergänzung von Stutzen, die eine Platzierung der Temperatursensoren direkt im Flüssigkeitsstrom ermöglichen, vermieden werden.

5.4.2 Vergleich der Messergebnisse

Beim Gesamtvergleich der Messergebnisse ist festzustellen, dass mit unverdünnt eingesetztem GenosorbN sehr hohe Abscheidegrade bis 99,4 % erreichbar sind, während mit einem Gemisch aus Wasser und GenosorbN (50 Ma-%) maximal 94,4 % Abscheideleistung erzielt wurden. Außerdem ist für das Erreichen dieses Wertes mit unverdünntem GenosorbN nur ein Gesamtenergieeintrag von 4,7 MJ/kg_{CO2} und damit nur ca. ein Viertel des Energiebedarfs bei wasserhaltigem Waschmittel erforderlich. Wasserverdünntes GenosorbN kann weniger CO₂ binden (ca. 40 g_{CO2}/kg_{WM} statt ca. 68 g_{CO2}/kg_{WM}). Dadurch muss in den Versuchsreihen mit verdünntem GenosorbN zum Erreichen hoher Abscheidegrade das Verhältnis von Flüssigkeits- zu Gasmenge höher sein, damit pro CO₂-Molekül eine größere Flüssigkeitsmenge zur Verfügung steht. Beim Einsatz von wasserfreiem GenosorbN liefert eine Waschmittelmenge von 50 kg/h im Kreislauf und einem Rohgasvolumenstrom von 4 m³_N/h gute Ergebnisse. Bei wasserverdünntem Waschmittel sind 100 kg/h Flüssigkeit für 2 m³_N/h Rohgas erforderlich.

Der zu erwärmende Waschmittelmassestrom geht direkt proportional in den Energiebedarf des Heizers ein. Das selbe gilt für die Wärmekapazität der Flüssigkeit, die beim verdünnten Waschmittel mit $c_p(20\text{ °C}) = 3,5\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ im Vergleich zum unverdünnt eingesetzten GenosorbN mit $c_p(20\text{ °C}) = 2,2\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ deutlich größer ist (s. Abschnitt 3.7). Diese beiden Faktoren erhöhen den Energiebedarf des Heizers. Allerdings muss der Vorwärmer beim Betrieb mit wasserhaltigem Waschmittel einen geringeren Temperaturanstieg erreichen (bei Desorption mit dem Vorheizer bei 80 °C ca. 50 %), da die Flüssigkeit bereits mit einer höheren Vorlauftemperatur aus dem Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertrager kommt. Wegen des geringeren Temperaturabfalls durch Wärmeverluste steht das Waschmittel mit einer höheren Temperatur für die Wärmerückgewinnung zur Verfügung. Hier wirkt sich der größere Waschmittelmassestrom, die höhere Wärmekapazität und der geringere relative Wärmeentzug durch desorbierendes CO₂ positiv aus. Die in der Desorption wieder bereitzustellende Lösungswärme von CO₂ in wasserhaltigem GenosorbN beträgt 1,3 MJ/kg_{CO2} und

ist damit etwas geringer als in unverdünntem GenosorbN ($1,4 \text{ MJ/kg}_{\text{CO}_2}$, s. Abschnitt 3.8). Die beiden letztgenannten Umstände verringern den Energiebedarf des Heizers.

Die Messung zeigt allerdings, dass die Faktoren für die Erhöhung des Energiebedarfs dominieren und der absolute Energieeintrag pro Zeiteinheit für das wasserhaltige GenosorbN größer ist als bei unverdünntem Waschmittel. Dieser höhere Energiebedarf wird außerdem durch die Verringerung der Gasmenge auf eine geringere abgetrennte CO_2 -Menge bezogen, wodurch der spezifische Energiebedarf in $\text{MJ/kg}_{\text{CO}_2}$ steigt.

Bei wasserfreiem GenosorbN entsteht bei den eingestellten Betriebsbedingungen kein Dampf der dem Waschmittel im Desorber entgegenströmt und es tritt kein Strippeffekt auf. Dadurch ist die Temperaturerhöhung mit dem Vorheizer für die Desorption günstiger, da beim Herabrieseln des Waschmittels über die Packung zumindest eine gewisse Verweilzeit und Oberfläche für langsamer ablaufende Stoffübergangsvorgänge bereitgestellt wird. Wenn das Waschmittel mit Wasser verdünnt ist, können bei hohen Temperaturen bzw. beim Absenken des Druckes auf Sattdampfdruck signifikante Wasserdampfmenge entstehen. Wenn der Heizer am Desorbersumpf diesen Dampf erzeugt, so kann er die Waschmittelregeneration durch den Strippeffekt verbessern und der Betrieb des Reboilers ist für diese Betriebsbedingungen günstiger.

Sowohl bei den Messungen mit unverdünntem als auch mit wasserhaltigem GenosorbN kann durch eine Kombination von Druckabsenkung und Temperaturerhöhung der Abscheidegrad erhöht und gleichzeitig der spezifische Energiebedarf gesenkt werden. Ein Vergleich der Messreihen bei 70 °C und 400 mbar zeigt, dass mit unverdünntem GenosorbN und dem Betrieb des Vorheizers mit einem spezifischen Energieeinsatz von $3,5 \text{ MJ/kg}_{\text{CO}_2}$ ein Abscheidegrad von $92,5 \%$ erreichbar ist. Bei verdünntem GenosorbN bringt ein Energieeinsatz von ca. $13 \text{ MJ/kg}_{\text{CO}_2}$ nur einen Abscheidegrad von $84,4 \%$ beim Einsatz beider Heizer bzw. von 82% bei der Arbeit mit dem Reboiler.

Insgesamt ist der Einsatz von möglichst unverdünntem GenosorbN vorzuziehen (Zusatzaufwand zur Verringerung des Wassereintrages s. Abschnitt 6.2), da mit einem erheblich geringeren spezifischen Energieeinsatz höhere Abscheidegrade erreichbar sind. Durch eine Verbesserung der Isolierung am Desorptionsteil der Anlage ist eine weitere Absenkung des Energiebedarfs möglich, wie die überschlägige Rechnung in Abschnitt 5.2.5 zeigt.

6 Einsatz von GenosorbN für die CO₂-Abscheidung im Kraftwerk

In diesem Kapitel erfolgt ein Vergleich der Messergebnisse mit GenosorbN mit den in Abschnitt 2.3 diskutierten energetischen Auswirkungen einer CO₂-Abscheidung im Kraftwerk durch bekannte Waschmittel.

6.1 Einsatz von GenosorbN im IGCC-Prozess

Im IGCC-Prozess erfolgt die Abscheidung von CO₂ aus einem Synthesegasstrom, der sowohl einen hohen Druck (ca. 26 bar) als auch einen hohen CO₂-Gehalt (> 36 Vol-%) aufweist (s. Abschnitt 2.3). Für einen möglichen Einsatz von GenosorbN in einem solchen Gas sind aus den an der Technikumsanlage durchgeführten Messreihen keine direkten Aussagen ableitbar. Da die Versuchsanlage keine Untersuchung einer Absorption unter erhöhtem Druck zulässt, wären hierfür neue Messreihen an einer druckfesten Anlage erforderlich.

Die gemessenen Löslichkeitskurven für CO₂ in GenosorbN (s. Kapitel 3.3) lassen eine solche Untersuchung empfehlenswert erscheinen. GenosorbN kann bei dem für diesen Einsatzfall im Rohgas vorliegenden CO₂-Partialdruck von ca. 9,4 bar mehr CO₂ aufnehmen, als das bisher für den IGCC-Prozess vorgesehene Waschmittel Selexol. Für unverdünntes GenosorbN liegt der maximale Beladungswert bei ca. 178 g_{CO2}/kg_{WM} und für das mit 50 Ma-% Wasser verdünnte Waschmittel immerhin noch bei mehr als 80 g_{CO2}/kg_{WM}. Selexol hingegen kann nur ca. 64 g_{CO2}/kg_{WM} speichern (s. Bild 2.8 und 3.3). Durch die ca. 2,8-fach höhere Löslichkeit von CO₂ in unverdünntem GenosorbN wären von diesem Waschmittel erheblich geringere Mengen im Kreislauf zu führen. Aufgrund der Hybrideigenschaften von GenosorbN hat der CO₂-Partialdruck über einen großen Bereich hinweg einen signifikanten Einfluss auf die maximale Beladbarkeit des Waschmittels. Wegen des hohen Rohgasdrucks könnte man die Waschmittelregeneration im Desorber mittels einer Entspannung auf atmosphärischen Druck (Beladung sinkt bei 20 °C um mehr als 85 g_{CO2}/kg_{WM}) evtl. in Kombination mit einer leichten Erwärmung durchführen. Energetisch möglichst günstige Prozessparameter ließen sich durch ein Versuchsprogramm identifizieren, das den im letzten Kapitel beschriebenen Messreihen ähnlich ist. Bei den Messungen an einer druckfesten Versuchsanlage sollte der Einfluss bzw. die möglichen Verluste des im Rohgas enthaltenen Wasserstoffs besonders berücksichtigt werden.

Das ebenfalls für den Einsatz im IGCC-Prozess diskutierte Waschmittel Rectisol weist höhere Löslichkeitswerte auf als GenosorbN: Ca. 280 g_{CO2}/kg_{WM} (bei -15 °C) und ca. 570 g_{CO2}/kg_{WM} (bei -30 °C). Wie in Abschnitt 2.2.2.4 beschrieben, muss dieser Prozess allerdings bei sehr niedrigen Temperaturen betrieben werden und erfordert demnach eine zusätzliche Kälteanlage mit dem zugehörigen Energiebedarf und einen erhöhten apparativen Aufwand.

6.2 Einsatz von GenosorbN im Postcombustion-Prozess

Der wegen des geringeren Aufwandes für die Nachrüstung vorhandener Kraftwerke besonders vorteilhafte Postcombustion-Prozess sieht eine CO₂-Abscheidung aus dem bei

atmosphärischem Druck vorliegenden Abgas eines konventionellen Kraftwerkes vor. Das Rauchgas eines kohlebefeueren Kraftwerkes weist einen CO₂-Gehalt von ca. 14 Vol-% auf. Die an der Technikumsanlage durchgeführten Versuche mit GenosorbN arbeiten mit dieser Rohgaskonzentration, so dass ein Vergleich der dort ermittelten Ergebnisse mit der für den Postcombustion-Prozess vorgesehenen Gaswäsche möglich ist.

Der Abschnitt 2.3 beschreibt den Energiebedarf der in den meisten Veröffentlichungen bisher für den Postcombustion-Prozess diskutierten MEA-Wäsche. Die Regeneration der Flüssigkeit erfolgt dabei üblicherweise durch eine Erwärmung auf 120 - 130 °C im Reboiler mit Hilfe von Niederdruckdampf (ca. 3,5 bar). Für die Abtrennung von 90 % des im Rauchgas enthaltenen CO₂ mit dem Waschmittel MEA (30 Ma-% in Wasser) wird ein Dampfbedarf von 3,8 - 4,2 MJ/kg_{CO2} angegeben.

Der am Ende von Kapitel 5 gezogene Vergleich zwischen den Messreihen mit wasserhaltigem und mit unverdünntem GenosorbN zeigt, dass dieses Waschmittel möglichst wasserfrei einzusetzen ist, da so mit einem erheblich geringeren Energieeinsatz höhere Abscheidegrade erreichbar sind. Für den Vergleich mit dem MEA-Prozess dienen zwei Messpunkte, bei denen ein ähnlich hoher Abscheidegrad (90%) mit einem möglichst geringen Energieeinsatz erreicht wurde:

1. Desorption durch Temperaturerhöhung mit dem Vorheizer auf 80 °C (Messreihe 5):
Abscheidegrad: 87,7 % bei einem Gesamtenergieeintrag von 4,6 MJ/kg_{CO2};
2. Desorption durch Druckabsenkung auf 400 mbar Absolutdruck bei gleichzeitiger Temperaturerhöhung mit dem Vorheizer auf 70 °C (Messreihe 10):
Abscheidegrad: 92,5 % bei einem Gesamtenergieeintrag von 3,5 MJ/kg_{CO2}.

Bei beiden Messungen betrug die Waschmittelumlaufmenge 50 kg/h unverdünntes GenosorbN und der Rohgasvolumenstrom 4,1 m³_N/h mit einem CO₂-Gehalt von 14 Vol-%. Da die Dichtheit einer Großanlage bei einer Druckabsenkung unter 400 mbar Absolutdruck nur mit hohem Aufwand sicherzustellen ist, werden diese Messpunkte hier nicht zum Vergleich herangezogen. Bei großtechnischem Einsatz der Temperaturerhöhung durch den Vorwärmer muss eine apparative Lösung für die Abführung des im Heizer entstehenden gasförmigen CO₂ gefunden werden, um die Bildung von für den Wärmeübergang ungünstigen Gaspolstern zu verhindern.

Obwohl der Desorptionsteil der Versuchsanlage zur Messzeit eine Wärmeisolation aufwies, war die Abkühlung des Waschmittels durch Wärmeverluste an die Umgebung zwischen dem Austritt aus dem Desorbersumpf und dem Wiedereintritt in den Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertrager beträchtlich. Da diese Wärmemenge für die Wärmerückgewinnung fehlt, steigt der Energiebedarf des Prozesses an. Abschnitt 5.2.5 enthält für den Messpunkt Nr. 1 eine überschlägige Abschätzung, dass bei Annahme einer idealen Isolation dieses Anlagenteils eine Energieeinsparung von ca. 1,8 MJ/kg_{CO2} möglich wäre. Die analoge Rechnung führt für Messpunkt Nr. 2 auf ein Einsparpotenzial von ca. 0,8 MJ/kg_{CO2}. Da ein adiabater Anlagenteil den in der Realität nicht erreichbaren theoretischen Grenzfall darstellt, gilt hier die Annahme, dass eine Großanlage mit vertretbarem finanziellen Aufwand so gut isoliert werden kann, dass eine Energieeinsparung von 80 % des errechneten Grenzwertes möglich ist. Damit resultiert der erforderliche Gesamtenergieeintrag von Messpunkt Nr. 1 zu ca. 3,2 MJ/kg_{CO2} und von Messpunkt Nr. 2 zu ca. 2,9 MJ/kg_{CO2}.

Die Technikumsanlage und eine Großanlage unterscheiden sich darüber hinaus in der aktiven Stoffübertragungshöhe des Absorbers. Für die beiden hier diskutierten Messpunkte wird die Anzahl der theoretischen Trennstufen des Absorbers mit Hilfe des in Abschnitt 2.1.6.1 vorgestellten Stufenmodells abgeschätzt. Durch die dort beschriebene Vorgehensweise ergibt sich für Messpunkt Nr. 1 eine theoretische Stufenzahl von 0,9 und für Messpunkt Nr. 2 von 1,5. Mit der in der Technikumsanlage realisierten Höhe der Füllkörperschüttung von 3 m ergibt sich daraus die äquivalente Höhe einer theoretischen Stufe von 3,3 m für den ersten Messpunkt und von 2 m für den zweiten. Diese auch als HETP-Wert (Height Equivalent to one Theoretical Plate) bezeichnete Größe liegt in einem Bereich, der auch in industriellen Anlagen üblich ist [32, Kapitel 2].

Die für die Einstellung des Gleichgewichts erforderliche Höhe der Füllkörperschüttung (HETP-Wert) ist um so kleiner, je höher die Stoffübertragungsrate der Übergangskomponente von der Gas- in die Flüssigphase ist. Die Stoffübertragungsrate in Form des flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten β_L wird von der Viskosität η_L des Waschmittels beeinflusst. Der empirische Ansatz für den Stoffübergangskoeffizienten in einer Füllkörperschüttung aus Pallringen lautet nach [29]:

$$\beta_L = 0,0051 \cdot \left(\frac{\rho_L}{\eta_L \cdot g} \right)^{-1/3} \cdot \text{Re}_L^{2/3} \cdot \text{Sc}^{-0,5} \cdot (a \cdot d_p)^{0,4}, \quad (6-1)$$

mit der Reynolds-Zahl:

$$\text{Re} = \frac{\dot{l} \cdot L_c \cdot \rho_L}{\eta_L} \quad \text{mit} \quad L_c = \frac{1}{a_b} \quad (6-2)$$

und der Schmidt-Zahl:

$$\text{Sc} = \frac{\eta_L}{\delta_L \cdot \rho_L}. \quad (6-3)$$

Damit beeinflussen neben den Stoffwerten der Flüssigkeit (dynamische Viskosität η_L , Dichte ρ_L) auch die Erdbeschleunigung g und der flüssigkeitsseitige Diffusionskoeffizient δ_L die Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten β_L . Hinzu kommen noch anlagenspezifische Größen wie die Berieselungsdichte (auf den Kolonnenquerschnitt bezogener Waschmittel-Volumenstrom) \dot{l} , die volumenspezifische Austauschfläche a , der Durchmesser der Pallringe d_p und deren charakteristische Länge L_c , die den Kehrwert der benetzten spezifischen Oberfläche a_b darstellt. Ohne auf die anderen Einflussgrößen einzugehen, ist festzustellen, dass mit steigender dynamischer Viskosität des Waschmittels η_L der Stoffübergangskoeffizient β_L geringer wird. Damit sinkt die Stoffübertragungsrate und der HETP-Wert steigt.

Der Abschnitt 3.9.1 beschreibt, dass die Viskosität von unverdünntem GenosorbN mit steigender CO₂-Beladung größer wird. Damit erhöht sich die Viskosität des Waschmittels während der Durchströmung des Absorbers. Dieser Effekt schwächt sich mit der Temperaturerhöhung des Waschmittels ab, die eine Verringerung der Viskosität bewirkt. Die Waschmittelerwärmung resultiert aus der freiwerdenden Lösungswärme des CO₂ sowie dem Wärmeeintrag aus der Umgebung und aus der Waschmittelpumpe. Insgesamt ist eine Viskositätserhöhung vom Eintritt des Waschmittels in den Absorber bis zur Messstelle der

Viskosität nach dem Absorber (s. RI-Fließschema, Bild 4.2) für den Messpunkt Nr. 1 von 7,6 auf 8,5 mPa·s und für den Messpunkt Nr. 2 von 7,5 auf 9,3 mPa·s feststellbar. Damit ist die Viskosität von GenosorbN deutlich höher als z. B. die des Absorptionsmittels MEA, aber geringer als die von MDEA (s. Tabelle 2.2).

Die in der Technikumsanlage im Absorber vorhandene Höhe der Füllkörperschüttung ist mit 3 m erheblich geringer als die in einer industriellen MEA-Wäsche übliche aktive Höhe (2 Beispiele aus [32] mit 9,6 bzw. 14 m). Das lässt für Testreihen mit GenosorbN an einer Großanlage mit einer höheren Füllkörperschüttung als der an der Technikumsanlage realisierten noch bessere Ergebnisse erwarten. In einem höheren Absorber sind mehr theoretische Stufen realisierbar, wodurch bei gleicher Waschmittelvorbeladung X_{reg} der Auswaschgrad G steigt, da die Waschmittelaustrittsbeladung X_{bel} näher an den Gleichgewichtswert herankommt. Der Energiebedarf der Desorption wird maßgeblich durch die von einer höheren Waschmittelbeladung nahezu unbeeinflusste Heizleistung zum Erwärmen des Waschmittels auf Regeneriertemperatur bestimmt und nur zum kleineren Teil durch die im Desorber pro CO₂-Molekül wieder zur Verfügung zu stellende Absorptionsenthalpie. Damit ist voraussichtlich an einer Großanlage mit GenosorbN bei gleichen Desorptionsbedingungen wie in den Messreihen ein höherer Abscheidegrad bei gleichzeitig niedrigerem spezifischen Energieeinsatz erreichbar. Da die Höhe des hier qualitativ beschriebenen Effektes allerdings nicht genau bekannt ist, bleibt er bei dem folgenden abschließenden Vergleich zwischen den Messergebnissen mit GenosorbN und einer MEA-Wäsche unberücksichtigt.

Um ca. 90 % der im Rauchgas enthaltenen CO₂-Menge abzuscheiden, hat eine MEA-Wäsche einen thermischen Bedarf von 3,8 - 4,2 MJ/kg_{CO2}. Dieser wird im Reboiler durch Dampf mit einem Druck von 3,5 bar bereitgestellt, damit zur Regeneriertemperatur von 120 - 130 °C noch eine Temperaturdifferenz von 10 K herrscht. Zum Erreichen eines ähnlich hohen Abscheidegrades hat der Prozess mit GenosorbN bei einer Desorption durch Temperaturerhöhung auf 80 °C im Vorheizer nur einen spezifischen Energiebedarf von 3,2 MJ/kg_{CO2}, wenn die oben dargestellte Energieeinsparung durch eine verbesserte Wärmedämmung berücksichtigt wird (Messpunkt Nr. 1). Das bedeutet eine Energieeinsparung von 20 % im Vergleich zum MEA-Prozess. Hinzu kommt noch der Umstand, dass hier durch die geringere Desorptionstemperatur als Energielieferant Dampf mit einem niedrigeren Druck ausreicht. Der aus dem Kraftwerksprozess für den Eigenbedarf der CO₂-Abscheidung mit GenosorbN auszuschleusende Dampf hat ein geringeres Temperatur-/Druckniveau und damit eine geringere Wertigkeit als der für den MEA-Prozess benötigte Heißdampf.

Die in Messpunkt 2 eingestellten Desorptionsbedingungen von 70 °C im Vorheizer mit zusätzlicher Druckabsenkung auf 400 mbar Absolutdruck bedeuten, verglichen mit der Waschmittelregenerierung durch ausschließliche Temperaturerhöhung, einen etwas höheren apparativen Aufwand. Es ist zusätzlich eine Vakuumpumpe erforderlich und die Ansprüche an die Dichtheit der Anlage sind größer. Der Vorteil liegt in einem im Vergleich zum Messpunkt Nr. 1 erneut leicht gesunkenen spezifischen Energiebedarf von 2,9 MJ/kg_{CO2}. Damit beträgt die Energieeinsparung gegenüber der MEA-Wäsche 27,5 %. Da zusätzlich noch die Desorptionstemperatur auf 70 °C gesunken ist, reicht in diesem Fall als

Energielieferant für die Waschmittelregeneration ein Heizmedium mit einer Temperatur von 80 °C aus, was auch im Vergleich zum 1. Messpunkt mit GenosorbN einen Vorteil darstellt. Das Waschmittel MEA hat bei dem im Rauchgas herrschenden CO₂-Partialdruck von ca. 140 mbar eine höhere Gleichgewichtsbeladung als GenosorbN, kann also mehr CO₂ aufnehmen (ca. 124 g_{CO2}/kg_{WM} im Vergleich zu 68 g_{CO2}/kg_{WM}, s. Löslichkeitskurven Bild 3.3). Daraus resultiert für die Kreislaufpumpen wegen der größeren Waschmittelmenge ein höherer Energiebedarf im GenosorbN-Prozess. Die Leistung P der Kreislaufpumpen für den Betrieb mit GenosorbN kann man mit:

$$P = \dot{V} \cdot (\rho \cdot g \cdot H_K + \Delta p) \quad (6-4)$$

aus dem geförderten Volumenstrom \dot{V} , der Dichte ρ , der Erdbeschleunigung g , der Förderhöhe H_K und dem zu überwindenden Druckverlust Δp abschätzen [83]. Unter Berücksichtigung des Pumpenwirkungsgrades und der Umrechnung in einen äquivalenten thermischen Energiebedarf (s. Abschnitt 5.1.5) beträgt der Gesamtenergiebedarf beider Pumpen nur ca. 13 kJ/kg_{CO2} und ist damit gegenüber dem Leistungsbedarf von Heizer und Vakuumpumpe vernachlässigbar.

Für die Einstellung günstiger Betriebsbedingungen im Absorber ist beim GenosorbN-Prozess ein größerer Aufwand zu betreiben als für die MEA-Wäsche. In Versuchsreihen mit GenosorbN hat sich eine Waschmitteltemperatur von 18 °C am Eintritt in den Absorber als günstig herausgestellt. Deshalb müssten Rauchgas und Absorptionsflüssigkeit vor dem Eintritt in die Wäsche weiter herunter gekühlt werden als für den MEA-Prozess, der üblicherweise bei einer Absorptionstemperatur von 30 - 40 °C arbeitet. Falls die Einstellung der Absorptionstemperatur für den GenosorbN-Prozess in den Sommermonaten mit dem vorhandenen Kühlwasser nicht mehr möglich ist, wäre eine Zusatzkühlung zuzuschalten. Eine weitere Möglichkeit ist die Vorkühlung des Rohgases mit dem kalten Reingas, wie sie für den SOLINOX-Prozess (Waschmittel Selexol) in [78] beschrieben ist. Zusätzlich wäre die Kompression und anschließende Entspannung des abgetrennten CO₂ für die Bereitstellung der erforderlichen Kühlleistung eine Variante.

Durch die Abkühlung des Rohgasstromes sinkt auch seine Wasserfracht, wodurch man die unerwünschte Verdünnung des Waschmittels vermeidet. Der Restwassergehalt könnte entweder durch ein Trocknungsmedium wie z. B. Silicagel aus dem Rauchgas entfernt werden oder man führt einen Teilstrom des Waschmittelkreislaufes einer Destillation zu, in der das Wasser wegen seines deutlich niedrigeren Siedepunktes gut vom GenosorbN zu trennen ist.

Die absorptive Behandlung eines Gasstromes erfolgt bisher selten in der für die Rauchgasreinigung erforderlichen Größenordnung. Im mit Braunkohle befeuerten Kraftwerk Lippendorf stößt zum Beispiel der 920 MW_{el}-Kraftwerksblock einen Rauchgasstrom von ca. 2,4 Mio. m³/h aus. Wollte man diese Gasmenge in einem einzigen Absorber reinigen, müsste dieser einen Durchmesser von ca. 17 m aufweisen [69]. In einem so großen Absorber wäre die Sicherstellung einer gleichmäßigen Flüssigkeitsverteilung schwierig. Hier sollte wie in Lippendorf bereits für die Rauchgas-Entschwefelung auch für die CO₂-Abtrennung eine mehrsträngige Fahrweise mit mehreren parallelen Ab- und Desorbern vorgesehen werden. Dies hätte einerseits den Vorteil, dass die Baugröße wieder dem Stand der Technik entspricht. Zusätzlich kann man durch zwischenzeitliche Abschaltung von Apparaten gut auf

verschiedene Lastfälle des Kraftwerkes und möglicherweise anfallende Wartungsarbeiten reagieren. Die Lastwechselfähigkeit hat für Kraftwerke durch die unterschiedlich große Netzeinspeisung von durch Windkraft produzierten Strom in den letzten Jahren erheblich an Bedeutung gewonnen [84].

Insgesamt zeigt der Vergleich des Energiebedarfs einer CO₂-Abscheidung aus dem Rauchgas eines konventionellen Kraftwerkes mit dem Waschmittel GenosorbN ein deutliches Verbesserungspotenzial gegenüber dem bisher vorgesehenen MEA-Prozess. Die Messdaten ergeben einen niedrigeren Gesamtenergiebedarf bei gleichzeitig geringerem Temperatur- und damit Druckniveau des Heizdampfes. Durch den Einsatz einer höheren Füllkörperschüttung dürften die Ergebnisse gegenüber den Messreihen noch positiver für das Absorptionsmittel GenosorbN ausfallen. Eine direkte Umrechnung des Energiebedarfs in einen Wirkungsgradverlust des Kraftwerks ist nicht möglich, da dafür eine detaillierte Wärmeintegrationsbetrachtung für eine optimale Einbindung der Wäsche in den Kraftwerksprozess erforderlich ist. Einige interessante Ansätze für eine günstige Entnahmestelle des Dampfes und die Möglichkeiten der Abwärmenutzung des Desorptionsprozesses für die Speisewasservorwärmung des Kraftwerkes sind in [85 und 86] dargestellt. Dabei ist das geringere Temperatur- und Druckniveau des für die Regeneration von GenosorbN erforderlichen Heizdampfes in jedem Fall vorteilhaft.

Bei der Gesamtbetrachtung von CO₂-Abscheidung und Kraftwerksprozess sollte auch der bisher in den meisten Veröffentlichungen als feststehend betrachtete Abscheidegrad von 90 % des im Rauchgas enthaltenen CO₂ hinterfragt werden. Es ist zu untersuchen, ob nicht auch ein Abscheidegrad von 75 oder 80 % ausreichend ist, wenn man den für die Abtrennung erforderlichen geringeren Energiebedarf und dessen Auswirkung auf die Ökologie mit berücksichtigt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Dieser Abschnitt enthält eine Zusammenfassung der wichtigsten im Laufe der Bearbeitung dieses Themas erzielten Ergebnisse. Im Anschluss wird ein Ausblick auf zukünftig zu bearbeitende Aufgabenstellungen und empfohlene Untersuchungen gegeben.

7.1 Zusammenfassung

Es existiert auf dem Markt ein vielfältiges Angebot an Absorptionsflüssigkeiten für die Sauer gasabscheidung (s. Kapitel 2.2). Zurzeit wird sowohl in der chemischen Industrie als auch im Bereich der Energietechnik nach Möglichkeiten gesucht, die absorptive CO₂-Abscheidung aus Gasströmen energetisch günstiger zu gestalten.

Im Kraftwerksbereich ist für die beiden Abscheidungskonzepte des IGCC- und des Postcombustion-Prozesses die Abtrennung mit Hilfe einer Absorptionsflüssigkeit und eine anschließende Verdichtung und Speicherung des CO₂ vorgesehen (s. Abschnitt 2.3). Beim IGCC-Prozess erfolgt die CO₂-Entfernung aus einem Synthesegasstrom, in dem es mit hohem Partialdruck vorliegt. Für die Gaswäsche sind deshalb bisher die physikalisch wirkenden Waschmittel Selexol oder Rectisol vorgesehen. Der Energiebedarf der Abscheidung und Verflüssigung von 90 % des im Synthesegas enthaltenen CO₂ führt zu einem Wirkungsgradverlust des Kraftwerks von 7 - 11 %-Punkten. Der Postcombustion-Prozess empfiehlt sich besonders für die Nachrüstung vorhandener Kraftwerke, weil er die geringsten Eingriffe in den Kraftwerksprozess selbst erfordert. Da das CO₂ im Rauchgas bei niedrigem Partialdruck vorliegt, gehen die meisten Veröffentlichungen heute von einer Wäsche mit dem chemisch wirkenden Absorptionsmittel MEA aus. Der hohe Regenerationsenergiebedarf dieses Waschmittels führt zusammen mit dem Aufwand für die Verdichtung des CO₂ bei einem Abscheidegrad von 90 % zu einem Wirkungsgradverlust von 11 - 14 %-Punkten. Durch die Erprobung neuer Absorptionsmittel soll ein Weg gefunden werden, den Energiebedarf der Gaswäsche zu senken.

Die neuartige Absorptionsflüssigkeit GenosorbN (chemische Bezeichnung: Poly(methyldiglykol)amin) wurde als Hybridwaschmittel entwickelt, das heißt, sie weist sowohl physikalische als auch chemische Bindungseigenschaften gegenüber CO₂ auf. In ersten orientierenden Labormessungen zeigte sich die gute Aufnahmefähigkeit des Waschmittels für CO₂, die den Anstoß zu einer systematischen Untersuchung der Eigenschaften (s. Kapitel 3) und des Betriebsverhaltens im technischen Einsatz (s. Kapitel 5) dieser Absorptionsflüssigkeit im Rahmen der vorliegenden Arbeit gaben.

Der Hauptbestandteil von GenosorbN ist Bis(methyldiglykol)amin. Bereits die beiden Methyldiglykol-Gruppen am Aminkern bewirken eine hohe physikalische Löslichkeit für CO₂. Die Kopplung an den Aminkern erzeugt die für ein sekundäres Amin typische chemische Bindungsmöglichkeit für CO₂ und es sind zusätzlich verschiedene Wasserstoffbrückenbindungen zwischen GenosorbN, Wasser und CO₂ möglich.

Die Kurve der Gleichgewichtsbeladung von CO₂ in unverdünntem GenosorbN zeigt durch den chemischen Bindungsanteil bereits bei geringen CO₂-Partialdrücken einen starken

Anstieg in der Beladung. Die zusätzliche physikalische Löslichkeit bewirkt bei Erhöhung des Partialdrucks eine weiter zunehmende Beladbarkeit ($p_{\text{CO}_2} = 0,14 \text{ bar}$: $X = 68 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{WM}}$; $p_{\text{CO}_2} = 25 \text{ bar}$: $X = 320 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{WM}}$). Sowohl eine Temperaturerhöhung als auch die Zugabe von Wasser zum Waschmittel verringern die Gleichgewichtsbeladung. Der Wassergehalt für die mit verdünntem Waschmittel durchzuführenden Messreihen an der Technikumsanlage wurde auf 50 Ma-% festgelegt und liegt damit etwas unter dem, was sich ohne Desorptionsbetrieb im Gleichgewicht zu dem wassergesättigten Rohgas einstellen würde.

Der für die Hauptkomponente von GenosorbN bestimmte Dampfdruck liegt bei 20 °C weit unter dem Wert von MEA. Bei den für die Desorption vorgeschlagenen Betriebsbedingungen sind aufgrund der gemessenen Dampfdruckwerte nur vernachlässigbar geringe GenosorbN-Verluste durch Verdampfung zu erwarten. Die thermische Stabilität des Waschmittels ist für eine kurzzeitige Erwärmung (30 min) bis zu einer Temperatur von 120 °C nachgewiesen. Die chemische Beständigkeit beim Kontakt mit verschiedenen Bestandteilen eines realen Rauchgases konnte noch nicht überprüft werden (s. Abschnitt 3.6).

Die Bewertung des Wärmebedarfs der Waschmittelregenerierung erfordert die Kenntnis der spezifischen Wärmekapazität der Absorptionsflüssigkeit und der Lösungswärme von CO_2 . Die Bestimmung der Wärmekapazität in Abhängigkeit der Temperatur $c_p(T)$ erfolgte für unverdünntes und für mit 50 Ma-% Wasser verdünntes GenosorbN mit Hilfe der Differenz-Scanning-Kalometrie. Bei einer Temperatur von 30 °C ergibt sich für unverdünntes GenosorbN ein Wert von ca. 2,2 kJ/(kg·K) und für das wasserhaltige Waschmittel von ca. 3,6 kJ/(kg·K). Die Lösungswärme (Absorptionsenthalpie) wurde für unverdünntes GenosorbN experimentell zu 1,4 MJ/kg CO_2 und für das mit 50 Ma-% Wasser verdünnte Waschmittel zu 1,3 MJ/kg CO_2 ermittelt.

Bei der Untersuchung des technischen Einsatzes des neuen Absorptionsmittels soll eine kontinuierliche Bestimmung des CO_2 -Gehalts im Waschmittel erfolgen. Dafür wird auf eine von der Beladung abhängige und onlinefähig bestimmbare Messgröße zurückgegriffen. Für unverdünntes GenosorbN wurde ein Zusammenhang zwischen der Viskosität des Waschmittels und seiner CO_2 -Beladung festgestellt, auf den außerdem die Temperatur einen Einfluss hat. Für wasserhaltiges GenosorbN dient der pH-Wert als Indikator für den CO_2 -Gehalt.

Die am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik vorhandene Technikumsanlage ermöglicht die Untersuchung des Absorptions- und Desorptionsverhaltens in einem Kreislaufprozess (s. Kapitel 4). Die Versuchsanlage kann mit Hilfe eines Prozessleitsystems gesteuert werden und umfasst alle aus dem industriellen Prozess bekannten Anlagenbestandteile.

An der Technikumsanlage wurden mit einem bei atmosphärischem Druck vorliegenden Rohgasgemisch aus CO_2 und Stickstoff sowohl mit unverdünntem GenosorbN als auch mit dem mit 50 Ma-% Wasser verdünnten Waschmittel Messreihen durchgeführt, um Betriebsparameter zu identifizieren, die einen energetisch optimalen Betrieb ermöglichen (s. Kapitel 5). Als Bewertungskriterien dienen hauptsächlich der Abscheidegrad G und der spezifische gemessene Energiebedarf des Heizers $q_{\text{des,gem}}$ und der Vakuumpumpe q_{vak} . Um die gemessenen Effekte besser beurteilen zu können, wurden zusätzlich der berechnete

spezifische Energiebedarf zum Erwärmen der Flüssigkeit auf Regeneriertemperatur q_{ber} und die Waschmittelbeladung am Ein- und Austritt des Absorbers X_{reg} und X_{ber} ermittelt.

Die erste Messkampagne arbeitete mit unverdünntem GenosorbN als Waschmittel. Mit Hilfe der ersten Messreihe wurde die Absorbereintrittstemperatur des Waschmittels auf 18 °C festgelegt, da dies einen guten Kompromiss zwischen dem mit sinkender Absorptionstemperatur erhöhten Kühlaufwand und dem gleichzeitig besseren Absorptionsergebnis in Form eines höheren Abscheidegrades darstellt. Durch die Untersuchung des Einflusses der Rohgaskonzentration auf den Abscheidegrad kann von dem in den folgenden Messreihen konstant gehaltenen CO₂-Gehalt von 14 Vol-% (typisch für Rauchgas aus einem Braunkohlekraftwerk) auf das Ergebnis bei anderen Rohgaskonzentrationen geschlossen werden. Die Wärmeisolation des Desorptionsteils der Technikumsanlage ermöglicht durch die Verringerung der Wärmeverluste an die Umgebung eine deutliche Energieeinsparung von 20 % bei gleichzeitig höherem Abscheidegrad, obwohl der Wirkungsgrad der Isolation längst nicht an den einer industriellen Anlage heranreicht.

Beim Vergleich verschiedener Desorptionbedingungen zeigen die Messreihen mit einer Waschmittelregenerierung durch Temperaturerhöhung bei einer Desorptionstemperatur von 80 °C ein Minimum spezifischen Energiebedarfs. Die Wärmeeinspeisung über den Vorheizer ist dabei günstiger als über den Reboiler und erreicht mit einem spezifischen Energieeintrag von 4,6 MJ/kg_{CO2} einen hohen Abscheidegrad von 88 %. Dieser Wert wird mit einer Waschmittelmenge von 50 kg/h im Kreislauf und einem Rohgasvolumenstrom von 4,1 m³_N/h erzielt. Der Betrieb der Gaswäsche mit einem großen Waschmittelüberschuss ermöglicht bereits bei einer geringeren Desorptionstemperatur sehr hohe Abscheidegrade, verursacht aber wegen der großen zu erwärmenden Waschmittelmenge einen größeren spezifischen Energiebedarf und ist deshalb nur für sehr hohe Reinheitsanforderungen empfehlenswert.

Die Desorption über eine reine Druckabsenkung erzeugt ausschließlich bei einem sehr großen Waschmittelüberschuss und Absolutdrücken von 200 mbar oder weniger einen Abscheidegrad von mindestens 75 %.

Eine Kombination der beiden Desorptionsmaßnahmen Temperaturerhöhung und Druckabsenkung bringt bei geringerem Energiebedarf einen höheren Auswaschgrad als die Waschmittelregenerierung durch reine Aufheizung. Als günstiger Betriebspunkt hat sich eine Temperaturerhöhung auf 70 °C durch den Vorheizer bei gleichzeitiger Druckabsenkung auf 400 mbar herausgestellt. Dieses Druckniveau lässt sich auch an einer Großanlage realisieren. Bei diesen Betriebsbedingungen ist mit einem Waschmittelumlauf von 50 kg/h und einer Rohgasmenge von 4,1 m³_N/h mit einem spezifischen Gesamtenergieeintrag (Heizer + Vakuumpumpe) von 3,5 MJ/kg_{CO2} ein Abscheidegrad von 92,5 % erreichbar.

Die darauf folgenden Messreihen mit wasserverdünntem GenosorbN (50 Ma-%) liefen alle bei einer Waschmitteltemperatur am Absorbereintritt von 18 °C und mit einer Rohgaskonzentration von 14 Vol-% CO₂ ab. Die Durchführung der Messreihen mit verdünntem GenosorbN erfolgte wegen der geringeren Beladbarkeit mit einem größeren Verhältnis von Flüssigkeits- zu Gasmenge. Für die Messreihen wurde als Kompromiss zwischen ansteigendem Abscheidegrad bei gleichzeitig höherem Energiebedarf durch eine Erhöhung des Verhältnisses von Flüssigkeits- zu Gasmenge ein Waschmittelumlauf von 100 kg/h und ein Rohgasvolumenstrom von 2 m³_N/h ausgewählt.

Für die Waschmittelregenerierung über Temperaturerhöhung liegt das energetische Minimum unabhängig vom Ort der Wärmeeinspeisung bei 80 °C. Hier lässt sich beim Betrieb des Vorheizers mit einem spezifischen Energieeinsatz von 15,6 MJ/kg_{CO2} ein Abscheidegrad von ca. 72 % erreichen. Erfolgt die Wärmezufuhr durch einen Parallelbetrieb von Vorheizer und Reboiler liegt der Abscheidegrad mit einem um 10 % höheren spezifischen Energieeinsatz bei 77,6 %.

Bei der Untersuchung einer kombinierten Desorption mit einer Temperaturerhöhung auf 70 °C und zusätzlicher Druckabsenkung sind gute Abscheideergebnisse erzielbar. Bei einer Druckabsenkung auf 400 mbar und der Temperaturerhöhung durch einen der beiden Heizer allein werden mit einem spezifischen Energieaufwand von im Mittel 13,7 MJ/kg_{CO2} Abscheidegrade von ca. 80 % erzielt. Dabei ist der Betrieb des Reboilers sowohl für den Abscheidegrad als auch für den Energiebedarf etwas günstiger. Der Parallelbetrieb beider Heizer auf 70 °C benötigt in Kombination mit der Druckabsenkung auf 400 mbar einen spezifischen Gesamtenergieeinsatz von weniger als 13 MJ/kg_{CO2} und erreicht einen Abscheidegrad von über 84 %. Eine weitere Druckabsenkung auf 300 mbar führt durch Erreichen des Wasser-Sattdampfdrucks beim Reboilerbetrieb zu einem Strippeffekt. Dies erhöht zwar den Abscheidegrad, aber durch die hohe Verdampfungsenthalpie des Wassers auch den Energiebedarf.

Ein Vergleich der mit wasserfreiem und mit verdünntem GenosorbN erzielten Messergebnisse zeigt, dass GenosorbN möglichst unverdünnt eingesetzt werden sollte, da so höhere Abscheidegrade bei einem erheblich geringeren spezifischen Energieeinsatz erreichbar sind.

Für einen Einsatz von GenosorbN im IGCC-Prozess sind aus den an der Technikumsanlage durchgeführten Messreihen keine direkten Aussagen ableitbar (s. Kapitel 6). Die dafür erforderlichen Versuchsreihen an einer druckfesten Anlage sind aber aufgrund der gemessenen Löslichkeitsdaten im höheren Partialdruckbereich empfehlenswert.

Die bisher für den Postcombustion-Prozess vorgesehene MEA-Wäsche erfordert eine Regeneriertemperatur von 120 - 130 °C. Die Desorptionsenergie wird in Form von Niederdruckdampf (3,5 bar) aus dem Kraftwerk abgezogen. Der spezifische Dampfbedarf zum Erreichen eines Abscheidegrades von 90 % beträgt 3,8 - 4,2 MJ/kg_{CO2}. Ein Vergleich mit den mit wasserfrei eingesetztem GenosorbN erzielten Messergebnissen zeigt, dass ein ähnlich hoher Abscheidegrad entweder mit einer reinen Temperaturerhöhung auf 80 °C im Vorheizer erreichbar ist oder mit einer Kombination aus Erwärmung auf 70 °C im Vorheizer und einer Druckabsenkung auf 400 mbar. Der dafür erforderliche Dampf kann ein niedrigeres Temperatur- und damit Druckniveau aufweisen und hat deshalb für die Stromerzeugung im Kraftwerk eine geringere Wertigkeit. Zusätzlich ist der Energiebedarf des GenosorbN-Prozesses geringer als der der MEA-Wäsche. Unter Einberechnung einer besseren Wärmedämmung, die mit einem Wirkungsgrad von 80 % bezogen auf eine ideale Isolierung den Verhältnissen an einer Großanlage in etwa entspricht, beträgt der Energiebedarf der Desorption mit 80 °C 3,2 MJ/kg_{CO2} und für den Kombinationsbetrieb mit dem Heizer auf 70 °C und der Druckabsenkung auf 400 mbar 2,9 MJ/kg_{CO2}. Damit ist im Vergleich zum MEA-Prozess neben dem Vorteil der niedrigeren Regenerationstemperatur zusätzlich noch eine Energieeinsparung von ca. 20 - 27 % möglich.

Im Hinblick auf einen großtechnischen Einsatz werden in Abschnitt 6.2 noch eine weitere Verbesserung der Ergebnisse durch eine größere Stoffübertragungshöhe im Absorber und Möglichkeiten für die Verringerung des zusätzlichen Aufwands zum Einstellen einer niedrigen Absorptionstemperatur und eines möglichst geringen Wassergehaltes im Waschmittel diskutiert.

Durch die während dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sind erstmals Aussagen zu wichtigen Eigenschaften und Stoffdaten des neuartigen Absorptionsmittels GenosorbN möglich. Darüber hinaus wurden energetisch günstige Betriebsbedingungen für den technischen Einsatz des Waschmittels identifiziert. Der Vergleich mit der MEA-Wäsche zeigt für den Einsatz von GenosorbN im Postcombustion-Prozess ein deutliches Energiesparpotenzial, insbesondere durch eine Waschmittelregeneration mit einer Kombination aus Temperaturerhöhung und Druckabsenkung.

7.2 Ausblick

Vor einem großtechnischen Einsatz von GenosorbN sind noch einige weiterführende Untersuchungen empfehlenswert. Es ist zu überprüfen, wie die verschiedenen Bestandteile eines realen Gasstromes (bei Rauchgas z. B. SO_x , HCl und Stäube) GenosorbN beeinflussen und ob die chemische Beständigkeit des Waschmittels gewährleistet ist. Für den Einsatz in der Rauchgasbehandlung ist voraussichtlich auch der Einsatz eines Sauerstoffinhibitors erforderlich. Die Planung einer großtechnischen Anlage setzt die Kenntnis der Materialbeständigkeit im Kontakt mit GenosorbN voraus. Die Korrosionsneigung dürfte aber wie bei anderen sekundären Aminen geringer sein als bei einem MEA-Prozess.

Weiterhin wäre für die Anwendung der an der Technikumsanlage gewonnenen Erkenntnisse auf industrielle Anlagen die Erstellung eines vollständigen Stoffdatenmodells auf Grundlage weiterer Stoffdatenbestimmungen für die Einbindung in ein verfahrenstechnisches Simulationsprogramm wie z. B. AspenPlus erforderlich. Die vorhandenen Messergebnisse können der Validierung des Modells dienen. Dies ermöglicht auch eine detaillierte Wärmeintegrationsbetrachtung für eine optimale Einbindung der Wäsche in den Kraftwerksprozess.

Für die Bewertung weiterer möglicher Einsatzfelder von GenosorbN sind Versuchsreihen mit Gasströmen unter erhöhtem Druck erforderlich.

Literaturverzeichnis

- 1 Herausgeber: VDI-Wärmeatlas, 8. Auflage, Springer Verlag Berlin
VDI-GVC Heidelberg, 1997
- 2 IPCC Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Feb. 2007; www.ipcc.ch (13.10.08)
- 3 IPCC Climate Change 2007: Impacts, Adaption and Vulnerability. Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Apr. 2007; www.ipcc.ch (13.10.08)
- 4 IPCC Climate Change 2007: Mitigation of Climate Change. Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Mai 2007; www.ipcc.ch (13.10.08)
- 5 Pasche, E. Auf dem Weg zum Clean-Coal-Kraftwerk. VDI-Nachrichten 40 (2. Okt. 2008), S. 15
- 6 Herausgeber: Forschungs- und Entwicklungskonzept für emissionsarme
Bundesministerium fossil befeuerte Kraftwerke - Bericht der COORETEC-
für Wirtschaft und Arbeitsgruppen. Dokumentation Nr.: 527, 2003
Arbeit
- 7 Zellner, R. Die +2-Grad-Gesellschaft: Wieviel Klimaschutz ist noch
nötig? Chemie-Ingenieur-Technik 78 (2006) 4, S. 361 - 365
- 8 Yang, H. Progress in Carbon Dioxide Separation and Capture: A
Xu, Z. Review. Journal of Environmental Science 20 (2008) 1,
Fan, M. S. 14 - 27
u. a.
- 9 Herzog, H. J. The Economics of CO₂ Separation and Capture.
Technology, Supplement 1 (2000) 7, S. 13 - 23
- 10 Iijima, M. Development of CO₂ Recovery Technology from
Mitsuoka, S. Combustion Flue Gas. JSME International Journal, Series B
Mimura, T. 41 (1998) 4, S. 1007 - 1011
Suda, T.
- 11 Chapel, D. Recovery of CO₂ from Flue Gases: Commercial Trends.
Ernest, J. Vortrag: Canadian Society of Chemical Engineers annual
Mariz, C. meeting, Saskatoon, Saskatchewan, Canada, 4. - 6.
Oktober, 1999
- 12 Herausgeber: Capturing and Storing Carbon Dioxide: Technical lessons
European Carbon learned. Sept. 2004, Internet: www.co2net.com (2.10.08)
Dioxide Network
- 13 Ploetz, C. Sequestrierung von CO₂: Technologien, Potenziale, Kosten
und Umweltauswirkungen. Externe Expertise für das
WBGU-Hauptgutachten 2003 „Welt im Wandel:
Energiewende zur Nachhaltigkeit“, Berlin, Heidelberg 2003

- 14 Arlt, W. Verfahrenstechnische Möglichkeiten zur Verringerung des Anstiegs von Kohlendioxid in der Luft. *Chemie-Ingenieur-Technik* 75 (2003) 4, S. 340 - 348
- 15 Lyngfeldt, A.
Leckner, B. Technologies for CO₂ Separation. Vortrag: Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, Göteborg, 22. Okt. 1999
- 16 Kühn, M.
Clauser, C. Mineralische Bindung von CO₂ bei der Speicherung im Untergrund in geothermischen Reservoiren. *Chemie-Ingenieur-Technik* 78 (2006) 4, S. 425 - 434
- 17 Zevenhoven, R.
Kohlmann, J. CO₂ Sequestration by Magnesium Silicate Mineral Carbonation in Finland. Vortrag: Second Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, Göteborg, 26. Okt. 2001
- 18 Staroste, H.
Mollekopf, N. Mineralisierung von CO₂ mittels modifiziertem Dual-Alkali-Verfahren. *Wissenschaftliche Zeitschrift der TU Dresden* 56 (2007) 3/4, S. 37 - 39
- 19 Herausgeber:
Bundesministerium
für Wirtschaft und
Technologie Leuchtturm COORETEC - Der Weg zum zukunftsfähigen Kraftwerk mit fossilen Brennstoffen. Forschungsbericht Nr. 566, 2007
- 20 Chalupnik, R.
u. a. Abscheidung und Speicherung von CO₂ aus Kraftwerken. Sachstandsbericht der VGB-Projektgruppe „CO₂-Abscheidung und -Speicherung“, 2002
- 21 Kather, A.
Klostermann, M.
Eggers, R.
Köpke, D.
u. a. Steinkohlekraftwerk mit CO₂-Abtrennung auf Basis des Oxyfuel-Prozesses. Tagungsband: "Verfahren und Anlagen der Hochtemperatur-Energietechnik: Stand und Entwicklungsperspektiven"; 39. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Dresden, 11. und 12. Okt. 2007, S. 255 - 264
- 22 Fishediek, M.
u. a. Ökologische Einordnung und strukturell-ökonomischer Vergleich regenerativer Energietechnologien mit anderen Optionen zum Klimaschutz, speziell der Rückhaltung und Speicherung von Kohlendioxid bei der Nutzung fossiler Primärenergie. Forschungsvorhaben im Auftrag des BMU, 1. Zwischenbericht, 2005
- 23 Lampert, K.
Ziebig, A. Comparative analysis of Energy Requirements of CO₂ Removal from Metallurgical Fuel Gases. *Energy* 32 (2007), S. 521 - 527
- 24 Filippis, P. De
Giavarini, C.
Maggi, C.
u. a. Modified Polyamines for CO₂ Absorption. Product Preparation and Characterization. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 39 (2000) 5, S. 1364 - 1368
- 25 Rolker, J.
Arlt, W. Abtrennung von Kohlendioxid aus Rauchgasen mittels Absorption. *Chemie-Ingenieur-Technik* 78 (2006) 4, S. 416 - 424

- 26 Notz, R.
Hoch, S.
Mangalapally, H.
u. a. Gekoppelte Simulation eines Kohlekraftwerks mit zugehöriger MEA-Wäsche zur CO₂-Abtrennung und experimentelle Untersuchung neuer Lösungsmittel in einer Technikumsanlage. Chemie-Ingenieur-Technik 80 (2008) 9, S. 1364 - 1365
- 27 Schlünder, E.-U.
Thurner, F. Destillation, Absorption, Extraktion. 1. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York, 1986
- 28 Herausgeber:
Weiß, S. Thermisches Trennen - Ausrüstungen und ihre Berechnung. 2. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, 1996
- 29 Sattler, K. Thermische Trennverfahren - Grundlagen, Auslegung, Apparate. 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995
- 30 Schlauer, J.
Kriebel, M. Kapitel: Absorption 1. + 2., Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley InterScience, 2008
- 31 Hochgesand, G. Anwendung von Absorptionsverfahren für die CO₂-Entfernung aus Natur- und Synthesegasen. Chemie-Ingenieur-Technik 40 (1968) 9/10, S. 432 - 440
- 32 Kohl, A.
Nielsen, R. Gas Purification. 5. Auflage. Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1997
- 33 anonym Gas Processing Handbook. Hydrocarbon Processing 58 (1979) 4, S. 99 - 170
- 34 Hochgesand, G. Rectisol and Purisol. Industrial and Engineering Chemistry 62 (1979) 7, S. 37 - 43
- 35 Dodds, W. S.
Stutzman, L. F.
Sollami, B. J. Carbon Dioxide Solubility in Water. Industrial and Engineering Chemistry, Data Series 1 (1956) 1, S. 92 - 94
- 36 Herausgeber:
Newman, S. A. Acid and Sour Gas Treating Processes. Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1985,
A: Kapitel 2: Bucklin, R. W.; Schendel, R. L.
B: Kapitel 4: Kriebel, M.
C: Kapitel 10: Jou, F.-Y.; Otto, F. D.; Mather, A. E.
- 37 Sweny, J. W.
Valentine, J. P. Physical Solvent Stars in Gas Treatment/Purification. Chemical Engineering 77 (1979) 19, S. 54 - 56
- 38 Jansen, G.
Drift, Y. B. van der Aufbereitung von Deponiegas zur Erdgasqualität - Ein Vergleich verschiedener Wäschen zur Entfernung von Kohlendioxid aus Deponiegas. Das Gas- und Wasserfach, Ausgabe: Gas, Erdgas 135 (1994) 11, S. 645 - 650
- 39 Herbert, W. Das Rectisol-Verfahren zur Reinigung von Druckgasen. Erdöl und Kohle 9 (1956) 2, S. 77 - 81

- 40 Zeller, R. Kohlevergasung und Rectisolwäschen. Linde: Berichte aus Technik und Wissenschaft (1979) 45, S. 3 - 8
- 41 Lee, J. I. Equilibrium between Carbon Dioxide and Aqueous Monoethanolamine Solutions. Journal of Applied Chemistry and Biotechnology 26 (1976), S. 541 - 549
Otto, F. D.
Mather, A. E.
- 42 Hoorn, E. van Choices in Gas Treating, Firmenschrift von Huntsman, 1995
- 43 Martin, J. L. Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in a Diglycolamine Solution. Journal of Chemical and Engineering Data 23 (1978) 2, S. 163 - 164
Otto, F. D.
Mather, A. E.
- 44 Jou, F.-Y. The Solubility of CO₂ in a 30 Mass Percent Monoethanolamine Solution. The Canadian Journal of Chemical Engineering 73 (Febr. 1995), S. 140 - 147
Mather, A. E.
Otto, F. D.
- 45 Lee, J. I. Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Diethanolamine Solutions at High Pressures. Journal of Chemical and Engineering Data 17 (1972) 4, S. 465 - 468
Otto, F. D.
Mather, A. E.
- 46 Isaacs, E. E. Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in an Aqueous Diisopropanolamine Solution. Journal of Chemical and Engineering Data 22 (1977) 1, S. 71 - 73
Otto, F. D.
Mather, A. E.
- 47 Jou, F.-Y. Solubility of H₂S and CO₂ in Aqueous Methyldiethanolamine Solutions. Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development 21 (1982) 4, S. 539 - 544
Mather, A. E.
Otto, F. D.
- 48 Kennard, M. L. Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Diethanolamine Solutions at Elevated Temperatures and Pressures. Journal of Chemical and Engineering Data 29 (1984) 3, S. 309 - 312
Meisen, A.
- 49 Chakravarti, S. Advanced Technology for the Capture of Carbon Dioxide from Flue Gases. Vortrag: First National Conference on Carbon Sequestration; Washington, DC, 15. - 17. Mai 2001
Gupta, A.
Hunek, B.
- 50 Freeman, B. Assessment of Post-Combustion Capture Technology Developments. Bericht des Electric Power Research Institute, Nr. 1012796, 2007
Rhudy, R.
- 51 Sarlis, J. Cansolv Activities & Technology Focus for CO₂ Capture. Vortrag: IEA Meeting, Wien, Mai 2008
Shaw, D.
- 52 Mimura, T. Development and Application of Flue Gas Carbon Dioxide Recovery Technology. Proceedings of the Fifth International Conf. on Greenhouse Gas Control Technologies, 14. - 16. August 2000, Australia. Australia: CSIRO Publishing 2001, S. 138 - 142
Matsumoto, K.
Iijima, M.
Mitsuoka, S.
- 53 Imai, N. Advanced Solvent to Capture CO₂ from Flue Gas. Vortrag: Second International Forum on Geologic Sequestration of CO₂ in Deep, Unmineable Coal Seams, 7. März, 2003

- 54 Winkler, D.
Brautsch, A.
Wirsum, M. Gasturbinenprozess mit chemischer CO₂-Abtrennung aus dem Abgas. Tagungsband: "Verfahren und Anlagen der Hochtemperatur-Energietechnik: Stand und Entwicklungsperspektiven"; 39. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Dresden, 11. und 12. Okt. 2007, S. 152 - 161
- 55 Bartoo, R. K.
Ruzicka, S. J. Benfield Process Provides Energy Reduction in New and Existing Ammonia Plants. Vortrag: The British Sulphur Corporation 7 th International conference London, England; 13. - 16. Nov., 1983
- 56 Hugo, R. Revamp of Hot Potassium Carbonate CO₂ Removal Units to Process. Ammonia Technical Manual, 1998, S. 229 - 240
- 57 anonym Benfield™ Process, Firmenschrift von UOP, 2000
- 58 Veawab, A.
Tontiwachwuthikul, P.
Aroonwilas, A.
Chakma, A. Performance and Cost Analysis for CO₂ Capture from Flue Gas Streams: Absorption and Regeneration Aspects. Vortrag: 6. International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Kyoto, Japan, 1. - 4. Okt., 2002
- 59 Dave, N. C.
Duffy, G. J.
Edwards, J. H.
Lowe, A. Economic Evaluation of Capture and Sequestration of CO₂ from Australian Black Coal-Fired Power Stations. Vortrag: 5. International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Cairns, Australien, 13. - 16. Aug., 2000
- 60 Thomson, H. B.,
Geleff, S. Recovery of CO₂ from Exhaust Gases - Another Way to Improve the Economical and Environmental Aspects of CHP-Plants. 2002,
Internet: http://www.union.dk/media/ICCI_2002.pdf (2.10.08)
- 61 Brechtel, K.
Thorwarth, H.
Scheffknecht, G. Simulation der CO₂-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen mit Amininen. Tagungsband: „Kraftwerksbetrieb unter künftigen Rahmenbedingungen“; 38. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, V7.11, Dresden, 24. und 25. Okt. 2006
- 62 Donnerbauer, R. Bewegung im Kraftwerkmarkt. VDI-Nachrichten 50 (2007) 14. Dez., S. 15
- 63 Löser, J.
Hellfritsch, S.
Weigl, S.
Wilhelm, R.
Klemm, M. Oxyfuel-Technologie: Von der Grundlagenforschung zum Großkraftwerk mit CO₂-Abscheidung. Wissenschaftliche Zeitschrift der TU Dresden 56 (2007) 3/4, S. 23 - 32
- 64 Herzog, H. J. The Economics of CO₂ Separation and Capture. Technology 7 (2000), Beilage 1, S. 13 - 23
- 65 Göttlicher, G. Energetik der Kohlendioxidrückhaltung in Kraftwerken. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 6, Nr. 421, 1999

- 66 Göttlicher, G. Entwicklungsmöglichkeiten der CO₂-Rückhaltung in Kraftwerken aus thermodynamischer Sicht. Chemie-Ingenieur-Technik 78 (2006) 4, S. 407 - 415
- 67 Narula, R. G. Incremental Cost of CO₂ Reduction in Power Plants. Proceedings of IGTI; ASME Turbo Expo 2002; Amsterdam, Niederlande, 3. - 6. Jun. 2002
Wen, H. W.
Himes, K.
Power, B.
- 68 Nazarko, J. Analyse der CO₂-Abtrennung mittels Monoethanolamin-Wäsche als Emissionsminderungsmaßnahme in Deutschland. 2. Tagungsband: "Künftiges Brennstoff- und Technologieportfolio in der Kraftwerkstechnik"; 40. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Dresden, 14. und 15. Okt. 2008, S. 288 - 300
Riensche, E.
Blum, L.
u. a.
- 69 Ohle, A. Vergleich verschiedener Verfahren zur CO₂-Abscheidung aus Rauch- und Synthesegasen. Tagungsband: „Entwicklungspotenziale für Kraftwerke mit fossilen Brennstoffen“; 36. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, V44, Dresden, 19. und 20. Okt. 2004
Mollekopf, N.
Burchhardt, U.
Snell, A.
- 70 Fisher, K. S. Integrating MEA Regeneration with CO₂ Compression and Peaking to Reduce CO₂ Capture Costs. Final Report to U. S. Department of Energy, No. DE-FG02-04ER84111, 2005
Rochelle, G.
u. a.
- 71 Streitberger, H. Patent: Verfahren zur Reinigung von Gasen. Deutschland, erteilt am 30.04.08: Nr. 102 004 042 418
Pfüller, O. USA, erteilt am 17.06.08: Nr. 7 387 768
Stankowiak, A. Patentverfahren ist in der EU und in China noch anhängig
Mollekopf, N.
Müller, H.-D.
- 72 Lindner, E. Chemie für Ingenieure. 11. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 1997
Hoinkis, J.
- 73 Müller, H.-D. persönliche Mitteilung, Feb. 2009
- 74 Stärk, T. Experimentelle Untersuchung des Absorptions-/Desorptionsprozesses von CO₂ in wasserhaltigem GenosorbN. TU Dresden, Diplomarbeit, 2008
- 75 Horstmann, S. Experimentelle Bestimmung der Löslichkeit von CO₂ in GenosorbN bei 20 °C. Bericht der LTP GmbH der Universität Oldenburg über eine Auftragsmessung, 2005
Kamps, P.
Fischer, K.
- 76 Miller, D. Vapour Pressure. Bericht No 2005/035.1, Clariant GmbH, 2005
- 77 Snell, A. persönliche Mitteilung des R & D Managers Functional Fluids der Clariant GmbH, Jan. 2005
- 78 Mollekopf, N. Rauchgaswäsche mit Polyethylenglycolthern. Chemie-Ingenieur-Technik 64 (1992) 11, S. 1006 - 1007

- 79 Piglosiewicz, I. persönliche Mitteilung des R & D Managers Functional Chemicals der Clariant GmbH, März 2009
- 80 Naumann, R. Wärmekapazitätsmessungen nach Scanning-Methoden bis zu hohen Temperaturen. *Journal of Thermal Analysis*, 53 (1998), S. 659 - 669
- 81 Herausgeber: Weiß, S. Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden, Teil 7: Stoffwerte. 1. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981
- 82 Atkins, P. W. Physikalische Chemie. 3. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2001
- 83 Herausgeber: Fischer, K.-F. Taschenbuch der Technischen Formeln. 2. Auflage, Fachbuchverlag Leipzig, 1999
- 84 Hassa, R. Energieversorgung - Sicherheit versus/und Klimaschutz. 1. Tagungsband: "Künftiges Brennstoff- und Technologieportfolio in der Kraftwerkstechnik"; 40. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Dresden, 14. und 15. Okt. 2008, S. 8 - 28
- 85 Wegerich, S.
Witt, A.
Huizeling, E.
Rode, H. Untersuchung zur Nachrüstung einer CO₂-Abscheidetechnologie für das neue E.ON Kraftwerk Maasvlakte 3. Tagungsband: "Verfahren und Anlagen der Hochtemperatur-Energietechnik: Stand und Entwicklungsperspektiven"; 39. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Dresden, 11. und 12. Okt. 2007, S. 271 - 281
- 86 Korkmaz, Ö.
Oeljeklaus, G.
Görner, K. Energiesystemtechnische Bewertung zur Nachrüstung von Kohlekraftwerken mit einer CO₂-Rückhaltung. 1. Tagungsband: "Künftiges Brennstoff- und Technologieportfolio in der Kraftwerkstechnik"; 40. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Dresden, 14. und 15. Okt. 2008, S. 327 - 338
- 87 Pape, D.
Lempe, D. A. Messung zur Kohlendioxidlöslichkeit bei erhöhtem Druck in Bis-(methyldiglykol)amin und in seiner wässrigen Lösung. Bericht des Labors der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg über eine Auftragsmessung, 2000

Anhang 1: Löslichkeit von CO₂ in GenosorbN

Tab. A.1: Löslichkeit von CO₂ in unverdünntem GenosorbN bei 20 °C
(umgerechnet aus [75])

CO ₂ -Partialdruck [bar]	Beladung [g _{CO2} /kg _{WM}]
0,0027	0,0
0,0147	29,253
0,1464	69,252
2,3983	120,395
3,9249	134,325
9,3715	177,707
12,409	201,786
15,851	230,84
22,913	296,311
28,122	352,031
34,454	435,81
39,987	498,097
42,149	538,892
45,312	604,96
47,106	647,148
49,91	750,827
52,843	927,141
55,425	1257,083
56,336	1850,501
56,425	4300,191
56,501	7757,816

Tab. A.2: Löslichkeit von CO₂ in unverdünntem und mit 50 Ma-% Wasser verdünntem
GenosorbN bei verschiedenen Temperaturen (umgerechnet aus [87])

GenosorbN	Temperatur [°C]	CO ₂ -Partialdruck [bar]	Beladung [g _{CO2} /kg _{WM}]
unverdünnt	20	5	150,64
	70	10	90,91
verdünnt (50 Ma-%)	40	3	64,0
		5	63,38
		10	83,93
		15	92,0
	90	3	24,02
		5	31,75
		10	44,085
		15	52,69

Anhang 2: Wärmekapazität von GenosorbN

Tab. A.3: Daten der Wärmekapazitätsmessung $c_p(T)$ für unverdünntes GenosorbN

Temperatur [K]	Temperatur [°C]	spezif. Wärmekapazität [kJ/(kg·K)]
301,04	27,89	2,1856
305,41	32,26	2,1932
309,78	36,63	2,2025
314,15	41,00	2,2161
318,51	45,36	2,2144
322,88	49,73	2,2229
327,25	54,10	2,2295
331,62	58,47	2,2385

Tab. A.4: Daten der Wärmekapazitätsmessung $c_p(T)$ für verdünntes GenosorbN (50 Ma-% Wasser)

Temperatur [K]	Temperatur [°C]	spezif. Wärmekapazität [kJ/(kg·K)]
296,46	23,31	3,5016
300,70	27,55	3,5922
304,94	31,79	3,5998
309,18	36,03	3,6247
313,42	40,27	3,6318
317,66	44,51	3,6512
321,90	48,75	3,6723
326,14	52,99	3,677
330,38	57,23	3,7002
334,62	61,47	3,7178
338,86	65,71	3,7253
343,10	69,95	3,7115
347,34	74,19	3,7479
351,56	78,41	3,7509
300,70	27,55	3,5626
304,94	31,79	3,604
309,18	36,03	3,6396
313,42	40,27	3,6537
317,66	44,51	3,6524
321,90	48,75	3,6782
326,14	52,99	3,7073
330,38	57,23	3,6899
334,62	61,47	3,7214
338,86	65,71	3,7134
343,10	69,95	3,7373
347,34	74,19	3,7499
351,56	78,41	3,7442

Tab. A.5: Berechnete Daten für die Wärmekapazität $c_p(T)$ einer idealen Mischung aus unverdünntem GenosorbN (Werte aus Gl. 3-2a) und Wasser [1]

Temperatur [°C]	spezif. Wärmekapazität [kJ/(kg·K)]		
	GenosorbN	Wasser	ideale Mischung
20	2,174	4,181	3,178
25	2,183	4,179	3,181
30	2,191	4,177	3,184
35	2,199	4,177	3,188
40	2,208	4,177	3,192
45	2,216	4,178	3,197
50	2,224	4,180	3,202
55	2,233	4,182	3,207
60	2,241	4,184	3,212
65	2,249	4,187	3,218
70	2,258	4,190	3,224
75	2,266	4,193	3,229
80	2,274	4,197	3,236

Anhang 3: Lösungswärme von CO₂ in GenosorbN

Tab. A.6: Daten des Experiments zur Bestimmung der Absorptionswärme von CO₂ in unverdünntem GenosorbN

Bedeutung	Symbol	Wert
<u>Mengen:</u>		
Volumenstrom N ₂	\dot{V}_{N_2}	0,38 m ³ _N /h
Volumenstrom CO ₂	\dot{V}_{CO_2}	0,06 m ³ _N /h
Waschmittelmasse	m_{WM}	618,87 · 10 ⁻³ kg
absorbiertes CO ₂	$m_{CO_2,abs}$	19,1 · 10 ⁻³ kg
<u>Temperaturen:</u>		
Gaseintritt	$T_{G,ein}$	19,0 °C
Gasaustritt (max.)	$T_{G,aus}$	22,4 °C
Waschmittel (Anfang)	$T_{WM,1}$	19,1 °C
Waschmittel (Ende)	$T_{WM,2}$	38,1 °C
<u>Stoffdaten:</u>		
molare Masse N ₂	M_{N_2}	28,0134 kg/kmol
molare Masse CO ₂	M_{CO_2}	44,0098 kg/kmol
Wärmekapazität N ₂ (20 °C)	c_{p,N_2}	1,041 kJ/(kg·K)
Wärmekapazität CO ₂ (20 °C)	c_{p,CO_2}	0,8459 kJ/(kg·K)
molares Normvolumen	\bar{v}_N	22,414 m ³ /kmol
Versuchsdauer	t	30 min
<u>Ergebnisse:</u>		
Enthalpieänderung Flüssigkeit	ΔH_{WM}	26,0449 kJ
Enthalpieänderung Gasstrom	ΔH_G	0,9551 kJ
spezif. Absorptionswärme	h_{abs}	1414,6 kJ/kg_{CO2} = 1,41 MJ/kg_{CO2}

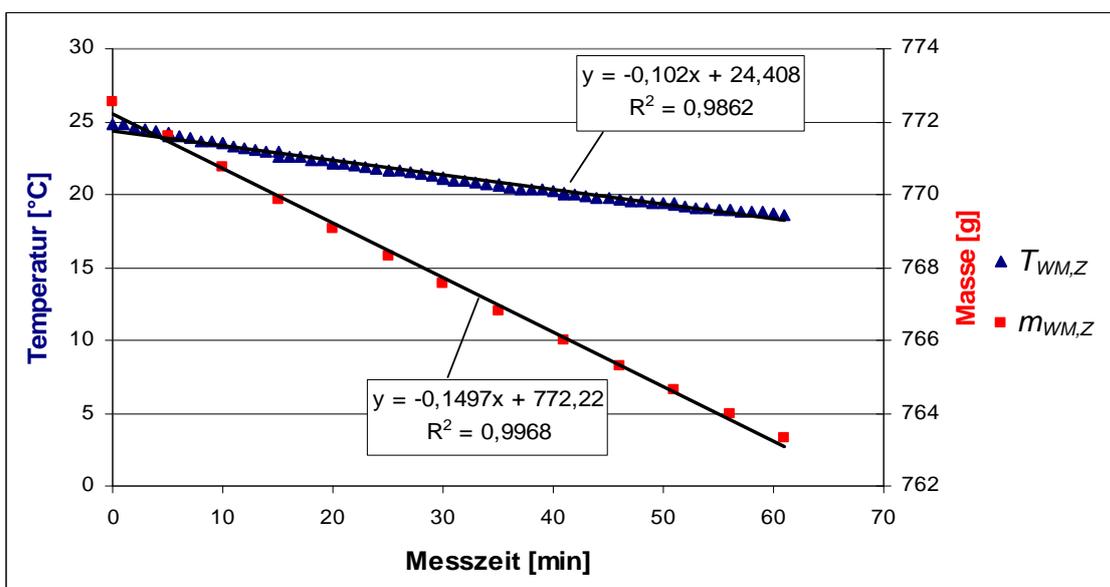


Bild A.1: Verläufe von Waschmitteltemperatur und -gewicht in Abhängigkeit von der Messzeit für den Zusatzversuch

Tab. A.7: Daten des Experiments zur Bestimmung der Absorptionswärme von CO₂ in mit 50 Ma-% Wasser verdünntem GenosorbN

Bedeutung	Symbol	Wert
<u>Mengen:</u>		
Volumenstrom N ₂	\dot{V}_{N_2}	0,37 m ³ _N /h
Volumenstrom CO ₂	\dot{V}_{CO_2}	0,07 m ³ _N /h
Waschmittelmasse (Anfang)	$m_{WM,1}$	779,25 · 10 ⁻³ kg
Waschmittelmasse (Ende)	$m_{WM,2}$	785,25 · 10 ⁻³ kg
mittlere Waschmittelmasse (ohne CO ₂)	\bar{m}_{WM}	774,68 · 10 ⁻³ kg
absorbiertes CO ₂	$m_{CO_2,abs}$	15,15 · 10 ⁻³ kg
Massenabnahme durch Wasserverdunstung	$\frac{dm_{WM,Z}}{dt}$	- 0,150 g/min
<u>Temperaturen:</u>		
Gaseintritt	$T_{G,ein}$	24,8 °C
Gasaustritt	$T_{G,aus}$	26,1 °C
Waschmittel (Anfang)	$T_{WM,1}$	24,1 °C
Waschmittel (Ende)	$T_{WM,2}$	24,6 °C
Temperaturabnahme durch Wasserverdunstung	$\frac{dT_{WM,Z}}{dt}$	- 0,102 K/min
<u>Stoffdaten:</u>		
molare Masse N ₂	M_{N_2}	28,0134 kg/kmol
molare Masse CO ₂	M_{CO_2}	44,0098 kg/kmol
Wärmekapazität N ₂ (20 °C)	c_{p,N_2}	1,041 kJ/(kg·K)
Wärmekapazität CO ₂ (20 °C)	c_{p,CO_2}	0,8459 kJ/(kg·K)
Wärmekapazität H ₂ O (20 °C)	c_{p,H_2O}	4,181 kJ/(kg·K)
molares Normvolumen	\bar{v}_N	22,414 m ³ /kmol
Versuchsdauer	t	61 min
<u>Ergebnisse:</u>		
Enthalpieänderung Flüssigkeit	ΔH_{WM}	18,757 kJ
Enthalpieänderung Gasstrom	ΔH_G	0,851 kJ
spezif. Absorptionswärme	h_{abs}	1286,8 kJ/kg_{CO2} = 1,29 MJ/kg_{CO2}

Anhang 4: Kontinuierliche Bestimmung der Waschmittelbeladung

Tab. A.8: Zusammenhang zwischen Gehalt an anorganischem Kohlenstoff und dynamischer Viskosität für unverdünntes GenosorbN

Messreihe 17 °C		Messreihe 21 °C		Messreihe 25 °C		Messreihe 31 °C	
Viskosität [mPa·s] ^{*)}	Mittelwert Beladung [gC/l _{WM}]	Viskosität [mPa·s] ^{*)}	Mittelwert Beladung [gC/l _{WM}]	Viskosität [mPa·s] ^{*)}	Mittelwert Beladung [gC/l _{WM}]	Viskosität [mPa·s] ^{*)}	Mittelwert Beladung [gC/l _{WM}]
5,538	0	4,914	0	4,368	0	3,691	0
6,960	5,034	6,735	5,889	6,934	6,942	5,091	3,670
9,269	8,058	9,008	10,240	9,667	10,675	6,518	6,942
12,840	11,075	12,417	14,015	11,849	12,175	7,794	8,992
18,676	15,200	15,975	15,740	14,183	16,550	8,422	10,533
24,137	18,320	20,255	18,445	16,360	18,765	8,693	11,004
29,755	20,905	23,166	20,910	17,420	17,696	8,828	11,017
35,130	20,816	24,250	21,505	17,972	19,694		
37,572	22,958	24,860	22,230	18,196	20,240		
38,377	23,892						

^{*)} Viskosität für abweichende Temperaturen korrigiert mit:

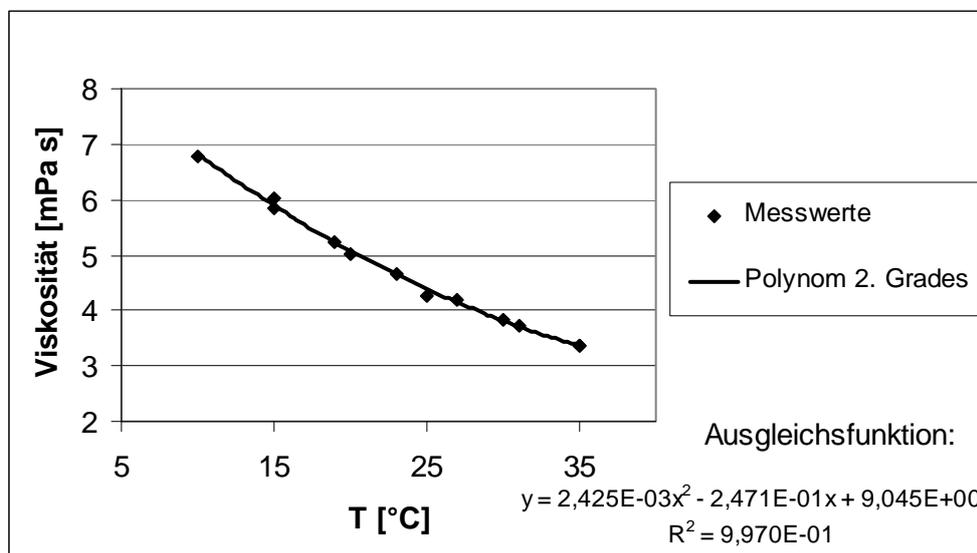


Bild A.2: Abhängigkeit der dynamischen Viskosität von der Temperatur für unbeladenes und unverdünntes GenosorbN

$$\text{Zusammenhang: } \eta[\text{mPa} \cdot \text{s}] = 2,425 \cdot 10^{-3} \cdot T^2[^\circ\text{C}] - 0,2471 \cdot T[^\circ\text{C}] + 9,045 \quad (\text{A-1})$$

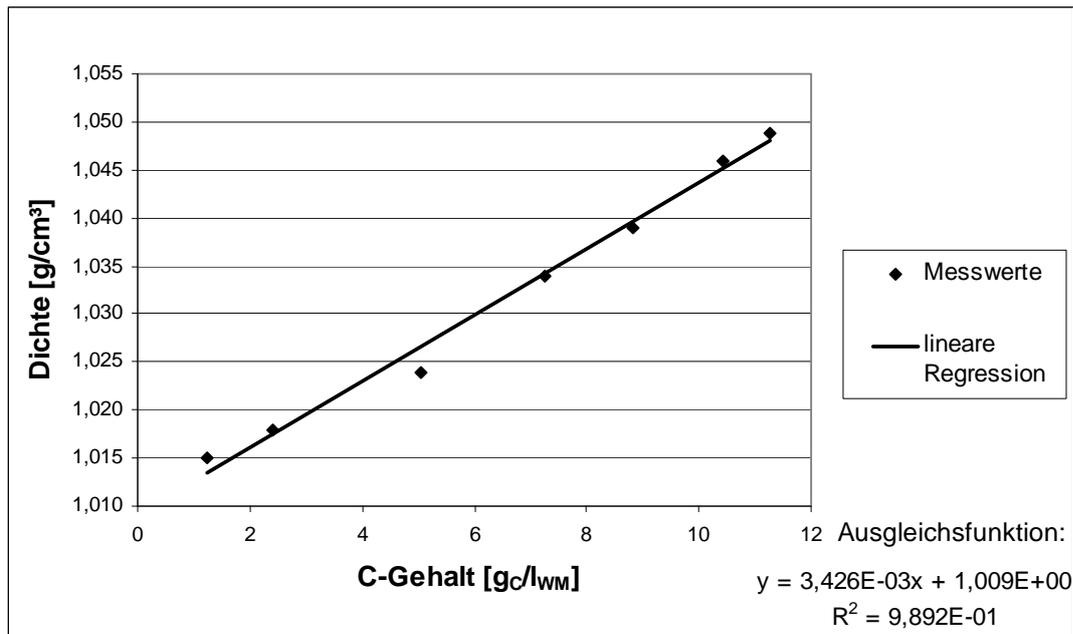


Bild A.3: Abhängigkeit der Dichte vom Kohlenstoffgehalt bei 21 °C für unverdünntes GenosorbN

$$\text{Zusammenhang: } \rho [g / cm^3] = 3,426 \cdot 10^{-3} \cdot (C - \text{Gehalt}) [g_C / kg_{WM}] + 1,009 \quad (\text{A-2})$$

Da die Proben mit einem höheren Wassergehalt vorliegen als bei der Ermittlung der Abhängigkeit der Viskosität vom C-Gehalt, wurde in Bild A.3 die gemessene Dichte mit dem folgenden experimentell bestimmten Zusammenhang zwischen Dichte und Wassergehalt korrigiert:

$$\rho [g / cm^3] = 1,139 \cdot 10^{-3} \cdot (\text{Wassergehalt}) [Ma - \%] + 1,016 . \quad (\text{A-3})$$

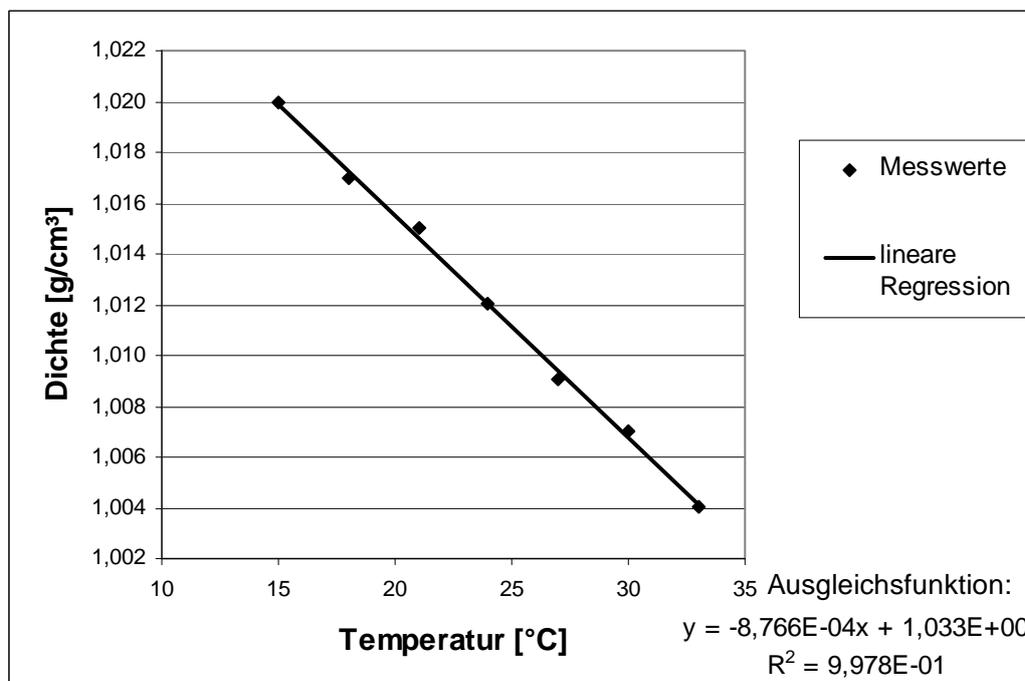


Bild A.4: Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur für unverdünntes GenosorbN

$$\text{Zusammenhang: } \rho [g / cm^3] = -8,766 \cdot 10^{-4} \cdot T [^{\circ}C] + 1,033 \quad (\text{A-4})$$

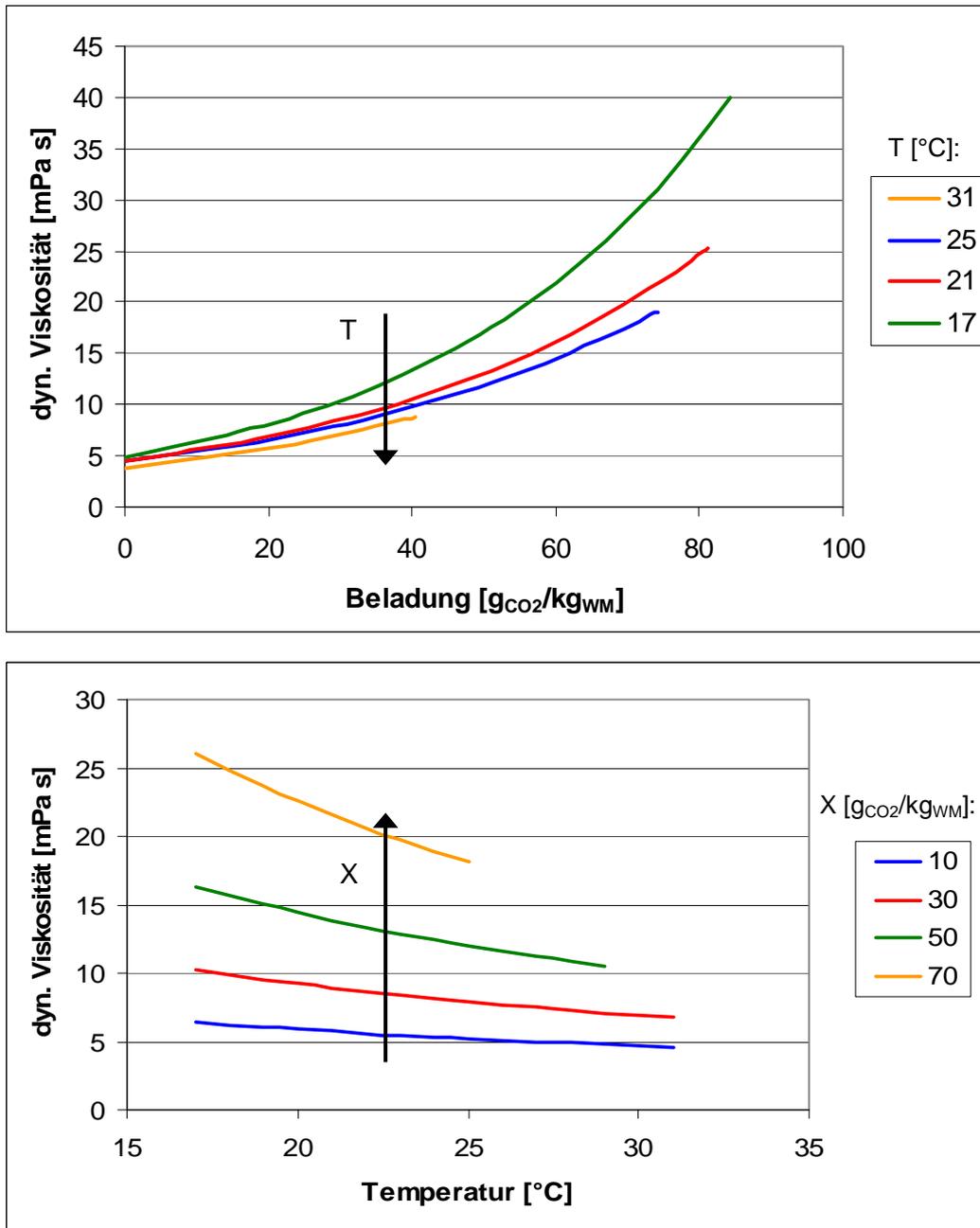


Bild A.5: Einfluss der Beladung (oben) und der Temperatur (unten) auf die Viskosität bei unverdünntem GenosorbN

Tab A.9: Zusammenhang zwischen Gehalt an anorganischem Kohlenstoff und pH-Wert für mit 50 Ma-% Wasser verdünntes GenosorbN bei 18 °C

pH-Wert [-]	Mittelwert Beladung [gC/l _{WM}]
11,63	0,0
10,190	3,246
9,998	4,208
9,927	4,650
9,846	4,675
9,770	5,800
9,662	5,933
9,417	6,942
9,265	8,583
9,139	9,455
8,999	9,557
8,942	10,663
8,906	11,317

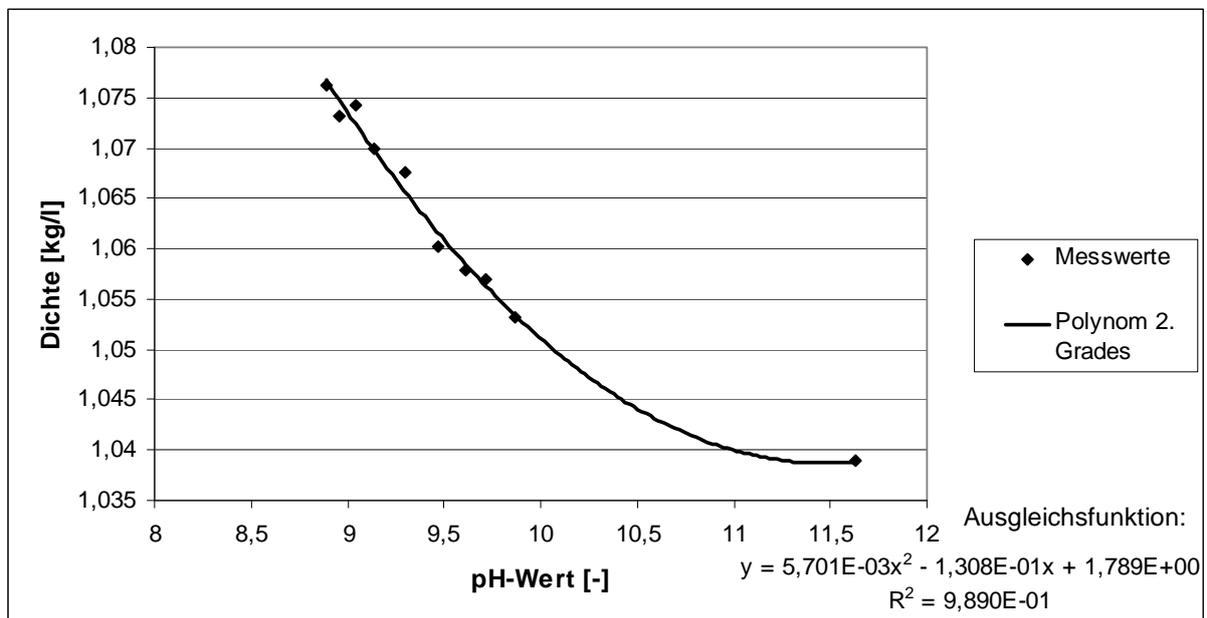


Bild A.6: Zusammenhang zwischen Dichte und pH-Wert bei 18 °C für mit 50 Ma-% Wasser verdünntes GenosorbN

$$\text{Zusammenhang: } \rho[\text{kg/l}] = 5,701 \cdot 10^{-3} \cdot (\text{pH})^2 - 0,1308 \cdot (\text{pH}) + 1,789 \quad (\text{A-5})$$

Anhang 5: Technikumsanlage

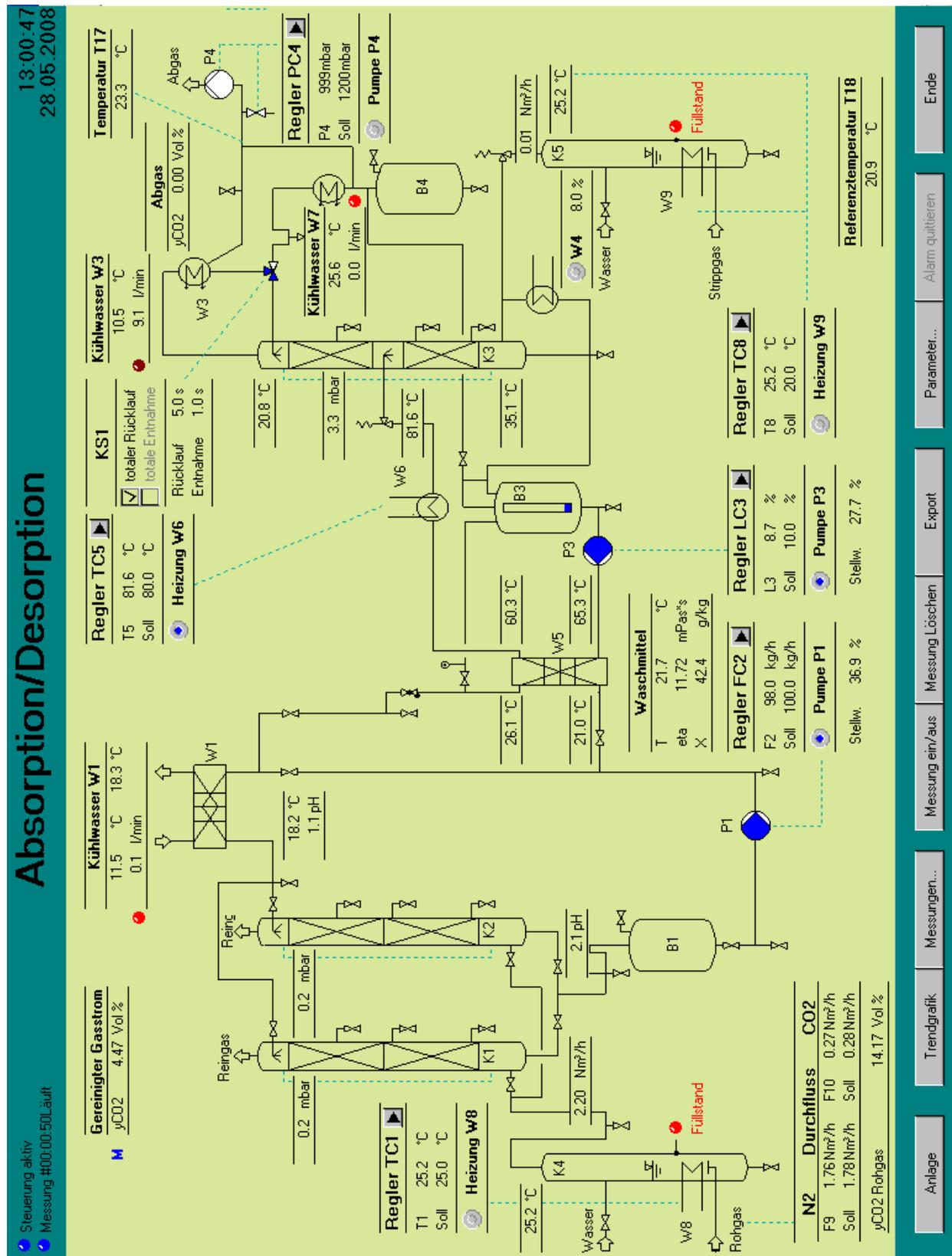


Bild A.7: Display des Prozessleitsystems der Absorptions-/Desorptionsversuchsanlage

Tab. A.10: Messbereiche und Fehlergrenzen der eingesetzten Messtechnik

Messgröße	Messgerät	Messbereich	Messfehler
Rohgasvolumenströme (CO ₂ und N ₂)	EL-FLOW F-201AC, Bronkhorst HI-TEC	CO ₂ : 0 - 1,2 m ³ _N /h N ₂ : 0 - 4 m ³ _N /h	CO ₂ : ≤ 0,78 % v. MW N ₂ : ≤ 1,2 % v. MW
interne Temperaturmessung	PT-100, Typ GTF 101, QVF	0 - 100 °C	≤ 0,3 °C + 0,005 · T [°C]
CO ₂ -Konzentration	Infralyt 40 E, Saxon Junkalor	0 - 20 Vol-%	für Messreihe von 10 h: Nullpunktdrift: ≤ 0,06 % v. MB Empfindlichkeitsdrift: ≤ 0,06 % v. MW Linearitätsabweichung: ≤ 0,12 % v. MB Luftdruckeinfluss: ≤ 0,01 % v. MW/10 hPa
Waschmittel: Viskosität Temperatur Massestrom	Proline Promass 83I, Endress + Hauser	0 - 100 mPa·s 0 - 50 °C 0 - 1000 kg/h	≤ 5 % v. MW ≤ 0,5 °C + 0,005 · T [°C] ≤ 0,125 % + (0,65 kg/h / Messwert) · 100 % v. MW; bei geringem Durchfluss von 50 kg/h kann Fehler auf 1,5 % v. MW steigen
Druck vor Vakuumpumpe	Cerabar T PMC 131, Endress + Hauser	0 - 1,6 bar	≤ 0,0125 bar
externe Temperaturmessung	NiCr-Ni-Thermoelement ZA 9020-FS, Typ K, Almemo	-200 - +1300 °C	≤ 1,5 K
Wirkleistung Heizungen	PA4400A, AV Power, MF Vertrieb elektronischer Messgeräte und Systeme	10 mW - 28,8 kW	≤ 0,1 % v. MW
pH-Wert	HA405-DPA-SC-S8, Mettler Toledo	pH: 0 - 14	Temperatureinfluss: ≤ 0,1 /10K

Abkürzungen: v. MW: vom Messwert
v. MB: vom Messbereich

Anhang 6: Zusammenhang von Stellwert und Wirkleistung des Reboilers

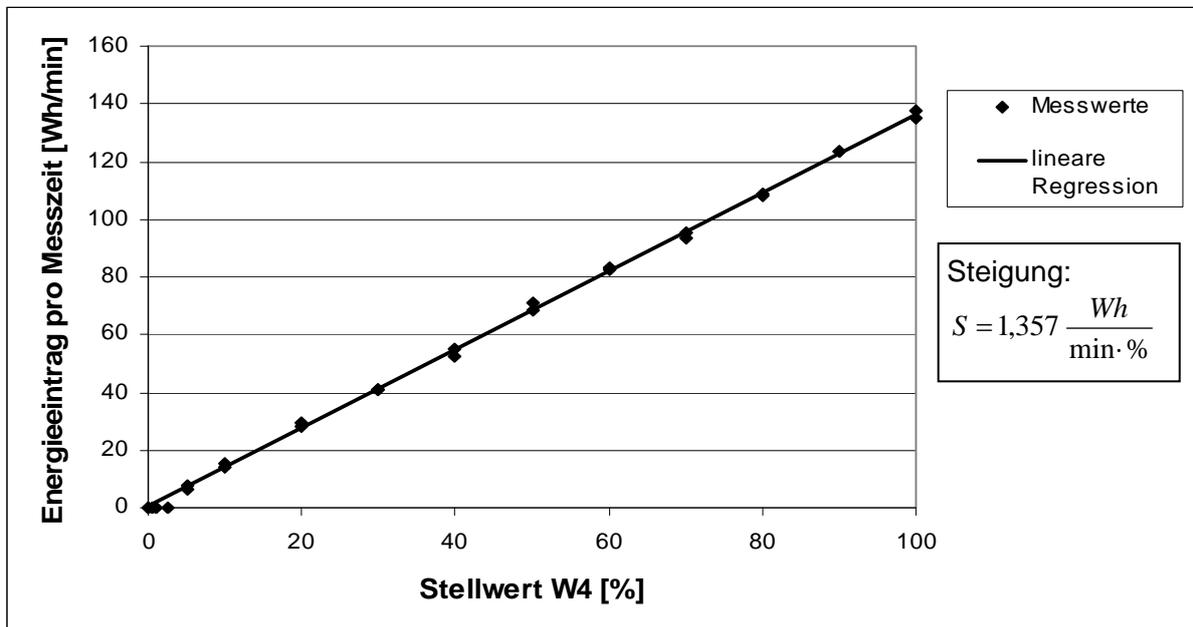


Bild A.8: Abhängigkeit der Wirkleistung des Heizers W4 vom Stellwert

Anhang 7: Messreihen mit unverdünntem GenosorbN

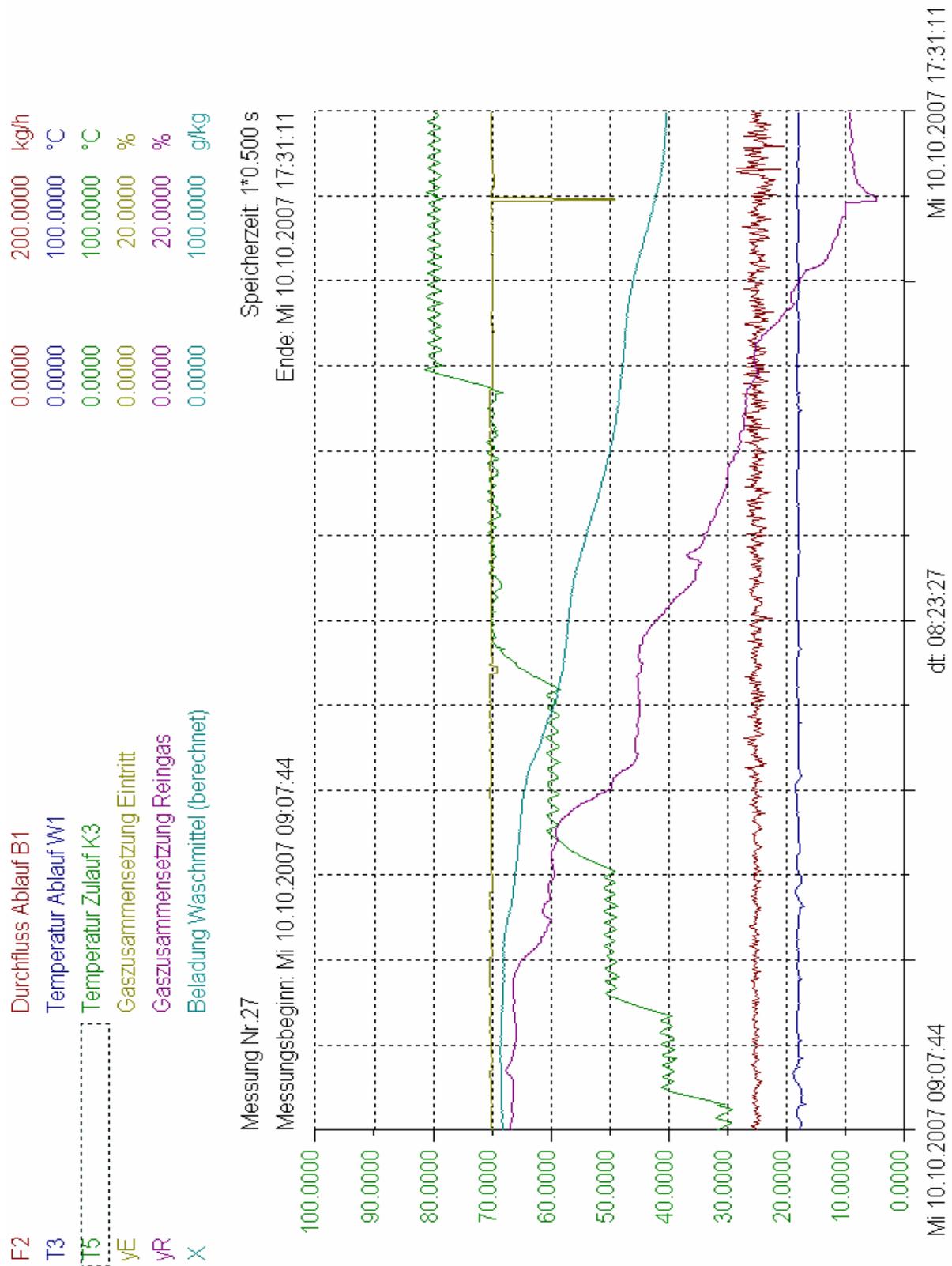


Bild A.9: Beispiel eines Messdatenverlaufs mit ausgewählten Größen aus dem PLS

Temperaturzuordnung: T_3 : Waschmitteltemperatur am Absorbereintritt T_5 : Waschmitteltemperatur am Desorbereintritt T_{21} : Waschmitteltemperatur am ReboileraustrittTab. A.11: Versuchsparameter und Ergebnisse für den Einfluss der Absorbereintritts-temperatur T_3 auf den Abscheidegrad G Messreihe 1: Konstante Werte: $\dot{m}_{WM,ges} = 50 \text{ kg/h}$, $\dot{V}_E = 4 \text{ m}^3\text{N/h}$, $\tilde{y}_{ein} = 14 \text{ Vol-\%}$,

Desorption: Vorheizer W6 (70 °C), mit Isolation

Ergebnisse:				
T_3 [°C]	G [%]	\tilde{y}_{aus} [Vol-%]	X_{reg} [gCO ₂ /kg _{WM}]	X_{bel} [gCO ₂ /kg _{WM}]
10	91,8	1,3	34,2	56,5
12	83,1	2,7	31,6	51,8
14	80,1	3,1	29,9	49,4
16	71,3	4,5	30,8	48,3
18	70,0	4,7	29,7	46,8
20	66,5	5,2	29,1	45,1
22	60,8	6,0	29,3	43,9
24	54,7	6,9	29,5	42,7
26	50,6	7,5	29,2	41,4
28	46,8	8,0	28,6	39,8
30	41,0	8,8	28,6	38,4

Tab. A.12: Versuchsparameter und Ergebnisse für den Einfluss der Rohgaskonzentration \tilde{y}_{ein} auf den Abscheidegrad G Messreihe 2: Konstante Werte: $\dot{m}_{WM,ges} = 50 \text{ kg/h}$, $\dot{V}_E = 4,1 \text{ m}^3\text{N/h}$, $T_3 = 18 \text{ °C}$,

Desorption: Vorheizer W6 (70 °C), mit Isolation

Ergebnisse:				
\tilde{y}_{ein} [Vol-%]	G [%]	\tilde{y}_{aus} [Vol-%]	X_{reg} [gCO ₂ /kg _{WM}]	X_{bel} [gCO ₂ /kg _{WM}]
5	73,7	1,4	28,3	34,7
8	79,7	1,7	29,2	40,4
11	76,6	2,8	28,8	43,4
14	70,0	4,7	29,6	46,7
17	59,9	7,6	31,1	49,0
20	57,3	9,6	30,0	50,2

Tab. A.13: Versuchsparameter und Ergebnisse für den Einfluss des Verhältnisses von Flüssigkeits- zu Gasmenge auf den Abscheidegrad G und den Energiebedarf q
 Messreihe 3: Konstante Werte: $\dot{m}_{WM,ges} = 50 \text{ kg/h}$, $\dot{V}_E = 4,2 \text{ m}^3_{\text{N/h}}$, $T_3 = 18 \text{ }^\circ\text{C}$,

$$\tilde{y}_{ein} = 14 \text{ Vol-}\%, \text{ Desorption: Vorheizer W6, ohne Isolation}$$

Ergebnisse:					
T_5 [°C]	G [%]	$q_{des,gem}$ [MJ/kg _{CO2}]	q_{erw} [MJ/kg _{CO2}]	X_{reg} [g _{CO2} /kg _{WM}]	X_{bel} [g _{CO2} /kg _{WM}]
30	3,1	-	-	66,2	69,6
40	4,2	-	21,6	65,1	68,6
50	13,0	14,4	12,8	62,0	67,8
60	32,6	10,1	7,6	52,3	63,1
70	56,8	6,8	5,1	36,8	53,3
80	78,5	5,9	4,3	21,5	42,9

Messreihe 4: Konstante Werte: $\dot{m}_{WM,ges} = 250 \text{ kg/h}$, $\dot{V}_E = 2 \text{ m}^3_{\text{N/h}}$, $T_3 = 18 \text{ }^\circ\text{C}$,

$$\tilde{y}_{ein} = 14 \text{ Vol-}\%, \text{ Desorption: Vorheizer W6, ohne Isolation}$$

Ergebnisse:				
T_5 [°C]	G [%]	q_{erw} [MJ/kg _{CO2}]	X_{reg} [g _{CO2} /kg _{WM}]	X_{bel} [g _{CO2} /kg _{WM}]
30	11,3	-	72,1	72,4
40	34,7	11,9	66,5	67,4
50	73,1	10,3	49,6	51,4
60	87,4	11,9	35,5	37,6
70	95,6	13,2	23,3	25,6
80	98,0	15,4	15,0	17,2

Tab. A.14: Versuchsparameter und Ergebnisse für die Desorption mit dem Vorheizer W6

Messreihe 5: Konstante Werte: $\dot{m}_{WM,ges} = 50 \text{ kg/h}$, $\dot{V}_E = 4,1 \text{ m}^3_{\text{N/h}}$, $T_3 = 18 \text{ }^\circ\text{C}$,

$$\tilde{y}_{ein} = 14 \text{ Vol-}\%, \text{ Desorption: Vorheizer W6, mit Isolation}$$

Ergebnisse:					
T_5 [°C]	G [%]	$q_{des,gem}$ [MJ/kg _{CO2}]	q_{erw} [MJ/kg _{CO2}]	X_{reg} [g _{CO2} /kg _{WM}]	X_{bel} [g _{CO2} /kg _{WM}]
30	6,0	-	-	68,4	69,9
40	7,0	-	-	68,4	70,0
50	19,0	8,0	7,2	62,5	67,0
60	37,8	6,3	5,4	50,7	60,2
70	66,1	4,6	3,4	32,3	48,5
80	87,7	4,6	3,1	19,5	40,6
90	95,6	5,7	3,4	14,2	36,9

Tab. A.15: Versuchsparameter und Ergebnisse für die Desorption mit dem Reboiler W4

Messreihe 6: Konstante Werte: $\dot{m}_{WM,ges} = 50 \text{ kg/h}$, $\dot{V}_E = 4,0 \text{ m}^3_{\text{N/h}}$, $T_3 = 18 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tilde{y}_{ein} = 14 \text{ Vol-\%}$, Desorption: Reboiler W4, mit Isolation

Ergebnisse:					
$T_{21} \text{ [}^\circ\text{C]}$	$G \text{ [\%]}$	$q_{des,gem} \text{ [MJ/kgCO}_2\text{]}$	$q_{erw} \text{ [MJ/kgCO}_2\text{]}$	$X_{reg} \text{ [gCO}_2\text{/kg}_{\text{WM}}\text{]}$	$X_{bel} \text{ [gCO}_2\text{/kg}_{\text{WM}}\text{]}$
60	41,8	8,5	6,0	50,7	60,9
70	65,3	6,0	4,2	32,4	48,1
80	85,5	5,7	3,7	22,0	42,3

Tab. A.16: Versuchsparameter und Ergebnisse für die Desorption mit der Vakuumpumpe P4

Messreihe 7: Konstante Werte: $\dot{m}_{WM,ges} = 50 \text{ kg/h}$, $\dot{V}_E = 4,1 \text{ m}^3_{\text{N/h}}$, $T_3 = 18 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tilde{y}_{ein} = 14 \text{ Vol-\%}$, Desorption: Vakuumpumpe, mit Isolation

Ergebnisse:				
$p_{des} \text{ [mbar]}$	$G \text{ [\%]}$	$q_{vak} \text{ [MJ/kgCO}_2\text{]}$	$X_{reg} \text{ [gCO}_2\text{/kg}_{\text{WM}}\text{]}$	$X_{bel} \text{ [gCO}_2\text{/kg}_{\text{WM}}\text{]}$
500	5,0	0,13	67,6	68,9
400	4,8	0,17	68,1	69,4
300	5,1	0,23	68,0	69,3
200	8,9	0,33	65,5	67,7
100	20,2	0,51	58,4	63,5

Messreihe 8: Konstante Werte: $\dot{m}_{WM,ges} = 250 \text{ kg/h}$, $\dot{V}_E = 1 \text{ m}^3_{\text{N/h}}$, $T_3 = 16 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tilde{y}_{ein} = 18 \text{ Vol-\%}$, Desorption: Vakuumpumpe, ohne Isolation

Ergebnisse:				
$p_{des} \text{ [mbar]}$	$G \text{ [\%]}$	$q_{vak} \text{ [MJ/kgCO}_2\text{]}$	$X_{reg} \text{ [gCO}_2\text{/kg}_{\text{WM}}\text{]}$	$X_{bel} \text{ [gCO}_2\text{/kg}_{\text{WM}}\text{]}$
500	14,3	0,13	80,3	80,5
400	37,9	0,17	75,6	76,3
300	57,3	0,23	69,4	70,3
200	74,9	0,33	59,5	60,7
140	87,0	0,42	47,8	49,2

Tab. A.17: Versuchsparameter und Ergebnisse für die Desorption mit der Vakuumpumpe P4 und 60 °C im Vorheizer W6

Messreihe 9: Konstante Werte: $\dot{m}_{WM,ges} = 50 \text{ kg/h}$, $\dot{V}_E = 4,1 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$, $T_3 = 18 \text{ °C}$,

$\tilde{y}_{ein} = 14 \text{ Vol-}\%$, Desorption: Vorheizer W6 (60 °C) und Vakuumpumpe, ohne Isolation

Ergebnisse:						
p_{des} [mbar]	G [%]	q_{Vak} [MJ/kg _{CO2}]	$q_{des,gem}$ [MJ/kg _{CO2}]	q_{erw} [MJ/kg _{CO2}]	X_{reg} [g _{CO2} /kg _{WM}]	X_{bel} [g _{CO2} /kg _{WM}]
1000	32,6	0	10,1	7,6	52,3	63,1
500	42,6	0,14	5,6	5,4	41,5	55,6
400	51,4	0,19	4,8	4,6	37,3	52,7
300	63,1	0,26	4,2	3,7	30,1	48,0
200	76,3	0,36	2,4 ^{*)}	3,1	23,4	44,3
100	86,0	0,56	2,9	2,8	17,4	39,4

*) Messfehler

Tab. A.18: Versuchsparameter und Ergebnisse für die Desorption mit der Vakuumpumpe P4 und 70 °C Desorptionstemperatur

Messreihe 10: Konstante Werte: $\dot{m}_{WM,ges} = 50 \text{ kg/h}$, $\dot{V}_E = 4,1 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$, $T_3 = 18 \text{ °C}$,

$\tilde{y}_{ein} = 14 \text{ Vol-}\%$, Desorption: Vorheizer W6 (70 °C) und Vakuumpumpe, mit Isolation

Ergebnisse:						
p_{des} [mbar]	G [%]	q_{Vak} [MJ/kg _{CO2}]	$q_{des,gem}$ [MJ/kg _{CO2}]	q_{erw} [MJ/kg _{CO2}]	X_{reg} [g _{CO2} /kg _{WM}]	X_{bel} [g _{CO2} /kg _{WM}]
1000	68,7	0	5,2	3,6	31,9	48,6
500	86,8	0,15	3,4	2,7	23,7	44,4
400	92,5	0,20	3,3	2,5	18,1	40,3
300	94,1	0,27	2,5 ^{*)}	2,6	16,0	38,3
200	96,7	0,37	3,1	2,6	13,6	36,8
100	98,1	0,58	3,2	2,7	10,7	34,2

*) Messfehler

Messreihe 11: Konstante Werte: $\dot{m}_{WM,ges} = 50 \text{ kg/h}$, $\dot{V}_E = 4,1 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$, $T_3 = 18 \text{ °C}$,

$\tilde{y}_{ein} = 14 \text{ Vol-}\%$, Desorption: Reboiler W4 (70 °C) und Vakuumpumpe, mit Isolation

Ergebnisse:						
p_{des} [mbar]	G [%]	q_{Vak} [MJ/kg _{CO2}]	$q_{des,gem}$ [MJ/kg _{CO2}]	q_{erw} [MJ/kg _{CO2}]	X_{reg} [g _{CO2} /kg _{WM}]	X_{bel} [g _{CO2} /kg _{WM}]
1000	69,0	0	5,7	3,9	32,5	48,6
500	83,7	0,15	5,0	3,0	20,5	41,0
400	91,1	0,20	4,8	2,6	16,5	38,4
300	95,5	0,27	4,2	2,4	12,7	35,7
200	98,0	0,37	3,8	2,5	10,0	33,7
100	99,4	0,58	4,1	2,2	5,4	29,1

Anhang 8: Messreihen mit verdünntem GenosorbN

Temperaturzuordnung:

T_3 : Waschmitteltemperatur am Absorbereintritt

T_5 : Waschmitteltemperatur am Desorbereintritt

T_{21} : Waschmitteltemperatur am Reboileraustritt

Tab. A.19: Versuchsparameter und Ergebnisse für den Einfluss des Verhältnisses von Flüssigkeits- zu Gasmenge auf den Abscheidegrad G und den Energiebedarf q

Messreihe 12: Konstante Werte: $T_3 = 18\text{ °C}$, $\tilde{y}_{ein} = 14\text{ Vol-\%}$,

Desorption: Vorheizer W6 = 80 °C , mit Isolation

Ergebnisse:					
$\dot{m}_{WM,ges}$ [kg/h]	\dot{V}_{ein} [m ³ _N /h]	N_{WM}/N_G [mol _{WM} /mol _G]	Maßnahme	G [%]	$q_{des,gem}$ [MJ/kg _{CO2}]
50	1,9	17,4	weniger Gas	56,4	15,1
50	1,0	34,8	weniger Gas	90,4	20,3
72,5	4,1	12,0	mehr Waschmittel	38,8	13,7
100	4,0	16,7	mehr Waschmittel	44,5	15,2
200	4,0	33,5	mehr Waschmittel	63,5	15,5
400	4,0	66,6	mehr Waschmittel	76,1	20,3
100	2	34,0	weniger Gas + mehr Waschmittel	76,9	17,0

Tab. A.20: Versuchsparameter und Ergebnisse für die Desorption durch Temperaturerhöhung

Messreihe 13: Konstante Werte: $\dot{m}_{WM,ges} = 100\text{ kg/h}$, $\dot{V}_E = 2\text{ m}^3\text{/h}$, $T_3 = 18\text{ °C}$,

$\tilde{y}_{ein} = 14\text{ Vol-\%}$, Desorption: Vorheizer W6, mit Isolation

Ergebnisse:					
T_5 [°C]	G [%]	$q_{des,gem}$ [MJ/kg _{CO2}]	q_{erw} [MJ/kg _{CO2}]	X_{reg} [g _{CO2} /kg _{WM}]	X_{bel} [g _{CO2} /kg _{WM}]
50	11,7	35,3	34,5	35,6	36,4
60	32,9	20,7	19,4	29,4	31,3
70	53,9	15,8	14,9	23,5	26,7
80	71,6	15,6	14,5	18,7	22,8
90	83,4	17,8	15,6	14,3	19,0

Messreihe 14: Konstante Werte: $\dot{m}_{WM,ges} = 100 \text{ kg/h}$, $\dot{V}_E = 2 \text{ m}^3_{\text{N/h}}$, $T_3 = 18 \text{ }^\circ\text{C}$,

$\tilde{y}_{ein} = 14 \text{ Vol-\%}$, Desorption: Reboiler W4, mit Isolation

Ergebnisse:					
$T_{21} \text{ [}^\circ\text{C]}$	G [%]	$q_{des,gem}$ [MJ/kg _{CO2}]	q_{erw} [MJ/kg _{CO2}]	X_{reg} [g _{CO2} /kg _{WM}]	X_{bel} [g _{CO2} /kg _{WM}]
50	4,2	98,1 ^{*)}	98,7	37,8	38,2
60	25,6	25,2	23,9	31,5	33,1
70	48,9	18,8	16,5	25,7	28,5
80	69,5	17,4	9,4	20,5	24,5
90	85,0	17,5	5,0	14,5	19,3

*) Messfehler

Messreihe 15: Konstante Werte: $\dot{m}_{WM,ges} = 100 \text{ kg/h}$, $\dot{V}_E = 2 \text{ m}^3_{\text{N/h}}$, $T_3 = 18 \text{ }^\circ\text{C}$,

$\tilde{y}_{ein} = 14 \text{ Vol-\%}$, Desorption: Reboiler W4 + Vorheizter W6,
mit Isolation

Ergebnisse:					
T_5 und $T_{21} \text{ [}^\circ\text{C]}$	G [%]	$q_{des,gem}$ [MJ/kg _{CO2}]	q_{erw} [MJ/kg _{CO2}]	X_{reg} [g _{CO2} /kg _{WM}]	X_{bel} [g _{CO2} /kg _{WM}]
50	15,2	27,9	24,5	33,3	34,2
60	38,5	18,3	14,7	27,4	29,7
70	59,8	17,3	12,4	22,3	25,7
80	77,6	17,4	13,0	17,7	22,0
90	87,7	16,7	14,3	13,0	17,9

Tab. A.21: Versuchsparameter und Ergebnisse für die Desorption mit der Vakuumpumpe P4 und 50 bzw. 70 °C im Reboiler W4

Messreihe 16: Konstante Werte: $\dot{m}_{WM,ges} = 100 \text{ kg/h}$, $\dot{V}_E = 2 \text{ m}^3_{\text{N/h}}$, $T_3 = 18 \text{ }^\circ\text{C}$,

$\tilde{y}_{ein} = 14 \text{ Vol-\%}$, Desorption: Reboiler W4 (50 °C) und
Vakuumpumpe, mit Isolation

Ergebnisse:						
p_{des} [mbar]	G [%]	q_{vak} [MJ/kg _{CO2}]	$q_{des,gem}$ [MJ/kg _{CO2}]	q_{erw} [MJ/kg _{CO2}]	X_{reg} [g _{CO2} /kg _{WM}]	X_{bel} [g _{CO2} /kg _{WM}]
1000	5,2	0	71,3 ^{*)}	71,8	36,6	37,0
600	18,1	0,10	21,8	20,7	32,6	33,7
500	24,5	0,14	16,2	15,5	30,7	32,2
400	32,7	0,19	13,1	11,9	28,8	30,6
300	41,2	0,25	10,4	10,1	26,7	29,1
200	52,3	0,35	9,9	9,0	23,9	27,0
100	82,6	0,55	36,3	4,2	14,6	19,2

*) Messfehler

Messreihe 17: Konstante Werte: $\dot{m}_{WM,ges} = 100 \text{ kg/h}$, $\dot{V}_E = 2 \text{ m}^3\text{N/h}$, $T_3 = 18 \text{ }^\circ\text{C}$,

$\tilde{y}_{ein} = 14 \text{ Vol-\%}$, Desorption: Reboiler W4 (70 °C) und
Vakuumpumpe, mit Isolation

Ergebnisse:						
p_{des} [mbar]	G [%]	q_{Vak} [MJ/kg _{CO2}]	$q_{des,gem}$ [MJ/kg _{CO2}]	q_{erw} [MJ/kg _{CO2}]	X_{reg} [g _{CO2} /kg _{WMM}]	X_{bel} [g _{CO2} /kg _{WMM}]
1000	48,6	0	20,2	16,3	25,6	28,5
600	67,1	0,10	14,0	11,7	20,9	24,8
500	74,6	0,15	12,8	10,8	19,2	23,4
400	81,9	0,20	12,9	8,6	16,5	21,1
300	94,4	0,27	17,7	1,4	7,6	12,8

Tab. A.22: Versuchsparameter und Ergebnisse für die Desorption mit der Vakuumpumpe P4 und verschiedenen Varianten der Temperaturerhöhung auf 70 °C

Messreihe 18: Konstante Werte: $\dot{m}_{WM,ges} = 100 \text{ kg/h}$, $\dot{V}_E = 2 \text{ m}^3\text{N/h}$, $T_3 = 18 \text{ }^\circ\text{C}$,

$\tilde{y}_{ein} = 14 \text{ Vol-\%}$, Desorption: Vorheizter W6 (70 °C) und
Vakuumpumpe, mit Isolation

Ergebnisse:						
p_{des} [mbar]	G [%]	q_{Vak} [MJ/kg _{CO2}]	$q_{des,gem}$ [MJ/kg _{CO2}]	q_{erw} [MJ/kg _{CO2}]	X_{reg} [g _{CO2} /kg _{WMM}]	X_{bel} [g _{CO2} /kg _{WMM}]
1000 ^{*)}	53,9	0	15,8	14,9	23,5	26,7
600	68,7	0,10	14,7	12,9	19,3	23,2
500	76,3	0,15	12,1	11,2	17,2	21,5
400	78,6	0,20	14,1	12,2	16,0	20,6
300	81,5	0,27	14,3	14,2	15,8	20,4
200	78,3	0,37	22,0	20,6	16,8	21,2
100	68,2	0,58	35,2	34,4	20,4	24,3

*) Daten für Umgebungsdruck aus Messreihe 13

Messreihe 19: Konstante Werte: $\dot{m}_{WM,ges} = 100 \text{ kg/h}$, $\dot{V}_E = 2 \text{ m}^3\text{N/h}$, $T_3 = 18 \text{ }^\circ\text{C}$,

$\tilde{y}_{ein} = 14 \text{ Vol-\%}$, Desorption: Vorheizter W6 und Reboiler
W4 (70 °C) und Vakuumpumpe, mit Isolation

Ergebnisse:						
p_{des} [mbar]	G [%]	q_{Vak} [MJ/kg _{CO2}]	$q_{des,gem}$ [MJ/kg _{CO2}]	q_{erw} [MJ/kg _{CO2}]	X_{reg} [g _{CO2} /kg _{WMM}]	X_{bel} [g _{CO2} /kg _{WMM}]
1000	57,5	0	17,5	13,7	22,5	25,8
600	75,1	0,10	13,7	10,7	18,1	22,4
500	79,8	0,15	12,6	10,2	16,4	21,0
400	84,4	0,20	12,6	10,5	14,3	19,2
300	91,2	0,27	15,3	10,2	11,2	16,4

Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

Abbildungsverzeichnis

Bild 2.1:	Abhängigkeit des Partialdrucks p_i vom Stoffmengenanteil \tilde{x}_i in der flüssigen Phase für ein physikalisches Absorptionsmittel	6
Bild 2.2:	Abhängigkeit des Partialdrucks p_i vom Stoffmengenanteil \tilde{x}_i in der flüssigen Phase für verschieden wirkende Absorptionsmittel	7
Bild 2.3:	Aufbau eines Absorptions-/Desorptionsprozesses	9
Bild 2.4:	Stoffmengenbilanz am Absorber	12
Bild 2.5:	Ermittlung der theoretischen Stufen für den Absorber	12
Bild 2.6:	Differentielles Element einer Füllkörperkolonne	13
Bild 2.7:	Beladungsprofil an der Phasengrenze bei der Absorption	13
Bild 2.8a:	Zusammenhang zwischen dem CO ₂ -Partialdruck und der Löslichkeit von CO ₂ in verschiedenen physikalischen Absorptionsmitteln	16
Bild 2.8b:	Ausschnitt aus Bild 2.8a für kleinere CO ₂ -Partialdrücke	16
Bild 2.9:	Strukturformeln verschiedener Alkanolamine	19
Bild 2.10a:	Zusammenhang zwischen dem CO ₂ -Partialdruck und der Löslichkeit von CO ₂ in verschiedenen Alkanolaminen	21
Bild 2.10b:	Ausschnitt aus Bild 2.10a mit logarithmisch eingeteilter Ordinate für kleinere CO ₂ -Partialdrücke	21
Bild 3.1:	Chemische Struktur von GenosorbN	31
Bild 3.2:	Mögliche Dipolbindungen zwischen BMDGA, CO ₂ und Wasser	33
Bild 3.3a:	Zusammenhang zwischen dem CO ₂ -Partialdruck und der Löslichkeit von CO ₂ in GenosorbN und ausgewählten handelsüblichen Waschmitteln	34
Bild 3.3b:	Ausschnitt aus Bild 3.3a mit logarithmisch eingeteilter Ordinate für kleinere CO ₂ -Partialdrücke	34
Bild 3.4:	Versuchsaufbau für die Ermittlung der CO ₂ -Löslichkeit in verdünntem GenosorbN	35
Bild 3.5:	Zusammenhang zwischen dem CO ₂ -Partialdruck und der Löslichkeit von CO ₂ in unterschiedlich stark verdünntem GenosorbN	36
Bild 3.6:	Einfluss des GenosorbN-Gehaltes im Waschmittel auf die CO ₂ -Löslichkeit	37
Bild 3.7:	NMR-Spektren für den Nachweis der thermischen Waschmittelstabilität bis 120 °C	39
Bild 3.8:	Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität c_p von der Temperatur für unverdünntes GenosorbN	41
Bild 3.9:	Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität c_p von der Temperatur für verdünntes GenosorbN (50 Ma-% Wasser)	42
Bild 3.10:	Spezifische Wärmekapazität von GenosorbN und anderen Waschmitteln	44
Bild 3.11:	Versuchsaufbau für die Bestimmung der Absorptionenthalpie	45
Bild 3.12:	Absorptionenthalpie von CO ₂ in GenosorbN und anderen Waschmitteln	47
Bild 3.13:	Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Kohlenstoff und der Viskosität von unverdünntem GenosorbN	49
Bild 3.14:	Zusammenhang zwischen der CO ₂ -Beladung und der Viskosität von unverdünntem GenosorbN	50

Bild 3.15:	Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Kohlenstoff und dem pH-Wert von mit 50 Ma-% Wasser verdünntem GenosorbN	51
Bild 3.16:	Zusammenhang zwischen der CO ₂ -Beladung und dem pH-Wert von mit 50 Ma-% Wasser verdünntem GenosorbN	52
Bild 4.1:	Absorptions-/Desorptionsversuchsanlage	53
Bild 4.2:	RI-Fließschema der Absorptions-/Desorptionsversuchsanlage	54
Bild 5.1:	Abhängigkeit des Abscheidegrades von der Waschmitteltemperatur am Absorbereintritt	63
Bild 5.2:	Abhängigkeit der Waschmittelbeladung von der Waschmitteltemperatur am Absorbereintritt	63
Bild 5.3:	Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Reingaskonzentration von der Rohgaskonzentration	64
Bild 5.4:	Abhängigkeit der Waschmittelbeladung von der Rohgaskonzentration	64
Bild 5.5:	Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Heizleistung zum Erwärmen von der Desorbereintrittstemperatur für verschiedene WM/Gas-Verhältnisse	65
Bild 5.6:	Abhängigkeit der Waschmittelbeladung von der Desorbereintrittstemperatur für verschiedene WM/Gas-Verhältnisse	65
Bild 5.7:	Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Heizleistung von der Desorbereintrittstemperatur des Vorheizers und der Isolierung	67
Bild 5.8:	Abhängigkeit der Waschmittelbeladung von der Desorbereintrittstemperatur des Vorheizers und der Isolierung	67
Bild 5.9:	Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Heizleistung von der Desorptionstemperatur des Vorheizers und des Reboilers	69
Bild 5.10:	Abhängigkeit der Waschmittelbeladung von der Desorptionstemperatur des Vorheizers und des Reboilers	69
Bild 5.11:	Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Pumpenleistung vom Desorptionsdruck	71
Bild 5.12:	Abhängigkeit der Waschmittelbeladung vom Desorptionsdruck	71
Bild 5.13:	Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Heizleistung vom Desorptionsdruck bei 60 °C im Vorheizer	72
Bild 5.14:	Abhängigkeit der Waschmittelbeladung vom Desorptionsdruck bei 60 °C im Vorheizer	72
Bild 5.15:	Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Heizleistung vom Desorptionsdruck bei 70 °C im Vorheizer/Reboiler	73
Bild 5.16:	Abhängigkeit der Waschmittelbeladung vom Desorptionsdruck bei 70 °C im Vorheizer/Reboiler	73
Bild 5.17:	Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Heizleistung vom WM/Gas-Verhältnis	79
Bild 5.18:	Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Heizleistung von der Desorptionstemperatur des Vorheizers oder Reboilers	81
Bild 5.19:	Abhängigkeit der Waschmittelbeladung von der Desorptionstemperatur des Vorheizers oder Reboilers	81
Bild 5.20:	Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Heizleistung von der Desorptionstemperatur des Vorheizers oder einer Kombination von Reboiler und Vorheizer	83
Bild 5.21:	Abhängigkeit der Waschmittelbeladung von der Desorptionstemperatur des Vorheizers oder einer Kombination von Reboiler und Vorheizer	83

Bild 5.22:	Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Heizleistung vom Desorptionsdruck bei 50 bzw. 70 °C im Reboiler	84
Bild 5.23:	Abhängigkeit der Waschmittelbeladung vom Desorptionsdruck bei 50 bzw. 70 °C im Reboiler	84
Bild 5.24:	Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Heizleistung vom Desorptionsdruck bei 70 °C im Reboiler/Vorheizer	86
Bild 5.25:	Abhängigkeit der Waschmittelbeladung vom Desorptionsdruck bei 70 °C im Reboiler/Vorheizer	86
Bild 5.26:	Abhängigkeit des Abscheidegrades und der Heizleistung vom Desorptionsdruck bei 70 °C im Reboiler bzw. Reboiler und Vorheizer	88
Bild 5.27:	Abhängigkeit der Waschmittelbeladung vom Desorptionsdruck bei 70 °C im Reboiler bzw. Reboiler und Vorheizer	88
Bild A.1:	Verläufe von Waschmitteltemperatur und -gewicht in Abhängigkeit von der Messzeit für den Zusatzversuch	117
Bild A.2:	Abhängigkeit der dynamischen Viskosität von der Temperatur für unbeladenes und unverdünntes GenosorbN	119
Bild A.3:	Abhängigkeit der Dichte vom Kohlenstoffgehalt bei 21 °C für unverdünntes GenosorbN	120
Bild A.4:	Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur für unverdünntes GenosorbN ...	120
Bild A.5:	Einfluss der Beladung und der Temperatur auf die Viskosität bei unverdünntem GenosorbN	121
Bild A.6:	Zusammenhang zwischen Dichte und pH-Wert bei 18 °C für mit 50 Ma-% Wasser verdünntes GenosorbN	122
Bild A.7:	Display des Prozessleitsystems der Absorptions-/Desorptionsversuchsanlage	123
Bild A.8:	Abhängigkeit der Wirkleistung des Heizers W4 vom Stellwert	125
Bild A.9:	Beispiel eines Messdatenverlaufs mit ausgewählten Größen aus dem PLS	126

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1:	Ausgewählte Stoffdaten für physikalische Waschmittel	17
Tab. 2.2:	Ausgewählte Stoffdaten für Alkanolamine	20
Tab. 3.1:	Elektronegativität	32
Tab. 3.2:	Versuchsergebnisse: Löslichkeit von CO ₂ in GenosorbN bei verschiedenen Verdünnungsstufen und einem CO ₂ -Partialdruck von 0,135 bar	36
Tab. 3.3:	Dampfdruck der Bestandteile von GenosorbN bei verschiedenen Temperaturen	38
Tab. 3.4:	Wärmekapazität für verschiedene Strukturgruppen bei T = 20 °C nach Chueh und Swanson	42
Tab. 5.1:	Versuchsplan der Messreihen mit unverdünntem GenosorbN	62
Tab. 5.2:	Zusammenstellung von Betriebsbedingungen und Bewertungsgrößen der Versuchsreihen mit unverdünntem GenosorbN	76
Tab. 5.3:	Versuchsplan der Messreihen mit verdünntem GenosorbN	78
Tab. 5.4:	Zusammenstellung von Betriebsbedingungen und Bewertungsgrößen der Versuchsreihen mit verdünntem GenosorbN (50 Ma-% Wasser)	90
Tab. A.1:	Löslichkeit von CO ₂ in unverdünntem GenosorbN bei 20 °C	114

Tab. A.2:	Löslichkeit von CO ₂ in unverdünntem und mit 50 Ma-% Wasser verdünntem GenosorbN bei verschiedenen Temperaturen	114
Tab. A.3:	Daten der Wärmekapazitätsmessung $c_p(T)$ für unverdünntes GenosorbN	115
Tab. A.4:	Daten der Wärmekapazitätsmessung $c_p(T)$ für verdünntes GenosorbN (50 Ma-% Wasser)	115
Tab. A.5:	Berechnete Daten für die Wärmekapazität $c_p(T)$ einer idealen Mischung aus unverdünntem GenosorbN und Wasser	116
Tab. A.6:	Daten des Experiments zur Bestimmung der Absorptionswärme von CO ₂ in unverdünntem GenosorbN	117
Tab. A.7:	Daten des Experiments zur Bestimmung der Absorptionswärme von CO ₂ in mit 50 Ma-% Wasser verdünntem GenosorbN	118
Tab. A.8:	Zusammenhang zwischen Gehalt an anorganischem Kohlenstoff und dynamischer Viskosität für unverdünntes GenosorbN	119
Tab. A.9:	Zusammenhang zwischen Gehalt an anorganischem Kohlenstoff und pH-Wert für mit 50 Ma-% Wasser verdünntes GenosorbN bei 18 °C	122
Tab. A.10:	Messbereiche und Fehlergrenzen der eingesetzten Messtechnik	124
Tab. A.11:	Versuchsparameter und Ergebnisse für den Einfluss der Absorbereintritts-temperatur T_3 auf den Abscheidegrad G	127
Tab. A.12:	Versuchsparameter und Ergebnisse für den Einfluss der Rohgaskonzentration \tilde{y}_{ein} auf den Abscheidegrad G	127
Tab. A.13:	Versuchsparameter und Ergebnisse für den Einfluss des Verhältnisses von Flüssigkeits- zu Gasmenge auf den Abscheidegrad G und den Energiebedarf q	128
Tab. A.14:	Versuchsparameter und Ergebnisse für die Desorption mit dem Vorheizer	128
Tab. A.15:	Versuchsparameter und Ergebnisse für die Desorption mit dem Reboiler	129
Tab. A.16:	Versuchsparameter und Ergebnisse für die Desorption mit der Vakuumpumpe	129
Tab. A.17:	Versuchsparameter und Ergebnisse für die Desorption mit der Vakuumpumpe und 60 °C im Vorheizer	130
Tab. A.18:	Versuchsparameter und Ergebnisse für die Desorption mit der Vakuumpumpe und 70 °C Desorptionstemperatur	130
Tab. A.19:	Versuchsparameter und Ergebnisse für den Einfluss des Verhältnisses von Flüssigkeits- zu Gasmenge auf den Abscheidegrad G und den Energiebedarf q	131
Tab. A.20:	Versuchsparameter und Ergebnisse für die Desorption durch Temperaturerhöhung	131
Tab. A.21:	Versuchsparameter und Ergebnisse für die Desorption mit der Vakuumpumpe und 50 bzw. 70 °C im Reboiler	132
Tab. A.22:	Versuchsparameter und Ergebnisse für die Desorption mit der Vakuumpumpe und verschiedenen Varianten der Temperaturerhöhung auf 70 °C	133