

Effizienzoptimierte CO₂-Abtrennung in IGCC-Kraftwerken mittels Wassergas-Shift-Membranreaktoren

Sebastian Thomas Schiebahn

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

Effizienzoptimierte CO₂-Abtrennung in IGCC-Kraftwerken mittels Wassergas- Shift-Membranreaktoren

Sebastian Thomas Schiebahn

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 213

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-958-4

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

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2014

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 213

D 82 (Diss., RWTH Aachen University, 2013)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-958-4

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter www.fz-juelich.de/zb/juwel

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Vorwort

Die vorliegende Dissertation ist während meiner Tätigkeit am Institut für Energie- und Klimaforschung – Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3) im Forschungszentrum Jülich entstanden. Am Zustandekommen und Gelingen dieser Arbeit sind eine Reihe von Personen beteiligt, denen ich hiermit danken möchte.

Zuerst möchte ich mich bei meinem Institutsleiter und Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten für die Möglichkeit zur Promotion an dieser spannenden Thematik und der ausgezeichneten Betreuung bedanken. Prof. Dr.-Ing. Viktor Scherer des Lehrstuhls für Energieanlagen und Energieprozesstechnik (LEAT) der Ruhr-Universität Bochum (RUB) danke ich für die Übernahme des Koreferats sowie für die Unterstützung und das Interesse an meinem Thema. Für die schnelle und bereitwillige Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanke ich mich herzlich bei Prof. Dr.-Ing. Reinhold Kneer des Instituts für Wärme- und Stoffübertragung der RWTH Aachen.

Diese Arbeit wäre ohne den Willen und den beherzten Einsatz meines damaligen Abteilungsleiters Prof. Ludger Blum nicht zustande gekommen. Ihm gilt ein ganz besonderer Dank. Ebenfalls bedanken möchte ich mich in diesem Zusammenhang bei Dr.-Ing. Michael Weber, welcher die Betreuung seitens des Abteilungsleiters fortführte.

Als großes Glück erwies sich die Übernahme der fachlichen Betreuung durch Dr. Ernst Riensche. Er hatte jederzeit ein offenes Ohr für mich und unterstützte mich sowohl fachlich als auch menschlich durch seine optimistische und vor allem herzliche Persönlichkeit. Ihm spreche ich meinen tief empfundenen Dank aus.

Den Kollegen der Teerunde gilt mein Dank für zahlreiche anregende Diskussionen, sowohl auf fachlicher als auch persönlicher Ebene. Sie haben wesentlich zu dem guten und produktivem Klima beigetragen und dadurch meine Motivation und Freude zur Arbeit gesteigert. Besonders hervorzuheben sind dabei die langjährigen Teilnehmer Thomas Grube, Dr.-Ing. Dennis Krieg, Jewgeni Nazarko, Alexander Otto und Dr.-Ing. Li Zhao.

Auch außerhalb meines Instituts wurde ich im Rahmen der Helmholtz-Allianz MEMBRAN sowie der Helmholtz Alberta Initiative (HAI) finanziell und fachlich unterstützt. Stellvertretend bedanke ich mich bei Dr. Wilhelm Meulenberg und Dr. Stefan Baumann. Auch in diesem Kreis wurde ich stets vorbehaltlos gefördert. In diesem Rahmen erwies sich die Zusammenarbeit mit Dr.-Ing. Johannes Franz (LEAT - RUB) als besonders wertvoll, dem ich an dieser Stelle meinen gesonderten Dank für seine bereitwillige Unterstützung ausspreche.

Seitens meiner Familie habe ich stets vollste Unterstützung erhalten. Dieser Rückhalt hat mir immer die nötige Kraft gegeben, die Dinge mit einem gewissen Abstand und der notwendigen Gelassenheit zu betrachten sowie meinen Humor zu bewahren. Das ist für mich unersetzbar und ich bin zutiefst dankbar dafür.

Jülich, im Januar 2014

Sebastian Schiebahn

EFFIZIENZOPTIMIERTE CO₂-ABTRENNUNG IN IGCC-KRAFTWERKEN MITTELS WASSERGAS-SHIFT-MEMBRANREAKTOREN

von Sebastian Schiebahn

KURZFASSUNG

Vergasungskraftwerke auf Basis von Kohle und Biomasse (engl. Integrated Gasification Combined Cycle, kurz IGCC) bieten bei der Überführung des festen Brennstoffes in einen gasförmigen Zustand von vornherein einen erhöhten Prozessdruck für einen CO₂-Abtrennschritt. Dies ist aus thermodynamischen Gründen eine der wichtigsten Rahmenbedingungen für eine effiziente CO₂-Abtrennung. Bisher allerdings vermieden prognostizierte Wirkungsgradverluste im Bereich von 6 bis 11 %-Punkten je nach Vergasungsprozess noch nicht die Ausschöpfung dieses Potentials. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, inwiefern Gastrennmembranen durch optimierte Integration in speziell für die Membran modifizierten IGCC-Prozessen auch alle sonstigen Rahmenbedingungen des CO₂-Abtrennprozesses günstig gestalten können.

Zur Schaffung eines Vergleichsmaßstabs wurden sowohl ein Referenzkraftwerk als auch eine Selexol-basierte CO₂-Abtrennung ausgelegt und simuliert. Dabei reduziert sich der Wirkungsgrad von 48,0 auf 38,4 %, dies entspricht einem erheblichen Brennstoffmehrbedarf von 25 %. Die Analyse der Simulationsergebnisse zeigt, dass dies neben dem Eigenbedarf der Selexol-Wäsche und der CO₂-Kompression nach der Niederdruck-Regeneration des Lösungsmittels hauptsächlich der Wassergas-Shift-Reaktion anzulasten ist.

Zur Reduktion des hohen Wirkungsgradverlustes wurde eine zielgerichtete Konzeptentwicklung zur optimierten Integration der Gastrennmembranen durchgeführt. Diese resultierte in der Verwendung einer H₂-selektiven Membran, welche mit der Wassergas-Shift-Reaktion in einem Wassergas-Shift-Membranreaktor (WGS-MR) kombiniert und im 4-End-Modus mit unter Druck stehendem rezirkulierten Abgas im Gegenstrom gespült wird. Zusätzlich wurde als eine neue verfahrenstechnische Komponente der „Membran-Dampfreakuperator“ vorgeschlagen und angewendet, um die Dampfnutzung im Prozess zu optimieren.

Insgesamt gelang es so, alle wirkungsgradschädlichen Energieabflüsse signifikant zu drosseln:

- Reduktion des CO₂-Kompressionsbedarfs dank Erhalt des CO₂-Druckes
- Vermeidung von energetischem Eigenbedarf beim Trennprozess dank Spülgas
- Frischdampfreakuperation und CO-Umsatzsteigerung dank Membranreaktor
- Wassergas-Shift-Reaktionswärmetransport mit dem Spülgas zum Turbinenprozess
- Frischdampfminimierung am WGS-MR dank Membran-Dampfreakuperator

In der Simulation vermochte es „die Membran“ mit all ihren innovativen peripheren Konzeptmerkmalen in der Summe, den Wirkungsgradverlust von 9,6 auf 3,6 %-Punkte zu reduzieren. Das exzellente Potential des IGCC-Prozesses zur verlustarmen CO₂-Abtrennung kann demzufolge weit ausgeschöpft werden, wenn das hier entwickelte Kraftwerkskonzept konsequent bis zur technischen Umsetzung geführt wird.

EFFICIENCY-OPTIMIZED CO₂ SEPARATION IN IGCC POWER PLANTS BY WATER-GAS SHIFT MEMBRANE REACTORS

by Sebastian Schiebahn

ABSTRACT

The conversion of solid fuels such as coal and biomass into syngas in the integrated gasification combined cycle (IGCC) process is carried out at elevated pressure. Since, from a thermodynamic point of view, this is a crucial prerequisite for an efficient CO₂ separation step, IGCC has great potential for incorporating CO₂ separation with a low energy consumption. However, studies predict efficiency penalties in the range of 6–11 %-points depending on the respective gasification process utilized, thus revealing that the thermodynamic potential is not fully exploited. In this thesis, a specially adapted IGCC power plant concept for the optimized implementation of gas separation membranes was developed and investigated in order to evaluate the extent to which the auxiliary boundary conditions can be advantageously designed.

To create a standard of comparison, a reference IGCC power plant as well as a Selexol-based CO₂ scrubbing process were designed and simulated, resulting in an overall efficiency reduction from 48.0 % to 38.4 %. This corresponds to an increase of 25 % in coal consumption. The analysis of the simulation results revealed that, besides the auxiliary demand of Selexol scrubbing and CO₂ compression subsequent to the low pressure regeneration of the solvent, the main contributor to the loss is the water-gas shift reaction.

To reduce this high efficiency penalty, an integration concept was developed to optimize the use of the gas permeation membrane, with parameters better adapted to its special characteristics and mode of operation. The design process resulted in the use of an H₂-selective membrane, which was combined with the water-gas shift reaction to create the water-gas shift membrane reactor (WGS-MR), and which was swept with recirculated flue gas at elevated pressure in countercurrent 4-End mode. In addition, the “membrane steam recuperator” was introduced as a new process unit and integrated to enhance the steam utilization within the entire process.

By this means, all contributions to the efficiency penalty were decreased significantly:

- Reduced CO₂ compression costs due to maintained elevated CO₂ pressure
- Auxiliary power free separation process thanks to sweep gas
- Lower steam demand and enhanced CO conversion thanks to membrane reactor
- Utilization of water gas shift reaction heat in the gas turbine process transferred via sweep gas
- Minimization of steam demand for WGS-MR thanks to membrane steam exchanger

The simulation showed that the membrane in combination with its innovative conceptual features is capable of reducing the efficiency loss from 9.6 to 3.6 %-points. The excellent potential of the IGCC process for energy-efficient CO₂ separation can thus be exploited to its fullest extent if the proposed power plant concept is consistently followed through to technical implementation.

I Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Kurzfassung.....	III
Abstract	V
I Inhaltsverzeichnis	VII
II Abbildungsverzeichnis	XI
III Tabellenverzeichnis	XV
IV Abkürzungsverzeichnis.....	XVII
V Symbolverzeichnis.....	XIX
1 Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2 Kohlendioxidabtrennung in IGCC-Kraftwerken.....	7
2.1 Funktionsweise und Aufbau des IGCC-Prozesses	7
2.2 Demonstrationskraftwerke.....	9
2.3 Routen und Techniken zur Kohlendioxidabtrennung	10
2.3.1 Absorption in Flüssigkeiten	12
2.3.2 Kryogene Luftzerlegung	13
2.3.3 Adsorption an Festkörpern	13
2.3.4 Feststoffreaktion.....	14
2.3.5 Gastrennmembranen	15
3 Beschreibung der Kraftwerkskomponenten.....	17
3.1 Vergaser	17
3.1.1 Thermodynamische Grundlagen	17
3.1.2 Kennzahlen	21
3.1.3 Brennstoffzufuhr.....	22
3.1.4 Vergasungsprinzipien und Bauformen von Vergasern.....	24
3.1.5 Rohgaskühlung	25
3.2 Gasreinigung.....	30
3.2.1 Entstaubung	31
3.2.2 Entschwefelung.....	35
3.3 Gasturbine	40
3.4 Abhitzedampferzeuger und Dampfturbine	43
3.5 Luftzerlegungsanlage	46
3.6 Prozesseinheiten der CO ₂ -Abtrennung.....	47

3.6.1 CO-Konversion	47
3.6.2 Physikalische Wäsche zur CO ₂ -Abtrennung	48
3.6.3 Gastrennmembranen zur CO ₂ -Abtrennung und -Anreicherung	51
3.6.4 CO ₂ -Nachbehandlung	59
4 Literaturstudien zur CO ₂ -Abtrennung im IGCC	61
4.1 IGCC-Basiskonzepte	61
4.2 Post-Combustion Capture und Oxyfuel	62
4.3 Pre-Combustion Capture	63
4.3.1 Einflüsse des Wasserhaushaltes	63
4.3.2 Einflüsse der Prozesseinheiten	64
4.3.3 CO ₂ - und H ₂ -Membranen	65
4.3.4 CO ₂ - und H ₂ -selektive Wassergas-Shift-Membranreaktoren	65
4.4 Ergebnisse der Literaturstudie und Schlussfolgerungen	66
5 Berechnungsgrundlage und Simulationswerkzeuge	69
5.1 Aspen Plus	71
5.2 Membranmodul in Aspen Custom Modeler	72
5.3 EBSILON Professional	76
6 Aufbau und Simulation des Referenz-IGCC	77
6.1 Aufbau des Referenz-IGCC-Kraftwerks	77
6.2 Simulationsergebnisse des Referenz-IGCC-Kraftwerks	80
7 Analyse der Wirkungsgradverluste	83
7.1 Aufbau und Simulation	83
7.2 Aufschlüsselung der Wirkungsgradverluste	86
7.3 Zusammenfassung der Erkenntnisse und Schlussfolgerung	87
8 Konzeptentwicklung und Simulation	89
8.1 Integration des Wassergas-Shift-Membranreaktors	89
8.1.1 Positionierung der Membraneinheit	90
8.1.2 Vergleich H ₂ - gegenüber CO ₂ -selektiver Membran	91
8.1.3 Vergleich 3-End- gegenüber 4-End-Betriebsweise	93
8.1.4 Spülgasquellen für 4-End-Betrieb	96
8.1.5 Auswahl des Membranmaterials	99
8.2 Aufbau und Simulation des Basis-Konzepts mit WGS-MR	100
8.3 Prozessparametervariationen	104
8.3.1 Variation des H ₂ (max)-Abtrenngrades	104

8.3.2 Variation des Vergasungsdruckniveaus	105
8.3.3 Variation des H ₂ O/CO-Verhältnis im Membranreaktor	106
8.4 Einsatz von dampfleitenden Membranen.....	106
8.4.1 Dampfzirkulation	107
8.4.2 Dampfüberbrückung.....	108
8.4.3 Simulationsergebnisse	108
8.5 Ergebnisse der Konzeptentwicklung und Simulation	110
9 Einsatz alternativer Membranmaterialien	113
9.1 Mikroporöse Membranen	113
9.1.1 Variation der H ₂ /CO ₂ -Selektivität	115
9.1.2 Variation der H ₂ /N ₂ -Selektivität.....	116
9.1.3 Variation der H ₂ /H ₂ O-Selektivität	117
9.2 Protonenleitende Membran	118
9.3 Ergebnisse des Einsatzes alternativer Membranen	120
10 Diskussion der Ergebnisse.....	121
10.1 Basiskonzepte ohne Membran	121
10.2 Zielgerichtete Konzeptfindung	121
10.3 Wirkungsgradpotential und technische Herausforderungen.....	123
10.4 Aussagen aus der Prozessparametervariation	124
10.5 Zusätzliche Optimierungspotentiale.....	124
10.5.1 Dampfzirkulation nach dem WGS-MR.....	125
10.5.2 Dampfüberbrückung der Entschwefelung.....	125
10.6 Aussagen zu alternativen Membranmaterialien	125
10.6.1 Mikroporöse Membranen	126
10.6.2 Protonenleitende Membranen	127
11 Zusammenfassung	129
Literaturverzeichnis.....	133
Anhang	143
A Konstanten, Stoffgrößen und Umrechnungen	143
B Vergaser und typische Synthesegaszusammensetzungen	145
C Übersichtstabellen zur Literaturstudie.....	147
D Aspen Plus Grundoperatoren und Ersatzmodule	153
E Simulationsparameter	159
F Prozessschaltbilder der IGCC-Konzepte	165

G Stoffstromtabellen	177
H Einfluss des Brenngases auf den Gasturbinenprozess	191
I Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	193
I.1 Kapitalkosten	193
I.2 Betriebskosten	196
I.3 Brennstoff- und CO ₂ -Zertifikatskosten	197
I.4 Stromgestehungs- und CO ₂ -Vermeidungskosten	199

II Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1	Verlauf der gemittelten Oberflächentemperatur a) der Erde und b) der Konzentrationen von CO ₂ , CH ₄ und N ₂ O in der Atmosphäre [3].....	1
Abbildung 1.2	Fortschreiten des weltweiten CO ₂ -Ausstoßes durch Energieerzeugung in drei Szenarien [5]	3
Abbildung 1.3	Installierte Leistung von Kohlekraftwerken mit CCS im Jahr 2035 [5].....	4
Abbildung 2.1	Schematisches Funktionsprinzip des IGCC-Prozesses.....	7
Abbildung 2.2	Vereinfachte Prozessfließbilder der drei verschiedenen CO ₂ -Abtrennungsmöglichkeiten im IGCC-Kraftwerk	11
Abbildung 2.3	Prinzipschema absorptiver Trennprozesse nach [28].....	13
Abbildung 2.4	Prinzipschemata von Chemical Looping Combustion und Carbonate Looping [28].....	14
Abbildung 2.5	Membranmodul im 3-End-Betrieb.....	16
Abbildung 3.1	Einfluss auf die Rohgaszusammensetzung von a) Vergasungstemperatur T bei $p = 30$ bar und b) Vergasungsdruck p bei $T = 1000$ °C.....	20
Abbildung 3.2	Lock-Hopper nach [36].....	23
Abbildung 3.3	Siemens-Vergaser mit partiellem Quench nach [36].....	26
Abbildung 3.4	Texaco-Vergaser mit Strahlungswärmetauscher nach [20]	27
Abbildung 3.5	Shell-Vergaser nach [36].....	28
Abbildung 3.6	Partikelgrößen verschiedener Staubarten und Reinigungsverfahren [47].....	32
Abbildung 3.7	Funktionsprinzip des Venturi-Wäschers und Abscheideleistung [47].....	34
Abbildung 3.8	Wasserlöslichkeiten verschiedener Gas [46].....	34
Abbildung 3.9	Schema einer MDEA-Entschwefelungsanlage [43]	38
Abbildung 3.10	2-stufiger Claus-Prozess nach [36]	39
Abbildung 3.11	Schaltbild einer offenen Gasturbine und h-s-Diagramm des idealen Joule-Prozess nach [56]	40
Abbildung 3.12	Kombination der Gas- und Dampfturbinenprozesse im T-s-Diagramm	43
Abbildung 3.13	Einfacher Dampfturbinenprozess und T-s-Diagramm des idealen Clausius-Rankine-Prozesses nach [56]	44
Abbildung 3.14	3-Druck-Abhitzedampferzeuger mit Zwischenüberhitzung	44
Abbildung 3.15	Einfluss der Anzahl der Druckstufen im AHDE auf die Effizienz des GuD-Prozesses [60].....	45
Abbildung 3.16	Fließbild einer kryogenen Luftzerlegungsanlage [61]	46
Abbildung 3.17	2-stufiger WGS-Reaktor im Kühler-Sättigerkreislauf nach [36].....	48

Abbildung 3.18	Lösungsmittelbeladung für chemische und physikalische Waschmittel [62].....	49
Abbildung 3.19	2-stufiger Selexol-Prozess [51].....	51
Abbildung 3.20	3-End (a) und 4-End-Betrieb (b) im Gegenstrom	52
Abbildung 5.1	Segmentierung der Membran für das Ersatzmodell	73
Abbildung 6.1	Fließbild des Referenz-IGCC-Prozesses	78
Abbildung 7.1	Fließbild des IGCC-Prozesses mit Selexol-Wäsche	83
Abbildung 7.2	Aufteilung der CO ₂ -abtrennungsbedingten Wirkungsgradverluste im IGCC-Prozess mit Selexol-Wäsche	87
Abbildung 8.1	Positionierungsmöglichkeiten des WGS-MR (in rot gekennzeichnet).....	90
Abbildung 8.2	Typische Partialdruckverläufe im 3-End- und 4-End-Betrieb.....	94
Abbildung 8.3	H ₂ (max)-Abtrenngrad in Abhängigkeit der Membranfläche (a) sowie dabei erreichbare CO ₂ -Reinheit und -Rückhaltegrad (b) im 3-End-Betrieb.....	95
Abbildung 8.4	H ₂ (max)-Abtrenngrad in Abhängigkeit der Membranfläche (a) sowie dabei erreichbare CO ₂ -Reinheit und -Rückhaltegrad (b) im 4-End-Betrieb.....	95
Abbildung 8.5	Partialdruckverläufe in der Membran bei einem molaren Spülgas/Syntheseverhältnis von 1 (a) bzw. 2 (b) und einer Membranfläche von 70.000 m ²	96
Abbildung 8.6	H ₂ (max)-Abtrenngrad in Abhängigkeit des molaren Spülgas/Synthesegas-Verhältnisses (a) sowie dabei erreichbare CO ₂ -Reinheit(b) mit S = 200	97
Abbildung 8.7	Temperaturverläufe in der Membran für verschiedene Spülgas/Synthesegas-Verhältnisse bei einem H ₂ (max)-Abtrenngrad von 80 %.....	98
Abbildung 8.8	Fließbild des IGCC-Prozesses mit Pd-40Cu WGS-MR.....	101
Abbildung 8.9	Partialdruck- und Temperaturverlauf des Pd-40Cu WGS-MR im IGCC	104
Abbildung 8.10	Gesamtwirkungsgrad und benötigte Membranfläche in Abhängigkeit des H ₂ (max)-Abtrenngrads.....	105
Abbildung 8.11	Gesamtwirkungsgrad und benötigte Membranfläche in Abhängigkeit des feedseitigen Überdrucks.....	105
Abbildung 8.12	Gesamtwirkungsgrad und benötigte Membranfläche in Abhängigkeit des H ₂ O/CO-Verhältnisses.....	106
Abbildung 8.13	Fließbild des IGCC-Prozesses mit Pd-40Cu WGS-MR und Dampfzirkulation.....	107
Abbildung 8.14	Fließbild des IGCC-Prozesses mit Pd-40Cu und Dampfzirkulation und -überbrückung.....	108
Abbildung 8.15	Gesamtwirkungsgrad und benötigte Membranfläche der verschiedenen Pd-40Cu WGS-MR-Konzepte in Abhängigkeit des H ₂ O/CO-Verhältnisses	109

Abbildung 9.1	Integration der mikroporösen Membran mit MD-Wassereinspritzung	114
Abbildung 9.2	Integration der mikroporösen Membran mit 2-stufiger Kompression des Abgases	114
Abbildung 9.3	Einfluss der H ₂ /CO ₂ -Selektivität auf den CO ₂ -Rückhaltegrad des mikroporösen WGS-MR im IGCC-Prozess mit Dampfzirkulation	116
Abbildung 9.4	Einfluss der H ₂ /CO ₂ -Selektivität auf den Gesamtwirkungsgrad (a) und die benötigte Membranfläche (b) im IGCC-Prozess mit mikroporösem WGS-MR mit Dampfzirkulation	116
Abbildung 9.5	Einfluss der H ₂ /N ₂ -Selektivität auf die CO ₂ -Reinheit beim IGCC mit mikroporösem WGS-MR mit Dampfzirkulation	117
Abbildung 9.6	Einfluss der H ₂ /N ₂ -Selektivität auf den Gesamtwirkungsgrad (a) und die benötigte Membranfläche (b) im IGCC-Prozess mit mikroporösem WGS-MR mit Dampfzirkulation	117
Abbildung 9.7	Einfluss der H ₂ /H ₂ O-Selektivität auf den Gesamtwirkungsgrad (a) und die benötigte Membranfläche (b) im IGCC-Prozess mit mikroporösem WGS-MR mit Dampfzirkulation	118
Abbildung 9.8	Integration der protonenleitenden Membran mit Wärmeverschiebesystem	119
Abbildung 9.9	Einfluss der minimalen Betriebstemperatur auf den Gesamtwirkungsgrad und die benötigte Membranfläche im IGCC-Prozess mit protonenleitendem WGS-MR	119
Abbildung 10.1	Vergleich der Wirkungsgradverluste bei CO ₂ -Abtrennung im IGCC mittels Selexol-Wäsche und mittels WGS-MR	123
Abbildung 10.2	Übersicht der Wirkungsgradverluste von IGCC-Kraftwerken mit WGS-MR in Abhängigkeit der Membran und der Prozessvariante (DR = Dampfzirkulation; DÜ = Dampfüberbrückung)	127
Abbildung F.1	Prozessschaltbild des Referenz-IGCC-Konzeptes	165
Abbildung F.2	Prozessschaltbild des IGCC-Konzeptes mit Selexol-Wäsche	166
Abbildung F.3	Prozessschaltbild des IGCC-Konzeptes mit Pd-40Cu WGS-MR	167
Abbildung F.4	Prozessschaltbild des IGCC-Konzeptes mit Pd-40Cu WGS-MR und Dampfzirkulation	168
Abbildung F.5	Prozessschaltbild des IGCC-Konzeptes mit Pd-40Cu WGS-MR und Dampfzirkulation und –überbrückung	169
Abbildung F.6	Prozessschaltbild des IGCC-Konzeptes mit mikroporösem WGS-MR und Dampfzirkulation (Variante MD-Wassereinspritzung)	170
Abbildung F.7	Prozessschaltbild des IGCC-Konzeptes mit mikroporösem WGS-MR und Dampfzirkulation (Variante 2-stufiger Kompressor)	171
Abbildung F.8	Prozessschaltbild des IGCC-Konzeptes mit mikroporösem WGS-MR und Dampfzirkulation und –überbrückung (Variante MD-Wassereinspritzung)	172

Abbildung F.9	Prozessschaltbild des IGCC-Konzeptes mit mikroporösem WGS-MR und Dampfzirkulation und –überbrückung (Variante 2-stufiger Kompressor)	173
Abbildung F.10	Prozessschaltbild des IGCC-Konzeptes mit protonenleitendem WGS-MR und Dampfzirkulation.....	174
Abbildung F.11	Prozessschaltbild des IGCC-Konzeptes mit protonenleitendem WGS-MR und Dampfzirkulation und –überbrückung	175
Abbildung G.1	Prozessschaltbild des Referenz-IGCC-Konzeptes (inkl. Stoffstromnummerierung).....	177
Abbildung G.2	Prozessschaltbild des IGCC-Konzeptes mit Pd-40Cu WGS-MR (inkl. Stoffstromnummerierung).....	181
Abbildung G.3	Prozessschaltbild des IGCC-Konzeptes mit Pd-40Cu WGS-MR und Dampfzirkulation und –überbrückung (inkl. Stoffstromnummerierung).....	185
Abbildung I.1	Kapitalkostenmodell	194
Abbildung I.2	Einfluss der CO ₂ -Zertifikatspreise auf die Stromgestehungskosten	200
Abbildung I.3	Einfluss der Membranpreise (a) und der Membranfläche (b) auf die CO ₂ -Vermeidungskosten	200
Abbildung I.4	Einfluss der Membrandicke auf die CO ₂ -Vermeidungskosten am Beispiel des IGCC mit Pd-40Cu WGS-MR und Dampfzirkulation und -überbrückung	201
Abbildung I.5	Einfluss des H ₂ (max)-Abtrenngrades auf die Stromgestehungskosten des IGCC mit einem 10 oder 20 µm Pd-40Cu WGS-MR im Basisfall	201
Abbildung I.6	Einfluss des feedseitigen Überdrucks auf die Stromgestehungskosten des IGCC mit Pd-40Cu WGS-MR im Basisfall	202
Abbildung I.7	Einfluss des H ₂ O/CO-Verhältnisses auf die Stromgestehungskosten des IGCC mit Pd-40Cu WGS-MR.....	202
Abbildung I.8	Einfluss der Parametervariation auf die Stromgestehungskosten ..	203

III Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1	Weltweiter Primärenergiebedarf in drei Szenarien in 10 ⁶ t Öl-Äquivalent [5].....	3
Tabelle 1.2	Gemittelte Kraftwerkskenngrößen und Stromgestehungskosten nach Finkenrath [10].....	6
Tabelle 2.1	Übersicht der Abtrennrouten und der dazugehörigen Gastrennaufgaben nach [28].....	11
Tabelle 2.2	Gastrennverfahren und –materialien nach [13].....	12
Tabelle 3.1	Vergleich der Verdichterleistung bei Nieder- und Hochdruckvergasung.....	21
Tabelle 3.2	Übersicht über Vergaserprinzipien [41].....	24
Tabelle 3.3	Schadstoffkomponenten im Rohgas [42].....	30
Tabelle 3.4	Maximale Schadstoffkonzentration im Abgas nach [22, 39, 43, 45].....	31
Tabelle 3.5	Absorptionsprozesse zur Sauergasentfernung [52].....	36
Tabelle 3.6	Eigenschaften physikalischer Lösungsmittel [51, 63, 64].....	50
Tabelle 3.7	Absolute und relative Löslichkeiten physikalischer Lösungsmittel [51, 63, 64].....	50
Tabelle 3.8	Literaturübersicht von Dünnsfilm-Palladium-Membranen nach Rothenberger [77].....	54
Tabelle 3.9	Molekülgrößen nach Pauling [91] und kinetischer Durchmesser nach [92, 93].....	55
Tabelle 3.10	Literaturübersicht mikroporöser, amorpher Silica-Membranen nach Bredesen [94].....	56
Tabelle 3.11	Literaturübersicht verschiedener keramischer Membranen zur H ₂ -Abtrennung nach Meulenber [92].....	57
Tabelle 3.12	Übersicht wasserstoffselektiver Membranen [14, 33].....	58
Tabelle 3.13	CO ₂ -Reinheitsanforderungen nach DYNAMIS [133].....	59
Tabelle 4.1	IGCC-Studien (NETL) mit sauerstoffgeblasene Flugstromvergaser [138, 139, 140].....	61
Tabelle 5.1	Simulierte Komponenten und verwendete Simulationsprogramme.....	69
Tabelle 6.1	Parameter zur Simulation des Referenz-IGCC-Prozesses.....	79
Tabelle 6.2	Zusammensetzung ausgewählter Stoffströme im Referenz-IGCC-Prozess.....	80
Tabelle 6.3	Ergebnisse der Simulation des Referenz-IGCC-Prozesses.....	81
Tabelle 7.1	Parameter zur Integration der Selexol-Wäsche in den IGCC-Prozess.....	84
Tabelle 7.2	Zusammensetzung ausgewählter Stoffströme im IGCC mit Selexol-Wäsche.....	85

Tabelle 7.3	Ergebnisse der Simulation des IGCC-Prozesses mit Selexol-Wäsche	85
Tabelle 8.1	Zusammensetzung der Stoffströme zur Membrancharakterisierung	89
Tabelle 8.2	Entscheidungskriterien zur Auswahl zwischen H ₂ - und CO ₂ -Membran	92
Tabelle 8.3	Entscheidungskriterien zur Auswahl zwischen 3-End- und 4-End-Betrieb	96
Tabelle 8.4	Parameter zur Simulation des IGCC-Prozesses mit Pd-40Cu WGS-MR	102
Tabelle 8.5	Ergebnisse der Simulation des IGCC-Prozesses mit Pd-40Cu WGS-MR	103
Tabelle 8.6	Zusammensetzung ausgewählter Stoffströme im IGCC-Prozess mit Pd-40Cu WGS-MR	103
Tabelle 8.7	Parameter für Einsatz von Dampfrekuperatoren	109
Tabelle 9.1	Simulationsergebnisse der Varianten des IGCC-Prozesses mit mikroporösen WGS-MR	115
Tabelle A.1	Umgebungsbedingungen und Zusammensetzung trockener bzw. feuchter Luft [43]	143
Tabelle A.2	Zusammensetzung und wichtige Kenngrößen der Steinkohle Pittsburgh #8 [135, 162, 163, 164]	143
Tabelle A.3	Umrechnung gebräuchlicher Permeanzeinheiten (bei linearer Druckabhängigkeit)	144
Tabelle B.1	Eigenschaften ausgewählter Kohlevergasungsverfahren [17], [36], [39], [41], [40], [61]	145
Tabelle C.1	Literaturstudien zur CO ₂ -Abtrennung im IGCC-Prozess	147
Tabelle D.1	Auswahl an Grundoperatoren in Aspen Plus	154
Tabelle D.2	Aufbau der Prozesskomponentenersatzmodelle in Aspen Plus	156
Tabelle E.1	Auflistung der Simulationsparameter	159
Tabelle G.1	Stoffstromauflistung aus Aspen Plus für Referenz-IGCC	178
Tabelle G.2	Stoffstromauflistung aus Aspen Plus für IGCC mit Pd-40Cu WGS-MR	182
Tabelle G.3	Stoffstromauflistung aus Aspen Plus für IGCC mit Pd-40Cu WGS-MR und Dampfrezirkulation und –überbrückung	186
Tabelle H.1	Grenzwerte des Explosionsbereichs für H ₂ /Luft/N ₂ -Gemische (entspricht Brenngas/Oxidator/Inertgas) [169]	191
Tabelle H.2	Gaszusammensetzung von Brenngas und Luft-Brenngasgemisch in ungebranntem Zustand für den Basisfall des IGCC-Prozesses mit WGS-MR [169]	191

IV Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
ACM	Aspen Custom Modeler
AHDE	Abhitzedampferzeuger
13. BImSchV	13. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes
CCS	Carbon Capture & Storage
CCT	Clean Coal Technology
CVD	Chemical Vapor Deposition
DKW	Dampfkraftwerk
DMPEG	Polyethylenglykoldimethylether
DOE	United States Department of Energy
DR	Dampfrezirkulation
DÜ	Dampfüberbrückung
ELECNRTL	Electrolyte non-random two-liquid
EGR	Enhanced Gas Recovery
EOR	Enhanced Oil Recovery
GEE	General Electric Energy
GuD	Gas-und-Dampfturbinen
HD	Hochdruck
IEA	International Energy Agency
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
LCOE	Levelised Cost of Electricity
LZA	Luftzerlegungsanlage
MEA	Monoethanolamin
MD	Mitteldruck
MDEA	Methyldiethanolamin
ND	Niederdruck
NETL	National Energy Technology Laboratory
NMP	N-Methyl-2-Pyrrolidon
PC	Propylencarbonat
PC-Saft	Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory

Abkürzung	Bedeutung
PSA	Pressure Swing Adsorption
RKS-BM	Redlich-Kwong-Soave-Zustandsgl. mit Boston-Mathias-Alpha-Funktion
SCOT	Shell Claus Offgas Treatment
SEWGS	Sorption-Enhanced Water Gas Shift
SSF	Selective Surface Flow
TSA	Temperature Swing Adsorption
waf	Wasser- und Aschefrei
wf	Wasserfrei
WGS	Wassergas-Shift
WGS-MR	Wassergas-Shift-Membranreaktor

V Symbolverzeichnis

Lateinische Zeichen

Symbol	Einheit	Bedeutung
a	–	Schaufelradspezifische Konstante
A	m^2	Fläche
A	Euro	Abschreibungsbetrag (Anhang)
b		Schaufelradspezifische Konstante
BK		Brennstoffkosten
c_p	$J/(mol \cdot K)$	Molare Wärmekapazität bei konstantem Druck
C_i	kg/s	Kohlenstoffmassenstrom im Komponentenstrom i
CO_2		CO_2 -Zertifikatskosten
D		Stilllegungskosten (Anhang)
D_i	m^2/s	Diffusionskoeffizient der Komponente i
E	kWh	Jahresstromproduktion
f		Eskalationsfaktor
F	C/mol	Faradaykonstante
FIX		Fixe Betriebskosten
g_i	J/mol	Freie Enthalpie oder auch Gibbs-Energie der Komponente i
h_i		Molare Enthalpie des Komponentenstroms i
$H_{i,L}$	bar	Henry-Konstante der Komponente i im Lösungsmittel L
H_O	MJ/kg	Brennwert
H_U	MJ/kg	Heizwert
j_i	$mol/(m^2 \cdot s)$	Permeierende Flussdichte der Komponente i
i	$\%$	Zinssatz
I		Kapitalkosten
k		Index der betrachteten Zelle k
K		Kosten (Anhang)
K_p		Gleichgewichtskonstante
KF		Kapazitätsfaktor
L	μm	Membrandicke
\dot{m}	kg/s	Massenstrom
M		Membranerneuerungskosten
\dot{n}	mol/s	Molenstrom

V Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
N	–	Anzahl (der Segemente)
$O\&M$	Euro	Betriebskosten
p	bar	Gesamtdruck
p_i		Partialdruck der Komponente i
P_i	$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^n)$	Permeanz der Komponente i
Pb_i	$\text{mol}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^n)$	Permeabilität der Komponente i
P	W	Leistung
\dot{Q}	W	Wärmestrom
R	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	Allgemeine Gaskonstante
S_i	mol/m^3	Löslichkeitskoeffizient der Komponente i
SGK	Cent/kWh	Stromgestehungskosten
SK	Euro/t	Steinkohlepreis
t		Transportnummer
T	K	Thermodynamische Temperatur
T	a	Gesamtlaufzeit (Anhang)
VAR	Euro	Variable Betriebskosten
x_i		Molanteil der Komponente i in der Gasphase
X_C	%	Kohlenstoffumsetzungsgrad
X_{AG}		Abtrenngrad
X_{RG}		Rückhaltegrad
X_{VG}		Vermeidungsgrad
y_i		Molanteil der Komponente i in der Flüssigphase
Z	Euro	Zinszahlungen

Griechische Zeichen

Symbol	SI-Einheit	Bedeutung
α	–	Permselektivität
$\Delta_R H$	J/mol	Reaktionsenthalpie
Δp	bar	Druckverlust
η_{el}	%	Elektrischer Wirkungsgrad
η_{is}	%	Isentroper Wirkungsgrad
η_{kalt}	%	Kaltgaswirkungsgrad
η_{th}	%	Thermischer Wirkungsgrad
κ	–	Isentropenexponent
λ	–	Verbrennungsluftverhältnis
ν_i	–	Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i
ξ	mol/s	Reaktionsumsatz
ρ	kg/m ³	Dichte
σ	S/cm	Leitfähigkeit
Φ	–	Kühleffektivität

Tiefgestellte Symbole

Symbol	Bedeutung
ab	Abgeführt
B	Brennstoff
C	Kohlenstoff
CCS	Carbon Capture and Storage
CH ₄	Methan
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
DT	Dampfturbine
el	Elektrisch
GT	Gasturbine
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
HD	Hochdruck
i	Komponente oder Komponentengemisch

Symbol	Bedeutung
i.N.	Im Normzustand ($T = 273,15 \text{ K}$, $p = 1,013 \text{ bar}$)
Inst	Instandhaltung
ISO	Definition nach DIN ISO 2314
J	Joule-Prozess
KL	Kühlluft
L	Lösungsmittel
MD	Mitteldruck
MDR	Methandampfreformierung
mech	Mechanisch
ND	Niederdruck
NV	Nebenverbrauch
Perm	Permeat
Pers	Personal
Ret	Retentat
RG	Rauchgas
S	Schaufeloberfläche
s	Adiabat isentrop
t	Gesamt/Total
T	Turbine
TA	Turbinenaustritt
TE	Turbineneintritt
Trans	Transportiert
V	Verdichter
Var	Variable Betriebskosten
Vers	Versicherung
WGS	Wassergas-Shift
zu	Zugeführt

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Das Streben nach mehr Lebensqualität und wirtschaftlicher Entwicklung sowie das Bevölkerungswachstum führen zu dem weltweit wachsenden Energiebedarf. Dieser hat den anthropogenen Ausstoß treibhauswirksamer Gase in den vergangenen Jahrzehnten kontinuierlich sehr stark erhöht. Die Herausforderung besteht darin, den Anspruch auf Wohlstand und Wachstum zu gewährleisten und gleichzeitig dessen Auswirkungen auf die Änderung des Weltklimas auf ein Maß zu beschränken, bei dem größere sowie irreversible Änderungen ausbleiben. Vor allem besonders gefährlichen Folgen, wie das komplette Schmelzen der Polkappen oder die substantielle Abkühlung Europas durch Störung der thermohalinen Zirkulation im Nordatlantik, muss entgegengewirkt werden [1].

Bereits heute sind Auswirkungen des Klimawandels sichtbar. Die eisbedeckte Fläche der Nordhalbkugel betrug im Sommer 1990 5 Mio. km², im Sommer 2010 nur noch 3 Mio. km² und wird voraussichtlich in wenigen Jahrzehnten im Sommer komplett geschmolzen sein [2]. Abbildung 1.1 a) zeigt, dass die durchschnittliche Oberflächentemperatur der Erde in den letzten 50 Jahren kontinuierlich um ca. 0,5 °C angestiegen ist [3]. In diesem Zeitraum erfolgte auch der starke Anstieg der wichtigsten Treibhausgase, Kohlendioxid und Methan. So betrug der CO₂-Gehalt in der Atmosphäre zu vorindustriellen Zeiten über zwei Jahrtausende etwa 280 ppm, während er im 20. Jahrhundert immer stärker auf heute 396 ppm angestiegen ist [4]. Laut dem Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) ist die erhöhte Konzentration klimawirksamer Gase in der Atmosphäre sehr wahrscheinlich bereits heute die Hauptursache für den Anstieg der Durchschnittstemperatur der Erdoberfläche [3].

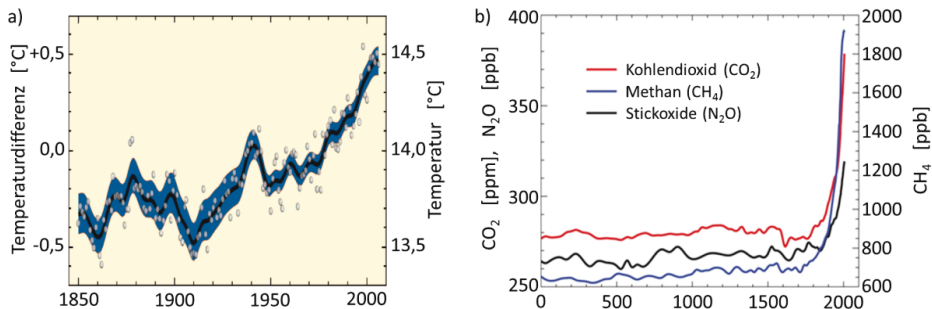


Abbildung 1.1 Verlauf der gemittelten Oberflächentemperatur a) der Erde und b) der Konzentrationen von CO₂, CH₄ und N₂O in der Atmosphäre [3]

Zur Beurteilung der zukünftigen Entwicklung hat die International Energy Agency (IEA) im World Energy Outlook [5] drei Szenarien aufgestellt, die mögliche Trends des Energiebedarfs, des Kohlendioxidausstoßes und des damit verbundenen Temperaturanstiegs aufzeigen. Dazu zählen:

- das „Current Policies“-Szenario, bei dem sich die momentane Energiepolitik weltweit nicht ändert,
- das „New Policies“-Szenario, bei dem aktuelle Ankündigungen verschiedener Staaten zur Energieeinsparung und Klimapolitik umgesetzt werden, und

- das „450“-Szenario, welches einen Weg aufzeigen soll, den CO₂-Gehalt in der Atmosphäre langfristig auf maximal 450 ppm zu beschränken. Dieser Wert wird als Grenze gesehen, um die Erhöhung der Temperatur auf 2 °C im Vergleich zur vorindustriellen Zeit zu begrenzen.

Beim „New Policies“-Szenario wird immer noch eine Temperaturerhöhung von über 3,5 °C erwartet, was zu einem Anstieg des Meeresspiegels von 2 Metern führen würde [5]. Dadurch wären größere Umsiedlungen notwendig sowie die Wahrscheinlichkeiten für Dürren, Überflutungen und Hitzewellen erhöht [5].

Eine genaue Vorhersage des Temperaturanstiegs durch den Anstieg an treibhauswirksamen Gasen ist aufgrund von verstärkenden und abschwächenden Rückkopplungen nur begrenzt möglich. Die durch den Temperaturanstieg induzierten Rückkopplungen sind nicht mehr auf die CO₂-eigene Klimawirkung beschränkt, sondern werden zunehmend auch andere hochklimawirksame Stoffströme verändern wie beispielsweise Eis-Wasser-Dampf-Wolken sowie vielfältige klimarelevante Prozesse in dem hochkomplexen erweiterten System aus Geo-, Kryo-, Hydro-, Bio-, Anthro- und Atmosphäre [6]. Dieses Geschehen wird aber auch in naher Zukunft mit Klimamodellen nicht genau vorhersagbar sein [7]. Dieser unüberwindlich erscheinende und somit dauerhafte Zustand der Vorhersageunsicherheit wird eine weitere Schwierigkeit darstellen, insbesondere immer dann, wenn über notwendigen Handlungsbedarf entschieden werden muss.

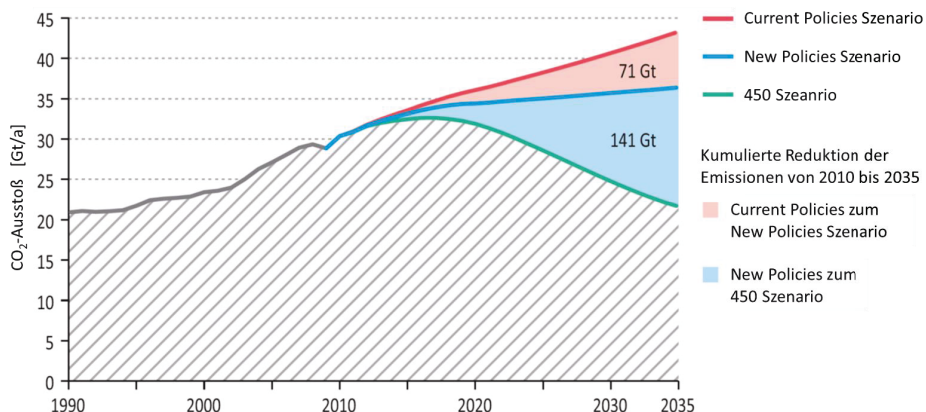
Im Jahre 2009 wurden rund 12 Milliarden Tonnen Öläquivalent zur Deckung des gesamten Primärenergiebedarfs benötigt [5]. Dieser Bedarf soll nach Angaben der IEA je nach Szenario bis 2020 um 17 bis 25 % und bis 2035 um 23 bis 51 % steigen (siehe siehe Tabelle 1.1). In jedem der Fälle wird Kohle auch weiterhin einen wichtigen Bestandteil der weltweiten Energieversorgung übernehmen, bedingt durch die verbreitete Verfügbarkeit, die langanhaltenden Reserven und die kostengünstigen Förderung und Verstromung. Wird zusätzlich ein Ausstieg aus der Nuklearenergie betrachtet, stärkt dies die Rolle der Kohle bei der kostengünstigen Grundenergieversorgung nochmals. So wurden im Jahr 2009 27 % des weltweiten Primärenergiebedarfs durch Kohle gedeckt [5]. Langfristig soll der Anteil weiter steigen und sich zum Beispiel beim „New Policies“-Szenario bei ca. 34 % stabilisieren.

Im Jahr 2009 wurden 47,1 Gigatonnen anthropogene Treibhausgase, bezogen auf das CO₂-Äquivalent, emittiert, wovon über 6 % dem Energiesektor zuzuschreiben sind [5]. Mit 12,5 Gigatonnen produziertem CO₂, was 43 % der CO₂-Emissionen durch Energieerzeugung bzw. 27 % des gesamten Ausstoßes entspricht, stellt Kohle dabei den Hauptanteil dar. Da nun im Zeitraum von 2009 bis 2035 der Ausstoß an CO₂ im „New Policies“-Szenario im Vergleich zum „Current Policies“-Szenario um insgesamt 71 Gigatonnen reduziert wird und im „450“-Szenario sogar um weitere 141 Gigatonnen reduziert werden muss (siehe Abbildung 1.2), gleichzeitig aber der Anteil an Kohle an der Stromproduktion noch weiter steigt, ergibt sich die Notwendigkeit einer Reduzierung der spezifischen CO₂-Produktion, welche auf die produzierte Strommenge bezogen ist.

Tabelle 1.1 Weltweiter Primärenergiebedarf in drei Szenarien in 10^6 t Öl-Äquivalent [5]

			New Policies Szenario		Current Policies Szenario		450 Szenario	
	1980	2009	2020	2035	2020	2035	2020	2035
Kohle	1792	3294	4083	4101	4416	5419	3716	2316
Öl	3097	3987	4384	4645	4482	4992	4182	3671
Gas	1234	2539	3214	3928	3247	4206	3030	3208
Nuklear	186	703	929	1212	908	1054	973	1664
Hydro	148	280	377	475	366	442	391	520
Biomasse & Abfälle	749	1230	1495	1911	1449	1707	1554	2329
Andere Erneuerbare	12	99	287	690	256	481	339	1161
Summe	7219	12132	14769	16961	15124	18302	14185	14870

Dies kann prinzipiell durch zwei Weisen erfolgen: Als erstes kann der Brennstoffbedarf und damit direkt die CO_2 -Produktion durch eine verbesserte Brennstoffausnutzung vermindert werden, was zu den sogenannten Primärmaßnahmen zählt. Dies kann durch eine Erhöhung des elektrischen Wirkungsgrades der Kraftwerke geschehen, wodurch weniger Kohle benötigt wird und gleichzeitig Ressourcen geschont werden. So betrug im Jahr 2008 der weltweite durchschnittliche elektrische Wirkungsgrad der Kohlekraftwerke nur etwa 30 %, während moderne Kohlekraftwerke Wirkungsgrade von 45 % erreichen können [8]. Eine sprunghafte Modernisierung des weltweiten Kohlekraftwerkparcs würde damit eine Senkung des kohlebasierten CO_2 -Ausstoßes um ein Drittel beziehungsweise 4,2 Gt/a bedeuten.

**Abbildung 1.2** Fortschreiten des weltweiten CO_2 -Ausstoßes durch Energieerzeugung in drei Szenarien [5]

Zu den Sekundärmaßnahmen zählt das sogenannte „Carbon Capture“, bei dem das im Kraftwerk entstehende CO_2 separiert und von der Atmosphäre ferngehalten wird. Da das Kraftwerk eine Punktquelle darstellt, die CO_2 in großer Menge liefert, bietet es sich an, die Abtrennung direkt vor Ort durchzuführen. Bei der Behandlung des abgeschiedenen CO_2

ist eine direkte Weiterverarbeitung, z.B. als Edukt in Prozessen der Chemieindustrie, oder eine Speicherung möglich. Letzteres wird in Kombination mit der CO₂-Separation auch unter dem Oberbegriff „Carbon Capture & Storage“ (CCS) zusammengefasst.

Abbildung 1.3 zeigt, wie groß die weltweite Kapazität der kohlebefeuerten Kraftwerke mit CCS für das jeweilige Szenario sein müsste. Insbesondere das „450“-Szenario fordert mit 400 GW installierter Leistung im Jahre 2035, dass 60 % der kohlebasierten Stromerzeugung mit CO₂-Abtrennung verbunden ist. Wird zusätzlich ein Ausstieg aus der Nuklearenergie in den Vorhersagen berücksichtigt, erhöht sich der Anteil weiter auf ca. 70 %. Aufgrund dieser großen Dimension ist die Fraktion an CO₂, die chemisch weiterverwendet werden kann, jedoch beschränkt, weswegen eine großtechnische Verwendung des CO₂ hauptsächlich in Form der Speicherung erfolgen muss. Als Speichermöglichkeiten haben sich insbesondere das „Enhanced Oil Recovery“, also die Nutzung des Kohlendioxids zur Erhöhung der Ausbeute von Öllagerstätten, und die Lagerung in salinen Aquiferen als realistisch herausgestellt [9]. Der Transport des Kohlendioxids dorthin kann bei dieser Dimension entweder mittels Pipeline oder auf Schiffen erfolgen.

Damit die CCS-Technologie auf möglichst geringe ökologische als auch wirtschaftliche Akzeptanzprobleme stößt, muss eine Abtrennung des Kohlendioxids aus den Kraftwerken möglichst verlustarm erfolgen.

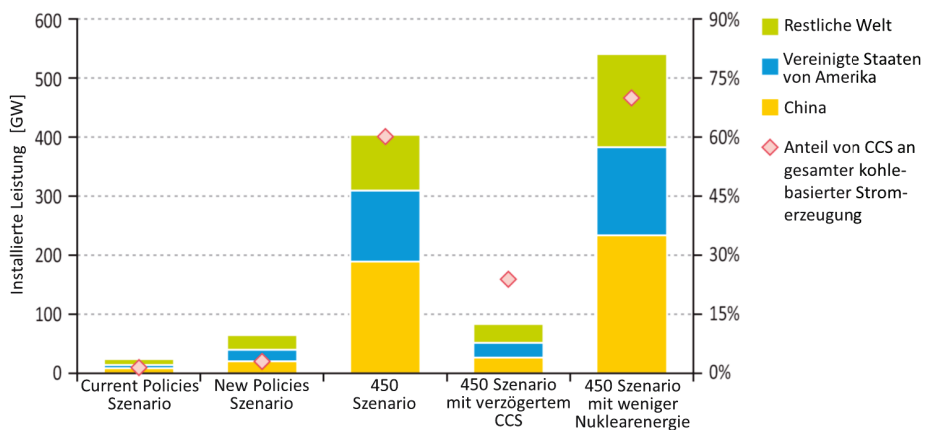


Abbildung 1.3 Installierte Leistung von Kohlekraftwerken mit CCS im Jahr 2035 [5]

Die Verstromung von Kohle kann mittels unterschiedlicher Prinzipien erfolgen. Am weitesten verbreitet ist dabei das konventionelle Dampfkraftwerk, in welchem Kohle verbrannt und die Wärme zur Dampfproduktion verwendet wird. Dieser wird anschließend in einer Dampfturbine entspannt, welche dadurch in Rotation versetzt wird. Die rotierende Welle treibt einen Generator zur Stromproduktion an. Eine Abscheidung des Kohlendioxids bietet sich dort aus dem Rauchgas an. Dieses Verfahren wird auch „Post-Combustion Capture“ genannt. Tabelle 1.2 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse verschiedener Prozesssimulationen zur Abschätzung des Wirkungsgradverlustes und der entstehenden Kosten durch CO₂-Abtrennung durch Finkenrath [10]. Der gemittelte Wirkungsgradverlust ergab sich dabei zu 10,5 %-Punkten im Vergleich zum Kraftwerk ohne CO₂-Abtrennung. Soll weiterhin die gleiche Menge an Strom produziert werden, führt

dies zu einer gravierenden Erhöhung der Kohlebedarfs um 34 %. In Kombination mit den erhöhten Anlagenkosten, ergibt die wirtschaftliche Betrachtung einen Anstieg der Stromgestehungskosten in der Größenordnung von 60 % [10].

Ein alternatives Verfahren zur Verstromung von Kohle bietet das Gas-und-Dampfturbinen- (GuD-) Kombikraftwerk mit integrierter Kohlevergasung IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle). Dieses basiert auf dem hocheffizienten Gas-und-Dampfturbinenprozess, welcher mit Erdgas als Brennstoff heute Wirkungsgrade von über 60 % erreichen kann [11]. Da der GuD-Prozess jedoch nur für gasförmige Brennstoffe nutzbar ist, wird die Kohle zunächst mittels Vergasung unter erhöhtem Druck zu einem gasförmigen Brennstoff, bestehend größtenteils aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff, umgewandelt und anschließend gereinigt. Die IGCC-Technologie weist mehrere Besonderheiten gegenüber dem konventionellen Dampfkraftwerk auf:

- Hoher Anlagenwirkungsgrad: Heutzutage ist es möglich, IGCC-Kraftwerke mit einem Nettowirkungsgrad von über 50 % zu errichten [12].
- Brennstoffflexibilität: Je nach Vergaser kann eine große Bandbreite an Brennstoffen verwendet werden. Insbesondere die Verwendung von Biomasse steht dabei im Fokus aktueller Entwicklung.
- Polygeneration: Neben der Stromproduktion eignet sich das im Vergaser entstehende Synthesegas auch für andere Zwecke, wie zum Beispiel zur Wasserstoffherstellung oder zur Methanolsynthese. Die Bedeutung dieser Möglichkeit könnte insbesondere in Zukunft steigen, da der zunehmende Anteil an schwankender Energieproduktion durch regenerative Energiequellen die konventionellen Kraftwerke zu deutlich erhöhter Flexibilität zwingt.
- Erhöhte Komplexität und Investitionskosten: Die Kombination von Vergasung, Gasreinigung und GuD-Prozess führt zu einer Zunahme der Komplexität der Prozesskette. Außerdem sind die spezifischen Investitionskosten von IGCC-Kraftwerken, bezogen auf die installierte Leistung, um über 17 % größer [12], wobei der genaue Wert stark vom betrachteten Kraftwerk abhängt, da es verschiedenartige IGCC-Ausführungen gibt.

Das IGCC bietet neben der Möglichkeit, das CO₂ aus dem Rauchgas abzutrennen, die Alternative, dieses bereits vor der Verbrennung zu separieren. Dies ist auch unter dem Begriff „Pre-Combustion Capture“ bekannt. Dazu muss das Kohlenmonoxid im Synthesegas mittels der Wassergas-Shift-Reaktion (WGS-Reaktion) zu CO₂ umgewandelt und anschließend abgeschieden werden. Als Abtrennverfahren wird dabei meistens ein Absorptionsverfahren verwendet, bei dem das CO₂ aus dem Synthesegas ausgewaschen wird. Der theoretische Mindest-Energieaufwand der Abtrennung und Kompression ist aufgrund des größeren CO₂-Gehaltes von 25 bis 40 mol-% und des erhöhten Gesamtdrucks von 20 bis 80 bar niedriger als beim Post-Combustion-Verfahren [13]. In Tabelle 1.2 gibt die Zusammenfassung verschiedener Studien wieder. Daraus ist ersichtlich, dass die günstigeren Prozessbedingungen für den Schritt der Abtrennung zu einem kleineren Gesamtwirkungsgradverlust von hier 7,5 %-Punkten führen. So sind die berechneten spezifischen Kosten der CO₂-Abtrennung pro Tonne vermiedenes CO₂ um ca. 26 % niedriger als beim konventionellen Kohlekraftwerk. Allerdings liegen die summierten Stromgestehungskosten für beide Fälle in der gleichen Größenordnung, was

durch die höheren ursprünglichen Stromgestehungskosten des IGCC-Kraftwerks begründet ist.

Tabelle 1.2 Gemittelte Kraftwerkskenngrößen und Stromgestehungskosten nach Finkenrath [10]

	Konventionelles Kohledampfkraftwerk	GuD-Kombikraftwerk mit integrierter Kohlevergasung (IGCC)
Elektr. Wirkungsgrad ohne CCS	41,4%	41,4%
Elektr. Wirkungsgrad mit CCS	30,9%	33,1%
Wirkungsgradverlust	10,5 %-Punkte	7,5 %-Punkte
Erhöhter Brennstoffbedarf	34,0%	25,1%
Stromgestehungskosten ohne CCS	66 USD/MWh	75 USD/MWh
Stromgestehungskosten mit CCS	107 USD/MWh	104 USD/MWh
CO ₂ -Vermeidungskosten	58 USD/t _{CO2}	43 USD/t _{CO2}

Zur weiteren Minimierung des Aufwandes der CO₂-Abtrennung wird nach Alternativen zu den konventionellen Absorptionsverfahren gesucht, um mit diesen Verfahren gleichzeitig sowohl die Verluste der Gastrennung selbst als auch die Verluste weiterer CCS-bedingter Prozesse, wie zum Beispiel der CO₂-Kompression, zu mildern. Eine Möglichkeit besteht in der Verwendung von Gastrennmembranen. Darunter existiert eine große Vielfalt an verschiedenen Membrantypen, sowohl zur CO₂-, H₂- als auch O₂-Abtrennung, welche sich in sehr unterschiedlichen Entwicklungsstadien befinden und auf verschiedene Weisen zur CO₂-Abtrennung eingesetzt werden können [14, 15].

Ziel dieser Arbeit ist es, effizienzoptimierte Konzepte und Verfahren für ein IGCC mit Pre-Combustion Capture mittels Gastrennmembranen zu entwickeln und diese energetisch zu bewerten. Als Ausgangsbasis der berechneten Konzepte wird ein Referenz-IGCC-Kraftwerk ohne CO₂-Abtrennung festgelegt. Anschließend wird ein Konzept mit CO₂-Abtrennung mittels physikalischer Wäsche thermodynamikbasiert simuliert sowie die Resultate ausgewertet, um so die Wirkungsgradverluste den jeweiligen Einzeleffekten quantitativ zuzuordnen. Danach werden die Funktionsweise und das daraus entstehende Potential der Gastrennmembranen untersucht, damit bestimmt werden kann, wie diese am besten in das Kraftwerk integriert werden können. Aus den gewonnenen Erkenntnissen der Analyse der Wirkungsgradverluste in Kombination mit dem Verständnis der Verbesserungspotentiale der Gastrennmembranen wird ein optimiertes Konzept für ein ausgewähltes Membranmaterial entwickelt sowie simuliert und bewertet. Darauf folgend wird das Konzept an alternative Membranen angepasst, so dass die Einflüsse verschiedener Membrankenngrößen, wie nicht-ideale Selektivitäten und unterschiedliche Betriebstemperaturen, auf den Gesamtprozess quantitativ beurteilt werden können.

2 Kohlendioxidabtrennung in IGCC-Kraftwerken

Das Kombikraftwerk mit integrierter Vergasung, genannt IGCC, hat vom Grundkonzept her einerseits Potential für besonders effiziente Verstromung, ist aber andererseits hochkomplex. Es basiert auf dem Gas- und Dampfkombiprozess, welcher für die Verstromung von Erdgas verwendet wird. In diesem Kapitel wird der prinzipielle Aufbau des IGCC-Prozesses und seiner Prozesseinheiten erläutert. Die detaillierte Beschreibung der Komponenten befindet sich nachfolgend in Kapitel 3. Im Anschluss wird kurz die Historie der wichtigsten Demonstrationskraftwerke beschrieben. Abschließend wird auf verschiedene Routen zur Abtrennung von CO₂ und die dafür relevanten Abtrenntechniken eingegangen.

2.1 Funktionsweise und Aufbau des IGCC-Prozesses

Durch die Kombination der Verbrennung eines Gases im Gasturbinenprozess mit der anschließenden Abwärmenutzung in einem Dampfprozess kann die Verstromung deutlich effizienter erfolgen. So liegt der heute erreichbare elektrische Wirkungsgrad von erdgasbefeuerten GuD-Kraftwerken bei etwa 60 % [11], während moderne kohlebasierte Dampfkraftwerke maximal 45 % erzielen [16]. Da jedoch der Gasturbinenprozess nur für gasförmige Brennstoffe nutzbar ist, muss zuvor eine Umsetzung der Kohle oder der Biomasse in ein brennbares Gas erfolgen. Dieser Prozess wird als Vergasung bezeichnet.

Der grundlegende Aufbau jedes IGCC-Kraftwerks ist gleich. Die Abfolge der Basisschritte wird in Abbildung 2.1 veranschaulicht und setzt sich aus den folgenden Teilprozessen zusammen:

- Vergasung – Umsetzung eines festen Brennstoffs mit einem Vergasungsmittel wie Sauerstoff und Dampf zu einem brennbaren Gas im Vergaser
- Gasreinigung – Reinigung des erzeugten Synthesegases von Schadstoffen wie zum Beispiel Staub und Schwefelverbindungen
- GuD-Prozess – Verbrennung und Entspannung des gereinigten Synthesegases in einer Gasturbine mit anschließender Abwärmenutzung zur Dampferzeugung in einem Dampfkreislauf zwecks Stromproduktion

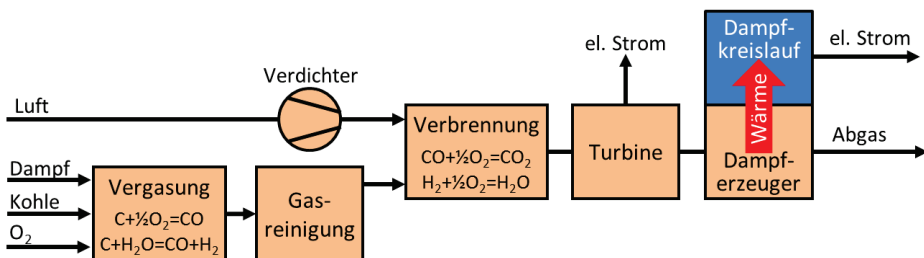


Abbildung 2.1 Schematisches Funktionsprinzip des IGCC-Prozesses

Beim Vergasungsprozess wird ein fester Brennstoff wie zum Beispiel Kohle oder Biomasse mit einem Vergasungsmittel unterstöchiometrisch oxidiert und dabei in ein brennbares Gas umgesetzt. Dazu wird dem Vergaser vorbehandelte Kohle entweder

getrocknet oder in Form einer Kohle-Wasser-Suspension unter erhöhtem Druck von üblicherweise 25-80 bar zugeführt. Als Vergasungsmittel kann entweder Luft oder in einer Luftzerlegungsanlage aufkonzentrierter Sauerstoff verwendet werden. Außerdem ist eine Zuführung des zur Oxidation benötigten Sauerstoffs in gebundener Form wie zum Beispiel als Kohlendioxid oder Wasserdampf möglich. Die Vergasertypen werden hinsichtlich der Fest-Gas-Kontaktierung in Festbett-, Wirbelschicht- und Flugstromvergaser unterteilt und unterscheiden sich im Temperaturniveau, dem Stoffumsatz und der Zusammensetzung des produzierten Synthesegases. Aufgrund des erzielbaren hohen Kohlenmonoxid- und Wasserstoffanteils im Synthesegas und der nahezu vollständigen Umsetzung des Brennstoffes werden für das IGCC bevorzugt Flugstromvergaser verwendet, die bei Temperaturen über 1200 °C oberhalb des Ascheschmelzpunktes betrieben werden.

Das entstandene Synthesegas muss nach der Vergasung gereinigt werden. Da die heute großtechnisch angewandten Reinigungsverfahren nur bei Temperaturen unter 50 °C angewendet werden, ist eine Abkühlung des Gasstroms notwendig. Dies kann mittels Zumischung, genannt Quenchen, sowohl von Wasser als auch von zurückgeführtem kaltem Synthesegas erfolgen. Alternativ kann die Wärme mittels Wärmetauschern abgeführt und beispielsweise zur Dampfproduktion genutzt werden.

In der Gasreinigung muss das Synthesegas von Staub, Schwefelverbindungen, Ammoniak sowie Alkali- und Halogenidverbindungen gesäubert werden, um sowohl die Gasturbine vor Schäden zu schützen als auch die Emissionsgrenzwerte seitens des Gesetzgebers im Abgas einzuhalten. Dabei werden zur Entstaubung üblicherweise Zyklone oder Kerzenfilter verwendet. Die abgetrennte Asche kann entweder direkt deponiert oder erneut dem Vergaser zugeführt werden, um den verbleibenden Kohlenstoffgehalt in der Asche weiter zu senken und somit den Umsetzungsgrad des Brennstoffes zu erhöhen. Die Entschwefelung wird mittels Absorption in einer chemischen oder physikalischen Wäsche durchgeführt. Zur Abtrennung der wasserlöslichen Verunreinigungen wie zum Beispiel Ammoniak und Chlorwasserstoff werden Wasserwäschen eingesetzt. Diese dienen zusätzlich zur abschließenden Feinentstaubung des Synthesegases.

Nach der Gasreinigung wird das Synthesegas dem GuD-Prozess zugeführt. Dort wird das Gas unter Druck in einer Brennkammer verbrannt. Die dafür benötigte Verbrennungsluft wird in einem Verdichter angesaugt und komprimiert. Das heiße Abgas wird in einer Turbine entspannt, was diese in Rotation versetzt und über eine Welle einen Generator zur Stromproduktion antreibt. Nach der Entspannung in der Gasturbine wird die verbleibende, erhöhte Temperatur des Abgases von ungefähr 600 °C in einem Abhitzedampferzeuger (AHDE) zur Verdampfung von unter Druck befindlichem Wasser genutzt. Dieser wird in einer Dampfturbine entspannt, deren Rotation ebenfalls einen Generator antreibt. Der Dampf wird nach der Entspannung kondensiert, mittels einer Pumpe komprimiert und erneut dem Dampferzeuger zugeführt, wodurch sich der Wasser-Dampf-Kreislauf schließt.

2.2 Demonstrationskraftwerke

Das weltweit erste IGCC-Kraftwerk wurde 1972 in Lünen gebaut und bis 1977 betrieben [17]. Die Umsetzung der Kohle zum Rohgas erfolgte in einem luftgeblasenen Festbettvergaser. Das Kraftwerk erzeugte eine Nettoleistung von 163 MW und erreichte einen Nettowirkungsgrad von 34 % bezogen auf den Brennwert H_o der Kohle entsprechend etwa 35 % bezogen auf den Heizwert H_u [17].

In den 90er Jahren wurden mehrere Demonstrationskraftwerke gebaut, die teilweise noch heute in Betrieb sind. Als Teil des Clean Coal Technology (CCT) Programms des United States Department of Energy (DOE) wurde 1995 das Wabash River IGCC-Kraftwerk in West Terre Haute, USA, in Betrieb genommen. Das Rohgas wird in einem sauerstoffgeblasenen, zweistufigen E-Gas-Vergaser erzeugt und in einem GuD-Block von General Electric verstromt [18]. Bei einer Nettostromproduktion von 262 MW wird ein Nettowirkungsgrad für die Kohleverstromung von 40 % (H_o) erreicht [19].

Als zweites Kraftwerk des CCT-Programms wird das Tampa Electric IGCC in Polk County, USA, seit 1996 mit 250 MW elektrischer Nettoleistung betrieben. Hier wird ein sauerstoffgeblasener TEXACO-Flugstromvergaser mit Strahlungs- und Konvektionswärmetauschern zur Wärmenutzung eingesetzt [20]. Der Nettowirkungsgrad wird dabei mit 37 % (H_u) angegeben [20].

In Europa wurde 1994 das ein Jahr zuvor errichtete 250 MW IGCC in Buggenum, Niederlande, von Erdgas- auf Kohlebetrieb umgestellt und wird nun von Nuon, einer Tochtergesellschaft des Energieversorgers Vattenfall, geleitet. Zur Vergasung wird ein Shell-Flugstromvergaser mit Gasquench und Konvektionswärmetauschern eingesetzt. Der GuD-Block wurde von Siemens errichtet. Bei der Auslegung des Kraftwerks wurde die Möglichkeit einer variablen Brennstoffversorgung berücksichtigt, so dass es mit Kohlen unterschiedlicher Qualität sowie mit Erdgas betrieben werden kann. Der Nettowirkungsgrad wird mit 43 % (H_u) für Steinkohle angegeben [21]. Das zweite in Europa errichtete IGCC-Kraftwerk mit einer Nettostromproduktion von 300 MW befindet sich in Puertollano, Spanien, und wird vom spanischen Energieversorger ELCOGAS betrieben. Im Jahr 1997 wurde der Prenflo-Flugstromvergaser in Betrieb genommen, so dass 1998 die Siemens-Gasturbine erstmals mit Synthesegas befeuert werden konnte [22]. Das Kraftwerk ist für eine 1:1 Mischung aus Steinkohle und Petrolkoks ausgelegt. Dabei hängt der elektrische Wirkungsgrad stark vom verwendeten Brennstoff ab. So wird bei reinem Steinkohlebetrieb ein Wirkungsgrad von 45,0 % erreicht [22], während dieser bei reinem Petrolkoksbetrieb nur noch 42,0 % beträgt [23].

Auch in Asien wird die IGCC-Technologie vorangetrieben. Beispiele sind das Clean Coal Power IGCC in Nakoso, Japan, und Green Gen in China [24].

2.3 Routen und Techniken zur Kohlendioxidabtrennung

Zur Integration einer CO₂-Abtrennung in den IGCC-Prozess existieren drei prinzipiell verschiedene Routen (siehe Abbildung 2.2):

- **Post-Combustion Capture**

Wie beim konventionellen Dampfkraftwerk, so ist auch beim IGCC-Prozess die CO₂-Abtrennung aus dem Abgas nach der Verbrennung eine naheliegende Möglichkeit. Da es sich um eine „End-of-Pipe“-Lösung handelt, muss das IGCC-Kraftwerk dafür im Prinzip nicht geändert werden. Lediglich der Regenerationsbedarf der Reinigungsverfahren muss durch den IGCC-Prozess abgedeckt werden. Nachteilig bei dieser Abtrennrouten ist, dass der CO₂-Partialdruck im Abgas mit 50-90 mbar sehr gering ist. Dadurch ist der Abtrennaufwand gemäß dem minimalen theoretischen Trennaufwand deutlich höher, als beim Post-Combustion Capture in einem konventionellen Dampfkraftwerk mit einem CO₂-Partialdruck von 140 mbar [13, 25].

- **Oxyfuel-Prozess**

Eine weitere Alternative bietet das sogenannte Oxyfuel-Verfahren, welches sowohl im konventionellen Dampfkraftwerk als auch im IGCC angewendet werden kann. Das Prinzip basiert auf der Verbrennung des Brennstoffes mit möglichst reinem Sauerstoff. Dadurch wird ein Produktstrom erzeugt, welcher größtenteils aus Kohlendioxid und Wasserdampf besteht. Letzterer kann durch Abkühlung und daraus resultierender Kondensation weitestgehend abgetrennt werden, wodurch ein CO₂ reicher Abgasstrom entsteht. In diesem Sinne lässt es sich ebenfalls als ein Post-Combustion-Verfahren betrachten, allerdings an einem modifizierten Kraftwerk und mit Luftzerlegung als zusätzlichem Gastrennprozess ohne nennenswerte CO₂-Beteiligung. Im IGCC findet die Verbrennung mit Sauerstoff in der Gasturbine statt. Zur Regulierung der Temperatur in der Brennkammer muss Inertgas hinzugefügt werden. Dazu wird üblicherweise ein Teil des abgekühlten CO₂-haltigen Abgasstroms rezirkuliert. Neben dem konventionellen GuD-Kombiprozess bietet das Oxyfuel-Verfahren auch die Möglichkeit, alternative Kreisläufe zu verwenden. So sind der GRAZ-, MATIANT- und CES-Kreislauf Varianten, bei denen anstelle eines getrennten Gas- und Dampfturbinenprozesses der rezirkulierte Abgasstrom selbst als Arbeitsmedium zur Abwärmenutzung verwendet wird [26]. Durch die Umstellung von Luft- auf Sauerstoffverbrennung verschiebt sich entsprechend der Aufwand von der CO₂-Abtrennung hin zur Bereitstellung von möglichst reinem Sauerstoff.

- **Pre-Combustion Capture**

Die Umsetzung der Kohle im Vergaser in ein kohlenstoffhaltiges Brenngas ermöglicht es im IGCC, das CO₂ bereits vor der Verbrennung abzutrennen. Dazu muss der hohe Anteil an Kohlenmonoxid im Synthesegas nach der Vergasung mittels der CO-Shift-Reaktion unter Zugabe von Dampf in Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt werden. Hiermit wird die Möglichkeit geschaffen, das CO₂ aus dem Synthesegas abzutrennen und das restliche Brenngas der Gasturbine zuzuführen. Alternativ dazu kann auch der Wasserstoff abgetrennt werden, so dass die „CO₂-Abtrennung“ nun durch eine CO₂-Anreicherung erreicht wird. Vorteilhaft beim Pre-Combustion Capture ist die erleichterte Abtrennung, da sich das CO₂ nach dem CO-Shift-Reaktor mit

Partialdrücken von etwa 15 bar auf einem erhöhten Druckniveau befindet. Im Gegensatz dazu verursacht der CO-Shift einen hinzukommenden Aufwand, der insbesondere durch die Bereitstellung der zusätzlich benötigten Dampfmenge entsteht [27].

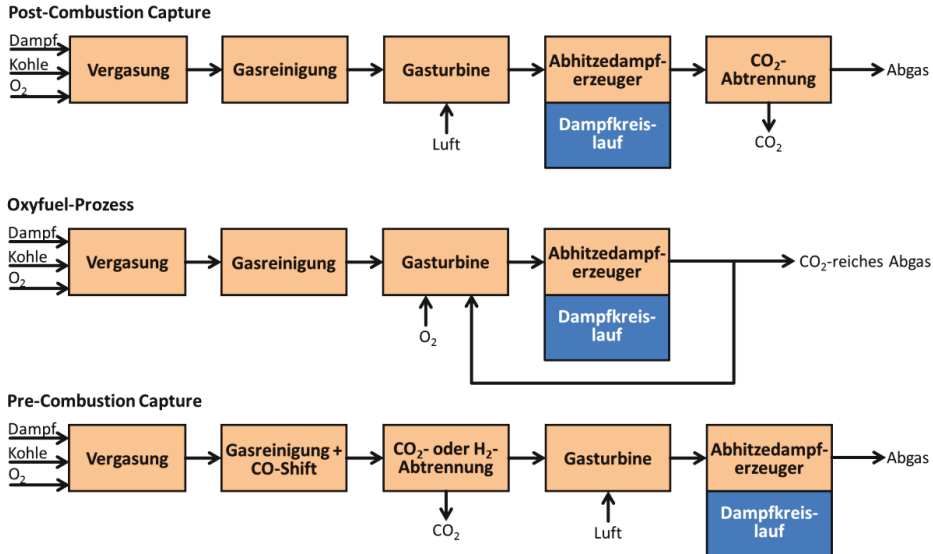


Abbildung 2.2 Vereinfachte Prozessfließbilder der drei verschiedenen CO₂-Abtrennmöglichkeiten im IGCC-Kraftwerk

Die drei genannten Abtrennrouten führen zu spezifischen Separationsaufgaben (siehe Tabelle 2.1). Für Post-Combustion muss Kohlendioxid aus dem Abgas abgeschieden werden. Dieses besteht neben CO₂ hauptsächlich aus Stickstoff und zum kleineren Teil aus Wasserdampf. Pre-Combustion erfordert die Abtrennung einer der beiden Komponenten aus dem CO₂/H₂-Gemisch. Und für die Verbrennung mit Sauerstoff im Oxyfuel-Prozess muss dieser erst aus der Luft abgetrennt werden.

Tabelle 2.1 Übersicht der Abtrennrouten und der dazugehörigen Gastrennaufgaben nach [28]

Verfahren	Abtrennaufgabe	Methoden
Post-Combustion	CO ₂ von N ₂ – aus dem Abgas	<u>Absorption in Flüssigkeiten</u> Carbonate Looping Adsorption an Festkörpern Membranen
Oxyfuel	O ₂ von N ₂ – aus der Luft	<u>Kryogene Luftzerlegung</u> Chemical Looping Combustion Adsorption an Festkörpern Membranen
Pre-Combustion	CO ₂ von H ₂ – aus dem Synthesegas (nach oder ggf. während der Umsetzung von CO zu CO ₂)	<u>Absorption in Flüssigkeiten</u> Carbonate Looping Adsorption an Festkörpern Membranen
	H ₂ von CO ₂	Membranen

Für diese Trennaufgaben gibt es eine Vielzahl möglicher Verfahren. Tabelle 2.2 zeigt eine Auflistung der heute am ehesten favorisierten Trennprinzipien und –prozesse sowie der verwendeten Materialien und die jeweils abgetrennte Gaskomponente. Daraus ergibt sich schließlich die Vielfalt der CCS-Konzeptklassen, die sich aus den möglichen Anwendungen der fünf klassischen Gastrennmethode auf die verschiedenen Abtrennrouten ergeben.

Tabelle 2.2 Gastrennverfahren und –materialien nach [13]

Gastrennprinzipien	Post/CO ₂	Oxy/O ₂	Pre/CO ₂	Pre/H ₂
	am DKW + IGCC		am IGCC mit CO-Shift	
Absorption in Flüssigkeiten	Chemische Wäsche		Physikalische Wäsche	
Phasentrennung		Kryogene Luftzerlegung		
Adsorption an Feststoffen	Sorbentien	PSA	PSA	
			+ WGS (Sorption Enhanced)	
Reaktion mit Feststoffen	Carbonate Looping	Chemical Looping	Carbonate Looping	
			+ WGS kombiniert	
Permeation durch Membran	Polymer	Mischleiter	Polymer	Polymer, Porös, Metall, Mischleiter
			+ WGS im Membranreaktor	+ WGS im Membranreaktor

2.3.1 Absorption in Flüssigkeiten

Bei den Absorptionsprozessen wird CO₂ mittels eines geeigneten Lösungsmittels aus dem Gasstrom ausgewaschen und in einem Desorber wieder freigesetzt (siehe Abbildung 2.3). Die Wäscheverfahren gehören zu den bereits industriell großtechnisch erprobten und für die CO₂-Abtrennung eingesetzten Technologien.

Dazu zählt zum einen die chemische Absorption, bei der Kohlendioxid chemisch an ein Lösungsmittel gebunden wird. Durch die starken Bindungskräfte ist dieses Verfahren insbesondere bei der Abtrennung von CO₂ mit niedrigem Partialdruck attraktiv. Dies trifft hier beim IGCC auf das Post-Combustion Capture zu. Die Regeneration des Lösungsmittels muss zum Aufbrechen der Bindungen thermisch erfolgen, so dass ein zusätzlicher Wärmebedarf entsteht. Als Absorptionsflüssigkeit werden insbesondere Amine, wie zum Beispiel Monoethanolamin (MEA) oder Methyldiethanolamin (MDEA), aber auch Alternativen wie Chilled Ammonia (gekühlter Ammoniak) verwendet. Die Lösungsmittel unterscheiden sich bezüglich der Betriebstemperatur der Absorption, der

benötigten Lösungsmittelmenge und des Regenerationsbedarfs, sowohl hinsichtlich der erforderlichen Wärmemenge als auch des erforderlichen Temperaturniveaus [29].

Zum anderen wird die physikalische Wäsche bereits zur CO_2 -Abtrennung aus unter Druck stehenden Synthesegasen in der chemischen Technik verwendet. Die physikalische Absorption basiert auf der Löslichkeit von CO_2 im Waschmittel und ist besonders bei erhöhtem CO_2 -Partialdruck der chemischen Wäsche überlegen. Dadurch ist die physikalische Wäsche besonders zur Abtrennung von Kohlendioxid gegenüber Wasserstoff im Pre-Combustion Capture geeignet. Die schwächeren molekularen Anziehungskräfte ermöglichen eine Freisetzung des CO_2 durch Druckabsenkung des Lösungsmittels. Die verbreitetsten physikalischen Waschprozesse sind der Selexol-Prozess mit Polyethylenglykoldimethylether (DMPEG) und der Rectisol-Prozess mit gekühltem Methanol als Lösungsmittel. Eine detaillierte Beschreibung der physikalischen Wäsche befindet sich in Kapitel 3.6.2.

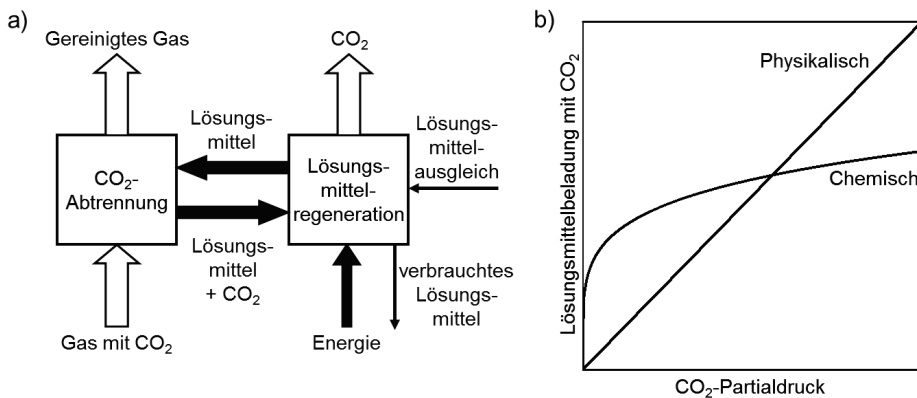


Abbildung 2.3 Prinzipschema absorptiver Trennprozesse nach [28]

2.3.2 Kryogene Luftzerlegung

Für die Erzeugung von reinem Sauerstoff in großen Mengen von über $100 \text{ m}^3_{(i.N.)}/\text{h}$ stellt die kryogene Luftzerlegungsanlage die effizienteste und kostengünstigste Technologie dar [30]. Dabei wird Luft komprimiert, wieder entspannt und bei etwa $-180 \text{ }^\circ\text{C}$ in Kolonnen durch Tieftemperaturrektifikation in seine Hauptbestandteile Stickstoff und Sauerstoff zerlegt. Der erzeugte hochreine Sauerstoff kann für jeden Oxyfuel-Prozess verwendet werden.

2.3.3 Adsorption an Festkörpern

Die Abtrennung von Gasen mittels Adsorption an Festkörpern basiert analog zur Absorption auf einem Gleichgewicht zwischen Molekülen in der Gasphase und Molekülen an der Festkörperoberfläche, welches durch Änderung des Druckes und der Temperatur verschoben werden kann. Der Prozess selbst wird im Gegensatz zur Absorption in einer

mit dem Adsorbens gefüllten gepackten Kolonne, welche in einem zyklischen Modus betrieben wird, durchgeführt.

Bei physikalisch basierter Adsorption, genannt Physisorption, wird die Gaskomponente durch physikalische Kräfte wie die Van-der-Waals-Kräfte an die Oberfläche gebunden. Die Regeneration wird dabei bevorzugt mittels Druckabsenkung durchgeführt. Der Prozess wird dann als Druckwechseladsorption oder PSA (Pressure Swing Adsorption) bezeichnet. Entsprechend wird bei Chemisorption das Molekül über eine chemische Bindung an der Oberfläche sorbiert. Zur Regeneration wird eine Temperaturerhöhung verwendet, wodurch diese Klasse zur Temperaturwechsel-adsorption oder TSA (Temperature Swing Adsorption) gezählt wird. Als CO_2 -Adsorbentien werden unter anderem Zeolithe, Aktivkohle und Hydrotalkit-basierte Materialien verwendet.

Zusätzlich bietet das Adsorptionsverfahren die Möglichkeit, CO_2 -Abtrennung und WGS-Reaktion in einem Prozess zum sogenannten Sorption-Enhanced Water Gas Shift (SEWGS) zu kombinieren [31]. Dadurch eignet es sich besonders zum Pre-Combustion Capture, kann jedoch auch zum Post-Combustion-Capture eingesetzt werden. Des Weiteren werden Zeolithe zur Adsorption von Sauerstoff aus Luft verwendet. Allerdings werden diese bislang nicht für sehr große Anlagen genutzt.

2.3.4 Feststoffreaktion

Die Zirkulation von chemisch reagierenden Feststoffen für den selektiven Abtransport einer bestimmten Gaskomponente nach deren Reaktion mit dem Feststoff stellt ein weiteres Abtrennverfahren dar. Dabei wird prinzipiell zwischen Chemical Looping Combustion und Carbonate Looping unterschieden (siehe Abbildung 2.4).

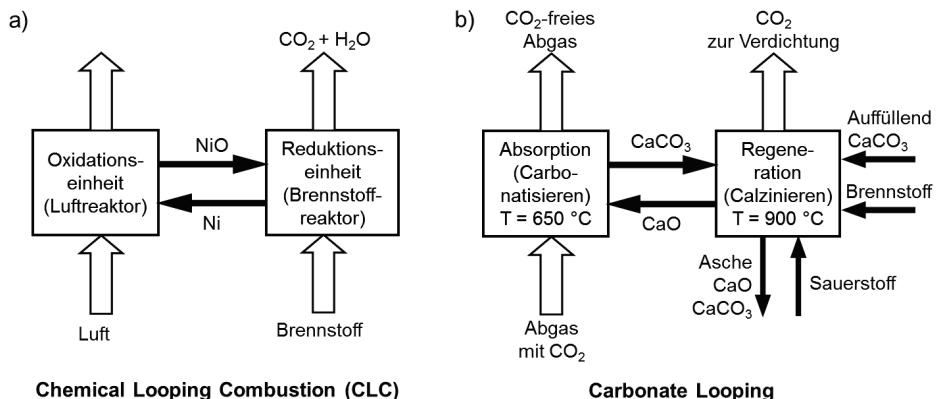


Abbildung 2.4 Prinzipschemata von Chemical Looping Combustion und Carbonate Looping [28]

Beim Chemical Looping wird ein Metallträger, zum Beispiel aus Eisen oder Nickel, in einem Wirbelschichtreaktor in Luft oxidiert, mittels Zyklon abgetrennt und anschließend in einem Brenngas wieder reduziert. Dadurch wird der für die Verbrennung benötigte Sauerstoff selektiv über das Metalloxid bereitgestellt, ohne dass eine Vermischung mit Luft stattfindet. Der entstehende Produktstrom besteht hauptsächlich aus Kohlendioxid

und Wasserdampf. Damit zählt Chemical Looping Combustion zu den Oxyfuel-Prozessen und kann im IGCC zur Verbrennung des Synthesegases verwendet werden.

Das Carbonate Looping basiert auf dem temperaturabhängigen chemischen Gleichgewicht zwischen CaO und CaCO_3 . Dadurch kann Calciumoxid verwendet werden, um selektiv CO_2 aus einem Gasgemisch zu binden. Unter Zugabe von Wärme kann dieses dann in einem weiteren Reaktor wieder freigesetzt werden. Somit eignet sich Carbonate Looping sowohl zur CO_2 -Abtrennung aus dem Abgas (Post-Combustion Capture) als auch aus geschiftetem Synthesegas (Pre-Combustion Capture). Durch Zugabe von Katalysatorpellets bietet letzteres zusätzlich die Möglichkeit, die Wassergas-Shift-Reaktion mit der Separation des Kohlendioxids zu kombinieren.

2.3.5 Gastrennmembranen

Gastrennmembranen sind semi-permeable Materialien, die selektiv für bestimmte Gaskomponenten durchlässig sind, während sie für andere Moleküle undurchdringlich beziehungsweise nur verlangsamt durchdringbar sind (siehe Abbildung 2.5). Als Triebkraft der Permeation ist dabei immer eine Partialdruckdifferenz der entsprechenden Komponente auf beiden Seiten der Membran erforderlich. Die verschiedenen Membranklassen unterscheiden sich unter anderem durch ihre Transportmechanismen, die abtrennbaren Gase sowie ihren Betriebstemperaturbereich. Die einzelnen Membranmaterialien werden charakterisiert in Bezug auf die Geschwindigkeit der jeweiligen hindurch permeierenden Gaskomponenten, beschrieben durch die Permeabilität (siehe Gl. 3.36). Wird diese Größe auf die Membrandicke bezogen, ergibt sich die Permeanz, welche maßgeblich für die erzielbaren Permeationsflüsse ist (siehe Gl. 3.35).

Polymermembranen werden bereits großtechnisch zur CO_2 -Abtrennung aus Erdgas eingesetzt. Sie zählen zu den dichten Membranen, da der für die Permeation erforderliche freie Raum in der Umgebung eines diffundierenden Moleküls nur temporär entsteht [32]. Ihr Trennmechanismus basiert sowohl auf der unterschiedlichen Löslichkeit als auch auf der unterschiedlichen Diffusion von Gasen im Membranmaterial. Polymermembranen können nur bei begrenzten Temperaturen bis maximal 250 °C eingesetzt werden [33]. Von den vier Trennaufgaben des CCS kommen vor allem die Trennung von CO_2 gegenüber N_2 , von CO_2 gegenüber H_2 oder von H_2 gegenüber CO_2 in Frage.

Neben den Polymermembranen werden auch die metallischen Membranen als dicht bezeichnet. Zur hochselektiven H_2 -Abtrennung werden insbesondere Palladium oder Palladiumlegierungen verwendet. Das H_2 -Molekül adsorbiert dabei an der Oberfläche und dissoziiert in seine Atome. Diese diffundieren durch das Metallgitter und rekombinieren auf der anderen Seite wieder. Palladiummembranen können je nach Trägermaterial bis zu 600 °C eingesetzt werden und eignen sich für die Pre-Combustion Capture Route.

Die Trennung von Gasen durch mikroporöse Membranen basiert im Allgemeinen auf den unterschiedlichen Moleküldurchmessern der jeweiligen Gaskomponenten. Die Membran fungiert hier als Molsieb und ist für Moleküle mit einem hinreichend kleinen Durchmesser durchlässig, während die größeren nicht permeieren können. Das Einsatzgebiet von mikroporösen Membranen für CCS ist die Trennung von CO_2 gegenüber N_2 und von H_2

gegenüber CO_2 . Denkbar ist aber auch die Trennung des größeren CO_2 -Moleküls gegenüber H_2 . Zum Beispiel kann in SSF-Kohlenstoffmembranen (Selective Surface Flow) die Beweglichkeit auf der inneren Oberfläche der Membran zum dominierenden Transportmechanismus für adsorptionsfähige Moleküle wie Kohlenwasserstoffe oder CO_2 werden [34]. Generell ist eine hohe Adsorbatbeweglichkeit auf Adsorbentoberflächen möglich, da die Aktivierungsenergie für die Platzwechsel typischerweise nur 10 bis 20 % der jeweiligen Desorptionsenergie beträgt [35].

Ionenleitende Mischleitemembranen bestehen aus keramischen Materialien und können zur O_2 - und H_2 -Abtrennung verwendet werden. Ihr Transportmechanismus basiert auf Fehlstellendiffusion, wodurch in der Umgebung von Sauerstoffionen bzw. Protonen temporär freier Raum für die Permeation durch das Gitter der Keramik entsteht. Simultan dazu wandern Elektronen von einer Membranseite zur anderen, und zwar im Gegenstrom zu Sauerstoffionen und im Gleichstrom mit Protonen. Dieser Mechanismus weist erst bei erhöhten Temperaturen eine messbare Geschwindigkeit auf, weshalb diese Membranen bei mindestens 600 °C betrieben werden müssen. Sauerstoffleitende Mischleitemembranen können damit den Sauerstoff für Oxyfuel-Prozesse bereitstellen. Analog ermöglichen wasserstoffleitende Mischleitemembranen eine CO_2 -Anreicherung im Pre-Combustion Capture Verfahren.

Des Weiteren bieten H_2 - sowie CO_2 -Membranen die Möglichkeit, die Gastrennung beim Pre-Combustion Capture mit der Wassergas-Shift-Reaktion zu kombinieren. Durch die kontinuierliche Abtrennung des H_2 - oder CO_2 -Produktes im Simultanprozess kann die Überschussdampfmenge gesenkt und dennoch ein höherer Umsatz erzielt werden. Diese Kombination wird als Wassergas-Shift-Membranreaktor bezeichnet (WGS-MR). Eine detaillierte Beschreibung verschiedener Membranmaterialien und Transportmechanismen erfolgt in Kapitel 3.6.3.

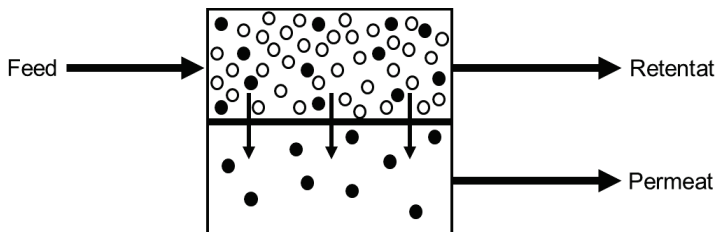


Abbildung 2.5 Membranmodul im 3-End-Betrieb

3 Beschreibung der Kraftwerkskomponenten

Für eine Konzeptentwicklung und Optimierung des IGCC-Prozesses mit CO₂-Abtrennung mittels Simulationen ist eine detaillierte Kenntnis der Funktionsweise der einzelnen Komponenten unerlässlich. Im Folgenden werden Ausführungen, die im Rahmen dieser Arbeit technologisch relevant sind, hinsichtlich ihrer prinzipiellen Wirkungsweise und ihrer Integration in den Gesamtprozess näher beschrieben.

Die gestufte IGCC-Struktur mit Vergasung und Verbrennung bedingt die Existenz mehrerer Hauptkomponenten (siehe Kapitel 2.1). Dazu zählen:

- Vergaser und vorgeschaltete Aufbereitung der Einsatzstoffe
- Systeme zur Abkühlung des Rohgases
- Gasreinigung zur Abtrennung und ggf. Aufbereitung abgeschiedener Schadstoffe
- Gasturbosatz
- Abhitzedampferzeuger und Dampfturbosatz
- Luftzerlegungsanlage zur Bereitstellung von Sauerstoff und Stickstoff
- Nebenanlagen

Zusätzlich werden für die Integration des Pre-Combustion Captures weitere Komponenten benötigt. Diese sind:

- Wassergas-Shift-Reaktor zur CO-Konvertierung des Synthesegases
- CO₂-Abtrennung mittels physikalischer Absorption oder Gastrennmembranen
- CO₂-Nachbehandlung mit Nutzung von Reststoffen und CO₂-Konditionierung zum Weitertransport

3.1 Vergaser

Der erste große Teilbereich eines IGCC ist die sogenannte Vergaserinsel. Im Folgenden werden die thermodynamischen Grundlagen der Vergasung erläutert. Anschließend werden die verschiedenen Bauformen von Vergasern inklusive der Kohlezuführung und der Gaskühlung beschrieben sowie auf eine relevante Ausführung näher eingegangen. Die Bereitstellung von Sauerstoff für den Vergaser wird in einem separaten Abschnitt anschließend beschrieben.

3.1.1 Thermodynamische Grundlagen

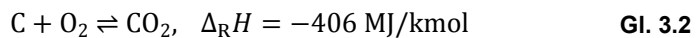
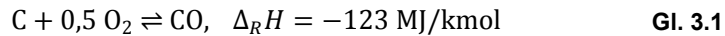
Im weitesten Sinne beinhaltet die Vergasung die thermochemische Umsetzung eines festen, kohlenstoffhaltigen Brennstoffes durch unterstöchiometrische Oxidation mittels eines Vergasungsmittels in ein Gas mit nutzbarem Heizwert [36]. Dabei können als Brennstoff verschiedene Stoffe zum Einsatz kommen, wie beispielsweise Kohle, Öl oder auch Biomasse. Als Vergasungsmittel werden Gase, die Sauerstoff zur Oxidation des Kohlenstoffs bereitstellen, benötigt. Dazu zählen sowohl Luft, aufkonzentrierter Sauerstoff als auch Wasserdampf und Kohlendioxid.

Die Vergasung von Kohle läuft analog zur Verbrennung in mehreren Schritten ab:

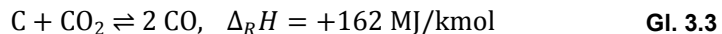
1. Aufheizen der Kohlepartikel
2. Trocknung der Kohlepartikel bzw. Verdampfung des Wassers
3. Austreiben der flüchtigen Komponenten, genannt Pyrolyse
4. Chemische Umsetzung der Kohle

Die Kohle besteht aus einem organischen und einem anorganischen Teil. Der erste setzt sich aus den Elementen C, H, O, N, S und Cl zusammensetzt und wird während der Vergasung größtenteils umgesetzt. Der zweite ist nur in begrenztem Maße reaktiv und bleibt anschließend als Asche übrig.

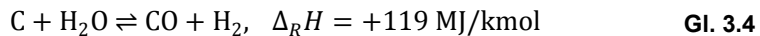
Zu den wichtigsten Reaktionen zählen die heterogenen Reaktionen des Feststoffes mit den Gasen sowie die homogenen Gleichgewichtsreaktionen zwischen den Komponenten in der Gasphase [37]. Zu den heterogenen Reaktionen gehören die Oxidationsreaktionen (Gl. 3.1 und Gl. 3.2),



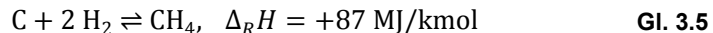
die Boudouard-Reaktion (Gl. 3.3),



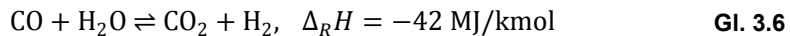
die heterogene Wassergasreaktion (Gl. 3.4),



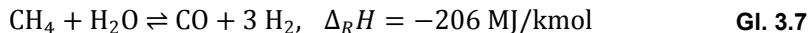
und die hydrierende Vergasung (Gl. 3.5) mit $\Delta_R H$ als der Reaktionsenthalpie.



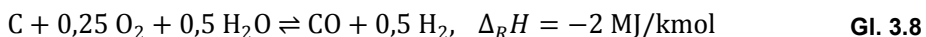
Zu den homogenen Gleichgewichtsreaktionen zählen die homogene Wassergasreaktion (Gl. 3.6), auch Wassergas-Shift- oder CO-Shift-Reaktion genannt,



und die Methandampfreformierung (Gl. 3.7).



Bei der Vergasung im IGCC zählen die exotherme partielle Oxidation (Gl. 3.1) und die endotherme heterogene Wassergas-Reaktion (Gl. 3.4) zu den wichtigsten Reaktionen zur Umsetzung des elementaren Kohlenstoffs. Werden diese kombiniert, so folgt Gl. 3.8.



Bei der autothermen Vergasung, worunter die Vergasung ohne zusätzliche Wärmezufuhr von außen verstanden wird, ist das Verhältnis dieser Reaktionen entscheidend für das resultierende Temperaturniveau.

Die Konzentrationen der Produktkomponenten H_2 , CO , H_2O , CO_2 und CH_4 sind zusätzlich von den Temperaturen und Drücken des Vergasungsprozesses abhängig. Um die Einflüsse auf die Konzentrationsverhältnisse zu erkennen, müssen die Reaktionen in der Gasphase näher betrachtet werden. Dies gilt insbesondere für die Wassergas-Shift-Reaktion und die Methandampfreformierung. Bei beiden handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen, was bedeutet, dass sich in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Gaszusammensetzung ein Gleichgewicht zwischen Produkten und Edukten einstellt. Der Zusammenhang lässt sich über das Massenwirkungsgesetz beschreiben [36]. Unter der Annahme, dass sich die Komponenten wie ideale Gase verhalten und folglich Gl. 3.9 gilt,

$$p_i = x_i \cdot p \quad \text{Gl. 3.9}$$

ergibt sich das Massenwirkungsgesetz für die Wassergas-Shift- Reaktion wie in Gl. 3.10 angegeben,

$$K_{P,WGS} = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} = \frac{x_{CO_2} \cdot x_{H_2}}{x_{CO} \cdot x_{H_2O}} \quad \text{Gl. 3.10}$$

wobei $K_{P,WGS}$ die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante, x_i der molare Stoffmengenanteil der Komponente i und p_i der Partialdruck der Komponente i ist. Analog ergibt sich das Massenwirkungsgesetz für die Methandampfreformierung zu:

$$K_{P,MDR} = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}} = \frac{x_{CO_2} \cdot x_{H_2}^3}{x_{CH_4} \cdot x_{H_2O}} \cdot p^2 \quad \text{Gl. 3.11}$$

Dabei lässt sich die Änderung der Gleichgewichtskonstante mithilfe der van't Hoffschen Gleichung (Gl. 3.12) berechnen [38]

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_R H}{R \cdot T^2} \quad \text{Gl. 3.12}$$

mit T als der absoluten Temperatur in Kelvin, und R als der allgemeinen Gaskonstante.

Die van't Hoffsche Gleichung zeigt, wie das Prinzip des kleinsten Zwangs von LeChatelier auf diese Gleichgewichtsreaktionen zutrifft. Ein im Gleichgewicht befindliches Reaktionssystem wird auf eine sprunghafte Temperaturerhöhung stets so reagieren, dass es Wärme aufnimmt, um diese Temperaturerhöhung wieder abzuschwächen. Bei exothermen Reaktionen ($\Delta_R H < 0$) wird K_p mit steigender Temperatur demnach kleiner, so dass sich das Gleichgewicht zur Eduktseite verschiebt. Dadurch vermeidet das System die ursprüngliche Freisetzung von Wärme, da dies eine weitere Steigerung der Temperatur und somit eine Verstärkung des äußeren Zwanges bedeuten würde.

Ein Reaktionssystem wird bei einer Druckerhöhung stets versuchen die Molzahl zu reduzieren, um die Druckerhöhung wieder abzuschwächen. Dieser Effekt lässt sich deutlich bei der Methandampfreformierung beobachten. So findet bei dieser Reaktion ursprünglich eine Zunahme der molaren Stoffmenge statt, so dass bei konstantem Volumen der Druck steigt. Wird nun von außen dem System ein erhöhter Druck aufgezwungen, so weicht das System diesem aus, indem das neue Gleichgewicht sich in Richtung Eduktseite verschiebt und somit die äußere Druckerhöhung wieder abschwächt.

3 Beschreibung der Kraftwerkskomponenten

Diese Prinzipien lassen sich anhand der Zusammensetzung des entstehenden Synthesegases beobachten. Abbildung 3.1 a) zeigt die simulierte Zusammensetzung des Synthesegases in Abhängigkeit vom Vergasungsdruck bei konstanter Temperatur von 1000 °C und in Abbildung 3.1 b) wird entsprechend die Abhängigkeit von der Vergasungstemperatur bei konstantem Druck von 30 bar dargestellt. Dabei wird die Vergasertemperatur über die Menge an zugeführtem Sauerstoff reguliert. Bis ca. 1300 °C führt eine Erhöhung der Temperatur aufgrund der Verschiebung des chemischen Gleichgewichts zu einem Anstieg des Kohlenmonoxidanteils, während die Anteile von CH₄, H₂O und CO₂ sinken. Anschließend überwiegt der Effekt der beginnenden vollständigen Oxidation, basierend auf der größeren zugeführten Sauerstoffmenge, so dass der Anteil an vollständig oxidierten Produkten H₂O und CO₂ wieder ansteigt. Ist also eine hohe Reinheit an CO und H₂ erwünscht, sind Temperaturen über 1200 °C sinnvoll. Bei erhöhten Drücken steigt der Anteil der Moleküle mit erhöhter Atomanzahl (CH₄, CO₂, H₂O), um dem geringeren Raumangebot zu entsprechen. Der Druck sollte einerseits nicht zu hoch gewählt sein, um den Methananteil gering zu halten, andererseits sollte er aus Gründen der Energieeinsparung mindestens so hoch sein, dass im folgenden Prozess keine Nachverdichtung des Synthesegases notwendig ist. Beim IGCC-Prozess haben sich Vergasungsdrücke um 30 bar als sinnvoll erwiesen.

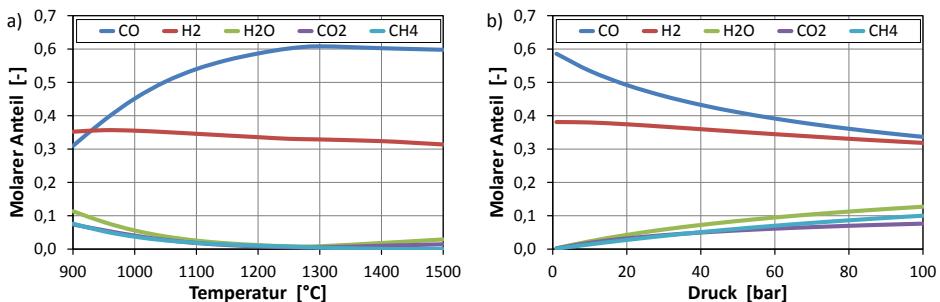


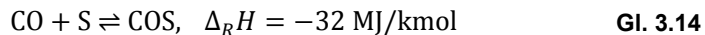
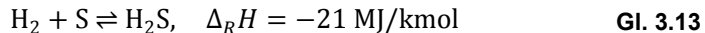
Abbildung 3.1 Einfluss auf die Rohgaszusammensetzung von a) Vergasungstemperatur T bei $p = 30$ bar und b) Vergasungsdruck p bei $T = 1000$ °C.

Angeichts der Tatsache, dass der produzierte Volumenstrom wesentlich größer ist als der zugeführte Volumenstrom, resultiert ein energetischer Vorteil der Vergasung unter erhöhtem Druck im Vergleich zur nachgeschalteten Kompression. Tabelle 3.1 zeigt die Ergebnisse einer Simulation für die Vergasung von Kohle bei einem 400 MW IGCC. Im ersten Fall wird die Kohle bei atmosphärischen Bedingungen vergast und anschließend in einer mehrstufigen und zwischengekühlten Verdichtung auf 30 bar komprimiert. Alternativ wird die direkte Vergasung bei dem erhöhten Druck betrachtet. Die Kohle wird hier trocken mittels pneumatischer Förderung dem Vergaser zugeführt. Durch die Vergasung bei erhöhtem Druck kann in diesem Fall der Eigenbedarf auf ein Drittel reduziert werden, da der Aufwand der Bereitstellung der Gase zur Druckbeaufschlagung und pneumatischen Förderung der Kohle sowie der Vergasungsmittel im Vergleich zur Verdichtung des gesamten Synthesegasstroms gering ist.

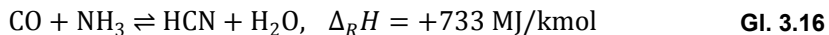
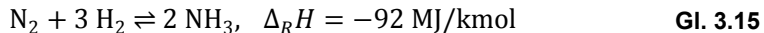
Tabelle 3.1 Vergleich der Verdichterleistung bei Nieder- und Hochdruckvergasung

	Vergasung bei 1 bar	Vergasung bei 30 bar
Verdichter für pneumatische Förderung	0,07 MW	1,7 MW
Sauerstoff-Kompression	0,9 MW	8,8 MW
Rohgaskompression	31,8 MW	-----
Summe	32,8 MW	10,6 MW
Verdichterleistung bezogen auf die Brennstoffwärme von 840 MW (H_u)	3,9 %	1,3 %

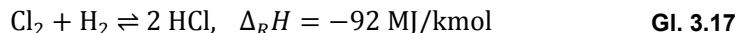
Neben dem Kohlenstoff reagieren die Begleitelemente der Kohle ebenfalls. Da es sich aufgrund des Sauerstoffmangels um reduzierende Reaktionsbedingungen handelt, entstehen bei der Vergasung entsprechend andere Verunreinigungen als bei gewöhnlichen Verbrennungsprozessen. Ungefähr 2,5 - 6 % des Schwefels reagieren zu Carbonylsulfid, der Rest zu Schwefelwasserstoff [36], gemäß folgender Reaktionen [39]:



Der größte Anteil des Brennstoffstickstoffs reagiert zu gewöhnlichem N_2 , ca. 25 % zu Ammoniak und weitere 10 % zu Cyanwasserstoff [36]:



Das Chlor setzt sich mit Wasserstoff zu Chlorwasserstoff um:



3.1.2 Kennzahlen

Zur Charakterisierung der verschiedenen Vergasertypen hinsichtlich ihrer Effizienz sind zum einen der Kohlenstoffumsetzungsgrad X_C , und zum anderen der Kaltgaswirkungsgrad η_{kalt} maßgeblich.

Der Kohlenstoffumsetzungsgrad X_C gibt das Verhältnis des Kohlenstoffes im Produktgas C_{Rohgas} in Form von CO , CO_2 , CH_4 , COS und C_xH_y zur zugeführten Kohlenstoffmenge im Brennstoff $C_{\text{Brennstoff}}$ an (Gl. 3.18). Die Berechnung kann auch über die Menge an verbleibendem Kohlenstoff in den Ascherückständen C_{Asche} erfolgen.

$$X_C = \frac{C_{\text{Rohgas}}}{C_{\text{Brennstoff}}} = 1 - \frac{C_{\text{Asche}}}{C_{\text{Brennstoff}}} \quad \text{Gl. 3.18}$$

Er ist damit eine wichtige Kenngröße zur Beurteilung der Vergasungsqualität und gibt an, welcher Anteil des zugeführten Brennstoff in nutzbares Brenngas umgewandelt wird beziehungsweise welcher Anteil in der Asche gebunden bleibt.

Der Kaltgaswirkungsgrad eines Vergasers η_{kalt} (Gl. 3.19) ist definiert als das Verhältnis von chemisch gebundener Enthalpie des entstandenen Synthesegases zur chemisch gebundenen zugeführten Enthalpie des Brennstoffs. Erstere berechnet sich aus dem Produkt von Heizwert $H_{\text{Synthesegas}}$ und Massenstrom $\dot{m}_{\text{Synthesegas}}$ des Synthesegases und letztere entsprechend aus dem Produkt von Heizwert $H_{\text{Brennstoff}}$ und Massenstrom $\dot{m}_{\text{Brennstoff}}$ des Brennstoffs.

$$\eta_{\text{kalt}} = \frac{H_{\text{Synthesegas}} \cdot \dot{m}_{\text{Synthesegas}}}{H_{\text{Brennstoff}} \cdot \dot{m}_{\text{Brennstoff}}} \quad \text{Gl. 3.19}$$

Damit ist der Kaltgaswirkungsgrad ein Maß für die Fähigkeit des Vergasers die chemisch gebundene Enthalpie des Brennstoffs in chemisch gebundene Enthalpie des Brenngases umzuwandeln. Den größten Anteil der „verlorenen“ Enthalpie findet sich in Form von thermischer Enthalpie des Synthesegases wieder. Diese kann im folgenden IGCC-Prozess nicht mehr im Gasturbinenprozess mit hohem Wirkungsgrad genutzt werden und bestenfalls mittels Wärmeübertragung auf den Wasser-Dampf-Kreislauf übertragen und im Dampfturbinenprozess mit dessen niedrigerem Wirkungsgrad zu elektrischer Energie umgewandelt werden [40]. Neben der freigesetzten thermischen Enthalpie geht ein Teil der Brennstoffenthalpie in Form von nicht umgesetztem Kohlenstoff und Wärmeverlusten durch Kühlung des Vergasers verloren.

3.1.3 Brennstoffzufuhr

Zur Vergasung unter erhöhtem Druck müssen die Edukte jeweils mindestens auf das Vergasungsdruckniveau gebracht werden. Für die Gasströme erfolgt dies in der Regel mittels Kompression, während zur Druckbeaufschlagung von Festkörpern wie Kohle für die Vergasung prinzipiell zwei Möglichkeiten bestehen:

- Slurry-Eintrag
Die Kohle wird zermahlen und mit Wasser zu einer Kohle-Wasser-Suspension, genannt Slurry, gemischt. Dabei beträgt der Kohleanteil im Gemisch zwischen 60 und 70 Gewichts-% [36]. Die Kohle-Wasser-Suspension kann mittels geeigneter Pumpen auf den entsprechenden Druck gebracht und dem Vergaser zugeführt werden. Die Verdichtung eines nahezu inkompressiblen Mediums ermöglicht fast beliebig hohe Druckniveaus bei niedrigem Energieaufwand. Nachteilig beim nassen Kohleeintrag wirkt sich der zusätzliche Energiebedarf aus, der durch die Verdampfung und Temperaturerhöhung des Wasseranteils im Gemisch entsteht. Dadurch steigt der Sauerstoffbedarf des Vergasers, wodurch der Kaltgaswirkungsgrad sinkt.
- Trockener Kohleeintrag
Im sogenannten Lock-Hopper-System kann die getrocknete und gemahlene Kohle über ein Schleusenverfahren mit Druck beaufschlagt werden. Dieses besteht aus drei vertikal übereinander angeordneten Behältern, die durch Schleusen miteinander verbunden sind, vgl. Abbildung 3.2. Der oberste wird zur Zwischenlagerung der zugeführten Kohle genutzt und hat atmosphärisches Druckniveau. Der zweite Behälter dient der eigentlichen Druckbeaufschlagung und wird diskontinuierlich betrieben. Durch das geöffnete Schleusen fällt der Kohlenstaub vom ersten in den

zweiten Behälter. Ist dieser gefüllt, wird das Ventil geschlossen und durch Zugabe von Inertgas das Druckniveau erhöht. Beim Erreichen des gewünschten Drucks wird das untere Ventil geöffnet, so dass die Kohle in den unteren Vorratsbehälter mit Betriebsdruck fällt. Danach wird der Vorgang von neuem gestartet. Aus dem dritten Behälter wird die Kohle mittels pneumatischer Förderung zur Vergasung transportiert, wobei Feststoffbelastungen zwischen 300 und $400 \text{ kg}_{\text{Kohle}}/\text{m}^3_{\text{Transportgas}}$ erreicht werden [36]. Als Inertgas zur Druckanpassung und Förderung wird in der Regel hochreiner Stickstoff aus der Luftzerlegungsanlage verwendet.

Durch die trockene Kohlezufuhr sind höhere Kaltgaswirkungsgrade des Vergasers erreichbar. Jedoch steigt die Menge an benötigtem Inertgas mit steigendem Druck stark an, da die Druckbeaufschlagung und pneumatische Förderung eine bestimmte Menge an realem Gasvolumen verlangen und für dieses gemäß dem idealen Gasgesetz bei höheren Drücken mehr Stoffmenge benötigt wird. Entsprechend nehmen auch der Energiebedarf der Kompression und der Inertgasanteil im Synthesegas zu. In der Praxis wird das Lock-Hopper-Verfahren bei Vergasungsdrücken bis zu 40 bar eingesetzt [36].

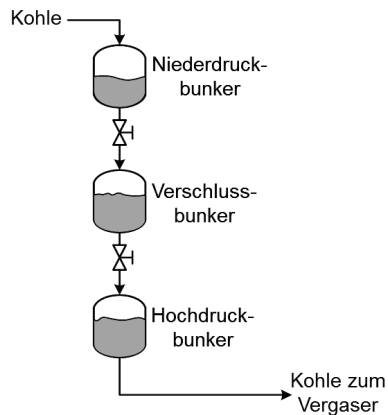


Abbildung 3.2 Lock-Hopper nach [36]

Für beide Teilprozesse wird die benötigte Menge an Inertgas $\dot{m}_{\text{Inertgas}}$ mittels des Kohlemassenstroms \dot{m}_{Kohle} , der vorzugebenden Gesamtdichte ρ , der wahren Dichte der Kohle ρ_{Kohle} und der Gasdichte ρ_{Inertgas} mittels Gl. 3.20 abgeschätzt. Bei der Druckbeaufschlagung muss zusätzlich der Füllgrad des Schleusenbehälters berücksichtigt werden.

$$\frac{\dot{m}_{\text{Inertgas}}}{\rho_{\text{Inertgas}}} + \frac{\dot{m}_{\text{Kohle}}}{\rho_{\text{Kohle}}} = \frac{\dot{m}_{\text{Inertgas}} + \dot{m}_{\text{Kohle}}}{\rho} \quad \text{Gl. 3.20}$$

3.1.4 Vergasungsprinzipien und Bauformen von Vergasern

Die Vergasungsprozesse unterscheiden sich hinsichtlich der Gas-Feststoff-Kontaktierung und werden in Festbett-, Wirbelschicht- und Flugstromvergaser aufgeteilt.

Tabelle 3.2 Übersicht über Vergaserprinzipien [41]

	Gegenstrom-Festbett	Stationäre Wirbelschicht	Flugstrom
Kohlekörnung	grobkörnig (>5 mm bis cm-Bereich)	feinkörnig (mm-Bereich)	Staubförmig (< mm-Bereich)
Kohleeintrag	quasikontinuierlich über Schleusensystem	Schrägrohr, Schnecke	pneumatisch, Dichtstrom, als Suspension
Sauerstoffbedarf	gering/mittel	mittel	hoch
Rohgasaustritts- temperatur	350 – 800 °C	800 – 1050 °C	1250 – 1600 °C
Kohlenwasserstoff- zersetzung	kaum	überwiegend	vollständig
C-Vergasungsgrad	80 – 90 %	80 – 95 %	>95 – 99 %
Aschaaustrag	trockene Asche oder Schlacke	trockene Asche oder Agglomerate	Schlacke

Festbettvergasung

Die Festbettvergasung ist eine großtechnisch lange erprobte Technologie, die bereits 1927 von Lurgi entwickelt und zum Patent angemeldet wurde. Sie zeichnet sich durch hohe Anlagenzuverlässigkeit, niedrige Investitionskosten und eine breite Brennstoffvariabilität aus.

Üblicherweise wird die Kohle dabei dem Vergaser von oben zugegeben und bildet ein wanderndes Festbett aus. Dabei wird die Kohle im Gegenstrom mit Sauerstoff und Dampf umspült, so dass sich verschiedene Zonen im Vergaser ausbilden. In der untersten Zone findet eine Teilverbrennung des Kohlenstoffs statt. Die daraus entstandene Wärme dient der Vergasung oberhalb der Verbrennung. Nach der Vergasung wird die verbleibende Wärme des nun entstandenen Rohgases zur Pyrolyse und Trocknung der frisch zugeführten Kohle verwendet. Durch die gute Wärmenutzung im Gegenstromverfahren ist die Austrittstemperatur des Gases mit 350 bis 800 °C gering, wodurch Kaltgaswirkungsgrade von ca. 90 % erreicht werden können. Nachteilig ist ein relativ träges Regelverhalten bei Lastwechseln sowie ein großes leistungsbezogenes Bauvolumen aufgrund geringer Kohledurchsätze [12]. Außerdem ist das Rohgas teerhaltig, bedingt durch die Temperaturführung im Reaktor [40], und weist einen hohen CH₄-Gehalt auf.

Wirbelschichtvergasung

Bei der Wirbelschichtvergasung werden die Kohlepartikel über einen aufwärtsgerichteten Gasstrom bestehend aus Dampf und Sauerstoff in einem Schwebestand gehalten in dem sie chemisch reagieren. Dabei kann die Wirbelschicht je nach Verhältnis der Auftriebs- zur Gewichtskraft entweder schwebend oder zirkulierend ausgeführt werden.

Die ausgetragenen Partikel werden mittels eines Zyklons abgetrennt und erneut dem Vergaser zugeführt, um den Kohlenstoffumsetzungsgrad zu erhöhen. Dieser liegt typischerweise zwischen 95 und 97 % [40]. Durch den intensiven Kontakt der Vergasungsmittel mit den Kohlepartikeln entstehen ein sehr guter Wärme- und Stoffübergang sowie ein nahezu ausgeglichenes Temperaturprofil. Die maximale Betriebstemperatur von Wirbelschichtreaktoren ist durch die Ascheschmelztemperatur des jeweiligen Brennstoffs gegeben und liegt im Allgemeinen zwischen 950 und 1050 °C [40]. Dadurch soll ein Zusammenschmelzen der Partikel verhindert werden, so dass diese trocken entfernt werden können. Aufgrund des intensiven Wärme- und Stoffaustausches sowie der begrenzten Betriebstemperaturen eignet sich die Wirbelschichtvergasung insbesondere für hochreaktive Kohlen wie Braunkohle und weniger für hochinkohlte Brennstoffe mit niedrigem Flüchtigengehalt wie beispielsweise Anthrazit.

Vorteile dieses Verfahrens sind ein geringer Sauerstoffbedarf, teerfreies Rohgas und eine einfache Kohlevorbehandlung [40]. Durch das niedrige Temperaturniveau enthält das produzierte Gas einen relativ hohen Methananteil. Die größten Nachteile bestehen in der begrenzten Brennstoffflexibilität und dem niedrigen Kohlenstoffumsetzungsgrad [12].

Flugstromvergasung

Im Flugstromvergaser wird fein gemahlene Kohle mit einem Partikeldurchmesser unter 0,1 mm entweder trocken oder als Slurry eingeleitet und in paralleler Strömungsrichtung mit Sauerstoff und gegebenenfalls Dampf bei sehr hohen Temperaturen umgesetzt. Diese liegen in der Reaktionszone typischerweise zwischen 1400 und 1600 °C und somit stets oberhalb der Ascheschmelztemperatur [40]. Etwa 60 % der Asche fließt im Reaktor als Schlacke ab, der Rest wird im Rohgas als Flugasche mitgeführt [40]. Zum Schutz der Reaktorwände werden diese entweder feuerfest ausgemauert oder mittels Wasserverdampfung gekühlt. Die für diese Betriebsweise erforderliche Wärme wird über eine Teilverbrennung der Kohle bereitgestellt, wodurch ein erheblicher Anteil der chemisch gebundenen Energie freigesetzt wird und der Kaltgaswirkungsgrad unter 85 % liegt [40]. Andererseits ermöglichen die hohen Temperaturen eine Vergasung nahezu jedes Brennstoffs und dies mit einem Kohlenstoffumsetzungsgrad von über 99 % [12]. Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit und die damit verbundene kurze Verweilzeit von wenigen Sekunden ermöglichen eine sehr kompakte Bauweise des Reaktors. Dadurch eignen sich Flugstromvergaser auch für großtechnische Anwendungen. Das Produktgas liegt zunächst bei sehr hohen Temperaturen vor und besteht größtenteils aus CO und H₂, während Methan nur in sehr geringem Maße und länger-kettige Kohlenwasserstoffe gar nicht enthalten sind. Die Abkühlung des Rohgases kann auf unterschiedliche Weisen durchgeführt werden und wird im nächsten Kapitel beschrieben.

3.1.5 Rohgaskühlung

Direkt nach der Vergasung befindet sich das Rohgas im Falle der Flugstromvergasung bei über 1200 °C und enthält angeschmolzene, klebrige Aschepartikel. Bevor das Gas gereinigt und weiterverwendet werden kann, muss es abgekühlt werden. Dies kann mittels einer der folgenden Methoden durchgeführt werden:

- Partiieller oder vollständiger Wasserquench
- Wärmetausch
- Quench mit rezirkuliertem, abgekühlten Synthesegas
- Chemischer Quench

Wasserquench

Eine technisch einfache und effektive Abkühlmethode besteht in der Einspritzung und Verdampfung von Wasser. Dabei wird direkt unterhalb der Reaktionszone Wasser mittels Düsen zugeführt, so dass eine schlagartige Reduktion der Temperatur stattfindet. Prinzipiell besteht die Möglichkeit, den Wasserquench partiell oder vollständig auszuführen.

Beim partiellen Quench wird die Wassermenge so dosiert, dass die gewünschte Temperatur des Gases eingestellt wird. Diese beträgt meistens ca. 900 °C und liegt damit dicht unterhalb der Ascheschmelztemperatur, so dass die Partikel erstarren [36]. Dadurch wird ein Anbacken der Asche bei möglichem Kontakt mit den Wänden verhindert. Abbildung 3.3 zeigt einen Siemens-Flugstrom-Vergaser mit partiellem Wasserquench hinter der Reaktionszone. Die abgekühlte und erstarrte Schlacke fällt hier in ein Wasserbad. Ein Teil der leichteren Flugasche wird mit dem Rohgas ausgetragen.

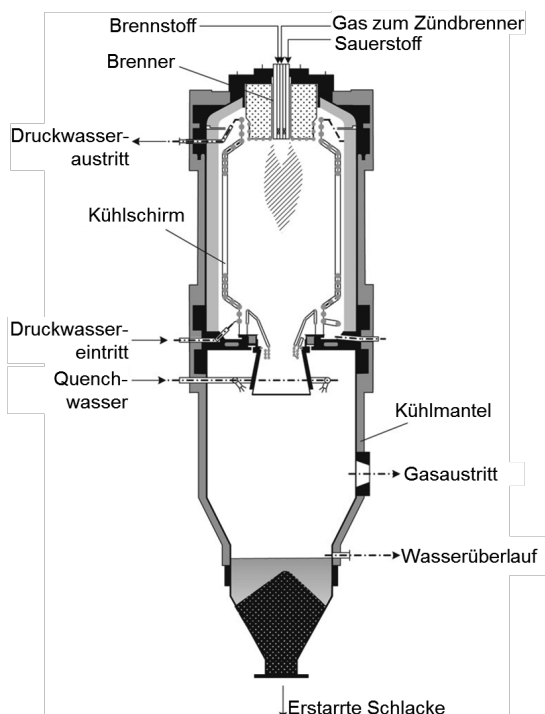


Abbildung 3.3 Siemens-Vergaser mit partiellem Quench nach [36]

Der vollständige Quench funktioniert wie eine Wasserwäsche. Hier wird Wasser bis oberhalb des Sättigungspunktes eingespritzt, so dass dieses nur teilweise verdampft. Das

übrige Wasser fällt in Tropfenform in das Bad des Vergasers und nimmt dabei erste Verunreinigungen und Aschepartikel aus dem Rohgas auf. Der starke Temperaturabfall bei der Sättigung macht eine weitere Abkühlung überflüssig, wodurch dieses Verfahren sehr kostengünstig und robust ist [36]. Nachteilig bei diesem Verfahren ist der hohe exergetische Verlust, der entsteht, wenn die hochwertige Wärme aus dem Vergaser durch Verdampfung ungenutzt auf ein niedriges Temperaturniveau gebracht wird. Der vollständige Quench wird beispielsweise in einer Ausführung des Texaco-Vergasers von GEE (General Electric Energy) eingesetzt.

Wärmetauscher

Bei der Verwendung von Wärmetauschern wird das Rohgas durch Wärmeübertragung an ein anderes Medium abgekühlt. Die Abkühlung wird im Allgemeinen zur Erzeugung von Wasserdampf genutzt, welcher im späteren Prozess beispielsweise zur Stromproduktion dient. Die Wärmeübertragung kann prinzipiell über Strahlung oder Konvektion erfolgen.

Der Texaco-Vergaser von GEE verwendet Strahlungswärmetauscher unterhalb der Reaktionszone, um die hohe Temperatur zur Dampfproduktion verwenden zu können (siehe Abbildung 3.4). Durch die Übertragung der Wärme mittels Strahlung wird ein direkter Kontakt zwischen der klebrigen Schlacke und den Flächen vermieden. Diese Art der Wärmeübertragung kann wirtschaftlich sinnvoll nur für hohe Temperaturen eingesetzt werden im Hinblick auf die Baugröße.

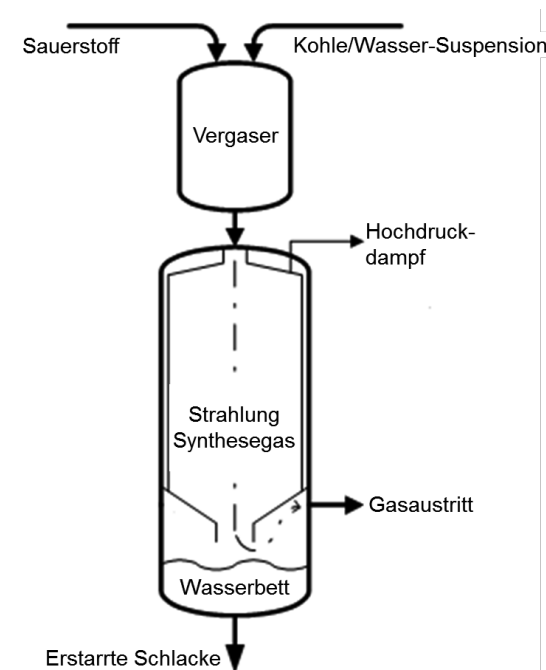


Abbildung 3.4 Texaco-Vergaser mit Strahlungswärmetauscher nach [20]

Im Gegensatz dazu können Konvektionswärmetauscher nur bei Temperaturen unterhalb des Ascheschmelzpunktes eingesetzt werden, weil sich sonst die Wärmetauscherflächen

mit der anbackenden Asche zusetzen würden. Beim Texaco-Vergaser mit Strahlungswärmetauscher besteht eine Prozessvariante in der Verwendung von Konvektionswärmetauschern zur weiteren Dampfproduktion. Des Weiteren basieren der Shell- und der Prenflo-Vergaser auf der Abkühlung des Rohgases mittels konvektiver Wärmeübertragung (siehe Abbildung 3.5).

Gasquench

Eine Alternative zum partiellen Wasserquench und dem Strahlungswärmetauscher bietet das Quenchen des heißen Rohgases mit rezirkuliertem abgekühltem Synthesegas. Dieses wird aus dem nachfolgenden Prozess nach der Entstaubung abgezweigt, rekomprimiert und am Vergaseraustritt wieder zugeführt. Dadurch wird die Temperatur schlagartig unter die Ascheschmelztemperatur abgesenkt. Der Shell- und der Prenflo-Vergasungsprozess verwenden den Gasquench zur Reduktion der Temperatur, damit anschließend die weitere Abkühlung des Rohgases mittels Konvektionswärmetauschern zur Dampfproduktion erfolgen kann (siehe Abbildung 3.5). Durch den Einsatz des Gasquenches steigt der Volumenstrom des Rohgases zwischen Vergaser und der Stelle, an der das Gas zur Rezirkulation aufgesplittet wird, um ungefähr Faktor zwei [36]. Dadurch erhöht sich entsprechend die Baugröße der dazwischen liegenden Komponenten wie beispielsweise der Wärmetauscher.

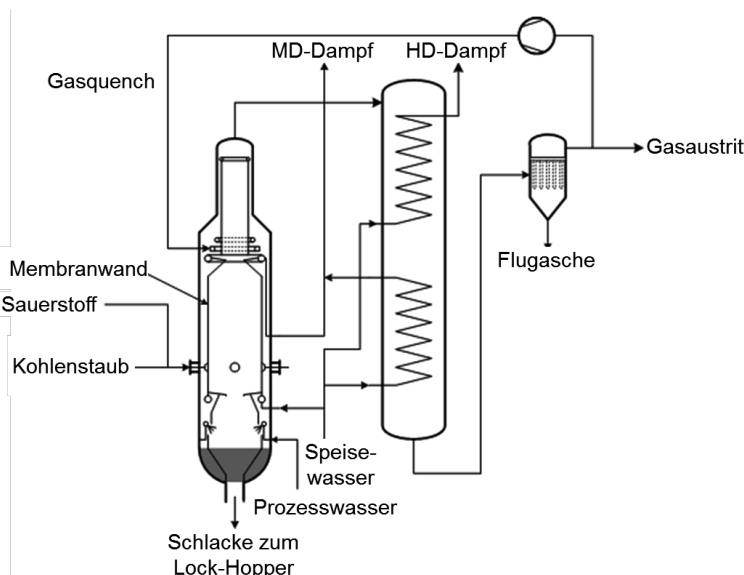


Abbildung 3.5 Shell-Vergaser nach [36]

Chemischer Quench

Beim chemischen Quench wird die Hochtemperaturwärme der ersten Reaktionszone zur Vergasung eines zusätzlichen Kohlestroms in einem zweiten Reaktor eingesetzt. Diese Kohle wird ohne zusätzlichen Sauerstoff zugeführt, so dass insbesondere die endotherme Boudouard- und die endotherme heterogene Wassergasreaktion ablaufen. Dadurch wird

thermische in chemische Energie umgewandelt, wobei die Temperatur im zweiten Reaktor auf Werte zwischen 400 und 500 °C abfällt [36]. Aufgrund der Nutzung dieser Hochtemperaturwärme zur Vergasung wird hier vermieden, Wärme aus teilweise vollständiger Oxidation bereitzustellen wie im ersten Reaktor. Somit sinkt der Sauerstoffbedarf bezogen auf die gesamte eingesetzte Kohle. Die Einschränkung des Ausmaßes an vollständiger Oxidation im Gesamtvergasungsprozess führt zum Anstieg des Kaltgaswirkungsgrades. Damit bleibt der Heizwert der Kohle nun als Heizwert des Synthesegases weitgehend erhalten.

Beispiele für zweistufige Vergasungsprozesse sind der E-Gas-Vergaser, bei dem die zusätzliche Kohle trocken eingeblasen wird, und der MHI-Vergaser, dessen chemischer Quench mittels Slurryzufuhr durchgeführt wird. Bei letzterem wird ein erheblicher Anteil der Abkühlung durch die Verdampfung des Wassers aus der Kohle-Wasser-Suspension herbeigeführt.

3.2 Gasreinigung

Neben den Hauptkomponenten Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Kohlendioxid, Wasserdampf und eventuell Methan besteht das Synthesegas aus einer Reihe von Verunreinigungen und Spurenelementen. Tabelle 3.3 zeigt eine Auflistung der relevanten Spurenelemente im Rohgas, welche im Wesentlichen als Begleitelemente der Kohle in den Vergasungsprozess eingetragen wurden und dort weiter reagierten. Trotz geringer Konzentration können die Verunreinigungen sowohl Materialschädigungen im anschließenden Prozess als auch Umweltschäden verursachen. Aus diesem Grund müssen diese Komponenten abgetrennt werden. Dies geschieht beim IGCC-Prozess unmittelbar nach der Vergasung und vor Eintritt in die Gasturbine.

Tabelle 3.3 Schadstoffkomponenten im Rohgas [42]

Schwefelverbindungen	H ₂ S, COS
Stickstoffverbindungen	HCN, NH ₃
Chlorverbindungen	HCl, NH ₄ Cl, andere MeCl
Asche- und Schlackepartikel	Nicht umgesetzter C und Asche
Weitere Komponenten	Pb, Hg, As, HF, Ni(CO) ₄ , Fe(CO) ₅ , Alkalien

Der Schwefel gelangt in gebundener Form mit der Kohle in den Vergaser und reagiert dort wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben zu Schwefelwasserstoff (H₂S) und Carbonylsulfid (COS). Schwefelverbindungen können für anschließende katalytische Prozesse als Katalysatorgift wirken und reagieren in oxidiertem Zustand mit Wasser zu Schwefelsäure. Zur Vermeidung von saurem Regen sind die Emissionen vom Gesetzgeber begrenzt worden (siehe Tabelle 3.4).

Stickstoff wird dem Vergasungsprozess sowohl gasförmig in Form des Kohle-Transportgases als auch gebunden im Brennstoff zugeführt. Während ersterer beim Vergasungsprozess inert bleibt, reagiert der Brennstoffstickstoff teilweise zu Cyanwasserstoff (HCN) und Ammoniak (NH₃). Stickoxide (NO_x) werden aufgrund der reduzierenden Reaktionsbedingungen nicht bei der Umsetzung der Kohle zum Synthesegas gebildet. Jedoch ist die Einhaltung der NO_x-Grenzwerte ein wichtiges Kriterium bei der Verbrennung des Synthesegases in der Gasturbine.

Die Chlorbestandteile der Kohle bilden hauptsächlich Chlorwasserstoff (HCl). Des Weiteren verbindet sich dieses mit Ammoniak zu Ammoniumchlorid (NH₄Cl). Bei hohen Temperaturen ist dies in der Gasphase dissoziiert. Werden jedoch Temperaturen von 250 bis 280 °C unterschritten, wird NH₄Cl fest und kann zu Ablagerungen und Korrosion der Komponenten führen [43]. Chlorverbindungen sind außerdem für verschiedene Katalysatoren schädlich wie beispielsweise bei der Niedertemperatur-Shift oder der COS-Hydrolyse [36].

Die im Synthesegas enthaltene Flugasche besteht aus nicht umgesetztem Kohlenstoff und festen Aschepartikeln der Kohle. Diese können einerseits erosive Schäden am Gasturbinenmaterial verursachen. Andererseits sind ihre zulässigen Emissionen auch deshalb begrenzt, um die Verschmutzung der Umwelt durch Staub zu minimieren. Wie

aus Tabelle 3.4 ersichtlich sind dabei die Anforderungen seitens der Gasturbine wesentlich höher und bestimmen somit den maximalen Grenzwert.

Alkalien wie Natrium oder Kalium bilden Sulfate und Halogenide. Zur Vermeidung einer korrosiven Schädigung der Materialoberflächen in der Gasturbine müssen diese vorher weitestgehend abgetrennt werden [15].

Für das IGCC-Kraftwerk in Puertollano gelten die Grenzwerte der Europäischen Union [22]. In Deutschland würden voraussichtlich die Grenzwerte für feste Brennstoffe oder für Gasturbinenanlagen nach der 13. BImSchV (Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes) für ein IGCC herangezogen werden [44]. Im Vergleich dazu zeigt Tabelle 3.4 die Herstelleranforderungen einer Siemens-Gasturbine [43].

Tabelle 3.4 Maximale Schadstoffkonzentration im Abgas nach [22, 39, 43, 45]

Abgas- komponente	GT- Herstelleran- forderungen	Grenzwerte für GT- Anlagen 13.BImSchV § 6	Grenzwerte für feste Brennstoffe 13.BImSchV § 3	Grenzwerte in der Euro- päischen Union	Emissionen IGCC- Kraftwerk Puertollano
	[mg/kg] (trocken, 15 Vol-% O ₂)	[mg/m ³ _(i.N.)] (trocken, 15 Vol-% O ₂)	[mg/m ³ _(i.N.)] (trocken, 6 Vol-% O ₂)	[mg/m ³ _(i.N.)] (trocken, 6 Vol-% O ₂)	[mg/m ³ _(i.N.)] (trocken, 6 Vol-% O ₂)
Staub	2	-	20	50	7,5
NO _x	-	120	200	650	150
SO ₂	-	-	200	400	25
CO	-	100	200	-	-
Hg	-	-	0,03	-	-
Halogen- verbindungen	1 – 2,45	-	-	-	-
Alkalien (Na + K)	0,007	-	-	-	-

Im Folgenden werden die für den IGCC-Prozess üblicherweise eingesetzten Reinigungsverfahren näher beschrieben. Dabei werden ausschließlich Kaltgasreinigungsverfahren betrachtet, die bei Temperaturen unterhalb von 400 °C eingesetzt werden [46], da diese heute für großtechnische Anlagen den Stand der Technik darstellen.

3.2.1 Entstaubung

Die Abtrennung von Feststoffen aus dem Synthesegas erfolgt im IGCC-Kraftwerk sowohl trocken mittels Zyklonabscheider und keramischen Filtern als auch nass durch Venturi-Wäscher oder Waschkolonnen. Abbildung 3.6 zeigt, dass die Partikelgrößen zwischen 100 µm bei größeren Teilchen und unter 1 µm bei extrem feinem Staub variieren können. Die Verfahren werden hinsichtlich ihres Abtrennverhaltens ab einer Teilchengröße von

10 μm in Grobabscheider und ab einer Teilchengröße von 1 μm in Feinabscheider unterteilt [47]. Zyklonen werden zur Abtrennung größerer kohlenstoffhaltiger Flugaschepartikel eingesetzt, welche dann dem Vergaser erneut zugeführt werden, um den Kohlenstoffumsetzungsgrad zu erhöhen. Die Feinreinigung zur Aufbereitung des Gases zum Einsatz in der Gasturbine erfolgt mittels keramischer Filter oder Venturi-Wäschern. Letztere werden in jedem Fall benötigt, da diese zusätzlich zur Entstaubung ein Auswaschen der wasserlöslichen Komponenten des Rohgases bewirken.

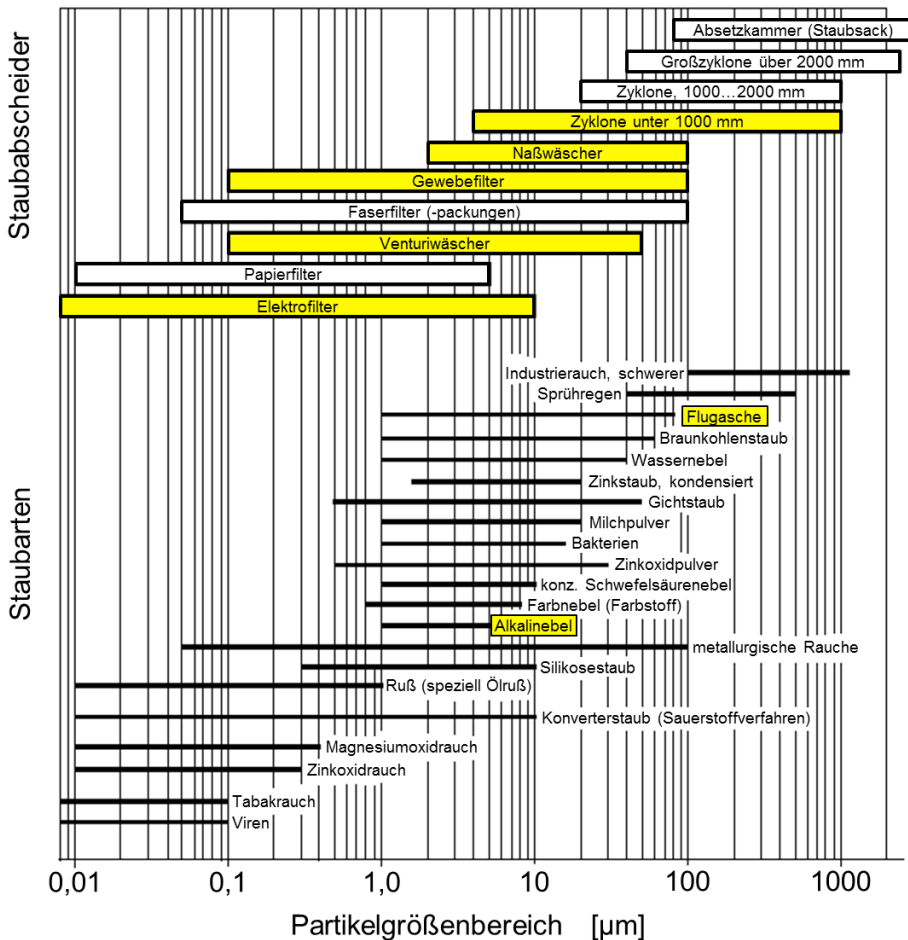


Abbildung 3.6 Partikelgrößen verschiedener Staubarten und Reinigungsverfahren [47]

Zyklonabscheider

Zyklone zählen zu den Fliehkraftabscheidern. Das Trennprinzip basiert auf der Nutzung von unterschiedlich starken Zentrifugalkräften, welche aufgrund einer Differenz der Dichten der zu trennenden Medien in einer Kreisbewegung entstehen. Das beladene Rohgas wird in einem vertikal ausgerichteten Drallerzeuger in eine Drehbewegung

versetzt. Durch den Dichteunterschied gelangen dabei die schweren Staubpartikel an die Kammerwand, wo sie in einen Bereich niedriger Geschwindigkeit gelangen und nach unten in einen konischen Staubfallraum fallen. Von dort können sie erneut dem Vergaser zugeführt werden, um den restlich enthaltenen Kohlenstoff möglichst vollständig umzusetzen. Das gereinigte Gas strömt über ein im Rotationszentrum positioniertes Tauchrohr aus der Kammer.

Zyklone werden üblicherweise als erster Reinigungsschritt hinter dem Vergaser eingesetzt. Ihr Einsatzbereich liegt bei Gastemperaturen von bis zu 1100 °C, wobei sie jedoch im Allgemeinen bei Temperaturen zwischen 250 und 350 °C betrieben werden [39]. Über die Größe der erzeugten Zentrifugalkraft und die Tiefe des Tauchrohres kann der Abscheidegrad und der verursachte Druckverlust eingestellt werden. Die Güte der Abscheidung wird über die Archimedes-Zahl festgelegt [47], in welcher der Partikeldurchmesser zur dritten Potenz eingeht. Dies bedeutet, dass größere kohlenstoffreiche Partikel effektiver abgetrennt werden. In der Praxis werden Partikel mit einem Durchmesser von über 20 µm mit einem Abscheidegrad >99 % nahezu restlos abgeschieden, während die Trennleistung für kleinere Teilchen stark abnimmt [47]. Infolgedessen muss ein Zyklon immer mit einer Feinreinigung kombiniert werden.

Keramische Filter

Keramische Kerzenfilter sind zylindrische Röhren, bestehend aus einer Trägerschicht und einer feinporösen Membran. Sie separieren Feststoffe aus der Gasphase mittels Oberflächenfiltration. Dazu durchströmt das Gas die poröse Oberfläche des Filters. Die Poren sind jedoch so klein, dass die festen Partikel nicht passieren können, sondern an der Oberfläche verbleiben und dort einen anwachsenden Staubkuchen bilden. Eine feinere Porosität bewirkt dabei sowohl eine Abtrennung feinerer Partikel als auch einen erhöhten Druckverlust. Letzterer wird zusätzlich durch den entstandenen Filterkuchen verursacht, so dass dieser in regelmäßigen Abständen mittels eines Spülgases abgeblasen werden muss. Dies kann entweder in festen Zeitintervallen oder bei Überschreiten eines festgelegten maximalen Druckverlusts durchgeführt werden [43].

Unter Betriebsbedingungen in einer reduzierenden Atmosphäre können Kerzenfilter bis zu 600 °C eingesetzt werden. Der Druckverlust der im IGCC-Kraftwerk in Puertollano eingesetzten Filterelemente wird mit weniger als 200 mbar angegeben [44]. Messungen im IGCC-Kraftwerk in Buggenum haben einen Druckabfall von 170 mbar ergeben [48].

Venturi-Wäscher

Venturi-Wäscher dienen der Feinentstaubung und der Abtrennung wasserlöslicher Verunreinigungen des Rohgases. Dazu wird der Gaskanal verjüngt, so dass sich gemäß dem Venturi-Effekt die Strömungsgeschwindigkeit erhöht. Am engsten Querschnitt wird Wasser eingedüst, welches aufgrund der großen Scherkräfte in feine Partikel zerrissen wird. Die Wasserpartikel haben eine sehr große Oberfläche und binden die Staubpartikel sowie andere lösliche Komponenten. Im Diffusor weitet sich der Querschnitt, wodurch das

3 Beschreibung der Kraftwerkskomponenten

Gas wieder mit normaler Geschwindigkeit strömt. Anschließend werden die beladenen Wassertropfen vom Gasstrom abgetrennt, beispielsweise mittels Fliehkraftabscheider.

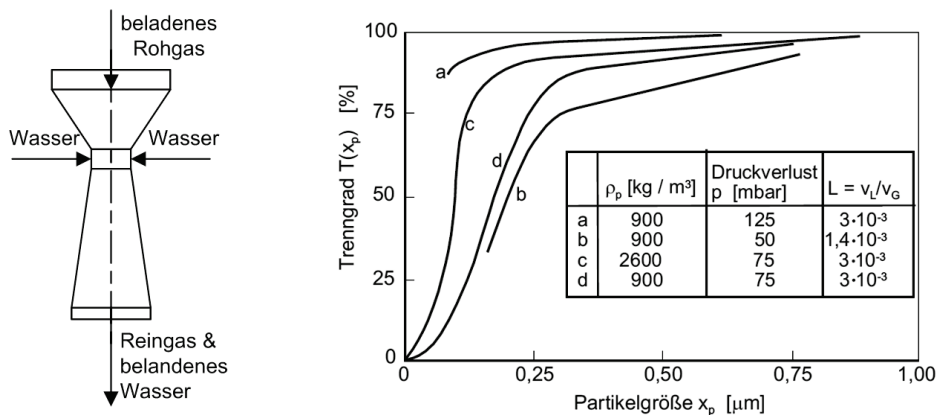


Abbildung 3.7 Funktionsprinzip des Venturi-Wäschers und Abscheideleistung [47]

Abbildung 3.7 zeigt die Abscheideleistung des Venturi-Wäschers in Abhängigkeit von der Partikelgröße für verschiedene Druckverluste und Verhältnisse des Waschwasser- volumenstroms V_L zum Gasvolumenstrom V_G . Daraus geht hervor, dass Partikel bis zu einer Größe von $0,5 \mu\text{m}$ effektiv abgetrennt werden. Der Druckverlust variiert je nach Auslegung. Für das Kraftwerk in Puertollano wird ein Druckverlust von unter 600 mbar angegeben [22].

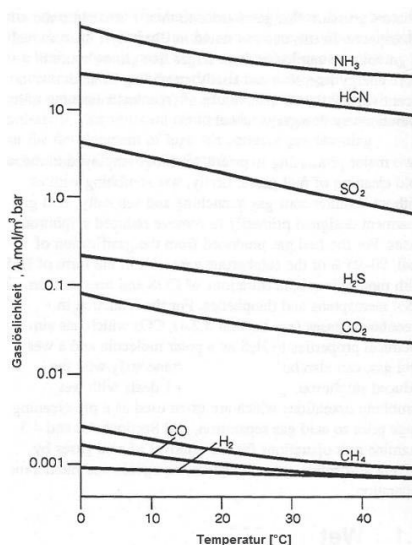


Abbildung 3.8 Wasserlöslichkeiten verschiedener Gase [46]

Zusätzlich werden wasserlösliche Komponenten aus dem Gas ausgewaschen. Dazu zählen insbesondere Ammoniak, Chlorwasserstoff und Cyanwasserstoff sowie Alkaliverbindungen und Schwermetalle [44]. Abbildung 3.8 zeigt Löslichkeiten

verschiedener Rohgasbestandteile in Wasser. Neben NH_3 und HCN lösen sich ebenfalls H_2S und CO_2 in geringerem Maße. Die Hauptbestandteile H_2 und CO sind nahezu unlöslich.

Nach der Abtrennung muss das beladene Wasser aufbereitet werden. Dazu wird der im Wasser befindliche Staub herausgepresst und deponiert. Die gelösten Komponenten können mittels thermischer Regeneration ausgetrieben und dem Claus-Prozess zugeführt werden. Das gelöste HCl dissoziiert im Wasser zu Salzsäure und wird durch Zugabe von Natronlauge neutralisiert, um anschließend auskristallisiert zu werden [39].

3.2.2 Entschwefelung

Mittels der zuvor beschriebenen Entstaubung und Wasserwäsche können alle Schadstoffe ausreichend abgetrennt werden mit Ausnahme der nur begrenzt wasserlöslichen Schwefelkomponenten. Diese liegen im Rohgas als H_2S und zum kleineren Teil als COS vor.

Prinzipiell lässt sich das Rohgas auf folgende Weisen entschwefeln [36]:

- Chemische oder physikalische Absorption in einem flüssigen Lösungsmittel
- Chemische oder physikalische Adsorption auf festen Partikeln
- Diffusion durch eine permeable oder semi-permeable Membran und
- Katalytische Umsetzung, meistens als vorbereitender Schritt für eines der zuvor genannten Abtrennverfahren

Unter diesen stellen die absorptiven Nasswäschen den aktuellen Stand der Technik für großtechnische Entschwefelungsanlagen dar. Sie werden nach den verwendeten Lösungsmitteln und den dazugehörigen Absorptionsprinzipien in drei Unterkategorien eingeteilt:

1. Chemische Absorptionsverfahren – Die sauren Moleküle des Rohgases (H_2S , CO_2) reagieren chemisch mit den Komponenten des Lösungsmittels. Wegen der starken Bindung zwischen Waschmittel und der gebundenen Komponente erfolgt die Regeneration in der Regel thermisch durch Erhitzung. Die benötigte Lösungsmittelmenge ist proportional zur Stoffmenge des abzutrennenden Stoffes. Aufgrund hoher Selektivität und des nur stoffmengenabhängigen Lösungsmittelbedarfs sind chemische Absorptionsverfahren insbesondere zur Abtrennung von Komponenten mit niedrigem Partialdruck vorteilhaft [49].
2. Physikalische Absorptionsverfahren – Bei der physikalischen Absorption werden die Gaskomponenten im Waschmittel gelöst, ohne dabei eine chemische Reaktion einzugehen. Die absorbierte Stoffmenge ist abhängig vom Gesamtdruck, dem molaren Anteil sowie von der Löslichkeit der betreffenden Moleküle. Dadurch eignet sich die physikalische Wäsche insbesondere zur Abtrennung von Komponenten mit hohem Partialdruck. Wegen der schwachen Bindung der gelösten Moleküle kann die Regeneration zumindest teilweise mittels Druckabsenkung erfolgen [50]. Eine detaillierte Beschreibung der physikalischen Wäsche zur CO_2 -Abtrennung befindet sich in Kapitel 3.6.2.

3 Beschreibung der Kraftwerkskomponenten

3. Kombinierte Absorptionsverfahren – Die kombinierten Wäscheverfahren verwenden als Trägermedium für das chemische Absorbens anstelle von Wasser ein physikalisches Lösungsmittel. Dadurch werden die Vorteile beider Verfahren vereint, so dass kombinierte Absorptionsverfahren ein breites Anwendungsspektrum haben. Die Regeneration erfolgt analog durch eine Kombination von thermischer Aufbereitung und Druckabsenkung [51].

Tabelle 3.5 zeigt eine Auswahl der wichtigsten Absorptionsentschwefelungsverfahren.

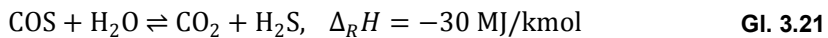
Tabelle 3.5 Absorptionsprozesse zur Sauergasentfernung [52]

Handelsname	Lösungsmitteln	Lizenzgeber
Chemische Absorptionsverfahren mit wässrigen Aminlösungen		
MEA	1 – 3 N Monoethanolamine	Freier Prozess
DEA	2 – 4 N Diethanolamine	Elf Aquitaine und andere
DGA/ Econamine	4 – 6 N Diglycolamine (2-(2-Aminoethoxy)Ethanol)	Fluor Daniel, Huntsman
DIPA	DIPA 2 N Diisopropanolamine	Shell und andere
MDEA	2 – 5 N Methyldiethanolamine	Freier Prozess
ADIP	DIPA oder MDEA Shell	Shell
Amine Guard/ Ucarsol	Formulierte MDEA	UOP/Union Carbide
aMDEA	MDEA + Aktivatoren für beschleunigte CO ₂ -Absorption	BASF
Gas Spec	Formulierte MDEA	DOW Chemical
Flexsorb	Hindered Amine	Exxon
Chemische Absorptionsverfahren mit Laugen (heißes Kaliumkarbonat)		
Benfield	K ₂ CO ₃ + Aktivator (DEA)	UOP
Catacarb	K ₂ CO ₃ + Katalysator	Eickmeyer
Giammarco-Vetrocoke	K ₂ CO ₃ + Aktivator (Arsenic Trioxide)	Giammarco
Vacasulf	K ₂ CO ₃ + NaOH	Krupp Uhde
Physikalische Absorptionsverfahren		
Rectisol	Methanol	Linde/Lurgi
Selexol	Polyethylene-Glycol-Dimethyl-Ether (DMPEG)	UOP
Purisol	N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP)	Lurgi
Morphysorb	N-Formylmorpholine (NFM)	Krupp Uhde
Kombinierte Absorptionsverfahren		
Sulfinol D/M	Sulfolane (Tetrahydrothiophene oxide) + DIPA oder MDEA	Shell
Amisol	Methanol + MEA, DEA oder DETA	Lurgi

Im Folgenden wird das chemische Absorptionsverfahren, das auf dem Lösungsmittel MDEA (Methyldiethanolamin) basiert und im IGCC-Kraftwerk in Puertollano zur Entschwefelung eingesetzt wird, näher beschrieben. Aufgrund der selektiven Abtrennung von Schwefelwasserstoff wird vor der eigentlichen Abtrennung eine katalytische Umsetzung des COS zu H₂S mittels Hydrolyse durchgeführt, um den geforderten Entschwefelungsgrad in der MDEA-Wäsche erreichen zu können. Die Nachbereitung des abgetrennten Stoffstroms erfolgt im Claus-Prozess, in welchem das abgetrennte H₂S zu elementarem Schwefel umgesetzt wird.

COS-Hydrolyse

Die Konvertierung von COS zu H₂S läuft gemäß folgender Reaktion ab [36]:



Der Umsetzungsgrad der COS-Hydrolyse wird durch niedrige Temperaturen begünstigt. Deswegen liegt die optimale Betriebstemperatur zwischen 150 und 200 °C [36]. Die Reaktion wird durch die Verwendung eines Katalysators beispielsweise aus Titanium- oder Aluminiumoxid beschleunigt [36]. Die untere Temperaturgrenze wird durch die beginnende Kondensation von Wasser bestimmt. Da flüssiges Wasser zur Degradation des Katalysators führt, wird ein minimaler Abstand von 20 bis 30 K zum Taupunkt empfohlen [36]. So können in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen 95 bis 99 % des im Gas enthaltenen COS zu H₂S umgesetzt werden [43, 53]. Vor der COS-Hydrolyse müssen Halogenide aus dem Gas entfernt werden, da diese die Aktivität, Selektivität und Lebensdauer des Katalysators reduzieren würden [36].

H₂S-Entfernung mittels MDEA-Wäsche

Methyl-Diethanolamin (MDEA) mit der Strukturformel (CH₂CH₂OH)₂CH₃N zählt zu den tertiären Aminen und wird bevorzugt zur selektiven H₂S-Entfernung eingesetzt. Es zeichnet sich durch vernachlässigbare Korrosion des Prozessequipments, niedrigen Regenerationswärmebedarf sowie niedrigen Dampfdruck aus [46]. So wie die primären und sekundären Amine, sofern sie sterisch gehindert sind (kein räumlicher Zugang des CO₂ zum N des Amins), bilden auch die tertiären („bindungsgehinderten“) Amine mit CO₂ keine Carbamate mehr (bei diesen sind mindestens 2 Amine pro CO₂ erforderlich). Dabei wird das CO₂ nicht mehr an das Amin gebunden, sondern an ein OH-Ion (nur noch mindestens 1 Amin pro CO₂ erforderlich), was mit einem verringerten Regenerationsbedarf einhergeht [29].

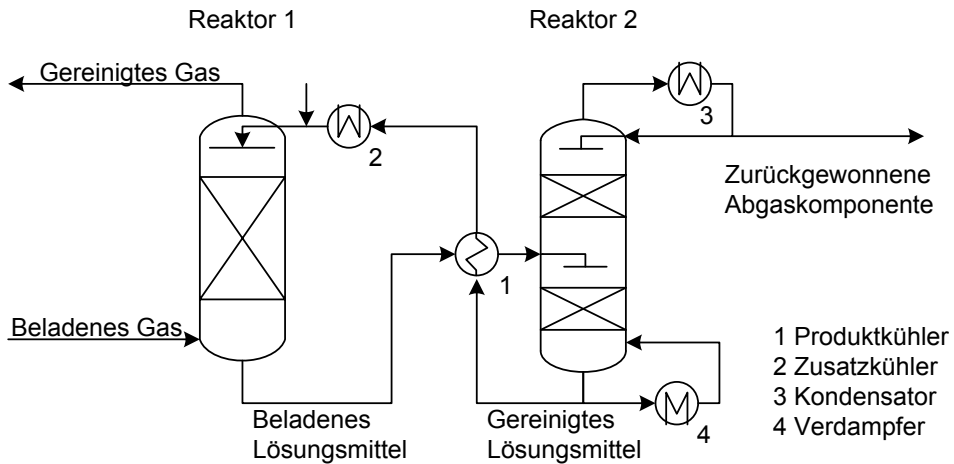
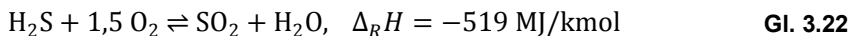


Abbildung 3.9 Schema einer MDEA-Entschwefelungsanlage [43]

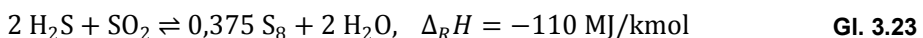
Abbildung 3.9 zeigt das Verfahrensschema einer MDEA-Gaswäsche. Im Absorber wird bei 25 bis 50 °C das Lösungsmittel eingesprüht [54]. Der H₂S und Teile des CO₂ reagieren chemisch und werden im Waschmittel am Boden der Kolonne abgeführt. Dieses wird dem Stripper zugeführt, welcher bei Drücken von 1,5 bis 1,7 bar gesenkt und Temperaturen von 115 bis 121 °C betrieben wird [54]. Dort werden unter Wärmezufuhr die chemischen Bindungen aufgebrochen und die gelösten Komponenten ausgetrieben. Dadurch entsteht ein H₂S-reiches Abgas, welches dem Claus-Prozess zugeführt wird. Das regenerierte Lösungsmittel gibt einen Großteil der Wärme zur Vorwärmung an das beladene Lösungsmittel ab, wird auf erhöhten Druck gebracht, auf Betriebstemperatur abgekühlt und erneut am Kopf des Absorbers zugeführt.

Claus-Verfahren zur Schwefelrückgewinnung

Zur Gewinnung von elementarem Schwefel wird das H₂S-reiche Gas aus dem Desorber der Entschwefelungsanlage dem Claus-Prozess zugeführt. Abbildung 3.10 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Verfahrens. Zunächst wird im Claus-Brenner bei 1000 bis 1200 °C ein Drittel des Schwefelwasserstoffs gemäß Gl. 3.22 zu Schwefeldioxid umgesetzt [43].



Das entstandene SO₂ reagiert mit dem restlichen H₂S gemäß Gl. 3.23, so dass nach dem Brenner bereits bis zu 70 % des Schwefels elementar in der Gasphase vorliegt [43].



Durch Abkühlung mittels Dampfproduktion kondensiert der Schwefel aus und kann in flüssiger Form abgeschieden werden. Anschließend wird das Gasgemisch bei 300 °C einem auf Aluminiumoxid basierenden Katalysatorbett zugeführt [43, 55]. Durch die niedrigere Temperatur und die Auskondensation des Schwefels verschiebt sich das

chemische Gleichgewicht der Reaktion Gl. 3.23 weiter auf die Produktseite, so dass weiterer Schwefel entsteht, der durch Abkühlung auskondensiert werden kann. Die katalytische Nachbehandlung kann in mehreren Stufen mit schrittweise sinkender Temperatur erfolgen. Üblicherweise werden zwei bis drei Reaktoren verwendet [36]. Mit solch einer Claus-Anlage werden pro Durchlauf bis zu 97 % des als H₂S zugeführten Schwefels umgesetzt und abgeschieden [43].

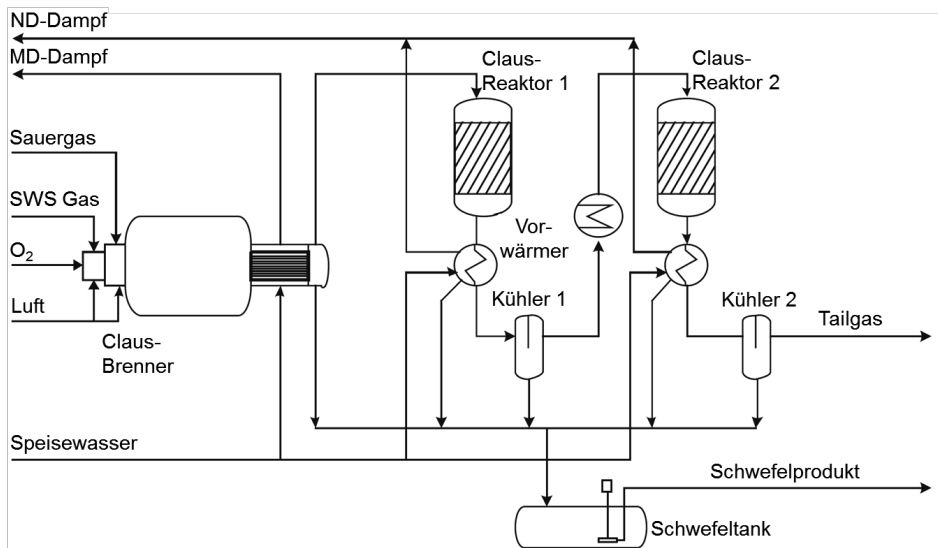
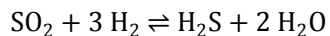


Abbildung 3.10 2-stufiger Claus-Prozess nach [36]

Tailgas-Behandlung

Das Abgas des Claus-Prozesses enthält Reste von SO₂ und H₂S, welche nicht unbehandelt in die Umwelt abgelassen werden dürfen. Zur möglichst ergiebigen Schwefelgewinnung wird deswegen der Abgasstrom wieder rezirkuliert und dem Rohgas vor der Entschwefelung beigemischt. Weil der SO₂-Anteil jedoch die MDEA-Waschlösung deaktivieren würde, wird dieses vor der Rückführung in einer katalytischen Hydrierreaktion durch Beimischung eines Teilstroms des Synthesegases zu H₂S gemäß Gl. 3.24 umgesetzt [39].



Gl. 3.24

Alternativ kann das Abgas aus dem Claus-Prozess in einer SCOT-Anlage (Shell Claus Offgas Treatment) vom noch vorhandenen SO₂ befreit und dann verbrannt werden.

3.3 Gasturbine

Zur Umsetzung des Heizwertes in nutzbare elektrische Energie, wird das Synthesegas im Gasturbinenprozess verstromt. Dieser besteht aus den Komponenten Verdichter, Brennkammer und Turbine, welche durch den Oberbegriff Gasturbine zusammengefasst werden.

Abbildung 3.11 zeigt den Aufbau einer Gasturbine sowie den dazugehörigen thermodynamischen Vergleichsprozess, den offenen Joule-Prozess, im h,s -Diagramm. Zur Verbrennung wird im Verdichter Frischluft angesaugt und komprimiert ($0 \rightarrow 1$). Diese wird in der Brennkammer mit dem Brennstoff vermischt und verbrannt, so dass sich im idealen Prozess die Temperatur isobar erhöht ($1 \rightarrow 2$). Der Druck ermöglicht die Umwandlung der Wärmeenergie in mechanische Rotationsenergie, wobei das heiße Abgas in der Turbine bis auf atmosphärischen Druck entspannt wird ($2 \rightarrow 3$). Die mechanische Energie, die in der Turbine an die Welle übertragen wird, abzüglich derer, die zur Verdichtung der Frischluft benötigt wird, wird im Generator in elektrischen Strom umgewandelt.

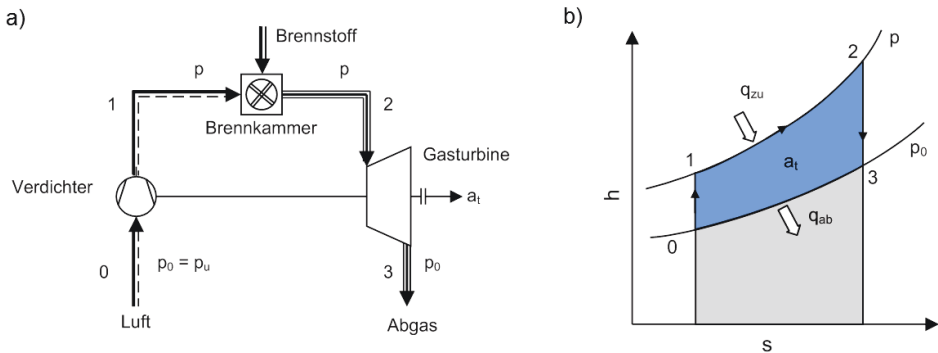


Abbildung 3.11 Schaltbild einer offenen Gasturbine und h,s -Diagramm des idealen Joule-Prozess nach [56]

Der thermische Wirkungsgrad η_{th} des offenen Joule-Prozesses ist definiert als das Verhältnis von nutzbarer zu aufgewendeter Energie (Gl. 3.25). Der Nutzen besteht dabei in der Arbeit a_t , während die zugeführte Wärme q_{zu} den Aufwand darstellt. Diese kann sowohl übertragen als auch in-situ aus einer Reaktion gewonnen werden.

$$\eta_{th,J} = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{a_t}{q_{zu}} = \frac{q_{zu} - q_{ab}}{q_{zu}} = 1 - \frac{q_{ab}}{q_{zu}} \quad \text{Gl. 3.25}$$

Mit $q_{zu} = h_2 - h_1$ und $q_{ab} = h_3 - h_0$ ergibt sich für ideale Gase ($\Delta h = c_p \cdot \Delta T$) unter Verwendung von Gl. 3.26, welche die Verhältnisse der Temperaturen und der Drücke bei isentropen Zustandsänderungen mit κ als Isentropenexponent miteinander in Beziehung setzt, der in Gl. 3.27 angegebene Zusammenhang.

$$\frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{p_1}{p_0} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = \frac{T_2}{T_3} \quad \text{Gl. 3.26}$$

$$\eta_{\text{th,J}} = 1 - \frac{h_3 - h_0}{h_2 - h_1} = 1 - \frac{T_3 - T_0}{T_2 - T_1} = 1 - \frac{T_0}{T_1} \quad \text{Gl. 3.27}$$

Im realen Prozess verringern Druckverluste und irreversible Zustandsänderungen den Wirkungsgrad, wobei Entropie erzeugt wird. Der isentrope Wirkungsgrad η_{is} gibt an, bis zu welchem Gütegrad die Enthalpieänderung bei der Turbine bzw. beim Verdichter an den entsprechenden Wert des adiabaten isentropen Prozesses heranreicht. Dabei ist die Enthalpieänderung bei der Turbine kleiner und beim Verdichter größer als in den entsprechenden isentropen Prozessen [57]:

$$\eta_{\text{is,T}} = \frac{h_2 - h_3}{h_2 - h_{3,s}} \quad \eta_{\text{is,V}} = \frac{h_{1,s} - h_0}{h_1 - h_0} \quad \text{Gl. 3.28}$$

wobei der Index „s“ jeweils für den adiabaten isentropen Fall steht.

Zur Erhöhung des Wirkungsgrades werden immer höhere Brennkammer- bzw. Turbineneintrittstemperaturen angestrebt und auch erreicht. Diese liegen mit über 1200 °C weit oberhalb der zulässigen Werkstofftemperaturen und sind nur durch den Einsatz einer Schaufelkühlung möglich. Dazu wird Kühlluft verdichterseitig auf dem entsprechenden Druckniveau abgezogen und bei den Leit- und Laufradschaufeln der Turbine eingebracht.

Die Turbineneintrittstemperatur ist eine ausschlaggebende Größe für die Güte der Gasturbine und somit mitbestimmend für die Effizienz des Gasturbinenprozesses. Deswegen bedarf es einer einheitlichen Definition der Turbineneintrittstemperatur, um verschiedene gasturbinenbasierte Kraftwerksprozesse vergleichbar zu machen. Im Allgemeinen wird dafür die fiktive Mischungstemperatur des Brennkammerabgases mit allen Kühlluftströmen verwendet, welche sich berechnen lässt gemäß

$$T_{\text{ISO}} = \frac{\dot{m}_{\text{TE}} \cdot h_{\text{TE}} + \sum_i \dot{m}_{\text{KL},i} \cdot h_{\text{KL},i}}{\left(\dot{m}_{\text{TE}} + \sum_i \dot{m}_{\text{KL},i} \right) \cdot c_p(T_{\text{ISO}}, x_{\text{TA}})} \quad \text{Gl. 3.29}$$

mit \dot{m}_{TE} als Massenstrom des Rauchgases bei Turbineneintritt, $\dot{m}_{\text{KL},i}$ als Massenstrom der jeweiligen Kühlluftströme, h_{TE} und $h_{\text{KL},i}$ als die entsprechend dazugehörige spezifische Enthalpie und $c_p(T_{\text{ISO}}, x_{\text{TA}})$ als die integrale spezifische Wärmekapazität des Rauchgases mit Abgaszusammensetzung bei ISO-Turbineneintrittstemperatur [58].

Der notwendige Kühlluftstrom für die einzelnen Schaufelreihen lässt sich dabei nach dem halbempirischen Modell von El-Masri mittels Gl. 3.30 abschätzen [58, 59].

$$\frac{\dot{n}_{\text{KL}} \cdot \bar{c}_{p,\text{KL}}}{\dot{n}_{\text{RG}} \cdot \bar{c}_{p,\text{RG}}} = a \cdot \left(\frac{\Phi_{\text{KL}}}{\Phi_{\text{KL}}^\infty - \Phi_{\text{KL}}} \right)^b \quad \text{Gl. 3.30}$$

3 Beschreibung der Kraftwerkskomponenten

Hierbei sind \dot{m}_{KL} und \dot{m}_{RG} die Molenströme der Kühlluft und des Rauchgases, $c_{p,\text{KL}}$ und $c_{p,\text{RG}}$ die jeweiligen molaren, isobaren Wärmekapazitäten und a sowie b die schaufelrad-spezifischen Faktoren, die unter anderem von der Position sowie der Art der Kühlung abhängig sind. Die Kühleffektivität Φ_{KL} wird mittels der totalen Rauchgastemperatur $T_{\text{t,RG}}$ sowie der totalen Kühllufttemperatur $T_{\text{t,KL}}$ am Stufeneintritt und der maximal zulässigen Schaufeloberflächentemperatur T_{S} nach Gl. 3.31 berechnet. $\Phi_{\text{KL}}^{\infty}$ stellt dabei einen asymptotischen Grenzwert für unendlich große Kühlluftströme dar, welcher den Wert 1 bei Filmkühlung beziehungsweise $\sim 0,85$ für Konvektionskühlung annimmt [58].

$$\Phi_{\text{KL}} = \frac{T_{\text{t,RG}} - T_{\text{S}}}{T_{\text{t,RG}} - T_{\text{t,KL}}} \quad \text{Gl. 3.31}$$

3.4 Abhitzedampferzeuger und Dampfturbine

Die verbleibende Abwärme des Abgases wird im Abhitzedampferzeuger (AHDE) zur Verdampfung von Wasser genutzt. Dieses wird zur Stromproduktion in einer Dampfturbine verwendet. Die Kombination des Gasturbinenprozesses mit einer anschließenden Abwärmenutzung bildet den GuD-Prozess (siehe Abbildung 3.12).

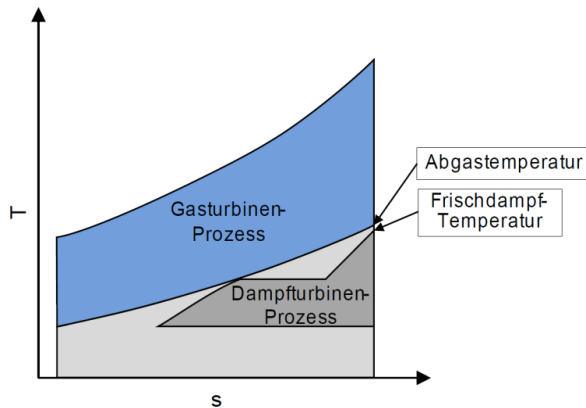


Abbildung 3.12 Kombination der Gas- und Dampfturbinenprozesse im T-s-Diagramm

Der Wasserdampfkreislauf basiert auf dem Clausius-Rankine-Kreisprozess (siehe Abbildung 3.13). Flüssiges Wasser wird mittels einer Pumpe verdichtet ($0 \rightarrow 1$) und im komprimierten Zustand in einem Dampferzeuger vorgewärmt, verdampft und überhitzt ($1 \rightarrow 2$). Der überhitzte Dampf wird einer Dampfturbine zugeführt und dort entspannt. Dabei wird ein Teil der Enthalpie in mechanische Rotationsenergie der Turbine umgewandelt. Diese wiederum treibt einen Generator zur Produktion von elektrischem Strom an. Der abgekühlte, entspannte und bereits im Nass-Dampfgebiet befindliche Dampf wird im Kondensator bei 40-80 mbar kondensiert. Der genaue Kondensationspunkt ist abhängig von der im Kondensator herrschenden Temperatur. Diese wird durch die Umgebungstemperatur und die Art der Kühlung beeinflusst. Nach der Kondensation wird das flüssige Wasser wieder in der Pumpe verdichtet, so dass der Kreislauf geschlossen ist.

Analog zum Gasturbinenprozess ist beim Dampfturbinenprozess der Wirkungsgrad als Verhältnis der abgreifbaren Leistung zur zugeführten Wärme definiert. Gemäß dem Carnot-Wirkungsgrad kann die Effizienz des Kreisprozesses durch Erhöhung des mittleren Temperaturniveaus der Wärmezufuhr als auch durch Reduktion der Kondensationstemperatur gesteigert werden. Während die untere Temperatur des Prozesses durch die Umgebungsbedingungen begrenzt ist, weisen moderne Dampfkreisläufe sowohl höhere Dampfparameter mit über 600 °C im überkritischen Bereich als auch Zwischenüberhitzungen zur Steigerung des Wirkungsgrades auf.

3 Beschreibung der Kraftwerkskomponenten

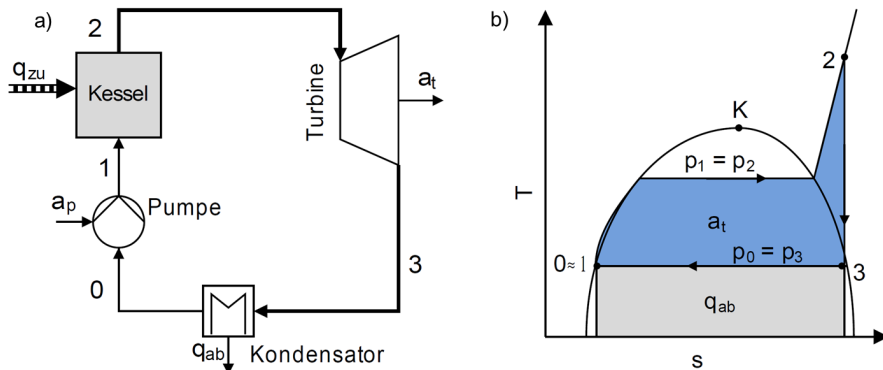


Abbildung 3.13 Einfacher Dampfturbinenprozess und T-s-Diagramm des idealen Clausius-Rankine-Prozesses nach [56]

Der elektrische Wirkungsgrad des GuD-Prozesses berechnet sich aus dem Verhältnis der abgreifbaren elektrischen Leistung der Gas- und Dampfturbine zur zugeführten Wärmemenge:

$$\eta_{el} = \frac{P_{el,GT} + P_{el,DT}}{\dot{Q}_{zu}} \quad \text{Gl. 3.32}$$

Zur besseren Ausnutzung der Wärme des Abgases kann der Dampfprozess in mehreren Druckstufen ausgeführt werden. So ist für das IGCC-Kraftwerk der 3-Druck-Abhitzedampferzeuger mit Zwischenüberhitzung üblich, vgl. Abbildung 3.14.

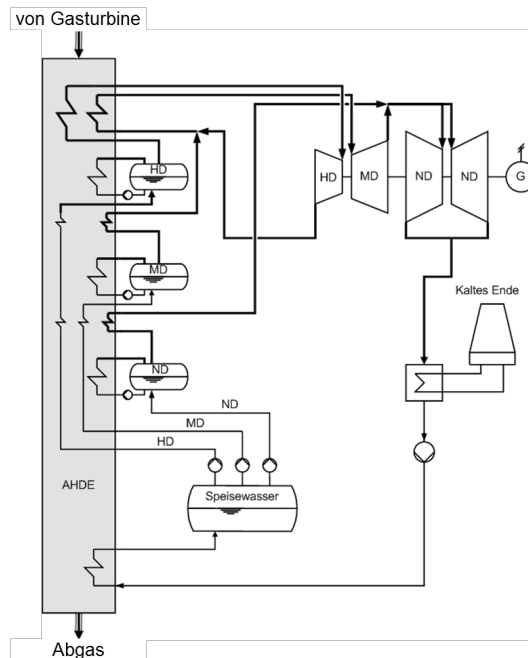


Abbildung 3.14 3-Druck-Abhitzedampferzeuger mit Zwischenüberhitzung

Abbildung 3.15 zeigt, inwiefern die Wärmeübertragung auf mehrere Druckstufen die durchschnittliche Temperaturdifferenz der Wärmeübertragung senken, die übertragene Wärmemenge vergrößern und damit die exergetische Effizienz steigern kann. Balling [60] führte dazu vergleichende Simulationen durch und berechnete eine Wirkungsgradsteigerung von 2,1 %-Punkten eines 3-Druck-Prozesses im Vergleich zur 1-Druck-Variante. Weitere 0,7 %-Punkte Verbesserung werden dort durch die Einführung einer Zwischenüberhitzung erzielt.

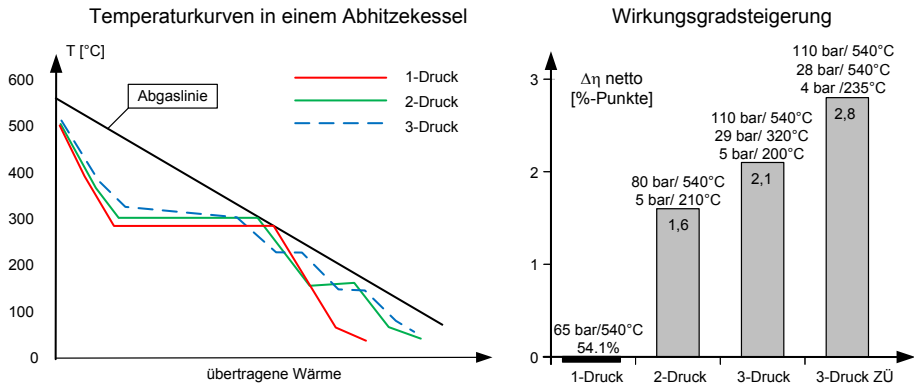


Abbildung 3.15 Einfluss der Anzahl der Druckstufen im AHDE auf die Effizienz des GuD-Prozesses [60]

3.5 Luftzerlegungsanlage

Die Erzeugung des Sauerstoffs für die Vergasung erfolgt in der Luftzerlegungsanlage. Diese basiert auf dem Linde-Verfahren zur kryogenen Tieftemperaturrektifikation basierend auf dem Joule-Thomson-Effekt. Frischluft wird auf 5 bis 7 bar verdichtet und anschließend abgekühlt. In darauffolgenden Molekularsieben wird die verdichtete Luft von unerwünschten Bestandteilen wie Wasserdampf, CO₂ und Kohlenwasserstoffen befreit. Eine weitere Abkühlung erfolgt mittels Wärmeaustausch mit den kalten Produktgasen. Dabei wird die zugeführte Luft bereits teilweise verflüssigt, so dass sie der unteren Rektifikationskolonne zugeführt werden kann. In der flüssigen Phase befindet sich angereicherter Sauerstoff, während in der Gasphase hochreiner Stickstoff destilliert wird. Der flüssige sauerstoffreichere Strom wird in einer Turbine entspannt, wodurch dieser weiter abkühlt. In der oberen Kolonne findet bei 1,5 bar eine weitere Auftrennung in einen Sauerstoffstrom mit der gewünschten Reinheit und einen Stickstoffstrom mit Resten von Sauerstoff und Argon statt.

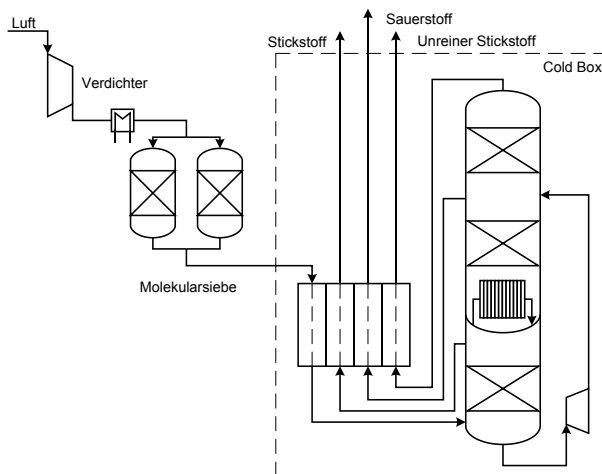


Abbildung 3.16 Fließbild einer kryogenen Luftzerlegungsanlage [61]

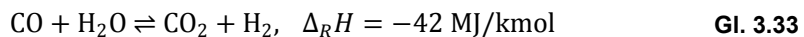
Beim IGCC-Prozess kann die Luftzerlegungsanlage in den Gasturbinenprozess integriert werden. Dabei wird Luft nach dem Gasturbinenverdichter abgezweigt und der Luftzerlegungsanlage zugeführt, so dass der eigene Kompressor der Luftzerlegungsanlage wegfällt. Außerdem steigt das Druckniveau der beiden Kolonnen, so dass die Kolonnengrößen reduziert werden und die Produktgase bei erhöhtem Druck anfallen. Dadurch sinken die Energiekosten für die Nachverdichtung des Sauerstoffs und des Stickstoffs. Vorteilhaft ist der höhere isentrope Wirkungsgrad des Gasturbinenverdichters im Vergleich zu dem der Luftzerlegungsanlage. Nachteilig beim gesteigerten Integrationsgrad ist die erhöhte Komplexität des Prozesses, wodurch die Flexibilität hinsichtlich Lastschwankungen beeinträchtigt und die Anfahrtschwindigkeit reduziert wird. Neben der vollständig integrierten und der nicht-integrierten Luftzerlegungsanlage ist auch eine partielle Integration möglich, bei der ein separater Kompressor einen Teil der Luft zur Verfügung stellt.

3.6 Prozesseinheiten der CO₂-Abtrennung

Neben der eigentlichen CO₂-Abtrennung ist beim CCS stets die finale Kompression des CO₂ auf Pipelinedruck erforderlich. Als Besonderheit ist bei der Pre-Combustion-Capture-Route vorweg auch noch die Umwandlung des vorwiegend CO und H₂ enthaltenden Standard-Synthesegases in ein CO₂-haltiges Gas erforderlich. Dieses Faktum hat sich bereits in den vergangenen Jahren als ein äußerst bedeutsames energetisches Problem erwiesen. Es wird auch ein zentraler Punkt in dieser Arbeit sein.

3.6.1 CO-Konversion

Die Pre-Combustion-Capture-Route erfordert eine Umsetzung des Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid bereits vor der Verbrennung. Dies wird unter Zugabe von Dampf mittels der homogenen Wassergas-Shift-Reaktion, auch als CO-Shift oder Shift bezeichnet, durchgeführt:



Wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben ist die Wassergas-Shift-Reaktion eine exotherme Gleichgewichtsreaktion. Infolgedessen kann ein maximaler CO-Umsatz durch folgende Maßnahmen zwecks Verschiebung des Gleichgewichts erreicht werden:

- Absenkung der Temperatur
- Erhöhung des Dampfanteils
- Abzug eines oder beider Produkte

In der Praxis wird die Wassergas-Shift-Reaktion je nach Temperaturbereich und Schwefelgehalt mit unterschiedlichen Katalysatoren durchgeführt. Diese lassen sich in drei Kategorien unterteilen [36]:

1. Hochtemperatur-Shift – Die Hochtemperaturkonvertierung findet zwischen 300 und 500 °C statt und verwendet Chrom- oder Kupfer-Eisenoxid-Katalysatoren. Der zulässige Schwefelgehalt darf dabei 100 ppm nicht überschreiten.
2. Niedertemperatur-Shift – Bei der Niedertemperaturkonvertierung wird CO bei 200-270 °C umgesetzt. Als Katalysator können Kupfer-Zink-Aluminiumkatalysatoren verwendet werden. Allerdings sind bei diesen Betriebsbedingungen nur H₂S-Gehalte von unter 0,1 ppm zulässig.
3. Rohgaskonvertierung – Die Wassergas-Shift-Reaktion unter sauren, also schwefelhaltigen Bedingungen kann mittels Kobalt-Molybdän-Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 230 und 500 °C durchgeführt werden. Im Gegensatz zu den Katalysatoren für süße Bedingungen muss hier ein Mindestschwefelgehalt in der Gasphase vorliegen, um die Aktivität des Katalysators zu gewährleisten.

Der gewünschte CO-Umsatz wird durch Einstellen eines hinreichend hohen H₂O/CO-Verhältnisses erreicht. Typische Verhältnisse liegen zwischen 2,0 und 2,5 mol/mol. Da nach der Entschwefelung das Synthesegas nahezu wasserfrei vorliegt, während es vorher durch die Reinigung in Wasserwäschen gesättigt war, bietet die saure Rohgaskonvertierung den Vorteil, dass weniger Dampf für den Prozess hinzugefügt

werden muss. Da der Aufwand der Dampfproduktion erheblich ist, führt dies zu einem deutlich höheren Wirkungsgrad. Des Weiteren wird der CO-Umsatz durch die Kombination von mehreren Reaktoren erhöht. So wird im Allgemeinen eine erste Hochtemperaturshiftstufe zum Hauptumsatz des Kohlenmonoxids eingesetzt. Durch die exotherme Reaktion steigt die Temperatur auf bis zu 500 °C an, wodurch der CO-Umsatz limitiert ist. Durch anschließende Kühlung und Konvertierung in einer zweiten Stufe findet je nach H₂O/CO-Verhältnis eine weitgehende Umsetzung mit CO-Gehalten bis unter 1 mol-% statt.

Abbildung 3.17 zeigt ein Verfahren zur internen Nutzung der Reaktionswärme zur Dampfbereitstellung. Dazu wird das Rohgas zunächst in einer Sättigerkolonne mit rezirkuliertem, vorgewärmten Wasser gesättigt. Anschließend wird dem vorgesättigten Rohgas der zusätzlich notwendige Frischdampf zugegeben und mittels Wärmetauscher auf 330 °C vor der ersten Reaktorstufe vorgewärmt. Aufgrund der Wassergas-Shift-Reaktion heizt sich das Gas auf. Die Wärme wird in einem ersten Schritt zum Aufheizen des Rohgases verwendet. Anschließend wird die Temperatur auf 290 °C mittels Vorwärmung des Sättigerwassers gekühlt. Anschließend wird das Gas dem zweiten Reaktor zugeführt und weiter abgekühlt. In einer Kühlerkolonne wird durch Besprühen mit kaltem Wasser die Temperatur gesenkt und ein Großteil des Wasserdampfes auskondensiert. Dieses Wasser dient im vorgewärmten Zustand der Dampferhöhung in der Sättigerkolonne.

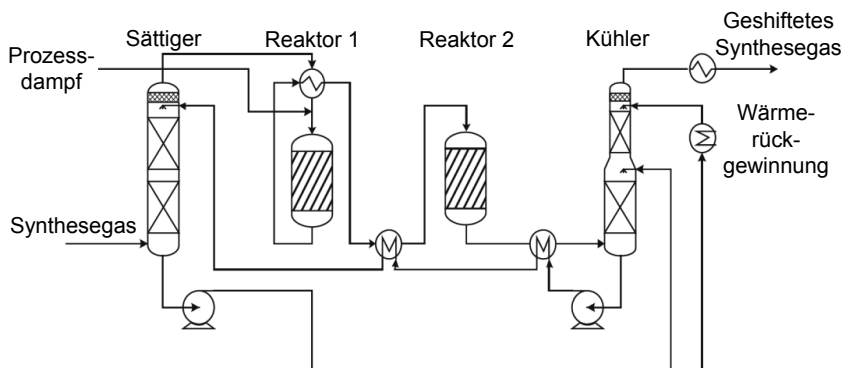


Abbildung 3.17 2-stufiger WGS-Reaktor im Kühler-Sättigerkreislauf nach [36]

3.6.2 Physikalische Wäsche zur CO₂-Abtrennung

Der Prozess der physikalischen Absorption basiert auf der Löslichkeit von sauren Gasen in flüssigen Lösungsmitteln und wird verwendet, um CO₂ und H₂S aus Gasströmen abzutrennen. Dabei ist die Menge an gelöstem Gas gemäß dem Henry-Gesetz proportional zum Partialdruck [52]. Am Beispiel von CO₂ lautet dies

$$y_{\text{CO}_2} \cdot H_{\text{CO}_2, \text{L}} = x_{\text{CO}_2} \cdot p, \quad \text{Gl. 3.34}$$

wobei $H_{\text{CO}_2, \text{L}}$ die Henry-Konstante von CO₂ im Lösungsmittel L, x_{CO_2} und y_{CO_2} die molaren CO₂-Anteile im Gas beziehungsweise in der Flüssigkeit und p der Gesamtdruck sind.

Abbildung 3.18 zeigt charakteristische Gleichgewichtsverläufe der Beladung im Lösungsmittel für chemische und physikalische Absorptionsprozesse in Abhängigkeit vom Partialdruck der Komponente in der Gasphase. Daraus geht hervor, dass die zyklische Beladungskapazität der physikalischen Lösung ab einem gewissen Partialdruck größer ist als die der chemischen. Typischerweise wird die physikalische Absorption ab Partialdrücken von 8 bis 10 bar verwendet.

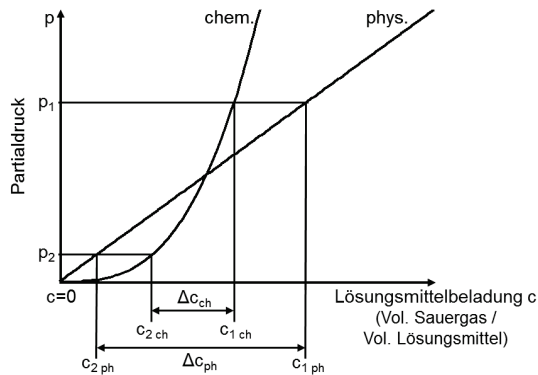


Abbildung 3.18 Lösungsmittelbeladung für chemische und physikalische Waschmittel [62]

Im Vergleich zur chemischen bietet die physikalische Absorption folgende Vorteile:

- Niedrigere Zirkulations-Flussrate des Lösungsmittels aufgrund der höheren zyklischen Beladungskapazität
- Niedrigerer Energie- und Wärmebedarf zur Regeneration durch kleinere Bindungsenergie der in Lösung gegangenen Komponenten im Vergleich zu chemischen Bindungen
- Chemische Stabilität des Lösungsmittels
- Möglichkeit zur gemeinsamen selektiven Abtrennung von H_2S und CO_2

Die Auflistung in Tabelle 3.5 gibt die wichtigsten physikalischen Absorptionsverfahren wieder. Diese Verfahren und ihre jeweiligen Lösungsmittel sind das Rectisol-Verfahren mit Methanol, das Selexol-Verfahren mit Polyethylenglykoldimethylether (DMPEG), das Purisol-Verfahren mit N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und das Fluor Solvent-Verfahren mit Propylencarbonaten (PC). Die Absorptionstrennverfahren unterscheiden sich zusätzlich zu den verwendeten Lösungsmitteln auch hinsichtlich ihrer Prozessführung. Tabelle 3.6 enthält physikalische Kennwerte verschiedener Absorbentien. Wichtige Unterscheidungskriterien stellen dabei die Viskosität und der Dampfdruck dar, da sie entscheidend für die mögliche Betriebstemperatur des Lösungsmittels sind. So muss Methanol bei Minus-Temperaturen von ca. $-60\text{ }^\circ\text{C}$ eingesetzt werden. Dies verursacht einerseits zwar einen erhöhten Kühlbedarf, andererseits aber sinkt die benötigte Lösungsmittelmenge, da die CO_2 -Löslichkeit mit sinkender Temperatur zunimmt [51].

3 Beschreibung der Kraftwerkskomponenten

Tabelle 3.6 Eigenschaften physikalischer Lösungsmittel [51, 63, 64]

Lösungsmittel	Methanol	DMPEG	NMP	PC
Viskosität @ 25°C [cP]	0,6	5,8	1,65	3
Spezifische Dichte @ 25°C [kg m ⁻³]	785	1030	1027	1195
Molekulargewicht [g/mol]	32	280	99	102
Dampfdruck @ 25°C [Pa]	16,7 x 10 ³	0,097	53	11,3
Gefrierpunkt [°C]	-92	-28	-24	-48
Siedetemperatur @ 1 atm [°C]	65	275	202	240
Wärmeleitfähigkeit [W m ⁻¹ K ⁻¹]	0,21	0,19	0,16	0,21
Maximale Betriebstemperatur [°C]	-	175	-	65
Spez. Wärmekapazität @ 25°C [kJ kg ⁻¹ K ⁻¹]	2,37	2,05	1,68	1,4
CO ₂ Löslichkeit* @ 25°C / m ³ CO ₂ m ⁻³ Lösung	3,18	3,63	3,57	3,40

*zum Vergleich, die CO₂-Löslichkeit in Wasser bei 35 °C und 1 atm CO₂-Partialdruck ist 0,6 m³CO₂ m⁻³Water

Tabelle 3.7 listet Löslichkeiten verschiedener Gaskomponenten in den wichtigsten Lösungsmitteln auf. In allen Fällen sind die wichtigsten Bestandteile wie CO und H₂ nahezu unlöslich, während CO₂ und insbesondere H₂S gut in Lösung gehen. Die Selektivität als das Verhältnis der Löslichkeiten zweier Stoffe gilt dabei als Maß dafür, wie gut ein Absorbens dazu geeignet ist, die beiden Stoffe voneinander zu trennen.

Tabelle 3.7 Absolute und relative Löslichkeiten physikalischer Lösungsmittel [51, 63, 64]

Lösungsmittel	Methanol (Rectisol)		DMPEG (Selexol)		NMP (Purisol)		PC (Fluor Solvent)	
	Löslichk. @ 25°C* [m ³ m ⁻³]	Selekt. rel. zu CO ₂ @ -25°C	Löslichk. @ 25°C [m ³ m ⁻³]	Selekt. rel. zu CO ₂ @ -25°C	Löslichk. @ 25°C [m ³ m ⁻³]	Selekt. rel. zu CO ₂ @ -25°C	Löslichk. @ 25°C [m ³ m ⁻³]	Selekt. rel. zu CO ₂ @ -25°C
Wasserstoff	0,017	0,0054	0,047	0,013	0,023	0,0064	0,027	0,0078
Stickstoff	0,038	0,012	0,073	0,020	-	-	0,029	0,0084
Sauerstoff	0,064	0,020	-	-	0,12	0,038	0,089	0,026
Kohlenmonoxid	0,064	0,020	0,102	0,028	0,075	0,021	0,071	0,021
Methan	0,16	0,051	0,24	0,066	0,26	0,072	0,13	0,038
Kohlendioxid	3,18	1,0	3,63	1,0	3,57	1,0	3,40	1,0
n-Butan	-	-	8,59	2,37	12,4	3,48	5,95	1,75
Carbonylsulfid	12,5	3,92	8,34	2,30	9,70	2,72	6,40	1,88
Schwefelwasserstoff	22,4	7,06	32,0	8,82	36,4	10,2	11,2	3,29
Ammoniak	73,7	23,2	17,4	4,80	-	-	-	-
Schwefeldioxid	-	-	334	92,1	-	-	233	68,6
Wasser	-	-	2.647	730	14.266	4.000	1.021	300

*Löslichkeiten von MeOH @ 25°C berechnet mit Selektivitäten von MeOH @ -25°C

Die Selexol-Wäsche hat sich zum Standardverfahren der CO_2 -Abtrennung im IGCC-Kraftwerk entwickelt, da sie sowohl gut dazu geeignet ist, H_2S und CO_2 selektiv gemeinsam abzutrennen als auch bei nahezu Umgebungstemperatur betrieben zu werden, wodurch der Kühlbedarf gering ausfällt. Abbildung 3.19 zeigt das Fließbild einer zweistufigen Selexol-Wäsche zur selektiven Sauer gasentfernung. Dabei wird im ersten Absorber die H_2S -Feinreinigung durchgeführt, während im zweiten Absorber der Hauptanteil des CO_2 absorbiert wird. Die Regeneration des Lösungsmittels erfolgt mittels Druckabsenkung auf mehreren Druckniveaus, um Kompressionsenergie zu sparen. Zusätzlich wird das in der ersten Flash-Stufe entweichende Gas rekomprimiert und erneut dem Vergaser zugeführt, um so den durch Absorption bedingten Verlust an wertvollen Gaskomponenten zu reduzieren und die Produktqualität zu erhöhen. Das mit H_2S beladene Lösungsmittel wird thermisch im Stripper regeneriert. Der erzeugte Abgasstrom wird dem Claus-Prozess zugeführt.

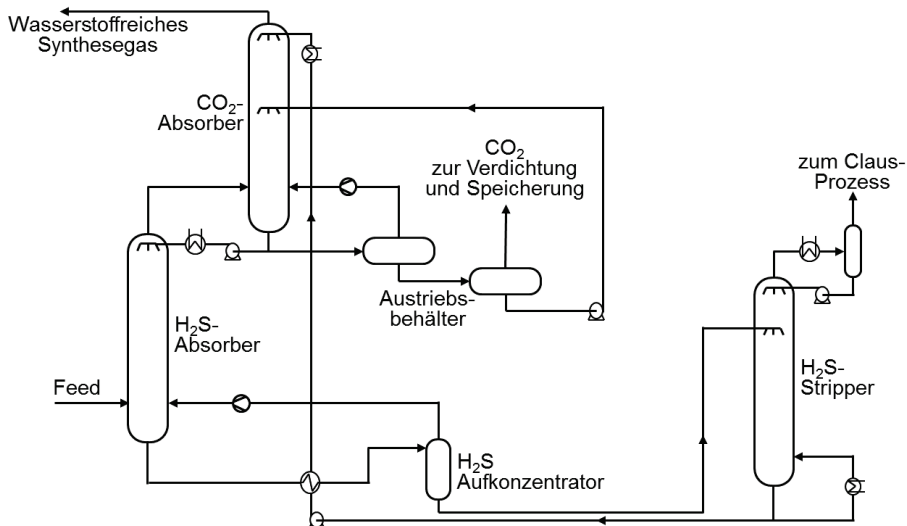


Abbildung 3.19 2-stufiger Selexol-Prozess [51]

3.6.3 Gastrennmembranen zur CO_2 -Abtrennung und -Anreicherung

Gastrennmembranen sind semi-permeable Materialien, die aufgrund ihrer Transportmechanismen selektiv für eine spezielle Gaskomponente durchlässig sind, während sie für andere Gase undurchdringlich beziehungsweise nur verlangsamt durchdringbar sind. Dabei können je nach Membranmaterial verschiedene Trennaufgaben erfüllt werden. Für die Anwendung im Pre-Combustion Capture sind CO_2/N_2 -selektive Membranen nicht relevant, dagegen sowohl CO_2/H_2 -selektive als auch H_2/CO_2 -selektive Membranen. Die Triebkraft der Permeation ergibt sich dabei immer aus einem Unterschied der Partialdrücke auf der Feed- und der Permeatseite [65]. Diese kann im 3-End-Verfahren nur durch eine hinreichend große absolute Druckdifferenz sichergestellt werden, während dies im 4-End-Betrieb durch Verdünnung mit einem Spülgas erreicht wird (siehe Abbildung 3.20).

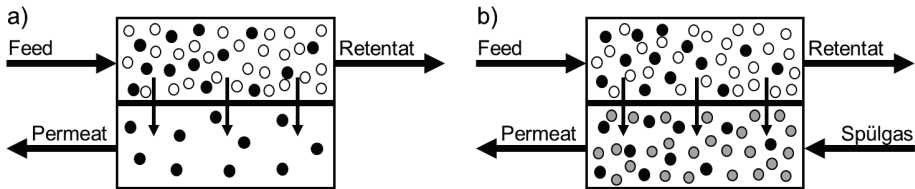


Abbildung 3.20 3-End (a) und 4-End-Betrieb (b) im Gegenstrom

Im Fall des Pre-Combustion Capture ist durch Verwendung eines Wassergas-Shift-Membranreaktors (WGS-MR) zusätzlich eine Kombination der H_2 - bzw. CO_2 -Abtrennung mit der Wassergas-Shift-Reaktion möglich. Aufgrund der kontinuierlichen Abfuhr eines der Produkte entsteht ein Fließgleichgewicht. Dadurch wird der CO -Umsatz auch über den der Gleichgewichtszusammensetzung der Eingangszusammensetzung erhöht. Gleichzeitig kann das H_2O/CO -Verhältnis gesenkt werden. Der Katalysator kann im WGS-MR entweder als Schüttung in den Hohlräumen der Feedseite oder auf der Oberfläche des Membranmaterials selbst positioniert werden [66].

Die geforderten Trennaufgaben lassen sich durch eine Vielzahl von verschiedenen Membranmaterialien bewerkstelligen. Diese lassen sich anhand der Transportmechanismen in verschiedene Gruppen einordnen.

Polymermembranen

Polymermembranen bestehen aus einer weniger als 200 nm dicken, dichten Polymerschicht, welche auf einem porösen Trägermaterial aufgebracht ist [67]. Sie werden bereits heutzutage großtechnisch zur CO_2 -Abtrennung aus Erdgas eingesetzt. Dabei basiert die Trennung auf der unterschiedlichen Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit von verschiedenen Gasen im Polymermaterial, während die Trägerschicht der mechanischen Stabilität dient. Der permeierende Fluss ist abhängig von der Partialdruckdifferenz der Komponente A auf beiden Seiten der Membran und lässt sich beschreiben durch

$$j_A = P_A \cdot (p_{A,Feed} - p_{A,Permeat}) = \frac{Pb_A}{L} \cdot (p_{A,Feed} - p_{A,Permeat}) \quad \text{Gl. 3.35}$$

mit $p_{A,Feed}$ und $p_{A,Permeat}$ als den jeweiligen Partialdrücken, P_A als der Permeanz beziehungsweise Pb_A als der Permeabilität der Komponente A und L als der Membrandicke. Wie Gl. 3.35 zeigt, lässt sich die Flussdichte j_A sowohl mittels der Permeanz P_A als auch der Permeabilität Pb_A berechnen. Die Permeanz P_A stellt den direkten Proportionalitätsfaktor zwischen der Partialdruckdifferenz und der Flussdichte dar. Demgegenüber ist die Permeabilität Pb_A in Analogie zum Diffusionskoeffizient des Fick'schen Gesetzes eine Materialgröße und erfordert die Schichtdicke L der Membran zur Berechnung der Flussdichte j_A . Die Permeabilität lässt sich mittels des Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten (S_A bzw. D_A) gemäß

$$Pb_A = S_A \cdot D_A \quad \text{Gl. 3.36}$$

berechnen [67].

Die Permselectivität, welche oft auch als Selektivität bezeichnet wird, ist ein Maß für die Eigenschaft des Materials, verschiedene Komponenten unterschiedlich schnell permeieren zu lassen und ist nach Gl. 3.37 definiert als das Verhältnis der Permeanzen P .

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad \text{Gl. 3.37}$$

In Abhängigkeit von der Temperatur befindet sich das Polymer im glasigen oder im gummiartigen Zustand, was Einfluss auf die Transporteigenschaften des Materials hat. Bei glasigen Membranen dominiert der Einfluss der Diffusionsgeschwindigkeit, während bei gummiartigen mehr der Löslichkeitsterm die Permeabilität bestimmt. Bei einem H_2 - CO_2 -Gemisch bedeutet dies, dass eine Abtrennung des schnell diffundierenden H_2 mit glasigen Membranen durchgeführt werden kann, während die Abtrennung des hochlöslichen CO_2 durch gummiartige Membranen erfolgt [66].

Obwohl bereits hohe Permeanzen erreicht werden, liegt der Schwachpunkt in der niedrigen Selektivität von üblicherweise kleiner 12 für CO_2/H_2 und 20 für H_2/CO_2 [68], wodurch eine erhebliche Co-Permeation der weiteren Komponenten unvermeidlich ist. Der Einsatzbereich heutiger CO_2 - und H_2 -Polymermembranen wird mit Temperaturen von maximal 90 bis 100 °C angegeben [14, 68].

Aufgrund der sehr hohen Permeabilität für Wasser in Polymermembranen von über 10^5 Barrer bei gleichzeitiger Selektivität gegenüber CO_2 von bis zu 10^5 wird zusätzlich der Einsatz zur Trocknung von Gasströmen untersucht [67, 69].

Metallische Membranen

Zur hochselektiven H_2 -Abtrennung werden insbesondere metallische Membranen, bestehend aus Palladium oder Palladiumlegierungen, verwendet. Das H_2 -Molekül adsorbiert dabei an der Oberfläche und wird in seine Atome gespalten. Diese diffundieren durch das Metallgitter und rekombinieren auf der Permeatseite wieder zum H_2 . Palladiummembranen sollten oberhalb von 300 °C eingesetzt werden, da sonst Phasenübergänge stattfinden, welche bei mehrfacher Wiederholung zur Wasserstoffversprödung führen können [70]. Die obere Betriebstemperatur ist durch die steigende Alterung begrenzt und wird oft mit 600 °C angegeben [14]. Im Allgemeinen ist bei der Abtrennung die Diffusion der geschwindigkeitsbegrenzende Schritt. In diesem Fall kann die H_2 -Flussdichte j_{H_2} durch Sievert's Gesetz beschrieben werden [68, 71]:

$$j_{H_2} = \frac{S_{H_2} \cdot D_{H_2}}{L} \cdot \left(\sqrt{p_{H_2, \text{Feed}}} - \sqrt{p_{H_2, \text{Permeat}}} \right) \quad \text{Gl. 3.38}$$

Daraus ist ersichtlich, dass der erzielbare Fluss mit abnehmender Schichtdicke ansteigt. Zusätzlich führt eine Verringerung der Metallschichtdicke zu einer Einsparung des extrem teuren und nur begrenzt vorhandenen Palladiums. Ursprünglich wurden Palladiummembranen als selbsttragende dünne Metallschicht mit Schichtdicken von 50-100 μm hergestellt. Zur Einsparung an Material werden heutzutage dünne Schichtdicken von $<20 \mu\text{m}$ bevorzugt, welche auf einem porösen metallischen oder keramischen Träger aufgebracht sind [72]. Außerdem werden anstelle von reinem Palladium Legierungen

3 Beschreibung der Kraftwerkskomponenten

insbesondere mit Kupfer und Silber untersucht. Diese sollen die chemische Stabilität insbesondere gegenüber Schwefel, die Resistenz gegen Wasserstoffversprödung [72, 73] und die Permeabilität [72, 74] verbessern.

Die Permeation wird durch andere Gaskomponenten behindert, welche an der Oberfläche des Palladiums adsorbieren und damit freie Stellen blockieren sowie die chemische Struktur des Gitters ändern. Dazu zählen insbesondere Schwefelverbindungen, welche schon bei niedriger Konzentration Membranversagen verursachen können (Bsp.: 100 ppm H₂S bei 450 °C bei Pd-Membran aufgrund von Porenbildung [75], H₂O, CO und weitere Kohlenwasserstoffe). Dieser Effekt nimmt thermodynamisch bedingt mit steigender Temperatur ab [76]. Tabelle 3.8 enthält eine Übersicht der gemessenen H₂-Permeanzen verschiedener Dünnschicht-Palladium-Membranen in Abhängigkeit der Schichtdicke und der Betriebstemperatur.

Theoretisch haben Pd-Membranen eine ideale Selektivität. Praktisch weisen insbesondere geträgerte Dünnschichten Risse und Defekte auf, durch welche auch andere Moleküle diffundieren können [72]. Die daraus resultierenden Selektivitäten liegen in der Größenordnung von 10³ [72].

Tabelle 3.8 Literaturübersicht von Dünnschicht-Palladium-Membranen nach Rothenberger [77]

Dicke [µm]	Temp. [K]	H ₂ -Permeanz [mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ^{-0,5}]	Quelle	Dicke [µm]	Temp. [K]	H ₂ -Permeanz [mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ^{-0,5}]	Quelle
1,6	623	8,80 x 10 ⁻⁵	[78]	21,3	623	3,39 x 10 ⁻⁴	[77]
1,6	850	8,00 x 10 ⁻⁴	[78]	21,3	623	1,53 x 10 ⁻⁴	[77]
2	573	1,00 x 10 ⁻³	[79]	21,3	673	1,51 x 10 ⁻⁴	[77]
2	623	1,50 x 10 ⁻³	[79]	21,3	723	1,43 x 10 ⁻⁴	[77]
2	673	2,00 x 10 ⁻³	[79]	22	623	1,17 x 10 ⁻⁴	[86]
2	723	2,40 x 10 ⁻³	[79]	22	623	2,73 x 10 ⁻⁴	[86]
4	673	1,69 x 10 ⁻⁴	[80]	22,2	623	3,35 x 10 ⁻⁴	[77]
4,5	666	8,93 x 10 ⁻⁴	[81]	22,2	623	3,22 x 10 ⁻⁴	[77]
4,5	769	1,34 x 10 ⁻³	[81]	22,2	673	2,69 x 10 ⁻⁴	[77]
6	673	3,76 x 10 ⁻⁴	[82]	22,2	723	2,68 x 10 ⁻⁴	[77]
8	673	1,64 x 10 ⁻⁴	[80]	24	623	3,09 x 10 ⁻⁴	[87]
13	673	1,19 x 10 ⁻³	[83]	24	623	1,53 x 10 ⁻⁴	[87]
13	773	1,46 x 10 ⁻³	[83]	24	673	2,79 x 10 ⁻⁴	[87]
19,7	623	4,21 x 10 ⁻⁴	[77]	24	723	3,61 x 10 ⁻⁴	[87]
20	666	2,33 x 10 ⁻⁴	[81]	50	593	1,93 x 10 ⁻⁴	[88]
20	675	3,61 x 10 ⁻⁴	[84]	50	623	2,16 x 10 ⁻⁴	[88]
20	725	4,26 x 10 ⁻⁴	[84]	156	1023	2,65 x 10 ⁻⁵	[89]
20	769	3,27 x 10 ⁻⁴	[81]	156	1123	3,36 x 10 ⁻⁵	[89]
20	773	4,47 x 10 ⁻⁴	[85]	244	523	1,74 x 10 ⁻⁵	[89]
20	775	4,59 x 10 ⁻⁴	[84]	244	823	6,47 x 10 ⁻⁵	[89]

Mikroporöse Membranen

Die Trennung von Gasen durch mikroporöse Membranen basiert auf der Nutzung des Molekularsiebeffekts bei Gasen mit unterschiedlichen kinetischen Moleküldurchmessern. Als Membranmaterialien können hier kristalline Strukturen, wie Zeolithe, oder amorphe Strukturen, bestehend beispielsweise aus Silica (SiO_2), verwendet werden [72]. Bei diesen kann die poröse Struktur so angepasst werden, dass die Membran als Molsieb fungiert, welches für Moleküle mit einem hinreichend kleinen Durchmesser durchlässig ist, während die größeren nicht permeieren können. Für H_2 -Abtrennung beträgt die maximale Porengröße 0,3-0,4 nm [72, 90].

Tabelle 3.9 Molekülgrößen nach Pauling [91] und kinetischer Durchmesser nach [92, 93]

Molekül	Länge [nm]	Breite [nm]	Kin. Durchmesser [nm]
H_2O	0,39	0,315	0,265
H_2	0,31	0,24	0,289
CO_2	0,51	0,37	0,330
O_2	0,39	0,28	0,346
N_2	0,41	0,30	0,364
CO	0,42	0,37	0,376
NO	0,405	0,30	0,317
SO_2	0,528	0,40	0,360
H_2S	0,436	0,40	0,360

Wie bei den Polymermembranen ist die Flussdichte des permeierenden Stoffes A hierbei linear abhängig von der Partialdruckdifferenz mit der Permeanz als Proportionalitätsfaktor:

$$j_A = P_A \cdot (p_{A,\text{Feed}} - p_{A,\text{Permeat}}) \quad \text{Gl. 3.39}$$

Insbesondere Silica-Membranen sind aufgrund ihrer günstigen Herstellung und chemischen Beständigkeit für die Anwendung im Pre-Combustion-Capture relevant. Ihr Temperatureinsatzbereich liegt oberhalb von 200 °C, um Wasserkondensation zu vermeiden, und unterhalb von 400-500 °C, da dort das Material zu sintern beginnt [72, 94]. Die Schwachstellen sind die begrenzte Selektivität und die chemische Instabilität in wasserdampfhaltigen Atmosphären. Die aktuelle Forschung beschäftigt sich mit der Verbesserung der hydrothermalen Stabilität durch Dotierungen mit Nickel oder Cobalt [95]. Die Selektivität der Membran ist stark abhängig vom Beschichtungsverfahren für das dünne Membranmaterial auf dem porösen Träger. Während beim Sol-Gel-Verfahren in der Regel hohe Permeanzen mit begrenzter Selektivität erzielt werden, ergeben sich beim CVD (Chemical Vapor Deposition) dichtere Strukturen, welche die Trennqualität auf Kosten der Permeanz erhöhen (siehe Tabelle 3.10).

3 Beschreibung der Kraftwerkskomponenten

Tabelle 3.10 Literaturübersicht mikroporöser, amorpher Silica-Membranen nach Bredesen [94]

Träger-schicht	Membran	Fertigung	T [°C]	H ₂ -Permeanz [10 ⁻⁸ mol/m ² s Pa]	H ₂ /CO ₂ -Selektivität (anderes Gas)	Quelle
α/γ-Al ₂ O ₃	SiO ₂	CVD/TEOS	600 450	0,5 0,2		[96]
α/γ-Al ₂ O ₃	SiO ₂	CVD/TEOS	600	3	>100 (N ₂)	[97]
Vycor	SiO ₂	CVD/SiCl ₄	600 600	2,1 1,0	200 (N ₂)	[98]
α/γ-Al ₂ O ₃	SiO ₂	CVD/TEOS	600	1–2	~1000 (N ₂)	[99]
α/γ-Al ₂ O ₃	SiO ₂	CVD/TEOS	400	1–2	>10	[100]
Vycor	SiO ₂	CVD/TEOS	200	3	~100 (N ₂)	[101]
Vycor	SiO ₂	CVD/SiH ₄	700	2	>1000	[102]
Vycor	SiO ₂	CVD/SiCl ₄	600	2,7–0,7	>400 (N ₂)	[103]
Vycor	SiO ₂	CVD/TEOS	600	1,7	~10000–100000 (N ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄)	[104]
α/γ-Al ₂ O ₃	SiO ₂	CVD/TEOS	600	17–215	59–11 (N ₂)	[105]
α/γ-Al ₂ O ₃	SiO ₂	CVD/TEOS	600	40	>150 (N ₂)	[106]
α/γ-Al ₂ O ₃	SiO ₂	Sol–Gel/TEOS	200 300	200 60	>500 (CH ₄)	[107] [108]
α/γ-Al ₂ O ₃	SiO ₂	Sol–Gel/TEOS	250	200/1000	8 (N ₂)	[109]
α/γ-Al ₂ O ₃	SiO ₂	Sol–Gel	300	135	139 (CH ₄) 10,9 (CO ₂)	[110]
α/γ-Al ₂ O ₃	SiO ₂	Sol–Gel/TEOS	600 200	30 10	21 1000	[111]
α/γ-Al ₂ O ₃	SiO ₂	Sol–Gel	500	107	32 (N ₂)	[112]
α/γ-Al ₂ O ₃	SiO ₂	Sol–Gel/TEOS	220	5,7	17 (N ₂)	[113]
α-Alumina	SiO ₂	Sol–Gel/TEOS	500	45	>100 (N ₂)	[114]
α-Alumina	Silicon oxy- carbide	Pyrolysierte Polycarbosilane und p-xylene	500	9	12 (N ₂)	[115, 116]
Vycor	BN-C	CVD	225	50	40–1000 (N ₂)	[117]

Protonenleitende Membranen

Protonenleitende Membranmaterialien bestehen aus keramischen Materialien mit Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter. Diese Eigenschaft ist häufig bei dotierten Materialien mit Perowskit-Struktur wie BaZr_{1-x}M_xO_{3-δ} (M = Metall, z.B. Y) vorzufinden. Die Abtrennung des H₂ erfolgt durch Wanderung von Protonen als „Passagier“ an Sauerstoffanionen über Sauerstoffleerstellen. Um eine Ladungspolarisation zu vermeiden, müssen diese Materialien neben der ionischen Leitfähigkeit auch eine elektronische Leitfähigkeit aufweisen. Daher handelt es sich nicht um reine Protonenleiter, sondern um mischleitende Materialien (Mischleiter). Dieser Effekt führt erst bei erhöhten Temperaturen

zu einem messbaren H₂-Fluss, weshalb diese Membranen bei Temperaturen von mindestens 600 °C eingesetzt werden müssen.

Tabelle 3.11 Literaturübersicht verschiedener keramischer Membranen zur H₂-Abtrennung nach Meulenberg [92]

Material	Membran-Dicke	H ₂ -Fluss [ml/cm ² ·min]	T [°C]	Zusätzliche Information	Quelle
SrCe _{0,95} Tm _{0,05} O ₃	0,15 mm	0,126	900	10% H ₂ /He (upstream) Luft (downstream)	[118]
SrCe _{0,95} Tm _{0,05} O _{3-δ}	1,6 mm	0,039	900	10% H ₂ /He (upstream) 20% O ₂ /N ₂ (downstream) Keine Elektroden	[119]
	3 mm	0,028	900	10% H ₂ /He (upstream) 20% O ₂ /N ₂ (downstream) Keine Elektroden	
SrCe _{0,95} Yb _{0,05} O _{3-δ}	1,6 mm	0,023	900	1% H ₂ /Ar (upstream) 20% O ₂ /Ar (downstream) Pt-Katalysator (Elektrode)	[120]
SrCe _{0,95} Y _{0,05} O _{3-δ}	1,6 mm	0,028 (extrapol.)	900	4% H ₂ /Ar (upstream) Ar (downstream) 2 Pt-Elektroden (Kurzschluss)	[121]
SrCe _{0,80} Y _{0,20} O _{3-δ}	1,6 mm	0,048 (extrapol.)	900	4% H ₂ /N ₂ (upstream) Ar (downstream) 2 Pt-Elektroden (Kurzschluss)	[122]
SrCe _{0,95} Tb _{0,05} O ₃	1 mm (eff. Fläche 1,8 cm ²)	1,4x10 ⁻² 1,6x10 ⁻²	900	0,001 atm CO (downstr.) 0,1 atm CO (downstream)	[123]
			900		
SrCe _{0,95} Y _{0,05} O _{3-δ}	0,05 mm 0,62 mm	0,102 7 mal weniger	950	80% H ₂ /He (upstream) Ar (downstream)	[124]
SrCe _{0,95} Yb _{0,05} O _{3-δ}	0,002 mm (layer)	13,44	677	H ₂ (upstream) N ₂ /O ₂ und He (downstream)	[125]
SrCe _{0,95} Eu _{0,05} O ₃	1,72 mm	3,085·10 ⁻³ 3,018·10 ⁻³ 2,683·10 ⁻³ 2,548·10 ⁻³	850	Trockenes H ₂ Feucht. H ₂ (p _{H2O} = 0,028 atm) Feucht. H ₂ (p _{H2O} = 0,051 atm) Feucht. H ₂ (p _{H2O} = 0,086 atm) He (downstream)	[126]
			850		
			850		
			850		
SrCe _{0,95} Sm _{0,05} O ₃	1,72 mm (Dicke) und 24 mm (Durchm.)	3,125·10 ⁻³ 1,623·10 ⁻³	850	Trockener H ₂ Feucht. H ₂ (p _{H2O} = 0,028 atm) He (downstream)	[127]
			850		
BaCe _{0,8} Y _{0,1} Ru _{0,1} O ₃	0,5 mm	8,68·10 ⁻²	800	H ₂ /Ar (upstream) Ar (downstream)	[128]
BaCe _{0,95} Nd _{0,05} O ₃	0,7 mm	2,6·10 ⁻²	925	15% H ₂ (upstream) Ar +Ne (downstream)	[129]
Nd ₆ WO ₁₂	0,51 mm	2,3·10 ⁻²	100	wet 20% H ₂ /He (upstream) Ar (downstream)	[130]
			0		

Ausgehend von der Wagner-Gleichung und unter Annahme, dass die Transportmechanismen im Wesentlichen auf Protonen- und Elektronenleitung basieren, lässt sich nach [94, 131, 132] der Fluss mittels Gl. 3.40 beschreiben.

$$j_{H_2} = -\frac{R \cdot T}{4 F^2 \cdot L} \int_{p_{H_2, Feed}}^{p_{H_2, Permeat}} (t_i \cdot t_{el} \cdot \sigma_t) d \ln p_{H_2} \quad \text{Gl. 3.40}$$

Hierbei ist F die Faraday-Konstante, t_i und t_{el} die ionische beziehungsweise die elektronische Transportnummer und σ_t die Gesamtleitfähigkeit.

Übersicht wasserstoffselektiver Membranen

Mit Polymer-, metallischen, mikroporösen und protonenleitenden Membranen existieren eine große Vielfalt an H_2 -permeablen Membranen, die sich unter anderem hinsichtlich ihrer Betriebstemperatur, ihrer chemischen Stabilität, ihrer Permeanz und ihres Entwicklungsstandes unterscheiden. Die beschriebenen Eigenschaften und Charakteristiken sind in Tabelle 3.12 gegenübergestellt.

Tabelle 3.12 Übersicht wasserstoffselektiver Membranen [14, 33]

Membrantyp	Polymer	Metallisch	Mikroporös	Protonenleitend
Material	Polymere	Pd, Pd-Legierung	Silica, Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Titanoxid, Zeolithe	Perovskite
Transportmechanismus	Löslichkeit und Diffusion (molekular)	Löslichkeit und Diffusion (atomar)	Molekularsieb	Löslichkeit und Diffusion (ionisch)
Betriebstemperatur	< 250 °C (< 100 °C [14])	300 – 600 °C	200 – 350 °C (200 – 600 °C [14])	600 - 900 °C
H_2-Selektivität	2 – 15	>1000	5 – 139	N.A.
H_2-Fluss bei $\Delta p=1$ bar	0,01 – 0,02	0,06 – 0,3	0,06 – 0,3	0,001 – 1
Kontaktprobleme	HCl, SO _x	H ₂ S, HCl, CO	H ₂ O, saurem Milieu	H ₂ O, CO ₂ , H ₂ S, HCl, CO
Kommerziell erhältlich	freistehende Membran	freistehende Membran	Röhrenförmige Prototypen aus Silica	keine
Offene Forschungsfragen	Verbesserung der H_2/CO_2 -Selektivität, keramische Träger	Dickenreduktion, Dichtungen, Stabilität, Träger, kommerzielle Herstellung	Verringerung der Wasserempfindlichkeit, Herstellung fehlerfreier Membranflächen	Materialien, Herstellung

3.6.4 CO₂-Nachbehandlung

Die notwendige Reinheit des produzierten CO₂-Stroms wird sowohl durch den Transportweg als auch durch den späteren Verwendungszweck bestimmt. Die Grenzwerte ergeben sich dabei zum Teil aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten sowie aus Sicherheits- und Toxizitätsbetrachtungen [133].

Tabelle 3.13 gibt eine Auflistung an Grenzwerten zum CO₂-Transport wieder. Die Entstehung von freiem Wasser würde die Neigung zur Korrosions- und Hydratbildung fördern. Dies würde das Rohmaterial angreifen und somit die Materialanforderungen erhöhen. Deswegen muss der Dampfgehalt im CO₂-Strom so weit reduziert werden, dass im gesamten Temperatur- und Druckbereich der Pipeline die jeweiligen Taupunkte niedrig sind und nicht unterschritten werden, um die Gefahr der Wasserbildung zu vermeiden. Der Grenzwert an Schwefel und Kohlenmonoxid ist durch die gesundheitliche Gefährdung gegeben, welche im Falle einer Beschädigung der Pipeline auftreten würde. Die restlichen Gase, wie N₂, Ar und H₂, kondensieren nur bei niedrigen Temperaturen und/oder hohen Drücken. Ihr maximaler Anteil ist durch den zusätzlichen Kompressionsaufwand sowie durch den erhöhten erforderlichen Druck zur Vermeidung einer 2-Phasen-Strömung gegeben. Außerdem erhöht sich der Volumenstrom überproportional, so dass die Pipelines und insbesondere auch der Speicherbedarf entsprechend größer ausfallen [133].

Im Falle des Enhanced Oil Recovery (EOR) oder Enhanced Gas Recovery (EGR) muss zusätzlich der maximale Anteil an Sauerstoff berücksichtigt werden, der zur Überhitzung am Einspeisepunkt sowie zur teilweisen Oxidation des Öls bzw. Gases führen kann [134].

Tabelle 3.13 CO₂-Reinheitsanforderungen nach DYNAMIS [133]

Komponente	Grenzkonzentration	Limitierung
H ₂ O	500 ppm	Design und Betriebsberücksichtigung
H ₂ S	200 ppm	Gesundheits- und Sicherheitsaspekt
CO	2000 ppm	Gesundheits- und Sicherheitsaspekt
CH ₄	Aquifere < 4 Vol-%; EOR < 2 Vol-%	Vorschlag aus ENCAP-Projekt
N ₂	< 4 Vol-% (alle nicht-kondensierbaren Gase)	Vorschlag aus ENCAP-Projekt
Ar	< 4 Vol-% (alle nicht-kondensierbaren Gase)	Vorschlag aus ENCAP-Projekt
H ₂	< 4 Vol-% (alle nicht-kondensierbaren Gase)	Energetischer Verlust
CO ₂	> 95,5%	Abhängig von Kombination mit anderen Komponenten

Nach der Abtrennung kann der CO₂-Strom noch erhöhte Anteile von Dampf und wertvollen Brenngasen, wie H₂ oder CO, enthalten. Letztere können mittels stöchiometrischer katalytischer Oxidation nachverbrannt werden. Alternativ kann das CO₂ mittels Tieftemperaturkühlung verflüssigt werden, so dass sich die wertvollen Komponenten in der Gasphase anreichern und im Prozess weiterverwendet werden können.

Der größte Anteil des Dampfes kann durch Kondensation abgetrennt werden. Um jedoch den H₂O-Anteil unter 500 ppm zu senken, sind weitere Trocknungsverfahren mit beispielsweise Triethylen-Glycol, Glycerol, aktiviertem Aluminium, Silikagel oder Molekularsieben notwendig [135]. Aktuelle Forschungen beschäftigen sich mit der Entwicklung von neuen Trocknungsmitteln, welche eine hohe zyklische H₂O-Beladung sowie hohe H₂O-Selektivität aufweisen, dabei gleichzeitig mit Niedertemperaturwärme (<100 °C) regeneriert werden können [136]. Aufgrund der kleinen Wassermengen ist der Energieaufwand zur Trocknung vernachlässigbar klein gegenüber dem Verdichtungsaufwand [135].

Der Transport des CO₂ per Pipeline in verdichteter Form (flüssig bzw. quasi-flüssig im überkritischen Zustand) erfordert bei der vorliegenden Umgebungstemperatur einen hohen Druck. Dieser Zustand in der Pipeline kann entweder durch eine Tieftemperaturverflüssigung mit anschließender Druckbeaufschlagung mittels einer Pumpe oder durch mehrstufige zwischengekühlte Verdichtung erreicht werden [137].

4 Literaturstudien zur CO₂-Abtrennung im IGCC

Die allgemein als schwierig eingeschätzte CCS-Aufgabenstellung einerseits sowie das als hoch eingeschätzte theoretische Potential des IGCC-Prozesses für eine verlustarme CO₂-Abtrennung andererseits waren Motivation einer Vielzahl von Studien und Publikationen. Diese hatten zum Ziel, das Kraftwerk zu simulieren, energetisch zu bewerten und attraktive Entwicklungsziele zu identifizieren. In diesem Kapitel sollen in sehr kompakter Form die wichtigsten Erkenntnisse des Stands des Wissens anhand ausgewählter Beispiele erörtert und erste Schlussfolgerungen für die folgende Konzeptentwicklung gezogen werden.

Der Vergleich basiert hier auf einer energetischen Bewertung, wobei insbesondere der elektrische Gesamtwirkungsgrad des Kraftwerks $\eta = \eta_{el,netto}$ verwendet wird, der das Verhältnis von Nutzen und Aufwand angibt. Der Aufwand ist die dem Kraftwerk in Form von Kohle zugeführte chemisch gebundene Energie bezogen auf den unteren Heizwert H_u . Der Nutzen ist der produzierte Nettostrom. Dieser Wirkungsgradwert wird sowohl absolut als auch als Differenz gegenüber dem Wirkungsgrad eines Referenz-IGCC angegeben. Damit kann der Aufwand der CO₂-Abtrennung quantifiziert und relativ zum Bezugswert bewertet werden. Die zweite Bewertungsgröße stellt der CO₂-Vermeidungsgrad dar. Dieser gibt an, wie viel vom ursprünglichen CO₂-Ausstoß bei jeweils gleicher produzierter Strommenge durch die CO₂-Abtrennung vermieden wird.

4.1 IGCC-Basiskonzepte

Da für das IGCC kein klar erkennbares „Standardkonzept“ existiert, hat das National Energy Technology Laboratory (NETL) bereits im Jahre 2000 mehrere „Base Cases“ definiert und energetisch bewertet. Diese unterscheiden sich insbesondere durch die eingesetzten Vergasertypen.

Tabelle 4.1 IGCC-Studien (NETL) mit sauerstoffgeblasene Flugstromvergaser [138, 139, 140]

Brennstoff	Steinkohle (Illinois #6)			
	Texaco	Texaco	Shell	E-Gas (Destec)
Vergaser	Texaco	Texaco	Shell	E-Gas (Destec)
Kohlezufuhr	Slurry	Slurry	trocken	Slurry
Gaskühlung	Wasser- quench	Strahlungs- + Konvektions- WT	Gasquench + Konvektions- WT	2-stufige Vergasung
Gasturbinenleistung [MW]	272,7	272,4	272,3	272,8
Dampfturbinenleistung [MW]	152,3	191,7	188,9	172,2
Bruttostromproduktion [MW]	425,0	747,8	737,0	738,2
Nebenverbrauch [MW]	42,0	51,3	48,3	44,4
Nettostromproduktion [MW]	382,9	412,8	412,8	400,6
$\eta_{el,netto}$ [% (H_u)]	41,2	45,1	47,4	46,7

Tabelle 4.1 zeigt eine Auflistung der Konzepte mit sauerstoffgeblasenen Flugstromvergäsern. Die betrachteten Vergaser unterscheiden sich vor allem in der Kohlezuführung und in der Abwärmenutzung des heißen Rohgases. So erreicht der Texaco-Vergaser von GEE mit Brennstoffzuführung in Form einer Kohle-Wasser-Suspension, genannt Slurry, und Wasserquenchkühlung mit $\eta = 41\%$ lediglich den niedrigsten Wirkungsgrad. Im Gegensatz dazu verwendet der Shell-Vergaser eine trockene Kohleförderung. Das entstandene Synthesegas wird durch Zumischung von kaltem Synthesegas auf Temperaturen unterhalb der Ascheschmelztemperatur abgekühlt. Die fühlbare Wärme aus der weiteren Reduktion der Temperatur wird mittels konvektiver Wärmetauscher zur Dampfproduktion genutzt. Dadurch liegt der Wirkungsgrad mit $\eta = 47\%$ um 6 %-Punkte höher als der des Texaco-Vergasers mit Wasserquench.

4.2 Post-Combustion Capture und Oxyfuel

Zur Beurteilung, ob Post- oder Pre-Combustion Capture effizienter ist, haben Cormos et al. [141] zwei Abtrennkonzepete für ein IGCC mit Siemens-Flugstromvergaser und Wasserquenchkühlung untersucht. Dabei ergab der Pre-Combustion-Fall mit einer Selexol-Wäsche einen Wirkungsgrad von $\eta = 36\%$, was 6 %-Punkte unterhalb des betrachteten Referenzfalls lag. Im Post-Combustion-Fall wurde die Abtrennung mittels der chemischen MDEA-Wäsche durchgeführt. Die Simulationen ergaben, dass die CO₂-Separation aus dem Abgas mit $\eta = 35\%$ um einen weiteren Prozentpunkt niedriger war als die betrachtete Alternative.

Boeddicker [142] behandelte in seiner Dissertation ein Oxyfuel-IGCC-Kraftwerk mit Sauerstoffverbrennung des Synthesegases und anschließender Abwärmenutzung zur Dampfproduktion. Die Vergasung wurde in einem Prenflo-Vergaser durchgeführt. Als Vergasungsmittel wurden alternativ ein O₂/H₂O-Gemisch und ein O₂/CO₂-Gemisch verwendet. Die berechneten Wirkungsgrade, noch ohne CO₂-Kompression, betragen dabei $\eta = 39,8\%$ bzw. $40,5\%$, wobei der Produktstrom einen CO₂-Gehalt größer 82 mol-% enthielt und bei Atmosphärendruck vorlag. Werden 3 bis 4 %-Punkte für die CO₂-Kompression hinzugerechnet, so liegt der Wirkungsgrad des kompletten Oxyfuel-CCS-Prozesses bei typischerweise $\eta = 37\%$. Obwohl dieser Wirkungsgrad höher ist als bei den oben genannten Alternativen, so ist jedoch die niedrige Reinheit des CO₂ für eine Weiterverwendung problematisch.

Rezvani et al. [143] betrachteten ein- und zweistufiges Chemical Looping Combustion des Synthesegases mit Nickel als Sauerstoffträger. Für einen einstufigen CLC-Prozess wurde ein Wirkungsgrad von $\eta = 35\%$ ermittelt, der 10 %-Punkte niedriger ist als beim Referenz-Kraftwerk ohne CCS. Der zweistufige CLC-Prozess resultierte in einer Verbesserung um einen Prozentpunkt und war mit $\eta = 36\%$ noch um einen Prozentpunkt besser als der Vergleichsprozess mit physikalischer Absorption.

4.3 Pre-Combustion Capture

Als aussichtsreichste Route hat sich das Pre-Combustion Capture erwiesen. Dabei wird als Standardabtrennverfahren die bereits großtechnisch erprobte physikalische Absorption verwendet, beispielsweise in Form einer Selexol- oder Rectisol-Wäsche. Der Wirkungsgradverlust hängt neben dem verwendeten Trennverfahren ebenfalls vom Vergasungsprozess sowie von verschiedenen Faktoren, wie zum Beispiel der internen Wärmenutzung, der Integration der Luftzerlegungsanlage und der Gasturbinenverbrennungstemperatur, ab. Im Folgenden werden die Einflüsse des Wasserhaushaltes, der Prozesseinheiten sowie des Einsatzes alternativer Trennverfahren näher erläutert.

4.3.1 Einflüsse des Wasserhaushaltes

Zur Untersuchung des Einflusses des IGCC-Basiskonzepts auf die CO₂-Abtrennung wurden vom NETL Simulationen mit verschiedenen Vergasertypen mit und ohne Separation durchgeführt [144]. Während beim jeweiligen Referenzfall die Wirkungsgrade mit $\eta = 40\%$ beim Texaco-Fall mit Strahlungskühler und Wasserquench, $\eta = 41\%$ beim E-Gas-Fall mit 2-stufiger Vergasung und $\eta = 44\%$ beim Shell-Fall tendenziell dem Prinzip entsprechen, dass trocken befeuerte Vergaser effizientere IGCC-Kraftwerke ermöglichen als nass befeuerte, wurde bei den jeweiligen Konzepten mit integrierter CO₂-Abtrennung ein gegenläufiger Zusammenhang ermittelt.

So sank der Wirkungsgrad beim Shell-Fall um 11 %-Punkte, während sich beim Texaco-Fall eine Reduktion um nur 7 %-Punkte ergab. Dies ist dadurch begründet, dass durch den erhöhten Wassereintrag mittels Slurry und Quench beim Texaco-Vergaser der Dampfanteil im Synthesegas erhöht ist und so die zuzuführende Menge an Dampf für die folgende Wassergas-Shift-Reaktion niedriger ausfällt.

Cormos [145] hingegen hat in seinen Simulationen berechnet, dass die trockene Vergasung im Shell-Verfahren mit $\eta = 37\%$ auch bei integrierter CO₂-Abtrennung absolut einen höheren Wirkungsgrad als die alternativen Konzepte hat, wie beispielsweise der Fall mit Texaco-Vergaser und Vollquench ($\eta = 34\%$) oder mit Wärmetauschern ($\eta = 36\%$). Da in dieser Studie jedoch keine Referenzfälle simuliert wurden, ist eine Betrachtung des Wirkungsgradverlustes nicht möglich.

Zur genauen Ermittlung des Einflusses des Wassereintrages auf die CO₂-Abtrennung haben Martelli et al. [146] ein Konzept mit Shell-Flugstromvergasung und Pre-Combustion-Capture mittels MDEA-Wäsche erstellt. Sie verglichen dabei unterschiedliche Abkühlmethoden nach der Vergasung. Der erste Fall behandelte die Standardvariante, bei der das Synthesegas erst durch Gasquench auf 900 °C und anschließend durch Konvektionswärmetauscher abgekühlt wird, was Dampfproduktion ermöglicht. Hier sank der Wirkungsgrad von $\eta = 46\%$ auf $\eta = 37\%$. Alternativ wurde im zweiten Fall ein partieller Wasserquench eingesetzt. Dadurch wird zwar der apparative Aufwand gesenkt als auch Wasserdampf hinzugefügt, der für die spätere Wassergas-Shift-Reaktion benötigt wird, doch die Berechnungen ergaben, dass bei der alternativen Gaskühlung der Wirkungsgrad insgesamt um einen weiteren Prozentpunkt auf $\eta = 36\%$ sinkt.

4.3.2 Einflüsse der Prozesseinheiten

Die Wirkungsgrade der untersuchten IGCC-Konzepte hängen neben den verschiedenen Vergasertypen von weiteren Faktoren ab, wie zum Beispiel der internen Wärmenutzung, der Integration der Luftzerlegungsanlage und der Gasturbinenverbrennungstemperatur. Letztere ist entscheidend für die Effizienz der Verstromung des gereinigten Synthesegases. Emun et al. [147] simulierten ein IGCC mit Texaco-Vergaser ohne CCS bei verschiedenen Brennkammertemperaturen. Ihre Simulation ergab, dass ein Anstieg der Verbrennungstemperatur von 1250 °C auf 1350 °C den Gesamtwirkungsgrad des Kraftwerks um 0,8 %-Punkte erhöht. Eine weitere Erhöhung um 100 K würde zu einer zusätzlichen Steigerung von 0,5 %-Punkte führen.

Des Weiteren hat die Integration der Wassergas-Shift-Reaktion und der physikalischen Wäsche einen maßgeblichen Einfluss auf den Wirkungsgradverlust, der durch die CO₂-Abtrennung verursacht wird. Huang et al. [148] haben den Einfluss der Positionierung des Wassergas-Shift-Reaktors im sauren beziehungsweise im sogenannten süßen, das heißt entschwefeltem, Medium berechnet. Dazu haben sie zwei IGCC-Konzepte, basierend jeweils auf dem Shell- und dem Texaco-Vergaser, mit Selexol-Wäsche zur CO₂-Abtrennung erstellt und den Shift-Reaktor alternativ vor oder nach der Entschwefelung positioniert. Die Wirkungsgrade der Konzepte mit süßer Wassergas-Shift-Reaktion sind um jeweils 1,5 %-Punkte niedriger als bei den Alternativen im sauren Medium. Dies liegt daran, dass die Entschwefelung bei niedrigen Temperaturen unter 40 °C stattfindet und so der Hauptteil des Dampfes auskondensiert. So kann bei der Wassergas-Shift-Reaktion im süßen Medium der bereits durch den Kohleeintrag und mittels Wasserwäschen eingebrachte Dampfanteil nicht mehr für die Reaktion genutzt werden, sondern muss erneut hinzugefügt werden.

Bei der Entschwefelung mittels physikalischer Wäsche ist der CO₂-Abtrenngrad eine einstellbare Variable und muss letztendlich nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten optimiert werden. Zur Abschätzung des energetischen Einflusses haben Descamps et al. [149] eine Parametervariation des Abtrenngrades im Absorptionsprozess durchgeführt. Dazu wurde im IGCC mit Prenflo-Vergasung der CO-Umsatz im Shift-Reaktor mit 92 % konstant gehalten und der CO₂-Abtrenngrad in der methanolbasierten Wäsche zwischen 80 und 98 % variiert. Bei einer Steigerung der CO₂-Abtrennung von 80 auf 90 mol-% sank der Wirkungsgrad von $\eta = 35,2 \%$ auf $\eta = 34,2 \%$. Bei einer weiteren Erhöhung auf 98 % sank der Wirkungsgrad auf $\eta = 32,7 \%$ und damit in Bezug auf die zusätzlich abgetrennte CO₂-Menge überproportional stark.

Aufgrund des hohen Gesamt-Wirkungsgradverlustes der Konzepte mit physikalischer Wäsche von 8 bis 11 %-Punkte bei trockener Vergasung, wurde nach verbesserten Abtrennverfahren gesucht und deren Potential in mehreren Studien untersucht.

Gazzani et al. [150] verglichen den Simultanprozess von WGS und innovativer adsorptiver CO₂-Abtrennung SEWGS mit dem Konzept getrennter Shift und konventioneller Selexol-Wäsche im IGCC mit Shell-Vergasung. Sie berechneten, dass der Wirkungsgrad des Konzepts mit SEWGS vor der Entschwefelung mit $\eta = 38 \%$ um 2 %-Punkte über dem der physikalischen Wäsche lag. Obwohl diese integrierten Adsorptionsprozesse bereits

Verbesserungspotential im Vergleich zu Konzepten mit separater Shift und physikalischer Wäsche bieten, ist dieses jedoch bislang nicht so deutlich wie erhofft.

4.3.3 CO₂- und H₂-Membranen

Eine weitere Alternative stellen Gastrennmembranen dar, sowohl zur direkten CO₂-Abtrennung als auch zur CO₂-Anreicherung. Franz und Scherer [151] haben verschiedene IGCC-Konzepte mit membranbasierter CO₂-Abtrennung miteinander verglichen. Das Konzept zur CO₂-Anreicherung basiert auf der Abtrennung von H₂ mittels einer wasserstoffselektiven Membran. Diese wurde mit Stickstoff aus der Luftzerlegungsanlage gespült, um die Triebkraft der Permeation zu erhöhen und eine Kompression des Wasserstoffs nach der Abtrennung zu vermeiden. Der Wirkungsgradverlust von 9 %-Punkten lag dabei in der gleichen Größenordnung wie bei absorptionsbasierten CCS-Konzepten. Das alternative Konzept verwendet eine CO₂-selektive Polymermembran zur direkten Abtrennung des Kohlendioxids aus dem geshifteten Synthesegas. Mit einem Wirkungsgrad von $\eta = 36\%$ betragen die Wirkungsgradeinbußen im Vergleich zum Referenz-IGCC hier ebenfalls 9 %-Punkte.

Die Untersuchungen haben somit gezeigt, dass auch der einfache Einsatz von Gastrennmembranen mit Nutzung ihrer Trennfähigkeit als Alternative zur Standardabtrenntechnik keine signifikanten Verbesserungen erzielt. Die Möglichkeit, die Membran mit der Wassergas-Shift-Reaktion in einem Wassergas-Shift-Membranreaktor (WGS-MR) zu kombinieren, erlaubt es jedoch, den Aufwand für die Shift-Reaktion zu reduzieren.

4.3.4 CO₂- und H₂-selektive Wassergas-Shift-Membranreaktoren

Bereits 1997 untersuchten Bracht et al. [152] die Anwendung eines Membranreaktors zur CO₂-Abtrennung in einem IGCC mit Prenflo-Vergasung. Sie wählten dazu eine mikroporöse Silica-Membran für den H₂-selektiven WGS-MR, welcher mit Stickstoff aus der Luftzerlegungsanlage gespült wurde, und verglichen dieses Konzept mit einem IGCC mit CO₂-Abtrennung mittels Rectisol-Wäsche. Dabei ergaben die Berechnungen, dass das Konzept mit WGS-MR einen um 2 %-Punkte höheren Wirkungsgrad aufweist.

Carbo et al. [153] behandelten die Frage, ob ein Membranreaktor mit H₂- oder mit CO₂-Abtrennung vorteilhafter ist. Das Konzept mit H₂-WGS-MR beinhaltet eine Spülung mit Stickstoff aus der Luftzerlegungsanlage, während beim CO₂-Membranreaktor Dampf zur Spülung verwendet wird. Dieser kann anschließend aus dem Permeat durch Abkühlung auskondensiert und abgetrennt werden. Jedoch muss der Dampf zuvor aus dem Wasser-Dampf-Kreislauf abgezweigt werden. Da er somit nicht mehr zur Entspannung in der Dampfturbine zur Verfügung steht, bewirkt dies einen Effizienzverlust. Der Fall mit CO₂-WGS-MR resultierte in einem Wirkungsgradverlust von etwa 10 %-Punkten im Vergleich zum Referenz-Fall ohne CCS. Hingegen wurde für den H₂-WGS-MR ein CCS-bedingter Wirkungsgradverlust von etwa 6 %-Punkten berechnet. Im Vergleich dazu ergab das IGCC mit Selexol-Wäsche eine Einbuße von etwa 9 %-Punkten.

Dieses Resultat wurde auch von Chiesa et al. [137] bestätigt, der für ein ähnliches Konzept mit H₂-WGS-MR berechnete, dass der Membranreaktor einen um 1,6 %-Punkte höheren Wirkungsgrad als ein Vergleichsprozess mit Selexol-Wäsche hat. Amelio et al. [154] verglichen die CO₂-Abtrennung mittels physikalischer Wäsche mit einem dampfgespülten H₂-WGS-MR in einem IGCC mit Texaco-Vergaser. Sie berechneten dabei, dass der Wirkungsgradverlust der physikalischen Wäsche um 1,3 %-Punkte höher liegt als beim H₂-WGS-MR-Fall mit etwa 7 %-Punkten.

4.4 Ergebnisse der Literaturstudie und Schlussfolgerungen

Die aus der Literaturanalyse gewonnenen wesentlichen Ergebnisse werden im Folgenden zusammenfassend dargestellt. Daraus lassen sich wichtige Schlussfolgerungen ableiten, welche als Grundlage der folgenden Konzeptentwicklung dienen. Diese werden am Ende des Kapitels stichpunktartig aufgeführt.

Ergebnisse der Literaturstudie:

- Die Auswahl der Vergasungsart inklusive der Kohlezuführung und Synthesegasabkühlung hat einen erheblichen Einfluss sowohl auf den absoluten Wirkungsgrad als auch auf den Wirkungsgradverlust, der durch die CO₂-Abtrennung verursacht wird. So haben alle Prozesse, bei denen in der Vergasung eine erhöhte Menge an Wasser eingebracht wird, einen niedrigeren Wirkungsgrad im Vergleich zu trockenen Prozessen. Dagegen ist der weitere Verlust an Effizienz durch CCS bei diesen Prozessen kleiner, da bereits Dampf im Synthesegas vorhanden ist als Edukt für die Wassergas-Shift-Reaktion.
- Die Wirkungsgradeinbußen für CO₂-Abtrennung mittels separater und somit dampfintensiver CO-Shift und physikalischer Wäsche liegen zwischen 9 und 11 %-Punkten bei trockenen Vergasungsprozessen mit Shell- oder Prenflo-Vergasern. Dagegen liegen sie bei Vergasungsprozessen mit Slurryzufuhr und/oder Wasserquench wie beispielsweise beim Texaco-Vergaser zwischen 6 und 9 %-Punkten bei.
- Bei CO₂-Abtrennung mittels CO₂- und H₂-Gastrennmembranen liegt der Wirkungsgradverlust zwischen 9 und 10 %-Punkten.
- Die CO₂-Separation eines IGCC-Kraftwerks mittels Wassergas-Shift-Membranreaktoren mit CO₂-selektiven Materialien resultiert in einem Wirkungsgradverlust von 9 bis 10 %-Punkten. Werden H₂-selektive Materialien für den Membranreaktor verwendet, ergeben sich CCS-bedingte Wirkungsgradverluste zwischen 5 und 9 %-Punkten. Die große Bandbreite ergibt sich aus der Abhängigkeit des Wirkungsgradverlustes von der Wahl des Referenz-IGCC-Prozesses sowie von der Integration des Membranreaktors in den Prozess und der Quelle des verwendeten Spülgases.
- Die Effizienz der Membran resultiert nicht nur durch ihre Trennfunktion allein, sondern auch durch die Art und Weise ihrer Integration in den Gesamtprozess. Dabei deutet sich bereits ein attraktives Potential an. Nachteilig sind die nicht perfekten Abtrenngrade von CO₂ oder H₂, bedingt durch das Membrandilemma der stets schwindenden Konzentration der abgetrennten Komponente im Feedgas.

Schlussfolgerungen:

- Aussagekräftige Ergebnisse sind nur im Vergleich zu einem sinnvoll gewählten Referenz-IGCC ohne CO₂-Abtrennung möglich und sollten ebenfalls in Bezug zu einem IGCC mit physikalischer Wäsche gestellt werden. Wichtige Parameter, wie beispielsweise die Wahl des Vergasers und die Gasturbinenverbrennungstemperatur, müssen in allen Fällen identisch sein.
- CO₂- und H₂-Gastrennmembranen als reines Abtrennverfahren bieten keine wesentlichen Verbesserungen im Vergleich zur physikalischen Wäsche. Zunehmend werden aber weitere Qualitäten von Membranen sichtbar. Eine wichtige Aufgabe ist es daher, die Integrationsmöglichkeiten von Membranen, auch in neuartigen Kraftwerkskonzepten, genau zu untersuchen.
- Die Kombination der wasserstoffselektiven Membran mit der Wassergas-Shift-Reaktion zum Wassergas-Shift-Membranreaktor führt zu einem großen Verbesserungspotential. Dabei ist die Integration in den Gesamtprozess von großer Bedeutung.

5 Berechnungsgrundlage und Simulationstwerkzeuge

Zur energetischen Bewertung der betrachteten IGCC-Konzepte müssen diese simuliert und analysiert werden. Dazu werden die einzelnen Komponenten als vereinfachte chemische bzw. als thermodynamische Prozesse betrachtet, für welche Stoff- und Energiebilanzen mittels verschiedener Simulationstwerkzeuge aufgestellt werden. Dabei wird als Basis das thermodynamische Simulationstprogramm Aspen Plus V7.3 für die Prozesse der Vergasung, der Gasreinigung und der Gasturbine verwendet. Für die Auslegung und Berechnung des Wasser-Dampf-Kreislaufs wird das Simulationstprogramm EBSILON Professional 10.00 genutzt. Da das Membranmodul bzw. der Membranreaktor bislang nicht als Standardkomponenten in Aspen Plus oder EBSILON Professional zur Verfügung stehen, wurde im Programm Aspen Custom Modeler ein eigenes Modell erstellt, welches in Aspen Plus als Modul verwendet wird.

Tabelle 5.1 Simulierte Komponenten und verwendete Simulationstprogramme

Simulationstprogramm	Komponenten
Aspen Plus	Vergasung; Gasreinigung, Gasturbine
Aspen Custom Modeler	Membranmodul; Membranreaktor
EBSILON Professional	Abhitzedampferzeuger; Wasser-Dampf-Kreislauf

Die energetische Beurteilung der Prozesse erfolgt anhand des elektrischen Nettowirkungsgrads η_{el,H_U}^{netto} . Dieser ist gemäß Gl. 5.1 definiert als das Verhältnis der nutzbaren elektrischen Leistung zur eingebrachten Feuerungsleistung.

$$\eta_{el,H_U}^{netto} = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{P_{el} - P_{NV}}{\dot{m}_B \cdot H_U} \quad \text{Gl. 5.1}$$

Hierbei ist P_{el} die erzeugte elektrische Leistung, bestehend aus der Summe von Gas- und Dampfturbinenleistung (P_{GT} beziehungsweise P_{DT}), P_{NV} die Summe der elektrischen Nebenverbräuche und \dot{m}_B sowie H_U der zugeführte Massenstrom beziehungsweise der Heizwert des Brennstoffs.

Die erzeugte mechanische Bruttoleistung der Gasturbine ergibt sich aus der summierten eigentlichen Leistung der einzelnen Turbinenstufen $P_{Turbine,Stufe\ i}$, die aus den Zustandsänderungen des Gasstromes resultieren, multipliziert mit dem mechanischen Wirkungsgrad $\eta_{mech,Turbine}$. Die erzeugte mechanische Nettoleistung der Gasturbine erhält man nun nach Abzug der aufzubringenden Verdichterleistung. Diese ergibt sich aus dem summierten eigentlichen Leistungsbedarf der einzelnen Verdichterstufen $P_{Verdichter,Stufe\ i}$, multipliziert mit dem Reziprokwert des mechanischen Verdichtereffizienzes $\eta_{mech,Verdichter}$. Der Leistungsverlust bedingt durch die Umwandlung der mechanischen in elektrische Leistung wird mit dem Generatorwirkungsgrad $\eta_{Generator}$ berücksichtigt. Demnach lässt sich die erzeugte Gasturbinenleistung P_{GT} wie folgt berechnen:

$$P_{GT} = \eta_{Generator} \cdot \left(\eta_{mech,Turbine} \cdot \sum_i P_{Turbine,Stufe\ i} - \frac{\sum_i P_{Verdichter,Stufe\ i}}{\eta_{mech,Verdichter}} \right) \quad \text{Gl. 5.2}$$

Analog ergibt sich die erzeugte elektrische Leistung der Dampfturbine P_{DT} als Summe der Hoch-, Mittel- und Niederdruckturbinenleistung (P_{HD-T} , P_{MD-T} , P_{ND-T}) multipliziert mit dem mechanischen Wirkungsgrad $\eta_{\text{mech,Turbine}}$ und dem Generatorwirkungsgrad $\eta_{\text{Generator}}$.

$$P_{DT} = \eta_{\text{Generator}} \cdot \eta_{\text{mech,Turbine}} \cdot (P_{HD-T} + P_{MD-T} + P_{ND-T}) \quad \text{Gl. 5.3}$$

Die einzelnen Nebenverbräuche $P_{NV,i}$, beispielsweise von Verdichtern und Pumpen, ergeben sich aus dem eigentlichen Leistungsbedarf der Komponenten $P_{NV,i,\text{Bedarf}}$ entsprechend den Zustandsänderungen der Stoffströme, multipliziert mit dem Reziprokwert des mechanischen Wirkungsgrades und dem Reziprokwert des Motorwirkungsgrades η_{Motor} :

$$P_{NV,i} = \frac{P_{NV,i,\text{Bedarf}}}{\eta_{\text{Motor}} \cdot \eta_{\text{mech}}} \quad \text{Gl. 5.4}$$

Die Qualität der CO_2 -Abtrennung in einem bestimmten Kraftwerk wird zum einen durch die CO_2 -Reinheit und zum anderen durch den CO_2 -Vermeidungsgrad bestimmt. Dabei ist die CO_2 -Reinheit $x_{\text{CO}_2\text{-Produkt}}$ als der molare Anteil von CO_2 im Gesamtstrom gemäß folgender Gleichung definiert:

$$x_{\text{CO}_2\text{-Produkt}} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2}}{\dot{n}_{\text{Gesamt}}} \quad \text{Gl. 5.5}$$

Der CO_2 -Abtrenngrad $X_{\text{CO}_2\text{-AG}}$ eines Kraftwerks sagt aus, wie viel des entstehenden Kohlendioxids abgetrennt wird:

$$X_{\text{CO}_2\text{-AG}} = 1 - \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{Abgas}}}{\dot{n}_{\text{C-Kohle}}} \quad \text{Gl. 5.6}$$

Darüber hinaus berücksichtigt der CO_2 -Vermeidungsgrad $X_{\text{CO}_2\text{-VG}}$, dass durch die CO_2 -Abtrennung ein energetischer Aufwand entsteht, der zu einer Reduktion des Nettowirkungsgrades führt. Somit ist ein größeres Kraftwerk erforderlich und entsprechend mehr Brennstoff nötig, um die gleiche elektrische Nettoleistung zu produzieren wie im Basiskraftwerk. Dementsprechend wird bedingt durch die CO_2 -Abtrennung auch mehr CO_2 produziert, das heißt auch mehr CO_2 abgetrennt und insbesondere auch mehr CO_2 nicht abgetrennt als es bei unverändertem Nettowirkungsgrad der Fall wäre. Dieser Effekt wird berücksichtigt, indem beim CO_2 -Vermeidungsgrad der CO_2 -Strom im Abgas auf den C-Eintrag des Basiskraftwerkes bezogen wird, um so den nicht vermiedenen Anteil der CO_2 -Emissionen zu ermitteln. Der sich daraus ergebende CO_2 -Vermeidungsgrad lässt sich dann wie folgt berechnen:

$$X_{\text{CO}_2\text{-VG}} = 1 - \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{Abgas}}}{\dot{n}_{\text{C-Kohle}}} \cdot \frac{\eta_{\text{el,w/o CCS}}}{\eta_{\text{el,CCS}}} \quad \text{Gl. 5.7}$$

Im Kraftwerk integrierte Membranprozesse werden anhand weiterer Kenngrößen charakterisiert. Für die H_2 -permeable Membran ist dies insbesondere der H_2 -Abtrenngrad

$X_{\text{H}_2\text{-AG,Membran}}$ der angibt, wie viel des eingebrachten Wasserstoffs $\dot{n}_{\text{H}_2,\text{Feed}}$ sich im Permeat $\dot{n}_{\text{H}_2,\text{Permeat}}$ wiederfinden:

$$X_{\text{H}_2\text{-AG,Membran}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2,\text{Permeat}}}{\dot{n}_{\text{H}_2,\text{Feed}}} \quad \text{Gl. 5.8}$$

Wichtig ist auch der CO_2 -Rückhaltegrad, der bei nicht ideal-selektiven Membranen angibt, wie viel des in die Membran eintretenden Kohlenstoffs im Retentat verbleibt:

$$X_{\text{CO}_2\text{-RG,Membran}} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{Retentat}} + \dot{n}_{\text{CO,Retentat}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{Feed}} + \dot{n}_{\text{CO,Feed}}} \quad \text{Gl. 5.9}$$

Im Falle des WGS-MR entsteht innerhalb des Membranreaktors zusätzlicher Wasserstoff, so dass die eintretende Wasserstoffmenge als Bezugsgröße des H_2 -Abtrenngrades nicht mehr aussagekräftig ist. Aus diesem Grund wird die Kenngröße $\text{H}_2(\text{max})$ -Abtrenngrad formuliert, bei der der abgetrennte Wasserstoffstrom auf die maximal mögliche Gesamtmenge an Wasserstoff bezogen wird, also einschließlich desjenigen Wasserstoffs, welcher bei 100%igem CO-Umsatz entstehen würde. Dabei kann für jedes Mol CO ein Mol H_2 entstehen.

$$X_{\text{H}_2(\text{max})\text{-Abtrenngrad,Membran}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2,\text{Permeat}}}{\dot{n}_{\text{H}_2,\text{Feed}} + \dot{n}_{\text{CO,Feed}}} \quad \text{Gl. 5.10}$$

Dabei besagt der CO-Umsetzungsgrad, welcher Anteil des eingebrachten Kohlenmonoxids in Kohlendioxid umgewandelt wird.

Als Grundlage für die Berechnung werden für alle Konzepte die gleichen Umgebungsbedingungen gemäß ISO-Bedingungen verwendet. Als Kohle wird die Standardsteinkohle Pittsburgh #8 verwendet (siehe Anhang A).

5.1 Aspen Plus

Das Simulationsprogramm Aspen Plus ist eine kommerziell erwerbliche Software der Firma Aspen Technology Inc. zur Simulation von stationären verfahrenstechnischen Prozessen, welche durch Fliebschemata beschrieben werden. Diese werden durch eine Kombination von verschiedenen Grundoperationen generiert, welche sequentiell-modular gelöst werden. Zur Berechnung der Trenn- und Stoffumwandlungsprozesse stellt Aspen Plus eine Auswahl an Zustandsgleichungen zur Berechnung von Phasengleichgewichten und Stoffwerten zur Verfügung, welche auf umfangreiche interne Stoffdatenbanken zurückgreifen. In dieser Arbeit wird Aspen Plus zur Simulation der Vergasung, der Gasreinigung und der Gasturbine verwendet. An den Schnittstellen zum Wasser-Dampf-Kreislauf werden die Stoffparameter des Abgases und die fließenden Wärmeströme an EBSILON Professional übergeben, so dass eine geschlossene Bilanz über das gesamte Kraftwerk entsteht.

Die einzelnen Aspen Plus-Module für die Grundoperationen stellen einfache verfahrenstechnische Prozesse dar, durch deren Kombination auch komplexe Verfahren in größeren Komponenten bzw. Prozesseinheiten beschrieben werden können. Als Input müssen die Betriebsparameter wie beispielsweise der Temperatur und Druck festgelegt werden, um die Stoff- und Energiegleichungen des jeweiligen Moduls lösen und die Austrittsströme bestimmen zu können.

Die physikalischen Eigenschaften von Stoffen und Stoffgemischen werden durch das gewählte zugrundeliegende Modell bestimmt. Dabei muss die Auswahl für die entsprechende Aufgabe angepasst werden. Für die Simulationen in dieser Arbeit wurden dabei folgende Zustandsmodelle ausgewählt:

- Die Zustandsgleichung RKS-BM (Redlich-Kwong-Soave-Boston-Mathias) wird standardmäßig für alle Berechnungen verwendet, bei denen keiner der folgenden Sonderfälle eintritt.
- Für Gemische, bei denen das Elektrolytverhalten die bestimmenden Eigenschaften des Gemisches ausmacht, wie beispielsweise der Venturi-Wäscher oder die MDEA-Wäsche, wird das aktivitätskoeffizienten-basierte Modell ELECNRTL eingesetzt.
- Für die physikalische Lösung in DMPEG (Selexol-Wäsche) wird die Zustandsgleichung PC-SAFT verwendet.
- Alle Berechnungen des Wasser-Dampf-Kreislaufes, die nicht in EBSILON Professional durchgeführt werden, basieren auf dem Modell STEAMNBS.

Unter Verwendung der beschriebenen Grundoperationen werden die benötigten größeren Komponenten zusammengestellt.

5.2 Membranmodul in Aspen Custom Modeler

Aspen Custom Modeler (ACM) ist ein weiteres Programm zur Prozesssimulation der Firma Aspen Technology Inc., welches dem Nutzer eine objektorientierte Programmiersprache zum Beschreiben von verfahrenstechnischen Prozessen bietet. Dabei muss das System mittels linearer und nicht-linearer Gleichungen beschrieben werden. Das eindeutig bestimmte Gleichungssystem wird dann über einen Newton-Algorithmus gelöst. Zusätzlich bietet ACM die Möglichkeit, die in Programmiersprache geschriebenen Gleichungssysteme zu kompilieren und als eigenständiges neues Modul in Aspen Plus zu integrieren.

In dieser Arbeit wurde mittels ACM ein Membranmodul erstellt, welches für die Simulationen in Aspen Plus verwendet wurde. Dabei handelt es sich um ein 4-End-Modul, welches im Gegenstrom betrieben wird. Zusätzlich kann die WGS-Reaktion auf der Feedseite simultan ablaufen. Zur Abschätzung des Abtrennverhaltens und der benötigten Membranfläche wird die Membran über ein eindimensionales Ersatzmodell wiedergegeben. Da für ein Mehrkomponentengemisch keine analytische Lösung existiert, wird die Membran in diskrete Elemente unterteilt, welche jeweils einen geschlossenen Bilanzraum bilden (siehe Abbildung 5.1).

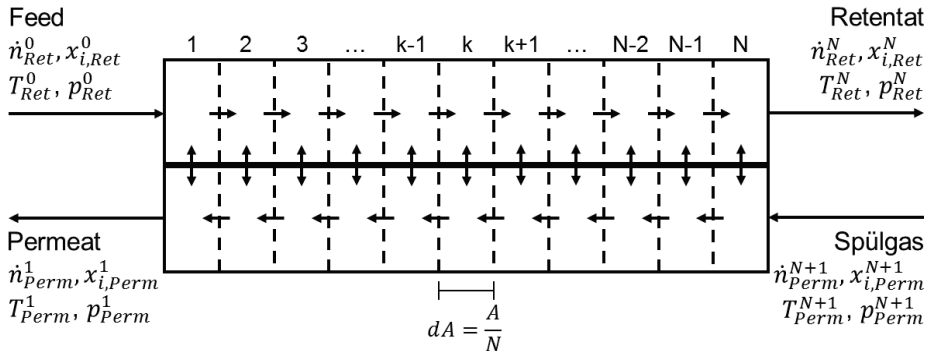


Abbildung 5.1 Segmentierung der Membran für das Ersatzmodell

Für das Modell wurde der Membranprozess teilweise erheblich vereinfacht:

- Konzentrationspolarisation aufgrund von Diffusionseffekten wird vernachlässigt.
- Die Temperaturverteilung innerhalb einer Zelle ist homogen.
- Die Membran wird adiabatisch betrieben.
- Strömungseffekte werden vernachlässigt, da keine Geometrie vorgegeben ist. Deshalb wird
 - der Druckverlust vorgegeben und
 - der Wärmedurchgangskoeffizient vorgegeben und als konstant angenommen.
- Die Permeanz wird als Konstante angenommen und ist unabhängig von Temperatur, Druck und Gaszusammensetzung.
- Im Falle der WGS-Reaktion wird angenommen, dass die Reaktion wesentlich schneller als die Permeation abläuft und deswegen in jeder Zelle chemisches Gleichgewicht erreicht wird.

Das Gleichungssystem besteht dabei aus Stoff- und Enthalpiebilanzen jeder Zelle. Im Folgenden werden die einzelnen Gleichungen kurz beschrieben. Die Definitionen und Richtungsvorgaben der Ströme sind dabei dem in Abbildung 5.1 gezeigten Schema zu entnehmen.

Für jede Zelle k mit $k = 1$ bis N muss der gesamte eintretende Molenstrom gleich dem austretenden sein. Dies gilt aufgrund der äquimolaren WGS-Reaktion auch für den WGS-MR:

$$\dot{n}_{\text{Ret}}^{k-1} = \dot{n}_{\text{Ret}}^k + \sum_i \dot{n}_{i,\text{Trans}}^k \quad \text{Gl. 5.11}$$

$$\dot{n}_{\text{Perm}}^k = \dot{n}_{\text{Perm}}^{k+1} + \sum_i \dot{n}_{i,\text{Trans}}^k \quad \text{Gl. 5.12}$$

Die Bilanz muss ebenfalls für jede einzelne Komponente i geschlossen sein. Dabei muss jedoch auf der Retentatseite zusätzlich die Molmenge berücksichtigt werden, die durch die WGS-Reaktion entsteht oder verbraucht wird.

$$\dot{n}_{\text{Ret}}^{k-1} \cdot x_{i,\text{Ret}}^{k-1} + \zeta^k \cdot V_i = \dot{n}_{\text{Ret}}^k \cdot x_{i,\text{Ret}}^k + \dot{n}_{i,\text{Trans}}^k \quad \text{Gl. 5.13}$$

$$\dot{n}_{\text{Perm}}^k \cdot x_{i,\text{Perm}}^k = \dot{n}_{\text{Perm}}^{k+1} \cdot x_{i,\text{Perm}}^{k+1} + \dot{n}_{i,\text{Trans}}^k \quad \text{Gl. 5.14}$$

Mit ζ^k als dem Reaktionsumsatz in der Zelle k und ν_i als dem stöchiometrischen Koeffizient. Dieser ist wie folgt definiert:

$$\nu_i = \begin{cases} 1 & \text{für } i = \text{H}_2, \text{CO}_2 \\ -1 & \text{für } i = \text{H}_2\text{O}, \text{CO} \\ 0 & \text{für } i = \text{Rest} \end{cases} \quad \text{Gl. 5.15}$$

Der permeierende Stoffstrom $\dot{n}_{i,\text{Trans}}^k$ der Komponente i in jeder Zelle k ergibt sich je nach Membranmaterial analog zu den in Kapitel 3.6.3 beschriebenen Permeationsgesetzen zu

$$\dot{n}_{i,\text{Trans}}^k = \frac{A}{N} \cdot P_i \cdot (p_{\text{Ret}}^k \cdot x_{i,\text{Ret}}^k - p_{\text{Perm}}^k \cdot x_{i,\text{Perm}}^k) \quad \text{Gl. 5.16}$$

für mikroporöse Membranen, zu

$$\dot{n}_{i,\text{Trans}}^k = \frac{A}{N} \cdot P_i \cdot \left(\sqrt{p_{\text{Ret}}^k \cdot x_{i,\text{Ret}}^k} - \sqrt{p_{\text{Perm}}^k \cdot x_{i,\text{Perm}}^k} \right) \quad \text{Gl. 5.17}$$

für metallische Membranen oder zu

$$\dot{n}_{i,\text{Trans}}^k = \frac{A}{N} \cdot P_i \cdot \ln \frac{p_{\text{Ret}}^k \cdot x_{i,\text{Ret}}^k}{p_{\text{Perm}}^k \cdot x_{i,\text{Perm}}^k} \quad \text{Gl. 5.18}$$

für protonenleitende Membranen, mit A als der Membranfläche und N als Anzahl der Segmente.

Der Druckverlauf entlang der Membran ist gegeben durch:

$$p_{\text{Ret}}^k = p_{\text{Ret}}^0 - k \cdot \frac{\Delta p_{\text{Ret}}}{N} \quad \text{Gl. 5.19}$$

$$p_{\text{Perm}}^k = p_{\text{Perm}}^{n+1} - \Delta p_{\text{Perm}} + (k-1) \cdot \frac{\Delta p_{\text{Perm}}}{N} \quad \text{Gl. 5.20}$$

Die Gleichgewichtszusammensetzung der jeweiligen Komponenten ist durch das Massenwirkungsgesetz wie folgt definiert

$$K_{P,\text{WGS}}^k = \frac{x_{\text{H}_2,\text{Ret}}^k \cdot x_{\text{CO}_2,\text{Ret}}^k}{x_{\text{H}_2\text{O},\text{Ret}}^k \cdot x_{\text{CO},\text{Ret}}^k} \quad \text{Gl. 5.21}$$

mit $K_{P,\text{WGS}}^k$ als der Gleichgewichtskonstante, die mittels der freien Reaktionsenthalpie Δg der WGS-Reaktion bei der Temperatur T berechnet wird.

$$\ln K_{P,\text{WGS}}^k = - \frac{g_{\text{H}_2}^k(T_{\text{Ret}}^k) + g_{\text{CO}_2}^k(T_{\text{Ret}}^k) - g_{\text{H}_2\text{O}}^k(T_{\text{Ret}}^k) - g_{\text{CO}}^k(T_{\text{Ret}}^k)}{R \cdot T_{\text{Ret}}^k} \quad \text{Gl. 5.22}$$

Neben den Stoffbilanzen muss jede Zelle auch energetisch eine geschlossene Bilanz bilden. Die Enthalpiebilanz ergibt sich zu:

$$h_{\text{Ret}}^{k-1} \left(T_{\text{Ret}}^{k-1}, p_{\text{Ret}}^{k-1}, x_{\text{Ret}}^{k-1} \right) \cdot \dot{n}_{\text{Ret}}^{k-1} = h_{\text{Ret}}^k \left(T_{\text{Ret}}^k, p_{\text{Ret}}^k, x_{\text{Ret}}^k \right) \cdot \dot{n}_{\text{Ret}}^k + \dot{Q}_{\text{Trans}}^k + \sum_i h_i^k \left(T_i^k, p_i^k, i \right) \cdot \dot{n}_{i,\text{Trans}}^k \quad \text{Gl. 5.23}$$

$$h_{\text{Perm}}^k \left(T_{\text{Perm}}^k, p_{\text{Perm}}^k, x_{\text{Perm}}^k \right) \cdot \dot{n}_{\text{Perm}}^k = h_{\text{Perm}}^{k+1} \left(T_{\text{Perm}}^{k+1}, p_{\text{Perm}}^{k+1}, x_{\text{Perm}}^{k+1} \right) \cdot \dot{n}_{\text{Perm}}^{k+1} + \dot{Q}_{\text{Trans}}^k + \sum_i h_i^k \left(T_i^k, p_i^k, i \right) \cdot \dot{n}_{i,\text{Trans}}^k \quad \text{Gl. 5.24}$$

Am Beispiel des Retentats werden die einzelnen Anteile näher erläutert.

- $h_{\text{Ret}}^{k-1} \left(T_{\text{Ret}}^{k-1}, p_{\text{Ret}}^{k-1}, x_{\text{Ret}}^{k-1} \right) \cdot \dot{n}_{\text{Ret}}^{k-1}$ ist der Enthalpiestrom, der aus der vorherigen Zelle $k-1$ in die Zelle k strömt. Mittels der Temperatur T , der Molenbrüche x_i und des Drucks p ermittelt Aspen Plus die zugehörige spezifische Enthalpie h . Bei gegebener Enthalpie kann so auch die Temperatur bestimmt werden.
- $h_{\text{Ret}}^k \left(T_{\text{Ret}}^k, p_{\text{Ret}}^k, x_{\text{Ret}}^k \right) \cdot \dot{n}_{\text{Ret}}^k$ ist analog der Enthalpiestrom, der mit dem weiterströmenden Stoffstrom die Zelle k retentatseitig verlässt. Da die Enthalpiebilanz geschlossen und somit h_{Ret}^k eindeutig bestimmbar ist, ergibt sich aus der durch die WGS-Reaktion geänderten Zusammensetzung auch eine andere Temperatur T_{Ret}^k . Dadurch muss die bei der Reaktion freigesetzte Wärme nicht als zusätzlicher Term integriert werden, sondern ist über diesen Zusammenhang automatisch berücksichtigt.
- \dot{Q}_{Trans}^k beinhaltet den Wärmetransport durch Leitung in der Membran. Dieser wird wie folgt berechnet:

$$\dot{Q}_{\text{Trans}}^k = \frac{A}{N} \cdot U \cdot \left(T_{\text{Ret}}^k - T_{\text{Perm}}^k \right) \quad \text{Gl. 5.25}$$

mit U als dem Wärmedurchgangskoeffizienten.

- $\sum_i h_i^k \left(T_i^k, p_i^k, i \right) \cdot \dot{n}_{i,\text{Trans}}^k$ berücksichtigt den Enthalpiestrom, der den Molekülen, die durch die Membran permeieren, anhaftet. Beim 4-End-Modul kann der besondere Fall auftreten, dass eine bestimmte Komponente von der Permeat- zur Retentatseite permeiert. In diesem Fall wird für diese Komponente die spezifische molare Enthalpie der Permeatseite verwendet.

Als Eingangsgrößen sind die Stoffströme durch Zusammensetzung, Druck und Temperatur vollständig zu definieren. Dies wird bei der Simulation durch Aspen Plus automatisch vorgenommen. Die Größen Δp_{Perm} , Δp_{Ret} , U , A und P_i sind vom Benutzer als Modulparameter festzulegen. Sämtliche Stoffparameter, die intern zur Berechnung benötigt werden, wie beispielsweise die freie Enthalpie zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante oder die freiwerdende Reaktionswärme, werden aus den Stoffdatenbanken von Aspen Plus ausgelesen. Das Modul gibt die vollständig bestimmten Ausgangsströme an Aspen Plus zurück.

5.3 EBSILON Professional

Für die Simulation des Wasser-Dampf-Kreislaufes wird das Programm EBSILON Professional von STEAG Energy Services GmbH verwendet. Ebenso wie bei Aspen Plus handelt es sich bei EBSILON Professional um ein Programm, das es ermöglicht, verfahrenstechnische Fließbilder modular aufzubauen und zu simulieren. Dabei ist das Hauptanwendungsgebiet die Berechnung von teilweise hochkomplexen, intern verschachtelten Wasser-Dampf-Kreisläufen. Das Fließbild wird vom Programm in ein Gleichungssystem übersetzt, welches konvergenzsicher und in kurzer Zeit, in der Regel unter einer Sekunde, gelöst wird. Trotz Unterschieden im Detail basiert EBSILON Professional auf den gleichen Grundoperationsmodulen wie Aspen Plus. Zusätzlich werden bereits spezialisierte Module zur Berechnung beispielsweise des Speisewasserbehälters oder der Dampftrommel zur Verfügung gestellt.

In dieser Arbeit wurde der 3-Druck-Dampfprozess (vgl. Abbildung 3.14) nach Kloster [39] simuliert. Dieser wurde an den entsprechenden Positionen durch Anzapfungen ergänzt, um Verbindungen zum restlichen Prozess herzustellen, wie z.B. der Dampferzeugung bei der Rohgaskühlung, dem Wasserbedarf bei der Sättigung des Reingases oder dem Dampfbedarf für die WGS-Reaktion. Als Berechnungsgrundlage wird die Wasser-Dampf-Tafel IAPWS-IF97 verwendet.

6 Aufbau und Simulation des Referenz-IGCC

Als Basis für die im Anschluss folgende Beurteilung der Effizienz der CO₂-Abtrennung mittels physikalischer Wäsche und Gastrennmembranen ist die Definition und Simulation eines Referenz-IGCC-Kraftwerks erforderlich. Die Literaturstudie in Kapitel 4 hat gezeigt, dass insbesondere die verschiedenen Vergasertypen einen erheblichen Einfluss sowohl auf den Gesamtwirkungsgrad des Kraftwerks als auch auf den durch die CO₂-Abtrennung entstehenden Verlust haben.

Das definierte Referenz-IGCC-Kraftwerk ist analog zu den folgenden CCS-Konzepten wirkungsgradoptimiert, um die Aussagefähigkeit des Vergleichs zu gewährleisten. Deswegen wird als Vergasungskonzept der trocken befeuerte Prenflo-Prozess mit Gasquench und Konvektionswärmetauscher verwendet. Vom Aufbau orientiert es sich an dem IGCC-Kraftwerk, welches Kloster [39] in seiner Dissertation untersuchte. Sein Konzept basiert auf dem IGCC-Kraftwerk in Puertollano. Im Gegensatz zu letzterem ist in diesem Fall die Luftzerlegungsanlage jedoch nicht in den Gasturbinenprozess integriert. Dadurch soll die Fähigkeit Lastschwankungen nachzufahren und Anfahrprozesse zu beschleunigen verbessert werden [155].

6.1 Aufbau des Referenz-IGCC-Kraftwerks

Abbildung 6.1 zeigt ein vereinfachtes Verfahrensfliessbild des Referenz-Kraftwerks. Als Brennstoff wird die Steinkohle Pittsburgh #8 (siehe Tabelle A.2) mit einem Heizwert von 29,6 MJ/kg (feucht) verwendet. Diese wird mittels ND-dampfbeheizter Mahltrocknung auf 2 Gewichts-% Restfeuchte getrocknet und auf eine Korngröße < 90 µm zerkleinert. Die getrocknete Kohle wird im Lock-Hopper-Verfahren mit hochreinem Stickstoff aus der Luftzerlegungsanlage druckbeaufschlagt und mittels pneumatischer Förderung zum Vergaser transportiert.

Im Prenflo-Vergaser wird die Kohle bei 1450 °C und 30 bar zum Rohgas umgesetzt. Als Vergasungsmittel dienen auf 200 °C vorgewärmter Sauerstoff mit 98 mol-% Reinheit aus einer nicht integrierten Luftzerlegungsanlage sowie MD-Dampf. Zur Kühlung des Reaktors wird MD-Wasser in Kühlröhren verdampft. Die in der Kohle enthaltene Asche bildet durch die hohe Vergasungstemperatur größtenteils einen an den Reaktorwänden herabfließenden schmelzflüssigen Aschefilm. Dieser fällt nach unten in ein Wasserbad und erstarrt. Die restlichen Aschepartikel werden vom Rohgas als Flugstaub mitgerissen.

Unmittelbar nach der Vergasung wird das heiße Rohgas mit kaltem rezirkuliertem Synthesegas auf 900 °C gequench, damit die angeschmolzenen Aschepartikel erstarren und nicht bei Wandkontakt anhaften. Anschließend wird das Synthesegas mittels Röhrenwärmetauscher auf 450 °C konvektiv abgekühlt. Die abgeführte Wärme dient der Erzeugung von HD-Dampf. In einem rekuperativen Rohgas-Reingas-Wärmetauscher wird die Gastemperatur weiter auf 240 °C abgesenkt und verbleibt somit noch oberhalb der Bildungstemperatur von Ammoniumchlorid. Danach erfolgt die Entstaubung im Kerzenfilter. Im anschließenden Venturi-Wäscher findet die Abtrennung des restlichen

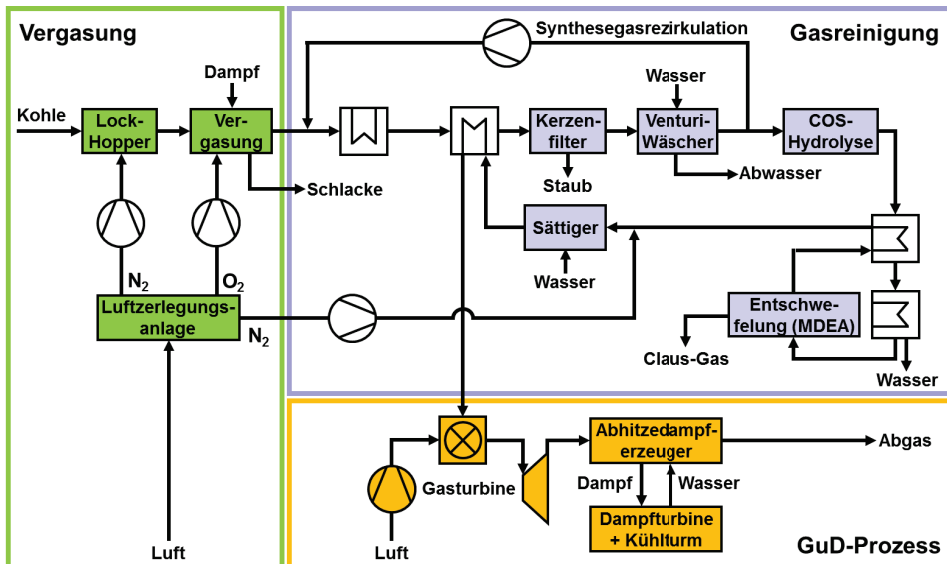


Abbildung 6.1 Fließbild des Referenz-IGCC-Prozesses

Staubes und die Auswaschung der wasserlöslichen Komponenten statt. Durch das Einspritzen des vorgewärmten Wassers sinkt die Temperatur auf 137 °C . Hinter der Wasserwäsche wird das entstaubte Rohgas aufgesplittet. Ein Teil wird verdichtet und zum vorher beschriebenen Quenchen des heißen Rohgases hinter dem Vergaser verwendet. Der Rest wird der COS-Hydrolyse zugeführt. Zur Vermeidung von Kondensat im Katalysatorbett wird die Temperatur mittels ND-Dampf um 20 K erhöht. Die Abkühlung auf 40 °C für die Entschwefelung erfolgt in einem zweiten rekuperativen Rohgas-Reingas-Wärmetauscher sowie einer weiteren Kühlung. Zur Abtrennung des Schwefelwasserstoffs auf unter 20 ppm wird eine MDEA-Wäsche eingesetzt. Dabei wird das H_2S und Teile des im Rohgas befindlichen CO_2 chemisch in der Lösung gebunden und im Desorber bei 120 °C wieder freigesetzt. Das entstehende H_2S -reiche Gas wird im Claus-Prozess mit zweistufigem Katalysator zu über 98% zu elementarem Schwefel umgesetzt, welcher als zusätzlicher Produktstrom des Kraftwerks anfällt. Das verbleibende SO_2 im Abgas der Claus-Anlage wird mit einem Teil des Synthesegases hydriert und vor der COS-Hydrolyse wieder zugegeben, so dass der Entschwefelungsgrad maximiert wird.

Das gereinigte Synthesegas wird im anschließenden Prozess mittels der Rohgas-Reingas-Wärmetauscher wieder für den Gasturbinenprozess vorgewärmt. Zusätzlich wird das Reingas mit dem anfallenden Stickstoffstrom aus der Luftzerlegungsanlage vermischt und in einem Sättiger mit Dampf angereichert. Die Verdünnung mit Stickstoff und Wasserdampf dient der Verringerung des spezifischen Heizwertes des Reingases, wodurch Temperaturspitzen und daraus folgende Entstehung von thermischem NO_x bei der Verbrennung in der Gasturbine reduziert werden. Nach der Verdünnung, Aufsättigung und Vorwärmung wird das gereinigte Synthesegas dem Gasturbinenprozess zugeführt. Dort wird es mit im Verdichter angesaugter Luft bei $19,3\text{ bar}$ und einer Turbineneintrittstemperatur T_{ISO} von 1250 °C verbrannt sowie anschließend entspannt.

Zur möglichst vollständigen Nutzung der Abwärme des Gasturbinenprozesses sowie zur optimierten Nutzung der Wärmequellen innerhalb des IGCC-Prozesses wird im Wasser-Dampf-Kreislauf ein 3-Druck-Abhitzedampferzeuger mit Zwischenüberhitzung eingesetzt. Dabei wird Wasser auf den Druckstufen 170 bar (HD), 34 bar (MD) und 5,5 bar (ND) vorgewärmt, verdampft sowie bis auf 550 °C überhitzt und in den entsprechenden Turbinenstufen zwecks Stromproduktion entspannt. Der Dampf wird im Kondensator verflüssigt und dem Speisewasserbehälter zugeführt. Von dort wird das Wasser vorgewärmt und den Dampftrommeln beim jeweiligen Druck wieder zugeführt. Tabelle 6.1 gibt eine Auflistung der wichtigsten Parameter des Referenz-IGCC-Prozesses wieder. Eine ausführliche Dokumentation befindet sich in Anhang E in Tabelle E.1.

Tabelle 6.1 Parameter zur Simulation des Referenz-IGCC-Prozesses

Bezeichnung	Größe
Vergasung	
Vergasungsdruck	30 bar
Vergasungstemperatur	1450 °C
Verwendete Kohle	Pittsburgh #8
O ₂ /Kohle(waf)-Verhältnis	0,91 kg _{O₂} /kg _{Kohle (waf)}
H ₂ O/Kohle(waf)-Verhältnis	0,18 kg _{H₂O} /kg _{Kohle (waf)}
C-Umsetzungsgrad	98,5 %
Luftzerlegungsanlage	
Reinheit O ₂	98,0 mol-%
Elektrischer Verbrauch LZA	0,273 kWh/kg _{O₂}
Gaskühlung	
Temperatur nach Gas-Quench	900 °C
Temperatur nach Konvektionskühlung zwecks HD-Verdampfung	450 °C
Temperatur nach Rohgas/Reingas-Wärmetauscher	240 °C
Entschwefelung	
Absorbtemperatur	40 °C
H ₂ S-Konzentration nach Absorber	20 ppm
Gasturbine	
Turbineneintrittstemperatur T _{ISO}	1250 °C
Polytroper Wirkungsgrad Verdichter	89,7 %
Isentroper Wirkungsgrad Turbinenstufe	89,3 %
Wasser-Dampf-Kreislauf und Abhitzdampferzeuger	
Isentroper Wirkungsgrad HD-, MD-, ND-Turbine	89,0 %; 92,5 %; 88,0 %
Dampfparameter HD-Frischdampf	550 °C / 170 bar
Dampfparameter zwischenüberhitzter MD-Frischdampf	550 °C / 34 bar
Kondensatordruck	45 mbar
Pinchtemperatur HD-/MD-/ND-Dampftrommel (Verdampfer)	10 K
Minimale Abgastemperatur	75 °C

6.2 Simulationsergebnisse des Referenz-IGCC-Kraftwerks

Die Prozesssimulation ergab, dass bei der verwendeten Steinkohle Pittsburgh #8 und den gewählten Prozessbedingungen ein Kaltgaswirkungsgrad des Vergasungsprozesses von 82,3 % erreicht wird. Das entstehende Synthesegas besteht mit insgesamt 91,9 mol-% hauptsächlich aus CO und H₂. Eine detaillierte Zusammensetzung der wichtigsten Stoffströme ist in Tabelle 6.2 angegeben.

Tabelle 6.2 Zusammensetzung ausgewählter Stoffströme im Referenz-IGCC-Prozess

	Synthesegas nach Vergaser	Synthesegas nach Entschwefelung	Brenngas vor Turbine	Abgas nach Gasturbine
Temperatur [°C]	1450	48	310	580
Druck [bar]	28,8	25,0	23,8	1,05
Stoffmengenstrom [mol/s]	2738	2697	6631	22331
Massenstrom [kg/s]	54,1	53,3	148,7	638,0
Heizwert [MJ/kg]	12,75	12,70	4,55	-
x(H ₂) [mol-%]	31,91	32,43	13,19	-
x(CO) [mol-%]	60,01	60,91	24,78	-
x(H ₂ O) [mol-%]	2,36	0,48	23,00	11,52
x(CO ₂) [mol-%]	1,22	1,26	0,51	7,54
x(CH ₄) [mol-%]	0,03	0,03	0,01	-
x(N ₂) [mol-%]	3,29	4,61	37,91	69,90
x(O ₂) [mol-%]	0	0	0,13	10,07
x(Ar) [mol-%]	0,26	0,28	0,47	0,83

Aus der Verstromung des Synthesegases im IGCC-Prozess ergibt sich eine Bruttostromproduktion von 470,8 MW, welche sich aus 318,9 MW von der Gasturbine und 151,9 MW von der Dampfturbine zusammensetzt. Bei einer eingebrachten Brennstoffwärme von 837,5 MW (H_U) entspricht dies einem Bruttowirkungsgrad von 56,2 %. Die größten Verursacher des Eigenbedarfs von 68,8 MW sind mit 32 % die Luftzerlegungsanlage und mit 40 % das Verdichtersystem des Verdünnungs-Stickstoffs. Folglich beträgt die Nettostromproduktion 401,9 MW. Dies resultiert in einem elektrischen Nettowirkungsgrad von 46,1 %, bezogen auf den Heizwert, bzw. von 48,0 %, bezogen auf den Brennwert (siehe Tabelle 6.3).

Tabelle 6.3 Ergebnisse der Simulation des Referenz-IGCC-Prozesses

Bezeichnung	Größe
Brennstoffwärmeeintrag (Heizwert)	837,5 MW
Brennstoffwärmeeintrag (Brennwert)	872,2 MW
Nettoleistung Gasturbine	318,9 MW
Nettoleistung Dampfturbine	151,9 MW
Bruttostromproduktion	470,8 MW
Eigenbedarf	68,8 MW
Nettostromproduktion	401,9 MW
Netto-Wirkungsgrad (Heizwert)	47,99 %
Netto-Wirkungsgrad (Brennwert)	46,08 %
CO ₂ -Ausstoß	661 g/kWh

7 Analyse der Wirkungsgradverluste

Die Grundlage zur Beantwortung der Fragestellung, inwiefern Gastrennmembranen für eine verlustärmere Abtrennung eingesetzt werden können, bildet eine detaillierte Analyse des Vergleichsprozesses mit physikalischer Wäsche zum Pre-Combustion Capture. So soll ermittelt werden, wodurch die Wirkungsgradverluste von durchschnittlich 6 bis 11 %-Punkten bei den heutigen Konzepten prinzipiell verursacht werden und durch welche Maßnahmen noch signifikante Verbesserungen erzielt werden könnten.

Dazu wird im Folgenden ein IGCC mit CO-Shift und Selexol-Wäsche zur CO₂-Abtrennung vorgestellt und simuliert. Die Ergebnisse werden analysiert und mit denen des Referenz-IGCC-Prozesses verglichen. Eine Aufschlüsselung der Wirkungsgradverluste mit den zugehörigen Ursachen wird vorgenommen.

7.1 Aufbau und Simulation

Aufbauend auf dem Referenz-IGCC (siehe Kapitel 6) wird der Prozess zum Zwecke der CO₂-Abtrennung modifiziert. verwendet. Abbildung 7.1 zeigt das vereinfachte Fließbild des IGCC-Kraftwerks mit Pre-Combustion Capture mittels physikalischer Wäsche. Im Folgenden werden die Prozessveränderungen durch die Integration der CO₂-Abtrennung beschrieben.

Die Umwandlung des Kohlenmonoxids in Kohlendioxid erfolgt in einem 2-stufigen WGS-Reaktor, welcher in einen Kühler-Sättiger-Kreislauf integriert ist (vgl. Kapitel 3.6.1). Zur Ausnutzung des durch den Venturi-Wäscher hinzugefügten Dampfanteils wird die WGS-Reaktion hinter der Wasserwäsche mit der COS-Hydrolyse kombiniert, welche parallel abläuft. Dabei wird aus dem Wasser-Dampf-Kreislauf entsprechend MD-Dampf beigefügt,

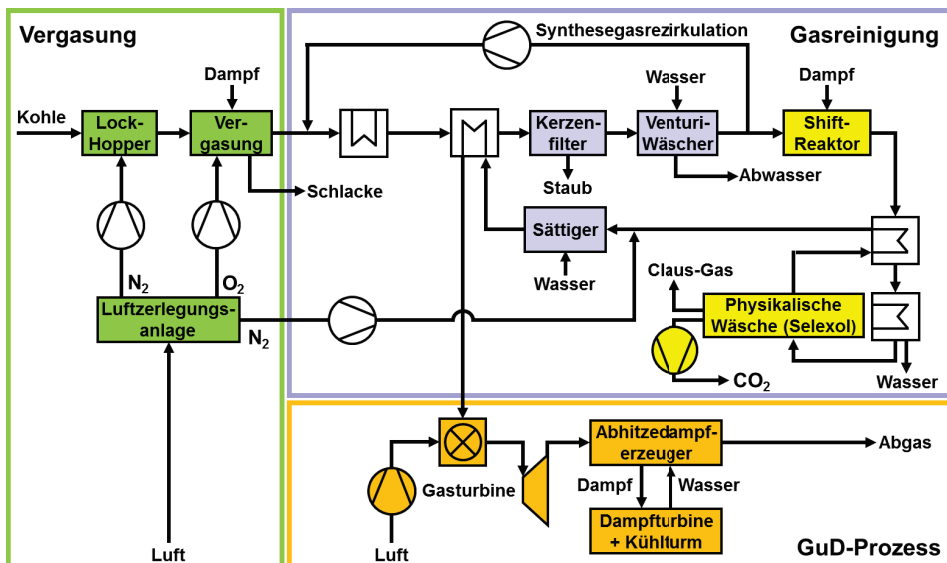


Abbildung 7.1 Fließbild des IGCC-Prozesses mit Selexol-Wäsche

um ein H₂O/CO-Verhältnis von 2,1 mol/mol einzustellen. Die Niedertemperaturabwärme wird weitestgehend zur Vorwärmung des Reingases verwendet. Die restliche Wärme wird mittels Kühlwasser abgeführt.

Nach der Umwandlung des CO wird die MDEA-Wäsche durch eine 2-stufige Selexol-Wäsche (vgl. Kapitel 3.6.2) zur selektiven Abtrennung von H₂S und CO₂ ersetzt. Das H₂-reiche Synthesegas wird analog zum Referenz-IGCC mit Stickstoff aus der Lufterlegungsanlage verdünnt, mit Wasser gesättigt und im GuD-Prozess verstromt. In der Selexol-Wäsche wird das CO₂ auf mehreren Druckstufen freigesetzt und in einem mehrstufigen, zwischengekühlten CO₂-Kompressor auf 120 bar in den überkritischen Zustand verdichtet.

Tabelle 7.1 Parameter zur Integration der Selexol-Wäsche in den IGCC-Prozess

Bezeichnung	Größe
WGS-Reaktoren	
Eintrittstemperatur WGS-Reaktoren	330 °C / 290 °C
H ₂ O/CO-Verhältnis	2,1 mol/mol
Selexol-Wäsche	
Eingesetztes Lösungsmittel	DMPEG
Absorbtemperatur	20 °C
Drücke der Flash-Stufen	4 / 2 / 1 / 0,5 bar
H ₂ S-Konzentration nach Absorber	<20 ppm

Durch das gewählte H₂O/CO-Verhältnis bei den gegebenen Reaktortemperaturen ergibt sich ein CO-Umsatz von 94,8 %. 5,2 % des CO werden also erst später bei der Verbrennung in CO₂ umgewandelt. Zusammen mit einem lokalen CO₂-Abscheidegrad von 95,2 % in der Selexol-Wäsche resultiert dies in einem CO₂-Abtrenngrad von 90,2 %. Die erzielte CO₂-Reinheit beträgt dabei 99,4 mol-%. Lediglich der Schwefelgehalt liegt mit 740 ppm über dem zulässigen Grenzwert. Tabelle 7.2 gibt eine Auflistung der wichtigsten Stoffströme wieder.

Tabelle 7.2 Zusammensetzung ausgewählter Stoffströme im IGCC mit Selexol-Wäsche

	Synthesegas nach Vergaser	Synthesegas nach Selexol	Brenngas vor Turbine	Abgas nach Gasturbine	Abgeschiedener CO ₂ -Strom
Temperatur [°C]	1450	25	310	581	30
Druck [bar]	28,8	24,0	22,2	1,05	120
Stoffmengenstr. [mol/s]	2738	2727	6683	20512	1496
Massenstrom [kg/s]	54,1	14,6	110,4	545,7	65,6
Heizwert [MJ/kg]	12,75	41,93	5,54	-	-
x(H ₂) [mol-%]	31,91	89,03	36,33	-	0,33
x(CO) [mol-%]	60,01	3,13	1,28	-	0,05
x(H ₂ O) [mol-%]	2,36	0,13	23,00	20,08	<0,01
x(CO ₂) [mol-%]	1,22	2,93	1,20	0,83	99,39
x(CH ₄) [mol-%]	0,03	0,03	0,01	-	<0,01
x(N ₂) [mol-%]	3,29	4,54	37,61	69,05	0,04
x(O ₂) [mol-%]	0	0	0,13	9,09	-
x(Ar) [mol-%]	0,26	0,22	0,45	0,81	0,10

Durch die Kraftwerksmodifikation und die anschließende CO₂-Abtrennung verringert sich die produzierte Leistung der Gasturbine um 7,6% und die der Dampfturbine um 16,8%, so dass der Bruttowirkungsgrad auf 50,3% sinkt. Der Eigenbedarf des Kraftwerks steigt durch die Kompressor- und Pumpenleistung der Selexol-Wäsche und der CO₂-Verdichtung ebenfalls an, so dass sich bei einer abgreifbaren elektrischen Leistung von 321,6 MW ein Nettowirkungsgrad von 38,4% ergibt, was um 9,6 %-Punkte unterhalb des Wirkungsgrads des Vergleichsprozesses liegt (siehe Tabelle 7.3). Bei dem gegebenen Wirkungsgradverlust und dem CO₂-Abtrenngrad ergibt sich ein CO₂-Vermeidungsgrad von 87,6 %.

Tabelle 7.3 Ergebnisse der Simulation des IGCC-Prozesses mit Selexol-Wäsche

	Referenz-IGCC	Selexol-IGCC
Brennstoffwärmeeintrag (Heizwert)	837,5 MW	
Brennstoffwärmeeintrag (Brennwert)	872,2 MW	
Nettoleistung Gasturbine	318,9 MW	294,7 MW
Nettoleistung Dampfturbine	151,9 MW	126,4 MW
Bruttostromproduktion	470,8 MW	421,1 MW
Eigenbedarf	68,8 MW	99,5 MW
davon für Selexol-Wäsche	-	10,6 MW
davon für CO ₂ -Kompression	-	19,0 MW
Nettostromproduktion	401,9 MW	321,6 MW
Netto-Wirkungsgrad (Heizwert)	47,99 %	38,40 %
Netto-Wirkungsgrad (Brennwert)	46,08 %	36,87 %
Wirkungsgradverlust (Heizwert)	-	9,59 %-Punkte
CO ₂ -Ausstoß	661 g/kWh	81,8 g/kWh
CO ₂ -Vermeidungsgrad	-	87,6 %

7.2 Aufschlüsselung der Wirkungsgradverluste

Zur Untersuchung der Ursachen des abtrennungsbedingten Wirkungsgradverlustes werden Schritt für Schritt die einzelnen Komponenten in das bestehende Referenz-IGCC eingebaut und die Auswirkungen sowohl qualitativ als auch quantitativ ausgewertet.

1. Dazu wird im ersten Schritt der 2-stufige WGS-Reaktor eingebaut, der einen CO-Umsetzungsgrad von 94,8 % erzielt. Allerdings wird das entstandene CO₂ nicht abgetrennt, sondern verbleibt im Synthesegas. Durch diesen Einbau sinkt der Wirkungsgrad bereits um 4,1 %-Punkte. Dies hat im Wesentlichen zwei Ursachen:
 - Trotz der teilweisen Nutzung der Reaktionsenthalpie zur Dampfproduktion muss dem Reaktor 11,5 kg/s MD-Dampf zugeführt werden, welcher dem Wasser-Dampf-Kreislauf entzogen wurde und folglich nicht mehr zur Entspannung in der Dampfturbine zur Verfügung steht. Die Dampfenahme entspricht rund 11 % des gesamten MD-Dampfmassenstroms.
 - Bei der exothermen Wassergas-Shift-Reaktion wird ein Teil der chemisch gebundenen Energie freigesetzt. Bei vollständigem Umsatz der gegebenen Zusammensetzung von 54 mol-% CO und 29 mol-% H₂ entspricht dies bereits ca. 10 % des gesamten Heizwertes des Brenngases. Diese Energie kann nicht mehr im effizienten GuD-Prozess umgewandelt werden, sondern wird hier als Niedertemperaturwärme freigesetzt, was in einem exergetischen Verlust resultiert. So kann sie nur noch teilweise zur Dampfproduktion und Vorwärmung eingesetzt werden, während der Rest über Kühlwasser abgeführt werden muss.
2. Im zweiten Schritt wird die 2-stufige Selexol-Wäsche zur Abtrennung des Kohlendioxids integriert. Dies führt zu einem weiteren Wirkungsgradverlust von 3,2 %-Punkten, der sich auf zwei Ursachen aufteilen lässt:
 - Verlust an Synthesegasmassenstrom – Durch die Abtrennung des Kohlendioxids sinkt der Massenstrom des unter Druck stehenden Synthesegases von 82 auf 15 kg/s. Dieser kann demzufolge nicht mehr in der Gasturbine entspannt werden und dort sein Arbeitspotential umsetzen. Dies entspricht einem Wirkungsgradverlust von 1,4 %-Punkten.
 - Eigenbedarf der Abtrennung – Die Kompressoren und Pumpen der Selexol-Wäsche haben einen Eigenbedarf von 10,6 MW. Zusätzlich muss das Lösungsmittel zur parallelen H₂S-Abtrennung thermisch regeneriert werden, was energieintensiver ist als im Vergleichsprozess mit der MDEA-Lösung. Dadurch wird die Effizienz um weitere 1,8 %-Punkte vermindert.
3. Zum Pipelinetransport wird der abgetrennte CO₂-Strom auf 120 bar verdichtet. Dabei wird in der Selexol-Wäsche das gelöste Gas auf mehreren Druckniveaus von 0,5 bis 4 bar freigesetzt. Die Kompression bei diesen Ausgangsdrücken zum Zieldruck verbraucht 19,0 MW, was zu einer Reduktion des Wirkungsgrades um 2,3 %-Punkte führt.

7.3 Zusammenfassung der Erkenntnisse und Schlussfolgerung

Die Analyse der Wirkungsgradverluste, welche durch das Pre-Combustion Capture mittels physikalischer Wäsche verursacht werden, macht folgendes deutlich:

- Die Notwendigkeit der Wassergas-Shift-Reaktion hat mit 43 % der 9,6 %-Punkte den größten Anteil am Gesamt-Wirkungsgradverlust. Die Ursachen finden sich sowohl im hohen Dampfbedarf als auch in der Minderung des Heizwertes des Synthesegases.
- Der Verlust durch den vom Synthesegas abgetrennten CO₂-Massenstrom ist unvermeidbar nach heutigem Stand der Konzeptentwicklungen.
- Die Reduktion des Wirkungsgrades durch die eigentliche Abtrennung mittels Selexol-Wäsche ist mit 19 % des Gesamtverlustes zwar ein wichtiger Bestandteil in der CCS-Kette, stellt jedoch nicht den dominierenden Anteil dar.
- Der Aufwand der CO₂-Kompression ist mit 24 % des Gesamtverlustes immer noch niedriger als der für Post-Combustion-Capture-Konzepte, jedoch weiterhin nicht vernachlässigbar.

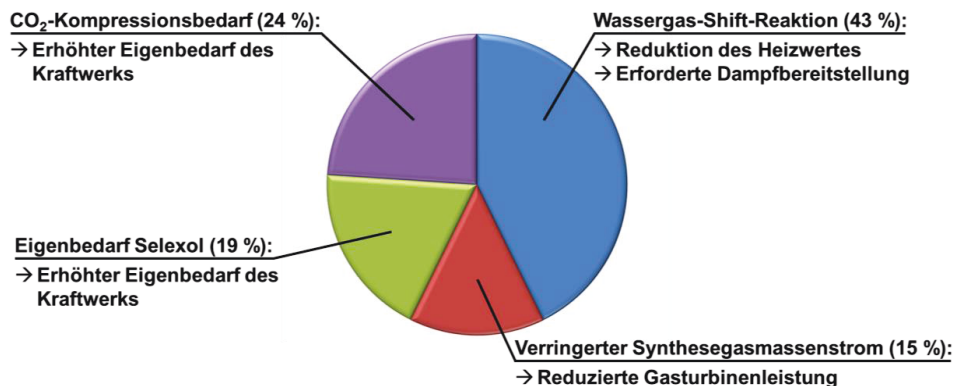


Abbildung 7.2 Aufteilung der CO₂-abtrennungsbedingten Wirkungsgradverluste im IGCC-Prozess mit Selexol-Wäsche

Demzufolge kann eine isolierte Verbesserung der CO₂-Abtrennung nur in begrenztem Maße den Wirkungsgrad erhöhen, da dadurch höchstens der abtrennungsbedingte Eigenbedarf von 1,8 %-Punkten reduziert werden kann. Sollen signifikante Steigerungen erreicht werden, müssen Verbesserungen an allen Punkten und insbesondere bei der Wassergas-Shift-Reaktion erzielt werden.

Für einen erfolgreichen Einsatz von Gastrennmembranen bedeutet dies, dass die Kombination der Abtrennung mit der WGS-Reaktion aufgegriffen und optimiert werden muss. Eine Reduktion des Eigenbedarfs der CO₂-Kompression kann durch einen erhöhten CO₂-Austrittsdruck aus der Membran erzielt werden. Dies bedarf einer verfahrensoptimierten Integration des Trennverfahrens in den Gesamtprozess.

8 Konzeptentwicklung und Simulation

Die Analyse des durch CO₂-Abtrennung mittels physikalischer Wäsche bedingten Wirkungsgradverlusts hat gezeigt, dass Gastrennmembranen nur dann einen signifikanten Fortschritt bewirken können, wenn das Trennverfahren Verbesserungen über die eigentliche Abtrennung hinaus erreicht. Dies ist zum einen durch die Kombination der Trenneinheit mit der Wassergas-Shift-Reaktion möglich, zum anderen durch die optimierte Integration in den Gesamtprozess, bei der die Membran weitere Potentiale erschließen kann. Ersteres wird im Wassergas-Shift-Membranreaktor erreicht. Durch die simultane Abtrennung eines der Produkte kann das benötigte H₂O/CO-Verhältnis gesenkt werden, wobei gleichzeitig nahezu vollständiger CO-Umsatz und H₂-Abtrenngrad erreichbar sind. Im Folgenden werden die Integrationsmöglichkeiten näher untersucht und anhand qualitativer und zum Teil quantitativer Betrachtungen die optimierte Integration abschließend beurteilt.

8.1 Integration des Wassergas-Shift-Membranreaktors

Bei der Betrachtung der Integration eines WGS-MR in den Gesamtprozess ergeben sich mehrere Fragestellungen:

- Wo soll die Membran positioniert werden?
- Soll eine H₂- oder CO₂-Membran verwendet werden?
- Ist die 3-End oder 4-End-Betriebsweise sinnvoll?
- Falls 4-End, welche Anforderungen werden an das Spülgas gestellt und wie kann es im Prozess zur Verfügung gestellt werden?
- Welches Membranmaterial soll verwendet werden?

Für die quantitativen Aussagen des Membranverhaltens werden dabei im Folgenden Berechnungen mit einem WGS-MR mit einer Permeanz von $1 \text{ m}^3_{(i,N_2)} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ und einem Wärmedurchgangskoeffizienten von $100 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ durchgeführt. Die Zusammensetzung der Stoffströme befindet sich in Tabelle 8.1. Dazu werden für das

Tabelle 8.1 Zusammensetzung der Stoffströme zur Membrancharakterisierung

	Nach Vergasung (mit H ₂ O/CO = 1,3)	Feedstrom (Synthesegas) in WGS-MR	Spülgasstrom
Temperatur		450 °C	450 °C
Druck		20 bar	20 bar
Stoffmengenstrom		4800 mol/s	Variabel
x(CO)	35,2 %	8,5 %	0,0 %
x(H ₂)	16,8 %	43,5 %	0,0 %
x(H ₂ O)	45,8 %	19,1 %	0,0 %
x(CO ₂)	1,6 %	28,3 %	0,0 %
x(N ₂)	0,4 %	0,4 %	100,0 %
x(Rest)	0,2 %	0,2 %	0,0 %

Eduktgas die Zusammensetzung und der Stoffmengenstrom des Synthesegases nach dem Vergaser des Referenz-IGCC-Prozesses als Grundlage verwendet. Das molare H_2O/CO -Verhältnis wird auf 1,3 eingestellt und reagiert bei 450 °C ins Gleichgewicht. Das etwaige Spülgas besteht aus reinem Stickstoff.

8.1.1 Positionierung der Membraneinheit

Prinzipiell kann ein WGS-MR zum Pre-Combustion Capture an jedem Punkt zwischen der Vergasung und der Gasturbine eingesetzt werden. Durch die Positionierung werden durch die vorherrschenden Prozessbedingungen Stabilitätsanforderungen hinsichtlich der Temperatur und etwaiger Verunreinigungen an das Material gestellt. Dabei wird insbesondere zwischen Positionen vor und nach der Entschwefelung unterschieden, da viele Membranen bzw. deren Katalysatoren schwefelunverträglich sind. Für die energetische Betrachtung ist zusätzlich von Bedeutung, wie hoch der Dampfgehalt im Synthesegas ist. So ist dieser hinter einer Wasserwäsche erhöht, weshalb dort weniger Frischdampf zum Erreichen des notwendigen H_2O/CO -Verhältnisses hinzugefügt werden muss. Jedoch wird der größte Teil des enthaltenen Dampfes im folgenden Prozess bei der Abkühlung vor der Entschwefelung wieder auskondensiert.

Der rot gekennzeichnete Pfad in Abbildung 8.1 gibt den Bereich im Referenz-IGCC an, in dem der WGS-MR eingebaut werden könnte. Bei der Integration muss der Prozess an die Anforderungen der Membran angepasst werden. So müssen in jedem Fall vor dem WGS-MR eine Entstaubung und eine Erhöhung des Dampfanteils vorgenommen werden. Letztere kann entweder in Form einer Wasserwäsche oder durch Dampfzufuhr erfolgen. Zusätzlich kann durch den Einsatz von Wärmeverschiebesystemen das Temperaturfenster verschoben werden, wobei dies jedoch mit gesteigerter Komplexität und erhöhtem Aufwand einhergeht.

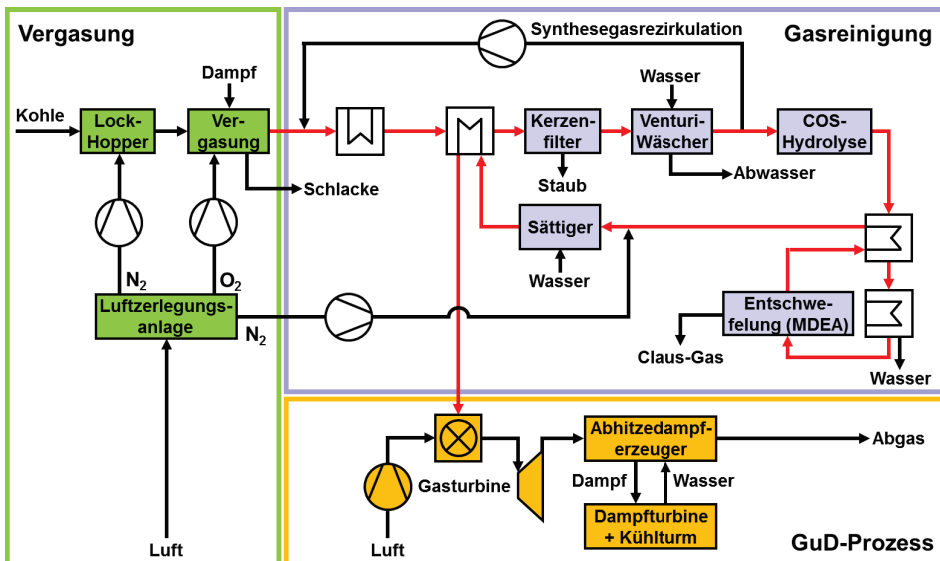


Abbildung 8.1 Positionierungsmöglichkeiten des WGS-MR (in rot gekennzeichnet)

Aufgrund der Schwefelunverträglichkeit vieler Membranmaterialien wird in dieser Arbeit eine Position hinter der Entschwefelung gewählt. Durch die Abtrennung der Schadstoffe wird die Belastung des Membranmaterials durch Verunreinigungen möglichst gering gehalten, was die Lebensdauer erhöht. Die genaue Positionierung der Membran hängt vom geforderten Temperaturfenster ab.

8.1.2 Vergleich H₂- gegenüber CO₂-selektiver Membran

Beim Pre-Combustion Capture sind sowohl eine selektive H₂- als auch eine selektive CO₂-Abtrennung aus dem Synthesegas möglich. Während letzteres dem konventionellen Verfahren bei der physikalischen Absorption entspricht, führt die Separation von H₂ zu einer Anreicherung des CO₂ im Synthesegas. Beide Varianten können als WGS-MR ausgeführt werden und haben entsprechende Vor- und Nachteile.

Der Einsatz von CO₂-Membranen ermöglicht eine Flexibilität hinsichtlich des CO₂-Abtrenngrades. So ist es durch die Festlegung der Größe der Membranfläche, des gewählten H₂O/CO-Verhältnisses und der Integration in den Prozess möglich, den Abtrenngrad frei wählbar einzustellen. Dabei gilt prinzipiell, dass kleinere Abtrenngrade zu einem niedrigeren Wirkungsgradverlust führen. Dadurch ist es bei der Auslegung des Prozesses möglich, den Nutzen der CO₂-Abtrennung gegenüber dem energetischen Aufwand abzuwägen und dessen Optimum nach wirtschaftlichen Kriterien zu bestimmen. Des Weiteren muss der WGS-MR nicht auf maximalen CO-Umsatz ausgelegt werden, da das verbleibende Kohlenmonoxid zwar den CO₂-Vermeidungsgrad senkt, für die erzielbare Stromproduktion jedoch vorteilhaft ist.

Nachteilig beim Einsatz von CO₂-Membranen ist, dass diese mit Ausnahme der Kombinierbarkeit mit der WGS-Reaktion keine entscheidenden Vorteile gegenüber der konventionellen Abtrenntechnik bieten. So ist die Verwendung eines Spülgases im 4-End-Betrieb bei der Abtrennung problematisch, da dieses im Anschluss eine Verunreinigung des Kohlendioxids darstellt und selbst von diesem abgetrennt werden muss. Dies ist mit weiterem Aufwand verbunden. Alternativ kann das CO₂ im 3-End-Betrieb abgezogen werden. Hierbei kommt jedoch der zusätzliche Verdichtungsaufwand zur Kompression des abgetrennten Kohlendioxids hinzu. Dieser liegt für die Verdichtung von reinem CO₂ von 1 auf 25 bar mit einem 4-stufigen, zwischengekühlten Verdichter bei 2,1 %-Punkten. Außerdem sind aktuell nur gewisse Polymermembranen zur selektiven Abtrennung des größeren CO₂-Moleküls fähig und technisch weit genug fortgeschritten. Die maximale Einsatztemperatur liegt dabei mit 100 °C so niedrig, dass diese nicht als Membranmaterial für den WGS-MR eingesetzt werden können, da sonst das Wasser kondensieren würde. Carbo et al. [153] haben in ihrer Studie als Abtrennkonzep die Verwendung eines idealisierten CO₂-WGS-MR betrachtet, welcher auch bei höheren Temperaturen betrieben werden kann und idealselektiv ist. Das Ergebnis der Studie war, dass diese Variante sogar einen höheren Wirkungsgradverlust aufweist als ein Vergleichsprozess basierend auf der physikalischen Wäsche (siehe Kapitel 4.3.4).

Im Gegensatz zu CO₂-Membranen gibt es bei H₂-Membranen mit den mikroporösen, den metallischen und den protonenleitenden Membranen eine größere Auswahl, die es

ermöglicht, Membranreaktoren mit einem Betriebstemperaturbereich bis zu 600 °C sowie alternativ ab 600 °C zu konstruieren. Wenn H₂-Membranen verwendet werden, also H₂ anstelle von CO₂ abgetrennt wird, bleibt das CO₂ selektiv im Retentat. Dies führt zu diversen Besonderheiten:

1. Da in diesem Fall das CO₂ angereichert werden muss, ist eine partielle Abtrennung im WGS-MR nicht mehr möglich.
2. Bereits vorher enthaltene Verunreinigungen wie N₂ und Ar verringern die maximal erreichbare CO₂-Reinheit.
3. Im Falle einer nicht ideal-selektiven Membran im 4-End-Betrieb, werden beim Abtrennprozess noch weitere Verunreinigungen eingetragen, so dass die Einhaltung der geforderten Reinheitsgrade problematisch sein kann.
4. Der WGS-MR sollte auf maximalen CO-Umsatz und H₂-Abtrenngrad ausgelegt sein, um möglichst viel der chemisch gebundenen Energie der Gasturbine zuzuführen. Da jedoch ein vollständiger Abtrenngrad praktisch nicht erreichbar ist, muss das Retentat in jedem Fall nachbehandelt werden. Dabei können die Brenngaskomponenten H₂ und CO zum einen bei der Verflüssigung des Kohlendioxids abgeschieden und wiederverwertet werden. Alternativ ist eine katalytische Oxidation möglich, wodurch die entstandene Wärme zur Dampfproduktion genutzt werden kann.
5. Vorteilhaft hingegen ist, dass das im Retentat verbleibende CO₂ auf einem erhöhten Druckniveau verbleibt. So kann der Aufwand für die CO₂-Kompression verringert werden.
6. Zusätzlich kann im Gegensatz zur CO₂-Membran ein Spülgas auf der Permeatseite zur Triebkraftsteigerung verwendet werden – mit hoher Wirksamkeit vor allem am Trennprozessende – wodurch prinzipiell höchste Abtrenngrade erreichbar werden. Eine Verdünnung des H₂ ist hier sogar erforderlich, um den spezifischen Heizwert zu senken und somit die Produktion von thermischem NO_x bei der Verbrennung in der Gasturbine zu reduzieren.
7. Als weiterer Vorteil der Spülung mit unter Druck stehendem Gas erweist sich, dass kein separater Permeatstrom mehr auftritt, der einer anschließenden Kompression bedarf.

Tabelle 8.2 Entscheidungskriterien zur Auswahl zwischen H₂- und CO₂-Membran

Kriterium	H ₂ -Membran	CO ₂ -Membran
Spülgas anwendbar?	Ja	Umständlich
CO ₂ -Druckniveau	Hoch (bei 4-End)	Niedrig
CO ₂ -Reinheit	Begrenzt	Abhängig vom Abtrenngrad
CO ₂ -Nachbehandlung?	Erforderlich	Abhängig von Selektivität
Partielle CO ₂ -Abtrennung	Nicht möglich	Möglich
CO-Umsatz in Shift	Möglichst vollständig	Anpassbar
Kombinierbar mit Shift?	Ja	Schlecht
Betriebstemperatur	Großes Spektrum (< 1000 °C)	Möglichst klein (< 200 °C)

Obwohl H₂-Membranen bezüglich ihres H₂-Abtrenngrades weniger Freiheitsgrade bieten als CO₂-Membranen mit ihren wählbaren Abtrenngraden, eröffnet die Anwendbarkeit von

Spülgas mehr Einflussmöglichkeiten, um die energetischen Prozessanforderungen deutlich günstiger zu gestalten, und damit letztlich ein höheres Membranpotential. Zusätzlich ist die Wegfall der Investition von Energie zur Abtrennung besonders vorteilhaft. Außerdem haben bereits Studien von Carbo et al. [153] ergeben, dass schon bei einem CO₂-Abtrenngrad von 90 %, CO₂-WGS-MR mit einem Wirkungsgradverlust von 9,5 %-Punkten keine Vorteile mehr zur konventionellen Abtrenntechnik bieten. Deswegen werden für das entwickelte Konzept H₂-Membranen verwendet.

8.1.3 Vergleich 3-End- gegenüber 4-End-Betriebsweise

Die beiden Integrationsmöglichkeiten, ein Membranmodul entweder mit Spülgas (4-End) oder mittels Absaugung (3-End) zu betreiben, sind insbesondere für H₂-selektive Membranen relevant. Dort ist eine Verdünnung des Brenngases mit einem inerten Spülgas für den darauf folgenden Gasturbinenprozess von vornherein erforderlich. Da sich das Gegenstromprinzip gegenüber dem Gleichstrom- und Kreuzstromprinzip bezüglich der erzielten Abtrenngrade und Produktreinheiten als vorteilhaft erweist, wird im Folgenden nur dieses betrachtet.

Der Vergleich beider Betriebsweisen muss auf verschiedenen Ebenen durchgeführt werden. Energetisch betrachtet ist das 4-End-Verfahren vorteilhaft, da das abgetrennte Produkt zusammen mit dem Spülgas bereits auf Betriebsdruck vorliegt. Würde im 3-End-Betrieb theoretisch die gesamte maximal mögliche Wasserstoffmenge abgetrennt und mit einem 1-stufigen Verdichter ($\eta_{\text{poly}} = 85 \%$) bei anfänglich 30 °C von 1 auf 20 bar verdichtet, so würde dies aufgrund des elektrischen Eigenbedarfs zu einem Wirkungsgradverlust von 4,5 %-Punkten führen. Hinzu kommen energetische und exergetische Verluste bedingt durch die notwendige Vorkühlung des Wasserstoffs.

Des Weiteren unterscheiden sich die Betriebsweisen hinsichtlich der Partialdruckverläufe innerhalb der Membran. Abbildung 8.2 gibt die charakteristischen Partialdruckverläufe für eine ideal-selektive Membran, deren Permeation gemäß Gl. 3.39 verläuft, im 3-End- (links) und im gegenstromgeführten 4-End-Betrieb (rechts) wieder. Dabei ist zu erkennen, dass das Partialdruckgefälle im 3-End-Betrieb anfangs sehr groß ist, wodurch der permeierende Fluss entsprechend hoch wird. Jedoch reduziert sich die Triebkraft entlang der Membran kontinuierlich, bis annähernd keine Partialdruckdifferenz mehr vorhanden ist. Dadurch ergibt sich durch den im Retentat eingestellten Druck ein maximaler Abtrenngrad. So würde beispielsweise ein Permeatgesamtdruck von 1 bar bei dem betrachteten Fall den H₂(max)-Abtrenngrad auf ein Maximum von 91,8 % beschränken. Um dem entgegenzuwirken, kann dieser Betrieb auch kaskadiert, also in mehreren Stufen mit unterschiedlichen Druckniveaus, erfolgen.

Im Gegensatz dazu ist die Triebkraft im 4-End-Betrieb vergleichmäßig, da der Verlauf des Partialdrucks auf der Permeatseite dem Verlauf auf der Feedseite ähnelt. Ein erhöhter Spülgasmengenstrom bewirkt eine vorteilhafte Absenkung des Partialdrucks auf der Permeatseite. Wegen der anfänglich nicht im Spülgas vorhandenen abzutrennenden Komponente ergibt sich ein Startpartialdruck von 0 bar. Dies ist von großer Wichtigkeit, denn es ermöglicht theoretisch einen maximalen Abtrenngrad von annähernd 100 %.

Praktisch wird dies jedoch nicht erreicht, da dazu eine unendlich große Membranfläche erforderlich wäre.

Membranmodule im 3-End-Betrieb sind konstruktiv einfacher zu gestalten und können aufgrund der einfachen Zuführung isoliert ausgelegt und betrieben werden. Hingegen bedarf es beim 4-End-Betrieb, wegen der zusätzlichen Verwendung eines Spülgases, der angepassten Integration in den Gesamtprozess, wodurch die Flexibilität der Betriebsweise sinkt.

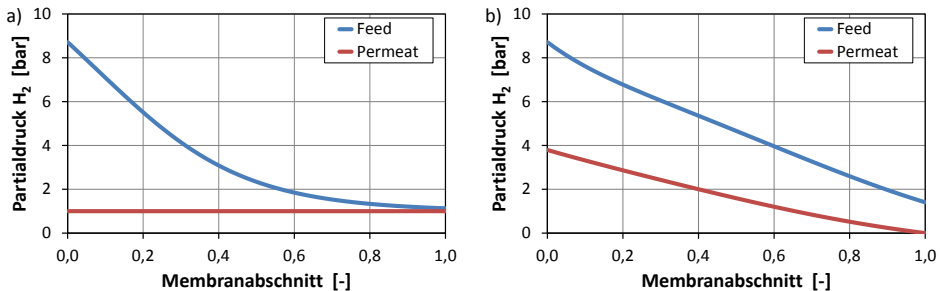


Abbildung 8.2 Typische Partialdruckverläufe im 3-End- und 4-End-Betrieb

Bei nicht-ideal selektiven Membranen ergibt sich zusätzlich ein anderes Verhalten bezüglich der Verunreinigungen. Abbildung 8.3 zeigt für schrittweise ansteigende Selektivitäten von H_2 , wobei gegenüber CO_2 , CO , H_2O und N_2 jeweils der gleiche Wert angenommen wurde, den Zusammenhang zwischen Membranfläche, resultierendem H_2 (max)-Abtrenngrad, entstehender CO_2 -Reinheit nach einer Nachbehandlung (mittels katalytischer Oxidation mit $\lambda = 1,02$ und Wasserabtrennung) und dem CO_2 -Rückhaltegrad im 3-End-Betrieb des WGS-MR mit 1 bar permeatseitigem Druck. Dabei ist zu erkennen, dass bei idealer Selektivität der H_2 -Abtrenngrad begrenzt ist und sich eine maximale CO_2 -Reinheit ergibt. Dies wird durch die ursprünglich im Feed-Strom enthaltenen Verunreinigungen verursacht.

Für nicht-ideale selektive Membranen hingegen können noch höhere Abtrenngrade erzielt werden. Durch die hinzukommende Permeation der Verunreinigungen aus dem Synthesegas ins Permeat fungieren diese Komponenten auch im 3-End-Betrieb wie ein Spülgas und verringern so den auf der Permeatseite vorliegenden H_2 -Partialdruck. Nachteilig ist hierbei der entstehende CO_2 -Schlupf, der den CO_2 -Rückhaltegrad verringert. Zusätzlich erhöht sich die Stoffmenge des Permeats, so dass anschließend mehr Gas im Kompressor verdichtet werden muss.

Abbildung 8.4 zeigt die Charakteristiken des Trennprozesses bei den gleichen Rahmenbedingungen im 4-End-Betrieb für den Fall eines molaren Spülgas/Synthesegas-Verhältnisses von 2. Daraus geht hervor, dass der erzielte H_2 (max)-Abtrenngrad nur abhängig ist von der Membranfläche, jedoch nicht von der Selektivität der Membran. Im Gegensatz zum 3-End-Betrieb führt eine nicht-ideale Selektivität zu einer Reduktion der CO_2 -Reinheit, da über das Spülgas neue Verunreinigungen in das CO_2 -Retentat eingebracht werden. Dieser Effekt nimmt mit steigendem H_2 (max)-Abtrenngrad überproportional zu, so dass bei einer geforderten minimalen CO_2 -Reinheit der maximal

zulässige $H_2(\max)$ -Abtrenngrad direkt von der Selektivität der Membran abhängig ist. Analog zum 3-End-Betrieb bei nicht-idealem Trennverhalten vermindert sich mit steigendem $H_2(\max)$ -Abtrenngrad der CO_2 -Rückhaltegrad der Membran. Allerdings führt dies für den 4-End-Fall sogar zu einer Energieersparnis. Zum einen verringert sich die Menge des im Retentat verbleibenden CO_2 -Stroms, wodurch der Aufwand der CO_2 -Verdichtung reduziert wird. Zum anderen erhöht sich der Massenstrom des Permeatstroms, so dass dessen Arbeitsfähigkeit im Gasturbinenprozess steigt.

Folglich ist zum Erreichen von hohen $H_2(\max)$ -Abtrenngraden für beide Betriebsweisen eine gute Selektivität der Membran erforderlich, da sonst der CO_2 -Rückhaltegrad abfällt und somit die eigentliche Funktion des WGS-MR der CO_2 -Abtrennung nicht erfüllt wird. Zusätzlich führt ein verbessertes Trennverhalten der Membran zu einer Effizienzsteigerung im 3-End-Betrieb und zu einer Erhöhung der CO_2 -Reinheit im 4-End-Betrieb.

Ein weiterer Effekt beim Membranmodul, welcher mit Spülgas im Gegenstromverfahren betrieben wird, besteht in dem engen Kontakt beider Stoffströme. Dadurch kann die Membran zusätzlich als Wärmetauscher fungieren. Diese Eigenschaft wird in Kapitel 8.1.4 näher betrachtet.

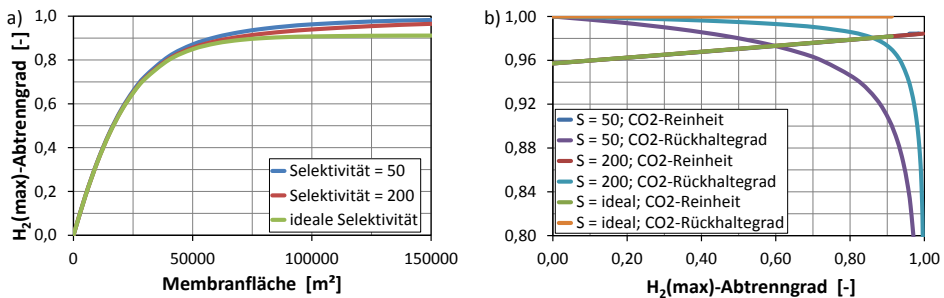


Abbildung 8.3 $H_2(\max)$ -Abtrenngrad in Abhängigkeit der Membranfläche (a) sowie dabei erreichbare CO_2 -Reinheit und -Rückhaltegrad (b) im 3-End-Betrieb

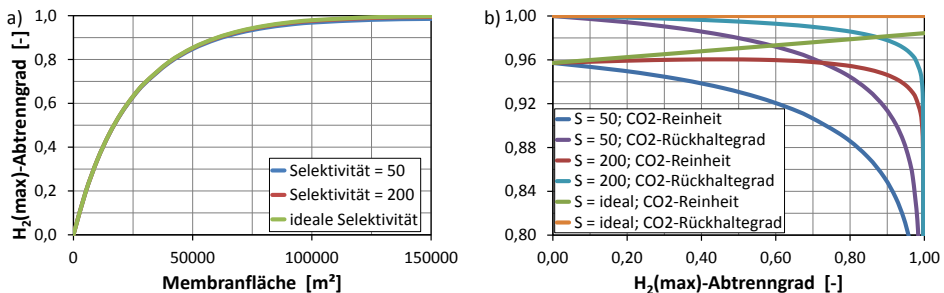


Abbildung 8.4 $H_2(\max)$ -Abtrenngrad in Abhängigkeit der Membranfläche (a) sowie dabei erreichbare CO_2 -Reinheit und -Rückhaltegrad (b) im 4-End-Betrieb

Aufgrund der effizienzorientierten Ausrichtung der Konzeptentwicklung ist der 4-End-Betrieb für das IGCC vorteilhaft, da der Abtrennaufwand durch den Wegfall von Kompressoren deutlich reduziert wird. Deswegen werden im Folgenden die Ausführungen auf den 4-End-Betrieb beschränkt.

Tabelle 8.3 Entscheidungskriterien zur Auswahl zwischen 3-End- und 4-End-Betrieb

	3-End	4-End
Vorteile	Niedriger Integrationsgrad	Alle Produkte auf erhöhtem Druck
	Hohe Selektivität nicht zwingend erforderlich	Hoher H ₂ -Abtrenngrad bei niedrigem CO ₂ -Schlupf erreichbar
	Keine zusätzliche Verunreinigung des CO ₂	Zusätzliche Funktion als Wärmetauscher
Nachteile	Rekompression des Permeats erforderlich	Hoher Integrationsgrad
	Verlust an H ₂ (und CO)	CO ₂ -Reinheit problematisch
	Erhöhter CO ₂ -Schlupf	Hohe Selektivität nötig, sonst Verunreinigungen durch Spülgas

8.1.4 Spülgasquellen für 4-End-Betrieb

Zur Beurteilung der Qualität der sich in IGCC-Prozessen anbietenden Spülgasquellen werden im Folgenden die Auswirkungen verschiedener Spülgasmengen auf das Betriebsverhalten des Membranreaktors untersucht. So bewirkt eine größere Spülgasmenge eine stärkere Verdünnung des abgetrennten Wasserstoffs, wodurch dessen Partialdruck sinkt und die Triebkraft in Form der Partialdruckdifferenz steigt (siehe Abbildung 8.5). Infolgedessen wird die benötigte Membranfläche bei festgelegtem H₂-Abtrenngrad kleiner.

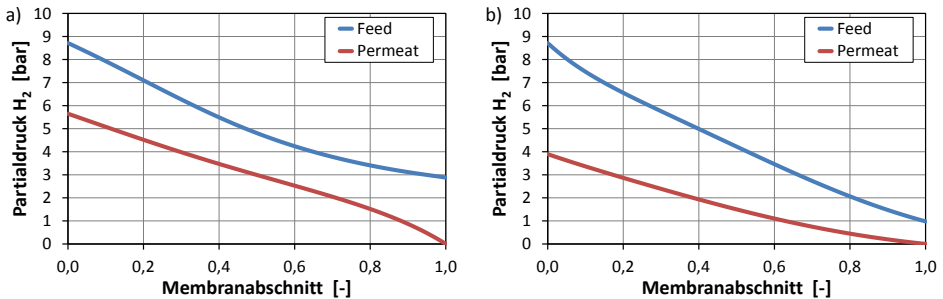


Abbildung 8.5 Partialdruckverläufe in der Membran bei einem molaren Spülgas/Syntheseverhältnis von 1 (a) bzw. 2 (b) und einer Membranfläche von 70.000 m²

Abbildung 8.6 zeigt für einen H₂-WGS-MR mit einer H₂-Selektivität von 200 gegenüber den anderen Komponenten den Zusammenhang zwischen Membranfläche, H₂-Abtrenngrad und resultierender CO₂-Reinheit (nach der Nachbehandlung) für schrittweise von 0,5 bis auf 4 ansteigende molare Spülgas/Synthesegas-Verhältnisse. Dabei ist zu erkennen, dass für Verhältnisse kleiner 1,5 ein H₂(max)-Abtrenngrad größer 90 % teilweise gar nicht oder nur mit extrem großen Membranflächen erreichbar ist. Jedoch sinkt gerade bei kleiner werdender Membranfläche der Anteil der CO₂-Verunreinigung, der durch Permeation des Stickstoffs von der Spülgas- auf die Retentatseite zustande kommt. Aus Abbildung 8.6 b) ist ersichtlich, dass der H₂(max)-Abtrenngrad bei einer bestimmten

geforderten CO_2 -Reinheit nur von der Spülgasmenge bestimmt wird, also nicht mehr durch Vergrößerung der Membranfläche gesteigert werden kann.

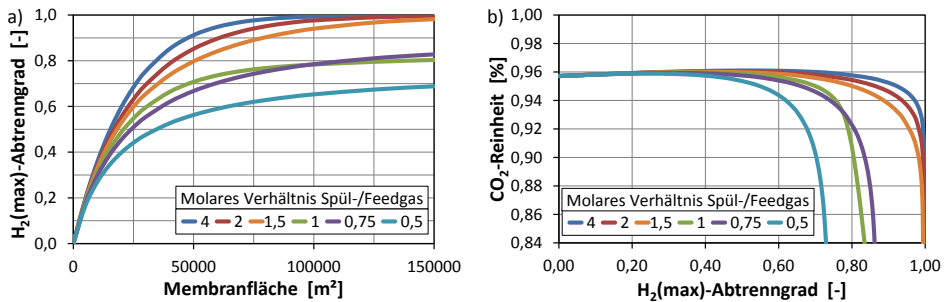


Abbildung 8.6 $\text{H}_2(\text{max})$ -Abtrenngrad in Abhängigkeit des molaren Spülgas/Synthesegas-Verhältnisses (a) sowie dabei erreichbare CO_2 -Reinheit (b) mit $S = 200$

Zusätzlich fällt in Abbildung 8.6 der untypische Abtrennverlauf beim Fall des Spül-/Synthesegasverhältnisses von 1 auf. Dort bewirkt eine Steigerung der Membranfläche nicht den gleichen Zuwachs an H_2 -Abtrennung wie in den vergleichbaren Fällen. Dies ist im Temperaturverlauf der Membran begründet.

Eine weitere Eigenschaft des Spülgases im gegenstrombetriebenen WGS-MR ist die Fähigkeit zur Wärmespeicherung. Bei hinreichend großer Spülgasmenge wird die freigesetzte Wärme aus der WGS-Reaktion aufgenommen, wodurch Temperaturanstiege reduziert werden können. Dies führt zu niedrigeren Temperaturgradienten innerhalb des Wassergas-Shift-Membranreaktors und somit zu einer Reduktion der Materialbelastung. Außerdem wird die absolute Höchsttemperatur im Reaktor verringert, wodurch vorgegebene Temperaturfenster für den Betrieb leichter eingehalten werden können.

Abbildung 8.7 zeigt den Temperaturverlauf innerhalb des WGS-MR für verschiedene Spülgas/Synthesegas-Verhältnisse bei einem $\text{H}_2(\text{max})$ -Abtrenngrad von 80 %. Auffällig ist dabei der „Temperaturberg“ innerhalb der Membran, dessen Spitze oberhalb der Temperaturen der ein- und austretenden Ströme liegt. Durch den Wärmeaustausch im Gegenstrom bei gleichzeitiger reaktionsbedingter Wärmeproduktion ergibt sich ein „Wärmestau“ im Inneren des Prozesses, welcher sogar Maximaltemperaturen oberhalb derjenigen Synthesegastemperatur ermöglicht, die sich bei adiabter WGS-Reaktion mit 100% CO-Umsatz ergeben würde. Dieses Profil ist umso stärker ausgeprägt, je ähnlicher sich die thermischen Molenströme, also das Produkt aus Molenstrom und molare Wärmekapazität, sind. Im Falle des molaren Spülgas/Synthesegas-Verhältnisses von 1, welches einem Verhältnis der thermischen Molenströme von 0,84 entspricht, ist dies besonders stark ausgeprägt, so dass in der betrachteten Simulation Maximaltemperaturen von annähernd 900°C berechnet wurden (vgl. Abbildung 8.7 b). Das hohe Temperaturniveau führt zu einer Verschiebung des chemischen Gleichgewichts der WGS-Reaktion zur Eduktseite. Infolgedessen sinken der H_2 -Partialdruck und die Triebkraft (siehe Abbildung 8.5 a), was einen niedrigeren Abtrenngrad bewirkt und den besonderen Verlauf dieses Falls in Abbildung 8.6 erklärt.

Das Maximum dieses Wärmestaus ist abhängig vom Spülgas/Synthesegas-Verhältnis und verschiebt sich mit steigendem Wert zunehmend zur Synthesegaseingangs- bzw. Permeataustrittsseite. Dies führt dazu, dass mit steigendem Spülgasmengenstrom die während der WGS-Reaktion freigesetzte Wärme zunehmend zu einer Temperaturerhöhung des Spülgases anstelle des CO₂-Stroms führt. Infolgedessen wird durch die Wärmeaufnahme zumindest ein Teil der WGS-Wärme über das Spülgas zum GuD-Prozess geführt, anstatt dass diese im Retentat bleibt und nur zur Dampfproduktion verwendet werden kann. Soll dieser Effekt für den IGCC-Prozess ausgenutzt werden und zusätzlich eine maximale Temperaturerhöhung im Reaktor von 100 K nicht überschritten werden, so muss das molare Verhältnis des Spülgases zum Synthesegasstrom mindestens 1,8 betragen.

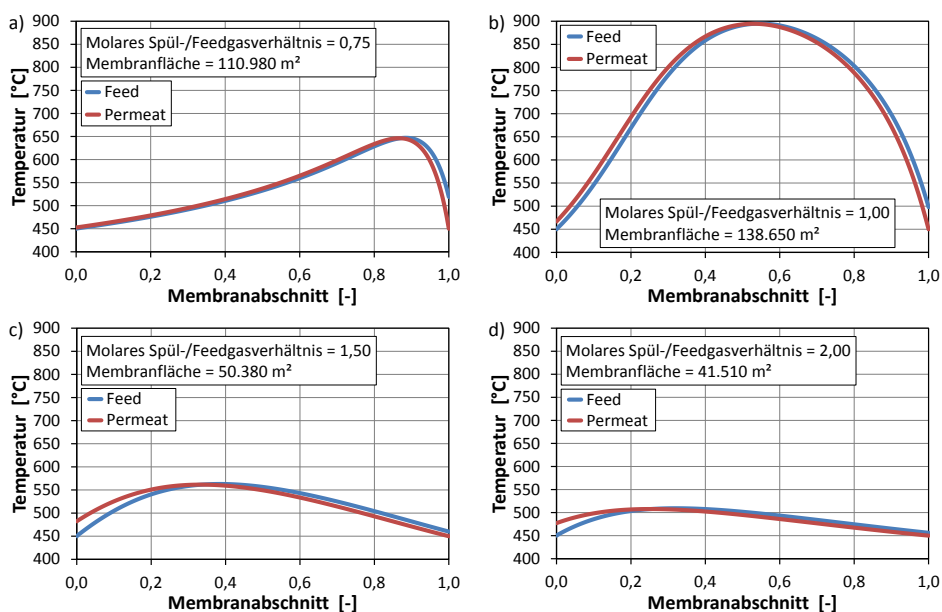


Abbildung 8.7 Temperaturverläufe in der Membran für verschiedene Spülgas/Synthesegas-Verhältnisse bei einem H₂(max)-Abtrenngrad von 80 %

Bei der Auswahl von geeigneten Spülgasen müssen folgende Kriterien beachtet werden: Zum einen muss das Spülgas inert gegenüber dem Membranmaterial und dem abgetrennten Wasserstoff sein. Zum anderen sollte eine ausreichende Menge mit vertretbarem Aufwand zur Verfügung gestellt werden können. Eine Analyse des IGCC-Prozesses ergab dabei folgende Quellen, welche alternativ oder kumulativ verwendet werden können:

- Der Stickstoff aus der Luftzerlegungsanlage
- Abgezogener Dampf aus dem Wasserdampfkreislauf
- Rezirkuliertes Abgas hinter dem GuD-Prozess

Die Luftzerlegungsanlage produziert als Nebenprodukt Stickstoff. Er entsteht bei der Trennung von Luft, wenn Sauerstoff für die Vergasung bereitgestellt werden soll. Er ist hochrein sowie inert und entsteht als Nebenprodukt ohne zusätzlichen Energieaufwand.

Diese Variante ist Stand der Technik und wird in den meisten Studien, bei denen Konzepte mit gespültem WGS-MR entwickelt und betrachtet werden, eingesetzt. Allerdings ist die Menge des zur Verfügung stehenden Stickstoffs durch den Sauerstoffbedarf für die Vergasung fest vorgegeben. Das molare Verhältnis zwischen der Stickstoffmenge aus der Luftzerlegungsanlage und der abzutrennenden Wasserstoffmenge beträgt im untersuchten Fall ca. 0,8.

Alternativ kann dem Wasserdampfkreislauf Dampf als Spülgas entnommen werden. Dieser ist ebenfalls inert und kann in größeren Mengen bereitgestellt werden. Allerdings bedarf es um ein molares Verhältnis von Spülgas zu abzutrennender Wasserstoffmenge von 1,0 bereitzustellen theoretisch 38 % des kompletten MD-Dampfstromes. Dieser steht damit nicht mehr zur Entspannung in der Dampfturbine zur Verfügung, wodurch die Stromproduktion entsprechend reduziert wird.

Als dritte Alternative wird in dieser Arbeit eine für diese Anwendung neue Variante betrachtet, bei der das Abgas nach dem Abhitzedampfkessel teilweise rezirkuliert, verdichtet und als Spülgas für die Membran verwendet wird [156, 157]. Dabei ist zu beachten, dass das Abgas inert sein muss, d.h. dass der Sauerstoffanteil weit unterhalb der Zündgrenze liegt, so dass keine Explosionsgefahr besteht (siehe Anhang G). Dies wird über eine Reduktion der im Verdichter angesaugten Frischluftmenge erzielt. Sie darf das stöchiometrisch minimale Verhältnis für die vollständige Verbrennung nur geringfügig überschreiten, so dass im rezirkulierten Abgasstrom ein Sauerstoffgehalt unter 1 mol-% vorliegt. Die Regulierung der Turbineneintrittstemperatur in der Gasturbine erfolgt dann durch die Menge des rezirkulierten Abgases. Daraus ergibt sich, dass die molare Menge des Spülgases je nach Temperatur des Brenngases ca. 2 bis 3-mal größer ist als die des Synthesegasstroms beziehungsweise ca. 3,5 bis 5,5-mal größer als die des abzutrennenden Wasserstoffs.

Aus der Betrachtung der verschiedenen Spülgasquellen ist ersichtlich, dass das für die Temperaturregulierung minimal erforderliche Spülgas/Synthesegas-Verhältnis von 2 nur mit einer Abgasrezirkulation zu bewerkstelligen ist. Außerdem ist ein großer Spülgasmengenstrom prinzipiell zur erhöhten Triebkrafterzeugung und damit zur Reduktion der benötigten Membranfläche sowie der erzeugten Verunreinigungen sinnvoll. Infolgedessen wird die Abgasrezirkulation bei der Entwicklung des Konzepts umgesetzt. Zusätzlich wird diese Spülgasquelle mit dem Stickstoff, welcher als Nebenprodukt in der Luftzerlegungsanlage anfällt, ergänzt.

8.1.5 Auswahl des Membranmaterials

Zur Auswahl an H₂-permeablen Membranen stehen verschiedene Materialien (siehe Kapitel 3.6.3). Dabei sind sowohl die charakteristischen Eigenschaften wie chemische Stabilität, Selektivität oder Betriebstemperatur, als auch der aktuelle Stand der Technik relevant. Zu den technisch am weitesten fortgeschrittenen Membranen zählen die Palladiummembranen, welche bereits für WGS-MR-Anwendungen verwendet werden. Ihr Einsatztemperaturbereich wird mit bis zu 600 °C angegeben [33] und die Selektivität ist nahezu ideal. Jedoch sind sie materialkostenbedingt sehr teuer und nur begrenzt H₂S-

vertäglich. Alternativ können beispielsweise mikroporöse Membranen bis 450 °C oder protonenleitende Membranen ab 600 °C eingesetzt werden. Beide Membrantypen befinden sich noch in der grundlegenden Materialforschung und sind heute noch weit entfernt von der technischen Anwendung. H₂-selektive Polymermembranen scheiden wegen ihrer niedrigen Betriebstemperatur für den Einsatz im WGS-MR aus.

Aufgrund der guten Selektivität, des breiten Temperatureinsatzbereiches und des bereits fortgeschrittenen Entwicklungsstandes wird bei der folgenden Konzeptentwicklung die metallische Membran zugrunde gelegt. Dabei wird als Material ein 20 µm dicke Pd-40Cu-Schicht verwendet, da dieses hinsichtlich der Schwefelbeständigkeit und Permeanz gegenüber elementarem Palladium vorteilhaft ist [137]. In Kapitel 9 wird untersucht, welche Änderungen sich ergeben, wenn im entwickelten Konzept alternativ eine mikroporöse oder protonenleitende Membran eingesetzt wird.

8.2 Aufbau und Simulation des Basis-Konzepts mit WGS-MR

Die prinzipiellen Betrachtungen der Integration eines WGS-MR in einen IGCC-Prozess zur CO₂-Abtrennung ermöglichen die Erstellung eines daran angepassten Kraftwerkskonzeptes. Dabei wird das Referenz-IGCC als Grundlage verwendet und nur die notwendigen Anpassungen zum Einbau des WGS-MR vorgenommen. Abbildung 8.8 zeigt das vereinfachte Fließbild des Prozesses. Ein detailliertes Verfahrensfliessbild befindet sich im Anhang F in Abbildung F.3. Aus den Anpassungen ergeben sich folgende Änderungen.

Die Kohle wird im Lock-Hopper-Verfahren nun mit CO₂ anstelle von N₂ druckbeaufschlagt und befördert. Dadurch verringert sich der Anteil an Inertgasen im Synthesegas, so dass bei der CO₂-Anreicherung eine höhere Reinheit erreicht werden kann. Nachteilig ist die höhere molare Wärmekapazität des Kohlendioxids, welche eine Reduktion des Kaltgaswirkungsgrades von 82,3 auf 81,8 % bewirkt.

Zur Nutzung des Dampfanteiles, der durch den Venturi-Wäscher eingebracht wird, ist eine erste Pre-Shift-Stufe mit einer Reaktoreintrittstemperatur von 235 °C vorgesehen. Wie im Referenz-IGCC wird zur Entschwefelung auf 20 ppm eine MDEA-Wäsche eingesetzt. Mit dem durch die WGS-Reaktion bedingten erhöhten CO₂-Anteil steigt auch der Anteil des co-absorbierten Kohlendioxids, welches im Desorber freigesetzt wird. Dadurch steigt der Wärmebedarf zur Regeneration. In diesem Falle würde eine Hydrierung und anschließende Rezirkulation des größtenteils entschwefelten Tailgases des Claus-Prozesses den CO₂-Anteil im Synthesegas weiter steigern und damit den unerwünschten Effekt der Co-Absorption weiter erhöhen. Dadurch würde ein interner CO₂-Kreislauf entstehen, welcher durch den zusätzlichen Regenerationsbedarf der MDEA-Wäsche den Wirkungsgrad senken würde. Stattdessen wird der Claus-Prozess um eine dritte Katalysatorstufe erweitert, um den Entschwefelungsgrad auf über 99 % zu erhöhen, und das CO₂-reiche Tailgas direkt der CO₂-Verdichtung zugeführt.

Im Anschluss an die Entschwefelung wird das Synthesegas im Sättiger mit Dampf angereichert. Dort wird für die WGS-Reaktion ein H₂O/CO-Verhältnis von 1,3 eingestellt. Anschließend wird das konditionierte Reingas dem Pd-40Cu-WGS-MR-Reaktor,

zugeführt. Da jedoch bei einer direkten Zufuhr die freigesetzte Wärme der Reaktion zu einem starken Temperaturanstieg und somit zur Materialbelastung des Membranreaktors führen würde, ist vorher eine weitere Pre-Shift-Stufe positioniert, bei der das Synthesegas bereits bis in chemische Gleichgewicht vorreagiert. Dabei stellt sich eine Temperatur von 535 °C ein, mit der das Gas in den WGS-MR eintritt. Der Vergasungsdruck beträgt hier 30,5 bar, so dass im Membranreaktor ein geringer Überdruck von minimal 100 mbar vorliegt. Dadurch ist einerseits eine geringe mechanische Belastung des Materials gegeben, andererseits ist durch den Überdruck gewährleistet, dass im Falle einer Undichtigkeit innerhalb des Reaktors das Synthesegas direkt ins Spülgas strömt. Dadurch würde lediglich die CO₂-Abtrennrate vermindert, während der Prozess weiter betrieben werden kann. Der WGS-MR wird für einen H₂(max)-Abtrenngrad von 95 % ausgelegt. Das im Retentat verbleibende CO und H₂ wird anschließend in einer katalytischen Oxidation mit $\lambda = 1,02$ verbrannt. Das heiße Retentat, überwiegend aus CO₂ und H₂O bestehend, wird auf 30 °C abgekühlt. Die Abwärme wird soweit möglich zur HD-Dampfüberhitzung sowie zur HD-, MD- und ND-Dampferzeugung verwendet. Dabei kondensiert der größte Teil des Dampfes aus. Zur Einhaltung des zulässigen Wassergehaltes wird der restliche Dampf adsorptiv bis auf unter 100 ppm abgetrennt. Anschließend wird der CO₂-haltige Strom mit dem Tailgas aus dem Claus-Prozess gemischt und in einem mehrstufigen, zwischengekühlten Kompressor auf 120 bar verdichtet. Ein Teil des CO₂ wird rezirkuliert und zur Druckbeaufschlagung und pneumatischen Förderung des Kohlenstaubs eingesetzt.

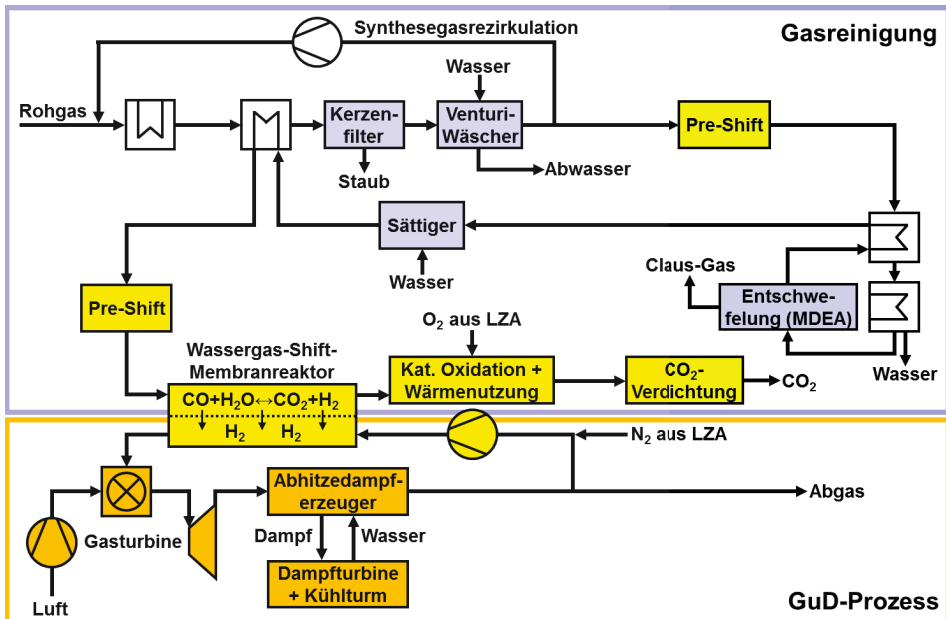


Abbildung 8.8 Fließbild des IGCC-Prozesses mit Pd-40Cu WGS-MR

Im WGS-MR wird der Wasserstoff im Spülgas verdünnt, befindet sich somit als Teil des Gasgemisches bereits auf Betriebsdruck, und wird so ohne weitere Behandlung der Brennkammer der Gasturbine zugeführt. Als Spülgas wird rezirkuliertes Abgas eingesetzt,

welches mit dem Stickstoff aus der LZA gemischt und komprimiert wird. Damit dieses gegenüber dem abgetrennten H_2 inert ist, wird beim Gasturbinenprozess die Frischluftmenge auf $\lambda = 1,1$ reduziert. So sinkt der Sauerstoffanteil im Spülgas auf 0,6 mol-%. Die Regulierung der Turbineneintrittstemperatur auf $TIT_{ISO} = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgt durch die Menge des rezirkulierten Gases. Dadurch wird der Wasserstoff im Brenngas entsprechend stark verdünnt (siehe Tabelle 8.6). Infolgedessen sinkt die adiabate Flammtemperatur und somit auch die während des Verbrennungsprozesses produzierte Menge an thermischem NO_x (siehe Anhang H). Die wichtigsten der Simulation zugrundeliegenden Prozessparameter sind in Tabelle 8.4 aufgelistet.

Tabelle 8.4 Parameter zur Simulation des IGCC-Prozesses mit Pd-40Cu WGS-MR

Bezeichnung	Größe
Wassergas-Shift-Membranreaktoren	
Verwendetes Membranmaterial	20 μm Pd-40Cu
Permeanz	$1,83 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0,5}$
H_2 -Selektivität	∞
$H_2(\text{max})$ -Abtrenngrad	95 %
Eintrittsdruck Synthese- und Spülgas	21,8 bar / 20,7 bar
Druckverlust Feed- und Spülgasseite	1 bar / 0,5 bar
H_2O/CO -Verhältnis vor 2. Pre-Shift	1,3 mol/mol
Nachbehandlung	
λ (katalytische Oxidation)	1,02
CO_2 -Verdichtung	120 bar
Gasturbine	
Brennkammerdruck	16,5 bar
λ (Frischluft)	1,10

Die Simulation ergab eine abgreifbare elektrische Leistung der Gasturbine von 231,5 MW. Diese setzt sich zusammen aus der Produktion der Turbine von 514,1 MW an mechanischer Leistung abzüglich des Bedarfs der beiden Gasturbinenverdichter für die Frischluft und das rezirkulierte Abgas von 71,4 MW bzw. 207,7 MW und des Verlustes im Generator von 3,5 MW. Da der Verdichter des Spülgases hier auch den Stickstoff aus der Luftzerlegungsanlage komprimiert, während dies in den anderen Fällen von einem separaten Verdichter durchgeführt wird, verschiebt sich der Aufwand. Infolgedessen fällt der Eigenbedarf niedriger aus, gleichzeitig ist aber auch weniger Leistung an der Gasturbine abgreifbar (siehe Tabelle 8.5). Die Dampfturbinenstromproduktion von 185,6 MW ist sogar höher als die des Referenz-IGCC, was durch die Abwärmenutzung des CO_2 -Stromes bewirkt wird. In Summe ergibt sich eine Bruttostromproduktion von 417,1 MW. Abzüglich des elektrischen Eigenbedarfs von 54,9 MW resultiert dies in einer Nettostromproduktion von 362,2 MW und einem Nettowirkungsgrad von 43,3 %. Dementsprechend beläuft sich der Wirkungsgradverlust auf 4,7 %-Punkte. Somit wurde dieser im Vergleich zur CO_2 -Abtrennung mittels Selexol-Wäsche halbiert.

Tabelle 8.5 Ergebnisse der Simulation des IGCC-Prozesses mit Pd-40Cu WGS-MR

	Referenz	Selexol	Pd-40Cu
Brennstoffwärmeeintrag (Heizwert)	837,5 MW		
Brennstoffwärmeeintrag (Brennwert)	872,2 MW		
Nettoleistung Gasturbine	318,9 MW	294,7 MW	231,5 MW
Nettoleistung Dampfturbine	151,9 MW	126,4 MW	185,6 MW
Bruttostromproduktion	470,8 MW	421,1 MW	417,1 MW
Eigenbedarf	68,8 MW	99,5 MW	54,9 MW
davon für CO ₂ -Kompression	-	19,0 MW	9,5 MW
Nettostromproduktion	401,9 MW	321,6 MW	362,2 MW
Netto-Wirkungsgrad (Heizwert)	47,99 %	38,40 %	43,25 %
Netto-Wirkungsgrad (Brennwert)	46,08 %	36,87 %	41,53 %
Wirkungsgradverlust (Heizwert)	-	9,59 %-Punkte	4,74 %-Punkte
CO ₂ -Ausstoß	661 g/kWh	81,8 g/kWh	-
CO ₂ -Vermeidungsgrad	-	87,6%	100%

Lediglich die Komponenten, die molekular durch die Kohle selbst und die über den 98 mol-% reinen Sauerstoffstrom eingetragen werden, verbleiben im CO₂-Produktstrom. So wird eine CO₂-Reinheit von 98,2 mol-% erreicht (siehe Tabelle 8.6). Würde theoretisch ein reiner Sauerstoffstrom eingesetzt, so würde die Reinheit auf 99,1 mol-% steigen. In jedem Fall werden die Reinheitsvorgaben (siehe Kapitel 0) eingehalten.

Tabelle 8.6 Zusammensetzung ausgewählter Stoffströme im IGCC-Prozess mit Pd-40Cu WGS-MR

	Synthesegas nach Vergaser	Synthesegas vor WGS-MR	Brenngas vor Turbine	Abgas nach Gasturbine	Abgeschiedener CO ₂ -Strom
Temperatur [°C]	1450	535	558	583	30
Druck [bar]	29,1	21,8	20,2	1,05	120
Stoffmengenstrom [mol/s]	2758	4571	13677	22577	1719
Massenstrom [kg/s]	56,4	86,5	319,6	606,3	74,8
Heizwert [MJ/kg]	12,16	7,23	1,79	-	-
x(H ₂) [mol-%]	29,27	41,66	17,27	-	-
x(CO) [mol-%]	61,24	12,71	-	-	-
x(H ₂ O) [mol-%]	4,79	21,07	2,67	12,96	<0,01
x(CO ₂) [mol-%]	2,76	23,94	0,02	0,02	98,24
x(CH ₄) [mol-%]	0,01	0,01	-	-	<0,01
x(N ₂) [mol-%]	0,75	0,45	78,77	85,51	1,20
x(O ₂) [mol-%]	0	0	0,50	0,61	0,07
x(Ar) [mol-%]	0,26	0,16	0,77	0,88	0,45

Bei dem gegebenen H_2 -(max)-Abtrenngrad und der verwendeten Membran mit einer Permeanz von $1,83 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0,5}$ [137] ergibt sich eine benötigte Membranfläche von 42560 m^2 . Abbildung 8.9 zeigt den Partialdruck- und Temperaturverlauf entlang der Membran. Dabei ist zu erkennen, dass trotz der hohen Eintrittstemperaturen von $535 \text{ }^\circ\text{C}$ des Synthesegases und $502 \text{ }^\circ\text{C}$ des Spülgases, die maximale Temperatur innerhalb des Reaktors mit $575 \text{ }^\circ\text{C}$ unterhalb der maximal zulässigen Temperatur von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt.

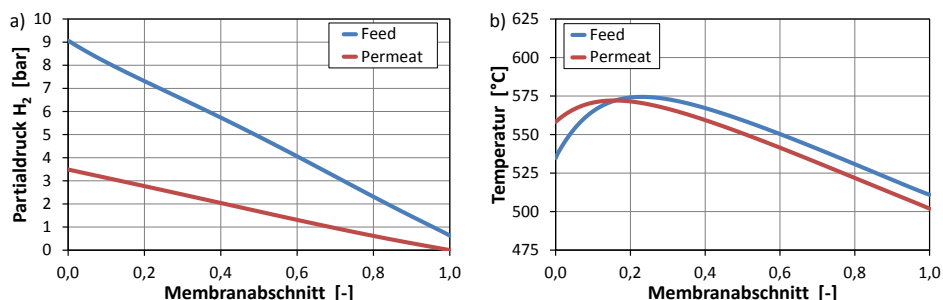


Abbildung 8.9 Partialdruck- und Temperaturverlauf des Pd-40Cu WGS-MR im IGCC

8.3 Prozessparametervariationen

Im Folgenden wird der Einfluss verschiedener Parameter näher betrachtet, um quantitativ die häufig gegenläufigen Auswirkungen auf den erzielbaren Wirkungsgrad und die benötigte Membranfläche zu beurteilen. Da es sich bei letzterer um einen Spezialfall für eine gewählte Permeanz handelt, ist hier insbesondere die relative Änderung aussagekräftig. Zu den variierten Parametern zählen:

- der H_2 -(max)-Abtrenngrad,
- das Druckniveau auf der Feed-Seite und
- das H_2O/CO -Verhältnis.

8.3.1 Variation des H_2 -(max)-Abtrenngrades

Durch die Variation des H_2 -(max)-Abtrenngrades kann bei der Prozessauslegung ein Kompromiss zwischen benötigter Membranfläche im WGS-MR und erzielttem Wirkungsgrad erreicht werden. Abbildung 8.10 zeigt für Abtrenngrade zwischen 80 und 98 %, den resultierenden Wirkungsgrad und die benötigte Membranfläche. Dabei ist zu erkennen, dass für steigende H_2 -(max)-Abtrenngrade die benötigte Membranfläche überproportional ansteigt. So verringert sich bei einem H_2 -(max)-Abtrenngrad von 90 % die benötigte Membranfläche um 14 %. Gleichzeitig sinkt der Wirkungsgrad um 0,9 %-Punkte. Dies wird zum einen dadurch verursacht, dass weniger Brennstoff der Gasturbine zugeführt wird, welcher stattdessen mittels der katalytischen Oxidation nur zur Dampfproduktion verwendet werden kann. Zum anderen erhöht sich der Sauerstoffbedarf für die katalytische Oxidation, so dass sich der Leistungsbedarf der Luftzerlegungsanlage

erhöht. Im Falle von nicht-ideal-selektiven Membranen wird durch eine Verringerung der Membranfläche ebenfalls der Grad der Co-Permeation verringert.

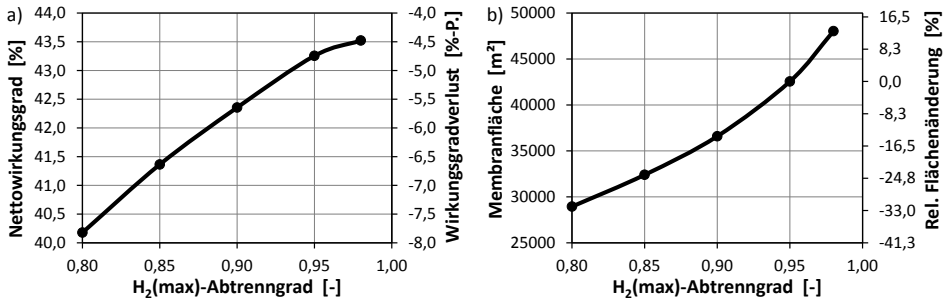


Abbildung 8.10 Gesamtwirkungsgrad und benötigte Membranfläche in Abhängigkeit des $H_2(\max)$ -Abtrenngrades

Ob eine Verringerung oder Erhöhung des $H_2(\max)$ -Abtrenngrades sinnvoll ist, muss im Einzelfall für konkrete Membranmaterialien nach wirtschaftlichen Kriterien beurteilt werden.

8.3.2 Variation des Vergasungsdruckniveaus

Eine weitere Möglichkeit der Reduktion der benötigten Membranfläche besteht in der Erhöhung des Druckniveaus auf der Feedseite, indem der Vergasungsdruck erhöht wird. Abbildung 8.11 zeigt die Auswirkungen von verschiedenen Überdruckniveaus von 0,1 bis 20 bar auf den Wirkungsgrad und die benötigte Membranfläche. Daraus ist ersichtlich, dass insbesondere ein kleiner Überdruck von 5 bar eine erhebliche Reduktion der Fläche von 20 % bewirkt, während der Wirkungsgrad um 0,1 %-Punkte sinkt. Dies wird durch den erhöhten Kompressionsbedarf der Eduktströme für die Vergasung verursacht. Gleichzeitig sinkt der Aufwand der CO_2 -Kompression, da der Produktstrom entsprechend auf einem höheren Druckniveau anfällt.

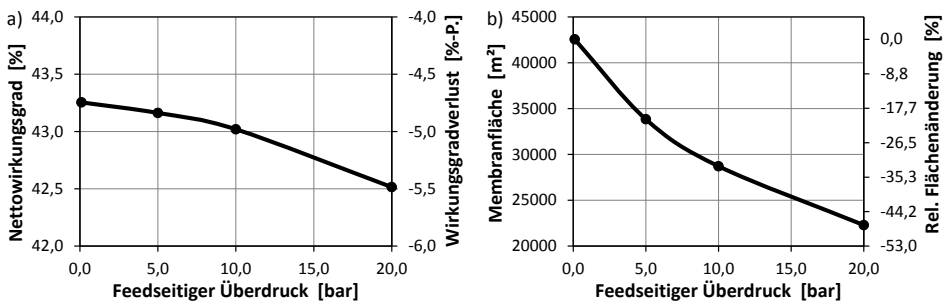


Abbildung 8.11 Gesamtwirkungsgrad und benötigte Membranfläche in Abhängigkeit des feedseitigen Überdrucks

Neben der wirtschaftlichen Optimierung des Prozesses muss hier zusätzlich die Fähigkeit der Membran, Druckunterschieden standzuhalten, betrachtet werden, und es ist zu klären, welcher Aufwand gerechtfertigt ist, um die mechanische Stabilität für geforderte

Druckunterschiede zu erreichen. So können Membranen für druckausgeglichene Systeme gezielt hinsichtlich der Permeanz optimiert werden, während bei Druckunterschieden stabilisierende Elemente mit berücksichtigt werden müssen.

8.3.3 Variation des H_2O/CO -Verhältnis im Membranreaktor

Das H_2O/CO -Verhältnis im WGS-MR muss nach verschiedenen Kriterien ausgelegt werden. Damit theoretisch die gesamte Menge CO umgesetzt werden kann, ist das stöchiometrische Verhältnis zugleich das absolute Minimum. Zusätzlich besteht im relevanten Temperaturbereich die Gefahr der Russbildung durch die Boudouardreaktion [158]. Diese kann durch ein erhöhtes H_2O/CO -Verhältnis unterdrückt werden. Der genaue Wert ist dabei von dem Verlauf der Feedzusammensetzung, der Betriebstemperatur und dem verwendeten Katalysator abhängig, da verschiedene Katalysatoren durch ihre Selektivitäten unterschiedliche Anfälligkeiten zur Russbildung haben [158]. Trotzdem wird generell ein möglichst niedriges H_2O/CO -Verhältnis angestrebt, weil die Erhöhung des Dampfgehaltes zu starken energetischen Einbußen führt.

Da das notwendige H_2O/CO -Verhältnis nur für konkrete Membranreaktoren mit festgelegten Werten für Eduktzusammensetzung und Temperaturbereich experimentell ermittelt werden kann, wird zur Bestimmung des Einflusses eine Variation durchgeführt. Abbildung 8.12 zeigt für im Sättiger eingestellte H_2O/CO -Verhältnisse zwischen 1,3 und 2,0 den resultierenden Wirkungsgrad sowie die benötigte Membranfläche. So verursacht eine Erhöhung des H_2O/CO -Verhältnis von 1,3 auf 2,0 eine signifikante Reduktion des Wirkungsgrades von 1,9 %-Punkten. Zusätzlich bewirkt der zusätzliche Dampfstrom eine Verdünnung. Infolgedessen sinkt der mittlere H_2 -Partialdruck und die benötigte Membranfläche steigt.

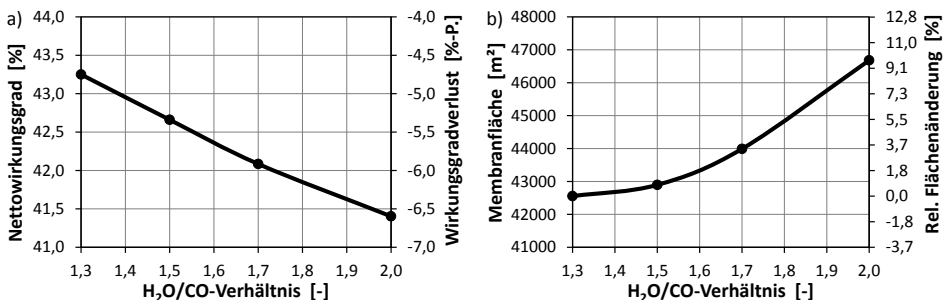


Abbildung 8.12 Gesamtwirkungsgrad und benötigte Membranfläche in Abhängigkeit des H_2O/CO -Verhältnisses

8.4 Einsatz von dampfleitenden Membranen

Zur Erhöhung des Wirkungsgrades und zur Reduktion der Effizienzabhängigkeit des Prozesses vom H_2O/CO -Verhältnis wurden im Rahmen dieser Arbeit Varianten zum Einsatz von dampfpermeablen Membranen zur verbesserten Ausnutzung des Dampfgehaltes entworfen und untersucht [159]. Diese existieren heute bereits in Form

von Polymermembranen, welche Dampf mit einer hohen Permeanz und einer hohen Selektivität durchlassen. Alternativ versprechen graphenbasierte Membranen ideale Selektivität von Wasserdampf bei gleichzeitig großer Permeanz [160].

Diese Membran-Dampfrekuperatoren können auf zwei Weisen im IGCC mit CO_2 -Abtrennung genutzt werden:

1. Einsatz zur Rückgewinnung des überschüssigen Dampfes hinter dem WGS-MR zur Vorbefeuchtung des Synthesegases (Dampfrezirkulation)
2. Einsatz zur Überbrückung des Dampfanteils über die Entschwefelung

8.4.1 Dampfrezirkulation

Hinter dem WGS-MR befindet sich der unverbrauchte Dampf weiterhin ungenutzt im CO_2 -Gasstrom. Der Dampfstrom wird durch die katalytische Oxidation des verbleibenden Wasserstoffs noch weiter erhöht. Damit dieser Dampfanteil nicht ungenutzt bei der Abkühlung des CO_2 -Stroms auskondensiert wird, kann eine Polymermembran zur Dampfrezirkulation eingesetzt werden. Im Anschluss an die Abkühlung des CO_2 -Stroms zur ND-Dampfproduktion besitzt das Gas eine Temperatur von $170\text{ }^\circ\text{C}$, welche im zulässigen Temperaturbereich für Hochtemperatur-Polymermembranen liegt. Auf der Gegenseite wird das mit $146\text{ }^\circ\text{C}$ auf $0,5\text{ mol-}\%$ H_2O getrocknete Synthesegas aus der Entschwefelung der Membran zugeführt, so dass der Dampf im Gegenstrom übertragen und somit das trockene Synthesegas vorbefeuchtet wird. So wird die zuzuführende Menge an Dampf im Sättiger annähernd auf die stöchiometrische Menge Wasserdampf reduziert.

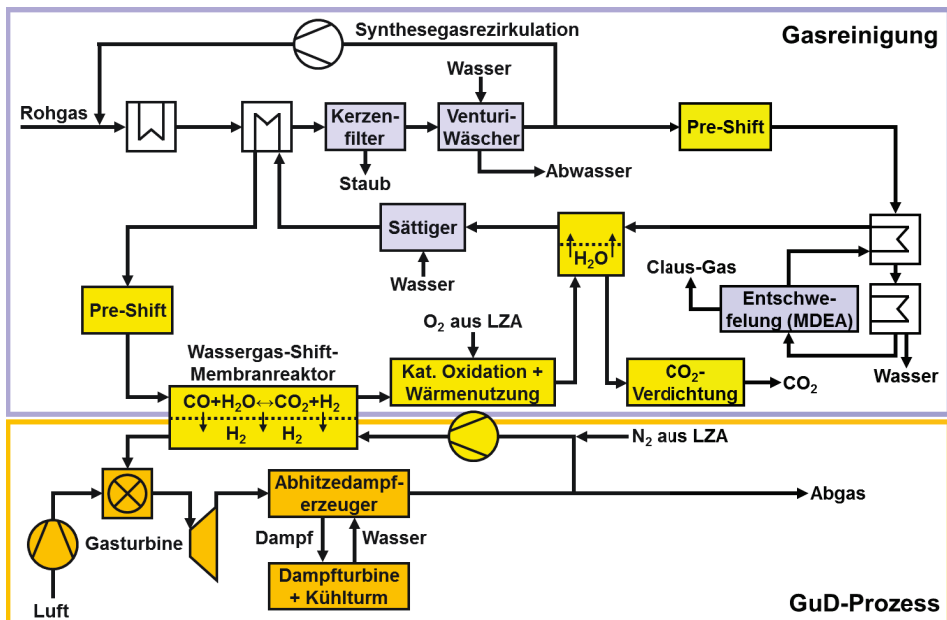


Abbildung 8.13 Fließbild des IGCC-Prozesses mit Pd-40Cu WGS-MR und Dampfrezirkulation

8.4.2 Dampfüberbrückung

Die zweite Einsatzmöglichkeit besteht in der Dampfüberbrückung, bei der die Polymermembran zwischen dem dampfhaltigen Rohgas vor der Entschwefelung und dem dampfarmen Reingas nach der Entschwefelung positioniert wird, um den Dampf an letzteren zu übertragen. Dadurch wird verhindert, dass der Dampfanteil ungenutzt bei der Abkühlung im Bereich der Entschwefelung auskondensiert. Beim Referenz-IGCC führt diese Dampfüberbrückung zu einer Steigerung des Wirkungsgrades um 0,45 %-Punkte. Im Falle des IGCC-Konzeptes mit WGS-MR wird der Dampfanteil bereits in der ersten Pre-Shift-Stufe genutzt. Diese verursacht jedoch eine Erhöhung des CO_2 -Anteils und folglich, bedingt durch die steigende Co-Absorption, auch des Energieaufwandes für die Entschwefelung. Durch den Einsatz einer Dampfüberbrückung kann auf eine Pre-Shift-Stufe vor der Entschwefelung verzichtet werden. Soll jedoch zusätzlich auch die Dampfzirkulation eingesetzt werden, muss die Pre-Shift-Stufe im Anschluss an die Dampfüberbrückung erfolgen, um den Dampfanteil vor der Dampfzirkulation wieder zu senken (siehe Abbildung 8.14).

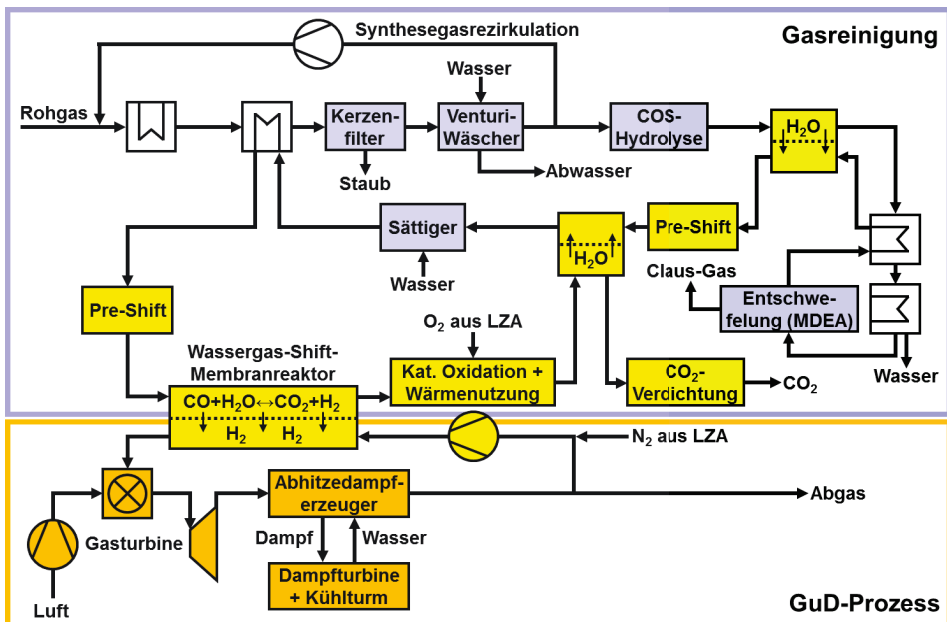


Abbildung 8.14 Fließbild des IGCC-Prozesses mit Pd-40Cu und Dampfzirkulation und -überbrückung

8.4.3 Simulationsergebnisse

Die Simulation ergibt dabei, dass der Wirkungsgrad für ein $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ -Verhältnis von 1,3 beim WGS-MR-IGCC mit Dampfzirkulation um 0,7 %-Punkte höher liegt als beim WGS-MR-IGCC ohne Dampfmembran. Die benötigte Membranfläche des WGS-MR ändert sich dabei nicht, da die Randbedingungen im WGS-MR unverändert bleiben. Für die

Polymermembran ergab sich die erforderliche Fläche zu 900 m². Für das zweite Konzept, welches die Dampfrezirkulation mit der Dampfüberbrückung kombiniert, ergibt sich ein um weitere 0,4 %-Punkte erhöhter Wirkungsgrad. Allerdings resultiert diese Prozessänderung ebenfalls in einem Anstieg der benötigten Membranfläche (siehe Abbildung 8.15 b). Dies ist durch die fehlende Co-Absorption des CO₂ in der Entschwefelung bedingt. Dadurch erhöht sich der CO₂-Anteil im Synthesegas, was sowohl zur Verdünnung des H₂ als auch zur Gleichgewichtsverschiebung der Wassergas-Shift-Reaktion zur Eduktseite führt. Hier wurde die benötigte Polymer-Membranfläche zur Dampfüberbrückung zu 1650 m² berechnet.

Tabelle 8.7 Parameter für Einsatz von Dampfrekuperatoren

Bezeichnung	Größe
Dampfrekuperatoren	
Permeanz	100 m ³ _(i.N.) m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹
H ₂ O-Selektivität	∞
Minimale H ₂ O-Partialdruckdifferenz	100 mbar

Bei einer Erhöhung des H₂O/CO-Verhältnisses wird der Vorteil der Dampfrezirkulation weiter gesteigert. Während beim WGS-MR-IGCC ohne Dampfmembran bei einer Erhöhung von 1,3 auf 2,0 der Wirkungsgrad um weitere 1,9 %-Punkte fällt, ist er bei den beiden Varianten mit Dampfmembran annähernd konstant und fällt nur um 0,3 %-Punkte. Dadurch kann für diese Konzepte das H₂O/CO-Verhältnis in großen Bereichen variiert werden, ohne dass dies zu einem erheblichen energetischen Mehraufwand führt. Dies ermöglicht die Einstellung des H₂O/CO-Verhältnisses nach weiteren Kriterien, wie dem notwendigen Dampfanteil zur Unterdrückung der Boudouardreaktion. Für die Dampfmembran zur Dampfüberbrückung bedarf es einer wirtschaftlichen Betrachtung, um zu beurteilen, ob der energetische Vorteil im Vergleich zu den Mehrkosten durch die erhöhte Membranfläche überwiegt.

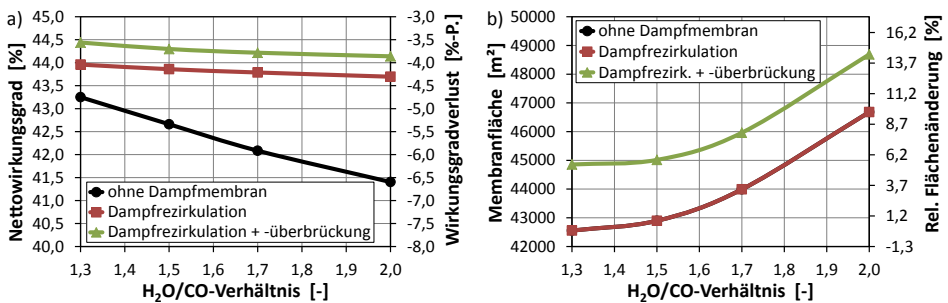


Abbildung 8.15 Gesamtwirkungsgrad und benötigte Membranfläche der verschiedenen Pd-40Cu WGS-MR-Konzepte in Abhängigkeit des H₂O/CO-Verhältnisses

8.5 Ergebnisse der Konzeptentwicklung und Simulation

Das zentrale energetische Problem für eine CO₂-Abtrennung aus einem IGCC ist die erforderliche Umwandlung des CO im Synthesegas in CO₂ mittels der Wassergas-Shift-Reaktion (WGS-Reaktion). Eine simultane H₂-Abtrennung in einem Membranreaktor (WGS-MR) beeinflusst das Reaktionsgleichgewicht in günstiger Weise und verspricht daher starke energetische Synergieeffekte. Die Analyse der Integration des WGS-MR ergab die folgenden wesentlichen Erkenntnisse hinsichtlich der bereitzustellenden Prozessrahmenbedingungen und der Membranwahl:

- Eine H₂-selektive Membrantrennung hat gegenüber CO₂-selektiver Membrantrennung das höhere Potential zur effizienten CO₂-Abtrennung, wenn diese für einen 4-End-Betrieb mit Spülgas anstatt für einen 3-End-Betrieb konzipiert wird. Dieser ermöglicht es, sowohl alle Produktströme des Trennprozesses auf erhöhtem Druckniveau bereitzustellen, als auch die H₂-Rekompression für die Gasturbine zu vermeiden.
- H₂-selektive Membranen sind weiter fortgeschritten und können im relevanten WGS-MR-Temperaturbereich von 200 bis über 600 °C betrieben werden.
- Generell wirkt sich eine Erhöhung der Spülgasmenge positiv auf die benötigte Membranfläche sowie den CO₂-Rückhaltegrad und die erzielbare CO₂-Reinheit aus. Soll zusätzlich ein innerer Wärmestau vermieden und die maximale Temperaturerhöhung innerhalb des Reaktors auf 100 K begrenzt werden sowie die Reaktionswärme der WGS-Reaktion vom Spülgas aufgenommen werden, ist ein minimales Spülgas/Synthesegas-Verhältnis von 1,8 mol/mol erforderlich.

Eine Maßnahme, die das leistet, besteht darin, den Abgasstrom des GuD-Prozesses mittels Reduktion des Luftüberschusses in der Gasturbine auf $\lambda = 1,1$ in ein geeignetes O₂-armes Spülgas für den WGS-MR umzuwandeln. Im Gegensatz zu den bisher in der Literatur beschriebenen Varianten, die als Spülgas Stickstoff aus der Lufterlegungsanlage oder Dampf aus dem Wasser-Dampf-Kreislauf nutzen, kann durch diese neuartige Abgasrückführung ein wesentlich höheres Spülgas/Synthesegas-Verhältnis von über 2,5 mol/mol erreicht werden.

Die Modifikation des GuD-Prozesses wurde mit einem ideal H₂-selektiven Pd-40Cu WGS-MR in einem Konzept umgesetzt und simuliert. Bei druckausgeglichener Betriebsweise des Membranreaktors ergab sich für ein H₂O/CO-Verhältnis des Synthesegases von 1,3 mol/mol und für einen auf die theoretisch maximal gebildete H₂-Menge bezogenen H₂(max)-Abtrenngrad im WGS-MR von 95 % ein Nettowirkungsgrad von 43,3 % bei vollständiger Abtrennung des CO₂, welches den Prozess mit einer Reinheit von 98,2 mol-% bei 120 bar verlässt. Durch Halbierung der CO₂-Kompressionsleistung, Reduktion des H₂O/CO-Verhältnisses sowie der verbesserten Nutzung der WGS-Reaktionswärme konnte somit der Wirkungsgradverlust auf 4,7 %-Punkte im Vergleich zur Variante mit der Selexol-Wäsche halbiert werden.

Zusätzlich wurden zur Beurteilung des Prozesses mehrere Prozessparametervariationen durchgeführt:

- Eine Erhöhung des $H_2(\text{max})$ -Abtrenngrades resultiert einerseits in einer signifikanten Steigerung des Wirkungsgrades und andererseits in einer Erhöhung der benötigten Membranfläche. Die endgültige Auslegung muss unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten optimiert werden, um den jeweiligen Effekt in den Stromgestehungskosten zu berücksichtigen (siehe Anhang I).
- Durch Erhöhung des Vergasungsdruckniveaus und damit des feedseitigen Überdrucks ist eine erhebliche Membranflächenreduktion bei gleichzeitig nahezu unverändertem Wirkungsgrad möglich. Infolgedessen kann so eine erhebliche Membrankostenersparnis erzielt werden, jedoch muss dabei die mechanische Stabilität der Membran berücksichtigt werden.
- Sollte das H_2O/CO -Verhältnis aufgrund der Gefahr der Rußbildung erhöht werden müssen, so wirkt sich das sehr negativ auf den Dampfprozess des Kraftwerks aus. Ein Anstieg des H_2O/CO -Verhältnisses von 1,3 auf 2,0 mol/mol verursacht beispielsweise eine signifikante Reduktion des Wirkungsgrades um 1,9 %-Punkte.

Über das entwickelte Konzept hinaus wurde zusätzlich ein neuartiger Ansatz zur Verbesserung der Prozessführung vorgeschlagen, welcher unter Verwendung von dampfpermeablen Membranen als Dampfreakuperatoren den Dampfhaushalt innerhalb des IGCC-Prozesses mit WGS-MR optimiert. Dabei wurden zwei Integrationsmöglichkeiten aufgezeigt:

1. **Dampfrezirkulation nach dem WGS-MR** – Die Rückgewinnung des überschüssigen Dampfes hinter dem WGS-MR zur Vorbefeuchtung des Synthesegases vor dem Sättiger führt im Auslegungsfall zu einer Wirkungsgradsteigerung von 0,7 %-Punkten im Vergleich zum Fall ohne Dampfrezirkulation. Zusätzlich fällt der Wirkungsgrad bei einer Erhöhung des H_2O/CO -Verhältnisses von 1,3 auf 2,0 mol/mol nur noch um 0,3 %-Punkte anstatt um 1,9 %-Punkte. Dadurch erlaubt der Einsatz der Dampfrezirkulation eine flexiblere Betriebsweise des Kraftwerkprozesses.
2. **Dampfüberbrückung der Entschwefelung** – Durch Vorbeiführung des Dampfanteils an der Entschwefelung wird eine weitere Erhöhung des Wirkungsgrades um 0,4 %-Punkte auf 44,4 % erreicht. Die veränderten Gaszusammensetzungen führen nun aber auch zu einem Anstieg an benötigter Membranfläche. Hier bedarf es ebenfalls einer wirtschaftlichen Betrachtung, um zu beurteilen, ob der energetische Vorteil im Vergleich zu den gestiegenen Kosten durch erhöhte Membranfläche überwiegt (siehe Anhang I).

9 Einsatz alternativer Membranmaterialien

Bedingt durch die hohen Materialkosten der metallischen Membranen wird an alternativen, potentiell kostengünstigeren Membranmaterialien geforscht und diese zu Abtrennmodulen entwickelt. Im Bereich der H₂-abtrennenden Medien zählen dazu insbesondere die mikroporösen und die protonenleitenden Membranen. Zur Abschätzung derer Potentiale werden im Folgenden die entwickelten WGS-MR-Konzepte mit dampfpermeablen Membranen als Basis verwendet und hinsichtlich der jeweiligen Membrananforderungen angepasst. Anschließend werden die Prozesse simuliert und ausgewertet.

9.1 Mikroporöse Membranen

Die Trennung von Gasen durch mikroporöse Membranen erfolgt mittels des Molekularsiebeffekts bei der Umströmung kristalliner oder amorpher Materialien mit definierten Porengrößen. Dabei haben sich insbesondere Silica-Membranen aufgrund ihrer günstigen Herstellung und chemischen Beständigkeit als relevant für die H₂-Abtrennung erwiesen. Hinsichtlich der Prozessintegration muss dabei beachtet werden, dass diese eine obere Betriebstemperaturgrenze besitzen, um Sinterung zu verhindern. Diese wird hier zu 450 °C gesetzt. Des Weiteren haftet den mikroporösen Membranen das Charakteristikum eines nicht ideal-selektiven Permeationsverhaltens an. Dabei besteht je nach konkreter Materialgestaltung ein großes Spektrum an erzielbaren Permeanzen und sich daraus ergebenden Selektivitäten (als das Verhältnis der jeweiligen Permeanzen). Für mikroporöse Silica-Membranen liegen übliche Werte der Permeanz zwischen 10⁻⁵ und 10⁻⁸ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ (siehe Tabelle 3.10). Hier wird eine Permeanz von 1,2 x 10⁻⁷ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ gewählt. Um zusätzlich den Effekt der nicht-idealen Trennung zu untersuchen, wird eine Parametervariation der drei Selektivitäten von H₂ gegenüber CO₂, N₂ und H₂O durchgeführt.

Die Anpassung der Betriebstemperatur kann dabei auf unterschiedliche Weisen erfolgen. Die sich einstellende Betriebstemperatur der Membran wird zum größten Teil durch die Eintrittstemperatur des Spülgases bestimmt. Um diese zu reduzieren, bestehen mehrere Möglichkeiten:

- Übertragung der Wärme mittels Wärmetauscher auf einen anderen Prozessstrom
- Direkte Abkühlung, beispielsweise durch Einspritzung von Wasser
- Zwischengekühlte zweistufige Ausführung des Kompressors zur Verdichtung des Abgases

Aufgrund des großen Massenstroms des Spülgases und seines mittleren Temperaturniveaus ist auch die Menge an Wärme groß und kann nicht sinnvoll im Prozess genutzt werden. Deswegen kann hier die erste Möglichkeit nicht angewendet werden.

Alternativ führt eine Einspritzung von Wasser in das Spülgas vor dem WGS-MR zu einer einfachen und kostengünstigen Möglichkeit, die Temperatur zu regulieren. In diesem Fall wird dafür vorgewärmtes MD-Wasser aus dem Wasserdampf-Kreislauf verwendet und der Spülgasstrom auf 350 °C abgekühlt. Zur Abkühlung des zweiten Eingangsstroms des

WGS-MR wird nach der Pre-Shift-Stufe zwischen dem heißen Synthesegas und dem Permeatstrom ein Rekuperator eingebaut (siehe Abbildung 9.1). Dieser Aufbau führt zu einem Gesamtwirkungsgrad von 42,5 % für die Variante mit Dampfzirkulation und 43,0 % bei der zusätzlichen Verwendung einer Dampfüberbrückung (siehe Tabelle 9.1). Somit liegen diese um 1,5 beziehungsweise 1,4 %-Punkte unterhalb der Vergleichsprozesse mit der Pd-Membran. Der niedrigere Wirkungsgrad ist zum einen durch die reduzierte resultierende Temperatur des Brenngases, zum anderen durch den energetischen Verlust des eingespritzten Wassers begründet.

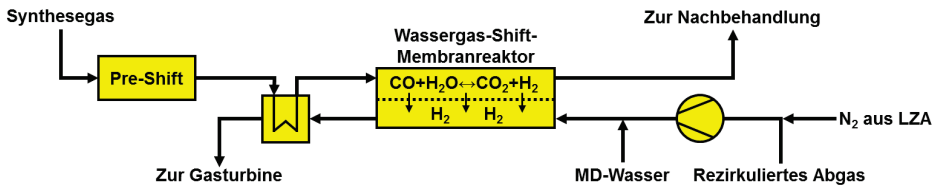


Abbildung 9.1 Integration der mikroporösen Membran mit MD-Wassereinspritzung

Eine weitere Möglichkeit der Temperaturanpassung des Spülgases besteht in der Verwendung eines zweistufigen Kompressors mit Zwischenkühlung. Durch die Abkühlung des rezirkulierten Abgases nach der ersten Verdichterstufe auf 30 °C sinkt die resultierende Endtemperatur von 510 auf 310 °C. Hierbei ergeben sich die resultierenden Gesamtwirkungsgrade zu 43,0 % für den Fall der Dampfzirkulation und 43,5 % für den Fall mit zusätzlicher Dampfüberbrückung und sind somit um 0,5 %-Punkte effizienter als die jeweilige Variante mit Wassereinspritzung.

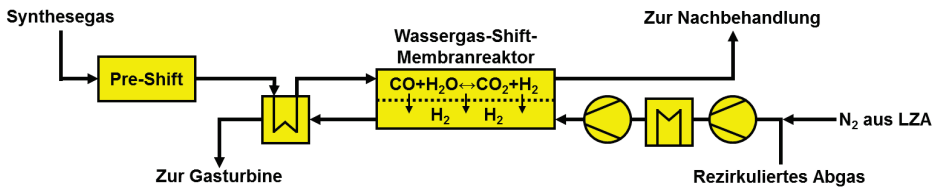


Abbildung 9.2 Integration der mikroporösen Membran mit 2-stufiger Kompression des Abgases

Die benötigte Membranfläche beträgt in allen Fällen ca. 50.000 m². Aufgrund des umgekehrt proportionalen Zusammenhangs führt eine Verdopplung der Permeanz zu einer Halbierung der Membranfläche, wohingegen der Gesamtwirkungsgrad nahezu unabhängig davon ist. In Anbetracht der vergleichsweise niedrig gewählten Permeanz bedeutet dies, dass die benötigte Fläche bei mikroporösen Membranen gering ausfällt. Dies ist begründet durch die lineare Abhängigkeit zwischen dem permeierenden Fluss und der treibenden Partialdruckdifferenz und vor allem dadurch, dass diese bei den gegebenen Rahmenbedingungen mit der hohen Spülgasmenge durchweg im Bereich mehrerer bar liegt.

Tabelle 9.1 Simulationsergebnisse der Varianten des IGCC-Prozesses mit mikroporösen WGS-MR

	WGS-MR (Pd-40Cu Membran) mit Dampfzirkulation	WGS-MR (mikroporöse Membran) mit Dampfzirkulation	WGS-MR (mikroporöse Membran) mit Dampfzirkulation
		MD-Wassereinspritzung	2-stufiger Komp.
Nettoleistung Gasturbine	231,3 MW	239,4 MW	246,8 MW
Nettoleistung Dampfturbine	191,8 MW	170,9 MW	167,4 MW
Bruttostromproduktion	423,1 MW	410,3 MW	414,2 MW
Eigenbedarf	54,9 MW	54,5 MW	54,2 MW
Nettostromproduktion	368,1 MW	355,8 MW	360,0 MW
Netto-Wirkungsgrad (Heizwert)	43,96 %	42,49 %	42,99 %
Wirkungsgradverlust	4,03 %-Punkte	5,50 %-Punkte	5,00 %-Punkte
Membranfläche	42555 m ²	51458 m ²	48543 m ²
	WGS-MR (Pd-40Cu Membran) mit Dampfzirkulation + -überbrückung	WGS-MR (mikroporöse Membran) mit Dampfzirkulation + -überbrückung	WGS-MR (mikroporöse Membran) mit Dampfzirkulation + -überbrückung
		MD-Wassereinspritzung	2-stufiger Komp.
Nettoleistung Gasturbine	231,7 MW	240,0 MW	247,7 MW
Nettoleistung Dampfturbine	194,5 MW	173,7 MW	169,6 MW
Bruttostromproduktion	426,3 MW	413,7 MW	417,3 MW
Eigenbedarf	54,1 MW	53,5 MW	53,1 MW
Nettostromproduktion	372,2 MW	360,2 MW	364,1 MW
Netto-Wirkungsgrad (Heizwert)	44,44 %	43,01 %	43,48 %
Wirkungsgradverlust	3,55 %-Punkte	4,98 %-Punkte	4,51 %-Punkte
Membranfläche	44857 m ²	54238 m ²	50846 m ²

9.1.1 Variation der H₂/CO₂-Selektivität

Trotz der dreiatomigen Zusammensetzung des Kohlendioxidmoleküls ist dieses aufgrund der starken Bindungskräfte mit einem kinetischen Durchmesser von 0,330 nm im Vergleich zu 0,289 nm für Wasserstoff relativ klein. Dadurch können sich je nach Membranmaterial H₂/CO₂-Selektivitäten bis herab zu 5 ergeben (siehe Tabelle 3.10).

Dies führt zu einer erheblichen Co-Permeation des CO₂ von der Feed- auf die Permeatseite, wodurch der CO₂-Rückhaltegrad der Membran und der sich daraus ergebende CO₂-Abtrenngrad des Kraftwerks stark abnehmen. Bei einem geforderten

CO₂-Abtrenngrad von 90 % muss der CO₂-Rückhaltegrad ebenfalls mindesten 90 % betragen, wofür eine H₂/CO₂-Selektivität größer 40 erforderlich ist (vgl. Abbildung 9.3).

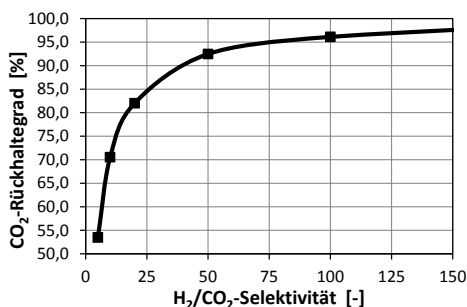


Abbildung 9.3 Einfluss der H₂/CO₂-Selektivität auf den CO₂-Rückhaltegrad des mikroporösen WGS-MR im IGCC-Prozess mit Dampfzirkulation

Durch die CO₂-Permeation ins Spülgas ergeben sich dabei weitere Effekte. Dazu zählt eine Reduktion der erforderlichen Membranfläche, da nun ebenfalls das zweite Produkt der WGS-Reaktion abgezogen wird. Dadurch wird zum einen das chemische Gleichgewicht dieser Reaktion verschoben, zum anderen erhöht sich der Partialdruck des Wasserstoffs, so dass dessen treibende Kraft zur Permeation steigt. Ein weiterer Effekt findet sich in der Erhöhung des Permeatmassenstroms, welcher zur Gasturbine geleitet wird. Infolgedessen steigt die abgreifbare Leistung der Gasturbine. Simultan sinkt im gleichen Maße der zu komprimierende Massenstrom im CO₂-Verdichter. Beides führt dazu, dass die Nettoleistung des Kraftwerks steigt (siehe Abbildung 9.4).

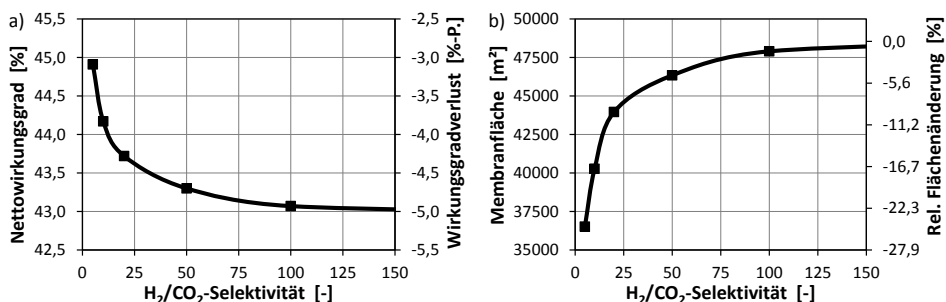


Abbildung 9.4 Einfluss der H₂/CO₂-Selektivität auf den Gesamtwirkungsgrad (a) und die benötigte Membranfläche (b) im IGCC-Prozess mit mikroporösem WGS-MR mit Dampfzirkulation

9.1.2 Variation der H₂/N₂-Selektivität

Beim 4-End-Betrieb kommt auch der H₂/N₂-Selektivität eine entscheidende Bedeutung zu, da hier der in Gegenrichtung zum Wasserstoff permeierende Stickstoff zu einer zusätzlichen Verunreinigung des CO₂-Retentats führt. Aufgrund des vergleichsweise großen kinetischen Durchmessers von N₂ mit 0,364 nm liegen erzielte H₂/N₂-Selektivitäten in der Regel zwischen 50 und 400.

Abbildung 9.5 zeigt für verschiedene H_2/N_2 -Selektivitäten die resultierende CO_2 -Reinheit nach der katalytischen Oxidation und Wasserabscheidung. Daraus ist ersichtlich, dass für eine minimale Reinheit von 95 mol-% bereits eine H_2/N_2 -Selektivität von ca. 200 erforderlich ist. Eine Möglichkeit, die Anforderung an die Membran zu senken, besteht in der Anlegung eines Überdrucks auf der Feed-Seite. So wird die Triebkraft für die H_2 -Permeation erhöht, wodurch sich die benötigte Membranfläche verringert. Gleichzeitig bleibt die N_2 -Permeationsstromdichte annähernd konstant, so dass der Grad der Verunreinigungen im CO_2 abnimmt. Infolgedessen sinkt die erforderliche H_2/N_2 -Selektivität bei einem Überdruck von 10 bar für gleichbleibende Reinheit auf ca. 105.

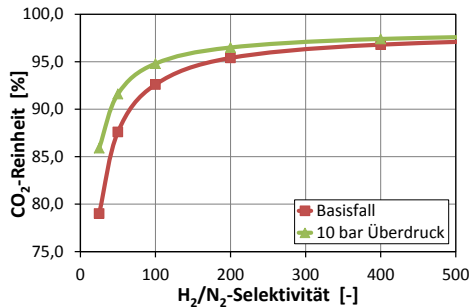


Abbildung 9.5 Einfluss der H_2/N_2 -Selektivität auf die CO_2 -Reinheit beim IGCC mit mikroporösem WGS-MR mit Dampfzirkulation

Aus energetischer Sicht führt ein steigender Grad an Verunreinigungen zu einer Erhöhung der benötigten Verdichterleistung, sowohl für den Kompressor der Abgaszirkulation als auch für den CO_2 -Verdichter. Die benötigte Membranfläche bleibt bei H_2/N_2 -Selektivitäten >50 nahezu unverändert.

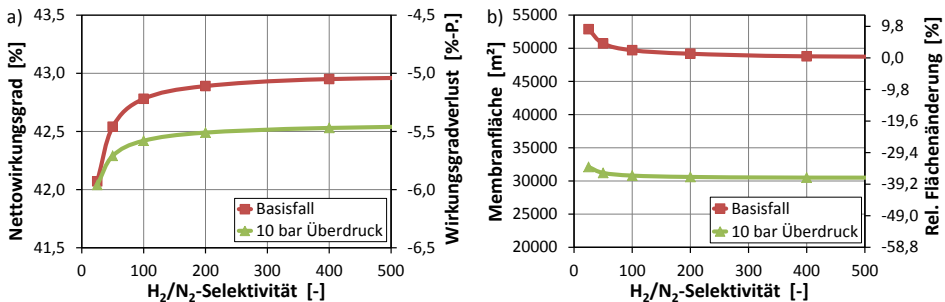


Abbildung 9.6 Einfluss der H_2/N_2 -Selektivität auf den Gesamtwirkungsgrad (a) und die benötigte Membranfläche (b) im IGCC-Prozess mit mikroporösem WGS-MR mit Dampfzirkulation

9.1.3 Variation der H_2/H_2O -Selektivität

Wasserdampf ist mit einem kinetischen Durchmesser von 0,265 nm sogar noch kleiner als Wasserstoff. Insofern müsste es durch mikroporöse Membranen sogar noch schneller permeieren, so dass sich eine H_2/H_2O -Selektivität kleiner 1 ergeben müsste. Jedoch haben Messungen mit cobalt-dotierten Silica-Membranen Selektivitäten zwischen 5 und

40 ergeben [161]. Dies lässt darauf schließen, dass die Selektivität nicht allein von dem kinetischen Durchmesser, sondern auch von weiteren Parametern, wie beispielsweise der Polarität, abhängig ist.

Die Variation der H_2/H_2O -Selektivität im WGS-MR hat ergeben, dass für Werte größer 10 der Gesamtwirkungsgrad und die benötigte Membranfläche nahezu unverändert bleiben. Die Permeationsstromdichte des Wasserdampfes ist so niedrig, dass sich der H_2O -Partialdruck nicht signifikant ändert. Für niedrigere Selektivitäten wird in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur der Punkt erreicht, an dem der Wasserdampf so schnell permeiert, dass kein Edukt mehr für die WGS-Reaktion zur Verfügung steht. So kann für die Variante mit dem 2-stufigen Kompressor bei einer H_2/H_2O -Selektivität von 1 der gewünschte $H_2(\max)$ -Abtrenngrad von 95% nicht mehr erreicht werden. Hingegen existiert bei der Variante mit MD-Wassereinspritzung ein erhöhter Dampfgehalt auf der Spülgasseite von 14,4 mol-%. Dieser verringert die Triebkraft der Dampfpermeation im WGS-MR. Bei fortschreitender WGS-Reaktion und sinkendem H_2O -Gehalt auf der Feedseite kann dann sogar eine Permeation von der Spülgas- auf die Feedseite erfolgen. Dadurch ist es in diesem Fall auch möglich, den WGS-MR mit H_2/H_2O -Selektivitäten kleiner 1 zu betreiben (siehe Abbildung 9.7).

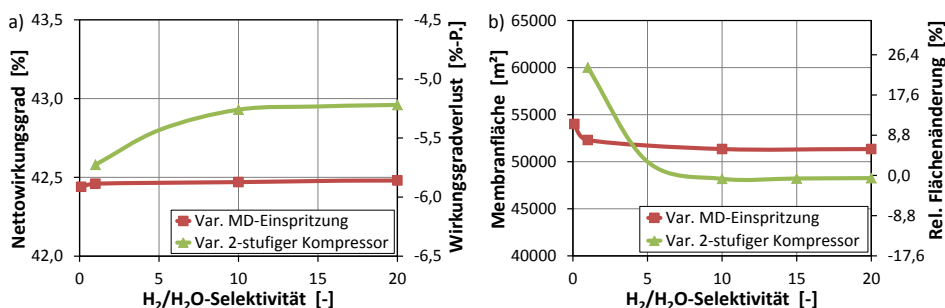


Abbildung 9.7 Einfluss der H_2/H_2O -Selektivität auf den Gesamtwirkungsgrad (a) und die benötigte Membranfläche (b) im IGCC-Prozess mit mikroporösem WGS-MR mit Dampfzirkulation

9.2 Protonenleitende Membran

Der Transportmechanismus von protonenleitenden Membranmaterialien basiert auf der Leerstellendifusion von Protonen im Perowskit-Gitter. Dieser Effekt ist stark temperaturabhängig und erreicht erst bei Temperaturen oberhalb von 600 °C einen messbaren H_2 -Fluss. Damit diese im Reaktor erreicht werden, muss der betrachtete IGCC-Prozess an diese Anforderungen angepasst werden. Auf Seiten des Spülgases geschieht dies mittels eines Wärmeverschiebesystems mit dem Permeatstrom des WGS-MR (siehe Abbildung 9.8). Dessen Temperatur ist aufgrund der Wärmefreisetzung während der WGS-Reaktion größer als die des Spülgases, so dass keine zusätzliche Wärmequelle zur Endaufwärmung des Permeatstroms benötigt wird. Auf Seiten des Feedstroms wird das Synthesegas im rekuperativen Rohgas-Reingas-Wärmetauscher entsprechend höher vorgewärmt, so dass die Austrittstemperatur nach der Pre-Shift-Stufe

der geforderten Eingangstemperatur entspricht. Die benötigte Wärme zur Vorwärmung wird dadurch bereitgestellt, dass das Rohgas aus dem Vergaser weniger Dampf im Konvektionswärmetauscher erzeugt und so mit einer erhöhten Eingangstemperatur in den Rekuperator eintritt.

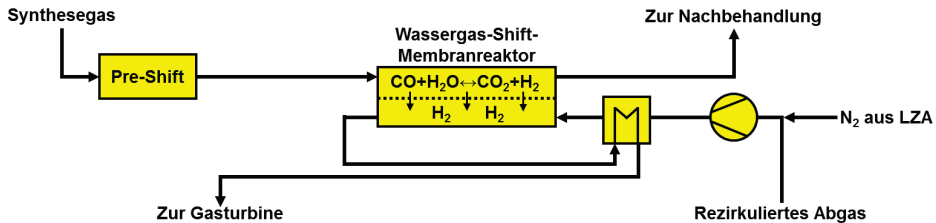


Abbildung 9.8 Integration der protonenleitenden Membran mit Wärmeverschiebesystem

Abbildung 9.9 a) zeigt den resultierenden Gesamtwirkungsgrad in Abhängigkeit der Eintrittstemperaturen des Feed- und Spülgasstroms. Bei 600 °C beträgt dieser nur ca. 0,1 %-Punkte weniger als der Vergleichsprozess mit Pd-Membran. Der zusätzliche Aufwand ist auch bei noch höheren Betriebstemperaturen gering. Die Membranberechnungen (Abbildung 9.9 b) wurden mit einer konstanten Permeanz von $0,01 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ durchgeführt, welche beim momentanen Stand der Technik einen sehr optimistischen Wert darstellt. Die sich ergebende Membranfläche von 310.000 m² bei 600 °C ist dabei vergleichsweise hoch. Zusätzlich führt die Erhöhung der Betriebstemperatur zu einer weiteren Steigerung der benötigten Fläche von annähernd 20 % pro 100 K. Dies ist durch die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts der WGS-Reaktion zur Eduktseite bestimmt, wodurch der H₂-Partialdruck im Feedstrom entsprechend sinkt.

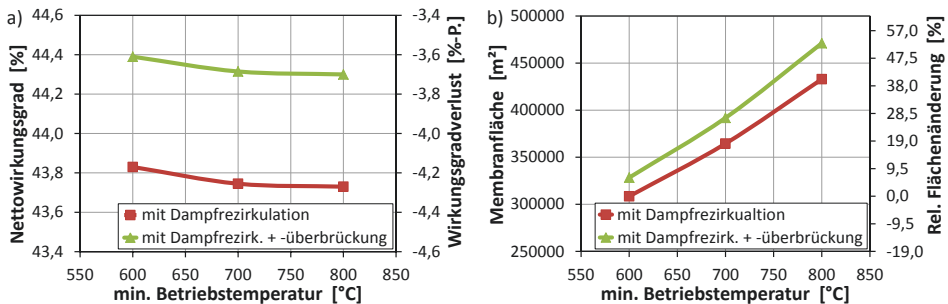


Abbildung 9.9 Einfluss der minimalen Betriebstemperatur auf den Gesamtwirkungsgrad und die benötigte Membranfläche im IGCC-Prozess mit protonenleitendem WGS-MR

9.3 Ergebnisse des Einsatzes alternativer Membranen

Die Adaption des für die metallische Membran entwickelten Konzeptes an die spezifischen Anforderungen der mikroporösen beziehungsweise protonenleitenden Membranen wirkt sich auf die Effizienz des Gesamtprozesses aus.

Für mikroporöse Membranen muss die Betriebstemperatur des WGS-MR begrenzt werden. Dabei erweist sich die 2-stufige zwischengekühlte Verdichtung des rückgeführten Abgases mit einem um 0,5 %-Punkte höheren Wirkungsgrad gegenüber der Kühlung mittels Wasserquench nach 1-stufiger Verdichtung als vorteilhaft. Die berechneten Wirkungsgrade von 43,0 % für die Dampfzirkulation und 43,5 % für die kombinierte Dampfzirkulation und –überbrückung liegen dabei jeweils um ca. 1,0 %-Punkte unterhalb der entsprechenden Werte für die Vergleichsprozesse mit Pd-40Cu-Membran. Vorteilhaft erweist sich die mit rund 50.000 m² vergleichsweise geringe Membranfläche: Diese ist bedingt durch das günstige Transportverhalten dieses Membrantyps.

Für die mikroporösen Membranen wurde auch der Einfluss der Selektivität auf den Gesamtprozess untersucht:

- H₂/CO₂-Selektivität – Die zusätzliche Permeation von CO₂ schmälert den CO₂-Abtrenngrad. Andererseits führen die Vergrößerung der Spülgasmenge und die Reduktion des CO₂-Kompressionsbedarfs zu einem erhöhten Wirkungsgrad und geringerer Membranfläche. Für einen angestrebten CO₂-Abtrenngrad von 90 % ist eine minimale H₂/CO₂-Selektivität von 40 erforderlich.
- H₂/N₂-Selektivität – Der im Spülgas enthaltene Stickstoff verunreinigt den CO₂-Strom, was zusätzlich zu einer Verringerung des Gesamtwirkungsgrades führt. Zum Erhalt einer minimalen CO₂-Reinheit von 95 mol-% bedarf es einer H₂/N₂-Selektivität der Membran größer 200. Dieser Wert kann durch die Erhöhung des feedseitigen Überdrucks reduziert werden.
- H₂/H₂O-Selektivität – Für H₂/H₂O-Selektivitäten größer 10 ist der Einfluss der H₂O-Permeation auf den Prozess und den WGS-MR vernachlässigbar klein. Bei kleineren Werten hingegen kann die Permeation des Dampfes dazu führen, dass kein Edukt mehr für die WGS-Reaktion zur Verfügung steht und somit der maximal erreichbare H₂(max)-Abtrenngrad reduziert wird. Diesem Effekt kann durch Erhöhung des H₂O-Partialdrucks im Spülgas entgegen gewirkt werden.

Bei den protonenleitenden Membranen kann durch den Einsatz eines Wärmeverschiebesystems das erforderliche Temperaturniveau von über 600 °C innerhalb des WGS-MR mit nahezu unverändertem Wirkungsgradverlust bereitgestellt werden. Problematisch erweist sich hingegen die erforderliche Membranfläche, welche mit einer optimistisch abgeschätzten Permeanz von 0,01 mol m⁻² s⁻¹ mindestens um den Faktor 6 oberhalb derjenigen der Vergleichsprozesse mit mikroporösen oder metallischen Membranen liegt.

10 Diskussion der Ergebnisse

Im Folgenden werden die einzelnen Simulationsergebnisse untereinander verglichen und bewertet. Der Schwerpunkt der Betrachtung liegt dabei auf der Analyse des Wirkungsgrades, jedoch werden hier auch Auswirkungen von Prozessänderungen auf die Komplexität und die Wirtschaftlichkeit des Prozesses qualitativ beschrieben. Nach einer kurzen Erläuterung der Basis der Bewertung werden die verschiedenen Ergebnisse in den jeweiligen Unterkapiteln beschrieben.

10.1 Basiskonzepte ohne Membran

Die Literaturanalyse in Kapitel 4 hat gezeigt, dass aussagekräftige Schlussfolgerungen bei der Beurteilung von eigenständig entwickelten Konzepten nur auf Basis eines sinnvoll gewählten Referenz-IGCC ohne CO₂-Abtrennung und im Vergleich zu einem alternativen Abtrennkonzentrat getroffen werden können.

Zu diesem Zweck wurden zusätzlich ein effizienzoptimiertes Referenz-IGCC sowie ein IGCC mit CO₂-Abtrennung mittels Selexol-Wäsche berechnet, wobei letzteres ein übliches Standardabtrennverfahren für Pre-Combustion-Capture-Konzepte darstellt.

Zur Auffindung der Optimierungspotentiale wurde der Wirkungsgradverlust, der durch die CO₂-Abtrennung mittels der Selexol-Wäsche entsteht, auf seine Ursachen hin näher untersucht.

Wesentliche Ergebnisse der Analyse sind, dass mit 43 % der größte Teil des Wirkungsgradverlusts von 9,6 %-Punkten durch die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS-Reaktion) verursacht wird. Sowohl der Dampfbedarf als auch der Heizwertverlust durch die Exothermie der Reaktion machen die CO-Shift aus energetischer Sicht zu einer kritischen Komponente. Darüber hinaus tragen die CO₂-Kompression mit 24 % sowie der Eigenbedarf der Selexol-Wäsche mit 19 % in erheblichem Maße dazu bei.

10.2 Zielgerichtete Konzeptfindung

Als Grundlage der Konzeptentwicklung wird die WGS-Reaktion mit der CO₂-Abtrennung in einem Schritt zum Wassergas-Shift-Membranreaktor (WGS-MR) zusammengefasst. Durch die simultane Abtrennung eines der Reaktionsprodukte CO₂ oder H₂ wird ein Fließgleichgewicht geschaffen, welches es ermöglicht, gleichzeitig den CO-Umsatz zu maximieren und das notwendige H₂O/CO-Verhältnis zu senken. Dadurch soll der WGS-bedingte Wirkungsgradverlust reduziert werden.

Des Weiteren ist eine optimierte Integration des WGS-MR entscheidend, um dessen Potential zur verlustarmen CO₂-Abtrennung bestmöglich nutzen zu können. Die Konzeptentwicklung lieferte dabei folgende Erkenntnisse:

Prinzipiell sind H₂-selektive gegenüber CO₂-selektiven Membranen vorteilhaft, da diese ein höheres Potential zur Reduktion des Wirkungsgradverlustes besitzen. Maßgeblich dafür ist die Möglichkeit, mittels Spülgas einen 4-End-Betrieb zu realisieren, der es ermöglicht, alle Produktströme des Trennprozesses auf erhöhtem Druckniveau

bereitzustellen. Dadurch wird der Trennaufwand, welcher ansonsten in Form von CO₂-Rekompressionsleistung anfällt, gespart. Demgegenüber würde ein Spülgas bei einer CO₂-Membran das Permeat verunreinigen und aufwendige Nachbehandlungsschritte erforderlich machen. Hinzu kommt, dass der momentane Stand der Technik bei H₂-Membranen im WGS-MR-relevanten Temperaturbereich von 200 bis 600 °C insbesondere für metallische Membranen wesentlich weiter fortgeschritten ist, während für diese Anwendung bislang keine CO₂-Membranen existieren.

Die Betrachtung des für den 4-End-Betrieb benötigten Spülgases zeigte den Bedarf einer hohen Menge auf. Dieser hat mehrere Ursachen. Prinzipiell bewirkt das Spülgas eine Verdünnung des H₂-Partialdrucks im Permeat. Je niedriger der H₂-Partialdruck, desto größer die Triebkraft zur Permeation des H₂ durch die Membran. Infolgedessen sinkt die benötigte Membranfläche, was gleichzeitig bei nicht-ideal selektiven Membranen sowohl zu einer Verringerung der Verunreinigung des CO₂-Stroms mit Spülgaskomponenten als auch zu einer Erhöhung des CO₂-Rückhaltegrades führt. Demgegenüber kann eine zu niedrige Spülgasmenge dazu führen, dass bei der Abtrennung im Gegenstrom der H₂-Partialdruck im Permeat den des Feedstroms erreicht und damit der maximale H₂-Abtrenngrad unter 100 % fällt.

Zusätzlich hat das Spülgas/Synthesegas-Verhältnis Auswirkungen auf den Temperaturverlauf innerhalb der Membran. Der Strom, welcher die größere thermische Wärmekapazität besitzt, bestimmt durch das „trägere“ Verhalten die Charakteristik des Temperaturverlaufes. Infolgedessen verbleibt bei niedrigen Spülgas/Synthesegas-Verhältnissen die freigesetzte Wärme der WGS-Reaktion vermehrt im Feedstrom, wird aus dem Reaktor abgeführt und kann im anschließenden Prozess nur zur Dampfproduktion genutzt werden. Bei hohen Verhältnissen hingegen gelangt diese Wärme zum Spülgasstrom und wird mit dem leicht erwärmten Spülgasstrom zum GuD-Prozess geführt. Des Weiteren ergab die Untersuchung, dass bei Spülgas/Synthesegas-Verhältnissen im Bereich von ~1 mol/mol durch den Wärmeaustausch im Gegenstrom in Kombination mit der WGS-reaktionsbedingten Wärmeproduktion ein Wärmestau im Inneren des WGS-MR entsteht. Dieser erzeugt Temperaturen von über 400 K oberhalb der Ein- und Austrittstemperaturen, wodurch hohe Temperaturgradienten und starke Materialbelastungen des WGS-MR entstehen würden. Um dies zu vermeiden und die maximale Temperaturerhöhung auf 100 K zu begrenzen sowie die vorher beschriebenen Vorteile nutzen zu können, ist ein minimales Spülgas/Synthesegas-Verhältnis von 1,8 mol/mol berechnet worden.

Zur Bereitstellung dieser großen Menge wurde im Rahmen der Arbeit das IGCC so modifiziert, dass das Abgas des GuD-Prozesses zur Spülung des WGS-MR genutzt werden kann. Zur Inertisierung des Abgasstroms wurde dafür die angesaugte Frischluftmenge für den Gasturbinenprozess mit $\lambda = 1,1$ auf annähernd das stöchiometrische Minimum reduziert. Im Gegensatz zu den bisher in der Literatur angewandten Varianten, die als Spülgas Stickstoff aus der Luftzerlegungsanlage oder Dampf aus dem Wasser-Dampf-Kreislauf nutzen, kann so ein wesentlich höheres Spülgas/Synthesegas-Verhältnis von über 2,5 mol/mol erreicht werden.

10.3 Wirkungsgradpotential und technische Herausforderungen

Die Modifikation des GuD-Prozesses zur Spülung des H₂-selektiven WGS-MR wurde in einem Konzept umgesetzt und simuliert, wobei der WGS-MR hinter der Entschwefelung positioniert ist, um Materialbelastungen durch Synthesegasverunreinigungen auf ein Minimum zu beschränken. Die Drücke von Spül- und Synthesegas sind so angepasst, dass der WGS-MR druckausgeglichen betrieben wird. Als weitere wesentliche Prozessparameter betragen das H₂O/CO-Verhältnis des Synthesegases 1,3 mol/mol und der H₂(max)-Abtrenngrad des Membranreaktors 95 %.

Die Simulation ergab einen Nettowirkungsgrad von 43,3 %. Somit konnte der Wirkungsgradverlust im Vergleich zur Variante mit der Selexol-Wäsche annähernd halbiert werden auf 4,7 %-Punkten, bei gleichzeitiger Erhöhung des CO₂-Vermeidungsgrades von 88 % auf 100 %. Die Einsparung an CCS-Aufwand ergibt sich aus einer Halbierung der CO₂-Kompressionsleistung sowie der Reduktion des H₂O/CO-Verhältnisses von 2,1 auf 1,3 mol/mol und der verbesserten Nutzung der WGS-Reaktionswärme.

Die Reinheit des abgetrennten CO₂-Stroms beträgt 98,2 mol-% und liegt somit unterhalb der des Selexol-basierten Konzeptes von 99,4 mol-%. Jedoch liegt der Wert der H₂S-Konzentration mit unter 200 ppm innerhalb des zulässigen Grenzwertes.

Wesentliche Herausforderungen bei der Umsetzung des IGCC-Kraftwerks mit WGS-MR liegen zum einen in der veränderten Zusammensetzung des Brenngases, welches mit ~17 mol-% Wasserstoff extrem verdünnt ist. Dies erfordert die Entwicklung einer angepassten Gasturbine. Zum anderen muss die Entwicklung im Bereich der Module zeigen, ob das theoretische Potential des im Gegenstrom betriebenen Membranreaktors auch tatsächlich praktisch genutzt werden kann. Die Frage der Wirtschaftlichkeit hängt entscheidend von den Kosten des WGS-MR ab. Dies lässt sich jedoch erst bei genauer Modulauslegung für konkrete Membranmaterialien aussagekräftig abschätzen.

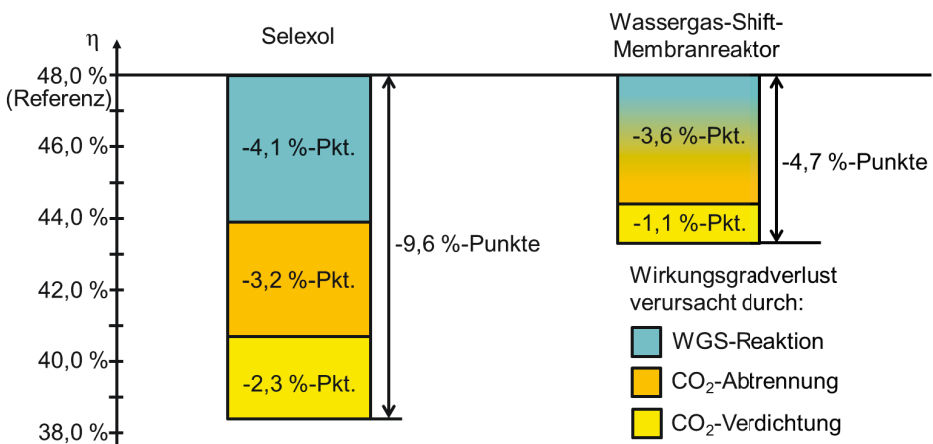


Abbildung 10.1 Vergleich der Wirkungsgradverluste bei CO₂-Abtrennung im IGCC mittels Selexol-Wäsche und mittels WGS-MR

10.4 Aussagen aus der Prozessparametervariation

Zur Beurteilung des Einflusses verschiedener Prozessparameter wurden Variationen durchgeführt und deren Auswirkungen auf den Wirkungsgrad und die benötigte Membranfläche quantifiziert:

- Die Variation des $H_2(\text{max})$ -Abtrenngrades ergab eine signifikante Änderung des Wirkungsgrades und der benötigten Membranfläche. So verringert sich bei einem $H_2(\text{max})$ -Abtrenngrad von 90 % die benötigte Membranfläche um 14 %. Gleichzeitig sinkt der Wirkungsgrad um 0,9 %-Punkte. Es bedarf einer wirtschaftlichen Optimierung, um zu bestimmen, welcher Effekt in den Stromgestehungskosten überwiegt (siehe Anhang I).
- Durch Erhöhung des Vergasungsdruckniveaus ergibt sich ein feedseitiger Überdruck im WGS-MR. Bereits bei einer geringen Druckerhöhung von 5 bar wird dabei eine signifikante Reduktion der benötigten Membranfläche von 20 % erreicht. Der Wirkungsgrad sinkt dabei lediglich um 0,1 %-Punkte. Infolgedessen kann so eine erhebliche Membrankostensparnis erzielt werden. Jedoch muss neben der wirtschaftlichen Optimierung des Prozesses hier zusätzlich die Fähigkeit der Membran, Druckunterschieden standzuhalten, betrachtet werden.
- Das minimale H_2O/CO -Verhältnis ist durch die Gefahr der Boudouard-Rußbildung begrenzt, kann jedoch nicht genau bestimmt werden, da dieses im Einzelfall von der Betriebstemperatur, dem Katalysator und der Feedgaszusammensetzung entlang der Membran abhängt. Sollte sich beim Betrieb des Membranmoduls herausstellen, dass das H_2O/CO -Verhältnis erhöht werden muss, so hat dies direkte Auswirkungen auf den Gesamtwirkungsgrad des Kraftwerks. So verursacht eine Erhöhung des H_2O/CO -Verhältnisses von 1,3 auf 2,0 mol/mol bereits eine Reduktion des Wirkungsgrades um 1,9 %-Punkte auf 41,4 %. Zusätzlich führt die Verdünnung durch den zusätzlichen Dampfstrom zu einem Mehrbedarf an Membranfläche von ~10 %.

10.5 Zusätzliche Optimierungspotentiale

Über das entwickelte Konzept hinaus wurde zusätzlich nach weiteren Möglichkeiten gesucht, den Prozess zu optimieren. Dabei wurde ein neuer Ansatz entwickelt, welcher unter Verwendung von dampfpermeablen Membranen den Dampfhaushalt innerhalb des IGCC-Prozesses verbessert. Die dafür benötigten Membranen existieren heute bereits in Form von Polymermembranen, welche Dampf mit hoher Permeanz und Selektivität durchlassen. Alternativ versprechen graphenbasierte Membranen ideale Selektivität von Wasserdampf bei gleichzeitig großer Permeanz.

Dabei lassen sich dampfpermeable Membranen im betrachteten IGCC-Prozess sowohl zur Dampfzirkulation nach dem WGS-MR als auch zur Dampfüberbrückung der Entschwefelung einsetzen.

10.5.1 Dampfrezirkulation nach dem WGS-MR

Zur Rückgewinnung des überschüssigen Dampfes hinter dem WGS-MR kann eine im Gegenstrom betriebene dampfpermeable Membran eingesetzt werden, die diesen Dampf zur Vorbefeuchtung des Synthesegases vor dem Sättiger wieder zur Verfügung stellt. Folglich muss dort weniger Dampf hinzugefügt werden.

Die Simulation ergibt für den Auslegungsfall eine Wirkungsgradsteigerung von 0,7 %-Punkten im Vergleich zum Fall ohne Dampfrezirkulation. Insbesondere bei einer Steigerung des H_2O/CO -Verhältnisses werden die positiven Auswirkungen sichtbar. So fällt der Wirkungsgrad bei einer Erhöhung des H_2O/CO -Verhältnisses von 1,3 auf 2,0 mol/mol nur noch um 0,3 %-Punkte anstatt um 1,9 %-Punkte. Dadurch erlaubt der Einsatz der Dampfrezirkulation eine flexiblere Betriebsweise des Kraftwerkprozesses.

10.5.2 Dampfüberbrückung der Entschwefelung

Zur Überbrückung des Dampfanteils über die Entschwefelung kann eine dampfpermeable Membran eingesetzt werden. Für gewöhnlich wird der Dampf sonst entweder bei der Abkühlung auskondensiert oder bereits in einer WGS-Stufe zu CO_2 umgesetzt. Diese führt jedoch zu einem erhöhten Regenerationsbedarf der Entschwefelungsanlage, da diese das neu entstandene CO_2 ebenfalls absorbiert. Dem kann durch eine Überbrückung des Dampfanteils über die Entschwefelung entgegengewirkt werden.

Durch Einsatz der Dampfüberbrückung ergibt sich eine weitere Erhöhung des Wirkungsgrades um 0,4 %-Punkte auf 44,4 %. Jedoch führt der nun erhöhte CO_2 -Strom im entschwefelten Synthesegas zu einer Verdünnung des H_2 und zu einer Verschiebung des chemischen Gleichgewichts der WGS-Reaktion, so dass die benötigte Membranfläche im WGS-MR steigt. Die gegenläufigen Auswirkungen erfordern ebenfalls eine wirtschaftliche Betrachtung zur quantitativen Abwägung des energetischen Vorteils gegenüber den gestiegenen Kosten durch die erhöhte Membranfläche (siehe Anhang I).

Ein weiterer wichtiger Untersuchungsbedarf besteht in der Bestimmung der genauen Selektivität der Dampfübertragung. So würde zum Beispiel bei der Überbrückung der Entschwefelung selbst eine geringe Permeation von H_2S zu einem Bypass der Entschwefelung führen. Infolgedessen könnten gegebenenfalls geforderte Entschwefelungsgrade nicht mehr erreichbar sein. Des Weiteren muss das Membranverhalten bei den erhöhten Einsatztemperaturen von 130 bis 170 °C untersucht werden.

10.6 Aussagen zu alternativen Membranmaterialien

Für das Basiskonzept wurde als Membranmaterial eine Palladium-Kupfer-Legierung eingesetzt, da diese für die geforderten Einsatztemperaturen bis 600 °C stabil und nahezu ideal-selektiv H_2 -durchlässig ist. Durch die hohen Kosten für Palladium ist jedoch die Membran sehr teuer, weshalb nach alternativen, potentiell kostengünstigeren Membranmaterialien geforscht wird. Im Bereich der H_2 -abtrennenden Medien zählen dazu

insbesondere die mikroporösen und die protonenleitenden Membranen. Die Adaption des entwickelten Konzeptes an die spezifischen Anforderungen der jeweiligen Membranen wirkt sich dabei auf die Effizienz des Gesamtprozesses aus.

10.6.1 Mikroporöse Membranen

Bei mikroporösen Membranen haben sich insbesondere Silica-Membranen aufgrund ihrer günstigen Herstellung und chemischen Beständigkeit als vorteilhaft für die H₂-Abtrennung erwiesen. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass diese eine obere Betriebstemperaturgrenze besitzen, um Sinterung zu verhindern. Diese wird hier zu 450 °C gesetzt.

Die Begrenzung der Betriebstemperatur wurde alternativ durch zwei Prozessmodifikationen erreicht. Die Unterteilung des Verdichtungsprozesses des Abgases in 2 Stufen mit Zwischenkühlung senkt die Austrittstemperatur und resultiert in Wirkungsgraden von 43,0 % für die Dampfrezirkulation und 43,5 % für die kombinierte Dampfrezirkulation und -übertragung. Somit liegen diese jeweils um ca. 1,0 %-Punkte unterhalb der Vergleichsprozesse mit Pd-40Cu-Membran (siehe Abbildung 10.2). Alternativ führt die Nutzung eines Wasserquenches zu einer weiteren Verringerung des Wirkungsgrades um ~0,5 %-Punkte, beinhaltet jedoch die Möglichkeit der präziseren Temperaturregulierung und stellt den kleineren prozesstechnischen Aufwand dar.

Bei einer Permeanz von $1,2 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ergibt sich eine vergleichsweise geringe Membranfläche von rund 50.000 m². Diese ist bedingt durch die lineare Abhängigkeit des permeierenden Flusses von der H₂-Partialdruckdifferenz, welche prozessbedingt entlang der gesamten Membran sehr hoch ist.

Neben der reduzierten Betriebstemperatur hat das nicht-idealselektive Abtrennverhalten der mikroporösen Membranen entscheidenden Einfluss auf den Prozess:

- H₂/CO₂-Selektivität – Die zusätzliche Permeation von CO₂ bewirkt eine Reduktion des CO₂-Abtrenngrades. Gleichzeitig führt sie zu einem erhöhten Wirkungsgrad, da das permeierte CO₂ in der Gasturbine entspannt wird und nicht mehr im Verdichter komprimiert werden muss. Außerdem reduziert sich die benötigte Membranfläche. Um einen CO₂-Abtrenngrad von 90 % zu erreichen, bedarf die Membran eine minimale H₂/CO₂-Selektivität von 40.
- H₂/N₂-Selektivität – Der im Spülgas enthaltene Stickstoff verunreinigt den CO₂-Strom. Zusätzlich verringert sich der Gesamtwirkungsgrad aufgrund des erhöhten Abgasrezirkulationsbedarfs und des größeren Massenstroms des Retentats. Zum Erhalt einer minimalen CO₂-Reinheit von 95 mol-% bedarf es einer H₂/N₂-Selektivität der Membran größer 200. Durch die Erhöhung des feedseitigen Überdrucks kann die benötigte Membranfläche und infolgedessen auch die Menge an ins Retentat permeierendem Spülgas reduziert werden.
- H₂/H₂O-Selektivität – Für H₂/H₂O-Selektivitäten größer 10 ist der Einfluss der H₂O-Permeation auf den Prozess und den WGS-MR vernachlässigbar klein. Bei kleineren Werten hingegen kann die Permeation des Dampfes dazu führen, dass kein Edukt mehr für die WGS-Reaktion zur Verfügung steht und somit der maximal erreichbare

$H_2(\max)$ -Abtrenngrad reduziert wird. Für den Fall der Temperaturreduktion mittels Wasserquench liegt auf der Spülgasseite ebenfalls ein erhöhter H_2O -Partialdruck vor. Dieser reduziert die Permeation des Dampfes vom Feed ins Spülgas und ermöglicht somit den Betrieb auch bei kleineren H_2/H_2O -Selektivitäten.

Durch die Membranfläche, welche größenordnungsmäßig im Bereich des metallischen WGS-MR liegt, bietet sich ein großes Potential zur Membrankostenersparnis für den Fall, dass die mikroporösen tatsächlich kostengünstiger in der Herstellung ausfallen. Durch den hinzukommenden Wirkungsgradverlust muss jedoch immer eine gesamtwirtschaftliche Analyse des IGCC-Prozesses durchgeführt werden. Folglich muss der weitere Forschungsschwerpunkt der Membranentwickler nicht auf die Steigerung der Permeanz, sondern auf die Verbesserung der Wasserdampfbeständigkeit und der Selektivität sowie auf die Erhöhung des Einsatztemperaturbereiches gelegt werden.

10.6.2 Protonenleitende Membranen

Bei den protonenleitenden Membranen kann durch den Einsatz eines Wärmeverschiebesystem das erforderliche Temperaturniveau von über $600\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb des WGS-MR mit nahezu unverändertem Wirkungsgradverlust bereitgestellt werden. Problematisch erweist sich hingegen die erforderliche Membranfläche, welche mit einer optimistisch abgeschätzten Permeanz von $0,01\text{ mol m}^{-2}\text{ s}^{-1}$ mindestens um den Faktor 6 oberhalb der Vergleichsprozesse mit mikroporösen oder metallischen Membranen liegt. Dieser Effekt wird den Einfluss einer kostengünstigeren Herstellung sehr wahrscheinlich überwiegen, so dass sich zukünftige Forschungsvorhaben auf die Erhöhung der Permeanz konzentrieren müssen.

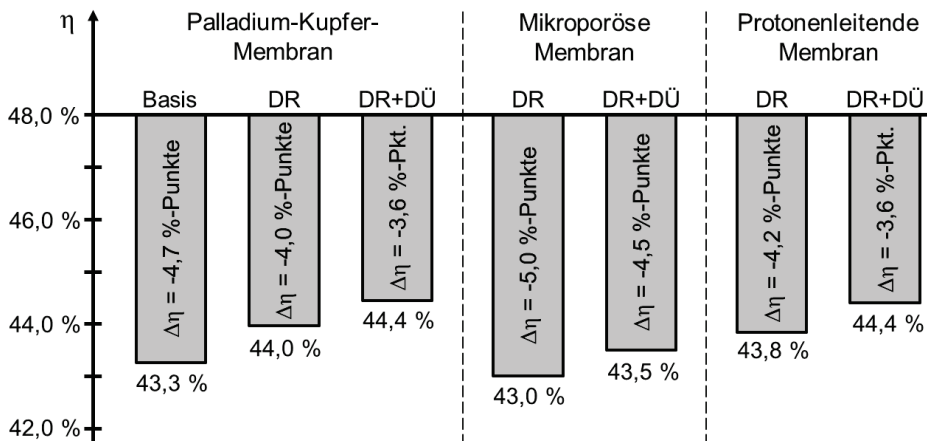


Abbildung 10.2 Übersicht der Wirkungsgradverluste von IGCC-Kraftwerken mit WGS-MR in Abhängigkeit der Membran und der Prozessvariante (DR = Dampfzirkulation; DÜ = Dampfüberbrückung)

11 Zusammenfassung

Das IGCC-Kraftwerk ermöglicht aufgrund der effizienten Verstromung von Kohle oder Biomasse im GuD-Prozess eine Reduktion des CO₂-Ausstoßes in fossil befeuerten Kraftwerken. Zusätzlich bietet der Prozess durch sein gesteigertes Druckniveau nach der Vergasung bei ca. 30 bar sowie den hohen Kohlenstoffanteil im erzeugten Synthesegas gute Rahmenbedingungen für die Abtrennung des Kohlenstoffs, was jedoch der Umwandlung des dort vorhandenen CO in CO₂ bedarf. Die Separation des Kohlendioxids erfolgt dann bereits vor der Verbrennung in der Gasturbine, was deshalb als „Pre-Combustion Capture“ bezeichnet wird.

Allerdings haben Studien ergeben, dass trotz der guten Voraussetzungen die Wirkungsgradverluste für eine CO₂-Abtrennung im IGCC bei Einsatz einer physikalischen Wäsche mit 6 bis 11 %-Punkten je nach Vergasungsprozess zu einem hohen Mehrbedarf an Kohle führen. Auch der Einsatz von Gastrennmembranen schlicht als alternative CO₂-Abtrenntechnik erzielte dabei keine signifikanten Verbesserungen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, inwiefern Gastrennmembranen durch optimierte Integration in speziell für die Membran modifizierten IGCC-Prozessen zu signifikanten Steigerungen der Abtrenneffizienz führen können.

In einem ersten Schritt wurden die Ursachen für die bisherigen hohen Wirkungsgradverluste identifiziert und im Prozesszusammenhang quantifiziert.

Zu dieser Analyse wurde als Grundtyp ein effizienzoptimiertes Referenz-IGCC ohne CO₂-Abtrennung mit einem trocken betriebenen Flugstromvergaser spezifiziert und simuliert. Dieses wurde zum Zwecke der CO₂-Abtrennung modifiziert. Das im Synthesegas befindliche CO wird unter Zugabe einer hohen überstöchiometrischen Menge an Dampf mit diesem in einem Wassergas-Shift-Reaktorsystem zu CO₂ und H₂ umgesetzt. Mittels Selexol-Wäsche wird das CO₂ aus dem Synthesegas in Lösung gebracht und durch Entspannung wieder freigesetzt. Der abgetrennte Stoffstrom wird auf 120 bar verdichtet, um ihn im überkritischen Zustand zur unterirdischen Speicherung oder zur chemischen Weiterverwendung zu fördern.

Die CO₂-Abtrennung reduziert den Wirkungsgrad des IGCC-Kraftwerks um 9,6 %-Punkte von 48,0 % auf 38,4 %. Die Analyse der Simulationsergebnisse zeigt, dass ein Anteil von 43 % der Wassergas-Shift-Reaktion anzulasten ist. Der hohe Dampfbedarf und der 10-prozentige Heizwertverlust infolge exothermer Reaktion sind dafür verantwortlich. Darüber hinaus tragen die CO₂-Kompression mit 24 % sowie der energetische Eigenbedarf der Selexol-Wäsche mit 19 % in erheblichem Maße dazu bei.

Demzufolge kann eine isolierte Verbesserung allein des Prozessschrittes der CO₂-Abtrennung nur in begrenztem Maße den Wirkungsgrad erhöhen. Sollen signifikante Steigerungen erreicht werden, müssen konzeptionelle Verbesserungen und hier insbesondere bei der Wassergas-Shift-Reaktion erzielt werden.

Als erfolgversprechender Ansatz wird heute der Einsatz von Gastrennmembranen angesehen, welche verschiedene Transportmechanismen wie beispielsweise Poren- oder

Leerstellendiffusion nutzen, um selektiv bestimmte Gaskomponenten zwischen zwei Gasphasen zu transportieren. Die Triebkraft der Permeation wird stets durch eine Differenz der Partialdrücke der betreffenden Komponenten erzeugt. Solange dies vom Prozess her gegeben ist, benötigt die Membran zur Trennung keine weitere Unterstützung. Die Abtrennung von CO₂ und Wasserdampf aus Gasgemischen kann durch Polymermembranen erreicht werden. Die Separation von H₂ aus Gasgemischen kann unter anderem durch metallische, mikroporöse oder protonenleitende Membranen realisiert werden.

Die Analyse zur optimierten Integration resultierte in der Verwendung einer H₂-selektiven Membran, welche mit der Wassergas-Shift-Reaktion in einem Wassergas-Shift-Membranreaktor (WGS-MR) kombiniert und im 4-End-Modus mit unter Druck stehendem rezirkulierten Abgas im Gegenstrom gespült wird. Dabei ergeben sich folgende Vorteile:

- Durch die Anreicherung des CO₂ im Retentat verbleibt dieses auf erhöhtem Druckniveau von ca. 20 bar, so dass das erforderliche Kompressionsverhältnis zur Speicherung von 120 auf 6 sinkt. Das Spülgas bewirkt dabei eine Verdünnung des H₂ und somit einen niedrigen Partialdruck, während gleichzeitig der Gesamtdruck auf der Permeatseite so hoch ist, dass das Spülgas samt H₂ ohne Nachverdichtung in die Gasturbine geleitet werden kann.
- Der simultane Ablauf der H₂-Abtrennung mit der Wassergas-Shift-Reaktion im WGS-MR erzeugt ein Fließgleichgewicht. So kann theoretisch ein vollständiger Reaktionsumsatz stattfinden und gleichzeitig das erforderliche H₂O/CO-Verhältnis gesenkt werden. Die untere Grenze ist nun durch die Gefahr von Boudouard-Rußbildung gegeben, wofür Erfahrungswerte zwischen 1,3 und 1,6 mol/mol vorliegen.
- Das hohe Spülgas/Synthesegas-Verhältnis von über 2,5 mol/mol bewirkt einen starken verdünnenden Effekt und resultiert somit in einer geringen benötigten Membranfläche. Zusätzlich führen die wärmetauschenden Eigenschaften des WGS-MR dazu, dass das Spülgas den Hauptteil der durch die Wassergas-Shift-Reaktion freigesetzten Wärme aufnimmt und zur Gasturbine führt, wo diese im effizienten GuD-Prozess genutzt werden kann.

Darüber hinaus wurde zusätzlich ein neuartiger Ansatz zur Verbesserung der Prozessführung entwickelt, welcher unter Verwendung von dampfpermeablen Membranen als Dampfreakuperatoren den Dampfhaushalt innerhalb des IGCC-Prozesses mit WGS-MR optimiert. Die Membranintegration erfolgte an zwei Stellen:

1. Der im Synthesegas enthaltene Dampfanteil wird an der bei 40 °C betriebenen Entschwefelung vorbeigeführt, so dass dieser nicht bei der Abkühlung auskondensiert und folglich ebenfalls für die Wassergas-Shift-Reaktion zur Verfügung steht.
2. Nach dem WGS-MR wird der überschüssige im CO₂-Strom verbliebene Dampf zur Vorbefeuchtung des Synthesegases und somit zur Reduktion der zuzuführenden Dampfmenge für die Wassergas-Shift-Reaktion genutzt. Somit wird durch die Rezirkulation die Ausnutzung des nicht umgesetzten Dampfes verbessert.

Die Erkenntnisse zu den vielfältigen Membranpotentialen wurden in ein konkretes Konzept eingebracht, welches simuliert und energetisch ausgewertet wurde. Als Membranmaterial wurde dabei eine Palladium-Kupfer-Legierung eingesetzt, da metallische Membranen heute am weitesten fortgeschritten sowie selektiv H₂-durchlässig

sind und hohe Flüsse aufweisen. Die notwendige Inertisierung des Abgases wird durch eine Reduktion der Frischluftmenge in der Gasturbine auf $\lambda = 1,1$ erreicht. Der im Retentat des WGS-MR verbleibende Brennstoff wird mittels katalytischer Oxidation nachverbrannt. Anschließend wird der Prozessstrom gekühlt, der Wasserdampf mittels Dampfübertragung rezirkuliert. Der verbleibende CO₂-reiche Strom wird getrocknet und auf 120 bar verdichtet.

Die Simulation des auf den integrierten WGS-MR angepassten IGCC-Prozesses ergab gegenüber dem Referenz-IGCC eine Verminderung des Wirkungsgrades von 48,0 % auf 44,4 % bei vollständiger CO₂-Abtrennung mit einer CO₂-Reinheit von über 98 mol-%.

Der minimale Wirkungsgradverlust von 3,6 %-Punkten gegenüber 9,6 %-Punkten des Vergleichsprozesses wurde durch signifikante Verbesserungen an allen entscheidenden Prozessbestandteilen erreicht, insbesondere bei der Trennung des Gases, der Ausnutzung der freigesetzten Reaktionsenthalpie der Wassergas-Shift-Reaktion sowie der Dampfausnutzung. Die Aufschlüsselung der Verluste zeigt, dass der CO₂-Kompressionsaufwand mit 1,1 %-Punkten mehr als halbiert wird. Der Einsatz der Dampfrekuperatoren im IGCC-Prozess mit WGS-MR führt zu einer Steigerung des Wirkungsgrades von kumuliert 1,1 %-Punkten, so dass sich der Aufwand der Wassergas-Shift-Reaktion und der energetische Bedarf der CO₂-Abtrennung, welche durch die Kombination in einem Bauteil miteinander verbunden sind, zusammen auf insgesamt 2,5 %-Punkte reduziert. Somit konnte durch optimierte Integration das Potential des IGCC-Prozesses zur verlustarmen CO₂-Abtrennung genutzt werden.

Ergänzend zur effizienzoptimierten Konzeptentwicklung wurde die Möglichkeit zur Reduktion der Membrankosten, bedingt durch die hohen Rohstoffkosten für Palladium, untersucht.

Dies kann zum einen durch eine Reduktion der benötigten Membranfläche erreicht werden. Eine Möglichkeit besteht in der Anlegung eines feedseitigen Überdrucks im WGS-MR. Dort bewirkt ein Überdruck von 5 bar eine Reduktion der Membranfläche um 20 % bei gleichzeitiger Senkung des Wirkungsgrads um 0,1 %-Punkte. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verringerung des Wasserstoffabtrenngrades im WGS-MR. Eine Reduktion von 95 auf 90 % führt zu einer Abnahme der Fläche um 14 % auf Kosten eines zusätzlichen Wirkungsgradverlustes von 0,9 %-Punkten.

Alternativ zu den teuren Palladiummembranen können auch mikroporöse oder protonenleitende Membranen eingesetzt werden. Die verminderte maximale Betriebstemperatur von mikroporösen Silica-Membranen von ca. 450 °C resultiert in einem weiteren Wirkungsgradverlust von 1 %-Punkt. Zusätzlich führt das nicht-idealselektive Trennverhalten zu Verunreinigungen des CO₂-Stroms durch Spülgaskomponenten sowie zu CO₂-Schlupf, welcher den CO₂-Abtrenngrad des Prozesses reduziert. Die erforderliche Betriebstemperatur von protonenleitenden Membranen von über 600 °C kann durch ein Wärmeverschiebesystem zwischen den Spülgasströmen vor und nach dem WGS-MR nahezu ohne zusätzliche Effizienzmindering bereitgestellt werden. Jedoch ergibt sich bedingt durch die heute noch niedrigen Permeanzen eine große benötigte Membranfläche.

Literaturverzeichnis

- [1] ZELLNER, R.: *Störfaktor Mensch*. In: ZELLNER, R.; GDCH (Eds.): *Chemie über den Wolken... und darunter*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011, pp. 18-25, ISBN 9783527326518.
- [2] MÖLLER, D., et al.: *Von Wolken, Nebel und Niederschlag*. In: ZELLNER, R.; GDCH (Eds.): *Chemie über den Wolken... und darunter*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011, pp. 129-139, ISBN 9783527326518.
- [3] BERNSTEIN, L., et al.: *Climate Change 2007: Synthesis Report: An Assessment of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. IPCC, Reportnummer 9789291691227, Geneva, Switzerland, 2008.
- [4] EARTH SYSTEM RESEARCH LABORATORY: *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*. <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>, Zugriff am 13.05.2013.
- [5] *World Energy Outlook 2011*. International Energy Agency, Paris, 2011, ISBN 9789264124134.
- [6] ZELLNER, R.: *Unsere lebenswichtige Schutzhülle*. In: ZELLNER, R.; GDCH (Eds.): *Chemie über den Wolken... und darunter*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011, pp. 9-17, ISBN 9783527326518.
- [7] HÜTTL, R.; SCHWARTZE, S.: *Editorial: Klima im System Erde*. In: *GFZ-Journal System Erde* 2 (2012), pp. 4-5.
- [8] DUNKER, R.: *Wege zum emissionsfreien Kohlekraftwerk: Oxyfuel-Technik zur CO₂-Abtrennung geht in die Pilotphase*. In: *BWK* 57 (2005), pp. 144-147.
- [9] METZ, B., et al.: *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*. Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005, ISBN 0-521-68551-6.
- [10] FINKENRATH, M.: *Carbon Dioxide Capture from Power Generation – Status of Cost and Performance*. In: *Chemical Engineering & Technology* 35 (2012), pp. 482-488.
- [11] NEVILLE, A.: *Irsching 4 Combined Cycle Power Plant, Irsching, Bavaria, Germany*. In: *Power* 155 (2011), pp. 40-41.
- [12] OGRISECK, K.: *Untersuchung von IGCC-Kraftwerkskonzepten mit Polygeneration und CO₂-Abtrennung*. VDI-Verlag: Fortschritt-Berichte VDI, 2006, ISBN 9783183544066.
- [13] RIENSCHKE, E., et al.: *Aus der Erde in die Erde*. In: *Physik in unserer Zeit* 43 (2012), pp. 190-197.
- [14] KLUITERS, S.C.A.: *Status Review on Membrane Systems for Hydrogen Separation*. Intermediate Report for EU Project MIGREYD NNE5-2001-670, Reportnummer ECN-C--04-102, 2004.
- [15] SMART, S., et al.: *Ceramic membranes for gas processing in coal gasification*. In: *Energy & Environmental Science* 3 (2010), pp. 268-278.
- [16] DUNKER, R.: *Brennertechnik mit neuem Freiheitsgrad - Feuerung für Dampferzeuger im CO₂-freien Kraftwerk*. In: *BWK* 59 (2007), pp. 51-54.
- [17] TAKEMATSU, T.; MAUDE, C.: *Coal gasification for IGCC power generation*. IEA Coal research, London, 1991.
- [18] PHILLIPS, J.: *Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC)-Design Considerations for High Availability-Vol. 1: Lessons from Existing Operations*. EPRI Palo Alto, Californien, USA, 2007.
- [19] *The Wabash River Coal Gasification Repowering Project - A 262 MWe Commercial Scale Integrated Gasification Combined Cycle Power Plant*. U.S. Department of Energy and Wabash River Coal Gasification Project Joint Venture, Topical Report Number 20, 2000.

- [20] HORNICK, M.J.; MCDANIEL, J.E.: *Tampa Electric Polk Power Station Integrated Gasification Combined Cycle Project - Final Technical Report*. Tampa Electric Company, 2002.
- [21] ZON, G.D., et al.: *Kohlevergasung im Dienste der Stromerzeugung: die Demo-KV STEG*. In: *VGB Kraftwerkstechnik* 74 (1994), pp. 436-441.
- [22] *IGCC Puertollano - A clean coal gasification power plant*. ELCOGAS, 2000.
- [23] LAKO, P.: *Coal-fired power technologies - Coal-fired power options on the brink of climate policies*. Reportnummer ECN-C-04-076, 2004.
- [24] SAKAMOTO, K.: *Progress Update of MHI Air-blown IGCC & O₂-blown Gasification*. Mitsubishi Heavy Industries LTD., 2010.
- [25] FERON, P.H.M.: *Exploring the potential for improvement of the energy performance of coal fired power plants with post-combustion capture of carbon dioxide*. In: *International journal of greenhouse gas control* 4 (2010), pp. 152-160.
- [26] BOLLAND, O., et al.: *Chapter 29 - A Comparison of the Efficiencies of the Oxy-Fuel Power Cycles Water-Cycle, Graz-Cycle and Matiant-Cycle*. In: *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations*. Elsevier Science, Amsterdam, 2005, pp. 499-511, ISBN 978-0-08-044570-0.
- [27] PRINS, M., et al.: *Technological Developments in IGCC for Carbon Capture*. In: *Chemical Engineering & Technology* 35 (2012), pp. 413-419.
- [28] RIENSCH, E., et al.: *Capture Options for Coal Power Plants*. In: STOLTEN, D.; SCHERER, V. (Eds.): *Process engineering for CCS power plants: Efficient carbon capture for coal power plants*. Wiley-VHC, 2011, pp. 45-81.
- [29] SCHERER, V., et al.: *CCS-Abscheidetechniken: Stand der Technik und Entwicklungen*. In: *Chemie Ingenieur Technik* 84 (2012), pp. 1026-1040.
- [30] SMITH, A.R.; KLOSEK, J.: *A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes*. In: *Fuel processing technology* 70 (2001), pp. 115-134.
- [31] WRIGHT, A.D., et al.: *CAESAR: Development of a SEWGS model for IGCC*. In: *Energy Procedia* 4 (2011), pp. 1147-1154.
- [32] WESSELING, M.: *Physics of Membrane Separation of CO₂*. In: STOLTEN, D.; SCHERER, V. (Eds.): *Process engineering for CCS power plants: Efficient carbon capture for coal power plants*. Wiley-VHC, 2011, pp. 297-318.
- [33] REIJERS, R.; HAIJE, W.: *Literature review on high temperature proton conducting materials - Electrolyte for fuel cell or mixed conducting membrane for H₂ separation*. ECN, Reportnummer ECN-E--08-091, 2008.
- [34] ERTL, G., et al.: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH: Weinheim, 2008, ISBN 978-3-527-31241-2.
- [35] ATKINS, P.W.; DE PAULA, J.: *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH: Weinheim, 2006, ISBN 978-3-527-31546-8.
- [36] HIGMAN, C.; VAN DER BURGT, M.: *Gasification*. Elsevier: Amsterdam, 2. Auflage, 2008, ISBN 9780750685283.
- [37] JÜNTGEN, H.; VON HECK, K.H.: *Kohlevergasung: Grundlagen und technische Anwendung*. Verlag K. Thiemig, München, 1981, ISBN 9783521061361.
- [38] BAEHR, H.D.: *Thermodynamik, 9. Auflage*. Springer, Berlin, 1996.
- [39] KLOSTER, R.: *Thermodynamische Analyse und Optimierung von Gas-, Dampfturbinen-Kombi-Kraftwerken mit integrierter Kohlevergasung*. VDI-Verlag: Fortschritt-Berichte VDI, 1999, ISBN 3-18-340906-2.
- [40] SPLIETHOFF, H.: *Power generation from solid fuels*. Springer: Berlin, 2010, ISBN 9783642028557.

-
- [41] OGRISECK, S.: *IGCC - Vergasungsbasierte Erzeugung von Strom*. TU Darmstadt, 2010.
- [42] MAURSTAD, O.: *An Overview of Coal based Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technology*. Massachusetts Institute of Technology - Laboratory for Energy and the Environment, Cambridge, 2005.
- [43] KOROBOW, D.: *Untersuchung der Wirkungsgradpotentiale von IGCC-Kraftwerkskonzepten*. Freiburger Forschungshefte, Reihe A, Energie 876 Technische Universität Bergakademie, 2003.
- [44] STROETMANN, M.: *Systemtechnische Analyse von Gasreinigungsverfahren in Gas- und Dampfturbinenkraftwerken mit integrierter Kohlevergasung*. RWTH Aachen University - Lehrstuhl für Brennstoffzellen, Studienarbeit, 2011.
- [45] *Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Großfeuerungs- und Gasturbinenanlagen) (13. BImSchV)*. Bundesministerium der Justiz, 2004.
- [46] THAMBIMUTHU, K.V.: *Gas cleaning for advanced coal based power generation*. International Energy Agency, Coal Research: London, 1993, ISBN 9290292113.
- [47] MODIGELL, M.: *Grundlagen der Luftreinhaltung*. Institut für Verfahrenstechnik, RWTH Aachen, Aachen, 2006.
- [48] SCHEIBNER, B.; WOLTERS, C.: *Schumacher hot gas filter long-term operating experience in the Nuon power Buggenum IGCC Power Plant*. In proceedings: 5th International Symposium on Gas Cleaning at High Temperature, 2002.
- [49] BRAND, V.: *Rückhaltung von Kohlendioxid in Kombikraftwerken mit integrierter Kohlevergasung*. VDI-Verlag, 1996, ISBN 9783183350063.
- [50] KOHL, A.L.; NIELSEN, R.B.: *Gas purification*. Gulf Publ.: Houston, Tex., 1997, ISBN 0884152200.
- [51] SCHIEBAHN, S., et al.: *Physical Absorption Materials for CO₂ Capture*. In: STOLTEN, D.; SCHERER, V. (Eds.): *Process engineering for CCS power plants: Efficient carbon capture for coal power plants*. Wiley-VHC, 2011, pp. 175-199.
- [52] BOLL, W., et al.: *Gas Production, 3. Gas Treating*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000, ISBN 9783527306732.
- [53] MEYER, G.: *Gasaufbereitungstechnik*. In: *Das Fachwissen des Ingenieurs, Band 6: Energie- und Stoffumwandlung*. VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1972, pp. 236-265.
- [54] PAREKH, R.D., et al.: *Handbook of Gasifiers and Gas Treatment Systems: Prepared for the United States Department of Energy*. National Technical Information Service, 1982.
- [55] FISCHER, H.: *Schwefel*. In: BARTHOLOMÉ, E.; BIEKERT, E.; HELLMANN, H.; LEY, H.; WEIGERT, W.M.; WEISE, E. (Eds.): *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie - Band 21. Schwefel bis Sprengstoffe*, Verlag Chemie, Weinheim, 1982, pp. 1-32, ISBN 3527200215.
- [56] LUCAS, K.: *Thermodynamik - Die Grundgesetze der Energie- und Stoffumwandlungen*. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2008, ISBN 9783540686484.
- [57] BRAUN, J.: *Thermodynamische Grundlagen*. in: LECHNER, C.; SEUME, J. (Eds.): *Stationäre Gasturbinen*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2010, pp. 11-48, ISBN 9783540927877.
- [58] SCHUCKNECHT, M.: *Entwicklungspotential eines Kombikraftwerks mit Druckkohlenstaubfeuerung*. Universität Essen, Dissertation, 2003.
- [59] EL MASRI, M.A.: *GASCAN - AN INTERACTIVE CODE FOR THERMAL ANALYSIS OF GAS TURBINE SYSTEMS*. In: *Journal of engineering for gas turbines and power* 110 (1988), pp. 201-209.
-

- [60] BALLING, L., *GT-Kraftwerke*. In: LECHNER, C.; SEUME, J. (Eds.): *Stationäre Gasturbinen*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2010, pp. 49-99, ISBN 9783540927877.
- [61] KUHLENBÄUMER, M.: *Prozesstechnische Analyse bestehender Gas- und Dampfturbinenkraftwerke mit integrierter Kohlevergasung*. RWTH Aachen University - Lehrstuhl für Brennstoffzellen, Studienarbeit, 2011.
- [62] HOCHGESAND, G.: *Anwendung von Absorptionsverfahren für die CO₂-Entfernung aus Natur- und Synthesegasen*. In: *Chemie Ingenieur Technik* 40 (1968), pp. 432-440.
- [63] BURR, B.; LYDDON, L.: *Which Physical Solvent is Best for Acid Gas Removal?* In: *Hydrocarbon Processing* January (2009), pp. 43-50.
- [64] BUCKLIN, R.W.; SCHENDEL, R.L.: *Comparison of Fluor Solvent and Selexol Processes*. In: *Energy Progress* 4 (1984), pp. 137-142.
- [65] MELIN, T.; RAUTENBACH, R.: *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Springer: Berlin, 2007, ISBN 9783540343271.
- [66] MARANO, J.J.; CIFERINO, J.P.: *Integration of Gas Separation Membranes with IGCC - Identifying the right membrane for the right job*. In: *Energy Procedia* 1 (2009), pp. 361-368.
- [67] REIJERKERK, S.R., et al., *Polymer Membranes for CO₂ Separation*. In: STOLTEN, D.; SCHERER, V. (Eds.): *Process engineering for CCS power plants: Efficient carbon capture for coal power plants*. Wiley-VHC, 2011, pp. 351-379.
- [68] SCHOLES, C.A., et al.: *CO₂ capture from pre-combustion processes - Strategies for membrane gas separation*. In: *International journal of greenhouse gas control* 4 (2010), pp. 739-755.
- [69] SIJBESMA, H., et al.: *Flue gas dehydration using polymer membranes*. In: *Journal of Membrane Science* 313 (2008), pp. 263-276.
- [70] ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.: *Hydrogen Membrane Separation Techniques*. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (2006), pp. 875-881.
- [71] PAGLIERI, S.; WAY, J.: *Innovations in Palladium Membrane Research*. In: *Separation & Purification Methods* 31 (2002), pp. 1-169.
- [72] LU, G.Q., et al.: *Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective*. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 314 (2007), pp. 589-603.
- [73] LI, Z.Y., et al.: *Preparation of palladium-silver alloy membranes for hydrogen separation by the spray pyrolysis method*. In: *Journal of Membrane Science* 78 (1993), pp. 247-254.
- [74] UEMIYA, S., et al.: *Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics*. In: *Journal of Membrane Science* 56 (1991), pp. 315-325.
- [75] KULPRATHIPANJA, A., et al.: *Pd and Pd-Cu membranes: inhibition of H₂ permeation by H₂S*. In: *Journal of Membrane Science* 254 (2005), pp. 49-62.
- [76] MUNDSCHAU, M.V., et al.: *Dense inorganic membranes for production of hydrogen from methane and coal with carbon dioxide sequestration*. In: *Catalysis Today* 118 (2006), pp. 12-23.
- [77] ROTHENBERGER, K.S., et al.: *High pressure hydrogen permeance of porous stainless steel coated with a thin palladium film via electroless plating*. In: *Journal of Membrane Science* 244 (2004), pp. 55-68.
- [78] YEUNG, K.L., et al.: *Palladium composite membranes by electroless plating technique: Relationships between plating kinetics, film microstructure and membrane performance*. In: *Journal of Membrane Science* 159 (1999), pp. 107-122.
- [79] SHU, J., et al.: *Hysteresis in hydrogen permeation through palladium membranes*. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 92 (1996), pp. 2745-2751.

-
- [80] SOULEIMANOVA, R.S., et al.: *Pd membranes formed by electroless plating with osmosis: H₂ permeation studies*. In: *AIChE Journal* 48 (2002), pp. 262-268.
- [81] KIKUCHI, E.: *Palladium/ceramic membranes for selective hydrogen permeation and their application to membrane reactor*. In: *Catalysis Today* 25 (1995), pp. 333-337.
- [82] JEMAA, N., et al.: *Thin Palladium Film Formation on Shot Peening Modified Porous Stainless Steel Substrates*. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35 (1996), pp. 973-977.
- [83] UEMIYA, S., et al.: *Separation of hydrogen through palladium thin film supported on a porous glass tube*. In: *Journal of Membrane Science* 56 (1991), pp. 303-313.
- [84] UEMIYA, S., et al.: *Steam reforming of methane in a hydrogen-permeable membrane reactor*. In: *Applied Catalysis* 67 (1990), pp. 223-230.
- [85] SHU, J., et al.: *Methane steam reforming in asymmetric Pd- and Pd-Ag/porous SS membrane reactors*. In: *Applied Catalysis A: General* 119 (1994), pp. 305-325.
- [86] LIN, Y.-M., et al.: *An integrated purification and production of hydrogen with a palladium membrane-catalytic reactor*. In: *Catalysis Today* 44 (1998), pp. 343-349.
- [87] MARDILOVICH, P.P., et al.: *Defect-free palladium membranes on porous stainless-steel support*. In: *AIChE Journal* 44 (1998), pp. 310-322.
- [88] TOSTI, S., et al.: *Rolled thin Pd and Pd-Ag membranes for hydrogen separation and production*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 25 (2000), pp. 319-325.
- [89] JAROSCH, K.; DE LASA, H.I.: *Permeability, Selectivity, and Testing of Hydrogen Diffusion Membranes Suitable for Use in Steam Reforming*. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001), pp. 5391-5397.
- [90] DINIZ DA COSTA, J.C., et al.: *Novel molecular sieve silica (MSS) membranes: characterisation and permeation of single-step and two-step sol-gel membranes*. In: *Journal of Membrane Science* 198 (2002), pp. 9-21.
- [91] PAULING, L.: *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals*. Cornell University Press: Ithaca, New York, USA, 1973, ISBN 0-8014-0333-2.
- [92] MEULENBERG, W.A., et al.: *Inorganic Membranes for CO₂ Separation*. In: STOLTEN, D.; SCHERER, V. (Eds.): *Process engineering for CCS power plants : Efficient carbon capture for coal power plants*. Wiley-VHC, 2011, pp. 175-240.
- [93] BRECK, D.W.: *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*. Wiley, 1974. ISBN 0-471-09985-6.
- [94] BREDESEN, R., et al.: *High-temperature membranes in power generation with CO₂ capture*. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 43 (2004), pp. 1129-1158.
- [95] BATTERSBY, S., et al.: *Hydrothermal stability of cobalt silica membranes in a water gas shift membrane reactor*. In: *Separation and Purification Technology* 66 (2009), pp. 299-305.
- [96] HWANG, G.-J., et al.: *Separation of hydrogen from a H₂-H₂O-HI gaseous mixture using a silica membrane*. In: *AIChE Journal* 46 (2000), pp. 92-98.
- [97] SEA, B.-K., et al.: *Formation of hydrogen permselective silica membrane for elevated temperature hydrogen recovery from a mixture containing steam*. In: *Gas Separation & Purification* 10 (1996), pp. 187-195.
- [98] IOANNIDES, T.; VERYKIOS, X.: *Application of a dense silica membrane reactor in the reactions of dry reforming and partial oxidation of methane*. In: *Catal Lett* 36 (1996), pp. 165-169.
- [99] MOROOKA, S., et al.: *Formation of hydrogen-permselective SiO₂ membrane in macropores of α -alumina support tube by thermal decomposition of TEOS*. In: *Journal of Membrane Science* 101 (1995), pp. 89-98.
-

- [100] MOROOKA, S., et al.: *Separation of hydrogen from an H₂-H₂O-HBr system with an SiO₂ membrane formed in macropores of an α -alumina support tube*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 21 (1996), pp. 183-188.
- [101] NAKAO, S.-I., et al.: *Preparation of microporous membranes by TEOS/O₃ CVD in the opposing reactants geometry*. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 37 (2000), pp. 145-152.
- [102] NAM, S.W.; GAVALAS, G.R.: *Stability of H₂-permselective SiO₂ films formed by chemical vapor deposition*. In: *AIChE symposium series* 85 (1989), pp. 68-71.
- [103] TSAPATSIS, M.; GAVALAS, G.: *Structure and aging characteristics of H₂-permselective SiO₂-Vycor membranes*. In: *Journal of Membrane Science* 87 (1994), pp. 281-296.
- [104] PRABHU, A.K.; OYAMA, S.T.: *Highly hydrogen selective ceramic membranes: application to the transformation of greenhouse gases*. In: *Journal of Membrane Science* 176 (2000), pp. 233-248.
- [105] WU, J.C.S., et al.: *Characterization of hydrogen-permselective microporous ceramic membranes*. In: *Journal of Membrane Science* 96 (1994), pp. 275-287.
- [106] KIM, S.-S.; SEA, B.-K.: *Gas permeation characteristics of silica/alumina composite membrane prepared by chemical vapor deposition*. In: *Korean J. Chem. Eng.* 18 (2001), pp. 322-329.
- [107] DE VOS, R.M.; VERWEIJ, H.: *Improved performance of silica membranes for gas separation*. In: *Journal of Membrane Science* 143 (1998), pp. 37-51.
- [108] DE VOS, R.M.; VERWEIJ, H.: *High-Selectivity, High-Flux Silica Membranes for Gas Separation*. In: *Science* 279 (1998), pp. 1710-1711.
- [109] DE VOS, R.M., et al.: *Hydrophobic silica membranes for gas separation*. In: *Journal of Membrane Science* 158 (1999), pp. 277-288.
- [110] TENNISON, S.R.: *Microporous ceramic membranes for gas separation processes*. University of Bath, 1998.
- [111] NIJMEIJER, A.: *Hydrogen-selective Silica Membranes for Use in Membrane Steam Reforming*. University of Twente, PhD Thesis, 1999.
- [112] COLLINS, J.P., et al.: *Catalytic Dehydrogenation of Propane in Hydrogen Permselective Membrane Reactors*. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35 (1996), pp. 4398-4405.
- [113] SEHGAL, R.; BRINKER, C.J., *Supported Inorganic Membranes*. US Patent 5,772,735, 1998.
- [114] TSAI, C.-Y., et al.: *Dual-layer asymmetric microporous silica membranes*. In: *Journal of Membrane Science* 169 (2000), pp. 255-268.
- [115] LI, Z., et al.: *Pore Structure and Permeance of Amorphous Si-C-O Membranes with High Durability at Elevated Temperature*. In: *Separation science and technology* 32 (1997), pp. 1233-1254.
- [116] ZHONGYANG, L., et al.: *Preparation of thermostable amorphous Si-C-O membrane and its application to gas separation at elevated temperature*. In: *Journal of Membrane Science* 118 (1996), pp. 159-168.
- [117] LEVY, R.A., et al.: *Porous Vycor membranes modified by chemical vapor deposition of boron nitride for gas separation*. In: *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997), p. 349.
- [118] CHENG, S., et al.: *Synthesis and hydrogen permeation properties of asymmetric proton-conducting ceramic membranes*. In: *Solid State Ionics* 176 (2005), pp. 2653-2662.
- [119] QI, X.; LIN, Y.S.: *Electrical conduction and hydrogen permeation through mixed proton-electron conducting strontium cerate membranes*. In: *Solid State Ionics* 130 (2000), pp. 149-156.

- [120] HAMAKAWA, S., et al.: *Electrochemical hydrogen permeation in a proton-hole mixed conductor and its application to a membrane reactor*. In: *Journal of the Electrochemical Society* 141 (1994), pp. 1720-1725.
- [121] GUAN, J., et al.: *Transport properties of SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ} and its application for hydrogen separation*. In: *Solid State Ionics* 110 (1998), pp. 303-310.
- [122] BALACHANDRAN, U., et al.: *Development of mixed-conducting dense ceramic membranes for hydrogen separation*. In *proceedings: 5th International Conference on Inorganic Materials*, Nagoya, 1998.
- [123] WEI, X., et al.: *Hydrogen permeation through terbium doped strontium cerate membranes enabled by presence of reducing gas in the downstream*. In: *Journal of Membrane Science* 345 (2009), pp. 201-206.
- [124] ZHAN, S., et al.: *Preparation and hydrogen permeation of SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ} asymmetrical membranes*. In: *Journal of Membrane Science* 340 (2009), pp. 241-248.
- [125] HAMAKAWA, S., et al.: *Synthesis and hydrogen permeation properties of membranes based on dense SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} thin films*. In: *Solid State Ionics* 148 (2002), pp. 71-81.
- [126] SONG, S.J., et al.: *Hydrogen permeability and effect of microstructure on mixed protonic-electronic conducting Eu-doped strontium cerate*. In: *J Mater Sci* 40 (2005), pp. 4061-4066.
- [127] SONG, S.J., et al.: *Hydrogen permeability of SrCe_{1-x}M_xO_{3-δ} (x=0.05, M=Eu, Sm)*. In: *Solid State Ionics* 167 (2004), pp. 99-105.
- [128] MATSUMOTO, H., et al.: *Protonic-electronic mixed conduction and hydrogen permeation in BaCe_{0.9-x}Y_{0.1}Ru_xO_{3-α}*. In: *Journal of the Electrochemical Society* 152 (2005), pp. A488-A492.
- [129] CAI, M., et al.: *Preparation and hydrogen permeation of BaCe_{0.95}Nd_{0.05}O_{3-δ} membranes*. In: *Journal of Membrane Science* 343 (2009), pp. 90-96.
- [130] ESCOL ST ICO, S., et al.: *Preparation and Characterization of Nanocrystalline Mixed Proton-Electronic Conducting Materials Based on the System Ln₆WO₁₂*. In: *Chemistry of Materials* 21 (2009), pp. 3079-3089.
- [131] FONTAINE, M.L., et al.: *Oxygen and Hydrogen Separation Membranes Based on Dense Ceramic Conductors*. In: REYES, M.; MIGUEL, M. (Eds.): *Membrane Science and Technology*. Elsevier, 2008, pp. 401-458, ISBN 0927-5193.
- [132] NORBY, T.; HAUGSRUD, R., *Dense Ceramic Membranes for Hydrogen Separation*. Nonporous Inorganic Membranes, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, pp. 1-48, ISBN 9783527608799.
- [133] DE VISSER, E., et al.: *Dynamis CO₂ quality recommendations*. In: *International journal of greenhouse gas control* 2 (2008), pp. 478-484.
- [134] PIPITONE, G.; BOLLAND, O.: *Power generation with CO₂ capture: Technology for CO₂ purification*. In: *International journal of greenhouse gas control* 3 (2009), pp. 528-534.
- [135] GÖTTLICHER, G.: *Energetik der Kohlendioxidrückhaltung in Kraftwerken*. VDI Verl.: Düsseldorf, 1999, ISBN 3183421062.
- [136] TANCHUK, B., et al.: *Low Temperature Regenerable ETS-10 Titanosilicate Desiccants for CO₂ Drying*. In: *Separation & Purification Technology*, SEPPUP-D-13-00383, Eingereicht am 6. März 2013.
- [137] CHIESA, P., et al.: *CO₂ sequestration from IGCC power plants by means of metallic membranes*. In: *Journal of engineering for gas turbines and power* (2007), pp. 123-134.
- [138] *Shell Gasifier IGCC Base Cases PED-IGCC-98-002*. National Energy Technology Laboratory (NETL), 2000.

- [139] *Destec Gasifier IGCC Base Cases PED-IGCC-98-003*. National Energy Technology Laboratory (NETL), 2000.
- [140] *Texaco Gasifier IGCC Base Cases PED-IGCC-98-001*. National Energy Technology Laboratory (NETL), 2000.
- [141] CORMOS, C.C.; AGACHI, S.: *Power generation from coal and biomass based on integrated gasification combined cycle concept with pre-and post-combustion carbon capture methods*. In: *Asia-Pacific journal of chemical engineering* 4 (2009), pp. 870-877.
- [142] BOEDDICKER, D.: *Thermodynamische und energiewirtschaftliche Bewertung eines Kombi-Kraftwerks mit integrierter Kohlevergasung und CO₂-Rezyklierung*. VDI Verl.: Düsseldorf, 1997, ISBN 3183368064.
- [143] REZVANI, S., et al.: *Comparative assessment of coal fired IGCC systems with CO₂ capture using physical absorption, membrane reactors and chemical looping*. In: *Fuel* 88 (2009), pp. 2463-2472.
- [144] BLACK, J.: *Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants - Volume 1: Bituminous Coal and Natural Gas to Electricity*. National Energy Technology Laboratory (NETL), 2010.
- [145] CORMOS, C.-C.: *Evaluation of power generation schemes based on hydrogen-fuelled combined cycle with carbon capture and storage (CCS)*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011), pp. 3726-3738.
- [146] MARTELLI, E., et al.: *Comparison of coal IGCC with and without CO₂ capture and storage: Shell gasification with standard vs. partial water quench*. In: *Energy Procedia* 1 (2009), pp. 607-614.
- [147] EMUN, F., et al.: *Integrated gasification combined cycle (IGCC) process simulation and optimization*. In: *Computers & Chemical Engineering* 34 (2010), pp. 331-338.
- [148] HUANG, Y., et al.: *Techno-economic study of CO₂ capture and storage in coal fired oxygen fed entrained flow IGCC power plants*. In: *Fuel processing technology* 89 (2008), pp. 916-925.
- [149] DESCAMPS, C., et al.: *Efficiency of an Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) power plant including CO₂ removal*. In: *Energy* 33 (2008), pp. 874-881.
- [150] GAZZANI, M., et al.: *CAESAR: SEWGS integration into an IGCC plant*. In: *Energy Procedia* 4 (2011), pp. 1096-1103.
- [151] FRANZ, J.; SCHERER, V.: *An evaluation of CO₂ and H₂ selective polymeric membranes for CO₂ separation in IGCC processes*. In: *Journal of Membrane Science* 359 (2010), pp. 173-183.
- [152] BRACHT, M., et al.: *Water gas shift membrane reactor for CO₂ control in IGCC systems: techno-economic feasibility study*. In: *Energy Conversion and Management* 38, Supplement (1997), pp. 159-164.
- [153] CARBO, M.C., et al.: *Advanced Membrane Reactors for Fuel Decarbonisation in IGCC: H₂ or CO₂ separation? In proceedings: Fifth Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration, Alexandria VA, U.S.A., 2006*.
- [154] AMELIO, M., et al.: *Integrated gasification gas combined cycle plant with membrane reactors: Technological and economical analysis*. In: *Energy Conversion and Management* 48 (2007), pp. 2680-2693.
- [155] KUNZE, C.; SPLIETHOFF, H.: *Modelling of an IGCC plant with carbon capture for 2020*. In: *Fuel processing technology* 91 (2010), pp. 934-941.
- [156] SCHIEBAHN, S., et al.: *IGCC-Kraftwerk mit einem Wassergas-Shift-Membranreaktor (WGS-MR) sowie Verfahren zum Betreiben eines solchen IGCC-Kraftwerks mit Spülgas*. EP 2 520 786 A1, DE 10 2010 036 056.2, 2010.
- [157] RIENSCHKE, E., et al.: *IGCC-Kraftwerk mit Rauchgasrückführung und Spülgas*. DE 10 2008 048 062.2, 2008.

-
- [158] XUE, E., et al.: *Water-gas shift conversion using a feed with a low steam to carbon monoxide ratio and containing sulphur*. In: *Catalysis Today* 30 (1996), pp. 107-118.
- [159] SCHIEBAHN, S., et al.: *Verfahren zum Betreiben eines Wasserdampf benötigenden Teilprozesses in einem Gesamtprozess*. DE 10 2012 018 164.7, 2012.
- [160] NAIR, R.R., et al.: *Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes*. In: *Science* 335 (2012), pp. 442-444.
- [161] KANEZASHI, M.; TSURU, T.: *Chapter 6 - Gas Permeation Properties of Helium, Hydrogen, and Polar Molecules Through Microporous Silica Membranes at High Temperatures: Correlation with Silica Network Structure*. In: OYAMA, S.T.; SUSAN, M.S.-W. (Eds.): *Membrane Science and Technology*. Elsevier, 2011, pp. 117-136, ISBN 0927-5193.
- [162] HAUPT, G., et al.: *New design of IGCC for competitive power generation*. Gasification Technologies Conference, San Francisco, USA, 1998.
- [163] KUNZE, C.; SPLIETHOFF, H.: *Modelling, comparison and operation experiences of entrained flow gasifier*. In: *Energy Conversion and Management* 52 (2011), pp. 2135-2141.
- [164] *Ermittlung von Emissionsfaktoren für die Lagerung und den Umschlag von Kohle: Steinkohle*. iMA Richter & Röckle GmbH & Co.KG und IUTA e.V. im Auftrag von VGB PowerTech e.V., 2011.
- [165] *Aspen Plus - Aspen Polymers Model of the CO₂ Capture Process by DEPG*. Aspen Technology, 2011.
- [166] RODE, H.: *Entwicklungslinien der Braunkohlekraftwerkstechnik*. Universität Duisburg-Essen, Dissertation, 2004.
- [167] KUNZE, C.; SPLIETHOFF, H.: *Simulation of a Base Case for Future IGCC Concepts with CO₂ Capture*. In: *PowerPlant Chemistry* 11 (2009).
- [168] *Konzeptstudie: Referenzkraftwerk Nordrhein-Westfalen (RWK NRW)*. VGB Power Tech e.V., Förderkennzeichen 85.65.69 - T-138, Essen, Deutschland, 2004.
- [169] MOLNÁRNÉ, M., et al.: *Sicherheitstechnische Kenngrößen. 2. Explosionsbereiche von Gasgemischen*. Wirtschaftsverlag NW, Verlag für neue Wissenschaft: Bremerhaven, 2003, ISBN 9783897017467.
- [170] HEILOS, A., et al.: *Vergasung fester und flüssiger Brennstoffe*. In: LECHNER, C.; SEUME, J. (Eds.): *Stationäre Gasturbinen*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2010, pp. 521-538, ISBN 9783540927877.
- [171] SATTELMAYER, T.: *Grundlagen der Verbrennung in stationären Gasturbinen*. In: LECHNER, C.; SEUME, J. (Eds.): *Stationäre Gasturbinen*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2010, pp. 397-452, ISBN 9783540927877.
- [172] CHIESA, P., et al.: *Using hydrogen as gas turbine fuel*. In: *Journal of engineering for gas turbines and power* 127 (2005), pp. 73-80.
- [173] WEND, A.: *Wirtschaftlichkeitsanalyse von IGCC Kraftwerken mit CCS unter Verwendung von Wassergas-Shift-Membranreaktoren*. RWTH Aachen University - Lehrstuhl für Brennstoffzellen, Bachelorarbeit, 2013.
- [174] CORMOS, C.-C.: *Integrated assessment of IGCC power generation technology with carbon capture and storage (CCS)*. In: *Energy* 42 (2012), pp. 434-445.
- [175] GERDES, K.: *Current and Future Technologies for Gasification for Gasification-Based Power Generation - Volume 2: A Pathway Study Focused on Carbon Capture Advanced Power Systems R&D Using Bituminous Coal*. National Energy Technology Laboratory (NETL), 2010.
-

Anhang

A Konstanten, Stoffgrößen und Umrechnungen

Tabelle A.1 Umgebungsbedingungen und Zusammensetzung trockener bzw. feuchter Luft [43]

Umgebungstemperatur	15 °C	
Umgebungsdruck	1,013 bar	
Relative Luftfeuchte	60 %	
Komponente	Luftzusammensetzung (Molanteile)	
	60 % rel. Feuchtigkeit	trocken
Stickstoff	0,77314	0,78103
Sauerstoff	0,20734	0,20918
Argon	0,00909	0,00918
Kohlendioxid	0,00033	0,00033
Wasserdampf	0,01010	0,00000
Summe	1,00000	1,00000

Tabelle A.2 Zusammensetzung und wichtige Kenngrößen der Steinkohle Pittsburgh #8 [135, 162, 163, 164]

Kohle	Pittsburgh #8
Immediatanalyse (Massenanteile)	
Wasser	0,0550
Flüchtige (trocken)	0,3915
Koks (trocken)	0,6085
Elementaranalyse (Massenanteile, trocken)	
C	0,7656
H	0,0526
O	0,0588
N	0,0144
S	0,0300
Cl	0,0006
Asche	0,0780
Weitere Stoffgrößen	
Wahre Dichte (Steinkohle allgemein)	1550 kg/m ³
Schüttdichte (getrocknete Steinkohle allgemein)	800 – 1100 kg/m ³
Heizwert (trocken)	31438 kJ/kg
Brennwert (trocken)	32613 kJ/kg

Tabelle A.3 Umrechnung gebräuchlicher Permeanzeinheiten (bei linearer Druckabhängigkeit)

	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$	$\text{m}^3_{(\text{i.N.})} \text{m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$	GPU	$\text{cm}^3_{(\text{i.N.})} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$
1 $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$	1	$8,069 \times 10^6$	$2,988 \times 10^9$	$2,988 \times 10^3$
1 $\text{m}^3_{(\text{i.N.})} \text{m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$	$1,239 \times 10^{-7}$	1	$3,703 \times 10^2$	$3,703 \times 10^{-4}$
1 GPU	$3,347 \times 10^{-10}$	$2,700 \times 10^{-3}$	1	$1,000 \times 10^{-6}$
1 $\text{cm}^3_{(\text{i.N.})} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$	$3,347 \times 10^{-4}$	$2,700 \times 10^3$	$1,000 \times 10^6$	1

B Vergaser und typische Synthesegaszusammensetzungen

Tabelle B.1 Eigenschaften ausgewählter Kohlevergasungsverfahren [17], [36], [39], [41], [40], [61]

Reaktortyp	Festbett				Wirbelschicht				Flugstrom			
	Verfahren	BG/L	HTW	KRW	U-Gas	TEXACO/GE	Shell	PRENFLO	Destec/Dow	MHI		
Vergasungsmittel	O ₂ + H ₂ O	O ₂ + H ₂ O	Luft/ (O ₂ + H ₂ O)	Luft + H ₂ O (O ₂ + H ₂ O)	Luft + H ₂ O (O ₂ + H ₂ O)	O ₂ + H ₂ O	O ₂ + H ₂ O	O ₂ + H ₂ O	O ₂ + H ₂ O	Luft		
Kohleeintrag	trocken	trocken	trocken	trocken	nass (Paste)	nass (Susp.)	trocken	trocken	nass (Susp.)	trocken		
Korngröße Kohle	3...50 [mm]	3...50 [mm]	6	5	6	0,5	0,1	0,1	k.A.	k.A.		
Ascheausttrag aus Vergaser als	Schlacke	Schlacke	Asche (trocken)	Asche (klebend)	Asche (klebend)	Schlacke	Schlacke	Schlacke	Schlacke	Schlacke		
Reaktorkühlung	Verdampfung	Verdampfung	adiabat	adiabat	adiabat	adiabat	Verdampfung	Verdampfung	adiabat	adiabat		
Temperaturen												
Reaktionszone	bis 1800	bis 1800	950	1100	1100	k.A.	bis 2000	bis 2000	1430 - 1038	1700		
Rohgas Vergaseraustritt	430 - 500	430 - 500	900	1000	1000	1300 - 1500	900	900	zweistufig	1000		
Druck	25 - 30 [bar]	25 - 30 [bar]	10 - 27	20	25	30 - 80	20 - 30	20 - 30	22	28 - 40		
Sauerstoffbedarf	0,53 [kg/kg (waf)]	0,53 [kg/kg (waf)]	0,4 - 0,5	0,68	0,6 - 0,7	0,9	0,9 - 1	0,9 - 1	0,86	k.A.		
Dampfbedarf	0,36 [kg/kg (waf)]	0,36 [kg/kg (waf)]	0,4 - 0,6	0,44	0,2 - 0,6	0/Susp.	0 - 0,3	0 - 0,3	0/Susp.	k.A.		
Kohlenstoffumwandlung	99,7 [%]	99,7 [%]	90 - 92 (Luft)	96,5 (Luft)	97 (Luft)	> 99	99,7	99,7	99,3	> 99,9		
Kaltgaswirkungsgrad (H _u)	89 - 91 [%]	89 - 91 [%]	70 - 75 (Luft)	69,7 (Luft)	69,6 (Luft, H _o)	76	81,6 (H _o)	74,5 (H _o)	77 (H _o)	77,2		
Rohgaszusammensetzung für Brennstoff: [Vol.-% (wf)]			Dt. Braunkohle	Kohle	North Dakota Lignite	Kohle	Dt. Braunkohle	Steinkohle/Petrolkoks (50:50)	Texas Lignite	Steinkohle		
CO	56,0	56,0	35,2	42,5	39,7	54,0	56,9	59,9	33,3	30,5		
H ₂	28,0	28,0	33,3	17,9	29,6	34,0	28,6	21,7	37,6	10,5		
CH ₄	6,0	6,0	5,4	1,9	8,4	< 0,1	0	< 0,1	0	0,007		
H ₂ S	0,3	0,3	0,3	0,9	0,3	0,3	0,2	1,1(H ₂ S/COS)	0,5	-		
CO ₂	2,8	2,8	20,4	36,4	20,2	11,0	6,8	2,9	26,3	2,8		
N ₂	6,0	6,0	5,0	0,4	1,5	0,6	7,4	14,4 (N ₂ + Ar)	0,8	55,5		
C _x H _y	0,6	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-		
andere	0,3	0,3	0,4	-	0,3	0,1	-	-	1,5	-		
Heizwert H _u (wf) [MJ/m ³ (UN)]	7,8 (Lümen)	7,8 (Lümen)	k.A.	5 (P-Pine)	k.A.	9,9	10,4	10,16	10,3	5,4 (naß)		

C Übersichtstabellen zur Literaturstudie

Tabelle C.1 Literaturstudien zur CO₂-Abtrennung im IGCC-Prozess

Quelle	NETL (2010) [144]				Cormos (2011) [145]			
	Steinkohle (Illinois #6)				Steinkohle			
Brennstoff	Texaco	E-Gas	Shell	Siemens	Shell	Texaco	Texaco	E-Gas
Vergaser	Slurry	Slurry	trocken	trocken	trocken	Slurry	Slurry	Slurry
Kohlezufuhr	Strahlungs-WT + Quench	2-stufige Vergasung	Gasquench + Konv.-WT	Quench	Gasquench + Konv.-WT	Vollquench	WT	2-stufige Vergasung
Gaskühlung								
Ohne CCS	Bruttostromproduktion [MW]	747,8	738,2	737,0		n/a		
	Nebenverbrauch [MW]	125,7	113,1	108,0		n/a		
	Nettostromproduktion [MW]	622,1	625,1	629,0		n/a		
	$\eta_{el,netto}$ [% (H _U)]	40,4	41,2	43,7		n/a		
	CO ₂ -Ausstoß [g/kWh]	782	776	723		n/a		
Mit CCS	Abtrenntechnik	Selexol	Selexol	Selexol	Selexol	Selexol	Selexol	Selexol
	Anmerkung							
	Bruttostromproduktion [MW]	734,0	703,7	673,4	532,3	545,6	560,0	586,6
	Nebenverbrauch [MW]	190,8	190,1	176,6	111,9	112,4	133,5	134,2
	Nettostromproduktion [MW]	543,3	513,6	496,9	420,4	433,2	426,5	452,5
	$\eta_{el,netto}$ [% (H _U)]	33,9	32,2	32,4	36,0	37,1	33,8	35,9
	CO ₂ -Ausstoß [g/kWh]	93	98	99	76,1	86,9	65,6	65,5
	CO ₂ -Druck [bar]	152,7	152,7	152,7	110	110	110	110
	CO ₂ -Vermeidung [%]	88,1	87,4	86,3	92,4	90,8	94,0	93,6
	$\Delta\eta_{el,netto}$ %-Punkte	6,6	9,1	11,3	n/a	n/a	n/a	n/a
Erhöhter Kohlebedarf pro MW [%]	19,4	28,1	34,9	n/a	n/a	n/a	n/a	

Tabelle C.1 Literaturstudien zur CO₂-Abtrennung im IGCC-Prozess (2)

Quelle	Bracht et al. (1997) [152]	Martelli et al. (2009) [146]	Cormos et al. (2009) [141]	Boeddicker (1997) [142]					
Brennstoff	Kohle	Steinkohle	80% Kohle; 20% Sägemehl	Steinkohle (Pittsburgh #8)					
Vergaser	Prenflo	Shell	Siemens	Prenflo					
Kohlezufuhr	trocken	trocken	trocken	trocken					
Gaskühlung	Wärmetauscher	Gasquench + Konv.-WT	Quench	Wärmetauscher					
Ohne CCS	Bruttostromproduktion [MW]	947,0	519,1	n/a					
	Nebenverbrauch [MW]	158,1	75,2	n/a					
	Nettostromproduktion [MW]	379	443,2	n/a					
	$\eta_{el,netto}$ [% (H _U)]	46,7	42,2	n/a					
	CO ₂ -Ausstoß [g/kWh]	n/a	702,8	826,1	n/a				
Mit CCS	Abtrenntechnik	Rectisol	H ₂ -WGS-MR (Mikroporös)	MDEA	MDEA	Selexol	Für Post-Combustion	Oxyfuel	Oxyfuel
	Anmerkung		Spülgas N ₂ aus ASU	Partial-Quench	Für Pre-Combustion	Für Post-Combustion	Vergasung mit H ₂ O/O ₂	Vergasung mit CO ₂ /O ₂	
	Bruttostromproduktion [MW]	n/a	n/a	874,4	857,4	534,9	460,3	410,5	415,1
	Nebenverbrauch [MW]	n/a	n/a	179,6	181,1	113,0	95,6	120,0	119,1
	Nettostromproduktion [MW]	353	355	694,8	676,3	421,9	364,7	290,5	295,9
	$\eta_{el,netto}$ [% (H _U)]	37,9	40,5	37,0	36,0	35,8	34,6	39,8	40,5
	CO ₂ -Ausstoß [g/kWh]	n/a	n/a	102,5	105,3	71,2	94,6	-	-
	CO ₂ -Druck [bar]	1,3	1,0	110	110	100	100	1,013	1,013
	CO ₂ -Vermeidung [%]	86,2	78,2	85,4	85,0	91,4	88,5	100	100
	$\Delta\eta_{el,netto}$ [%-Punkte]	6,2	3,9	9,4	10,4	6,3	7,5	n/a	n/a
	Erhöhter Kohlebedarf pro MW [%]	15,3	9,1	25,6	29,1	17,7	21,7	n/a	n/a

Tabelle C.1 Literaturstudien zur CO₂-Abtrennung im IGCC-Prozess (3)

Quelle	Gazzani et al. (2011) [150]		Huang et al. (2008) [148]		
Brennstoff	Steinkohle (Douglas-Premium)		Steinkohle (American Federal Coal)		
Vergaser	Shell		Shell	Texaco	
Kohlezufuhr	trocken		trocken	Slurry	
Gaskühlung	Gasquench + Konv.-WT		Gasquench + Konv.-WT		
Ohne CCS	Bruttostromproduktion [MW]	483,8	478,4	557,6	
	Nebenverbrauch [MW]	58,6	61,3	93,0	
	Nettostromproduktion [MW]	425,2	417,1	464,6	
	$\eta_{el,netto}$ [% (H ₂)]	47,7	43,8	39,5	
	CO ₂ -Ausstoß [g/kWh]	719,5	725,0	804,2	
Mit CCS	Abtrenntechnik	Selexol	Selexol	Selexol	Selexol
	Anmerkung		Nach Entschwefelung	Nach Entschwefelung	Vor Entschwefelung
	Bruttostromproduktion [MW]	480,1	449,5	446,9	461,6
	Nebenverbrauch [MW]	97,0	63,6	94,3	94,0
	Nettostromproduktion [MW]	383,1	385,9	352,6	367,6
	$\eta_{el,netto}$ [% (H ₂)]	36,5	37,6	33,1	34,5
	CO ₂ -Ausstoß [g/kWh]	89,3	14,4	89,8	86,1
	CO ₂ -Druck [bar]	110	110	n/a	n/a
	CO ₂ -Vermeidung [%]	87,6	98,0	87,6	88,1
	$\Delta\eta_{el,netto}$ [%-Punkte]	11,2	10,1	10,7	9,3
Erhöhter Kohlebedarf pro MW [%]	30,7	26,9	32,3	27,0	
			33,4	27,4	

Tabelle C.1 Literaturstudien zur CO₂-Abtrennung im IGCC-Prozess (6)

Quelle	Descamps et al. (2008) [149]					
Brennstoff	Kohle					
Vergaser	Prenflo					
Kohlezufuhr	trocken					
Gasführung	Gasquench + Konvektionswärmetauscher					
Bruttostromproduktion [MW]	340,3					
Nebenverbrauch [MW]	24,7					
Nettostromproduktion [MW]	315,7					
$\eta_{el,netto}$ [% (H _U)]	43,5					
CO ₂ -Ausstoß [g/kWh]	759					
Abtrenntechnik	Physikalische Wäsche mit Methanol					
Anmerkung	80% CO ₂ - Abtrennrage	85% CO ₂ - Abtrennrage	90% CO ₂ - Abtrennrage	95% CO ₂ - Abtrennrage	98% CO ₂ - Abtrennrage	
Bruttostromproduktion [MW]	347,8	347,7	347,7	346,3	341,4	
Nebenverbrauch [MW]	53,2	56,2	57,9	61,1	63,5	
Nettostromproduktion [MW]	294,6	291,5	289,8	285,3	277,8	
$\eta_{el,netto}$ [% (H _U)]	35,2	34,6	34,2	33,5	32,7	
CO ₂ -Ausstoß [g/kWh]	236	199	161	120	95	
CO ₂ -Druck [bar]	150	150	150	150	150	
CO ₂ -Vermeidung [%]	68,9	73,8	78,8	84,2	87,5	
$\Delta\eta_{el,netto}$ [%-Punkte]	8,3	8,9	9,3	10,0	10,8	
Erhöhter Kohlebedarf pro MW [%]	23,6	25,7	27,2	29,9	33,0	
	Ohne CCS					
	Mit CCS					

D Aspen Plus Grundoperatoren und Ersatzmodule

Die Berechnung der Eigenschaften von Stoffen und Stoffgemischen werden mittels Zustandsgleichungen durchgeführt. Diese dienen der Beschreibung des Zusammenhanges zwischen thermodynamischen Zustandsgrößen, wie beispielsweise Druck, Temperatur und Enthalpie, sowie der Vorhersage des Gas/Flüssig-Gleichgewichtes und des Lösungsverhaltens von Mehrkomponentengemischen. Dabei existiert eine Vielzahl verschiedener Zustandsgleichungen, welche ihre jeweiligen Gültigkeitsbereiche haben. Wichtige Fragen bei der Auswahl der geeigneten Zustandsgleichung sind:

- Sind polare Komponenten unter den Stoffen enthalten?
- Sind Elektrolyten unter den Stoffen enthalten?
- Liegen die Zustände in der Nähe des kritischen Punktes einer der Komponenten?
- Liegen die Zustände einer der Komponenten weit im überkritischen Bereich?
- Werden sehr hohe Temperaturen im Prozess beschrieben?
- Welche Druckbereiche umfasst das System?

In Abhängigkeit der vorherrschenden Bedingungen kann für jedes Modul in Aspen Plus die Zustandsgleichung individuell festgelegt werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Zustandsgleichungen sind:

- **Redlich-Kwong-Soave-Zustandsgleichung mit Boston-Mathias-Alpha-Funktion (RKS-BM)**

Die Redlich-Kwong-Soave-Zustandsgleichung mit Alpha-Modifikation ist eine kubische Zustandsgleichung, welche zur Beschreibung von Prozessen zur Behandlung und Verarbeitung von Kohlenwasserstoffen herangezogen wird. Dabei sollte das Gemisch unpolar beziehungsweise maximal schwach polar sein. Die Boston-Mathias-Erweiterung dient der Extrapolation des Modells für hohe Temperaturen, wie sie bei der Vergasung vorkommen und bei der das Standardmodell in unrealistischen Ergebnissen resultiert. Mit der Erweiterung umfasst der Gültigkeitsbereich dieser Zustandsgleichung alle vorkommenden Temperatur- und Druckbereiche.

- **Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT)**

Die PC-SAFT-Zustandsgleichung wird verwendet, wenn längere, komplexer Polymere das Verhalten des Gemisches bestimmen. Sie wird in Aspen Plus zur Simulation der Selexol-Wäsche vorgeschlagen [165].

- **Electrolyte non-random two-liquid (ELECRTL) Modell**

Das ELECRTL-Modell kann polare Lösungen und Mischungen mit stark nicht-idealem Verhalten beschreiben, da es über die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten die Wechselwirkungen zwischen den Stoffen berücksichtigt. Zur Berechnung von Gasphasenzuständen wird auf die Redlich-Kwong-Zustandsgleichung zurückgegriffen.

- **STEAMNBS**

Zur detaillierten Berechnung von Prozessen mit Dampf werden Wasser-Dampf-Tafeln verwendet. Das Modell STEAMNBS kann für pures Wasser herangezogen werden und greift auf die NBS/NRC-Dampftafeln zurück.

Neben den physikalischen Zustandsgleichungen basiert Aspen Plus auf einer Reihe thermodynamischer Grundoperatoren. Tabelle D.1 listet die wichtigsten für diese Arbeit verwendeten Operatoren sowie ihre Funktion und benötigten Eingabeparameter auf.

Tabelle D.1 Auswahl an Grundoperatoren in Aspen Plus

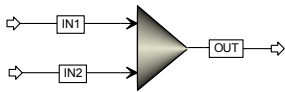
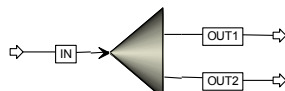
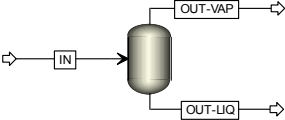
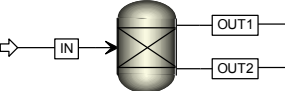

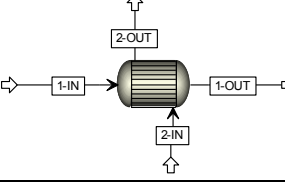
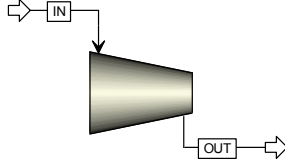
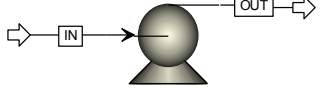
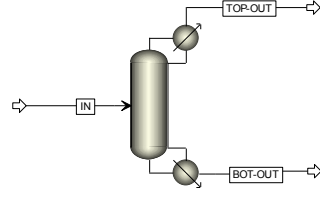
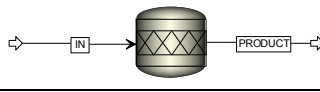
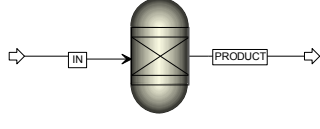
Name	Funktion	notwendige Parameter
Physikalische Bauteile		
<p>Mixer</p> 	Mischen von Stoffströmen	keine
<p>FSplit</p> 	Teilung von Stoffströmen	Teilungsverhältnis oder Stoffmengenstrom eines der austretenden Ströme
<p>Flash2</p> 	Berechnung des Phasengleichgewichts	Zwei Ausgangsparameter, z.B. Austrittstemperatur und -druck oder Wärmeein-/austrag und Druckverlust
<p>Sep</p> 	Aufteilung hinsichtlich der Komponenten	Zusammensetzung und Stoffstrommenge eines der austretenden Ströme
<p>Heater</p> 	Berechnung von Heiz-/Kühlvorgängen	Zwei Ausgangsparameter, z.B. Austrittstemperatur und -druck oder Wärmeein-/austrag und Druckverlust
<p>HeatX</p> 	Wärmeübergang zwischen zwei Stoffströmen	Festlegung entweder - einer Ausgangstemperatur - der übertragenen Wärmemenge - der Temperaturdifferenz am Ein- oder Ausgang sowie Druck (Alternativ ist bei gegebener Geometrie auch Auslegung möglich)
<p>Comp</p> 	Simulation von Verdichtern und Turbinen	- Austrittsdruck oder Druckveränderung - isentroper oder polytroper Wirkungsgrad

Tabelle D.1 Auswahl an Grundoperatoren in Aspen Plus (fortgesetzt)

Name	Funktion	notwendige Parameter
Pump 	Simulation von Pumpen und hydraulischen Turbinen	<ul style="list-style-type: none"> - Austrittsdruck oder Druckveränderung - Wirkungsgrad
RadFrac 	Simulation von Kolonnen, bspw. zur Destillation oder bei Gas-/Flüssig-Kontaktoeren	Vielzahl an Möglichkeiten. Bsp: <ul style="list-style-type: none"> - Anzahl Böden/Stufen - Eintrittsstufe für Feed - Kühlbedarf festlegen (falls Kondensator vorhanden) - Wärmeintrag festlegen (falls Verdampfer vorhanden) Auch Detailauslegung inkl. Kinetik mit Geometrie und Füllung/Böden möglich (Genannt „rate-based“ im Gegensatz zum Gleichgewicht in jeder Stufe).
RStoic 	Berechnung von chemischen Reaktionen bei festgelegtem Umsatz	<ul style="list-style-type: none"> - Reaktionsgleichungen und molaren Umsatz - Druck oder Druckverlust - Wärmein-/austrag oder Temperatur
REquil/RGibbs 	Simulation von chemischen Reaktoren (bis ins Gleichgewicht)	<ul style="list-style-type: none"> - Reaktionsgleichungen (nur REquil) - Druck oder Druckverlust - Wärmein-/austrag oder Temperatur Möglichkeit die Gleichgewichtstemperatur von der Austrittstemperatur abweichend festzulegen und Inerte Komponenten zu bestimmen
Logische Bauteile		
Calculator	Interne Berechnung und Festlegung von Prozessgrößen und Modellparametern	Definition von Eingangs- und Ausgangsgrößen sowie deren formelmäßiger Zusammenhang
Design-Spec	Zielwertsuche zur iterativen Festlegung von Prozessgrößen und Modellparametern	<ul style="list-style-type: none"> - Festlegung des Zielwertes - Bestimmung der Größe, die variiert werden soll Beispiel: Passe so lange die Menge an zugeführtem Sauerstoff an, bis die Temperatur im Reaktor X = 1450 °C beträgt.

Unter Verwendung der beschriebenen Grundoperatoren können die komplexeren Anlagen des IGCC-Prozesses nachgebildet werden. Tabelle D.2 gibt eine Auflistung der einzelnen Prozesseinheiten und der für die Simulation verwendeten Aspen Plus-Module wieder.

Tabelle D.2 Aufbau der Prozesskomponentenersatzmodelle in Aspen Plus

Komponente	Verwendete Aspen Plus Module	Anmerkungen
Referenz-IGCC-Bestandteile		
Vergasung	RStoic RGibbs	Zerlegung der Stoffklasse Kohle in elementare Bestandteile (z.B. C, H ₂) in RStoic. Dabei wird C-Umsetzungsgrad vorgegeben. In RGibbs reagieren die Stoffe bis zum thermodynamischen Gleichgewicht. Dabei wird die zugeführte O ₂ -Menge so angepasst, dass sich die gewünschte Reaktortemperatur einstellt.
Kohlevorbehandlung	Mixer Heater Flash2 Sep	Kohlemahlung wird nicht simuliert, sondern über einen konstanten Mahlbedarf bestimmt. Wärmebedarf zur Trocknung wird berechnet. Inertgasbedarf zur Druck-beaufschlagung und pneumatischen Förderung gemäß Gl. 3.30 bestimmt.
Luftzerlegungsanlage	Sep	LZA wird nicht simuliert, sondern als Black Box behandelt Stoffstromzusammensetzungen sind vorgegeben Energieverbrauch wird proportional zum erzeugten O ₂ -Strom berechnet
Gasquench	Mixer	Menge des rezirkulierten Gases wird über Design-Spec angepasst, um gewünschte Temperatur zu erreichen
Kerzenfilter	Sep	Vollständige Abtrennung der Feststoffe
Venturi-Wäscher	Pump Heater Flash2	Wasser wird mit ND-Dampf vorgewärmt Wassermenge wird zur Erreichung des gewünschten V _L /V _G -Verhältnisses angepasst
COS-Hydrolyse	Heater REquil	Im Reaktor finden Reaktion Gl. 3.16 und Gl. 3.21 bis ins Gleichgewicht statt
MDEA-Wäsche	Heater Pump Flash RadFrac	Prozess wird wie in Kap. 3.2.2 beschrieben simuliert, dabei wird Wärmeeintrag und umlaufende Lösungsmittelmenge variiert, um geforderte Reinheit zu erreichen Kinetik des Absorptionsprozesses wird berücksichtigt

Tabelle D.2 Aufbau der Prozesskomponentenersatzmodelle in Aspen Plus (fortgesetzt)

Komponente	Verwendete Aspen Plus Module	Anmerkungen
Referenz-IGCC-Bestandteile		
Claus-Anlage	RGibbs Heater/HeatX Flash2 Mixer	Prozess wie in Kap. 3.2.2 beschrieben simuliert. Im RGibbs stellt sich chemisches Gleichgewicht bei den entsprechenden Reaktionstemperaturen ein.
Hydrierreaktor	REquil	Reaktion nach Gl. 3.24
Sättiger	RadFrac Heater Pump	Überschusswasser aus dem Sumpf der Kolonne wird mit ND- und MD-Dampf aufgewärmt und rezirkuliert Menge des zugeführten Wassers wird zur Erreichung des geforderten Dampfgehaltes variiert
Gasturbine	RGibbs Comp FSplit Mixer	Variation der Frischluftmenge (Referenz-Fall) bzw. der rezirkulierten Abgasmenge (WGS-MR-Fall) bis Turbineneintrittstemperatur den vorgegebenen Wert erreicht. Diese wird simultan berechnet. Der Druck wird so angepasst, dass die gewünschte Austrittstemperatur erreicht wird. Anpassung der Kühlluftmenge erfolgt nach Gl. 3.30
CCS-relevante Bauteile		
WGS-Reaktor	RGibbs Heater	Reaktion nach Gl. 3.33 bis in Gleichgewicht
Selexol-Wäsche	RadFrac FSplit Mixer Heater/HeatX Flash2 Comp Pump	Prozess wie in Kap. 3.6.2 beschrieben simuliert. Dabei werden mehrere Parameter (wie z.B. Splitverhältnis nach CO ₂ -Absorber, mehrere Druckniveaus, Regenerationsbedarf des H ₂ S-Strippers) manuell variiert, um gewünschte Abtrenngrade und Reinheiten zu erreichen.
CO ₂ -Nachverbrennung	RStoic	Menge des Sauerstoffs wird an das geforderte stöchiometrische Verhältnis angepasst
CO ₂ -Endtrocknung	Sep	Die Trocknung unterhalb des Sättigungspartialdrucks mittels Adsorbens wird nicht simuliert und energetisch berücksichtigt
Allgemeine Bauteile		
Wärmetauscher	Heater HeatX	
Verdichter	Comp	
Pumpen	Pump	

E Simulationsparameter

In Tabelle E.1 werden die einzelnen Parameter für die Simulation des IGCC-Prozesses in Aspen Plus und EBSILON Professional aufgelistet. Diese wurden entweder selbst ermittelt oder von den zitierten Literaturstellen übernommen beziehungsweise aus diesen abgeleitet.

Tabelle E.1 Auflistung der Simulationsparameter

Bezeichnung	Größe	Quelle
Kohlevorbehandlung		
Energetischer Bedarf Kohlemahlung	15 kWh/t	[58, 166]
Wassergehalt nach Trocknung	2 Gew-%	[155]
Inertgas für Kohlevorbehandlung	N ₂ aus LZA (Ref); rez. CO ₂ (CCS)	
Füllfaktor Schleusenbehälter	90 %	[167]
Transportdichte pneumatische Förderung	400 kg/m ³	[167]
Überdruck pneumatische Förderung zum Vergaser	5 bar	[167]
Luftzerlegungsanlage		
Reinheit O ₂	98,0 mol-%	[155]
Reinheit hochreiner N ₂	99,9 mol-%	[39]
Verbrauch LZA	0,273 kWh/kg _{O₂}	[155]
Vorwärmung Sauerstoff	200 °C	[135]
Stufenanzahl der Verdichtung Sauerstoff	10	
Stufenanzahl der Verdichtung Stickstoff für Kohlevorbehandlung	10	
Stufenanzahl der Verdichtung des Reststickstoff (Ref-Fall)	7	
Vergasung		
Vergasungsdruck	30 bar	
Vergasungstemperatur	1450 °C	[167]
O ₂ /Kohle(waf)-Verhältnis	0,91 kg _{O₂} /kg _{Kohle (waf)}	
H ₂ O/Kohle(waf)-Verhältnis	0,18 kg _{H₂O} /kg _{Kohle (waf)}	
C-Umsetzungsgrad	98,5 %	[167]
Wärmeabfuhr über Membrankühlung	2 % des Heizwertes	[27]
Druckverlust Vergaser	1,2 bar	[135]
Anteil Schlacke an Gesamtasche	80 %	

Tabelle E.1 Auflistung der Simulationsparameter (2)

Bezeichnung	Größe	Quelle
Gaskühlung		
Temperatur nach Gas-Quench	900 °C	[39, 162]
Temperatur nach Konvektionskühlung zwecks HD-Verdampfung	450 °C	
Temperatur nach Rohgas/Reingas-Wärmetauscher	240 °C	[163]
Entstaubung		
Entstaubungsgrad	100 %	
Druckverlust Entstaubung	200 mbar	[44]
Wasserwäsche		
Verhältnis $V_{\text{Liquid}}/V_{\text{Gas}}$	0,002	[47]
Druckverlust Wasserwäsche	600 mbar	[22, 44]
COS-Hydrolyse		
Vorwärmung vor COS-Hydrolyse	20 K	[43]
Druckverlust COS-Hydrolyse	700 mbar	[39]
Entschwefelung		
Absorbtemperatur	40 °C	[39, 54]
Druckverlust Absorber	300 mbar	[39]
H ₂ S-Konzentration nach Absorber	20 ppm	[39]
Druck Desorber	1,5 bar	[54]
Claus-Anlage (inklusive Hydrierer)		
Druckverlust über Clausanlage	400 mbar	
Eintrittstemperaturen 1./2. Reaktorstufe	300 °C / 200 °C	
Sättiger		
Druckverlust Sättiger	200 mbar	[39]
Wassergehalt nach Sättigung	23 mol-%	[39]
Gasturbine		
Turbineneintrittstemperatur T_{ISO}	1250 °C	[135]
Polytroper Wirkungsgrad Verdichter Gasturbine (& Rezirkulation)	89,7 %	[135]
Druckverlust Brennkammer	0,5 bar	[39, 135]
Isentroper Wirkungsgrad Turbinenstufe	89,28 %	[58]

Tabelle E.1 Auflistung der Simulationsparameter (3)

Bezeichnung	Größe	Quelle
Gasturbine		
Stufenzahl Turbine	4	[58]
Benötigter Brenngasdruck vor Gasturbine	> 25 % des Brennkammerdrucks	
Luftüberschuss bei Verbrennung (WGS-MR-Fälle)	$\lambda = 1,10$	
Maximale Schaufeltemperatur 1. und 2. Leitrad (Filmkühlung)	870 °C	[58, 166]
Maximale Schaufeltemperatur 1. und 2. Laufrad (Filmkühlung)	830 °C	[58, 166]
Maximale Schaufeltemperatur 3. Leitrad (Konvektionskühlung)	820 °C	[58, 166]
Maximale Schaufeltemperatur 3. Laufrad (Konvektionskühlung)	780 °C	[58, 166]
Maximale Schaufeltemperatur 4. Leitrad (Konvektionskühlung)	700 °C	[58, 166]
Kühlluftmassenstrom 4. Laufrad	0 kg/s	[58, 166]
Maximale Kühleffektivität Φ_{KL}^{∞} bei Filmkühlung	1	[58, 166]
Maximale Kühleffektivität Φ_{KL}^{∞} bei Konvektionskühlung	0,85	[58, 166]
Konstanten a/b für 1. Leitrad	0,05 / 0,9	[58, 166]
Konstanten a/b für 1. Laufrad	0,04 / 0,9	[58, 166]
Konstanten a/b für 2. Leitrad	0,05 / 0,9	[58, 166]
Konstanten a/b für 2. Laufrad	0,058 / 1,25	[58, 166]
Konstanten a/b für 3. Leitrad	0,063 / 1,25	[58, 166]
Konstanten a/b für 3. Laufrad	0,058 / 1,25	[58, 166]
Konstanten a/b für 4. Leitrad	0,063 / 1,25	[58, 166]
Druckverlust Kühlluftkanäle	0,5 bar	[39]
Mechanischer Wirkungsgrad Verdichter und Turbine	99,5 %	[167]
Generatorwirkungsgrad Gasturbine	98,5 %	[167]
Wasser-Dampf-Kreislauf und Abhitzdampferzeuger		
Druckverlust Abhitzdampferzeuger	38 mbar	[39]
Isentroper Wirkungsgrad Hochdruckturbine	89,0%	[39]
Isentroper Wirkungsgrad Mitteldruckturbine	92,5%	[39]
Isentroper Wirkungsgrad Niederdruckturbine	88,0%	[39]
Dampfparameter HD-Frischdampf	550 °C / 170 bar	[39]
Dampfparameter zwischenüberhitzter MD-Frischdampf	550 °C / 34 bar	[39]

Tabelle E.1 Auflistung der Simulationsparameter (4)

Bezeichnung	Größe	Quelle
Wasser-Dampf-Kreislauf und Abhitzdampferzeuger		
Kondensatordruck	45 mbar	[168]
Pinchtemperatur HD-/MD-/ND-Dampftrommel (Verdampfer)	10 K	[39]
Minimale Abgastemperatur	75 °C	[39]
Maximale Temperaturerhöhung des Kühlwassers	10 K	[43, 58]
Generatorwirkungsgrad Dampfturbine	98,5 %	[167]
Wassergas-Shift-Reaktor		
Druckverlust WGS-Reaktor	0,2-0,3 bar	
Eintrittstemperatur Niedertemperatur-WGS	235 °C	
Selexol-Wäsche		
Eingesetztes Lösungsmittel	DMPEG	
Absorbtemperatur	20 °C	
Druckverlust beider Absorber	0,5 bar	
Drück der Flash-Stufen	4 / 2 / 1 / 0,5 bar	
H ₂ S-Konzentration nach Absorber	<20 ppm	
Membranparameter		
H ₂ -Permeanz Pd-40Cu-Membran (20 µm)	$1,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0,5}$	[137]
H ₂ -Permeanz mikroporöse Membran	$1,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$	
H ₂ -Permeanz protonenleitende Membran	$0,01 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	
H ₂ -Selektivität in den Basisfällen	∞	
Wärmedurchgangskoeffizient	$100 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$	[137]
Druckverlust Feed-/Spülgasseite	1 bar / 0,5 bar	
CO₂-Nachbehandlung		
Sauerstoffüberschuss katalytische Oxidation	$\lambda = 1,02$	
Druckverlust des katalytischen Oxidationsreaktors	300 mbar	
Anzahl CO ₂ -Verdichtungsstufen (WGS-MR-Fälle)	3	
Polytroper Wirkungsgrad CO ₂ -Verdichter	85 %	
CO ₂ -Austrittsdruck	120 bar	

Tabelle E.1 Auflistung der Simulationsparameter (5)

Bezeichnung	Größe	Quelle
Allgemeine Parameter		
Druckverlust für Gas/Flüssig-Wärmetauscher	1% von p_{total}	
Druckverlust für Gas/Gas-Wärmetauscher	2% von p_{total}	
Isentroper Wirkungsgrad von Pumpen	80%	[163]
Polytroper Wirkungsgrad von Standard-Verdichtern	80%	[27]
Wirkungsgrad $\eta_{\text{Motor}} \cdot \eta_{\text{mech}}$ von motorisch angetriebenen Komponenten	96,5%	[155, 167]
Temperatur bei Zwischenkühlungen	30 °C	

F Prozessschaltbilder der IGCC-Konzepte

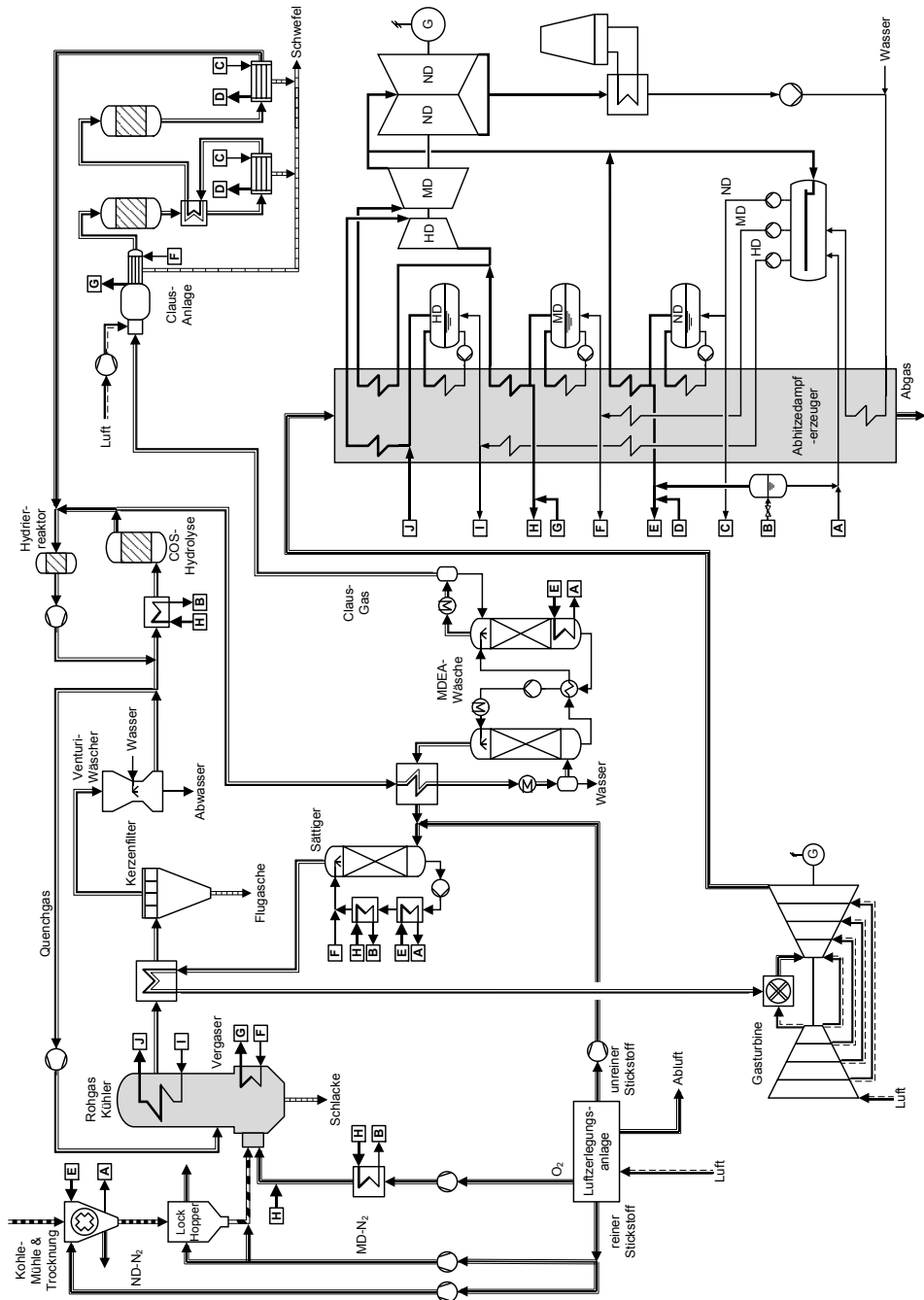


Abbildung F.1 Prozessschaltbild des Referenz-IGCC-Konzeptes

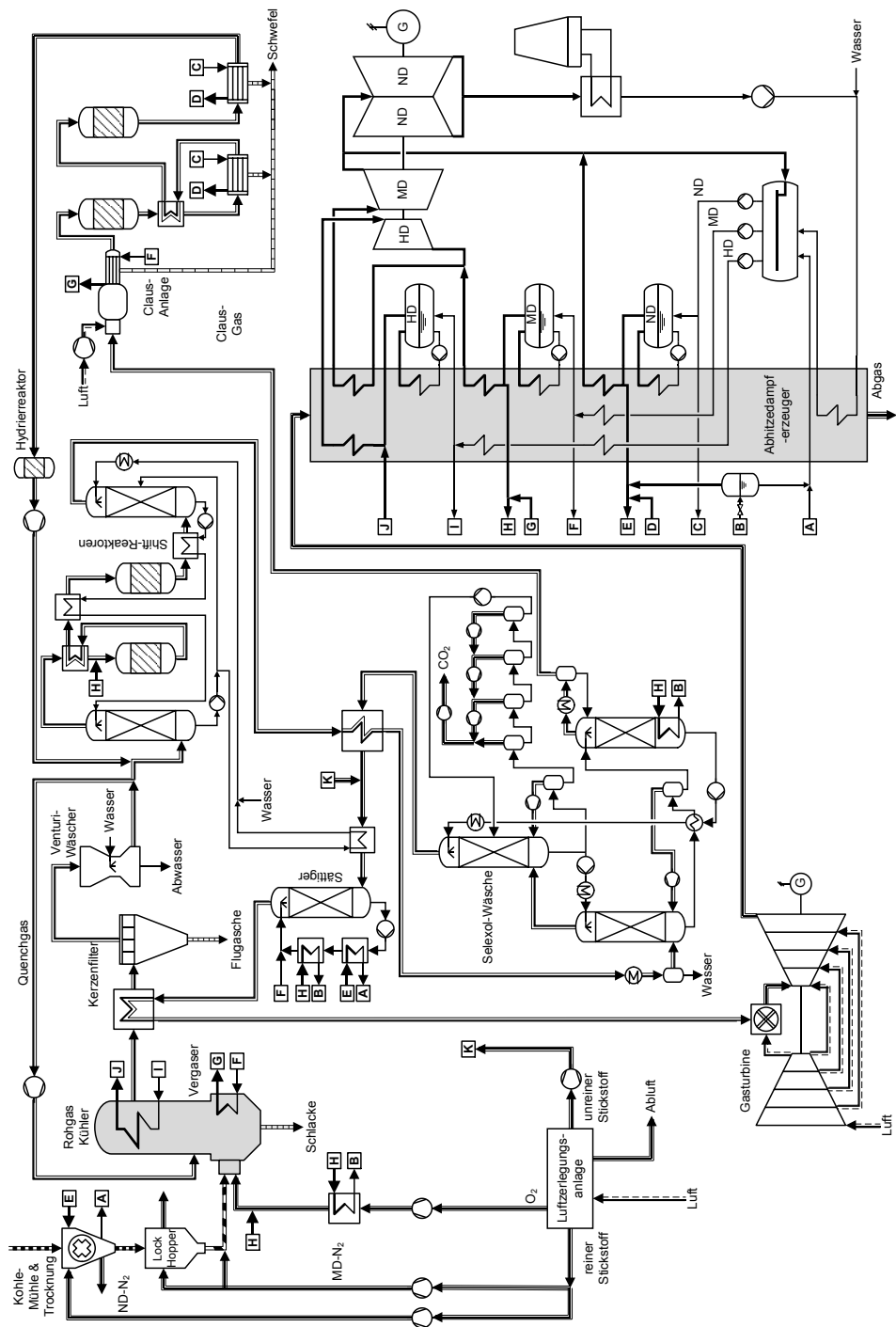


Abbildung F.2 Prozessschaltbild des IGCC-Konzeptes mit Selexol-Wäsche

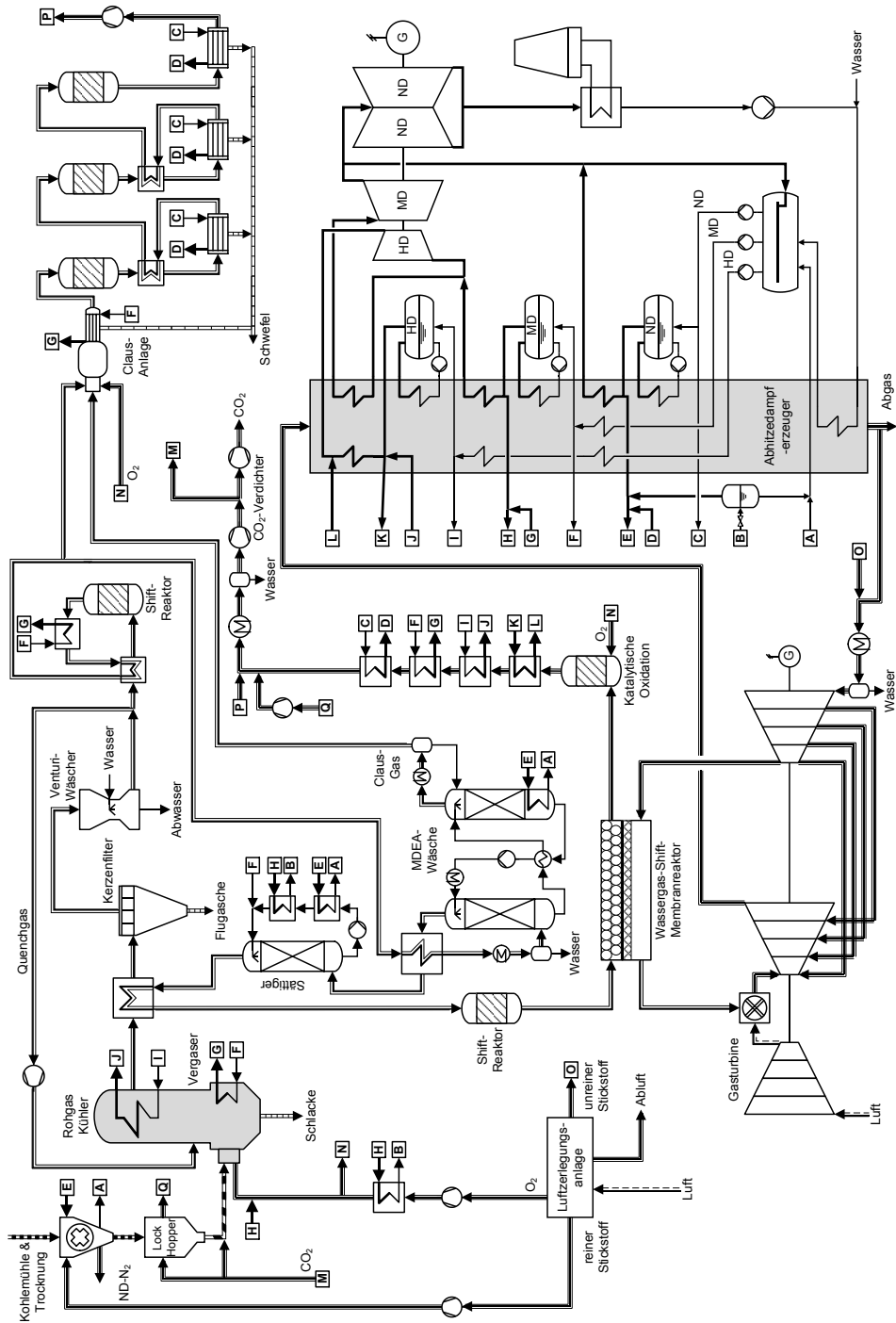


Abbildung F.3 Prozessschaltbild des IGCC-Konzeptes mit Pd-40Cu WGS-MR

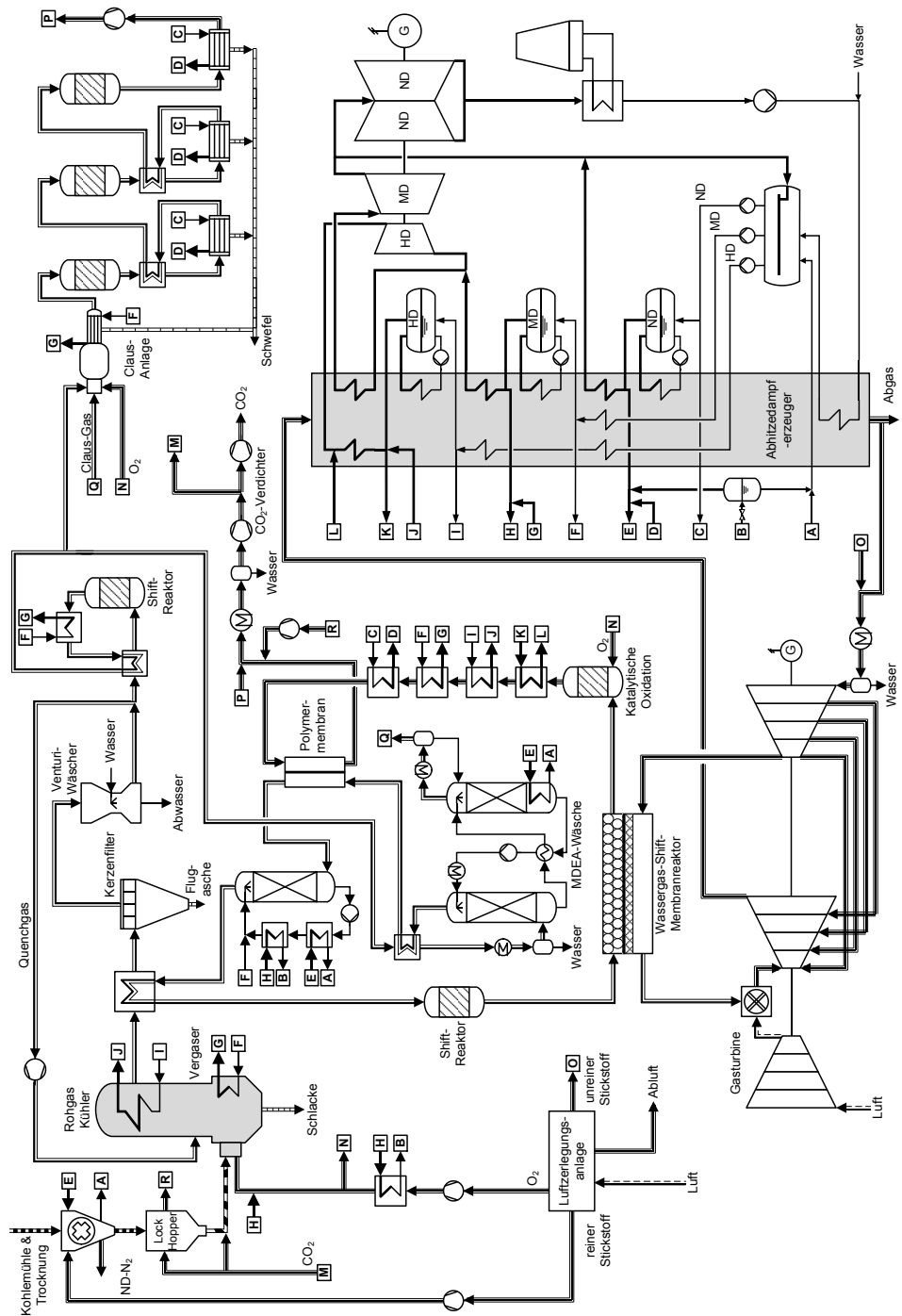


Abbildung F.4 Prozessschaltbild des IGCC-Konzeptes mit Pd-40Cu WGS-MR und Dampfzirkulation

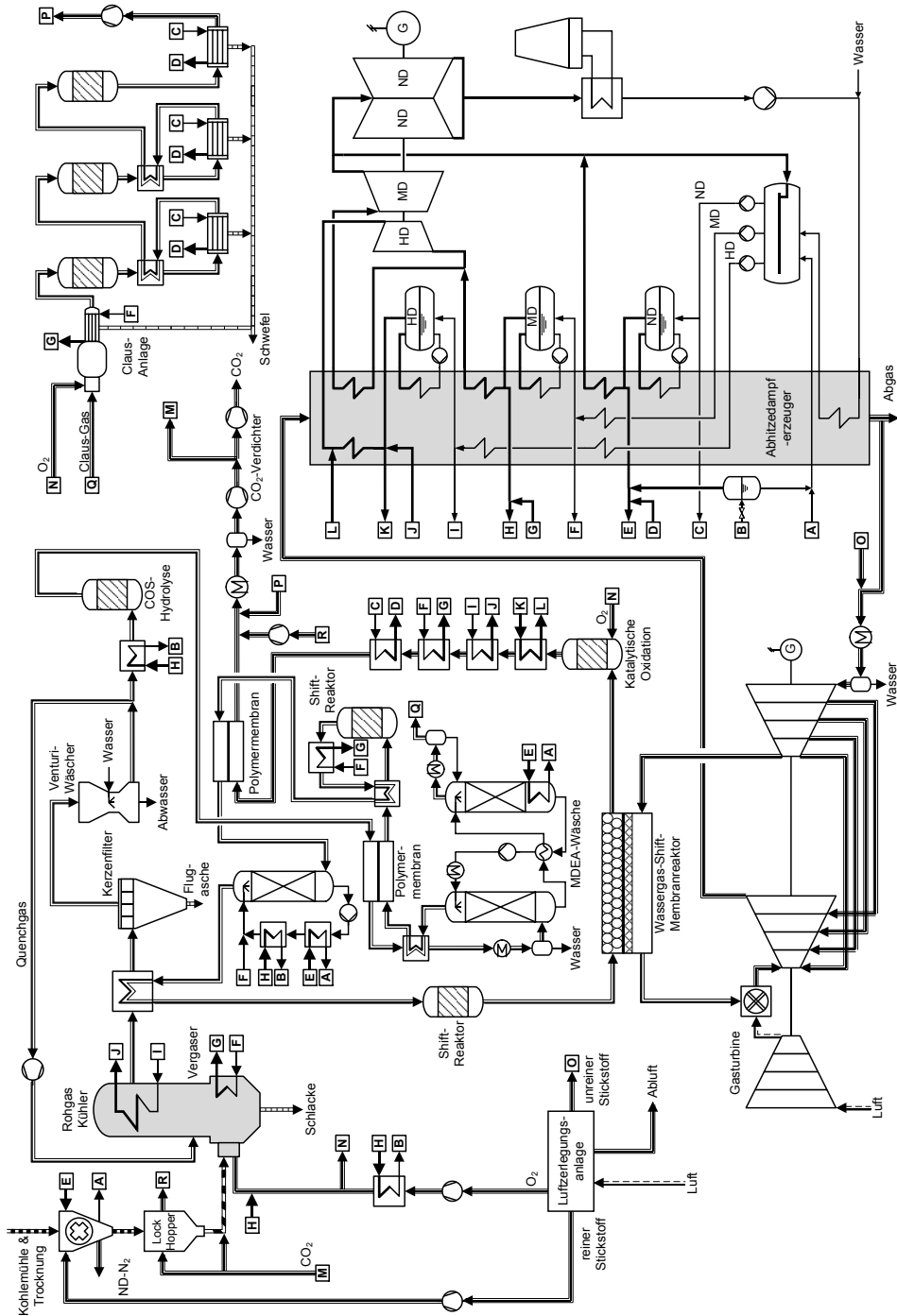


Abbildung F.5 Prozessschaltbild des IGCC-Konzeptes mit Pd-40Cu WGS-MR und Dampfzirkulation und -überbrückung

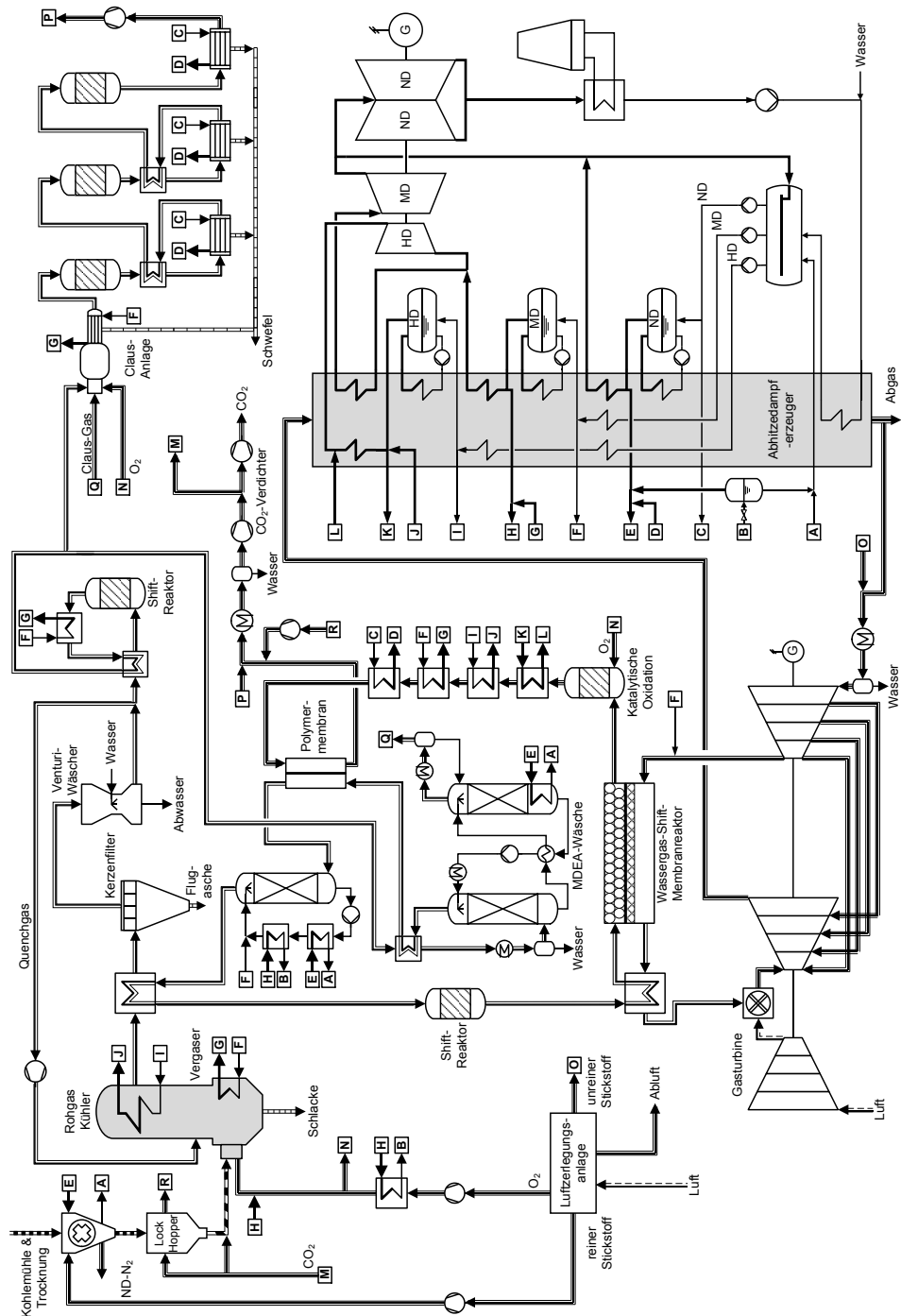


Abbildung F.6 Prozessschaltbild des IGCC-Konzeptes mit mikroporösem WGS-MR und Dampfzirkulation (Variante MD-Wassereinspritzung)

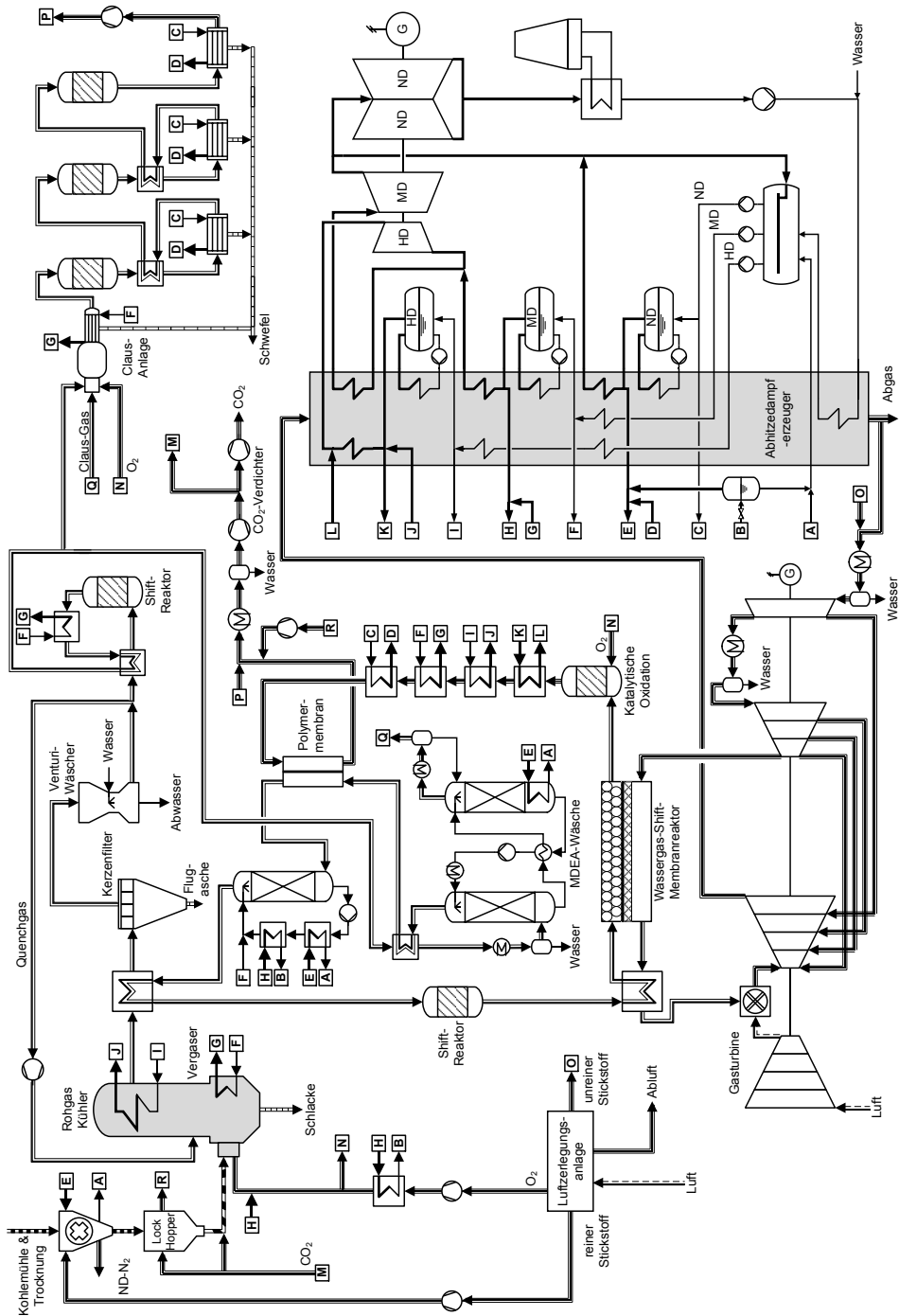


Abbildung F.7 Prozessschaltbild des IGCC-Konzeptes mit mikroporösem WGS-MR und Dampfzirkulation (Variante 2-stufiger Kompressor)

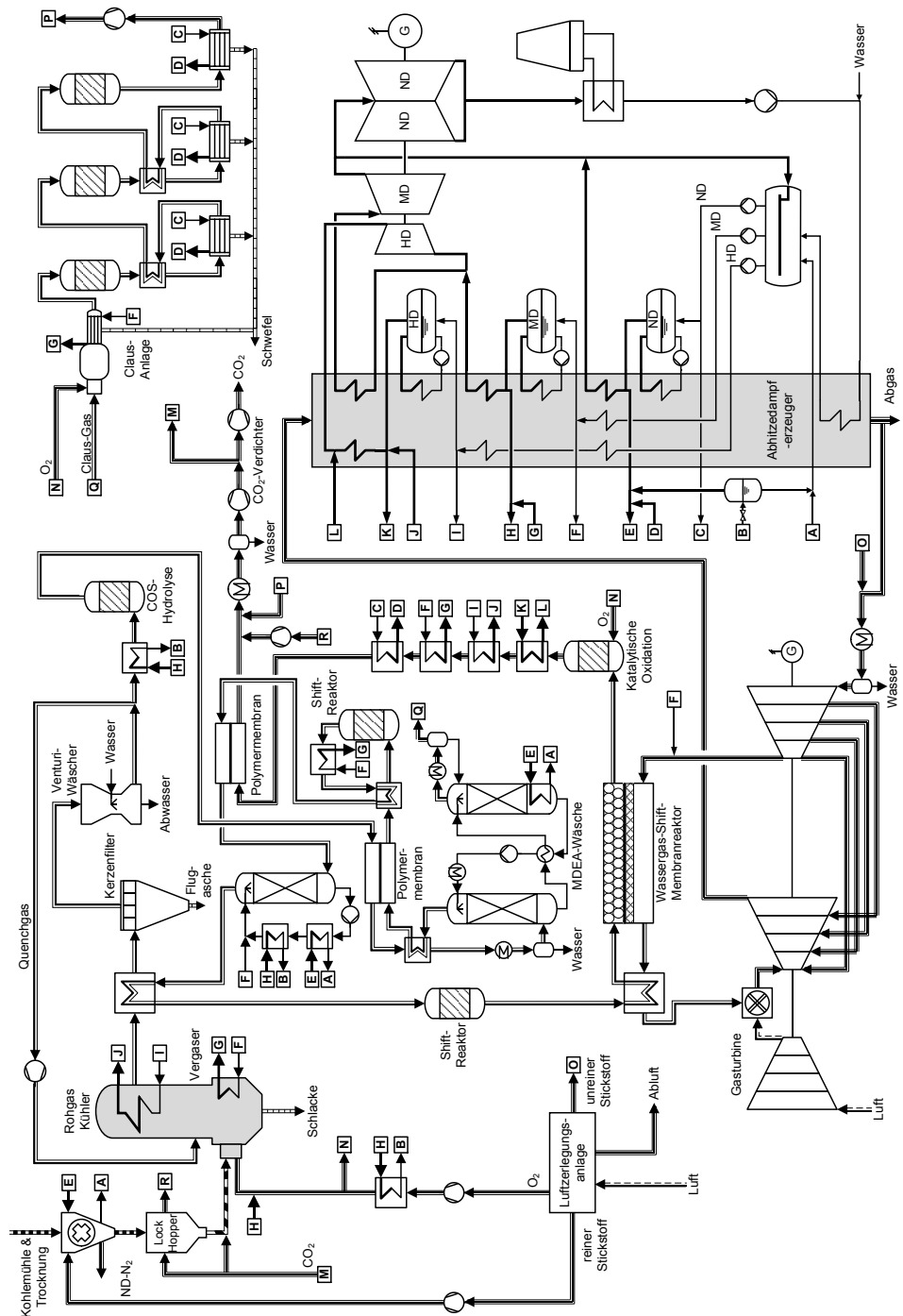


Abbildung F.8 Prozessschaltbild des IGCC-Konzeptes mit mikroporösem WGS-MR und Dampfzirkulation und -überbrückung (Variante MD-Wassereinspritzung)

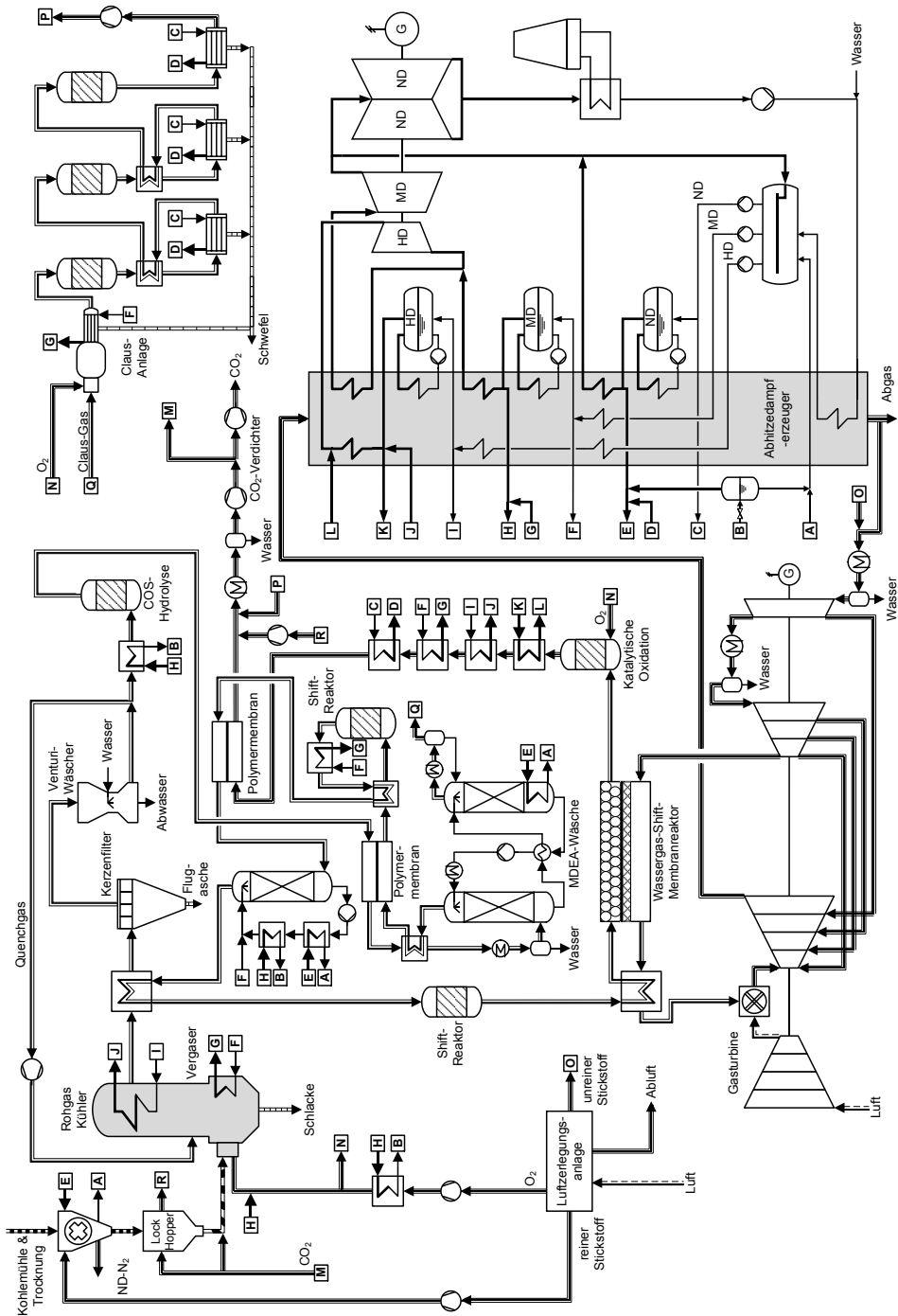


Abbildung F.9 Prozessschaltbild des IGCC-Konzeptes mit mikroporösem WGS-MR und Dampfzirkulation und -überbrückung (Variante 2-stufiger Kompressor)

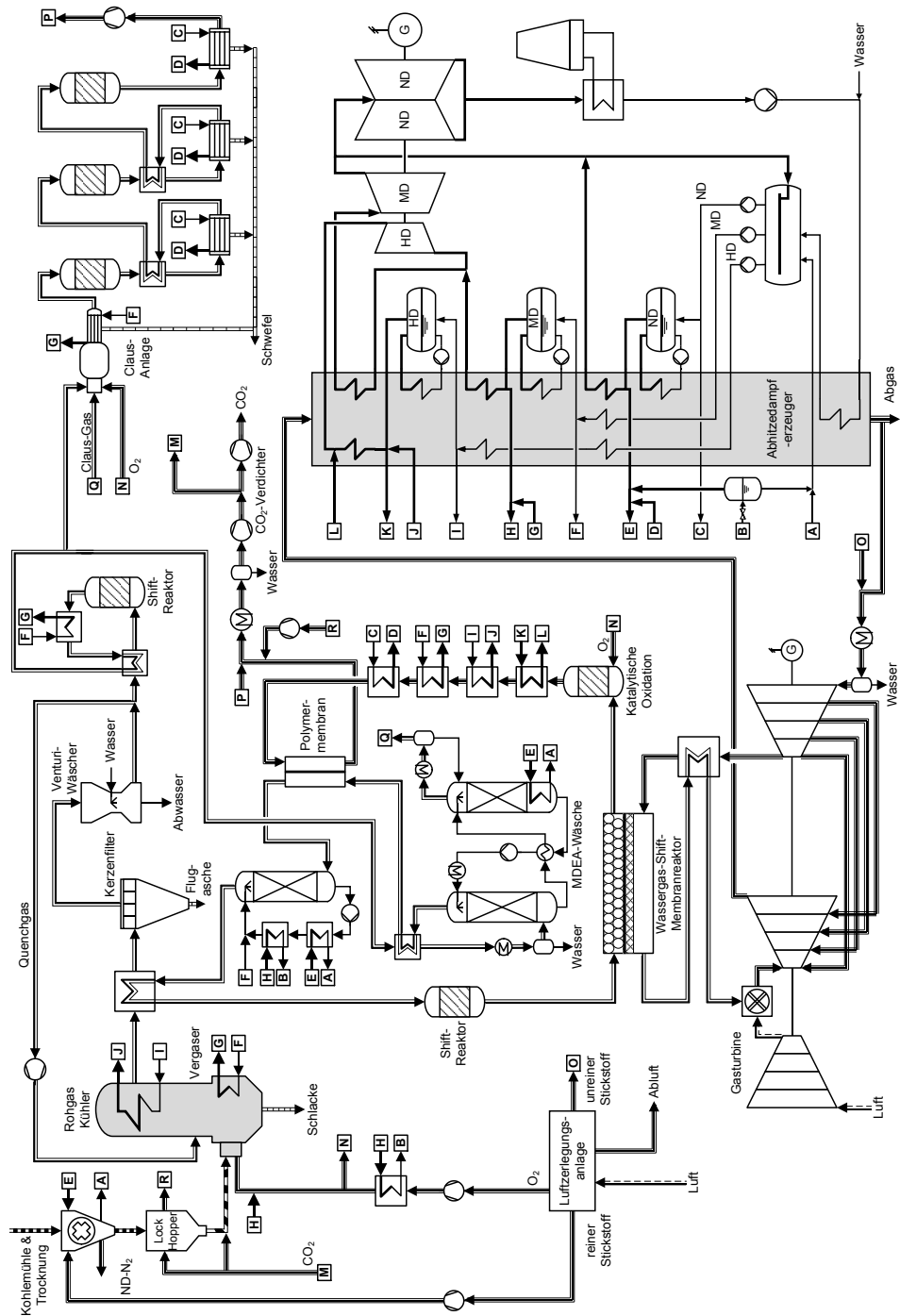


Abbildung F.10 Prozessschaltbild des IGCC-Konzeptes mit protonenleitendem WGS-MR und Dampfzirkulation

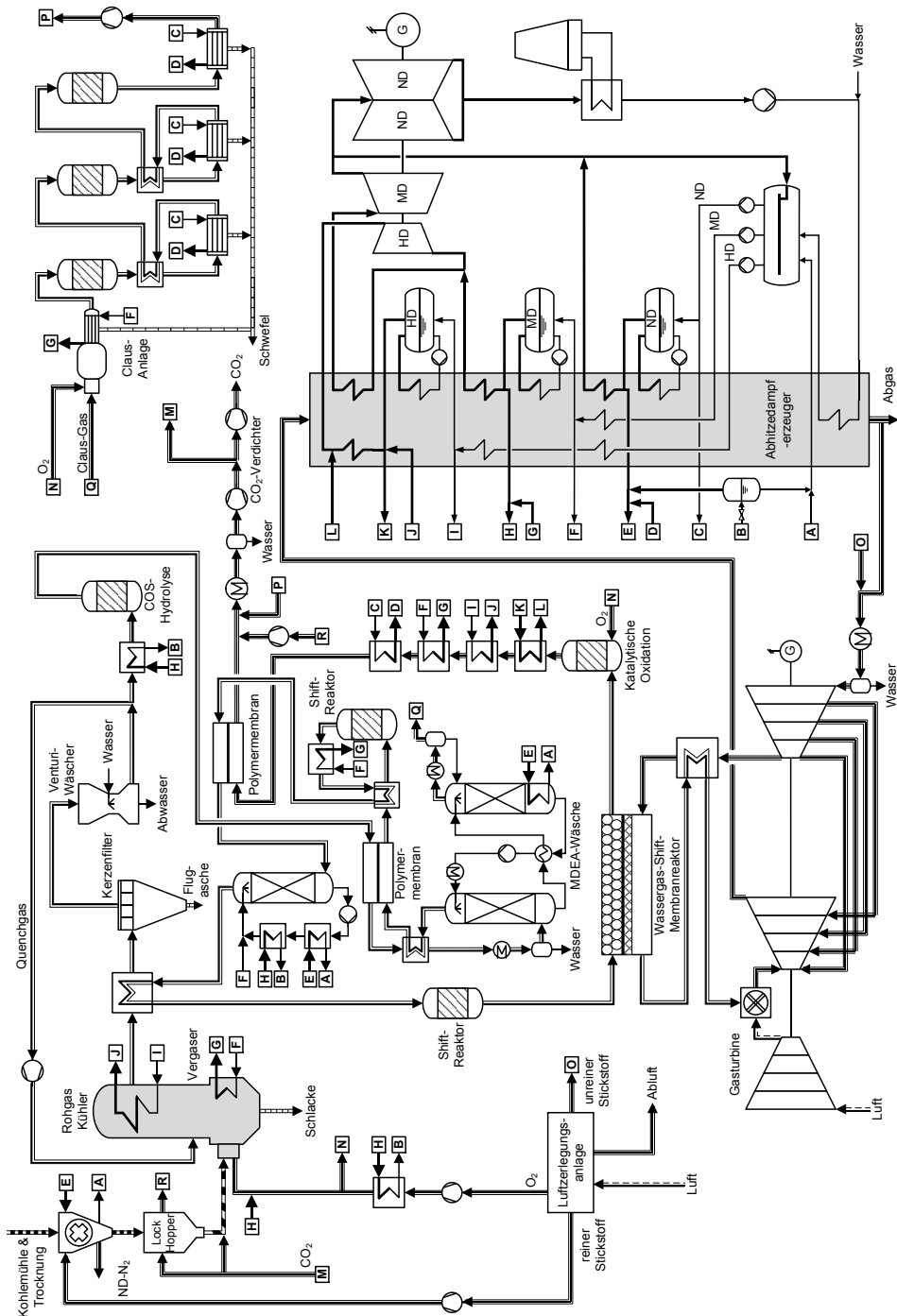


Abbildung F.11 Prozessschaltbild des IGCC-Konzeptes mit protonenleitendem WGS-MR und Dampfzirkulation und -überbrückung

G Stoffstromtabellen

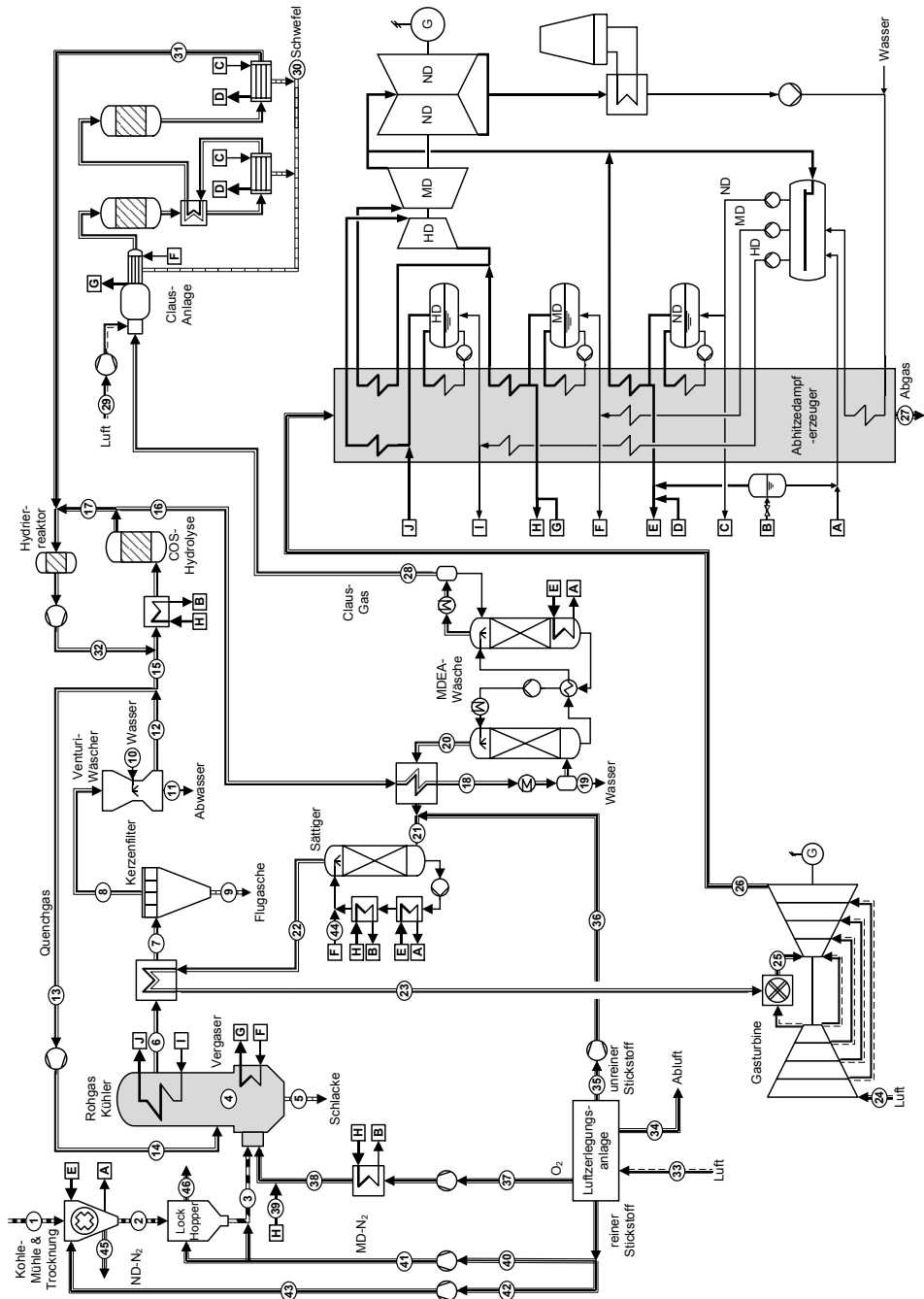


Abbildung G.1 Prozessschaltbild des Referenz-IGCC-Konzeptes (inkl. Stoffstromnummerierung)

Tabelle G.1 Stoffstromauflistung aus Aspen Plus für Referenz-IGCC

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatur	[°C]	-	-	85,6	1450,1	-	450,0	240,0	240,0	-
Druck	[bar]	-	-	38,00	28,80	-	28,41	27,85	27,65	-
Massenstrom	[kg/s]	-	-	1,95	54,14	-	95,05	95,05	95,05	-
Brennwert	[kJ/kg]	30819	31961	29833	13538	5302	13061	13061	13061	5302
Gas										
H ₂	[mol-%]	-	-	0,00%	31,91%	-	30,45%	30,45%	30,45%	-
CO	[mol-%]	-	-	0,00%	60,01%	-	57,25%	57,25%	57,25%	-
H ₂ O	[mol-%]	-	-	0,00%	2,36%	-	6,90%	6,90%	6,90%	-
CO ₂	[mol-%]	-	-	0,00%	1,22%	-	1,16%	1,16%	1,16%	-
CH ₄	[mol-%]	-	-	0,00%	0,03%	-	0,03%	0,03%	0,03%	-
N ₂	[mol-%]	-	-	99,90%	3,29%	-	3,13%	3,13%	3,13%	-
O ₂	[mol-%]	-	-	0,08%	0,00%	-	0,00%	0,00%	0,00%	-
Ar	[mol-%]	-	-	0,02%	0,26%	-	0,25%	0,25%	0,25%	-
H ₂ S	[mol-%]	-	-	0,00%	0,84%	-	0,74%	0,74%	0,74%	-
COS	[mol-%]	-	-	0,00%	0,06%	-	0,05%	0,05%	0,05%	-
Feststoff										
Kohle	[kg/s]	28,30	27,29	27,29	0,08	0,33	0,08	0,08	0,00	0,08
Asche	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,41	1,64	0,41	0,41	0,00	0,41
Schwefel	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		10	11	12	13	14	15	16	17	18
Temperatur	[°C]	110,0	136,8	136,8	137,4	145,4	137,4	157,4	157,4	126,2
Druck	[bar]	1,00	27,05	27,05	27,05	28,80	27,05	26,07	26,07	25,55
Massenstrom	[kg/s]	11,45	5,74	100,76	40,90	40,90	59,86	61,18	0,07	61,18
Brennwert	[kJ/kg]	-	-	12430	12430	12430	12430	12188	12188	12188
Gas										
H ₂	[mol-%]	0,00%	0,00%	28,55%	28,55%	28,55%	28,55%	28,19%	28,19%	28,19%
CO	[mol-%]	0,00%	0,35%	53,65%	53,65%	53,65%	53,65%	52,96%	52,96%	52,96%
H ₂ O	[mol-%]	100,0%	97,98%	12,85%	12,85%	12,85%	12,85%	12,62%	12,62%	12,62%
CO ₂	[mol-%]	0,00%	0,01%	1,09%	1,09%	1,09%	1,09%	1,29%	1,29%	1,29%
CH ₄	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,03%	0,03%	0,03%	0,03%	0,03%	0,03%	0,03%
N ₂	[mol-%]	0,00%	0,02%	2,94%	2,94%	2,94%	2,94%	4,00%	4,00%	4,00%
O ₂	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Ar	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,23%	0,23%	0,23%	0,23%	0,25%	0,25%	0,25%
H ₂ S	[mol-%]	0,00%	1,43%	0,61%	0,61%	0,61%	0,61%	0,66%	0,66%	0,66%
COS	[mol-%]	0,00%	0,03%	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%	0,00%	0,00%	0,00%
Feststoff										
Kohle	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Asche	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Schwefel	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabelle G.1 Stoffstromauflistung aus Aspen Plus für Referenz-IGCC (2)

		19	20	21	22	23	24	25	26	27
Temperatur	[°C]	40,0	48,5	111,8	154,6	305,3	15,0	1422,6	580,3	75,0
Druck	[bar]	25,30	25,00	24,50	24,30	23,81	1,01	18,80	1,05	1,01
Massenstrom	[kg/s]	6,94	53,31	121,47	148,72	148,72	489,32	516,71	638,04	638,04
Brennwert	[kJ/kg]	-	13436	5897	5268	5268	-	-	-	-
Gas										
H ₂	[mol-%]	0,00%	32,43%	17,08%	13,19%	13,19%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
CO	[mol-%]	0,00%	60,92%	32,10%	24,78%	24,78%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
H ₂ O	[mol-%]	99,96%	0,48%	0,25%	23,00%	23,00%	1,01%	13,96%	11,52%	11,52%
CO ₂	[mol-%]	0,00%	1,26%	0,66%	0,51%	0,51%	0,03%	9,28%	7,54%	7,54%
CH ₄	[mol-%]	0,00%	0,03%	0,02%	0,01%	0,01%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
N ₂	[mol-%]	0,00%	4,61%	49,11%	37,91%	37,91%	77,31%	68,18%	69,90%	69,90%
O ₂	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,16%	0,13%	0,13%	20,73%	7,59%	10,07%	10,07%
Ar	[mol-%]	0,00%	0,28%	0,62%	0,47%	0,47%	0,91%	0,81%	0,83%	0,83%
H ₂ S	[mol-%]	0,01%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
COS	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Feststoff										
Kohle	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Asche	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Schwefel	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		28	29	30	31	32	33	34	35	36
Temperatur	[°C]	40,0	15,0	-	165,0	91,3	15,0	15,0	15,0	83,6
Druck	[bar]	1,50	1,01	-	1,10	27,35	1,01	1,01	1,01	24,70
Massenstrom	[kg/s]	1,00	1,28	-	1,64	1,32	98,82	0,67	68,16	68,16
Brennwert	[kJ/kg]	11664	-	-	1096	1281	-	-	-	-
Gas										
H ₂	[mol-%]	0,13%	0,00%	-	2,24%	4,24%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
CO	[mol-%]	0,23%	0,00%	-	1,46%	6,34%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
H ₂ O	[mol-%]	5,00%	1,01%	-	32,59%	0,23%	1,01%	96,84%	0,00%	0,00%
CO ₂	[mol-%]	21,60%	0,03%	-	8,27%	11,61%	0,03%	3,16%	0,00%	0,00%
CH ₄	[mol-%]	0,00%	0,00%	-	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
N ₂	[mol-%]	0,01%	77,31%	-	53,88%	75,32%	77,31%	0,00%	98,66%	98,66%
O ₂	[mol-%]	0,00%	20,73%	-	0,00%	0,00%	20,73%	0,00%	0,35%	0,35%
Ar	[mol-%]	0,22%	0,91%	-	0,73%	1,04%	0,91%	0,00%	0,99%	0,99%
H ₂ S	[mol-%]	72,59%	0,00%	-	0,56%	1,22%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
COS	[mol-%]	0,00%	0,00%	-	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Feststoff										
Kohle	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Asche	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Schwefel	[kg/s]	0,00	0,00	0,64	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabelle G.1 Stoffstromauflistung aus Aspen Plus für Referenz-IGCC (3)

		37	38	39	40	41	42	43	44	45
Temperatur	[°C]	15,0	200,0	242,6	15,0	30,0	15,0	30,0	240,3	90,0
Druck	[bar]	1,01	35,00	35,00	1,01	50,00	1,01	10,00	40,00	1,01
Massenstrom	[kg/s]	22,93	22,93	4,44	3,38	3,38	3,67	3,67	27,24	4,68
Brennwert	[kJ/kg]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gas										
H ₂	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
CO	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
H ₂ O	[mol-%]	0,00%	0,00%	100,0%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	100,0%	30,01%
CO ₂	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
CH ₄	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
N ₂	[mol-%]	1,00%	1,00%	0,00%	99,90%	99,90%	99,90%	99,90%	0,00%	69,92%
O ₂	[mol-%]	98,00%	98,00%	0,00%	0,08%	0,08%	0,08%	0,08%	0,00%	0,06%
Ar	[mol-%]	1,00%	1,00%	0,00%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,00%	0,01%
H ₂ S	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
COS	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Feststoff										
Kohle	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Asche	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Schwefel	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		46								
Temperatur	[°C]	88,1								
Druck	[bar]	1,01								
Massenstrom	[kg/s]	1,43								
Brennwert	[kJ/kg]	-								
Gas										
H ₂	[mol-%]	0,00%								
CO	[mol-%]	0,00%								
H ₂ O	[mol-%]	0,00%								
CO ₂	[mol-%]	0,00%								
CH ₄	[mol-%]	0,00%								
N ₂	[mol-%]	99,90%								
O ₂	[mol-%]	0,08%								
Ar	[mol-%]	0,02%								
H ₂ S	[mol-%]	0,00%								
COS	[mol-%]	0,00%								
Feststoff										
Kohle	[kg/s]	0,00								
Asche	[kg/s]	0,00								
Schwefel	[kg/s]	0,00								

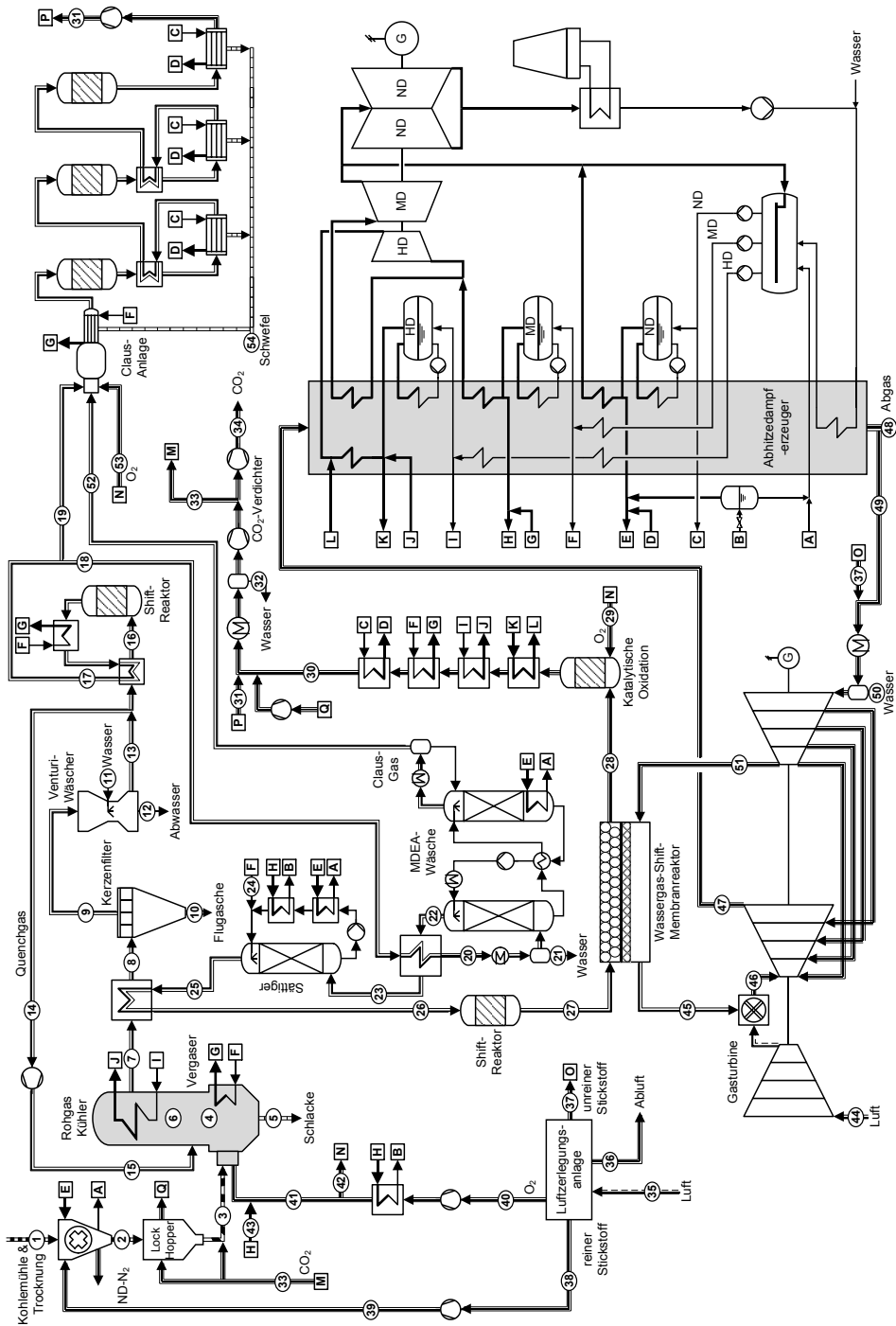


Abbildung G.2 Prozessschaltbild des IGCC-Konzeptes mit Pd-40Cu WGS-MR (inkl. Stoffstromnummerierung)

Tabelle G.2 Stoffstromauflistung aus Aspen Plus für IGCC mit Pd-40Cu WGS-MR

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatur	[°C]	-	-	80,2	1450,1	-	900,0	450,0	240,0	240,0
Druck	[bar]	-	-	38,30	29,10	-	29,00	28,71	28,14	27,94
Massenstrom	[kg/s]	-	-	3,88	56,45	-	99,57	99,57	99,57	99,57
Brennwert	[kJ/kg]	30819	31961	27979	12924	5302	12499	12499	12499	12499
Gas										
H ₂	[mol-%]	-	-	0,00%	29,27%	-	27,98%	27,98%	27,98%	27,98%
CO	[mol-%]	-	-	0,00%	61,24%	-	58,51%	58,51%	58,51%	58,51%
H ₂ O	[mol-%]	-	-	0,01%	4,79%	-	9,10%	9,10%	9,10%	9,10%
CO ₂	[mol-%]	-	-	98,24%	2,76%	-	2,63%	2,63%	2,63%	2,63%
CH ₄	[mol-%]	-	-	0,00%	0,01%	-	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%
N ₂	[mol-%]	-	-	1,20%	0,75%	-	0,72%	0,72%	0,72%	0,72%
O ₂	[mol-%]	-	-	0,07%	0,00%	-	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Ar	[mol-%]	-	-	0,45%	0,26%	-	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%
H ₂ S	[mol-%]	-	-	0,02%	0,83%	-	0,73%	0,73%	0,73%	0,73%
COS	[mol-%]	-	-	0,00%	0,06%	-	0,06%	0,06%	0,06%	0,06%
Feststoff										
Kohle	[kg/s]	28,30	27,29	27,29	0,08	0,33	0,08	0,08	0,08	0,00
Asche	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,41	1,64	0,41	0,41	0,41	0,00
Schwefel	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		10	11	12	13	14	15	16	17	18
Temperatur	[°C]	-	110,0	141,8	141,8	142,2	150,4	235,0	165,5	165,5
Druck	[bar]	-	1,00	27,34	27,34	27,34	29,10	26,65	25,14	25,14
Massenstrom	[kg/s]	-	11,05	5,53	105,09	43,12	43,12	61,97	61,97	61,72
Brennwert	[kJ/kg]	5302	-	-	11943	11943	11943	11943	11670	11670
Gas										
H ₂	[mol-%]	-	0,00%	0,00%	26,30%	26,30%	26,30%	26,30%	39,65%	39,65%
CO	[mol-%]	-	0,00%	0,34%	54,99%	54,99%	54,99%	54,99%	41,64%	41,64%
H ₂ O	[mol-%]	-	100,0%	97,95%	14,66%	14,66%	14,66%	14,66%	1,26%	1,26%
CO ₂	[mol-%]	-	0,00%	0,02%	2,47%	2,47%	2,47%	2,47%	15,87%	15,87%
CH ₄	[mol-%]	-	0,00%	0,00%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%
N ₂	[mol-%]	-	0,00%	0,00%	0,68%	0,68%	0,68%	0,68%	0,68%	0,68%
O ₂	[mol-%]	-	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Ar	[mol-%]	-	0,00%	0,00%	0,24%	0,24%	0,24%	0,24%	0,24%	0,24%
H ₂ S	[mol-%]	-	0,00%	1,48%	0,60%	0,60%	0,60%	0,60%	0,65%	0,65%
COS	[mol-%]	-	0,00%	0,03%	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%	0,00%	0,00%
Feststoff										
Kohle	[kg/s]	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Asche	[kg/s]	0,41	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Schwefel	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabelle G.2 Stoffstromauflistung aus Aspen Plus für IGCC mit Pd-40Cu WGS-MR (2)

		19	20	21	22	23	24	25	26	27
Temperatur	[°C]	165,5	73,9	40,0	48,9	145,4	240,3	169,3	378,0	535,0
Druck	[bar]	25,14	24,51	23,90	23,50	22,91	40,00	22,60	22,05	21,75
Massenstrom	[kg/s]	0,25	61,18	0,55	56,94	56,94	29,55	86,49	86,49	86,49
Brennwert	[kJ/kg]	-	11670	-	12432	12432	-	9028	9028	8699
Gas										
H ₂	[mol-%]	39,65%	39,65%	0,00%	41,37%	41,37%	0,00%	26,52%	26,52%	41,66%
CO	[mol-%]	41,64%	41,64%	0,00%	43,44%	43,44%	0,00%	27,85%	27,85%	12,71%
H ₂ O	[mol-%]	1,26%	1,26%	99,96%	0,51%	0,51%	100,0%	36,21%	36,21%	21,07%
CO ₂	[mol-%]	15,87%	15,87%	0,00%	13,72%	13,72%	0,00%	8,80%	8,80%	23,94%
CH ₄	[mol-%]	0,01%	0,01%	0,00%	0,01%	0,01%	0,00%	0,01%	0,01%	0,01%
N ₂	[mol-%]	0,68%	0,68%	0,00%	0,71%	0,71%	0,00%	0,45%	0,45%	0,45%
O ₂	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Ar	[mol-%]	0,24%	0,24%	0,00%	0,24%	0,24%	0,00%	0,16%	0,16%	0,16%
H ₂ S	[mol-%]	0,65%	0,65%	0,01%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
COS	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Feststoff										
Kohle	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Asche	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Schwefel	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		28	29	30	31	32	33	34	35	36
Temperatur	[°C]	511,0	200,0	170,0	30,0	30,0	30,0	30,0	15,0	15,0
Druck	[bar]	20,75	35,30	19,64	20,14	19,46	59,40	120,00	1,01	1,01
Massenstrom	[kg/s]	81,73	2,08	83,80	4,57	9,66	6,80	74,83	111,50	0,76
Brennwert	[kJ/kg]	670	-	-	-	-	-	-	-	-
Gas										
H ₂	[mol-%]	3,04%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
CO	[mol-%]	2,53%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
H ₂ O	[mol-%]	19,82%	0,00%	22,86%	24,96%	99,96%	0,01%	0,01%	1,01%	96,84%
CO ₂	[mol-%]	73,34%	0,00%	75,77%	74,28%	0,04%	98,24%	98,24%	0,03%	3,16%
CH ₄	[mol-%]	0,02%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
N ₂	[mol-%]	0,94%	1,00%	0,96%	0,21%	0,00%	1,20%	1,20%	77,31%	0,00%
O ₂	[mol-%]	0,00%	98,00%	0,06%	0,00%	0,00%	0,07%	0,07%	20,73%	0,00%
Ar	[mol-%]	0,32%	1,00%	0,35%	0,26%	0,00%	0,45%	0,45%	0,91%	0,00%
H ₂ S	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,20%	0,00%	0,02%	0,02%	0,00%	0,00%
COS	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Feststoff										
Kohle	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Asche	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Schwefel	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabelle G.2 Stoffstromauflistung aus Aspen Plus für IGCC mit Pd-40Cu WGS-MR (3)

		37	38	39	40	41	42	43	44	45
Temperatur	[°C]	15,0	15,0	30,0	15,0	200,0	200,0	242,6	15,0	558,2
Druck	[bar]	1,01	1,01	10,00	1,01	35,30	35,30	35,00	1,01	20,20
Massenstrom	[kg/s]	81,20	3,67	3,67	25,88	23,30	2,57	4,44	171,25	319,64
Brennwert	[kJ/kg]	-	-	-	-	-	-	-	-	2166
Gas										
H ₂	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	17,27%
CO	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
H ₂ O	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	100,0%	1,01%	2,67%
CO ₂	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,03%	0,02%
CH ₄	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
N ₂	[mol-%]	98,73%	99,90%	99,90%	1,00%	1,00%	1,00%	0,00%	77,31%	78,77%
O ₂	[mol-%]	0,33%	0,08%	0,08%	98,00%	98,00%	98,00%	0,00%	20,73%	0,50%
Ar	[mol-%]	0,94%	0,02%	0,02%	1,00%	1,00%	1,00%	0,00%	0,91%	0,77%
H ₂ S	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
COS	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Feststoff										
Kohle	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Asche	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Schwefel	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		46	47	48	49	50	51	52	53	54
Temperatur	[°C]	1427,6	582,8	75,0	75,0	30,0	501,9	40,0	200,0	-
Druck	[bar]	16,10	1,05	1,01	1,01	1,00	20,70	1,50	35,30	-
Massenstrom	[kg/s]	490,89	606,29	233,74	372,54	23,35	314,88	4,45	0,50	-
Brennwert	[kJ/kg]	-	-	-	-	-	-	2594	-	-
Gas										
H ₂	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,14%	0,00%	-
CO	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,13%	0,00%	-
H ₂ O	[mol-%]	15,12%	12,94%	12,94%	12,94%	100,0%	3,23%	5,01%	0,00%	-
CO ₂	[mol-%]	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,00%	0,02%	76,30%	0,00%	-
CH ₄	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	-
N ₂	[mol-%]	83,32%	85,49%	85,49%	85,49%	0,00%	95,22%	0,00%	1,00%	-
O ₂	[mol-%]	0,61%	0,61%	0,61%	0,61%	0,00%	0,61%	0,00%	98,00%	-
Ar	[mol-%]	0,86%	0,88%	0,88%	0,88%	0,00%	0,92%	0,12%	1,00%	-
H ₂ S	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	18,28%	0,00%	-
COS	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	-
Feststoff										
Kohle	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Asche	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Schwefel	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,63

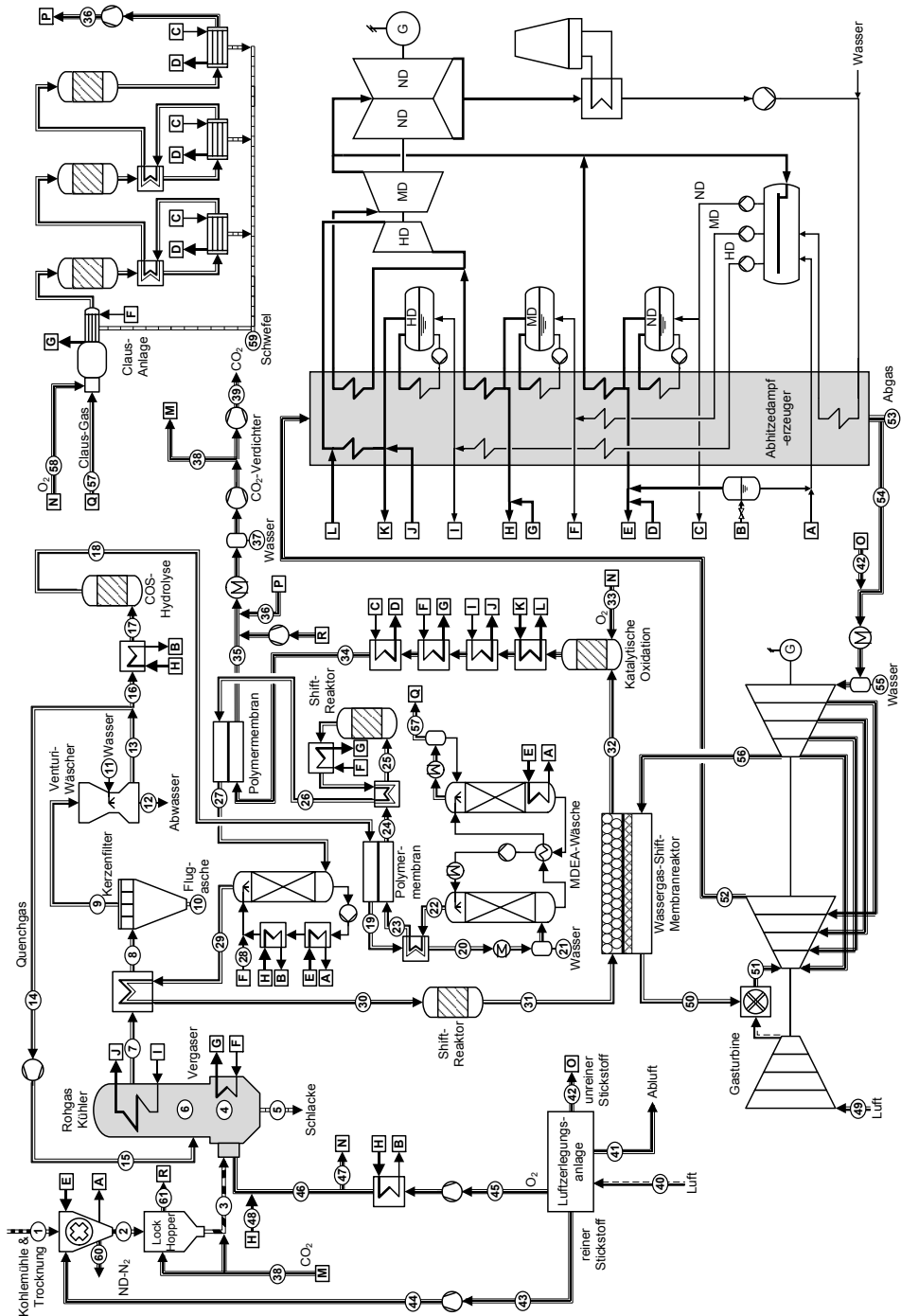


Abbildung G.3 Prozessschaltbild des IGCC-Konzeptes mit Pd-40Cu WGS-MR und Dampfzirkulation und -überbrückung (inkl. Stoffstromnummerierung)

Tabelle G.3 Stoffstromauflistung aus Aspen Plus für IGCC mit Pd-40Cu WGS-MR und Dampfrezirkulation und –überbrückung

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatur	[°C]	-	-	79,6	1450,1	-	900,0	450,0	240,0	240,0
Druck	[bar]	-	-	39,80	30,60	-	30,50	30,20	29,59	29,39
Massenstrom	[kg/s]	-	-	4,10	56,70	-	100,11	100,11	100,11	100,11
Brennwert	[kJ/kg]	30819	31961	27784	12859	5302	12443	12443	12443	12443
Gas										
H ₂	[mol-%]	-	-	0,00%	29,07%	-	27,80%	27,80%	27,80%	27,80%
CO	[mol-%]	-	-	0,00%	61,20%	-	58,52%	58,52%	58,52%	58,52%
H ₂ O	[mol-%]	-	-	0,01%	4,93%	-	9,17%	9,17%	9,17%	9,17%
CO ₂	[mol-%]	-	-	98,26%	2,85%	-	2,73%	2,73%	2,73%	2,73%
CH ₄	[mol-%]	-	-	0,00%	0,01%	-	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%
N ₂	[mol-%]	-	-	1,19%	0,75%	-	0,72%	0,72%	0,72%	0,72%
O ₂	[mol-%]	-	-	0,07%	0,00%	-	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Ar	[mol-%]	-	-	0,45%	0,26%	-	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%
H ₂ S	[mol-%]	-	-	0,01%	0,83%	-	0,73%	0,73%	0,73%	0,73%
COS	[mol-%]	-	-	0,00%	0,06%	-	0,06%	0,06%	0,06%	0,06%
Fest										
Kohle	[kg/s]	28,30	27,29	27,29	0,08	0,33	0,08	0,08	0,08	0,00
Asche	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,41	1,64	0,41	0,41	0,41	0,00
Schwefel	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		10	11	12	13	14	15	16	17	18
Temperatur	[°C]	-	110,0	143,5	143,5	143,9	151,9	143,9	163,9	164,4
Druck	[bar]	-	1,00	28,79	28,79	28,79	30,60	28,79	28,10	27,80
Massenstrom	[kg/s]	-	10,87	5,44	105,54	43,41	43,41	62,13	62,13	62,13
Brennwert	[kJ/kg]	5302	-	-	11901	11901	11901	11901	11901	11900
Gas										
H ₂	[mol-%]	-	0,00%	0,00%	26,17%	26,17%	26,17%	26,17%	26,17%	26,17%
CO	[mol-%]	-	0,00%	0,35%	55,05%	55,05%	55,05%	55,05%	55,05%	55,06%
H ₂ O	[mol-%]	-	100,0%	97,86%	14,64%	14,64%	14,64%	14,64%	14,64%	14,58%
CO ₂	[mol-%]	-	0,00%	0,02%	2,57%	2,57%	2,57%	2,57%	2,57%	2,62%
CH ₄	[mol-%]	-	0,00%	0,00%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%
N ₂	[mol-%]	-	0,00%	0,00%	0,68%	0,68%	0,68%	0,68%	0,68%	0,68%
O ₂	[mol-%]	-	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Ar	[mol-%]	-	0,00%	0,00%	0,24%	0,24%	0,24%	0,24%	0,24%	0,24%
H ₂ S	[mol-%]	-	0,00%	1,56%	0,60%	0,60%	0,60%	0,60%	0,60%	0,65%
COS	[mol-%]	-	0,00%	0,03%	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%	0,00%
Fest										
Kohle	[kg/s]	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Asche	[kg/s]	0,41	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Schwefel	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabelle G.3 Stoffstromauflistung aus Aspen Plus für IGCC mit Pd-40Cu WGS-MR und Dampfzirkulation und –überbrückung (2)

		19	20	21	22	23	24	25	26	27
Temperatur	[°C]	135,1	59,1	40,0	38,5	115,0	148,0	235,0	170,5	168,5
Druck	[bar]	27,24	26,70	26,17	25,87	25,35	24,84	24,34	23,12	22,67
Massenstrom	[kg/s]	54,36	54,36	54,19	53,07	53,07	60,84	60,84	60,84	69,41
Brennwert	[kJ/kg]	13248	13248	13283	13351	13351	11961	11961	11689	10550
Gas										
H ₂	[mol-%]	30,44%	30,44%	30,56%	30,90%	30,90%	26,50%	26,50%	39,77%	34,37%
CO	[mol-%]	64,06%	64,06%	64,29%	65,02%	65,02%	55,76%	55,76%	42,50%	36,73%
H ₂ O	[mol-%]	0,62%	0,62%	0,26%	0,29%	0,29%	14,48%	14,48%	1,21%	14,62%
CO ₂	[mol-%]	3,05%	3,05%	3,06%	2,71%	2,71%	2,32%	2,32%	15,59%	13,47%
CH ₄	[mol-%]	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%
N ₂	[mol-%]	0,79%	0,79%	0,79%	0,80%	0,80%	0,69%	0,69%	0,69%	0,59%
O ₂	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Ar	[mol-%]	0,28%	0,28%	0,28%	0,27%	0,27%	0,24%	0,24%	0,24%	0,20%
H ₂ S	[mol-%]	0,76%	0,76%	0,76%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
COS	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Feststoff										
Kohle	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Asche	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Schwefel	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		28	29	30	31	32	33	34	35	36
Temperatur	[°C]	240,3	169,0	372,9	528,0	511,1	200,0	170,0	170,7	30,0
Druck	[bar]	40,00	22,47	22,02	21,82	20,82	36,80	19,71	19,41	19,91
Massenstrom	[kg/s]	20,93	90,35	90,35	90,35	85,57	2,10	87,67	79,10	0,86
Brennwert	[kJ/kg]	-	8678	8678	8359	-	-	-	-	-
Gas										
H ₂	[mol-%]	0,00%	25,82%	25,82%	40,82%	2,90%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
CO	[mol-%]	0,00%	27,59%	27,59%	12,58%	2,50%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
H ₂ O	[mol-%]	100,0%	35,87%	35,87%	20,86%	19,31%	0,00%	22,21%	1,95%	66,39%
CO ₂	[mol-%]	0,00%	10,12%	10,12%	25,12%	74,05%	0,00%	76,46%	96,37%	31,70%
CH ₄	[mol-%]	0,00%	0,01%	0,01%	0,01%	0,02%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
N ₂	[mol-%]	0,00%	0,44%	0,44%	0,44%	0,90%	1,00%	0,93%	1,17%	0,32%
O ₂	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	98,00%	0,06%	0,07%	0,00%
Ar	[mol-%]	0,00%	0,15%	0,15%	0,15%	0,31%	1,00%	0,34%	0,43%	0,78%
H ₂ S	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,54%
COS	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Feststoff										
Kohle	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Asche	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Schwefel	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabelle G.3 Stoffstromauflistung aus Aspen Plus für IGCC mit Pd-40Cu WGS-MR und Dampfrezirkulation und –überbrückung (3)

		37	38	39	40	41	42	43	44	45
Temperatur	[°C]	30,0	30,0	30,0	15,0	15,0	15,0	15,0	30,0	15,0
Druck	[bar]	19,21	59,40	120,00	1,01	1,01	1,01	1,01	10,00	1,01
Massenstrom	[kg/s]	1,03	7,14	74,83	111,02	0,76	80,83	3,67	3,67	25,77
Brennwert	[kJ/kg]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gas										
H ₂	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
CO	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
H ₂ O	[mol-%]	99,96%	0,01%	0,01%	1,01%	96,84%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
CO ₂	[mol-%]	0,04%	98,26%	98,26%	0,03%	3,16%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
CH ₄	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
N ₂	[mol-%]	0,00%	1,19%	1,19%	77,31%	0,00%	98,73%	99,90%	99,90%	1,00%
O ₂	[mol-%]	0,00%	0,07%	0,07%	20,73%	0,00%	0,33%	0,08%	0,08%	98,00%
Ar	[mol-%]	0,00%	0,45%	0,45%	0,91%	0,00%	0,94%	0,02%	0,02%	1,00%
H ₂ S	[mol-%]	0,00%	0,01%	0,01%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
COS	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Feststoff										
Kohle	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Asche	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Schwefel	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		46	47	48	49	50	51	52	53	54
Temperatur	[°C]	200,0	200,0	242,6	15,0	556,0	1427,2	582,7	75,0	75,0
Druck	[bar]	36,80	36,80	35,00	1,01	20,20	16,10	1,05	1,01	1,01
Massenstrom	[kg/s]	23,34	2,43	4,44	171,75	319,82	491,57	606,98	233,81	373,16
Brennwert	[kJ/kg]	-	-	-	-	2171	-	-	-	-
Gas										
H ₂	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	17,31%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
CO	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
H ₂ O	[mol-%]	0,00%	0,00%	100,0%	1,01%	2,67%	15,14%	12,95%	12,95%	12,95%
CO ₂	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,03%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%
CH ₄	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
N ₂	[mol-%]	1,00%	1,00%	0,00%	77,31%	78,74%	83,31%	85,48%	85,48%	85,48%
O ₂	[mol-%]	98,00%	98,00%	0,00%	20,73%	0,50%	0,61%	0,61%	0,61%	0,61%
Ar	[mol-%]	1,00%	1,00%	0,00%	0,91%	0,76%	0,86%	0,88%	0,88%	0,88%
H ₂ S	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
COS	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Feststoff										
Kohle	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Asche	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Schwefel	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabelle G.3 Stoffstromauflistung aus Aspen Plus für IGCC mit Pd-40Cu WGS-MR und Dampfzirkulation und –überbrückung (4)

		55	56	57	58	59	60	61
Temperatur	[°C]	30,0	501,9	40,0	200,0	-	90,0	85,7
Druck	[bar]	1,00	20,70	1,50	36,80	-	1,01	1,01
Massenstrom	[kg/s]	23,45	315,04	1,16	0,33	-	4,68	3,04
Brennwert	[kJ/kg]	-	-	9767	-	-	-	-
Gas								
H ₂	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,27%	0,00%	-	0,00%	0,00%
CO	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,54%	0,00%	-	0,00%	0,00%
H ₂ O	[mol-%]	100,0%	3,23%	5,01%	0,00%	-	30,01%	0,01%
CO ₂	[mol-%]	0,00%	0,02%	31,45%	0,00%	-	0,00%	98,26%
CH ₄	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	-	0,00%	0,00%
N ₂	[mol-%]	0,00%	95,22%	0,00%	1,00%	-	69,92%	1,19%
O ₂	[mol-%]	0,00%	0,61%	0,00%	98,00%	-	0,06%	0,07%
Ar	[mol-%]	0,00%	0,92%	0,46%	1,00%	-	0,01%	0,45%
H ₂ S	[mol-%]	0,00%	0,00%	62,27%	0,00%	-	0,00%	0,01%
COS	[mol-%]	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	-	0,00%	0,00%
Feststoff								
Kohle	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Asche	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Schwefel	[kg/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,63	0,00	0,00

H Einfluss des Brenngases auf den Gasturbinenprozess

Die Reduktion des Frischluftüberschusses auf $\lambda = 1,1$ zur Inertisierung des Abgases führt zu einer starken Veränderung sowohl der Brenngaszusammensetzung als auch des Verhältnisses von Frischluft- zu Brenngasmassenstrom im Vergleich zu konventionellen Gasturbinenprozessen. Bislang existierende, kommerziell erhältliche Gasturbinen in den relevanten Leistungsklassen sind für diesen Einsatz nicht geeignet, so dass sich die Notwendigkeit einer Neuentwicklung ergibt.

Die starke Verdünnung des Wasserstoffs mit Stickstoff erfordert eine Überprüfung der Brennbarkeit des Luft-Brenngasgemisches. Tabelle H.1 gibt eine Auflistung wichtiger Kenngrößen zur Beurteilung der Brennbarkeit für verschiedene H_2 /Luft/ N_2 -Gemische in Abhängigkeit des Drucks und der Temperatur wieder. Dabei ist der generelle Trend erkennbar, dass mit steigender Temperatur der Explosionsbereich größer wird, während er mit steigendem Druck abnimmt.

Tabelle H.1 Grenzwerte des Explosionsbereichs für H_2 /Luft/ N_2 -Gemische (entspricht Brenngas/Oxidator/Inertgas) [169]

		20 °C 1 bar	200 °C 1 bar	400 °C 1 bar	20 °C 10 bar	20 °C 100 bar
Untere Explosionsgrenze	mol-%	4,1	2,9	1,5	4,9	5,8
Obere Explosionsgrenze	mol-%	75,6	81,3	87,6	72,4	74,1
Maximaler Oxidatoranteil (Luftant.)	mol-%	4,3	2,9	1,3	5,8	5,4
Min. notwendiger Inertgasanteil	mol-%	77,6	84,9	93,7	65,0	63,6

Tabelle H.2 beinhaltet die entsprechenden Kenngrößen für das Brenngas und das Luft-Brenngasgemisch für den Basisfall des IGCC-Prozess mit WGS-MR. Für beide Fälle liegt der H_2 -Gehalt innerhalb der Explosionsgrenzen. Zusätzlich ist der Luftanteil im Luft-Brenngasgemisch hoch genug, so dass die Brennbarkeit in der Gasturbine gewährleistet ist.

Kritisch bleibt der Sauerstoffgehalt des Brenngases, welcher bei der hohen Temperatur und dem hohen Druck im Grenzbereich liegt. Somit ist keine definitive Aussage möglich, inwiefern das Brenngasgemisch vollständig inert ist. Jedoch kann mittels weitere Reduktion der Frischluftzufuhr und mittels Wegfall des Stickstoffs aus der

Tabelle H.2 Gaszusammensetzung von Brenngas und Luft-Brenngasgemisch in ungebranntem Zustand für den Basisfall des IGCC-Prozesses mit WGS-MR [169]

		Brenngas	Luft-Brenngasgemisch (unverbrannt)
		558 °C 20,2 bar	491 °C 16,6 bar
H_2 -Anteil	mol-%	17,3	12,0
Luftanteil	mol-%	2,4 (aus O_2 -Gehalt errechnet)	32,0
Inertgasanteil	mol-%	80,3	55,9

Luftzerlegungsanlage, welcher ebenfalls Sauerstoff enthält, der Sauerstoffgehalt im Brenngas weiter gesenkt werden, ohne dass dies Auswirkungen auf die Effizienz des Gesamtprozess hat.

Neben der Brennbarkeit ist die NO_x -Produktion beim Verbrennungsprozess wichtig zur Einhaltung gesetzlicher Emissionsgrenzen. Durch die hohe Flammgeschwindigkeit und die kurzen Zündverzugszeiten des Wasserstoffs sind Diffusionsbrenner gegenüber Vormischbrennern vorteilhaft [170, 171]. Da im Brennstoff kein Stickstoff gebunden ist, wird das NO_x größtenteils thermisch gebildet [170]. Die Abgaskonzentration an thermisch entstandenem NO_x ist stark abhängig von der stöchiometrischen Flammtemperatur des Brenngases [172]. Diese liegt für die Fälle mit WGS-MR aufgrund der starken Verdünnung mit $\sim 1460\text{ }^\circ\text{C}$ (1733 K) sehr niedrig. In diesem Flammtemperaturfenster sind NO_x -Emissionen im Bereich unterhalb heutiger Gasturbinen zu erwarten [170, 172].

I Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Die Auslegung eines Kraftwerksprozesses sowie die Entscheidung zu dessen Bau erfolgt im Allgemeinen nicht nach dessen Effizienz, sondern nach wirtschaftlichen Kriterien. Um einen möglichst niedrigen Stromgestehungspreis zu erzielen, muss bei der Konzipierung das Kosten-Nutzen-Verhältnis berücksichtigt werden. So führt ein erhöhter Wirkungsgrad prinzipiell zu einer Senkung der Brennstoffkosten. Demgegenüber werden die Investitionskosten, die zunächst einmal bei geringerer Baugröße auch prinzipiell sinken würden, eventuell durch den hinzukommenden wirkungsgradverbessernden Investitionsaufwand überproportional erhöht. Folglich müssen in Richtung hohen Wirkungsgrades entwickelte Konzepte auch hinsichtlich ihrer Rentabilität untersucht werden.

Aufgrund der niedrigen Anzahl von Demonstrations-IGCC-Kraftwerken und des frühen Entwicklungsstadiums von Membranreaktoren ist eine Kostenvorhersage mit großen Unsicherheiten behaftet. Da jedoch zumindest eine grobe Kostenbestimmung erforderlich ist, um abschätzen zu können, ab welchem CO₂-Vermeidungspreisniveau die entwickelten IGCC-Konzepte wirtschaftlich wären, wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von Andreas Wend [173] die Wirtschaftlichkeit der jeweiligen Varianten untersucht und untereinander verglichen.

Als Vergleichsbasis wurden die gemittelten Stromgestehungskosten *SGK*, engl. „Levelised Cost of Electricity (LCOE)“, nach Gl. I.1 verwendet.

$$SGK = \frac{\sum_t^T [(I_t + O\&M_t + BK_t + CO2_t + D_t) \cdot (1+i)^{-t}]}{\sum_t^T [E_t \cdot (1+i)^{-t}]} \quad \text{Gl. I.1}$$

welche das Verhältnis der Summe der mit dem Zinssatz *i* diskontierten jährlichen Kosten und der Summe der mit dem Zinssatz *i* diskontierten Jahresstromproduktion über die Gesamtlaufzeit *T* darstellt. Dabei setzen sich die Ausgaben aus den Kapitalkosten *I*, den Betriebskosten *O&M*, den Brennstoffkosten *BK*, den CO₂-Zertifikatskosten *CO2* und den Stilllegungskosten *D* zusammen.

Die finanzmathematische Bedeutung dieser Formel im Hinblick auf den Zeitverlauf wird klar, wenn man beispielsweise zunächst von einem Fall jährlich gleicher CO₂-Zertifikatskosten ausgeht und dann einen Fall betrachtet, bei dem die Summe all dieser CO₂-Zertifikatskosten nur im letzten Betriebsjahr anfällt. Es liegt auf der Hand, dass dann eine kostenmäßig günstiger zu bewertende Situation entsteht, weil ein Aufschub von Zahlungen erfolgte.

I.1 Kapitalkosten

Die jährlichen Kapitalkosten *I_t* bilden nach Gl. I.2 die Summe aus dem jährlichen Abschreibungsbetrag *A*, welcher nach Gl. I.3 aus einer konstanten Abschreibung der Gesamtkapitalkosten *I_{Ges}* über die Laufzeit *T* berechnet wird, sowie den jährlichen

Zinszahlungen Z_t , welche nach Gl. I.4 ermittelt werden, und den anfallenden Kosten M_t für die regelmäßige Membranerneuerung.

$$I_t = A + Z_t + M_t \quad \text{Gl. I.2}$$

$$A = \frac{I_{\text{Ges}}}{T} \quad \text{Gl. I.3}$$

$$Z_t = \left(I_{\text{Ges}} - \frac{I_{\text{Ges}}}{T} (t-1) \right) \cdot i \quad \text{Gl. I.4}$$

Die Ermittlung der Gesamtkapitalkosten I_{Ges} basiert gemäß Abbildung I.1 auf den Prozessanlagekosten. Dabei wurden die Kosten der einzelnen Anlagenteile auf Basis verschiedener Wirtschaftlichkeitsstudien [144, 146, 174, 175] durch Skalierung mit den im Rahmen der Dissertation berechneten Prozessgrößen bestimmt. Die Membrankosten für die Pd-40Cu-Membran wurden mittels der Materialkosten berechnet. Mit einem Palladiumpreis von 15.350 €/kg, einem Kupferpreis von 6,22 €/kg, einer Dicke von 20 μm und der Annahme, dass die Metallkosten 80 % der gesamten Materialkosten des Membranreaktors ausmachen und final weitere 4 % für die Montage aufzubringen sind, ergeben sich Membrankosten von 1945 €/m² und ein Gesamtpreis von 2529 €/m². Durch analoge Umrechnungen wurde für mikroporöse Membranen bei einem Membranpreis von 200 €/m² ein Gesamtpreis von 416 €/m² und für protonenleitende Membranen bei einem Membranpreis von 700 €/m² ein Gesamtpreis von 766 €/m² bestimmt. Die genaue Ermittlung der restlichen Komponenten ist wesentlicher Bestandteil der Bachelorarbeit und wird hier nicht näher beschrieben.

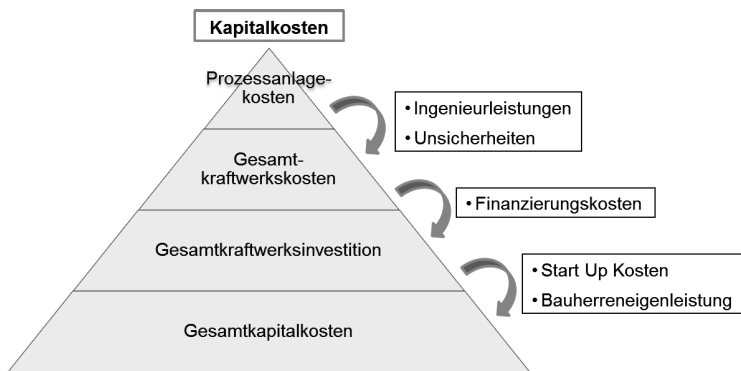


Abbildung I.1 Kapitalkostenmodell

Tabelle I.1 gibt zusammenfassend die Ergebnisse der Berechnungen wieder. Die verwendeten Fallbezeichnungen kennzeichnen das Membranmaterial (Pd-40Cu, Protonenleitend, Mikroporös) und die Prozessvariante. Dabei steht DAMPF1 für die Variante mit Dampfzirkulation, während bei DAMPF2 zusätzlich die Dampfüberbrückung der Entschwefelung integriert ist. REF kennzeichnet den Referenzfall ohne CO₂-Abtrennung.

Die absoluten Prozessanlagekosten steigen für die mikroporösen Membranen mit ~13 % gegenüber dem Referenz-Fall vergleichsweise gering. Dies ist in der geringen

Membranfläche und den niedrigen Membrankosten begründet. Bei den PD-40CU-Fällen beträgt die Erhöhung bedingt durch das teure Membranmaterial ~32 %, während dieser Wert für die protonenleitenden Membranen aufgrund der ca. siebenfach größeren Membranfläche sogar über 60 % steigt. Neben den Kosten für den WGS-MR wird der Anstieg für die Prozessanlagekosten ebenfalls durch die weiteren Prozessmodifikationen verursacht. Die CO₂-Verdichtung, der Abgasrezirkulationsverdichter, die zusätzlichen Wassergas-Shift-Stufen und die größere Luftzerlegungsanlage führen bereits zu einer Erhöhung der Prozessanlagekosten von ~7 %. Zusätzlich werden die Kosten für die Nebenanlagen mit 20 % anteilig am Gesamtprozess abgeschätzt, so dass ein zusätzlicher Investitionsaufwand durch neue Komponenten gleichzeitig zu einem Anstieg der Kosten für die Nebenanlagen führt.

Tabelle I.1 Prozessanlagekosten der untersuchten Konzepte, in Mio. €

Prozessanlage	REF	PD-40CU	PD-40CU-DAMPF1	PD-40CU-DAMPF2	PROTON-DAMPF1	PROTON-DAMPF2	MIKRO-DAMPF1	MIKRO-DAMPF2
Kohleaufbereitung	54,9	54,9	54,9	54,9	54,9	54,9	54,9	54,9
LZA	95,9	100,7	100,7	100,7	100,7	100,7	100,7	100,7
Flugstromvergaser	100,8	100,8	100,8	100,8	100,8	100,8	100,8	100,8
Wärmerückgewinnung	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5
GT	69,5	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0
AHDE + DT	68,8	72,9	72,9	72,9	72,9	72,9	72,9	72,9
Verdichter (Spülgas)	-	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8
Gasreinigung	45,7	48,5	48,5	43,4	48,5	43,4	48,5	43,4
WGS Reaktor	-	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8
WGS-MR	-	107,6	107,6	113,4	237,6	251,6	20,2	21,2
CO ₂ -Kompression	-	20,5	20,5	20,5	20,5	20,5	20,5	20,5
Nebenanlagen	127,2	152,9	152,9	153,1	185,4	187,7	131,1	130,1
Σ Anlagekosten	578,3	764,7	764,7	765,6	927,1	938,4	655,4	650,3

Aus den Prozessanlagekosten wurden mittels verschiedener Kostenfaktoren (siehe Tabelle I.4) die Ingenieurleistungen, die Kosten aufgrund von Unsicherheiten und unvorhersehbaren Problemen, die Finanzierungskosten, die Bauherreneigenleistung sowie die Kosten, die während der Start Up Phase entstehen, ermittelt (siehe Tabelle I.2).

Tabelle I.2 Weitere Kostenbestandteile der Kapitalkosten, in Mio. €

Kostenart	REF	PD-40CU	PD-40CU-DAMPF1	PD-40CU-DAMPF2	PROTON-DAMPF1	PROTON-DAMPF2	MIKRO-DAMPF1	MIKRO-DAMPF2
Ingenieurleistungen	57,83	76,47	76,47	76,56	92,71	93,84	65,54	65,03
Unsicherheiten	28,92	114,70	114,70	114,84	139,07	140,75	98,31	97,54
Finanzierung	79,81	114,70	114,70	114,84	139,07	140,75	98,31	97,54
Bauherreneigenl.	28,92	38,23	38,23	38,28	46,36	46,92	32,77	32,51
Start Up Kosten	18,68	26,15	26,15	26,20	31,17	31,53	22,77	22,62

Gemäß Abbildung I.1 werden durch Summierung der Kostenanteile die Gesamtkapitalkosten bestimmt. Um zusätzlich den niedrigeren Wirkungsgrad und somit die verminderte Stromproduktion zu berücksichtigen, werden die gesamten Kapitalkosten auf die jeweilige Nettostromproduktion bezogen, wodurch sich die spezifischen Kapitalkosten ergeben. Tabelle I.3 gibt die Ergebnisse der Berechnungen zusammenfassend wieder. Daraus ist ersichtlich, dass die Konzepte, welche auf der mikroporösen Membran basieren, mit um ~35 % erhöhten spezifischen Kapitalkosten die kostengünstigsten Varianten darstellen, während die Pd-40Cu-Fall mit 56 bis 59 % über dem Referenz-Fall liegt. Die hohen Prozessanlagekosten der protonenleitenden Membran führen zu einem Anstieg der spezifischen Kapitalkosten von über 90 %. Beim Vergleich der verschiedenen Prozessvarianten DAMPF1 und DAMPF2 wird deutlich, dass die Dampfüberbrückung (DAMPF2) aufgrund der Wirkungsgradsteigerung trotz des größeren WGS-MR für alle Fälle kostengünstiger ist als die Vergleichskonzepte.

Tabelle I.3 Kapitalkosten der verschiedenen Varianten im Vergleich, in Mio. €

Kostenart	REF	PD-40CU	PD-40CU-DAMPF1	PD-40CU-DAMPF2	PROTON-DAMPF1	PROTON-DAMPF2	MIKRO-DAMPF1	MIKRO-DAMPF2
Prozessanlagekosten	578,3	764,7	764,7	765,6	927,1	938,4	655,4	650,3
Gesamtkraftwerkskosten	665,1	955,8	955,8	957,0	1158,9	1173,0	819,3	812,8
Gesamte Kraftwerksinvestition	744,9	1070,5	1070,5	1071,9	1297,9	1313,7	917,6	910,4
Gesamte Kapitalkosten	792,5	1134,9	1134,9	1136,3	1375,5	1392,2	973,1	965,5
Spezifische Kapitalkosten [€/kW]	1971,8	3133,3	3082,7	3053,1	3797,4	3744,7	2686,5	2651,4

I.2 Betriebskosten

Zur Bestimmung der Betriebskosten $O\&M$ werde diese gemäß Gl. I.5 weiter in variable Betriebskosten VAR und fixe Betriebskosten FIX unterteilt.

$$O\&M_t = VAR_t + FIX_t \quad \text{Gl. I.5}$$

Die jährlichen fixen Betriebskosten FIX_t setzen sich aus den Personalkosten $K_{\text{Pers},t}$, den Versicherungskosten $K_{\text{Vers},t}$ und den Instandhaltungskosten $K_{\text{Inst},t}$ zusammen (siehe Gl. I.6).

$$FIX_t = K_{\text{Pers},t} + K_{\text{Vers},t} + K_{\text{Inst},t} \quad \text{Gl. I.6}$$

Um dabei eine Erhöhung der jährlichen Instandhaltungskosten $K_{\text{Inst},t}$ im Laufe der Kraftwerkslaufzeit zu berücksichtigen, steigen diese gemäß Gl. I.7 mit dem Eskalationsfaktor f_{Inst} an.

$$K_{\text{Inst},t} = K_{\text{Inst}} \cdot (1 + f_{\text{Inst}})^{t-1} \quad \text{Gl. I.7}$$

Die jährlichen Personalkosten $K_{\text{Pers},t}$ ergeben sich nach Gl. I.8 aus dem Produkt der Personalstärke N_{Pers} und der durchschnittlichen Personalkosten K_{Pers} und unterliegen ebenfalls einer Kostensteigerung f_{Pers} .

$$K_{\text{Pers},t} = N_{\text{Pers}} \cdot K_{\text{Pers}} \cdot (1 + f_{\text{Pers}})^{t-1} \quad \text{Gl. I.8}$$

Die jährlichen variablen Betriebskosten VAR_t sind proportional zur jährlich erzeugten Energiemenge E_t , und werden mit einem fixen Kostensatz K_{Var} , welcher um den Faktor f_{Var} eskaliert, berechnet (siehe Gl. I.9).

$$VAR_t = E_t \cdot K_{\text{Var}} \cdot (1 + f_{\text{Var}})^{t-1} \quad \text{Gl. I.9}$$

I.3 Brennstoff- und CO₂-Zertifikatskosten

Aufgrund des konstanten Brennstoffwärmeeintrags sind die jährlichen Brennstoffkosten BK_t für alle betrachteten Konzepte identisch. Sie ergeben sich gemäß Gl. I.10 aus dem Steinkohlepreis pro Energieeinheit SK_t , der jährlich eingebrachten thermischen Leistung P_{th} bei Vollast und dem Kapazitätsfaktor KF , welcher den prozentualen Anteil der betrieblichen Volllaststunden im Jahr an den Gesamtjahresstunden wiedergibt.

$$BK_t = SK_t \cdot P_{\text{th}} \cdot KF \quad \text{Gl. I.10}$$

Zur Berücksichtigung der Steigerung des Steinkohlepreises SK_t unterliegt dieser ebenfalls einer Kosteneskalation mit dem Faktor f_{SK} gemäß Gl. I.11.

$$SK_t = SK \cdot (1 + f_{\text{SK}})^{t-1} \quad \text{Gl. I.11}$$

Der Einfluss der jährlichen Kosten für CO₂-Zertifikate für den Referenzfall wurde über zwei verschiedene Ansätze abgeschätzt. Zum einen wurde ein Ansatz mit einem linear ansteigenden Preis verwendet. Dieser beträgt anfänglich $K_{\text{CO}_2} = 12 \text{ €/t}_{\text{CO}_2}$ und unterliegt einer jährlichen Preissteigerung f_{CO_2} von $1 \text{ €/t}_{\text{CO}_2}$ (Fall: REF Basisfall), so dass sich, unter Verwendung der jährlichen CO₂-Produktionsmenge N_{CO_2} , die jährlichen Kosten für CO₂-Zertifikate $CO2_t$ nach Gl. I.12 berechnen lassen. Alternativ wurde in Analogie zu vielen Kostenstudien ein über die Gesamtlaufzeit fixer Zertifikatspreis K_{CO_2} von $30 \text{ €/t}_{\text{CO}_2}$ angenommen (Fall: REF $30 \text{ €/t}_{\text{CO}_2}$).

$$CO2_t = N_{\text{CO}_2} \cdot [K_{\text{CO}_2} + f_{\text{CO}_2} \cdot (t-1)] \quad \text{Gl. I.12}$$

Für die Konzepte mit CO₂-Abtrennung wird von einer vollständigen CO₂-Abtrennung ausgegangen, so dass sich die CO₂-Zertifikatskosten zu Null ergeben.

Die verwendeten Parameter zur Kostenberechnung sind in Tabelle I.4 zusammengefasst.

Tabelle I.4 Zusammenfassung der Kostenparameter

	Ref	WGS-MR
Leistungsdaten		
Verfügbarkeit (CF) [%]	85	
Lebensdauer [Jahre]	40	
Kapitalkosten/Finanzierung		
Diskontierungsfaktor i [%]	10	
Zahlungsart	nachsüssig	
Bauzeit [Jahre]	4	
Inflationsrate [%]	2,2	
Finanzierungskostensatz [%]	12	
Unwägbarkeitspauschale [% der Anlagekosten]	5	15
Bauherreneigenleistung [% der Anlagekosten]	5	
Ingenieurleistung [% der Anlagekosten]	10	
Stilllegungskosten [€]	2.000.000	
Restbuchwert [€]	2.000.000	
Wechselkurs [\$/€]	historisch	
Preise	reale Preise	
Zyklus Membranerneuerung [Jahre]	3	
Restwert Membran [€]	0	
Kostenanteil Membran-/Gesamtmaterial [metallisch/mikroporös/protonenleitend]	80% / 50% / 95%	
Fertigungskosten Membranreaktor [Anteil von Gesamtmaterialkosten]	4%	
fixe Betriebskosten		
Personalkosten [€/(Jahr · Person)]	70.000	
Personalstärke [# Personen]	100	120
Eskalation Personalkosten pro Jahr [%]	0,5	
Instandhaltungskosten insgesamt anteilig zu Investitionssumme [% p.a.]	2	
Eskalation der Instandhaltungskosten über die Betriebszeit [% p.a.]	1	
Versicherung/Overhead anteilig zur Investitionssumme [% p.a.]	0,5	
variable Betriebskosten		
Hilfs/Betriebsstoffe (inkl. Entschwefelung/Entstickung/Entsorgung) [€/kWh]	0,002	0,003
Eskalation der Hilfs-/Betriebsstoffe über die Laufzeit [% p.a.]	1	
CO ₂ -Zertifikate Jahr 2012 [€/t _{CO2}]	12	
Eskalation CO ₂ -Zertifikate [€/t _{CO2 p.a.}]	1	
Brennstoffkosten		
Steinkohlekosten Jahr 2012 [€/GJ]	2,563	
Eskalation Steinkohlekosten [% p.a.]	1,11	
Heizwert Steinkohle [MJ/kg]	29,6	
Einnahmen		
Schwefelproduktion [kg/h]	2311,2	
Schwefelpreis [€/kg]	85	

I.4 Stromgestehungs- und CO₂-Vermeidungskosten

Unter Verwendung der aufgelisteten Parameter können mittels Gl. I.1 die Stromgestehungskosten der einzelnen Fälle bestimmt werden. Wie aus Tabelle I.5 ersichtlich, ergeben sich die Stromgestehungskosten des Referenz-IGCC ohne CO₂-Zertifikatskosten zu 5,93 Cent/kWh. Davon ist mit 46 % der größte Anteil in den Kapitalkosten begründet. Die Brennstoffkosten verursachen mit 36 % den zweitgrößten Anteil. Kommen nun zusätzlich Kosten für emittiertes CO₂ hinzu, erhöhen sich die Stromgestehungskosten für den REF Basisfall um 24 %, während sie für den Fall konstanter CO₂-Preise von 30 €/t_{CO2} um 34 % steigen. Dabei erkennt man, dass bei CO₂-Preisen, die für beide Fälle im Mittel annähernd identisch sind, die erhöhten CO₂-Kosten bei fortgeschrittener Laufzeit im REF Basisfall durch die Diskontierung weniger zu Buche schlagen.

Tabelle I.5 Zusammensetzung der Stromgestehungskosten des Referenz-IGCC-Konzeptes für verschiedene CO₂-Zertifikatskosten in Cent/kWh

Kostenverteilung	REF w/o CO ₂ -Kosten	REF Basisfall	REF 30€/t _{CO2}
fixe BK	0,92	0,92	0,92
variable BK	0,22	0,22	0,22
Brennstoffkosten	2,14	2,14	2,14
Kapitalkosten	2,71	2,71	2,71
CO ₂ -Zertifikatskosten	-	1,40	1,98
Einnahmen	0,05	0,05	0,05
LCOE	5,93	7,33	7,92

Analog dazu zeigt Tabelle I.6 die Stromgestehungskosten der IGCC-Konzepte mit CO₂-Abtrennung. Einzig die mikroporösen Membranen liegen mit 7,6-7,7 Cent/kWh unterhalb des Referenzfalls mit CO₂-Zertifikatspreisen von 30€/t_{CO2} und würden somit für diesen Fall zu einer Kostenersparnis führen. Die resultierenden Stromgestehungskosten liegen für die Pd-40Cu-Fälle zwischen 9,0 und 9,3 Cent/kWh und für die Fälle mit protonenleitender Membran um 11,8 Cent/kWh.

Tabelle I.6 Zusammensetzung der Stromgestehungskosten der IGCC-Konzepte mit WGS-MR in Cent/kWh

Kostenverteilung	PD-40CU	PD-40CU-DAMPF1	PD-40CU-DAMPF2	PROTON-DAMPF1	PROTON-DAMPF2	MIKRO-DAMPF1	MIKRO-DAMPF2
Fixe BK	1,40	1,37	1,36	1,60	1,60	1,25	1,23
Variable BK	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
Brennstoffkosten	2,37	2,33	2,31	2,34	2,31	2,38	2,36
Kapitalkosten	4,30	4,23	4,19	5,14	5,14	3,71	3,64
Membranerneuerung	0,93	0,91	0,90	2,39	2,50	0,11	0,11
Einnahmen	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Summe	9,27	9,13	9,04	11,74	11,83	7,73	7,62

Durch die Differenz der Stromgestehungskosten bezogen auf die Menge an vermiedenem CO₂ lassen sich die CO₂-Vermeidungskosten der einzelnen Fälle berechnen. Dieser Wert ist gleichbedeutend mit dem Schwellenwert für einen zeitlich konstanten CO₂-Zertifikatspreis, für den Wirtschaftlichkeit für das jeweilige Konzept im Vergleich zum Referenzfall ohne CO₂-Abtrennung erreicht würde. Wie Tabelle I.7 zeigt, sind die Konzepte auf Basis der mikroporösen Membranen mit CO₂-Vermeidungskosten von 25-27 €/t_{CO2} die niedrigsten. Annähernd doppelt so hoch fallen diese für die Konzepte mit Pd-40Cu-Membranreaktoren aus, während die protonenleitenden Membranen mit ~88 €/t_{CO2} weit oberhalb der Alternativen liegen. Im Folgenden werden letztere aufgrund ihrer hohen Kosten nicht weiter betrachtet.

Tabelle I.7 CO₂-Vermeidungskosten der IGCC-Konzepte mit WGS-MR in €/t_{CO2}

IGCC-Variante	PD-40CU	PD-40CU-DAMPF1	PD-40CU-DAMPF2	PROTON-DAMPF1	PROTON-DAMPF2	MIKRO-DAMPF1	MIKRO-DAMPF2
CO ₂ -Vermeidungskosten	50,52	48,34	47,00	87,94	89,24	27,24	25,52

Abbildung I.2 zeigt den linearen Zusammenhang zwischen dem CO₂-Zertifikatspreis und den daraus resultierenden Stromgestehungskosten des Referenz-IGCC-Kraftwerks ohne CO₂-Abtrennung.

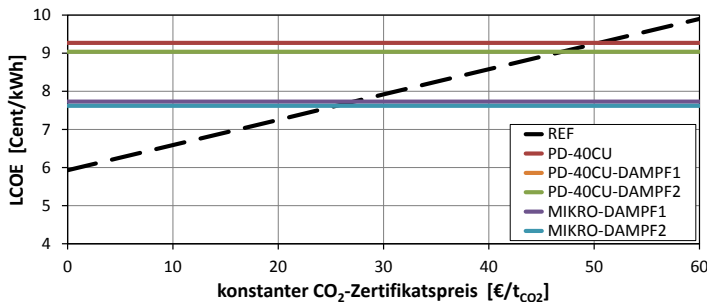


Abbildung I.2 Einfluss der CO₂-Zertifikatspreise auf die Stromgestehungskosten

Eine Möglichkeit zur Reduktion der CO₂-Vermeidungskosten besteht in der Kostenreduktion der Membran. Dies wäre sowohl über eine Senkung der Kosten pro Membranfläche (Abbildung I.3 a) als auch über eine Senkung der benötigten

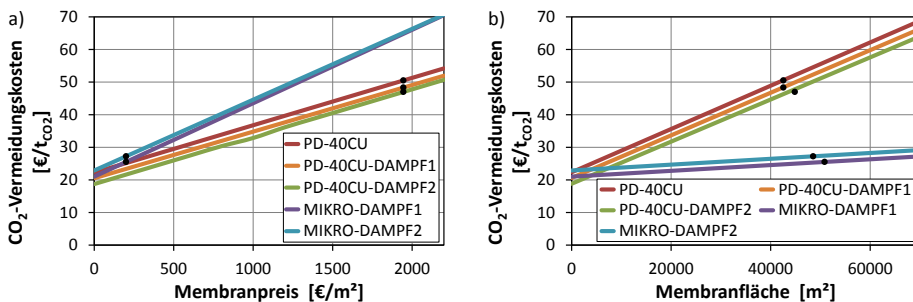


Abbildung I.3 Einfluss der Membranpreise (a) und der Membranfläche (b) auf die CO₂-Vermeidungskosten

Membranfläche (Abbildung I.3 b) zu bewerkstelligen. Letzteres könnte beispielsweise durch eine verbesserte Permeanz erreicht werden.

Im Falle der Pd-40Cu-Membran würde eine verminderte Schichtdicke sowohl die Materialkosten reduzieren als auch gemäß Gl. 3.38 die Permeanz erhöhen. Unter der Annahme eines umgekehrt proportionalen Zusammenhangs zwischen der Permeanz und der benötigten Membranfläche würde so die Reduktion der Schichtdicke des Metalls von 20 auf 10 μm die benötigten Membranreaktorkosten vierteln und damit die CO_2 -Vermeidungskosten von 47 auf 26 $\text{€}/t_{\text{CO}_2}$ verringern (siehe Abbildung I.4).

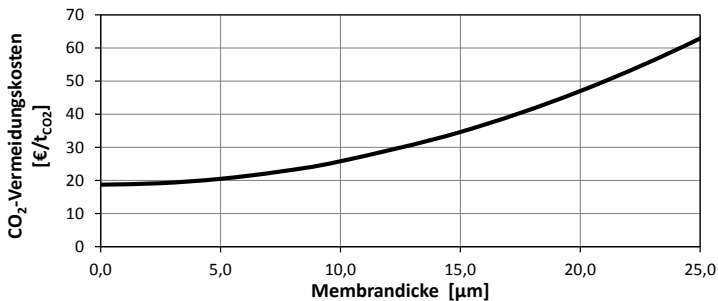


Abbildung I.4 Einfluss der Membrandicke auf die CO_2 -Vermeidungskosten am Beispiel des IGCC mit Pd-40Cu WGS-MR und Dampfzirkulation und -überbrückung

Neben der Verbesserung des Membranmaterials können über Anpassungen des Prozesses die Rahmenbedingungen bei der Membranreaktorauslegung geändert werden, um so zum Beispiel die benötigte Fläche zu reduzieren. Dabei liegen jedoch meistens gegenläufige Effekte vor. Wie in Kapitel 8.3.1 beschrieben, führt eine Erhöhung des $\text{H}_2(\text{max})$ -Abtrenngrades zu einer Verbesserung des Wirkungsgrades, jedoch ebenfalls zu einem Mehrbedarf an Membranfläche. Abbildung I.5 zeigt die Auswirkung des $\text{H}_2(\text{max})$ -Abtrenngrades auf die Stromgestehungskosten für eine Pd-40Cu-Membran. Bei einer Membrandicke von 20 μm liegt das wirtschaftliche Optimum bei 90 %. Sinken jedoch die Membrankosten, verschiebt sich das Optimum zu höheren Abtrenngraden. So liegt dieses bei 10 μm Membrandicke bereits bei 95 % $\text{H}_2(\text{max})$ -Abtrenngrad.

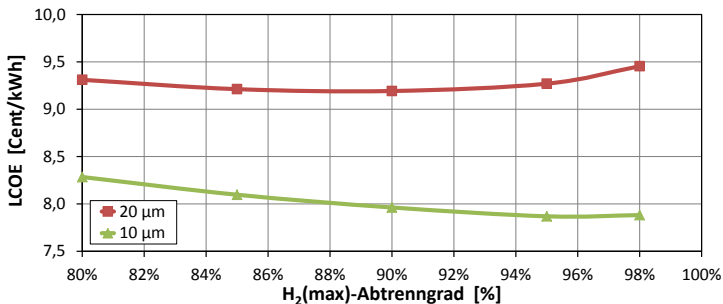


Abbildung I.5 Einfluss des $\text{H}_2(\text{max})$ -Abtrenngrades auf die Stromgestehungskosten des IGCC mit einem 10 oder 20 μm Pd-40Cu WGS-MR im Basisfall

Die Berechnungen aus Kapitel 8.3.2 haben gezeigt, dass ein Überdruck auf der Feedseite des Membranreaktors nur zu einer geringfügigen weiteren Wirkungsgradeinbuße, jedoch

zu einer starken Reduktion der benötigten Membranfläche führt. Dies spiegelt sich in einer kostengünstigeren Stromproduktion wieder. Eine feedseitige Steigerung des Überdrucks um 10 bar bewirkt eine Senkung der Stromgestehungskosten von 9,3 auf 8,7 Cent/kWh. Wird der Überdruck um 20 bar gesteigert, reduzieren sich die Kosten auf 8,5 Cent/kWh. Der große Einfluss des Überdrucks auf die benötigte Membranfläche und die daraus folgenden Kosten zeigt das große Einsparpotential, welches durch die Konstruktion von druckstabilen Membranmodulen erreicht werden kann.

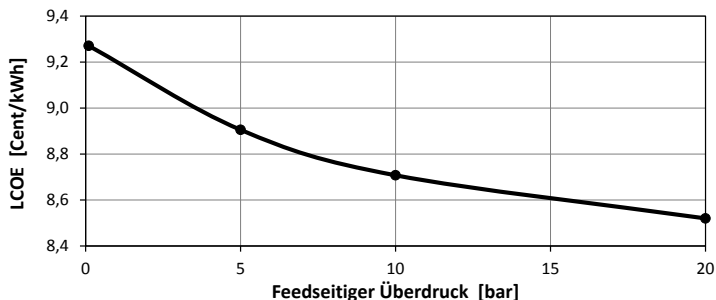


Abbildung I.6 Einfluss des feedseitigen Überdrucks auf die Stromgestehungskosten des IGCC mit Pd-40Cu WGS-MR im Basisfall

Eine weitere bedeutsame Einflussgröße ist das minimale H_2O/CO -Verhältnis, welches im WGS-MR eingestellt werden muss, damit Rußbildung nicht mehr startet und die Membran verstopft und gegebenenfalls zerstört. In Kapitel 8.3.3 wurden die Auswirkungen des H_2O/CO -Verhältnisses auf den Wirkungsgrad und die benötigte Membranfläche näher beschrieben. Abbildung I.7 zeigt, dass für den Basisfall des Pd-40Cu WGS-MR auch die Stromgestehungskosten in erheblichem Maße vom H_2O/CO -Verhältnis abhängen. Eine Erhöhung des Verhältnisses von 1,3 auf 2,0 führt zu einem Anstieg der Stromgestehungskosten um 6 % auf 9,9 Cent/kWh. Demgegenüber reduziert die integrierte Dampfzirkulation in den beiden Varianten DAMPF1 und DAMPF2 diesen Effekt auf etwa 2 %, was im Betrieb einen größeren Freiraum bei der Fahrweise des Membranreaktors zulässt, ohne dabei die Wirtschaftlichkeit des Prozess nennenswert zu beeinflussen.

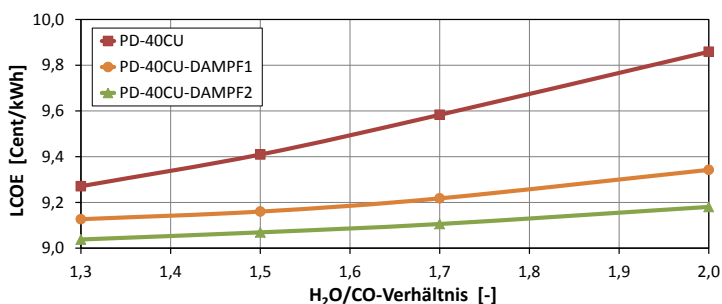


Abbildung I.7 Einfluss des H_2O/CO -Verhältnisses auf die Stromgestehungskosten des IGCC mit Pd-40Cu WGS-MR

Zur Berücksichtigung der eingangs beschriebenen Unsicherheit der Kostenermittlung wird abschließend eine weitere Sensitivitätsanalyse durchgeführt, bei der isoliert einzelne Parameter des Kostenmodells um $\pm 50\%$ variiert werden, um daraus den Effekt auf die Stromgestehungskosten zu beziffern. Das Resultat für den Referenzfall und den PD-40-CU-DAMPF2-Fall ist in Abbildung I.8 in Form eines Tornadodiagramms dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass die prinzipiellen Abhängigkeiten für die jeweiligen Parameter für beide Fälle ähnlich sind. Durch den hohen Anteil der Kapitalkosten an der Gesamtsumme führt auch eine Variation dieser Größe um $\pm 50\%$ zu einer Änderung der Stromgestehungskosten von ca. $\pm 30\%$. Folglich führen fehlerhafte Annahmen direkt zu einer großen Abweichung der prognostizierten von den tatsächlichen Preisen. Die Abschätzungen zum Abzinsungsfaktor und zu den Brennstoffkosten haben ebenfalls einen großen Einfluss auf die Stromgestehungskosten, während diese durch eine Verlängerung der Lebenszeit nur minimal gesenkt werden. Der Kapazitätsfaktor wurde hier nur um $\pm 5\%$ variiert, da größere Änderungen naturgemäß nicht möglich sind. Diese beeinflussen die Stromgestehungskosten jedoch mit ca. $\pm 3\%$ ebenfalls in erheblichem Maße.

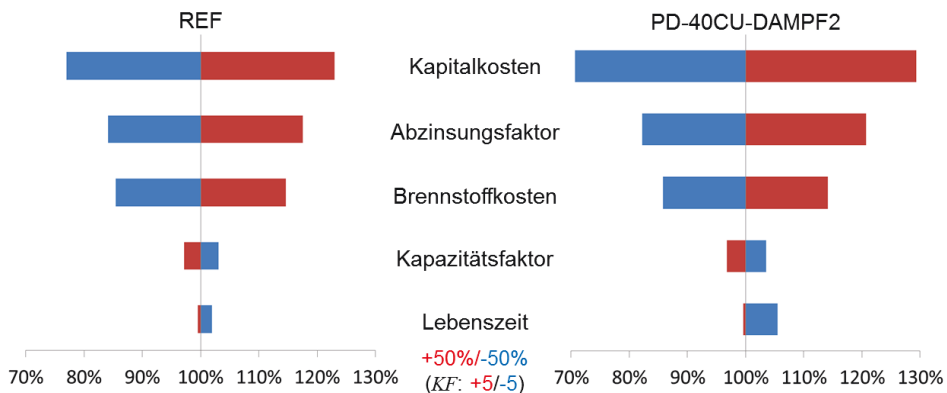


Abbildung I.8 Einfluss der Parametervariation auf die Stromgestehungskosten

Die Wirtschaftlichkeitsanalyse der untersuchten Konzepte zeigt, dass die Rentabilität aller IGCC-Varianten stark von den zukünftigen CO₂-Zertifikatspreisen abhängig ist. Dies ist insbesondere durch den hohen Anstieg der Kapitalkosten begründet, welche je nach Variante in großem Maße durch die Membrankosten verursacht werden. Unter den betrachteten Alternativen sind die Konzepte, welche auf mikroporösen Membranreaktoren basieren, mit CO₂-Vermeidungspreisen von $\sim 26 \text{ €/t}_{\text{CO}_2}$ am kostengünstigsten. Weitere Kostenreduktionen können durch Verbesserungen der Membraneigenschaften, wie Permeanz und Druckstabilität, erzielt werden. Jedoch ist selbst bei vernachlässigbaren Membranpreisen ein minimaler CO₂-Vermeidungspreis von $\sim 19 \text{ €/t}_{\text{CO}_2}$ nicht unterschreitbar. Dieser setzt sich mit rund $7 \text{ €/t}_{\text{CO}_2}$ aus den erhöhten Betriebskostensätzen und der gestiegenen Unwägbarkeit, mit $\sim 4 \text{ €/t}_{\text{CO}_2}$ aus den zusätzlichen CCS-bedingten Prozessanalgekosten, beispielsweise verursacht durch die CO₂-Verdichter, und mit $\sim 8 \text{ €/t}_{\text{CO}_2}$ aus der wirkungsgradverlustbedingten relativen Erhöhung der Stromgestehungskosten zusammen.

Band / Volume 200

Innovative SANEX process for trivalent actinides separation from PUREX raffinate

A. Sypula (2013), 220 pp

ISBN: 978-3-89336-927-0

Band / Volume 201

Transport and deposition of functionalized multi-walled carbon nanotubes in porous media

D. Kasel (2013), 103 pp

ISBN: 978-3-89336-929-4

Band / Volume 202

Full-waveform inversion of surface ground penetrating radar data and coupled hydrogeophysical inversion for soil hydraulic property estimation

S. Busch (2013), 112 pp

ISBN: 978-3-89336-930-0

Band / Volume 203

**Politiksznarien für den Klimaschutz VI –
Treibhausgas-Emissionsszenarien bis zum Jahr 2030
Advances in Systems Analysis 5**

P. Hansen, S. Gores und F. Chr. Matthes (Hrsg.)
(2013), XX, 257 pp

ISBN: 978-3-89336-932-4

Band / Volume 204

Effect of Composition, Microstructure and Component Thickness on the Oxidation Behaviour of Laves Phase Strengthened Interconnect Steel for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)

C. Asensio Jimenez (2014), 210 pp

ISBN: 978-3-89336-935-5

Band / Volume 205

Airborne VOC measurements on board the Zeppelin NT during the PEGASOS campaigns in 2012 deploying the improved Fast-GC-MSD System

J. Jäger (2014), VIII, 182 pp

ISBN: 978-3-89336-936-2

Band / Volume 206

Pulvermetallurgische Funktionsbauteile aus NiTi- und NiTi-X Legierungspulvern

M. Bitzer (2014), III, 144 pp

ISBN: 978-3-89336-937-9

Band / Volume 207

Zinkoxid: Einfluss von Dotierung und Legierungen auf elektro-optische Eigenschaften, auf das Ätzverhalten und auf die Tempnachbehandlung

M. Warzecha (2014), 8, vii, 170 pp

ISBN: 978-3-89336-938-6

Band / Volume 208

SGSreco - Radiologische Charakterisierung von Abfallfässern durch Segmentierte γ -Scan Messungen

T. H. Krings (2014), ix, 181, XI

ISBN: 978-3-89336-945-4

Band / Volume 209

Kühlkonzepte für Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen-Stacks

J. Supra (2014), III, 191 pp

ISBN: 978-3-89336-946-1

Band / Volume 210

Eigenschaften des Phosphorsäure-Polybenzimidazol-Systems in Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

A. Majerus (2014), viii, 141 pp

ISBN: 978-3-89336-947-8

Band / Volume 211

Study on the Complex Li-N-H Hydrogen Storage System

L. Du (2014), I, 132 pp

ISBN: 978-3-89336-952-2

Band / Volume 212

Transport and Retention of Stabilized Silver Nanoparticles in Porous Media

Y. Liang (2014), IV, 109 pp

ISBN: 978-3-89336-957-7

Band / Volume 213

Effizienzoptimierte CO₂-Abtrennung in IGCC-Kraftwerken mittels Wassergas-Shift-Membranreaktoren

Schiebahn, S. T. (2014), XXII, 203 pp

ISBN: 978-3-89336-958-4

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Die Abtrennung und Speicherung bzw. Wiederverwertung des im Abgas enthaltenen CO_2 aus fossil befeuerten Kraftwerken stellt eine Möglichkeit dar, den Ausstoß klimawirksamer Treibhausgase zu reduzieren. Als besonders aussichtsreich gilt die Integration von gastrennenden Membranreaktoren in Gas- und Dampfturbinen-Kombikraftwerke mit integrierter Kohlevergasung (IGCC = Integrated Gasification Combined Cycle), da gute Wirkungsgrade bei gleichzeitig hoher CO_2 -Abtrennung ermöglicht werden. Gegenstand dieser Arbeit ist die Konzeptentwicklung und verfahrenstechnische Analyse von IGCC-Kraftwerken mit integrierten membranbasierten Abtrennverfahren. Der Fokus liegt auf der Nutzung von Synergieeffekten, um so den spezifischen energetischen Abtrennaufwand möglichst weit zu senken.

Autor:

Sebastian Schiebahn studierte an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen (RWTH Aachen) Maschinenbau mit der Studienrichtung Verfahrenstechnik. Von 2009 bis 2012 beschäftigte er sich am Institut für Energie- und Klimaforschung – Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3) im Forschungszentrum Jülich mit der Konzeptentwicklung und Analyse von Verfahren zur CO_2 -Abtrennung aus fossil befeuerten Kraftwerken, wobei der Fokus auf dem IGCC-Kraftwerkskonzept mit integrierten Gastrennmembranen lag. Der Inhalt dieses Buches wurde von der RWTH Aachen als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften genehmigt.

Institut:

Die Forschungsaufgaben des Instituts für Energie- und Klimaforschung – Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3) sind auf die Realisierung von Hoch- und Niedertemperaturbrennstoffzellen sowie von entsprechenden Stacks oder Systemen für stationäre oder mobile Anwendungen ausgerichtet. Ferner umfassen die verfahrens- und systemtechnischen Entwicklungen die Bereitstellung von Apparaten zur Brenngaserzeugung. Darüber hinaus zielt das IEK-3 auf die Bereitstellung von Anlagen zur großtechnischen Erzeugung von Wasserstoff mittels Elektrolyseuren mit Polymerelektrolytmembranen. Für eine tiefgehende Aufklärung von Strukturen und deren Wirkung sowie von energetischen Prozessketten werden die Arbeiten von physikalisch-chemischen Grundlagenuntersuchungen sowie systemanalytischen Studien der Energieverfahrenstechnik begleitet.