



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN  
Fakultät für Maschinenwesen  
Lehrstuhl für Anlagen- und Prozesstechnik

**Optimierung und experimentelle Untersuchung der  
CO<sub>2</sub>-Abtrennung mit Monoethanolamin  
für braunkohlegefeuerte Kraftwerke**

Dipl.-Ing. Sandra Schmidt

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der  
Technischen Universität München zur Erlangungen des akademischen Grades  
einer

Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Sattelmayer

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Harald Klein
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Hartmut Spliethoff

Diese Dissertation wurde am 18.09.2013 bei der Technischen Universität  
München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am  
25.02.2014 angenommen.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>CO<sub>2</sub>-Wäschen mit Aminen für fossil gefeuerte Kraftwerke..</b>	<b>3</b>
2.1	Stand der CO <sub>2</sub> -emissionsarmen Kraftwerkstechnologien .....	4
2.2	CO <sub>2</sub> -Wäschetechnologie .....	6
2.3	CO <sub>2</sub> -Wäscheprozess mit Aminlösungen als CO <sub>2</sub> -Waschmittel .....	8
2.4	CO <sub>2</sub> -Wäschanlagen .....	10
	2.4.1 Versuchs- und Pilotanlagen.....	13
	2.4.2 Demonstrationsanlagen.....	18
2.5	CO <sub>2</sub> -Wäscheentwicklung für ein 1100 MW TBK-Kraftwerk .....	20
<b>3</b>	<b>Aufbau der CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlage .....</b>	<b>23</b>
3.1	Standort .....	23
3.2	Prozess .....	26
	3.2.1 Waschkolonne .....	26
	3.2.2 Absorber .....	28
	3.2.3 Desorber .....	29
3.3	Apparate .....	31
3.4	Instrumentierung .....	34
	3.4.1 Mess- und Regeltechnik .....	34
	3.4.2 Online Gasanalyzesystem .....	38
3.5	Probenahmen und Laboranalytik .....	41
3.6	Werkstoffuntersuchungen .....	43
<b>4</b>	<b>Charakteristische Kenngrößen und Bilanzen .....</b>	<b>46</b>
4.1	CO <sub>2</sub> -Abscheiderate .....	47
4.2	Spezifischer Energiebedarf .....	49
4.3	Waschmittelverlust .....	51
4.4	Bilanzierung der CO <sub>2</sub> -Wäsche Niederaußem .....	55
4.5	Energiebedarf zur CO <sub>2</sub> -Waschmittel Regeneration .....	59
<b>5</b>	<b>Experimentelles Untersuchungsprogramm .....</b>	<b>65</b>
5.1	CO <sub>2</sub> -Waschmittel- und Prozessentwicklung .....	66
5.2	Versuchsprogramm an der CO <sub>2</sub> -Wäsche Niederaußem .....	67
	5.2.1 Ermittlung der optimalen Betriebsparameter .....	68
	5.2.2 Langzeitverhalten .....	71
	5.2.3 Sonderuntersuchungsprogramm .....	71

<b>6</b>	<b>Ergebnisse der experimentellen Untersuchung .....</b>	<b>74</b>
6.1	Leistungsmerkmale der CO <sub>2</sub> -Wäsche in Niederaußem .....	75
6.1.1	Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse .....	75
6.1.2	Bilanzierung des Prozesses .....	79
6.1.3	Vergleich experimenteller Ergebnisse anderer CO <sub>2</sub> - Wäschen .....	87
6.1.4	Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit Simulationsergebnissen .....	90
6.2	Betriebsparameter .....	95
6.2.1	Desorberdruck .....	96
6.2.2	Absorberhöhe .....	100
6.2.3	CO <sub>2</sub> -Abscheiderate .....	102
6.2.4	Temperaturvariationen im Absorber .....	103
6.3	Betriebsverhalten und Stabilität des CO <sub>2</sub> -Waschmittels .....	117
6.3.1	Langzeitverhalten und Degradation .....	117
6.3.2	Emissionen durch CO <sub>2</sub> -Waschmittel und Degradationsprodukte .....	124
6.3.3	Waschmittelverlust .....	129
6.3.4	Korrosionsverhalten .....	131
6.4	Effekte des Kraftwerkbetriebs auf die CO <sub>2</sub> -Wäsche .....	135
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>137</b>
<b>A</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>140</b>
A.1	Abschätzung des Sauerstoffgehaltes im CO <sub>2</sub> -Produktstrom .....	140
A.2	Analytikprogramm bei den Sonderuntersuchungen .....	141
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>147</b>

# Formelzeichen

## Lateinische Buchstaben

$A, B, C$	Konstanten
$c$	Stoffmengenkonzentration
$\bar{c}$	Mittelwert Stoffmengenkonzentration
$c_p$	spezifische Wärmekapazität
$G$	Massenstrom Gasphase
$h$	spezifische Enthalpie
$h_m$	molare Enthalpie
$\Delta h_v$	Verdampfungsenthalpie
$\dot{H}$	Enthalpiestrom
$\Delta H_{\text{Absorption}}$	Absorptionsenthalpie
$L$	Massenstrom flüssige Phase
$\Delta L$	Füllstandsänderung
$m$	Masse
$\dot{m}$	Massenstrom
$M$	Molmasse
$n$	Stoffmenge
$n$	Anzahl
$p$	Druck
$P$	Leistung
$q$	spezifischer Energiebedarf
$\dot{Q}$	Wärmestrom
$r$	CO <sub>2</sub> -Abscheiderate
$R$	allgemeine Gaskonstante
$s$	Standardabweichung
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
$V$	Volumen
$\dot{V}$	Volumenstrom
$w$	Massenanteil
$\bar{w}$	Mittelwert Massenanteil
$x$	Volumenanteil
$x_i$	jeweiliger Messwert $i$
$\bar{x}$	Mittelwert eines Messwertes
$\Delta x_i$	absolute Messunsicherheit der Messstelle $i$
$\bar{y}_i$	Mittelwert des jeweiligen Messwertes $i$
$\Delta y_{\text{max}}$	maximaler absoluter Fehler

## Griechische Buchstaben

$\alpha$	CO <sub>2</sub> -Beladung
$\Delta$	Differenz
$\eta$	Wirkungsgrad
$\rho$	Dichte
$\sigma$	Leitfähigkeit
$\psi$	spezifischer Waschmittelverlust

## Indizes hochgestellt

N	Normzustand
WÜ	Wärmeübertrager

## Indizes tiefgestellt

el	elektrisch
$h, i, j, k,$	Laufvariable
$l, m, n$	Laufvariable
max	maximal
N	Normalbedingungen (T = 273 K, p = 1013 hPa)
RG	Rauchgas
aq	in wässriger Lösung
WM	Waschmittel

## Abkürzungen

BoA	Braunkohlekraftwerk mit optimierter Anlagentechnik
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
bar a	bar absolut (Absolutdruck)
bar g	bar gauge (Überdruck)
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
d. h.	das heißt
CASTOR	CO <sub>2</sub> from Capture to Storage
CCS	Carbon (Dioxid) Capture and Storage
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	Kohlenwasserstoffverbindungen
Cl	Chlor
CO	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
COORETEC	CO <sub>2</sub> -Reduktions-Technologien
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
EOR	Enhanced Oil Recovery
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Monomer
EPRI	Electric Power Research Institute
Ex	experimentelle Ergebnisse

F	Fluor
Fe	Eisen
FID	Flammen-Ionisations-Detektion
GC	Gaschromatographie
GFK	glasfaserverstärkte Kunststoffe
Gl.	Gleichung
GuD	Gas und Dampf
H <sub>2</sub> O	Wasser
HCl	Chlorwasserstoff
HEIA	1-(2-Hydroxyethyl)-2-imidazolidon
HF	Fluorwasserstoff
IEA	International Energy Agency
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
L	Langzeitversuch
MEA	Monoethanolamin
N <sub>2</sub>	Stickstoffdioxid
NaOH	Natronlauge
NBR	Nitril-Butadien-Kautschuk
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
Ni	Nickel
NO	Stickstoffmonoxid
NO <sub>x</sub>	Stickoxide
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
P	Parameterstudien
PCC	Post Combustion Capture
PP, PP-H	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen, Teflon
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
RG	Rauchgas
S	Schwefel
Säurekap.	Säurekapazität
SCR	Selective Catalytic Redution
Sim	Simulation
SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid
SO <sub>3</sub>	Schwefeltrioxid
SO <sub>x</sub>	Schwefeloxide
sog.	sogenannt
TBK	Trockenbraunkohle
tr.	trocken
V	Vanadium
vgl.	vergleiche
vol%	Volumenprozent
vs.	versus

w%	Gewichtsprozent
WM	Waschmittel
WTA	Wirbelschichttrocknung mit interner Abwärmenutzung
z. B.	zum Beispiel
ZK	Zwischenkühler



# 1 Einleitung

Zur Erreichung des von Klimatologen geforderten Ziels, die anthropogene globale Erderwärmung bis 2050 im Vergleich zum Bezugsjahr 1990 auf 2 °C zu begrenzen, wird der sog. Carbon (Dioxide) Capture and Storage (CCS)-Technologie von internationalen Expertengremien, wie der Arbeitsgruppe III des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), der International Energy Agency (IEA) und der Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), eine Schlüsselrolle zugewiesen [1, 2]. 2010 wurden ca. 80 % der Bruttostromerzeugung in Deutschland durch die Nutzung der Kernenergie und fossiler Energieträger wie Braunkohle, Steinkohle, Erdgas und Mineralöl abgedeckt [3]. Vor diesem Hintergrund und wegen des beschlossenen Ausstiegs aus der Kernenergie werden die fossilen Energieträger in den nächsten Jahrzehnten weiterhin die wesentliche Säule der bedarfsgerechten Stromversorgung für Deutschland bleiben, trotz des massiven Ausbaus der erneuerbaren Energien. Um die Klimaschutzziele zu erreichen, ist die Entwicklung effizienter CO<sub>2</sub>-emissionsarmer Kraftwerkstechnologien deshalb konsequent voranzutreiben und ihre breite großtechnische Umsetzung ab Anfang des nächsten Jahrzehnts vorzubereiten.

Mit dem Ziel der Weiterentwicklung und Optimierung der Technologie zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksrauchgasen mittels CO<sub>2</sub>-Waschmitteln bestehend aus wässrigen Aminlösungen kooperieren das Chemieunternehmen BASF, der Anlagenbauer Linde Engineering und der Kraftwerksbetreiber RWE Power seit 2007. Herzstück des Entwicklungsprogramms ist die CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlage am braunkohlegefeuerten 1000 MW<sub>el</sub> Kraftwerksblock BoA1 in Niederaußem bei Köln, die es ermöglicht, CO<sub>2</sub>-Waschmittel unter realen Kraftwerksbedingungen zu testen und somit Vorhersagen aus Laboruntersuchungen, Ergebnisse aus Technikumsanlagen und Prozesssimulationen zu überprüfen. Das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) fördert das CO<sub>2</sub>-Wäschepilotprojekt von RWE Power, BASF und Linde (Förderkennzeichen 0327793 A – I) im Rahmen seiner COORETEC-Initiative.

Die CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlage ist Teil des Innovationszentrums Kohle in Niederaußem. Sie kann hier zusammen mit einer Prototypanlage zur Vortrocknung von Braunkohle und einer Hochleistungs-Rauchgasentschwefelungspilotanlage betrieben werden. Dies ermöglicht bereits heute umfassende, anwendungsnahe

Untersuchungen bei Betriebsbedingungen, die in zukünftigen Kraftwerken realisiert werden.

Die Auslegung der CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlage erlaubt eine 90%ige CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus einem so großen Teilstrom des Kraftwerksrauchgases, dass eine Minimierung des Einflusses von Wand- und Randeffekten erreicht wird und deshalb ein Scale-Up des Prozesses von der Pilotanlage hin zu Großanlagen möglich ist. Des Weiteren kann die Anlage, zum Beispiel durch Variation der aktiven Packungshöhe im Absorber, an die Eigenschaften der jeweils untersuchten CO<sub>2</sub>-Waschmittel angepasst werden.

Über 250 Mess-, Analyse- und Probenahmestellen bilden die Grundlage einer soliden Datenbasis zur Bilanzierung und Bewertung des CO<sub>2</sub>-Wäscheprozesses und des CO<sub>2</sub>-Waschmittels. Neben der energetischen Optimierung des Prozesses und der Ermittlung optimaler Betriebsbedingungen werden vor allem das Betriebsverhalten und die Stabilität, sowie, mittels eines Werkstoffuntersuchungsprogramms, das Korrosionsverhalten des CO<sub>2</sub>-Waschmittels untersucht.

Bevor neue, von BASF entwickelte CO<sub>2</sub>-Waschmittel in der CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlage in Niederaußem eingesetzt wurden, wurde mit 30 w% MEA-Lösung als Benchmark-CO<sub>2</sub>-Waschmittel die Anlagen-, Betriebs- und Prozessleistungsmerkmale, sowie die Vorhersagegenauigkeit von Prozesssimulationen getestet. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Versuchsphase mit MEA als CO<sub>2</sub>-Waschmittel ausgewertet und die Ergebnisse werden dargestellt, diskutiert und bewertet. Die Versuchsphasen mit den neuen von BASF entwickelten CO<sub>2</sub>-Waschmitteln sind nicht Teil dieser Arbeit. Ergebnisse zu diesen CO<sub>2</sub>-Waschmitteln wurden beispielsweise im Rahmen der GHGT-10 und GHGT-11 Konferenzen, dem 43. Kraftwerkwerkstechnischen Kolloquium oder dem VDI Wissensforum veröffentlicht [4, 5, 6, 7].

## 2 CO<sub>2</sub>-Wäschen mit Aminen für fossil gefeuerte Kraftwerke

Weltweit wird viel elektrische Energie benötigt, vor allem in Nordamerika, in Europa und rasant zunehmend auch im asiatischen Raum, insbesondere in den wirtschaftlich boomenden Regionen Indiens und im Wohlstandsgürtel an der Ostküste Chinas. Die Verfügbarkeit preisgünstigen Stroms ist eine Voraussetzung für die industrielle Entwicklung und ein hohes Wirtschaftsniveau. Er bildet die Grundlage für das Anheben des Lebensstandards und die Schaffung von Wohlstand.

Andererseits basiert die Stromproduktion weltweit in hohem Maße auf der Nutzung fossiler Brennstoffe und ist damit für einen erheblichen Anteil der anthropogenen Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>)-Emissionen verantwortlich. Die internationale Energieagentur (IEA) prognostiziert im World Energy Outlook 2008, dass der weltweite Energiebedarf bis 2030 um 45% ansteigt. Der damit verbundene weltweite Kohleverbrauch steigt in absoluten Zahlen stärker als der Verbrauch aller anderen Energieträger, so dass erwartet wird, dass die Weltnachfrage nach Kohle bis 2030 um durchschnittlich 2% pro Jahr steigt [8].

Den damit verbundenen Anstieg der globalen CO<sub>2</sub>-Emissionen einfach nur hinzunehmen könnte eine unabsehbare Beschleunigung des Klimawandels zur Folge haben, was auch mit sehr hohen Kosten für die Weltwirtschaft einhergehen würde [9]. Daher müssen beide Ziele – Klimavorsorge und Verbesserungen oder Erhalt des Lebensstandards – durch globales Handeln und die Entwicklung neuer und verbesserter, CO<sub>2</sub>-emissionsarmer Kraftwerkstechnologien in Einklang gebracht werden. Zur Erreichung der Klimaschutzziele haben sowohl die EU als auch Deutschland verschiedene Initiativen ergriffen, um die Erforschung und Entwicklung CO<sub>2</sub>-emissionsarmer Kraftwerkstechnologien zu fördern.

Die Europäische Kommission unterstützt im Rahmen des 5. und 6. Rahmenprogramms (2000 – 2006) sog. Carbon Capture and Storage (CCS)-Projekte mit über 100 Millionen Euro. CCS steht für die Abtrennung, den Transport und die Speicherung von CO<sub>2</sub>. Im 7. Rahmenprogramm (2007 – 2013) will die EU CCS-Projekte mit 500 Millionen Euro fördern.

Das deutsche Leuchtturmprojekt bezüglich CO<sub>2</sub>-emissionsarmer, fossil gefeuerter Kraftwerke ist, als Teil des 5. Energieforschungsprogramms „Innovation

und Neue Energietechnologien“ der Bundesregierung, die Förderungsinitiative „CO<sub>2</sub>-Reduktions-Technologien“ (COORETEC) des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi). In COORETEC werden zwei Strategielinien verfolgt [10]:

- effizientere Umwandlung fossiler Energieträger in Kraftwerken,
- die Abscheidung und der Transport von CO<sub>2</sub> mit dem Ziel einer langfristigen und sicheren Speicherung in geologischen Formationen.

### 2.1 Stand der CO<sub>2</sub>-emissionsarmen Kraftwerkstechnologien

Eine effizientere Umwandlung fossiler Energieträger in Kraftwerken, wie von der Bundesregierung gefordert, ist einer der schnellsten und sinnvollsten Wege CO<sub>2</sub>-Emissionen zu reduzieren. Beispielsweise können die spezifischen CO<sub>2</sub>-Emissionen durch den Ersatz älterer Kraftwerksblöcke mit elektrischem Nettowirkungsgrad von 31 %, die damit mehr als 1,3 Tonnen CO<sub>2</sub> pro MWh emittieren, durch ein „Stand der Technik“-Kraftwerk, wie dem eines 1000 MW<sub>el</sub> Braunkohleblocks mit optimierter Anlagentechnik (BoA), mit einem Wirkungsgrad > 43% und spezifischen CO<sub>2</sub>-Emissionen von weniger als 1 Tonne CO<sub>2</sub> pro MWh, um ca. 30% gesenkt werden (Abbildung 2.1).

Durch Weiterentwicklungen der konventionellen Kraftwerkstechnologie, wie beispielsweise einer Technologie zur Vortrocknung der Braunkohle (WTA) oder Werkstoffverbesserungen die höhere Dampfparameter ermöglichen, können die Wirkungsgrade zukünftiger Braunkohlekraftwerke auf bis zu 52% gesteigert werden. Dies entspräche einer Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Emissionen um 40% im Vergleich zu den alten Kraftwerksblöcken mit Wirkungsgraden unter 31% (Abbildung 2.1) [11].

Um die CO<sub>2</sub>-Emissionen fossil gefeuerter Kraftwerke noch weiter zu senken, müssen sog. CO<sub>2</sub>-emissionsarme Kraftwerkstechnologien, wie beispielsweise Oxyfuel, IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle – GuD-Kraftwerk mit integrierter Kohlevergasung), Carbonate Looping, auf Membrantechnologien basierende Prozesse oder CO<sub>2</sub>-Wäschen zum Einsatz kommen. Diese Technologien sind jedoch mit zum Teil hohen, CO<sub>2</sub>-reduktionsbedingten Wirkungsgradverlusten des Kraftwerks verbunden. Nach heutigem Kenntnisstand kann als erreichbares Entwicklungsziel für ein Trockenbraunkohlekraftwerk (TBK-Kraftwerk) mit integrierter CO<sub>2</sub>-Wäsche, CO<sub>2</sub>-Abscheideraten von > 90 % und CO<sub>2</sub>-Kompression ein Gesamtkraftwerkswirkungsgrad von ca. 40 % angegeben werden (Abbildung 2.1). Dies bedeutet, dass sich mit weiterentwickelten Kraftwerken und 90 % CO<sub>2</sub>-Abtrennung trotz des deutlichen mit der CCS-

Technologie einhergehenden Wirkungsgradverlustes, Gesamtkraftwerkswirkungsgrade erreichen lassen, die deutlich oberhalb des heutigen Durchschnitts liegen (durchschnittlicher Wirkungsgrad von deutschen Braunkohlekraftwerken 37 %).

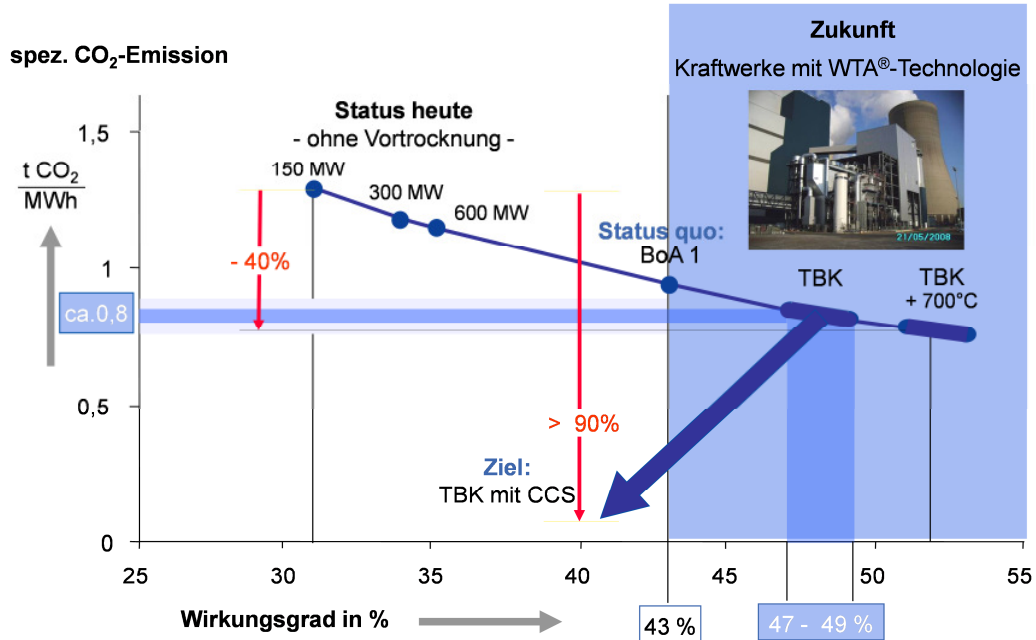


Abbildung 2.1: CO<sub>2</sub>-Minderung durch Effizienzsteigerung von Braunkohlekraftwerken mit Ausblick auf zukünftige Kraftwerkstechnik und CCS [11]

Im Vergleich zu Verfahren wie Oxyfuel, Oxycoal, IGCC oder Carbonate Looping haben CO<sub>2</sub>-Wäschen den Vorteil, dass sie deutlich einfacher an bestehenden Kraftwerken nachgerüstet werden können und selbst bei Ausfall der CO<sub>2</sub>-Abtrennung die Verfügbarkeit der Stromproduktion nicht eingeschränkt wird. Konventionelle, fossil gefeuerte Kraftwerke haben eine Lebensdauer von ca. 40 Jahren. Es ist nicht zu erwarten, dass bestehende Anlagen vor Ablauf ihrer wirtschaftlichen Lebensdauer abgeschaltet und durch Kraftwerke mit CO<sub>2</sub>-emissionsarmer Kraftwerkstechnologie ersetzt werden, statt mit einer nachgeschalteten CO<sub>2</sub>-Abtrennung nachgerüstet zu werden.

Aus diesem Grund werden in Deutschland heute im Bau befindliche oder geplante Kraftwerke „Capture Ready“ ausgelegt, was bedeutet, dass sie, sobald die Technologie wirtschaftlich und kommerziell verfügbar ist, mit CO<sub>2</sub>-Wäschen nachgerüstet werden können. Dies zeigt die besondere Bedeutung der CO<sub>2</sub>-Wäschetechnologie als CO<sub>2</sub>-emissionsarme Kraftwerkstechnologie zumindest für eine Übergangszeit, bis sich neue, energieeffizientere und umweltschonendere Technologien zur Stromerzeugung entwickeln und durchsetzen können.

## 2.2 CO<sub>2</sub>-Wäschetechnologie

Die CO<sub>2</sub>-Wäschetechnologie zur Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus Kraftwerksrauchgasen ist eine sog. Post Combustion Capture (PCC)-Technologie. Das bedeutet, dass das CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas, also nach der Verbrennung fossiler Energieträger, abgetrennt wird.

Bereits in den dreißiger Jahren wurden zur Abtrennung von CO<sub>2</sub> verschiedene CO<sub>2</sub>-Wäschetechnologien und *CO<sub>2</sub>-Waschmittel* entwickelt und großtechnisch angewandt, beispielsweise bei der Fischer-Tropsch-Synthese. Typische CO<sub>2</sub>-Waschmittel für die chemische Absorption von CO<sub>2</sub> waren und sind wässrige Aminlösungen. Zur Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus petrochemischen Prozessgasen, Erdgas oder auch zur Produktion von CO<sub>2</sub> für die Lebensmittel- und chemische Industrie werden die entsprechenden Verfahren bereits seit Jahrzehnten industriell eingesetzt.

Neben wässrigen Aminlösungen kann beispielsweise auch eine Ammoniaklösung (NH<sub>3</sub>-Lösung) als CO<sub>2</sub>-Waschmittel (CO<sub>2</sub>-Absorbens) zum Einsatz kommen, wodurch sich die Prozesse in ihren Betriebsbedingungen zum Teil wesentlich unterscheiden. Werden als CO<sub>2</sub>-Waschmittel wässrige Aminlösungen, wie beispielsweise eine 30 w% Monoethanolaminlösung (MEA) eingesetzt, kann die CO<sub>2</sub>-Absorption bei Umgebungsdruck und ca. 40 °C durchgeführt werden, wobei auf Grund der starken chemischen Bindung desamins mit CO<sub>2</sub> zur Regeneration des CO<sub>2</sub>-Waschmittels entsprechend viel Energie zugeführt werden muss.

Wird dagegen Ammoniak (NH<sub>3</sub>) als CO<sub>2</sub>-Absorbens verwendet, muss auf Grund der hohen Flüchtigkeit des Ammoniaks entweder die Absorption bei sehr tiefen Temperaturen durchgeführt werden (Chilled-Ammonia-Prozess), was einen hohen Aufwand zur Kühlung des Rauchgases und des CO<sub>2</sub>-Waschmittels zur Folge hat. Alternativ kann der erhöhte Ammoniakgehalt aus dem CO<sub>2</sub>-armen Rauchgas mittels nachgeschalteter Aufbereitungsschritte gesenkt werden.

Bei Ammoniak als CO<sub>2</sub>-Waschmittel bildet sich bei der CO<sub>2</sub>-Absorption Ammoniumhydrogencarbonat oder sogar festes Ammoniumcarbonat in wässriger Lösung, was im Vergleich zu wässrigen Aminlösungen eine höhere CO<sub>2</sub>-Beladung ermöglicht und einen geringeren Wärmebedarf für die Regenerierung zur Folge hat. Auf Grund des deutlich höheren Dampfdrucks einer wässrigen Ammoniaklösung im Vergleich zu einer wässrigen Aminlösung und der thermischen Unempfindlichkeit von Ammoniak kann die Desorption bei deutlich höheren Drücken (ca. 20 bar) durchgeführt werden, wodurch zusätzlich weniger Energie zur CO<sub>2</sub>-Kompression aufgewendet werden muss.

In einer Studie von Nexant für das Electric Power Research Institute (EPRI) wurde für ein 460 MW<sub>el</sub> Steinkohle-Kraftwerk zur Abtrennung von 90 % des CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas ein Chilled-Ammonia-Prozess mit einem Standard-MEA-Prozess verglichen. Dieser Studie zufolge liegt der Wirkungsgradverlust eines Kraftwerks für eine Standard-MEA-Wäsche bei 11,6 %-Punkten und mit einem Chilled-Ammonia-Prozess bei nur 4,1 %-Punkten [12].

Die Ergebnisse der Studie beruhen für den Chilled-Ammonia-Prozess allerdings auf Laborwerten und Simulationen, da der Prozess bis zum Zeitpunkt der Studie noch nicht vollständig getestet werden konnte. Aufschluss über den realen Energie- und Stoffbedarf sowie zum Betriebs- und Emissionsverhalten des Chilled-Ammonia-Prozesses werden die Ergebnisse aus der EPRI-Pilotanlage im P4-Kraftwerk von We Energies in Wisconsin, USA und der Demonstrationsanlage von American Electric Power Co., Inc. (AEP), im Mountaineer-Kraftwerk in West Virginia, USA, liefern.

Es ist zu erwarten, dass die CO<sub>2</sub>-Wäsche-technologie mit Aminlösungen in naher Zukunft auch im Kraftwerksbereich großtechnisch zum Einsatz kommt. Wichtige Argumente hierfür sind

- der noch sehr frühe Entwicklungsstand von möglichen alternativen Technologien, wie der des Chilled-Ammonia-Prozesses,
- das hohe Potential zur Weiterentwicklung und Optimierung der CO<sub>2</sub>-Wäschen mit Aminlösungen als CO<sub>2</sub>-Waschmittel im neuen Anwendungsfeld der Kraftwerke sowie
- der zeitliche und öffentliche Druck, Strom baldmöglichst klimaschonend zu erzeugen, der somit keine Zeit lässt, völlig neue Ansätze zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung bis zur großtechnischen Anwendungsreife zu entwickeln.

Wie in Abschnitt 2.4 dargestellt wird, kann bei der Anpassung der Aminlösungen und der Prozesstechnik auf langjährige Erfahrungswerte aus der Lebensmittel- und Düngemittelindustrie zurückgegriffen werden, wo auf Aminen basierende CO<sub>2</sub>-Wäschen schon Jahrzehnte mit CO<sub>2</sub>-Produktionsmassenströmen von bis zu 800 t CO<sub>2</sub> pro Tag im Einsatz sind. Im Kraftwerksbereich müssen die CO<sub>2</sub>-Wäschen jedoch Abtrennmassenströme von 800 t CO<sub>2</sub> pro Stunde erzeugen und müssen einen deutlich geringeren Energiebedarf erreichen, um CCS wirtschaftlich darstellen zu können.

Die bereits existierenden CO<sub>2</sub>-Wäscheverfahren mit konventionellen Aminen in wässriger Lösung, wie beispielsweise das Keer McGee-Verfahren von ABB Lummus, der Econamin FG Plus<sup>SM</sup>-Prozess von Fluor Co. oder das OASE white/purple<sup>®</sup>-Verfahren, welches bis 2010 unter aMDEA<sup>®</sup> bekannt war, von BASF SE, wurden nicht speziell zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksrauch-

gasen entwickelt. Zum Einsatz im Kraftwerksbereich muss sich die CO<sub>2</sub>-Wäschetechnologie neuen Randbedingungen und Ansprüchen stellen, die nun nicht mehr vorrangig auf die Herstellung von CO<sub>2</sub> in möglichst guter Qualität oder die CO<sub>2</sub>-Entfernung aus einem Produktstrom ausgerichtet sind.

Die neuen Ansprüche bestehen darin, CO<sub>2</sub> aus Kraftwerksrauchgasen mit sehr unterschiedlichen Zusammensetzungen vor allem umweltverträglich, in ausreichend hoher Reinheit und mit möglichst wenig Aufwand und Kosten abzutrennen, um es hinterher zum Teil nutzen oder zu einem geeigneten Speicherort transportieren und in den Untergrund verpressen zu können.

Darüber hinaus besteht ein erhebliches Risiko für das Scale-Up der heute im Einsatz befindlichen Anlagentechnik, um Rauchgasvolumenströme von bis zu 4 Millionen m<sup>3</sup> pro Stunde zu verarbeiten. Das bedeutet, dass es weiterer Entwicklungsschritte bedarf, bevor die CO<sub>2</sub>-Wäschetechnologie mit wässrigen Aminlösungen als CO<sub>2</sub>-Absorbens zur großtechnischen Anwendung in Kohlekraftwerken eingesetzt werden kann.

### 2.3 CO<sub>2</sub>-Wäscheprozess mit Aminlösungen als CO<sub>2</sub>-Waschmittel

Der CO<sub>2</sub>-Wäscheprozess lässt sich in drei Funktionsbereiche unterteilen (Abbildung 2.2):

1. Die Rauchgaskonditionierung, zum Beispiel in einer *Waschkolonne* oder in Kombination mit konventionellen Rauchgasreinigungsschritten,
2. die CO<sub>2</sub>-Absorption im *Absorber* mit anschließender Nachbehandlung des CO<sub>2</sub>-armen Rauchgases in der sog. Rauchgasaufbereitung und
3. die Regeneration des CO<sub>2</sub>-Waschmittels im *Desorber* mit anschließender Kompression des CO<sub>2</sub>.

In der Waschkolonne wird das Rauchgas für die Absorption des CO<sub>2</sub> im Absorber konditioniert. Es wird gekühlt (auf ca. 40 °C) und falls notwendig werden Spurstoffe wie SO<sub>2</sub> entfernt, da diese die Leistung des CO<sub>2</sub>-Waschmittels im Absorber verschlechtern und die Waschmitteldegradation fördern.

Im Absorber wird im Gegenstrom zu dem konditionierten Rauchgas CO<sub>2</sub>-Waschmittel aufgegeben, welches das CO<sub>2</sub> chemisch bindet. In Abbildung 2.3 ist das Reaktionsschema in der Flüssigphase für wässrige Aminlösungen als CO<sub>2</sub>-Waschmittel mit CO<sub>2</sub> dargestellt. Bei Aminen sind ein oder mehrere Wasserstoffatome des Ammoniakmoleküls durch Kohlenwasserstoffreste (R<sub>1</sub>,



R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>) substituiert, wodurch sie in die drei Gruppen primäre (R<sub>1</sub>NH<sub>2</sub>), sekundäre (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>NH) und tertiäre (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>N) Amine unterteilt werden [13].

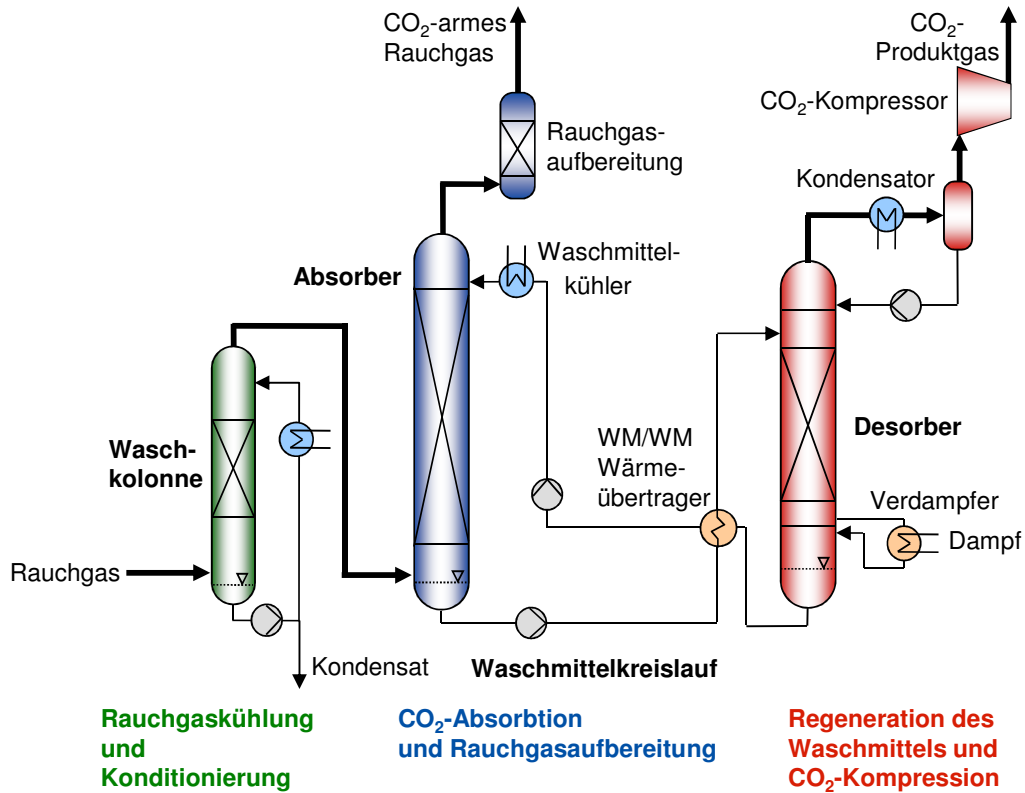


Abbildung 2.2: Verfahrensfliessbild einer CO<sub>2</sub>-Wäsche

Gasphase	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> N	Bezeichnung	allgemeine Strukturformel
Flüssigphase	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> N	primäres Amin	$\begin{array}{c} \text{R1} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}$
	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> N	sekundäres Amin	$\begin{array}{c} \text{R1} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{N} \\   \\ \text{R2} \end{array}$
				tertiäres Amin	$\begin{array}{c} \text{R1} \quad \text{R3} \\   \quad   \\ \text{N} \\   \\ \text{R2} \end{array}$
$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{NH}^+ + \text{OH}^-$ <p style="margin-left: 20px;">Für R<sub>3</sub> = H: <math>\text{CO}_2 + \text{R}_1\text{R}_2\text{NH} \rightleftharpoons \text{R}_1\text{R}_2\text{NH}^+\text{COO}^-</math></p> $\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}^+\text{COO}^- + \text{B} \rightleftharpoons \text{R}_1\text{R}_2\text{NCOO}^- + \text{BH}^+$					

Abbildung 2.3: Phasengleichgewicht und Reaktionsschema in der Flüssigphase für das System wässrige Aminlösung mit CO<sub>2</sub> [14]

Bei primären und sekundären Aminen liegt an dem Stickstoffatom mindestens ein freies Wasserstoffatom vor, so dass molekulares CO<sub>2</sub> mit dem Aminmolekül ein Carbamation bilden kann (für R<sub>3</sub> = H, Abbildung 2.3). Bei tertiären Aminen läuft diese Reaktion aufgrund des fehlenden Wasserstoffatoms nicht ab [14]. Die CO<sub>2</sub>-Absorption findet im Absorber bei Umgebungsdruck und Temperaturen zwischen 40 °C und 70 °C statt.

Das CO<sub>2</sub>-arme Rauchgas wird, bevor es über einen Kamin oder Kühlturm an die Umgebung abgegeben wird, nachbehandelt. Die Rauchgasaufbereitung, in der Regel eine *Wasserwäsche* mit Tropfenabscheider, dient der Minimierung von Tropfenmitriss und Emissionen des CO<sub>2</sub>-Waschmittels und seiner Degradationsprodukte im CO<sub>2</sub>-armen Rauchgasstrom (Abbildung 2.2).

Das mit CO<sub>2</sub>-beladene CO<sub>2</sub>-Waschmittel verlässt den Absorber am Sumpf und wird im *Waschmittel/Waschmittel-Wärmeübertrager* (WM/WM-Wärmeübertrager, Abbildung 2.2) aufgeheizt und einer dritten Kolonne, dem Desorber (je nach Verfahren auch Stripper oder Regenerator genannt) zugeführt. Im Desorber wird das CO<sub>2</sub>-Waschmittel bei Drücken zwischen 1,3 bar a und 3,5 bar a und Temperaturen zwischen ca. 105 °C und 135 °C regeneriert und dabei das CO<sub>2</sub> wieder vom CO<sub>2</sub>-Waschmittel getrennt.

Das regenerierte, CO<sub>2</sub>-arme CO<sub>2</sub>-Waschmittel wird im *Waschmittel/Waschmittel-Wärmeübertrager* und danach im *Waschmittelkühler* gekühlt und zurück in den Absorber geleitet. Damit schließt sich der *Waschmittelkreislauf* zwischen dem Absorber und dem Desorber (Abbildung 2.2).

Bei der Regeneration des CO<sub>2</sub>-Waschmittels wird ein Teil des im CO<sub>2</sub>-Waschmittel befindlichen Wassers verdampft und dient im Desorber als Stripddampf, der die Abtrennung des CO<sub>2</sub> vom CO<sub>2</sub>-Waschmittel durch eine Absenkung des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks in der Gasphase unterstützt. Der Großteil des im abgetrennten CO<sub>2</sub> befindlichen Wasserdampfes wird im *Kondensator* kondensiert und am Kopf des Desorbers in den *Waschmittelkreislauf* zurückgegeben. Das CO<sub>2</sub> wird komprimiert und kann im flüssigen oder überkritischen Zustand zur CO<sub>2</sub>-Nutzung bereitgestellt oder zum Speicherort transportiert werden.

Der mit Abstand größte Energieanteil im CO<sub>2</sub>-Wäscheprozess wird für die Regeneration des CO<sub>2</sub>-Waschmittels benötigt. Die notwendige Wärme wird dem Prozess über den *Verdampfer* mittels Dampf aus dem Kraftwerksprozess zugeführt. Der Energiebedarf zur CO<sub>2</sub>-Kompression ist eine zweite Ursache für den durch die CO<sub>2</sub>-Wäsche bedingten Wirkungsgradverlust eines Kraftwerks. Die benötigte Energie zum Pumpen der flüssigen Medien und die zusätzliche Gebläseleistung zur Überwindung des Druckverlustes im Absorber und der Rauchgasaufbereitung fallen dagegen deutlich geringer ins Gewicht.

## 2.4 CO<sub>2</sub>-Wäscheanlagen

Zur vollständigen Behandlung von Kraftwerksrauchgasen wird die CO<sub>2</sub>-Wäschetechnologie heute noch nicht eingesetzt, da sich die verfügbaren

Anlagen unter den heutigen Rahmenbedingungen nicht wirtschaftlich betreiben lassen.

Zur Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus Erdgas oder Synthesegas sind CO<sub>2</sub>-Wäschen mit wässrigen Aminlösungen hingegen bereits seit Jahren industriell etabliert. Es werden beispielsweise in zwei Anlagen der Indian Farmers Fertilizer Cooperative Ltd. (IFFCO) in Indien seit 2006 jeweils 150.000 t CO<sub>2</sub> pro Jahr aus Synthesegas abgetrennt und zur Herstellung von Harnstoff verwendet [15]. Die Prozessbedingungen bei diesen Anwendungen unterscheiden sich vor allem bezüglich des Drucks, der reduzierenden statt oxidativen Feedgasbedingungen auf Grund geringerer bzw. fehlender O<sub>2</sub>-Konzentrationen, sowie der Spurstoffe im Feedgas wesentlich von den Bedingungen bei der Behandlung von Kraftwerksrauchgasen.

Es gibt jedoch auch Beispiele für kommerziell genutzte CO<sub>2</sub>-Abtrennungsanlagen aus Rauchgasen, die bereits seit Jahren betrieben werden. In Tabelle 2.1 sind kommerziell betriebene CO<sub>2</sub>-Wäschen aufgeführt, bei denen das CO<sub>2</sub> mittels wässriger Aminlösungen als CO<sub>2</sub>-Waschmittel, meist eine 20 bis 30 w% Monoethanolaminlösung (MEA), aus Rauchgasen fossil gefeuerter Anlagen abgetrennt wird.

Seit 1978, also seit über 30 Jahren, wird beispielsweise eine zweisträngige Anlage von ABB Lummus / Keer McGee mit 20 w% MEA-Lösung als CO<sub>2</sub>-Waschmittel an einem Steinkohlekraftwerk der IMC Global Incorporation in Trona, Kalifornien, USA betrieben. Dort werden ca. 300.000 t CO<sub>2</sub> pro Jahr produziert und zur Carbonisierung der Searles Lake Sole und damit zur Herstellung von synthetischem Natriumcarbonat verwendet [15].

CO<sub>2</sub> wird auch für die Verwendung in der Getränke- und Lebensmittelindustrie, für Kühl- und Gefrieranwendungen oder als Grundstoff in der chemischen Industrie produziert. Die industriellen Preise für dieses CO<sub>2</sub> liegen derzeit bei über 120 € pro Tonne.

Wie die in Tabelle 2.1 aufgeführten CO<sub>2</sub>-Produktionsmengen zwischen 30.000 und 300.000 t CO<sub>2</sub> pro Jahr zeigen, werden in den heutigen Produktionsanlagen jedoch nur Teilströme aus den jeweiligen Kraftwerksprozessen behandelt. Ein einzelner 1100 MW<sub>el</sub> Trockenbraunkohleblock mit 90 % CO<sub>2</sub>-Abtrennung würde ca. 5,6 Millionen t CO<sub>2</sub> pro Jahr produzieren. Das sind CO<sub>2</sub>-Mengen, die in den nächsten Jahrzehnten weder im nationalen noch im internationalen Markt als Eingangsstrom für die chemische Industrie oder als technisches Gas genutzt werden können.

Betreiber	Hersteller	Prozess	Projekt (Name, Ort)	CO <sub>2</sub> [t/a]	CO <sub>2</sub> - Verwendung	Seit
IMC Global Inc.	ABB Lummus	Kerr McGee MEA (20 Gew-%)	Chemiepark mit Kohlekraftwerk in Trona, Californien, USA	300.000 zwei Stränge	Herstellung von Natriumcarbonat (Carbonatation von Salzsole)	1978
AES	ABB Lummus	Kerr McGee MEA (20 Gew-%)	320 MW <sub>el</sub> Kohlekraftwerk in Shady Point, Oklahoma, USA	70.000	Kühl- anwendungen, Getränke- und Lebensmittel	1991
Florida Power and Light Company; BOC	Fluor Limited	Fluor Econ- amine FG (30 Gew-% MEA)	320 MW <sub>el</sub> GuD- Kraftwerk in Bellingham, Massachusetts, USA	110.000	Produktion in Lebensmittel- qualität zum Verkauf	1991
Soda Ash Botswana	ABB Lummus	Kerr McGee MEA (20 Gew-%)	Sua Pan, Botswana	100.000	Herstellung von Natriumcarbonat	1991
Sumitomo Chemicals	Fluor Limited, Mitsubishi Heavy Industries Ltd.	Fluor Econamine FG (MEA)	Sumitomo Chemiepark mit Gas- und Kohle/Öl- Kraftwerken in Chiba, Japan	55.000	Produktion von CO <sub>2</sub> in Lebens- mittelqualität	1994
Prosint	Fluor Limited	Fluor Econ- amine FG (30% MEA mit Additiven)	Methanol- Anlage mit GuD- Kraftwerk in Benfica (Rio de Janeiro), Brasilien	30.000	CO <sub>2</sub> für die Getränke- und Lebensmittel- industrie	1997
AES	ABB Lummus	Kerr McGee MEA (20 Gew-%)	180 MW <sub>el</sub> Kohlekraftwerk Warrior Run in Cumberland, Maryland, USA	50.000	Produktion von CO <sub>2</sub> in Lebensmittel- qualität	2000
“A Che- mical Company”	Mitsubishi Heavy Industries Ltd.	KS-1 solvent (Amin)	Gas- und Schwerölkraft- werk in Japan	100.000	verflüssigtes CO <sub>2</sub> für Getränke, zum Schweißen und für Trockeneis	2005

**Tabelle 2.1: Kommerzielle CO<sub>2</sub>-Wäschanlagen [15, 16, 17]**

Dies bedeutet wiederum, dass auch bei maximal möglicher CO<sub>2</sub>-Nutzung die CO<sub>2</sub>-Abtrennung und -Speicherung wirtschaftlich mit dem Erwerb von CO<sub>2</sub>-Zertifikaten, deren Preise dann zwischen 30 und 50 € pro Tonne CO<sub>2</sub> liegen sollen, konkurrieren wird. Speziell in der frühen Einführungsphase der Technik könnten allerdings Zusatzeinnahmen aus der verbesserten Ausbeutung von Erdöllagerstätten, sog. Enhanced Oil Recovery (EOR), helfen, die Anlagen wirtschaftlich zu betreiben und in einem breiteren Maßstab einzusetzen. Des Weiteren verdeutlicht der Vergleich heutiger Produktionsmengen mit dem abzutrennenden CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas eines Trockenbraunkohleblocks die

fehlende Erfahrung bei der Behandlung von Rauchgasmassenströmen, die eine Größenordnung über der heutiger Feedgasmassenströme liegt.

Ziel der aktuellen PCC-CCS-Technologieentwicklung ist eine günstige und ressourcenschonende Energieerzeugung. Bei den Entwicklungen von RWE soll daher der Wirkungsgradverlust eines Kraftwerks mit CO<sub>2</sub>-Abtrennung und -Speicherung gegenüber einem Kraftwerk ohne CO<sub>2</sub>-Abtrennung und -Speicherung bei deutlich weniger als 10 %-Punkten liegen. Vor allem die neuen Randbedingungen, die der Einsatz der CO<sub>2</sub>-Wäschetechnologie im Gegensatz zur kommerziellen CO<sub>2</sub>-Produktion oder Abtrennung des CO<sub>2</sub> aus synthetischen Gasen oder Erdgas mit sich bringen, machen eine Anpassung der heute zur Verfügung stehenden Technologie notwendig. Die Sicherstellung der Behandlung der gesamten Kraftwerksrauchgase mit hohen CO<sub>2</sub>-Abscheideraten bei jedem Last- und Betriebsverhalten des Kraftwerksprozesses und eine drastische Senkung des Energiebedarfs des CO<sub>2</sub>-Wäscheprozesses sind wesentliche Bestandteile der Weiterentwicklung der CO<sub>2</sub>-Wäschetechnologie.

Daher wird mit einer Vielzahl von Entwicklungsprogrammen, Forschungsprojekten, Pilot- und Demonstrationsanlagen, die zum Teil in den folgenden Abschnitten vorgestellt werden, die notwendige Weiterentwicklung und Optimierung dieser Technologie weltweit vorangetrieben.

#### 2.4.1 Versuchs- und Pilotanlagen

In der Industrie sowie an Forschungsinstituten und an Universitäten gibt es eine Reihe von Labor- und Technikumsanlagen für Untersuchungen zur CO<sub>2</sub>-Wäschetechnologie wie beispielsweise

- bei BASF in Ludwigshafen zur Entwicklung neu entwickelter CO<sub>2</sub>-Waschmittel [18],
- bei RWE npower in Didcot, England zum Testen eines kombinierten Oxyfuel-Prozesses mit einer MEA-Wäsche [19, 20],
- an der Universität von Regina, Kanada, die im Testcenter von RTI International an einer Versuchsanlage beteiligt ist [21], oder
- an der Universität Trondheim, Norwegen, wo im Rahmen des Projektes SOLVit eine mobile Versuchsanlage zum Testen der von SINTEF und Aker Clean Carbon neu entwickelten CO<sub>2</sub>-Waschmittel auf Aminbasis errichtet wurde [22].

Diese Versuchsanlagen dienen vor allem dem direkten Vergleich verschiedener Prozessvarianten und CO<sub>2</sub>-Waschmittel untereinander. So können beispielsweise im Labor verschiedene Waschmittel bei gleichen Randbedingungen

bezüglich Reaktionskinetik mit CO<sub>2</sub> und bezüglich Sauerstoffstabilität untersucht und verglichen werden.

In Technikumsanlagen kann der spezifische Energiebedarf verschiedener CO<sub>2</sub>-Waschmittel verglichen oder die Auswirkungen von Prozessvariationen untersucht werden, wie beispielsweise die Anhebung des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks im Rauchgas mittels eines Oxyfuel-Prozesses zur energetischen Optimierung eines nachgeschalteten CO<sub>2</sub>-Wäscheprozesses [19, 20].

Diese Untersuchungen lassen allerdings nur Aussagen über das Verhalten der CO<sub>2</sub>-Waschmittel und des jeweils betrachteten Prozesses unter idealisierten Labor- oder Technikumsbedingungen zu. So wird beispielsweise häufig mit synthetischem Rauchgas ohne Spurstoffe gearbeitet. Die ermittelten Kennzahlen sind in der Regel für ein risikoarmes Scale-Up des Prozesses hin zu einer Großanlage und für eine belastbare technisch/wirtschaftliche Bewertung noch nicht ausreichend. Um Aussagen über das Verhalten unter realitätsnäheren Betriebsbedingungen erhalten zu können, wurden in den letzten Jahren vermehrt Pilot- und kleinere Demonstrationsanlagen zur Erprobung der CO<sub>2</sub>-Wäscheteknologie an Kraftwerksstandorten errichtet.

Obwohl die Technologie, wie zu Beginn dieses Kapitels vorgestellt, bereits seit Jahrzehnten in der Industrie bekannt ist, haben es die neuen Ziele und Anforderungen notwendig gemacht, die neu entwickelten CO<sub>2</sub>-Waschmittel und optimierten Teilprozesse mit Hilfe von Pilotanlagen unter realen Betriebsbedingungen zu untersuchen und zu bewerten. In Tabelle 2.2 ist eine Auswahl bestehender und geplanter CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlagen aufgelistet, in denen CO<sub>2</sub>-Waschmittel auf Basis von wässrigen Aminlösungen, sowie Optimierungen des CO<sub>2</sub>-Wäscheprozesses getestet werden.

Die Pilotanlagen können auch der Verifizierung des Prozesses eines bestimmten Herstellers für die Anwendung im Kraftwerksbereich dienen. Dazu gehört beispielsweise die Pilotanlage von Mitsubishi Heavy Industries Ltd. (MHI) am Steinkohlekraftwerk Matsushima in Japan, mit der gezeigt werden soll, dass der von MHI schon in den neunziger Jahren entwickelte Prozess mit dem CO<sub>2</sub>-Waschmittel KS-1 auch für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung von kohlestämmigem Rauchgas anwendbar ist [23]. E.ON verfolgt mit dem Ansatz einer Pilotflotte das Ziel eines direkten Vergleichs kommerzieller Anbieter von CO<sub>2</sub>-Wäschen und der Erprobung ihrer Technologien [24, 25, 26, 27]. Für die Anbieter wie Cansolv (Kanada), Fluor Limited (USA) oder MHI (Japan) ist der Bau von Pilotanlagen in Europa der erste Schritt ihrer CO<sub>2</sub>-Wäscheteknologie in den europäischen Markt [24, 27].

Andere Pilotanlagen wurden vor allem zur Weiterentwicklung von CO<sub>2</sub>-Waschmittel, Prozess und dem Zusammenspiel von Kraftwerk und CO<sub>2</sub>-

Wäsche in zum Teil geförderten Entwicklungsprojekten mit mehreren universitären und/oder industriellen Entwicklungspartnern errichtet.

Betreiber	Hersteller	Prozess	Projekt (Name, Ort)	CO <sub>2</sub> [kg/h]	Seit
ITC, Universität of Regina		Fluor's Econ- amine FG <sup>SM</sup> , MEA/MDEA Mix, Anime	62 - 273 MW <sub>el</sub> (6 Blöcke) SaskPower Braunkohlekraftwerk Boundary Dam, Estevan, Kanada	160	1987 (2000 moder- nisiert)
Dong Energy (Elsam)	Tecno Project Industriale	30 % MEA, neue Amin- Lösungsmittel	Castor, Cesar, Cleo 420 MW <sub>el</sub> Steinkohlekraftwerk, Esbjerg, Dänemark	1000	2006
J-POWER	Mitsubishi Heavy Industries	KS-1 (MHI)	500 MW <sub>el</sub> Matsushima Steinkohlekraftwerk, Nagasaki, Japan	400	2006
E.ON Benelux	TNO	Mixturen mit Aminen wie CORAL (TNO)	Cato 550 MW <sub>el</sub> Steinkohlekraftwerk, Maasvlake, Niederlande	70 - 250	2008
Huaneng Group, TPRI	CSIRO	Amine	Gaobeidian Steinkohlekraftwerk, Beijing China	400	2008
Internat- ional Power, CO <sub>2</sub> CRC	CSIRO	MEA, PuraTreat <sup>TM</sup> , andere Amine	Hazelwood and CO <sub>2</sub> CRC H3 Capture Project 200 MW <sub>el</sub> Braunkohlekraftwerk Hazelwood, Australien	1000	2008
RWE Power	Linde KCA Dresden	MEA und neue Amin- Lösungsmittel (BASF)	Kooperation RWE Power, BASF und Linde 1000 MW <sub>el</sub> BoA1, Niederaußern, Deutschland	300	2009
E.ON Kraftwerke	Siemens	Aminosäure- Salz (Siemens)	Postcap Steinkohle Kraftwerk Staudinger, Großkrotzenburg	200	2009
ENEL		Amine	660 MW <sub>el</sub> Steinkohlekraftwerk, Brindisi, Italien	2000	2009
Tarong Energy	CSIRO	Amine	Tarong PCC Project, 350 MW <sub>el</sub> Kokskohlekraftwerk, Kingaroy, Australien	200	2009
RWE npower	Cansolv Techn.	Amine	500 MW Steinkohlekraftwerk, Aberthaw, United Kingdom	1000	2011
E.ON Kraftwerke	Fluor Limited	Fluor Econ- amine FG <sup>SM</sup>	747 MW <sub>el</sub> Steinkohlekraftwerk, Wilhelmshaven, Deutschland	2500	2012

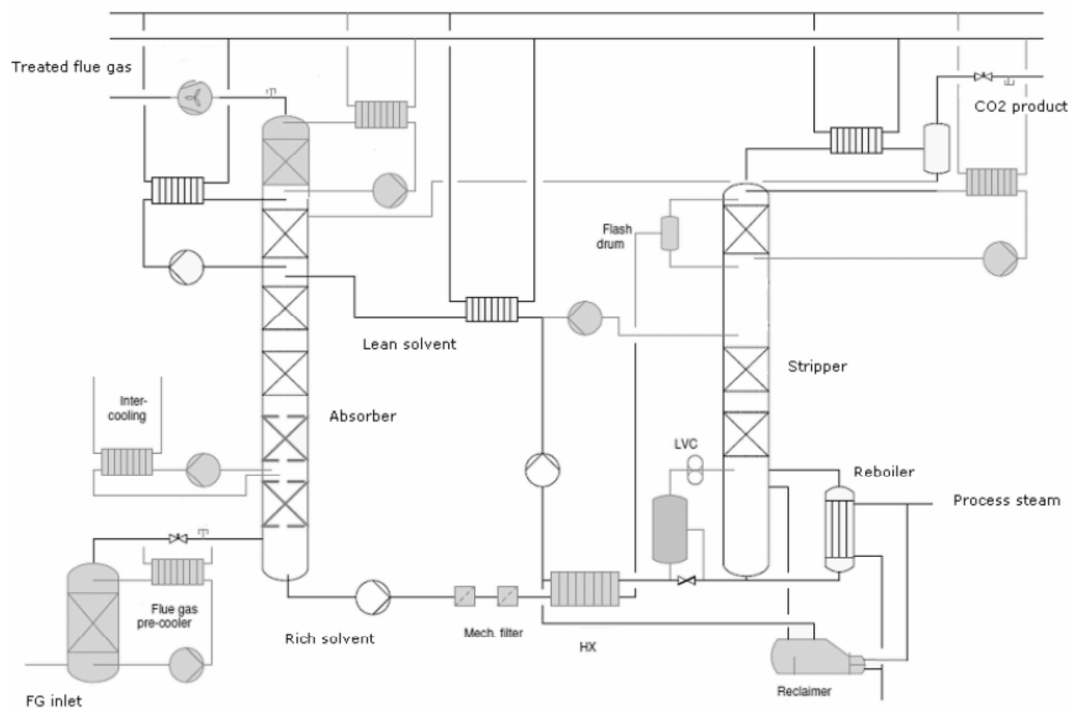
**Tabelle 2.2: Auswahl von CO<sub>2</sub>-Wäschenpilotanlagen mit wässrigen Aminlösungen als CO<sub>2</sub>-Waschmittel**

### Die Castor-/Cesar-Pilotanlage in Esbjerg, Dänemark

Eines der größten Forschungsprojekte an einer CO<sub>2</sub>-Wäschenpilotanlage war das bis 2008 im Rahmen des sechsten EU-Rahmenprogramms geförderte Projekt Castor (CO<sub>2</sub> from Capture to Storage) mit insgesamt 30 Partnern aus Industrie, Forschung und Lehre aus insgesamt 11 europäischen Ländern, welches von 2008 bis 2011 unter dem Namen Cesar weitergeführt wurde.

Die sog. Castor-Pilotanlage mit einer Abtrennleistung von 1 MW<sub>el, äquivalent</sub> wird am 420 MW<sub>el</sub> Steinkohlekraftwerk von Dong Energy in Esbjerg, Dänemark betrieben und war die erste Anlage in der neue, energieeffizientere CO<sub>2</sub>-Waschmittel (Castor 1 und Castor 2) unter realen Kraftwerksbetriebsbedingungen untersucht wurden. Auf Grund der dem Kessel nachgeschalteten Rauchgaskonditionierung mit einer Entstickungsanlage (high-dust SCR), eines Elektroabscheiders zur Entstaubung und einer Rauchgasentschwefelungsanlage (REA, Kalksteinwäsche) werden in Esbjerg Rauchgasparameter erreicht ( $T = 47\text{ °C}$ ,  $\text{SO}_2 < 10\text{ ppm}$ ,  $\text{NO}_x < 65\text{ ppm}$ ,  $\text{Staub} < 10\text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ ), die eine separate Rauchgaskonditionierung in der Pilotanlage vorerst nicht notwendig erscheinen ließen. Damit wurden die neuen CO<sub>2</sub>-Waschmittel Castor 1 und Castor 2 mittels eines CO<sub>2</sub>-Wäschebasisprozesses, also ohne separate Rauchgaskühlung und -konditionierung (Waschkolonne) und ohne anlagentechnische Prozessoptimierung, getestet und mit dem CO<sub>2</sub>-Waschmittel Monoethanolamin (MEA) verglichen.

Die erwartete Reduzierung des spezifischen Wärmeaufwandes zur Regeneration der neuen CO<sub>2</sub>-Waschmittel im Vergleich zu MEA konnte im Versuchsbetrieb jedoch nicht ausreichend gezeigt werden. Mit MEA wurde bei einer CO<sub>2</sub>-Abscheiderate von 90 % ein spezifischer Wärmeaufwand von 3600 bis 3700 MJ/tCO<sub>2</sub> erreicht, mit Castor 2 konnte immerhin ein spezifischer Energiebedarf von 3560 MJ/tCO<sub>2</sub> erreicht werden [28, 29, 30]. Im Rahmen von Cesar wurde die Anlage daraufhin prozesseitig optimiert.



**Abbildung 2.4:** Verfahrensfliessbild der Cesar-CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlage am Steinkohlekraftwerk in Esbjerg, Dänemark nach dem Umbau Anfang 2009 [31]



In Abbildung 2.4 ist ein vereinfachtes Fließbild dieses optimierten Prozesses der sog. Cesar-Pilotanlage dargestellt. Es wurde eine Waschkolonne installiert, strukturierte Packungen im Absorber und Desorber eingesetzt, ein Zwischenkühler im Absorber, eine weitere Waschstufe des CO<sub>2</sub>-armen Rauchgases am Absorberkopf, ein Flash-Behälter am Eintritt zum Desorber und ein Brüdenkompressor (LVC, Abbildung 2.4) nachgerüstet, sowie eine Aufrüstung des Waschmittel/Waschmittel-Wärmeübertragers vorgenommen. Des Weiteren wurden Glockenböden und ein neuer Tropfenabscheider über der Wasserwäsche am Absorberkopf installiert.

Damit konnte für MEA eine Reduzierung des spezifischen Energiebedarfs auf 2900 MJ pro Tonne abgetrenntem CO<sub>2</sub> erreicht werden, jedoch auf Kosten des elektrischen Energiebedarfs [31]. Zur Bewertung solcher Prozessoptimierungen muss daher immer das Gesamtkraftwerk mit integrierter CO<sub>2</sub>-Wäschanlage betrachtet und bewertet werden. Eine Betrachtung der CO<sub>2</sub>-Wäsche alleine kann zu falschen Schlussfolgerungen für die Gesamtoptimierung führen. In Abschnitt 6.1.3 werden Versuchsergebnisse aus dieser Anlage mit Ergebnissen aus der CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlage in Niederaußem verglichen.

### **Pilotanlagen an Braunkohlekraftwerken**

Die meisten CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlagen, wie auch die Castor-Pilotanlage, werden an Kraftwerken mit Steinkohlefeuerung betrieben. Neben der Pilotanlage am 1000 MW<sub>el</sub> Braunkohleblock BoA1 in Niederaußem gibt es zurzeit nur drei weitere Pilotanlagen an Braunkohlekraftwerken. Zwei werden durch die Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO) in Victoria, Australien betreut und eine wird am Boundary Dam Kraftwerk in Estevan, Kanada betrieben (Tabelle 2.2) [15, 32, 33].

Die Pilotanlage am Boundary Dam Kraftwerk wurde bereits 1987 errichtet und im Jahr 2000 zum Testen kommerziell verfügbarer CO<sub>2</sub>-Waschmittel umgebaut [15]. Der jüngste Block des Kraftwerks ging 1978 in Betrieb. Die CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlagen in Australien stehen am 200 MW<sub>el</sub> Block 8 im Kraftwerk Hazelwood, der seit 1971 in Betrieb ist, und am 500 MW<sub>el</sub> Block im Kraftwerk Loy Yang B, der seit 1993 in Betrieb ist [32].

Die Rauchgaszusammensetzung an den verschiedenen Standorten der Pilotanlagen unterscheiden sich sehr deutlich von der Rauchgaszusammensetzung des 2003 in Betrieb genommenen Blocks BoA1 in Niederaußem (Tabelle 2.3). Vor allem die höheren Sauerstoffgehalte und niedrigeren Kohlendioxidgehalte in Australien und Kanada erschweren die CO<sub>2</sub>-Abtrennung und die Übertragbarkeit der Versuchsergebnisse auf moderne Neuanlagen.

Die unterschiedlichen Rauchgaszusammensetzungen sind auf verschiedene Qualitäten der Braunkohle, auf unterschiedliche oder nicht vorhandene Rauchgasreinigungseinrichtungen des Kraftwerks und auf die Eigenschaften des Kessels zurückzuführen. So konnte beispielsweise in Australien bisher auf eine Entschwefelungsanlage in Braunkohlekraftwerken verzichtet werden, da die vorgegebenen Grenzwerte nicht so streng wie in Deutschland sind und Kohle mit geringeren Schwefelgehalten eingesetzt wird [34, 36]. Auch im Boundary Dam Kraftwerk wird derzeit keine Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) betrieben.

<b>Rauchgas-zusammensetzung</b>	<b>BoA1 Deutschland</b>	<b>Loy Yang B Australien</b>	<b>Boundary Dam Kanada</b>
N <sub>2</sub>	56,14 vol%	65,59 vol%	65 %
H <sub>2</sub> O	30,00 vol%	18,22 vol%	15 %
O <sub>2</sub>	3,15 vol%	6,81 vol%	5 %
CO <sub>2</sub>	10,71 vol%	9,38 vol%	15 %
SO <sub>2</sub>	< 70 ppm	100 - 300 ppm	380 ppm
NO <sub>x</sub>	< 145 ppm	100 - 200 ppm	350 ppm

**Tabelle 2.3: Rauchgasdaten der Braunkohle-Kraftwerke mit CO<sub>2</sub>-Wäschenpilotanlage [34, 35]**

Das Fehlen einer REA bedeutet neben höheren SO<sub>2</sub>-Gehalten im Rauchgas, die mitverantwortlich für die Degradation des CO<sub>2</sub>-Waschmittels sind, auch, dass deutlich höhere Rauchgastemperaturen vor der Rauchgaskonditionierung der Pilotanlage vorliegen. Das höhere Alter der Blöcke in Australien und Kanada hat ebenfalls negative Auswirkungen auf die CO<sub>2</sub>-Abtrennung und das Degradationsverhalten des CO<sub>2</sub>-Waschmittels. Ältere Kraftwerksblöcke weisen mehr sog. Falschlufte auf, weshalb die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Rauchgas und damit der CO<sub>2</sub>-Partialdruck im Absorber geringer ist und die O<sub>2</sub>-Konzentration im Rauchgas höhere Werte aufweist als bei der BoA1. Mehr Sauerstoff im Rauchgas hat eine höhere oxidative Degradation des CO<sub>2</sub>-Waschmittels zur Folge.

## 2.4.2 Demonstrationsanlagen

Mit Hilfe der Pilotanlagen kann die Technologie bezüglich des Verhaltens von verschiedenen CO<sub>2</sub>-Waschmitteln, Werkstoffen, Emissionen, CO<sub>2</sub>-Reinheit, der Prozessauslegung und der Genauigkeit von Simulationsprogrammen untersucht werden. Im nächsten Entwicklungsschritt hin zur Kommerzialisierung der verbesserten und zum Teil neu entwickelten CO<sub>2</sub>-Wäschen-Technologie sind Demonstrationsanlagen nötig, um beispielsweise das dynamische Verhalten zwischen Kraftwerk, CO<sub>2</sub>-Wäschenanlage, CO<sub>2</sub>-Kompressor, Pipeline und

Speicher zu überprüfen, aber auch um Risiken des Komponenten-Scale-Ups zu minimieren und neue Montagekonzepte der Großkomponenten zu testen.

Da CCS-Technologien zur Vermeidung des Klimawandels und damit zur Begrenzung des globalen Temperaturanstiegs auf 2 °C sowohl von der International Energy Agency (IEA) in ihrem „450 Szenario“, wie auch vom Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) als notwendig erachtet werden, haben entsprechende gesetzliche und politische Vorgaben eine Entwicklungswelle ausgelöst [1]. Dementsprechend waren nach der derzeitigen Pilotphase bereits mehrere Demonstrationsanlagen für CO<sub>2</sub>-Wäschen mit wässrigen Aminlösungen als CO<sub>2</sub>-Waschmittel in Planung, deren Umsetzung sich auf Grund offener Fragen und mangelnder öffentlicher Akzeptanz bezüglich der CO<sub>2</sub>-Speicherung verzögern (Tabelle 2.4).

Betreiber	Ort	Kraftwerkstyp	PCC-Anlagengröße	Ursprünglich geplante Inbetriebnahme
PGE	Belchatow, Polen	Braunkohlekraftwerk	260 MW	2013
ENEL	Porto-Tolle, Italien	Steinkohlekraftwerk	250 MW	2015
E.ON Benelux	Maasvlakte, Niederlande	Steinkohlekraftwerk	250 MW	2015
Vattenfall	Jämschwalde, Deutschland	Braunkohlekraftwerk	50 MW	2015/2016
RWE Power	Eemshaven, Niederlande	Steinkohlekraftwerk	250 MW	2017

**Tabelle 2.4:** Auswahl von an Kohlekraftwerken geplante Demonstrationsanlagen für CO<sub>2</sub>-Wäschen mit wässrigen Aminlösungen als CO<sub>2</sub>-Waschmittel [37, 38]

Ziel dieser Entwicklungsprojekte ist der kommerzielle Einsatz dieser neuen Kraftwerkstechnologie zwischen 2020 und 2030.

Neben den in diesem Abschnitt genannten Entwicklungsprojekten widmen sich viele Weitere der Herausforderung der klimafreundlichen Stromerzeugung mit fossilen Energieträgern und damit Themen wie der CO<sub>2</sub>-emissionsarmen Kraftwerkstechnologie, alternativen CO<sub>2</sub>-Waschmitteln, alternativen Abtrennkonzepthen für Großkraftwerke sowie den Transport-, Nutzungs- und Speichermöglichkeiten des CO<sub>2</sub> oder dem Vergleich und der Bewertung der unterschiedlichen Technologien. Die weltweiten CCS-Aktivitäten sind beispielsweise im Bericht der Innovation Norway für Gassnova [38] und der Datenbank der Internationalen Energie Agentur Greenhouse Gas [15] zusammengefasst.

## 2.5 CO<sub>2</sub>-Wäscheentwicklung für ein 1100 MW TBK-Kraftwerk

Die CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlage in Niederaußem dient vor allem der Entwicklung einer optimierten CO<sub>2</sub>-Wäschetechnologie für den Einsatz in einem 1100 MW<sub>el</sub> Trockenbraunkohlekraftwerk (TBK-Kraftwerk). Zur Weiterentwicklung und betriebsnahen Erprobung energieoptimierter CO<sub>2</sub>-Waschmittel und verbesserter CO<sub>2</sub>-Wäschetechnologie arbeiten der Kraftwerksbetreiber RWE Power, der Chemiekonzern BASF und der Anlagenbauer Linde zusammen. Ausgehend vom aktuellen Entwicklungsstand der CO<sub>2</sub>-Wäschetechnologie kann der Entwicklungspfad hin zur kommerziellen Großanlage für ein TBK-Kraftwerk in drei Phasen unterteilt werden:

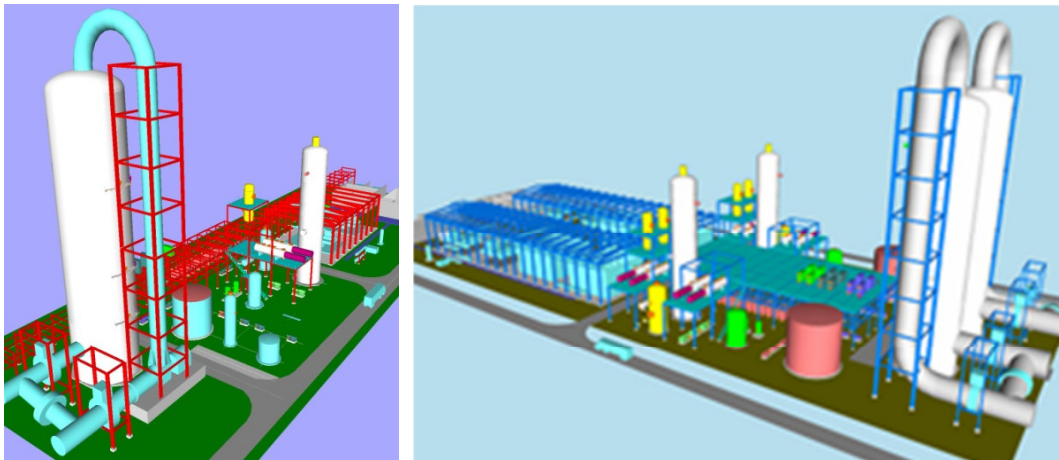
- Phase 1: CO<sub>2</sub>-Waschmittel- und Prozessentwicklung  
Zur Optimierung der CO<sub>2</sub>-Wäschetechnologie für den Anwendungsbereich der CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksrauchgasen
- Phase 2: Pilotanlage  
Zum Testen und Optimieren des CO<sub>2</sub>-Waschmittels und des Abtrennprozesses unter realen Betriebsbedingungen
- Phase 3: Demonstrationsanlage  
Als Zwischenschritt von der Pilotanlage zur Großanlage zur Reduzierung des Scale-Up-Risikos

In der ersten Entwicklungsphase, die in Abschnitt 5.1 näher erläutert wird, werden mögliche CO<sub>2</sub>-Waschmittel mittels Datenbankrecherchen, Laboranalysen und Versuchen in einer Technikumsanlage auf ihre generelle Eignung und ihr Verbesserungspotential gegenüber dem Referenzwaschmittel Monoethanolamin (MEA) hin untersucht. Außerdem wird ein Prozesssimulationsprogramm weiterentwickelt und spezifiziert, welches die Auslegung einer Pilot-, Demonstrations- und Großanlage mit Monoethanolamin und später mit neu entwickelten CO<sub>2</sub>-Waschmitteln ermöglicht.

In der zweiten Entwicklungsphase werden alle für die großtechnische Anwendung der Technologie grundlegenden Aspekte umfassend untersucht und bewertet, speziell bezüglich der Leistungsmerkmale des CO<sub>2</sub>-Waschmittels und des CO<sub>2</sub>-Wäscheprozesses. Dazu werden die besten Waschmittelkandidaten, zusammen mit verschiedenen, in Abschnitt 3.2 beschriebenen Maßnahmen zur Prozessoptimierung, in einer flexibel gestalteten Pilotanlage unter realen Kraftwerksbedingungen untersucht. Das entsprechende Versuchsprogramm in der Pilotanlage in Niederaußem wird in Abschnitt 5.2 vorgestellt und erläutert.

Die Ergebnisse aus den Pilotanlagenversuchen fließen in Analysen zur technischen und wirtschaftlichen Bewertung eines Großkraftwerks mit integrierter CO<sub>2</sub>-Wäsche ein. Spezielle Fragestellungen zum Bau und Betrieb der Großanlage werden parallel zur zweiten Entwicklungsphase in Studien untersucht, die sowohl die Konzeption der Groß- als auch einer Demonstrationsanlage umfassen.

Themen dieser Studien sind beispielsweise eine Scale-Up-Risikoanalyse zu einer CO<sub>2</sub>-Wäschegroßanlage für das 1100 MW<sub>el</sub> TBK-Kraftwerk, die technische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener CO<sub>2</sub>-Wäscheprozesse und Einbindungskonzepte sowie der Vergleich mit externen Entwicklungsergebnissen. Abbildung 2.5 zeigt die von Linde-KCA-Dresden erstellten Designentwürfe einer CO<sub>2</sub>-Wäshedemonstrations- und einer Großanlage beispielhaft als ein Ergebnis dieser Studien. Diese Ergebnisse finden heute bereits Anwendung in der Auslegung neuer Kraftwerke, die „Capture-Ready“, also bereit für eine Nachrüstung einer CO<sub>2</sub>-Abtrennanlage, sein müssen.



**Abbildung 2.5:** Aufstellungsplan einer 250 MW<sub>el</sub>, äquivalent Demonstrationsanlage (links) und einer zweisträngig aufgebauten CO<sub>2</sub>-Wäschanlage für ein 1100 MW<sub>el</sub> Trockenbraunkohlekraftwerk (rechts) [Erstellt von Linde-KCA-Dresden GmbH]

Außerdem werden die Ergebnisse aus der Pilotanlage in den Auslegungsstudien für die Demonstrations- und die Großanlage genutzt und liefern wichtige Daten, zum Beispiel zum Prozess, zum Waschmittelverhalten unter realen Betriebsbedingungen und zu den Korrosionseigenschaften des jeweiligen CO<sub>2</sub>-Waschmittels.

Wie bereits in Abschnitt 2.4.2 erwähnt, können insbesondere bau- und anlagentechnische Fragestellungen die sich aus dem Scale-Up ergeben, wie zum Beispiel die Sicherstellung einer gleichmäßigen Gas- und Flüssigkeitsverteilung bei Kolonnendurchmessern > 14 m oder die Möglichkeiten einer Baustellenfertigung der großen Kolonnen und der Kolonneneinbauten, mit der Pilot-

anlage nicht beantwortet werden. Auch das Zusammenspiel des Kraftwerks mit einer integrierten CO<sub>2</sub>-Wäscheanlage zum Beispiel bei Lastwechsel-, Anfahr- und Abfahrvorgängen kann in der Pilotanlage nicht ausreichend getestet werden. Diese Fragen sollen dann in der Demonstrationsanlage untersucht werden (Phase 3), so dass kein weiterer Zwischenschritt im Entwicklungspfad zur Großanlage notwendig ist.

Wie in der Einleitung bereits dargelegt umfasst diese Arbeit die Versuchsphase mit MEA als CO<sub>2</sub>-Waschmittel und nicht die Versuchsphasen mit den neuen von BASF entwickelten CO<sub>2</sub>-Waschmitteln.

## 3 Aufbau der CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlage

Die CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlage wurde 2009 am seinerzeit größten und effizientesten braunkohlegefeuerten Block der Welt, am 1000 MW<sub>el</sub> Block BoA1 des Kraftwerks in Niederaußem errichtet. Der Begriff „BoA“ steht dabei für Braunkohlekraftwerk mit optimierter Anlagentechnik. Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, bietet der Standort optimale Voraussetzungen, um die CO<sub>2</sub>-Wäschetechologie für zukünftige Anwendungen und unter realen Betriebsbedingungen zu testen. Neben der CO<sub>2</sub>-Wäschetechologie wird am gleichen Kraftwerksblock auch eine optimierte Technologie zur Rauchgasentschwefelung (REApplus) und eine Technologie zur Kohlevortrocknung (WTA) getestet. Dadurch besteht die Möglichkeit diese innovativen Technologien in Kombination zu betreiben.

Die CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlage, nachfolgend als *CO<sub>2</sub>-Wäsche* bezeichnet, dient vor allem der Untersuchung von CO<sub>2</sub>-Waschmitteleigenschaften (insbesondere energetischer Bedarf für die Regeneration und Langzeitstabilität) und der Wirksamkeit verschiedener, an das jeweilige CO<sub>2</sub>-Waschmittel angepasster Prozessoptimierungsschritte und Anlagenkomponenten (Rauchgaskühlung und Zwischenkühlung des CO<sub>2</sub>-Waschmittels im Absorber) unter realen Betriebsbedingungen (Abschnitt 3.2 und 3.3). Entsprechend werden aus einem Rauchgasteilstrom der BoA1 typischerweise 90 % des CO<sub>2</sub>, und damit ca. 7,2 t CO<sub>2</sub> pro Tag, abgetrennt. Die umfangreiche Instrumentierung der Anlage, die Online-Gasanalytik sowie die Laboruntersuchungen des CO<sub>2</sub>-Waschmittels in einem Labor vor Ort und bei BASF ermöglichen eine detaillierte Bewertung der Versuchsergebnisse und ihren Abgleich mit Simulationsergebnissen (Abschnitt 3.4 und 3.5). Darüber hinaus werden umfangreiche Materialtests in der Anlage durchgeführt, um innovative Materialkonzepte für eine Großanlage zu überprüfen (Abschnitt 3.6).

### 3.1 Standort

Die CO<sub>2</sub>-Wäsche wurde in Außenaufstellung zwischen dem Gebäude der Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) und dem Kühlturm der BoA1 errichtet (Abbildung 3.1, links oben und unten). Die Grundfläche beträgt 15 m x 20 m und die Gesamthöhe der CO<sub>2</sub>-Wäsche erreicht 40 m.

Die Komponenten der CO<sub>2</sub>-Wäsche sind in sechs Stahlgerüsten auf insgesamt zehn Ebenen installiert, so dass alle Messinstrumente und Probenahmestellen

gut erreichbar sind. Im größten Gerüst sind die drei Kolonnen und auf der untersten Ebene der Dampferzeuger eingebaut. Im zweitgrößten Gerüst sind Nebenaggregate wie das Rauchgasgebläse, die Waschmittelfilter, der Verdampfer und der Kopfkondensator des Desorbers untergebracht. In den vier kleineren Gerüsten vor der Anlage, die durch ein zusätzliches Dach geschützt werden, befinden sich die Pumpen, Tanks und Plattenwärmeübertrager. Außerdem gehören zwei Container zur Anlage, in denen die Elektrotechnik und die Online-Gasanalytik untergebracht sind (Abbildung 3.1, rechts).



**Abbildung 3.1: Standort der CO<sub>2</sub>-Wäsche am Block BoA1 des Kraftwerks in Niederaußem (gelber Pfeil)  
 (links oben: Block BoA1; links unten: CO<sub>2</sub>-Wäsche zwischen dem Gebäude der Rauchgasentschwefelungsanlage und Kühlturm; rechts: CO<sub>2</sub>-Wäsche)**

Die CO<sub>2</sub>-Wäsche ist Teil des „Innovationszentrums Kohle“ in Niederaußem, in dem neue Technologien für heutige und zukünftige Braunkohlekraftwerke erprobt werden. Es umfasst derzeit im Wesentlichen drei Pilot- und Prototypanlagen, die an den Block BoA1 gekoppelt betrieben werden:

- der Prototyp der WTA zur Braunkohlevortrocknung,
- eine Hochleistungs-REA-Pilotanlage, die sog. REAplus und
- die CO<sub>2</sub>-Wäsche.



„WTA“ steht für Wirbelschichttrocknung mit interner Abwärmenutzung. Bei diesem von RWE entwickelten Verfahren wird Rohbraunkohle mit einem Wassergehalt von 50 % - 60 % mittels Niederdruckdampf bei Temperaturen um 115 °C auf einen Restwassergehalt von 10 % - 18 % getrocknet.

In den heute bestehenden Braunkohleblöcken mit Staubfeuerungen wird die Braunkohle mittels Mahltrocknung getrocknet. Hierbei wird heißes Rauchgas, das vom Ende des Feuerraums abgesaugt wird, zu den Schlagradmühlen geführt. Der bei der konventionellen Mahltrocknung entstehende Wasserdampf verlässt zusammen mit dem Rauchgas das Kraftwerk. Die Trocknung mittels WTA-Technologie bietet energetisch den Vorteil, dass die Trocknung auf einem deutlich niedrigeren Temperaturniveau erfolgt und dass die dabei entstehenden Brüden zum Beispiel im Kraftwerksprozess zur Speisewasser- oder Verbrennungsluftvorwärmung genutzt werden können.

Die WTA-Technologie verspricht daher eine deutliche Wirkungsgradsteigerung von etwa 4 bis 6 %-Punkten gegenüber der bisherigen Braunkohle-Kraftwerkstechnologie [39]. Neben der Nutzung für das Trockenbraunkohlekraftwerk ist die Braunkohlevortrocknung zudem eine Schlüsseltechnologie für zukünftige Braunkohlenutzung, da auch die Verfahren zur Kohlevergasung oder der Oxyfuel-Prozess auf getrocknete Braunkohle angewiesen sind [40].

Durch Verbrennen der Trockenbraunkohle aus der WTA werden bis zu 30 % der Feuerungswärmeleistung der BoA1 gedeckt. Dies kann verschiedene Auswirkungen auf den Betrieb der CO<sub>2</sub>-Wäsche haben. Zum einen kann sich die Zusammensetzung des Rauchgases durch unterschiedliche Temperaturen im Kessel verändern. Zum anderen sinkt die Rauchgastemperatur hinter der Rauchgasentschwefelungsanlage (REA), da das Rauchgas trockener in die REA eintritt und somit dort mehr Wasser verdampft wird.

Bezüglich der Rauchgasversorgung der CO<sub>2</sub>-Wäsche besteht die Möglichkeit, einen Rauchgasteilstrom entweder hinter dem konventionellen REA-Absorber des BoA1-Blockes abzuzweigen oder aus der Reingasleitung der Hochleistungs-REA-Pilotanlage REAplus. Ziel der REAplus-Technologie ist die Senkung des Restgehalts an Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) im Reingas auf < 10 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup> (auf 6 % O<sub>2</sub> korrigiert). Der derzeitige Grenzwert für SO<sub>2</sub> im Kraftwerksrauchgas liegt in Deutschland bei 200 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup> (auf 6 % O<sub>2</sub> korrigiert). SO<sub>2</sub> reagiert mit den Aminogruppen der CO<sub>2</sub>-Waschmittelmoleküle, wodurch diese Moleküle nicht mehr zur Bindung von CO<sub>2</sub> zur Verfügung stehen und die Leistung des CO<sub>2</sub>-Waschmittels verschlechtert wird. Um den Aufwand einer dadurch bedingten Aufbereitung des CO<sub>2</sub>-Waschmittels zu reduzieren, sind geringe SO<sub>2</sub>-Gehalte im Rauchgas eine Voraussetzung für geringe Betriebskosten von CO<sub>2</sub>-Wäschen.

Der gekoppelte Betrieb der drei Prototyp- und Pilotanlagen an einem Kraftwerksblock bietet somit eine weltweit einzigartige Möglichkeit. Die CO<sub>2</sub>-Wäschetechnologie wird sowohl mit Rauchgas eines Rohbraunkohleblockes als auch mit dem Rauchgas unter Verfeuerung von Trockenbraunkohle erprobt, das in seinen Eigenschaften dem eines zukünftigen Trockenbraunkohlekraftwerks nahe kommt.

Für die Durchführung des Untersuchungsprogramms erwies sich die Wahl eines Braunkohleblockes als Rauchgasquelle als wesentlicher Vorteil im Vergleich zum Versuchsbetrieb anderer Pilotanlagen, die an Steinkohleblöcken errichtet wurden. Da BoA1 weitestgehend zur Grundlaststromerzeugung eingesetzt wird, ergibt sich hieraus ein stabiler Versuchsanlagenbetrieb, bei dem An- und Abfahrvorgänge selten auftreten. Die stabilen Randbedingungen spiegeln sich in einer hohen Aussagefähigkeit der Versuchsergebnisse wieder.

## 3.2 Prozess

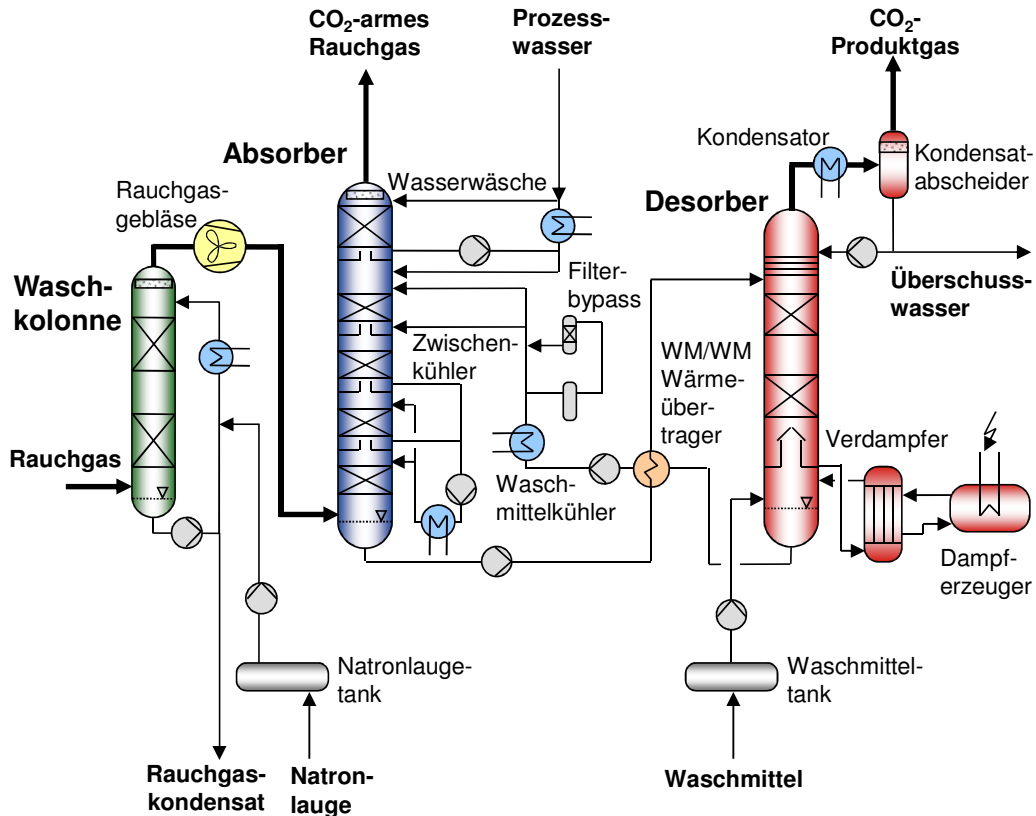
Für die Entwicklung eines konkurrenzfähigen CO<sub>2</sub>-Wäscheprozesses ist neben verbesserter CO<sub>2</sub>-Waschmitteleigenschaften insbesondere auch die Optimierung der einzelnen Prozessschritte notwendig. Der Prozess der CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußem entspricht in seinem grundlegenden Aufbau einem typischen CO<sub>2</sub>-Wäscheprozess mit wässrigen Aminlösungen als CO<sub>2</sub>-Waschmittel (vgl. Abschnitt 2.3). Die Auslegung der CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußem beinhaltet einige prozess- und anlagentechnische Besonderheiten entsprechend der Aufgabenstellung, sowohl neue CO<sub>2</sub>-Waschmittel auf ihre Betriebstauglichkeit zu testen, als auch den Prozess auf die spezifischen Eigenschaften des jeweiligen CO<sub>2</sub>-Waschmittels optimal anzupassen (Abbildung 3.2).

### 3.2.1 Waschkolonne

Wie in Abschnitt 3.1 erläutert, besteht die Möglichkeit Rauchgas aus zwei verschiedenen Quellen zu beziehen. Es kann Rauchgas hinter dem REA-Absorber des Kraftwerksblocks oder hinter der REAplus-Pilotanlage entnommen und in die CO<sub>2</sub>-Wäsche geleitet werden. In Abhängigkeit vom Eingangsstrom ändert sich die Funktion der Waschkolonne (Abbildung 3.2).

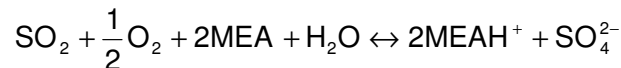
In beiden Fällen dient die Waschkolonne der Rauchgaskühlung. Das Rauchgas wird durch zirkulierendes, gekühltes Rauchgaskondensat in der Waschkolonne von typischerweise 67 °C bei Verfeuerung von Rohbraunkohle direkt auf ca. 28 °C vor dem Rauchgasgebläse gekühlt (Abbildung 3.2). Das anfallende zusätzliche Rauchgaskondensat wird aus dieser Zirkulation, dem sog. Prozesswasserkreislauf abgeführt, womit es nicht zu einer Anreicherung der aus dem Rauchgas stammenden Feststoffpartikel und Spurstoffe kommt. Die Wasch-

kolonne hat dementsprechend eine Wäscherfunktion, wobei Asche, Staub und Gipspartikel effektiv zurückgehalten werden. Zusätzlich werden auch wasserlösliche, insbesondere sauer reagierende Komponenten aus dem Rauchgas entfernt, wie ein Teil des eintretenden Schwefeldioxids, Chlorwasserstoffs (HCl) und Fluorwasserstoffs (HF).



**Abbildung 3.2: Prozessfließbild der CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußem**

Im Fall, dass Rauchgas hinter dem konventionellen REA-Absorber entnommen wird, hat die Waschkolonne die zusätzliche Aufgabe den Restgehalt an Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) im Rauchgas auf ein Minimum zu reduzieren. SO<sub>2</sub> würde zur Degradation des CO<sub>2</sub>-Waschmittels führen und zur Bildung von sog. *Heat Stable Salts* beitragen [41]:



Zur Minimierung dieses CO<sub>2</sub>-Waschmittelverlustes, der den Verlust an Aminen durch Oxidation deutlich übersteigen kann, wird 20 %ige Natronlauge (NaOH) in den Kühlkreislauf der Waschkolonne zudosiert und ein pH-Wert von 7 – 7,2

eingestellt. Dadurch sinkt der SO<sub>2</sub>-Gehalt im Rauchgas vor dem Absorber auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze ( $< 1 \text{ mg/m}_N^3$ ).

Wird Rauchgas aus der Hochleistungs-REAplus eingesetzt, liegen die SO<sub>2</sub>-Gehalte vor der Waschkolonne bei maximal  $10 \text{ mg/m}_N^3$ , so dass auf eine Zudosierung von NaOH verzichtet wird. Trotz des dann sauren Prozesswassers liegt der SO<sub>2</sub>-Gehalt im Rauchgas vor dem Absorber ebenfalls unter  $1 \text{ mg/m}_N^3$ .

### 3.2.2 Absorber

Das in der Waschkolonne konditionierte Rauchgas wird in den Absorber geleitet. Dazu wird ein Rauchgasgebläse benötigt, welches in der CO<sub>2</sub>-Wäsche zwischen Waschkolonne und Absorber angeordnet ist (Abbildung 3.2). Das Rauchgas wird bei ca. 0,98 bar a aus dem Rauchgaskanal des Kraftwerks entnommen und durch die Waschkolonne (Druckverlust ca. 10 mbar) und den Absorber (Druckverlust ca. 30 mbar) der CO<sub>2</sub>-Wäsche zurück in den REA-Absorber des Kraftwerks gefördert (1,02 bar a). Das Rauchgasgebläse der CO<sub>2</sub>-Wäsche erhöht damit den Druck des Rauchgases vor dem Gebläse in der Regel um ca. 80 mbar auf einen leichten Überdruck von ungefähr 50 mbar vor Eintritt in den Absorber. Dies hat eine Temperaturerhöhung des Rauchgases durch das Gebläse von ungefähr 13 K zur Folge.

Der Absorber lässt sich in zwei Sektionen einteilen. Die untere, sog. *CO<sub>2</sub>-Wäschesektion*, bestehend aus vier Packungen, dient der CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus dem Rauchgas. Die obere Sektion, die Rauchgasaufbereitung ist hier eine *Wasserwäsche*. Sie dient der Reduktion von Waschmittelemissionen über den Absorberkopf und der Regulierung der Wasserbilanz der gesamten CO<sub>2</sub>-Wäsche, die durch Kühlung des CO<sub>2</sub>-armen Rauchgases maßgeblich beeinflusst wird (vergleiche Abbildung 2.2 und Abbildung 3.2).

Das Rauchgas wird unten in den Absorber geleitet und im Gegenstrom über strukturierte Packungen mit dem CO<sub>2</sub>-Waschmittel in Kontakt gebracht. Die strukturierten Packungen dienen im Vergleich zu Füllkörpern oder Sprühabsorbern zum Einen einer Erhöhung der Kontaktzeit und Austauschfläche zwischen CO<sub>2</sub>-Waschmittel und Rauchgas und damit einer Verkürzung der nötigen Kolonnenhöhe. Zum Anderen ist der Druckverlust mit strukturierten Packungen geringer als mit Füllkörpern, was letztendlich eine Einsparung bei den Investitions- und Betriebskosten des Rauchgasgebläses bedeutet.

Zur Ermittlung der nötigen Absorberhöhe in Abhängigkeit von der waschmittel-spezifischen Kinetik der Absorptionsreaktion, also speziell der Geschwindigkeit der Bindungsreaktion mit CO<sub>2</sub>, besteht die Möglichkeit, die Absorberhöhe zu variieren. Dies wird realisiert, indem das CO<sub>2</sub>-Waschmittel auf verschiedenen Höhen in den Absorber zurückgegeben wird.

Eine weitere Besonderheit des Absorbers ist der *Zwischenkühler*, der ebenfalls auf verschiedenen Höhen im Absorber betrieben werden kann. Die Reaktion zwischen Amin und CO<sub>2</sub> ist eine exotherme Reaktion. Sowohl das CO<sub>2</sub>-Waschmittel als auch das Rauchgas werden üblicherweise mit ca. 40 °C in den Absorber geleitet und heizen sich dort durch freiwerdende Reaktionswärme auf bis zu 75 °C auf. Durch geschickte Beeinflussung des Temperaturprofils über die Absorberhöhe besteht die Möglichkeit, die Endbeladung des CO<sub>2</sub>-Waschmittels mit CO<sub>2</sub> im Absorbersumpf zu erhöhen und somit den spezifischen Energiebedarf zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung zu beeinflussen. Der spezifische Energiebedarf zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung ist eine Schlüsselgröße zur Minimierung der Betriebskosten und eine wesentliche Bewertungsgröße für die Effektivität der CO<sub>2</sub>-Wäsche-technologie (Kapitel 4).

Das CO<sub>2</sub>-arme Rauchgas verlässt die CO<sub>2</sub>-Wäsche über die Wasserwäsche am Absorberkopf und wird im Falle der CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußem wieder in die Rauchgasentschwefelungsanlage der BoA1 zurückgegeben. Um die Emission an Aminen im CO<sub>2</sub>-armen Rauchgas zu reduzieren wird das Rauchgas in der Wasserwäsche von ca. 55 °C wieder auf 40 °C abgekühlt. Das dadurch in der Wasserwäsche anfallende Kondensat wird über eine Rückführung wieder in die CO<sub>2</sub>-Wäschesektion des Absorbers zurückgeführt, so dass eine Aufkonzentrierung des Amins im CO<sub>2</sub>-Waschmittel vermieden wird.

Für den Betrieb jeder CO<sub>2</sub>-Wäsche ist eine geschlossene Wasserbilanz über den *Absorber/Desorber-Prozess*, also den Teilprozess mit Absorber, Desorber und Waschmittelkreislauf, sehr wichtig. Das Wasser wird über das in den Absorber eintretende Rauchgas und das aus dem Absorber und dem Desorber austretende CO<sub>2</sub>-arme Rauchgas bzw. CO<sub>2</sub>-Produktgas in den Prozess ein- bzw. ausgelesen. Im Normalbetrieb der CO<sub>2</sub>-Wäsche ist die Temperatur aller drei ein- und austretenden Gasströme ungefähr gleich bei ca. 40 °C. Auf Grund der Position des Gebläses im Prozess zwischen Waschkolonne und Absorber muss das Rauchgas vor dem Gebläse auf Temperaturen deutlich unter den Temperaturen der austretenden Gasströme gekühlt werden. Dadurch ist das in den Absorber eintretende Rauchgas trockener als die austretenden Gasströme. Das in der Wasserbilanz fehlende Wasser wird über die Zugabe von Prozesswasser in die Wasserwäsche am Absorberkopf ausgeglichen und über die Rückführung in die CO<sub>2</sub>-Wäschesektion und den Waschmittelkreislauf, also den waschmittelführenden Teilprozess zwischen Absorber und Desorber zurückgegeben (Abbildung 3.2).

### 3.2.3 Desorber

Das mit CO<sub>2</sub> beladene CO<sub>2</sub>-Waschmittel aus dem Absorbersumpf wird über den Waschmittel/Waschmittel-Wärmeübertrager (WM/WM Wärmeübertrager) im Gegenstrom gegen heißes, CO<sub>2</sub>-armes CO<sub>2</sub>-Waschmittel aus dem Desorber-

sumpf aufgeheizt und in den Desorber geleitet (Abbildung 3.2). Im Desorber fließt das mit CO<sub>2</sub> beladene CO<sub>2</sub>-Waschmittel im Gegenstrom über Füllkörper gegen das aufsteigende CO<sub>2</sub>/Wasserdampf-Gemisch. Dadurch wird das CO<sub>2</sub>-Waschmittel weiter aufgeheizt und das CO<sub>2</sub> wird vom Amin getrennt. Die dazu benötigte Wärme wird über den Verdampfer bereitgestellt. Dort wird das CO<sub>2</sub>-Waschmittel mittels Niederdruckdampf, der in der CO<sub>2</sub>-Wäsche mittels eines elektrisch beheizten Dampferzeugers bereitgestellt wird, erhitzt und ein Teil des Wassers im CO<sub>2</sub>-Waschmittel verdampft. Während in einer Großanlage der für die Waschmittelregeneration verwendete Niederdruckdampf voraussichtlich von der Überströmleitung zwischen Mittel- und Niederdruckturbine des Kraftwerkes abgeleitet wird, bietet der elektrisch beheizte Dampferzeuger der CO<sub>2</sub>-Wäsche eine einfache zusätzliche Überprüfung des Wärmeeintrags in den CO<sub>2</sub>-Wäscheprozess über die Messung der zugeführten elektrischen Energie.

Das CO<sub>2</sub>/Wasserdampf-Gemisch strömt nach Verlassen des Desorbers durch einen Kühler, den *Kondensator*. Dort wird der größte Teil des Wasserdampfes kondensiert, in einem *Kondensatabscheider* aufgefangen und in die *Rückwaschsektion* zurückgeleitet (Abbildung 3.2). Diese aus vier Glockenböden im Kopf des Desorbers bestehende Rückwaschsektion dient der Rückhaltung von CO<sub>2</sub>-Waschmitteltropfen, die vermehrt direkt unterhalb der Rückwaschsektion entstehen und vom aufsteigenden CO<sub>2</sub>/Wasserdampf-Gemisch mitgerissen werden. Beim Eintritt des mit CO<sub>2</sub> beladenen CO<sub>2</sub>-Waschmittels über ein Druckhalteventil, welches kurz vor dem Eintritt in den Desorber angeordnet ist, kommt es durch den absinkenden Druck zu einer Entspannung des CO<sub>2</sub>-Waschmittels direkt unterhalb der Rückwaschsektion des Desorbers unter teilweiser Freisetzung von CO<sub>2</sub>, die mit einer vermehrten Tropfenbildung verbunden ist (Flash).

Das CO<sub>2</sub>-Produktgas wird in der CO<sub>2</sub>-Wäsche zurück in den Absorber der Rauchgasentschwefelungsanlage des BoA1-Blockes geleitet. In einer Großanlage würde es hingegen nach dem Kondensatabscheider zur CO<sub>2</sub>-Kompression und Trocknung geleitet (Abbildung 2.2).

Das CO<sub>2</sub>-arme, regenerierte CO<sub>2</sub>-Waschmittel aus dem Sumpf des Desobers wird über den Waschmittel/Waschmittel-Wärmeübertrager und einen zusätzlichen Waschmittelkühler gekühlt und zurück in den Absorber geleitet (Abbildung 2.2 und Abbildung 3.2).

Ein Teil des Waschmittelumlaufs, ca. 10 % bis 15 %, wird nach dem Waschmittelkühler über einen Bypass durch einen Kerzenfilter und einen Aktivkohlefilter geleitet. Auf eine Aufbereitungs-Anlage zur Rückgewinnung und Leistungssteigerung von teilweise degradiertem CO<sub>2</sub>-Waschmittel und zur Entfernung von Degradationsprodukten (sog. „Reclaiming“) wurde bewusst verzichtet, da die CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußem in diesem Entwicklungsstadium dem Test von CO<sub>2</sub>-Waschmitteln und der Prozessoptimierung dient. Erst nach

der Festlegung des CO<sub>2</sub>-Waschmittels und sehr ausgedehnten Langzeittests, in denen sich ausreichende Gehalte an Zersetzungsprodukten im CO<sub>2</sub>-Waschmittel ansammeln können, ist die Entwicklung und Erprobung eines individuell optimierten Wiederaufbereitungsverfahrens sinnvoll.

### 3.3 Apparate

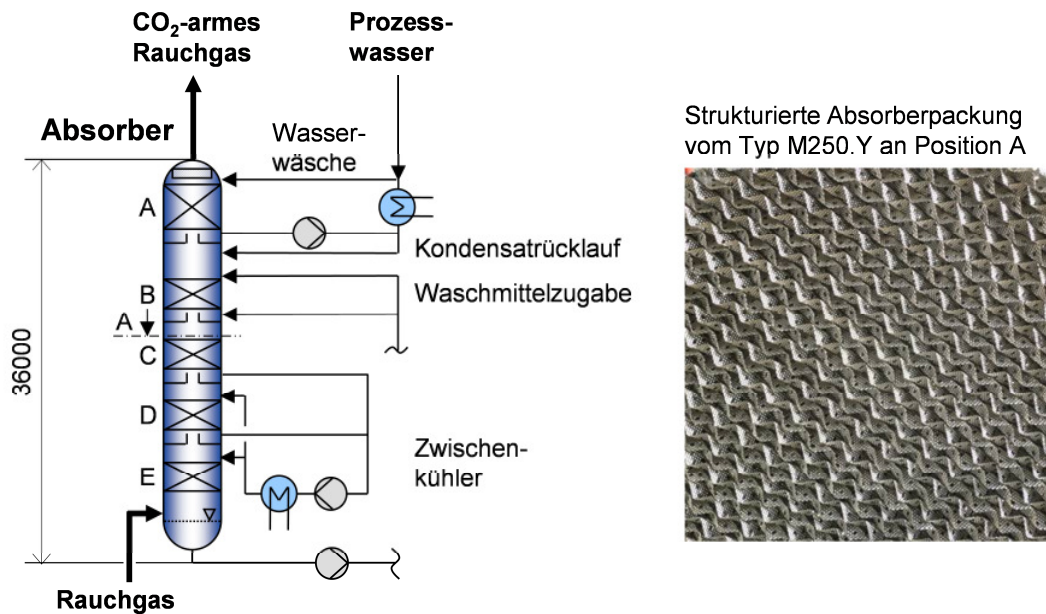
Die Größe der CO<sub>2</sub>-Wäsche wurde auf Basis der Zielsetzung definiert, ein sicheres Scale-Up des Prozesses hin zu Demonstrations- (50 MW<sub>el, äquivalent</sub> bis 300 MW<sub>el, äquivalent</sub>) und Großanlagen (400 MW<sub>el, äquivalent</sub> bis 1100 MW<sub>el, äquivalent</sub>) zu ermöglichen. Notwendige Voraussetzung dafür ist die Minimierung der von der Anlagengröße abhängigen Effekte wie der Einfluss von Wandeffekten in den Kolonnen oder die spezifisch deutlich höhere Wärmeabgabe einer kleinen Anlage an die Umgebung im Vergleich zu einer Großanlage. Außerdem verlangt das sichere Erreichen der gewünschten Abtrennleistung und die genaue Auswertung der Energiebilanz des Prozesses eine ausreichende Größe der CO<sub>2</sub>-Wäsche.

Entsprechend der Erfahrung, die BASF mit dem Scale-Up anderer ähnlich gestalteter Gaswäscheanlagen hat, kann der Einfluss der Wandeffekte in den Kolonnen ab einem Durchmesser von ca. 300 mm vernachlässigt werden. Um diesbezüglich weitere Sicherheit zu gewinnen, beträgt der Kolonnendurchmesser des Absorbers 610 mm und der Durchmesser des Desorbers 457 mm. Außerdem sind die Kolonnen, die CO<sub>2</sub>-Waschmittel führenden Rohrleitungen, sowie die in den Absorber führende Rauchgasleitung und die CO<sub>2</sub>-Leitung isoliert und teilweise begleitbeheizt, so dass auch Wärmeverluste des Absorptions/Desorptionsprozesses vernachlässigt werden können.

Über die Höhe und Art der Packungen in den Kolonnen ist die Austauschfläche zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase und die Verweilzeit der Phasen in den Kolonnen und damit die Kontaktzeit zwischen den Phasen bestimmt. Die Verweil- und Kontaktzeit der Phasen in den Kolonnen der CO<sub>2</sub>-Wäsche entspricht ungefähr der Verweil- und Kontaktzeit in den Kolonnen einer zukünftigen Großanlage. Damit müssen aus Sicht eines Prozess-Scale-Up nur die Kolonnendurchmesser, nicht aber die in der CO<sub>2</sub>-Wäsche ermittelten nötigen Kolonnen- und Packungshöhen an die deutlich größeren Massenströme in einer Großanlage angepasst werden. Allerdings kann sich die Kolonnenhöhe einer Großanlage aus anderen Gründen von der der CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlage unterscheiden. So kann die Optimierung der Flüssigkeitsverteilung über die großen Kolonnendurchmesser, der statisch bedingte andere Aufbau einer großen Packungskolonne oder die Integration anderer Prozessschritte in die Kolonnen (z. B.: Rauchgaskonditionierung im Absorber, im Desorber integrierter Kondensator) zu etwas anderen Abmessungen führen.

In dem Absorber der CO<sub>2</sub>-Wäsche sind fünf strukturierte Packungen vom Typ M250.Y der Firma Sulzer Chemtech Ltd. eingebaut. Die oberste Packung A gehört zur Sektion der Wasserwäsche. Zur Reduzierung der Emissionen am Absorberkopf durch Tropfenmitriss ist oberhalb dieser Wasserwäsche ein Tropfenabscheider eingebaut. Die unteren vier Packungen B - E gehören zur CO<sub>2</sub>-Wäschesektion (Abbildung 3.3) [42].

Wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, lässt sich die Zugabe des CO<sub>2</sub>-Waschmittels über die Kolonnenhöhe des Absorbers variieren. Das CO<sub>2</sub>-Waschmittel kann entweder auf Packung B oder 6 m tiefer auf Packung C aufgegeben werden. Gleiches gilt für den Zwischenkühler. Dort wird entweder nach Packung C CO<sub>2</sub>-Waschmittel abgezogen, über einen Plattenwärmeübertrager gekühlt und über Packung D wieder aufgegeben. Alternativ wird nach Packung D CO<sub>2</sub>-Waschmittel abgezogen und oberhalb der untersten Packung E wieder in den Absorber zurückgegeben.



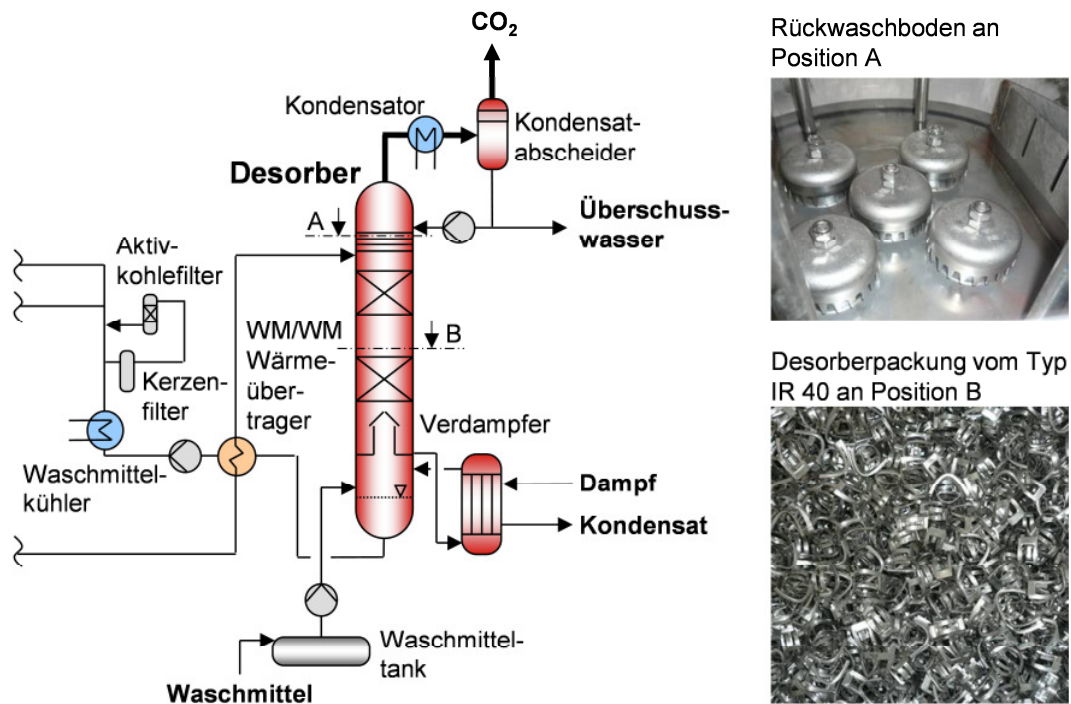
**Abbildung 3.3:** Absorber mit Höhenangaben der Zuläufe (links) und Darstellung der eingebauten Packung (rechts)

Die Einbauten des Desorbers bestehen aus Füllkörper vom Typ IR 40 in der Waschmittelsektion und aus vier Glockenböden der Firma Sulzer Chemtech Ltd. als Rückwaschböden in der Rückwaschsektion am Desorberkopf (Abbildung 3.4) [42].

Zur Minimierung des Waschmittelaustrags durch Tröpfchenmitriss mit dem CO<sub>2</sub>-Produktstrom, ist im Kopf des Kondensatabscheiders ebenfalls ein Tropfenabscheider eingebaut.



Im sog. Thermosyphon-Verdampfer, im folgenden Verdampfer genannt, wird das CO<sub>2</sub>-Waschmittel mittels Dampf aus dem separaten elektrisch betriebenen Dampferzeuger erhitzt. Ein direkter elektrischer Wärmeeintrag kann auf Grund lokaler Temperaturspitzen zur verstärkten thermischen Degradation des CO<sub>2</sub>-Waschmittels führen und würde einer großtechnischen Anwendung nicht entsprechen. Das CO<sub>2</sub>-Waschmittel wird rohseitig und der Dampf mantelseitig zugegeben. Ein Teil der Heizflächen ist mantelseitig mit Kondensat abgedeckt, so dass bei konstantem Druck des Sattdampfes der Wärmeübergang über diese Heizflächenabdeckung geregelt werden kann. Außerdem wird das Kondensat leicht unterkühlt, so dass keine Dampfbläschen in der Kondensatrückführleitung vorliegen, die beispielsweise Störungen an der Durchflussmessung verursachen können (Abbildung 3.4).



**Abbildung 3.4:** Aufbau des Desorbers und des Waschmittelkreislaufs (links) und Darstellung der Kolonneneinbauten (rechts)

Neben dem Verdampfer ist auch der Kondensator im CO<sub>2</sub>-Produktstrom am Desorberkopf ein Rohrbündelwärmeübertrager. Alle Kühler und der Waschmittel/Waschmittel-Wärmeübertrager sind im Gegenstrom betriebene Plattenwärmeübertrager (Abbildung 3.3 und Abbildung 3.4).

Im Filterbypass sind ein Kerzen- und ein Aktivkohlefilter eingebaut. Der Kerzenfilter mit einer Porenweite von 10 µm dient vor allem der Entfernung von Partikeln, die durch das Rauchgas eingetragen werden. Der Aktivkohlefilter ist mit körniger Aktivkohle vom Typ Hydriffin Y 8x30 der Firma Donau Carbon bestückt. Die Aktivkohle adsorbiert einen Teil der Spurstoffe, die durch das

Rauchgas in die CO<sub>2</sub>-Wäsche eingetragen werden oder durch Waschmitteldegradation entstehen. Der Aktivkohlefilter adsorbiert auch einen Teil des CO<sub>2</sub>-Waschmittels, was jedoch nur nach einer Neubefüllung oder Reinigung des Aktivkohlefilters kurzfristig Auswirkungen auf das CO<sub>2</sub>-Waschmittel und den Prozess haben kann.

## 3.4 Instrumentierung

Mit Hilfe von ca. 250 Signalen aus der CO<sub>2</sub>-Wäsche und über das Prozessleitsystem (PCS 7 der Firma Siemens) wird der Prozess permanent überwacht. Diese Messdaten werden vom Prozessleitsystem an einen sog. PI-Server weitergeleitet, auf dem nicht nur die Daten aus der CO<sub>2</sub>-Wäsche, sondern auch aus dem BoA1-Block, der WTA und der REAplus-Pilotanlage gespeichert werden und mehrere Jahre für Auswertungszwecke zur Verfügung stehen.

Zur Überwachung und Bewertung des Prozesses und zur Überprüfung der aufgezeichneten Messdaten lassen sich die Gesamtmassen-, Wasser-, CO<sub>2</sub>- und Energiebilanzen vollständig über Messwerte auswerten.

### 3.4.1 Mess- und Regeltechnik

Folgende, zur Bilanzierung und Bewertung des Prozesses wichtige Messwerte und Betriebsdaten werden aufgezeichnet und gespeichert:

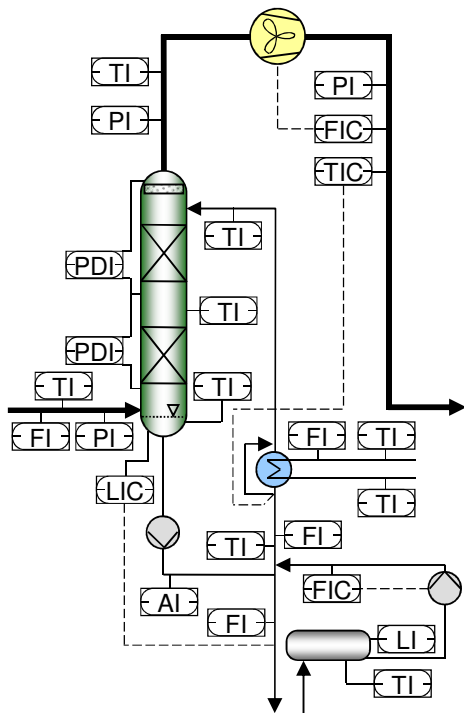
- Druck
- Temperatur
- Volumenstrom
- Füllstand
- Dichte
- pH-Wert im Kreislauf der Waschkolonne
- Leistungsaufnahme des Dampferzeugers
- Laufmeldungen der Pumpen
- Ventilstellungen der Regelventile
- Störungs- und Alarmmeldungen
- diverse Schalt- und Bedienhandlungen

In Abbildung 3.5, Abbildung 3.6 und Abbildung 3.7 sind die Positionen der für die Bilanzierung und Bewertung des Prozesses wichtigen Messaufnehmer dargestellt.

Je nach Medium und Anforderung unterscheiden sich die Messprinzipien der Durchflussmesser. Die Gasströme werden mittels Vortex-Durchflussmesser bestimmt (Rosemount Serie 8800D, Emerson; VA40/21, Höntzsch), die Kühlwasserströme magnetisch-induktiv (Rosemount Serie 8700, Emerson) und die Waschmittel- und Prozesswasserströme mittels Coriolis-Durchflussmesser (Micro Motion Elite-, S- oder R-Serie, Emerson) [42]. Ein Vorteil der Coriolis-Durchflussmesser ist, dass sie neben dem Massenstrom auch die Dichte des Mediums bestimmen und ausgeben.

Die Temperaturmessungen erfolgen alle mit Widerstandsthermometern vom Typ TR10-B der Firma Wika mit Pt 100 Sensoren. Die Drucktransmitter sind vom Typ Cerabar S und die Differenzdrucktransmitter vom Typ Deltabar S der Firma Endress und Hauser, mit denen auch die Füllstände in den Kolonnen und Tanks bestimmt werden. Je nach Druckmessbereich sind sie jedoch mit unterschiedlichen Messzellen ausgestattet. Die pH-Wert-Elektrode im Prozesswasserkreislauf der Waschkolonne ist vom Typ Orbisint CPS11 und ebenfalls von der Firma Endress und Hauser [42].

In Abbildung 3.5, Abbildung 3.6 und Abbildung 3.7 sind, gekennzeichnet mit dem Folgebuchstaben C, die selbstständigen Regler und deren Wirklinien (gestrichelte Linien) eingezeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind am Ende der Wirklinien die Regelventile nicht dargestellt.

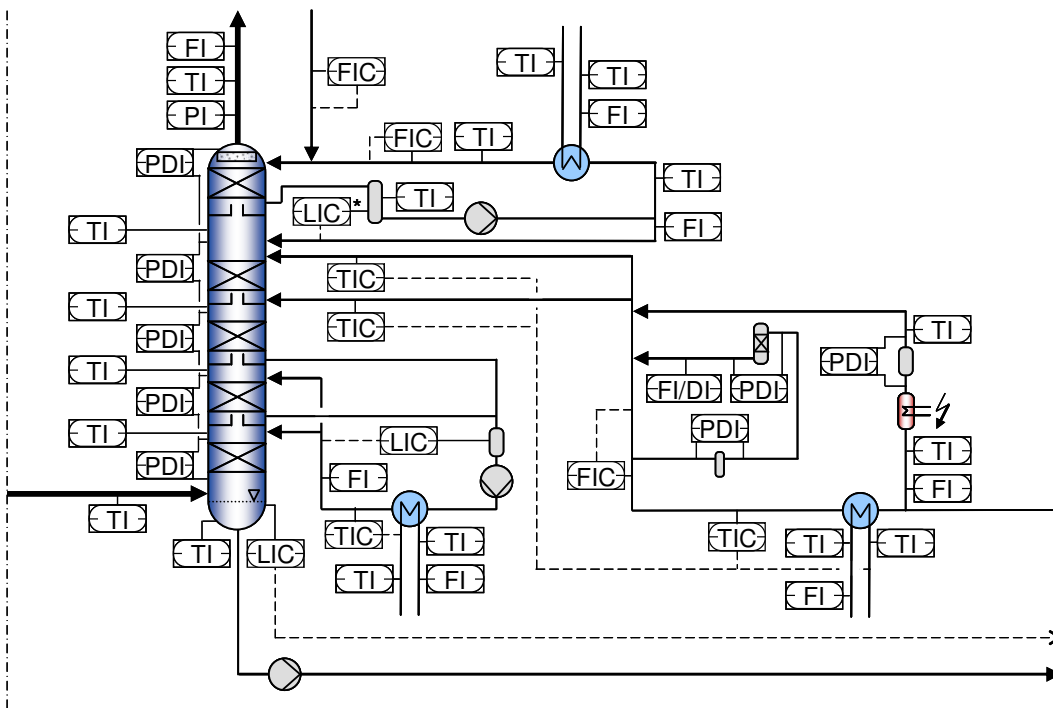


	Erstbuchstabe	Zweitbuchstabe oder Ergänzungsbuchstabe
A	Analyse (hier pH-Wert)	
C		Selbsttätige Regelung (* nicht in Betrieb)
D	Dichte	Differenz
E	Elektrische Größe (hier Leistung)	Entnahme
F	Durchfluss	
I		Anzeige
L	Stand	Sichtzeichen, Ja/Nein-Aussage
P	Druck	
Q	Probeentnahme	Integral, Summe
T	Temperatur	

**Abbildung 3.5: Instrumentierung des Teilprozesses zur Rauchgaskühlung und Konditionierung und Erläuterungstabelle der Instrumentierungs-Abkürzungen**

In der Waschkolonne wird das anfallende Rauchgaskondensat durch die Füllstandsmessung der Waschkolonne ermittelt und entsprechend dem Füllstand über ein Ventil in der Leitung für das Überschusswasser ausgeschleust (Abbildung 3.2 und Abbildung 3.5). Der Massenstrom des Rauchgases zwischen Waschkolonne und Absorber wird über die Motordrehzahl des Gebläses geregelt. Die Temperaturregelung des Rauchgases hinter dem Gebläse erfolgt mittels Kühlerbypass im Prozesswasserkreislauf der Waschkolonne. Die Zudosierung von NaOH in den Prozesswasserkreislauf ist durchflussgeregelt. Auf Grund geringer und zum Teil stark schwankender SO<sub>2</sub>-Gehalte im Rauchgas vom BoA1 Block, wird die Zudosierung der 20 %igen NaOH in der Regel jedoch diskontinuierlich und manuell betrieben.

In der CO<sub>2</sub>-Wäschesektion werden die Füllstände des Absorbers und des Vorlagebehälters der Pumpe des Zwischenkühlers konstant gehalten. Diese Vorlagebehälter sind Rohrerweiterungen mit integrierten Füllstandsmessungen und dienen als Trockenlaufschutz für die Pumpen. Das Stellventil zur Regelung des Absorberfüllstands dient auch der Druckhaltung im Waschmittel/Waschmittel-Wärmeübertrager. Es befindet sich kurz vor dem Eintritt der Waschmittelleitung in den Desorber, um ein Ausgasen des CO<sub>2</sub> aus dem CO<sub>2</sub>-Waschmittel im Wärmeübertrager oder den Rohrleitungen zu vermeiden (Abbildung 3.6).



**Abbildung 3.6:** Instrumentierung des Teilprozesses zur CO<sub>2</sub>-Absorption

Die Temperatur des in den Absorber eintretenden CO<sub>2</sub>-Waschmittels wird mittels Durchflussregelung des Kühlwassers vom Waschmittelkühler eingestellt. Die beiden Temperaturmessungen direkt vor dem Eintritt der Waschmittel-

leitung in den Absorber, sowie die Temperaturmessung nach dem Waschmittelkühler können zur Regelung der CO<sub>2</sub>-Waschmitteltemperatur herangezogen werden. Die beiden Temperaturmessungen direkt vor dem Eintritt in den Absorber wurden zusammen mit dem Werkstofftestmodul-Bypass nachgerüstet, da dort ein Teilstrom des CO<sub>2</sub>-Waschmittels wieder aufgeheizt wird. Der Waschmittelumlauf wird im CO<sub>2</sub>-armen CO<sub>2</sub>-Waschmittel hinter dem Waschmittelkühler geregelt, wobei jedoch der nachgerüstete Werkstoffmodul-Bypass die Waschmittelumlaufregelung umgeht (Abbildung 3.6).

Der Prozesswasserumlauf der Wasserwäsche am Kopf des Absorbers ist durchflussgeregelt. Das bei der Kühlung des CO<sub>2</sub>-armen Rauchgases anfallende Kondensat wird, geregelt durch den Füllstand im Vorlagebehälter der Pumpe der Wasserwäsche, in die CO<sub>2</sub>-Wäschesektion des Absorbers zurückgeleitet (Abbildung 3.6). Diese Regelung erfolgte während des Versuchsbetriebs jedoch nicht automatisch, sondern wurde manuell durch das Betriebspersonal bedient. Dadurch konnten regelungsbedingte Schwingungen im Absorber/Desorber-Prozess und eine Änderung des Massenanteils des Wassers im CO<sub>2</sub>-Waschmittel vermieden werden, die eine Versuchsauswertung erschwert hätten.

Durch schwankende Kühlwassertemperaturen und nicht geregelte Kühler am Kopf des Absorbers und am Kopf des Desorbers fallen schwankende Kondensatmassenströme an, die in den Waschmittelkreislauf zurückgegeben werden. Durch die füllstandsgeregelte Rückführung dieser Kondensate kann es somit zu einer Aufkonzentrierung oder Verwässerung des CO<sub>2</sub>-Waschmittels kommen, die eine Bewertung des jeweiligen Versuchs im Vergleich mit anderen Versuchen erschweren könnte (Abbildung 3.6 und Abbildung 3.7, vergleiche auch Abschnitt 4.4, Wasserbilanzierung).

Zur Regulierung des Wassergehaltes besteht je nach Versuchseinstellung die Möglichkeit, dem Prozess Wasser über eine durchflussgeregelt Prozesswasserzuleitung zuzuführen (Abbildung 3.6) oder über eine durchflussgeregelt Überschusswasserleitung abzuführen (Abbildung 3.7). Der Rücklauf des sog. Brüdenkondensats vom Kondensatabscheider zum Desorber ist ebenfalls füllstandsgeregelt.

Der Druck im Desorber wird mittels eines Druckhalteventils in der CO<sub>2</sub>-Leitung nach dem Kondensatabscheider geregelt. In einer Großanlage entspricht der Desorberdruck voraussichtlich dem Vordruck des CO<sub>2</sub>-Verdichters.

Die Regelung der Dampfzugabe in den Verdampfer kann automatisch über die Temperaturmessungen zwischen den Packungen im Desorber oder im Desorbersumpf oder über die Füllstandsmessung im Verdampfer erfolgen (Abbildung 3.7, mit \* gekennzeichnete Messstellen). Die Temperaturmessungen

sind je nach Versuchseinstellung jedoch zu sensibel oder zu träge, um eine konstante CO<sub>2</sub>-Abscheiderate halten zu können. Geregelt wird die Dampfzugabe daher über den Füllstand im Verdampfer oder manuell über das Stellventil des Kondensatrücklaufs, was im stationären Betrieb der Füllstandsregelung im Verdampfer gleich kommt.

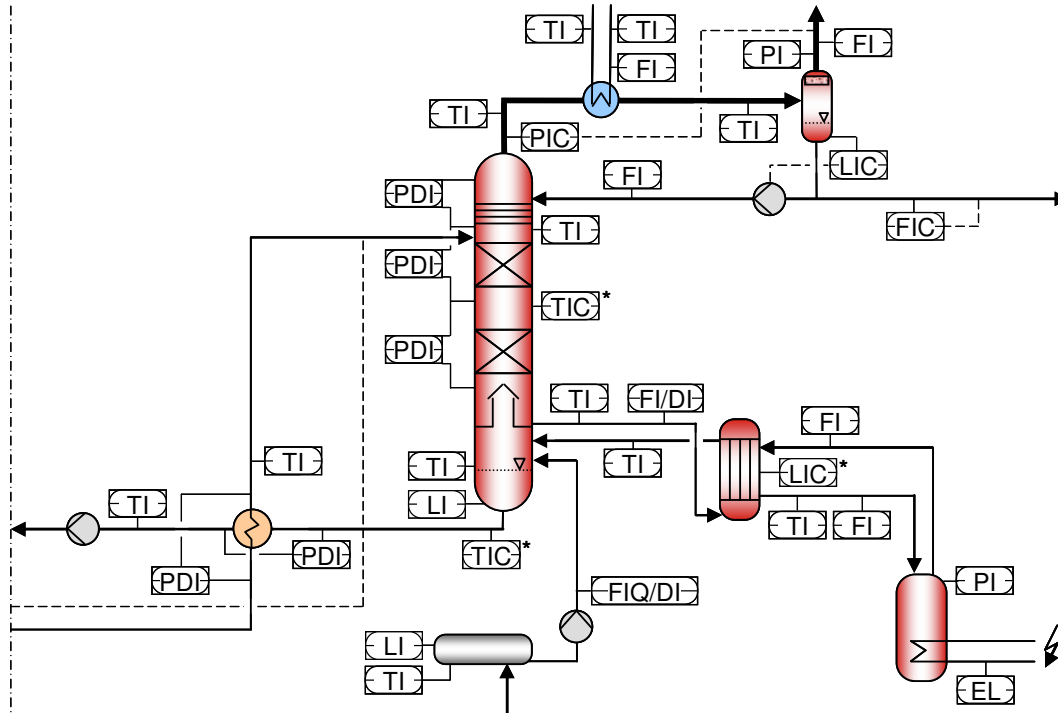


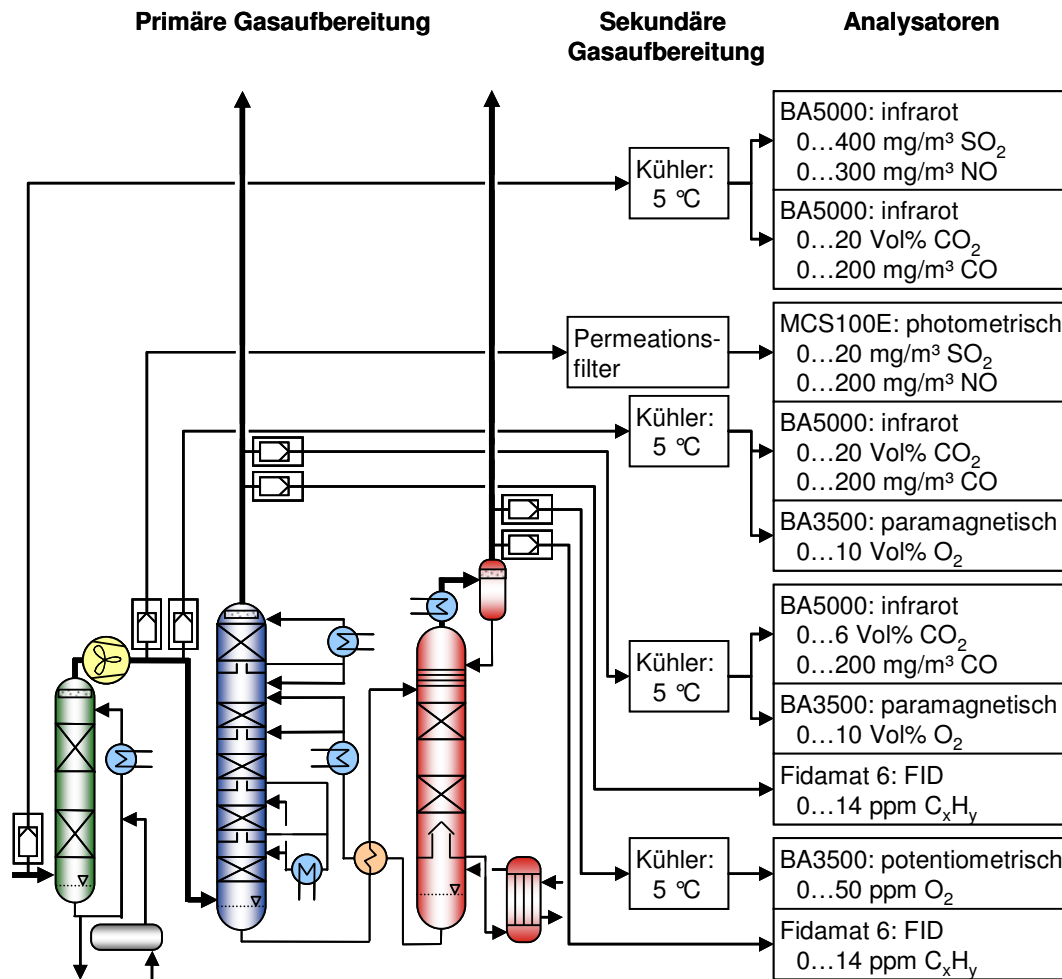
Abbildung 3.7: Instrumentierung des Teilprozesses zur CO<sub>2</sub>-Desorption

### 3.4.2 Online Gasanalyzesystem

Neben der Feldinstrumentierung wird der Prozess mittels eines Online-Gasanalyzesystems überwacht und betrieben. Abbildung 3.8 gibt einen Überblick über die Positionen der Gasentnahmesonden in der CO<sub>2</sub>-Wäsche, die primäre und sekundäre Messgasaufbereitung sowie die Typen der Analysatoren, deren Messprinzip, die gemessenen Gaskomponenten und ihre Messbereiche. Das gesamte Gasanalyzesystem, von der beheizten Entnahmesonde mit der primären Messgasaufbereitung, über die beheizten Messgasleitungen hin zur sekundären Messgasaufbereitung und den Analysatoren stammt von der Firma Bühler Technologies, wobei Hersteller der Fidamaten die Firma Siemens und des MCS100E die Firma Sick Maihak ist.

In der Entnahmesonde wird das zu analysierende, meist wassergesättigte Gas über ein Metallgeflecht aus dem Prozess entnommen und über einen beheizten, feinporigen Keramik- oder Metallfilter der beheizten Messgasleitung zugeführt. Diese primäre Gasaufbereitung soll verhindern, dass sich Partikel und Feuchtigkeit in den 24 m bis 45 m langen Messgasleitungen festsetzen.

Hauptaufgabe der sekundären Messgasaufbereitung ist der Schutz der Analysatoren vor Feuchtigkeit und Staub sowie eine Verbesserung der Messgenauigkeit. Dazu ist vor den meisten Analysatoren eine Kältefalle installiert, die das Messgas auf eine Taupunkttemperatur von 5 °C trocknet (Abbildung 3.8). Vor Eintritt in die Analysatoren wird das Messgas mittels eines Feuchtesensors überprüft und erneut gefiltert. Die Analysatoren entnehmen diesem aufbereiteten Messgasstrom nur einen Teilstrom. Der Rest wird direkt abgeleitet. Dies hat den Vorteil, dass die langen Messgasleitungen mit höheren Geschwindigkeiten durchströmt werden und somit die Totzeiten zwischen Gasentnahme und Messsignal verkürzt werden.



**Abbildung 3.8:** Online-Gasanalyse-System der CO<sub>2</sub>-Wäsche (Messbereichsangaben der Analysatoren - außer bei den Fidamat- bei Normbedingungen, trocken)

Gerade bei der Messung von SO<sub>2</sub> kann es zu Querempfindlichkeiten durch vorhandenen Wasserdampf kommen, da sich die absorbierten Spektralbereiche von SO<sub>2</sub> und Wasser teilweise überlappen. Durch vorheriges Auskondensieren des Wassers mittels einer Kältefalle kommt es jedoch zur Reaktion des Wassers mit SO<sub>2</sub> unter Bildung Schwefliger Säure. Daher kann so nicht die

gesamte SO<sub>2</sub>-Menge im Analysator ermittelt werden. Zur Bestimmung kleiner SO<sub>2</sub>-Konzentration (hier: 0 bis 20 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup>, trocken) wird stattdessen das Wasser mittels eines für SO<sub>2</sub> undurchlässigen Permeationsfilters, bestehend aus einer Nafion-Membran, aus dem Messgas entfernt bevor es photometrisch im MCS100E analysiert wird (Abbildung 3.8).

Die SO<sub>2</sub>/NO-Messung am Eintritt in die Waschkolonne ist redundant zum zentralen Emissions-Überwachungssystem des BoA1 Blockes und soll unter anderem zeigen, ob der Teilstrom, der aus dem Rauchgasstrom des Kraftwerks für die CO<sub>2</sub>-Wäsche abgezweigt wird, repräsentativ ist oder in ihrer Zusammensetzung untypische Rauchgasstrahlen entnommen werden. Die CO<sub>2</sub>/CO-Messung am Eintritt und Austritt der Waschkolonne ermöglicht eine Bilanzierung des CO<sub>2</sub> über die Waschkolonne und zeigt, wie viel CO<sub>2</sub> bereits in der Waschkolonne durch die Reaktion mit NaOH als Karbonat ausgewaschen wird.

Die O<sub>2</sub>-Messungen am Eintritt und Austritt des Absorbers dienen vor allem zur Sauerstoffkorrektur von Emissionswerten. Emissionswerte werden bei Kraftwerken in der Regel normiert angegeben, das heißt, dass die Konzentrationen der Rauchgaskomponenten auf einen vorgeschriebenen Volumenanteil an Sauerstoff im Rauchgas von 6 % und wasserfrei (trocken) bezogen werden. Mit den O<sub>2</sub>-, NO<sub>x</sub>- und SO<sub>2</sub>-Messungen am Eintritt in den Absorber werden die Gehalte möglicher Schadkomponenten überwacht, die für die Waschmitteldegradation verantwortlich sein können.

Die CO<sub>2</sub>-Messungen am Eintritt und Austritt des Absorbers gehören mit zu den wichtigsten Messgrößen der CO<sub>2</sub>-Wäsche, da darüber die CO<sub>2</sub>-Abscheiderate bestimmt wird (Gl. (1) Abschnitt 4.1). Die O<sub>2</sub>-Messung im CO<sub>2</sub>-Produktstrom am Desorberaustritt dient der Kontrolle, ob Rauchgasbläschen mit dem CO<sub>2</sub>-Waschmittel vom Absorber in den Desorber mitgerissen werden. Dies würde die Ergebnisse verfälschen und ein Prozess-Scale-Up erschweren. Liegt die O<sub>2</sub>-Konzentration des CO<sub>2</sub>-Produktstroms unterhalb von 40 ppmv ist ein reiner Löslichkeitsbedingter Sauerstofftransport wahrscheinlich (Anhang A.1).

Die Fidamaten arbeiten nach dem Messprinzip der Flammen-Ionisations-Detektion (FID). Eine Entfernung des Wassers im Messgas ist bei dieser Analysemethode nicht notwendig, solange der Taupunkt des Messgases nicht unterschritten wird (Abbildung 3.8). Die Fidamaten messen im CO<sub>2</sub>-armen Rauchgas am Absorberkopf und im CO<sub>2</sub>-Produktstrom am Desorberkopf den Gehalt des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs. Dies liefert einen ersten Anhaltswert, inwieweit sich verschiedene Betriebsweisen auf die Waschemission und die Waschmitteldegradation auswirken, wobei mittels der Fidamaten nur die flüchtigen kohlenstoffhaltigen Degradationsprodukte erfasst werden können. Zur quantitativen Bestimmung der emittierten Amine und Degradationsprodukte müssen gesonderte Gasanalysen durchgeführt werden.



### 3.5 Probenahmen und Laboranalytik

Neben der umfangreichen Instrumentierung ermöglichen eine Vielzahl von Flüssig- und Gasprobenahmestellen auch eine zusätzliche diskontinuierliche Überwachung der chemischen Vorgänge im CO<sub>2</sub>-Wäscheprozess.

Lediglich zwei Proben, die sog. CO<sub>2</sub>-reiche Waschmittelprobe und die sog. CO<sub>2</sub>-arme Waschmittelprobe, werden bei jeder Versuchseinstellung oder täglich genommen und analysiert (Abbildung 3.9, rot markierte Probenahmestellen). Bei der CO<sub>2</sub>-reichen Waschmittelprobe wird durch potentiometrische Titration die CO<sub>2</sub>-Beladung bestimmt. Bei der CO<sub>2</sub>-armen Waschmittelprobe werden immer folgenden Analysen durchgeführt:

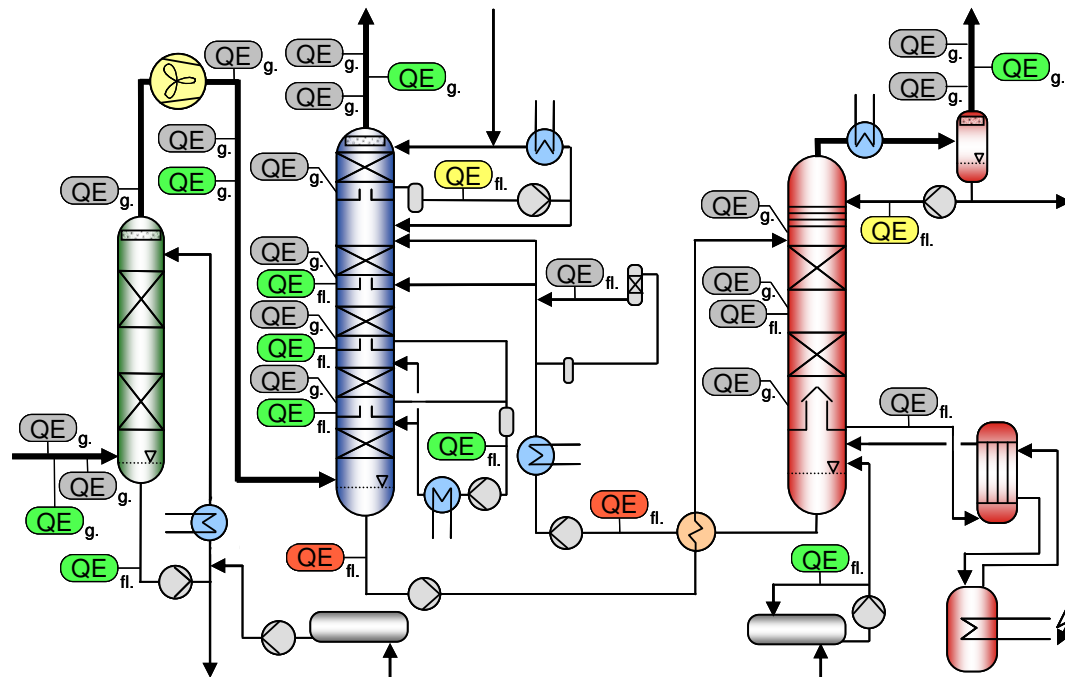
- Bestimmung des Wassergehaltes mittels Karl-Fischer-Titration (KF Titrino plus 870, Metrohm)
- Bestimmung des Amingehalts mittels Gaschromatographie (GC 6890N, Agilent)
- Bestimmung des CO<sub>2</sub>-Gehaltes mittels potentiometrischer Titration (Titrino plus 848, Metrohm)
- Bestimmung des Gehaltes organischer Säuren mittels potentiometrischer Titration (Titrino plus 848, Metrohm)
- Schaumtest gemäß ASTM D1881-73

Des Weiteren wird durch BASF SE am Ende einer Versuchsphase im CO<sub>2</sub>-Waschmittel der Eisen-, Chrom- und Nickelgehalt sowie der Gesamtchlorgehalt zur Bewertung der Korrosionseigenschaften und der Degradationstendenz des CO<sub>2</sub>-Waschmittels analysiert. Zur Untersuchung der Waschmitteldegradation wird der Gehalt an organischen Säureresten bestimmt (Formiat, Acetat, Oxalat), die wesentlicher Teil der Heat Stable Salts sind sowie der Gesamtschwefelgehalt zur Bewertung der chemischen SO<sub>2</sub>-bedingten Degradation.

Ca. zwei Mal wöchentlich werden regelmäßig Kondensatproben in der Wasserwäsche des Absorbers und im Rücklauf vom Kondensatabscheider zum Desorber genommen und mittels Gaschromatographie der Amingehalt der Proben bestimmt (Abbildung 3.9, gelb markierte Probenahmestellen). Über den Amingehalt in diesen Proben lassen sich Rückschlüsse auf die zeitliche Entwicklung und den Einfluss unterschiedlicher Betriebsweisen auf das Emissionsverhalten des CO<sub>2</sub>-Waschmittels ziehen.

Die in Abbildung 3.9 grün markierten Flüssigprobenahmestellen am Absorber und im Zwischenkühler dienen der Bestimmung des CO<sub>2</sub>-Profils als Funktion der Absorberhöhe. Neben Informationen zum lokalen Stoffübergang im

Absorber ist an diesem CO<sub>2</sub>-Profil zu erkennen, ob die Kolonnehöhe optimiert werden kann.



Index:

Probenahme:

täglich
regelmäßig
ab und zu
sehr selten

QE<sub>g</sub> : Gasprobenahmestelle

QE<sub>fl</sub> : Flüssigprobenahmestelle

**Abbildung 3.9: Probenahmestellen der CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußern**

Über die Probenahmestelle am Waschmitteltank wird kontrolliert, ob der Amingehalt nach einem Befüllvorgang des Tanks korrekt eingestellt ist (Abbildung 3.9 rechts unten, grün markierte Probenahmestelle).

Die Flüssigprobe, die im Kreislauf der Waschkolonne genommen werden kann, ist eine Rauchgaskondensatprobe. Anhand dieser Proben lassen sich die Spurstoffe, die über das Rauchgas in den CO<sub>2</sub>-Wäscheprozess eingetragen werden, bestimmen.

An den in Abbildung 3.9 grün markierten Gasprobenahmestellen in der CO<sub>2</sub>-armen Rauchgasleitung am Austritt aus dem Absorber und in der CO<sub>2</sub>-Leitung am Austritt aus dem Desorber werden die behördlich geforderten Emissionsmessungen und zusätzliche Sonderuntersuchungen durchgeführt. Bei den Sonderuntersuchungen werden nicht nur die aus der Anlage austretenden Gasströme, sondern auch das in die Waschkolonne und den Absorber eintretende

Rauchgas untersucht, um Aussagen über die Herkunft der in den austretenden Gasströmen gefundenen Komponenten treffen zu können. Auf die Art, den Umfang und die Ergebnisse der Sonderuntersuchungen wird in Abschnitt 5.2.3, Abschnitt 6.2 und im Anhang A.2 näher eingegangen.

Alle weiteren grau markierten Probenahmestellen dienen der Beantwortung spezieller, meist betrieblicher Fragen, die sich im Laufe der Betriebszeit der Anlage ergeben (Abbildung 3.9). So kann beispielsweise das höhenabhängige CO<sub>2</sub>-Profil des Absorbers auch über die Gasphase bestimmt werden, um die Ergebnissen aus den entsprechenden Waschmittelanalysen zu überprüfen. Falls Schäumen im Desorber auftritt, kann es wichtig sein nach dem Aktivkohlefilter eine Waschmittelprobe zu nehmen, um festzustellen, ob der Aktivkohlefilter die das Schäumen verursachenden Komponenten herausfiltert.

### 3.6 Werkstoffuntersuchungen

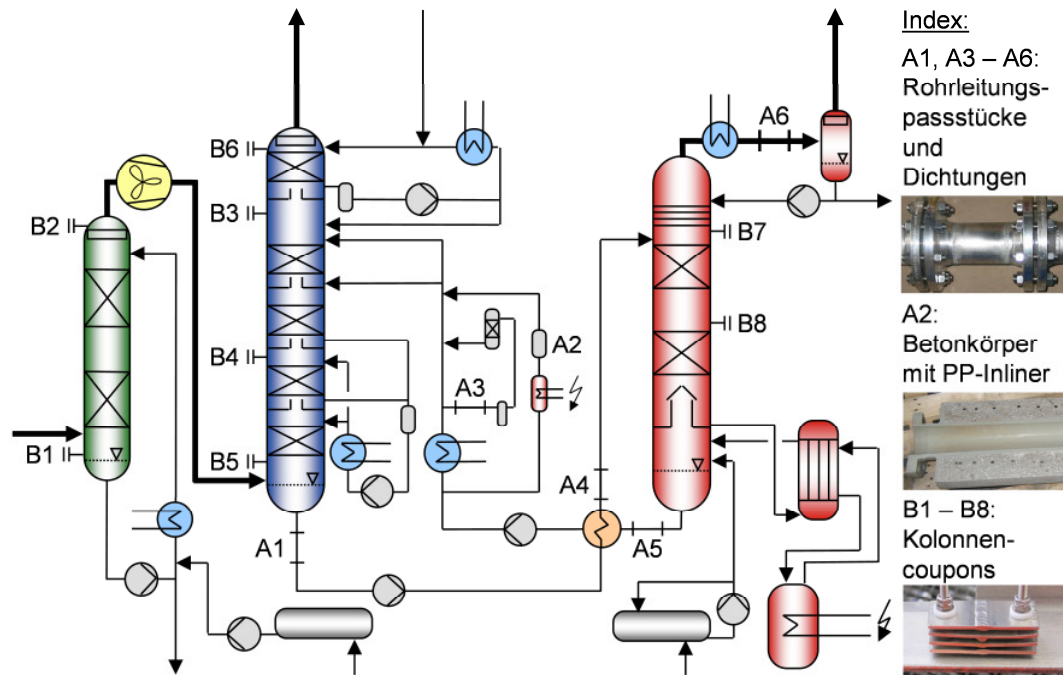
Da in der Anlage verschiedene, zum Teil neu entwickelte CO<sub>2</sub>-Waschmittel mit noch nicht ausreichend bekanntem Korrosionsverhalten getestet werden sollen, besteht sie, bis auf den Rauchgaskanal vor der Waschkolonne und dem Kühlwassersystem, vollständig aus dem Edelstahl 1.4571 (X6CrNiMoTi17-12-2). Für die Auslegung einer Großanlage ist diese Werkstoffwahl jedoch nicht wirtschaftlich. Daher werden an allen wesentlichen Stellen im Prozess mit unterschiedlichen korrosiven Bedingungen (Druck, Temperatur, Medien) verschiedene Kolonnen-, Einbauten- und Rohrleitungswerkstoffe sowie verschiedene Dichtungsmaterialien auf ihre Beständigkeit hin getestet.

Zum Einsatz kommen neben den üblicherweise eingesetzten Werkstoffcoupons (mit aufgesetzter Schweißnaht) auch Passstücke als echte Bauteile (zwei an ein Rohrstück geschweißte Flansche). In Abbildung 3.10 sind die Positionen der Werkstoffproben im CO<sub>2</sub>-Wäscheprozess dargestellt.

An den Probestellen A1 und A3 bis A6 können jeweils bis zu fünf verschiedene Rohrleitungsmaterialien in Form von Rohrleitungspassstücken getestet werden (Abbildung 3.10, Foto rechts oben). Die getesteten Werkstoffe der Passstücke sind verschiedene Stähle und glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK). Parallel können pro Position bis zu sechs verschiedene Dichtungsmaterialien zwischen den Passstücken eingebaut und untersucht werden.

An der Probestelle A2 wird ein Werkstoffkonzept für zukünftige großtechnische Absorber getestet, wie es in den 1100 MW<sub>el</sub> Braunkohleblöcken BoA2 & 3 in Neurath für die Absorber der Rauchgasentschwefelungsanlage eingesetzt wird. Es handelt sich dabei um ein Werkstoffkonzept, bei dem der Außenmantel aus Beton mit Bewehrung und der Innenmantel aus Bekoplast™-Polypropylen der

Firma Steuler-Industriewerke GmbH besteht. Zum Testen des Betontestmoduls unter den Prozessbedingungen, die auch in einer Großanlage vorliegen würden, wird das CO<sub>2</sub>-arme CO<sub>2</sub>-Waschmittel vor Eintritt in das Testmodul auf die maximal im Absorber vorliegende Temperatur aufgeheizt (Abbildung 3.10). Zur Einstellung definierter äußerer Einflüsse (Temperaturgradient über die Modulwand) wird es außerdem von außen gekühlt und ist isoliert.



**Abbildung 3.10: Position der Werkstoffproben in der CO<sub>2</sub>-Wäsche**

Mittels der Werkstoffcoupons an den Probestellen B1 bis B8 werden sowohl Kolonnenwerkstoffe als auch die Werkstoffe für Kolonneneinbauten und Packungen, also verschiedene Stähle und Kunststoffe, getestet (Abbildung 3.10, Foto rechts unten).

Die Werkstoffproben werden vor Einbau, Mitten in einer Versuchsphase und beim Ausbau am Ende einer Versuchsphase einer visuellen Prüfung unterzogen. Bei den Metall-Passstücken wird außerdem eine Wanddickenmessung mittels Ultraschall und eine Röntgenuntersuchung durchgeführt. Nach Ausbau der Werkstoffproben werden durch BASF SE folgende Untersuchungen durchgeführt [43]:

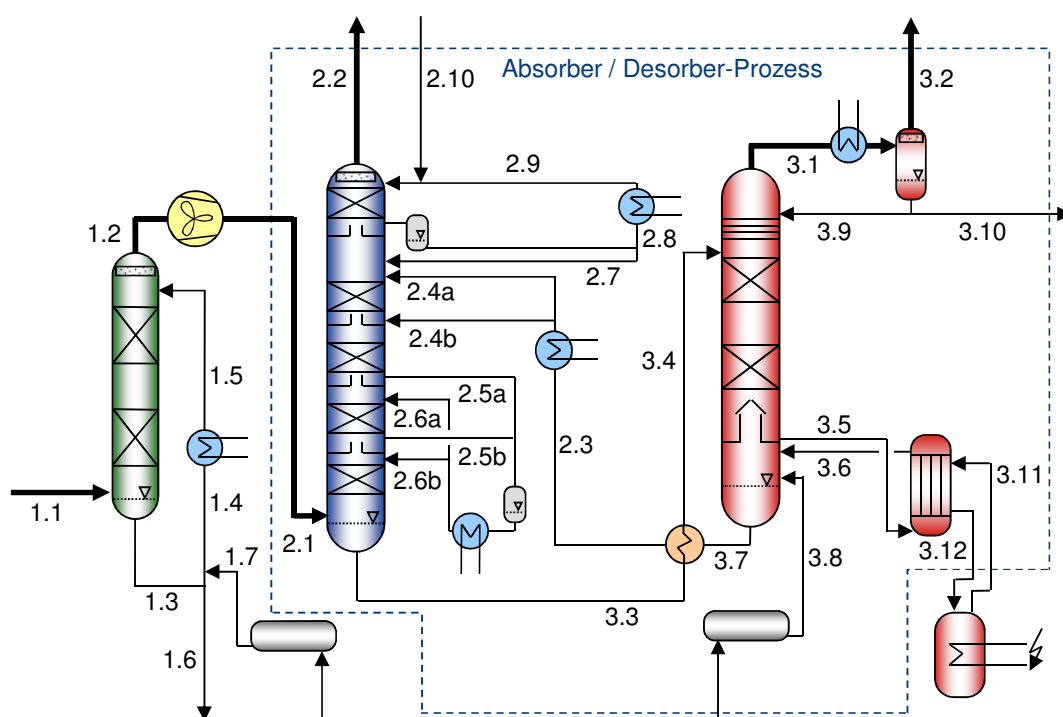
- Es werden Korrosionsuntersuchungen in Anlehnung an DIN EN50905 Teile 1-3, ASTM Standard Practice G 31-72 an den metallischen Prüfmaterialien (Passstücke und Metallcoupons) durchgeführt.

- Die Kunststoffcoupons werden nach DIN EN ISO 527-2, Typ 1BA bearbeitet und mittels Norm-Zugversuchen in Anlehnung an die ISO 4433-2 untersucht.
- An den GFK-Proben werden ebenfalls Zugversuche durchgeführt und es werden Schliffe angefertigt.
- Das Betontestmodul wird einer Haftungsprüfung unterzogen und der PP-Innenmantel wird mittels Zugversuch und auf Masseänderung hin untersucht.

Die Werkstofftests sind ein Teil des experimentellen Untersuchungsprogramms, das an der CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußem durchgeführt wird. Im Abschnitt 6.3.4 werden die Ergebnisse des Untersuchungsprogramms an der CO<sub>2</sub>-Wäsche vorgestellt und in Abschnitt 2.5 wird es in das gesamte Weiterentwicklungsprogramm der CO<sub>2</sub>-Wäschetechnologie für Kraftwerke im Rahmen der Kooperation zwischen RWE, BASF und Linde eingeordnet.

## 4 Charakteristische Kenngrößen und Bilanzen

Charakteristische Kenngrößen der CO<sub>2</sub>-Wäsche-Technologie bieten die Möglichkeit einer schnellen Beschreibung und Bewertung verschiedener Prozessoptimierungen, Betriebsweisen oder CO<sub>2</sub>-Waschmittel untereinander. Kennzahlen wie der spezifische Energiebedarf, die CO<sub>2</sub>-Abscheiderate und der spezifische Waschmittelverlust geben außerdem die Möglichkeit den Prozess der CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußen mit anderen Prozessen und Anlagen zu vergleichen. Mit Hilfe von Bilanzen lassen sich nicht gemessene oder nicht direkt messbare Prozessgrößen ermitteln, Mess- und Analysedaten überprüfen und Betriebszustände der Anlage bewerten.



**Abbildung 4.1:** Nummerierung wesentlicher Stoffströme der CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußen

In Abbildung 4.1 sind die Nummerierungen der Stoffströme der CO<sub>2</sub>-Wäsche dargestellt, die in den kommenden Gleichungen verwendet werden. Die Bezeichnungen von Komponenten und Stoffströmen entsprechen der in

Kapitel 3 eingeführten Nomenklatur (Abbildung 3.2). Die genauen Positionen der jeweiligen Messstellen im Prozess können den Abbildungen in Abschnitt 3.4 entnommen werden (Abbildung 3.5, Abbildung 3.6, Abbildung 3.7 und Abbildung 3.8).

## 4.1 CO<sub>2</sub>-Abscheiderate

Die CO<sub>2</sub>-Abscheiderate ist eine Kenngröße zum Vergleich verschiedener CO<sub>2</sub>-Abtrennprozesse. Die CO<sub>2</sub>-Abscheiderate  $r$  ist definiert als der Quotient des abgetrennten CO<sub>2</sub>-Massenstroms  $\dot{m}_{\text{CO}_2 \text{ abgetrennt}}$  und den in den Absorber eintretenden CO<sub>2</sub>-Massenstrom  $\dot{m}_{\text{CO}_2}^{2.1}$  (Gl. (1)).

$$r = \frac{\dot{m}_{\text{CO}_2 \text{ abgetrennt}}}{\dot{m}_{\text{CO}_2}^{2.1}} \quad \text{Gl. (1)}$$

Wie in den folgenden Gleichungen dargestellt, kann der abgetrennte CO<sub>2</sub>-Massenstrom mit Hilfe verschiedener Messwerte und somit mittels alternativer Berechnungen ermittelt werden (Alternativen 1 bis 4, Gl. (2) bis Gl. (13)):

### Alternative 1: Abgetrennter CO<sub>2</sub>-Massenstrom über Absorberbilanzierung

$$\dot{m}_{\text{CO}_2 \text{ abgetrennt}} = \dot{m}_{\text{CO}_2}^{2.1} - \dot{m}_{\text{CO}_2}^{2.2} \quad \text{Gl. (2)}$$

$$\text{mit } \dot{m}_{\text{CO}_2}^{2.1} = \dot{V}^{2.1} \cdot (1 - x_{\text{H}_2\text{O}}^{2.1}) \cdot \frac{p^{2.1}}{p^{\text{N}}} \cdot \frac{T^{\text{N}}}{(273,15 + T^{2.1})} \cdot x_{\text{CO}_2}^{2.1} \cdot \rho_{\text{CO}_2}^{\text{N}} \quad \text{Gl. (3)}$$

$$\text{mit } x_{\text{H}_2\text{O}}^{2.1} = \frac{p^{\text{sat}}(T^{1.2})}{p^{1.2}} \quad \text{Gl. (4)}$$

Dabei wird der Wassergehalt des Rauchgases am Absorbereintritt  $x_{\text{H}_2\text{O}}^{2.1}$  mittels der Annahme bestimmt, dass das Rauchgas vor dem Gebläse (Stoffstromnummer 1.2, Abbildung 4.1) wassergesättigt (sat) ist (Gl. (4)). Variablen im Normzustand sind mit einem N im Exponenten gekennzeichnet, wobei  $T^{\text{N}} = 273,15 \text{ K}$ ,  $p^{\text{N}} = 1,01325 \text{ bar}$  und  $\rho_{\text{CO}_2}^{\text{N}} = 1,9767 \text{ kg/m}_\text{N}^3$  entspricht. Der Volumenanteil  $x_{\text{CO}_2}$  bezieht sich auf das trockene Rauchgas.

Der CO<sub>2</sub>-Massenstrom des CO<sub>2</sub>-armen Rauchgases am Absorberkopf  $\dot{m}_{\text{CO}_2}^{2.2}$  wird analog zum CO<sub>2</sub>-Massenstrom im Rauchgas am Absorbereintritt  $\dot{m}_{\text{CO}_2}^{2.1}$  nach Gl. (3) und Gl. (4) berechnet.

**Alternative 2: Abgetrennter CO<sub>2</sub>-Massenstrom über CO<sub>2</sub>-Produktstrom**

$$\dot{m}_{\text{CO}_2 \text{ abgetrennt}} = \dot{m}_{\text{CO}_2}^{3.2} \quad \text{Gl. (5)}$$

$$\text{mit } \dot{m}_{\text{CO}_2}^{3.2} = \dot{V}^{3.2} \cdot (1 - x_{\text{H}_2\text{O}}^{3.2}) \cdot \frac{p^{3.2}}{p^N} \cdot \frac{T^N}{(273,15 + T^{3.2})} \rho_{\text{CO}_2}^N \quad \text{Gl. (6)}$$

$$\text{mit } x_{\text{H}_2\text{O}}^{3.2} = \frac{p^{\text{sat}}(T^{3.2})}{p^{3.2}} \quad \text{Gl. (7)}$$

Gl. (6) gilt unter der Annahme, dass alle Komponenten im CO<sub>2</sub>-Produktgas (Stoffstromnummer 3.2) neben CO<sub>2</sub> und Wasser zur Bestimmung des CO<sub>2</sub>-Massenstroms vernachlässigbar sind, d.h.  $x_{\text{CO}_2}^{3.2} = 1$ .

**Alternative 3: Abgetrennter CO<sub>2</sub>-Massenstrom über CO<sub>2</sub>-Gehalte im CO<sub>2</sub>-Waschmittel**

$$\dot{m}_{\text{CO}_2 \text{ abgetrennt}} = \dot{m}_{\text{CO}_2}^{3.3} - \dot{m}_{\text{CO}_2}^{2.3} = \dot{m}^{2.3} \cdot \frac{w_{\text{CO}_2}^{3.3} - w_{\text{CO}_2}^{2.3}}{1 - w_{\text{CO}_2}^{3.3}} \quad \text{Gl. (8)}$$

$$\begin{aligned} \text{mit } \dot{m}_{\text{CO}_2}^{3.3} &= w_{\text{CO}_2}^{3.3} \cdot (\dot{m}^{2.3} - \dot{m}_{\text{CO}_2}^{2.3} + \dot{m}_{\text{CO}_2}^{3.3}) \\ &= w_{\text{CO}_2}^{3.3} \cdot \dot{m}^{2.3} \cdot \frac{1 - w_{\text{CO}_2}^{2.3}}{1 - w_{\text{CO}_2}^{3.3}} \end{aligned} \quad \text{Gl. (9)}$$

$$\text{und } \dot{m}_{\text{CO}_2}^{2.3} = w_{\text{CO}_2}^{2.3} \cdot \dot{m}^{2.3} \quad \text{Gl. (10)}$$

Die Stoffstromnummer 3.3 kennzeichnet das mit CO<sub>2</sub> beladene CO<sub>2</sub>-Waschmittel zwischen Absorber und Desorber und die Stoffstromnummer 2.3 das CO<sub>2</sub>-arme CO<sub>2</sub>-Waschmittel zwischen Desorber und Absorber.

**Alternative 4: Abgetrennter CO<sub>2</sub>-Massenstrom über CO<sub>2</sub>-Gehalte im trockenen Rauchgas am Absorberein- und -austritt**

Die CO<sub>2</sub>-Abscheiderate kann außerdem nach Gl. (11) über die trockenen Stoffmengenströme am Absorberein- und -austritt ermittelt werden.

$$\begin{aligned} r &= \frac{\dot{m}_{\text{CO}_2 \text{ abgetrennt}}}{\dot{m}_{\text{CO}_2}^{2.1}} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2 \text{ abgetrennt}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2}^{2.1}} \\ &= \frac{\dot{n}_{\text{trocken}}^{2.1} \cdot x_{\text{CO}_2}^{2.1} - \dot{n}_{\text{trocken}}^{2.2} \cdot x_{\text{CO}_2}^{2.2}}{\dot{n}_{\text{trocken}}^{2.1} \cdot x_{\text{CO}_2}^{2.1}} \end{aligned} \quad \text{Gl. (11)}$$

Diese Gleichung lässt sich mit Hilfe folgender Annahme vereinfachen. Nach Gl. (12) unterscheidet sich der trockene Stoffmengenstrom des Rauchgases am Absorbereintritt lediglich durch eine reduzierte Menge CO<sub>2</sub> vom trockenen Stoffmengenstrom des CO<sub>2</sub>-armen Rauchgases am Absorbereintritt. Somit kann die CO<sub>2</sub>-Abscheiderate, wie in Gl. (13) dargestellt, über den CO<sub>2</sub>-Gehalt am



Absorbereintritt  $x_{\text{CO}_2}^{2.1}$  und den  $\text{CO}_2$ -Gehalt am Absorbераustritt  $x_{\text{CO}_2}^{2.2}$  berechnet werden [47].

$$\dot{n}_{\text{trocken}}^{2.1} \cdot (1 - x_{\text{CO}_2}^{2.1}) = \dot{n}_{\text{trocken}}^{2.2} \cdot (1 - x_{\text{CO}_2}^{2.2}) \quad \text{Gl. (12)}$$

$$r = \frac{x_{\text{CO}_2}^{2.1} - x_{\text{CO}_2}^{2.2}}{x_{\text{CO}_2}^{2.1} \cdot (1 - x_{\text{CO}_2}^{2.2})} \quad \text{Gl. (13)}$$

Bei Anlagen mit Rauchgaskonditionierung vor dem Absorber, wie beispielsweise NaOH-Zudosierung in der Waschkolonne zur Reduzierung des  $\text{SO}_2$ -Gehalts im Rauchgas, unterscheidet sich der  $\text{CO}_2$ -Gehalt am Absorbereintritt vom  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Kraftwerksrauchgases, da ein kleiner Teil des  $\text{CO}_2$  bereits in der Waschkolonne gebunden wird.

Für Großanlagen werden in der Regel  $\text{CO}_2$ -Abscheideraten von 90 % angestrebt, da dort das wirtschaftliche Optimum erwartet wird. Technikumsanlagen und kleinere Pilotanlagen schaffen diese  $\text{CO}_2$ -Abscheiderate auf Grund fehlender Bauhöhe des Absorbers häufig nicht, wodurch die prozessbedingt maximal mögliche  $\text{CO}_2$ -Beladung des  $\text{CO}_2$ -Waschmittels im Absorbersumpf nicht erreicht wird. Da dies Auswirkungen auf den gesamten Absorptions/Desorptions-Mechanismus einer  $\text{CO}_2$ -Wäsche hat, lassen sich mit diesen Anlagen  $\text{CO}_2$ -Waschmittel zwar qualitativ gut vergleichen, die für ein Prozess-Scale-Up notwendigen absoluten Kenngrößen lassen sich jedoch nicht belastbar ermitteln.

## 4.2 Spezifischer Energiebedarf

Die wichtigste Kenngröße, über die verschiedene  $\text{CO}_2$ -Wäscheprozesse und  $\text{CO}_2$ -Waschmittel miteinander verglichen und über die Prozess- und Betriebsvarianten bewertet werden, ist der spezifische Energiebedarf. Der spezifische Energiebedarf  $q$  ist definiert als das Verhältnis vom zur Waschmittelregeneration ( $\text{WMreg}$ ) benötigten Wärmestrom  $\dot{Q}_{\text{WMreg}}$  zum abgetrennten  $\text{CO}_2$ -Massenstrom  $\dot{m}_{\text{CO}_2 \text{ abgetrennt}}$  (Gl. (14)).

$$q = \frac{\dot{Q}_{\text{WMreg}}}{\dot{m}_{\text{CO}_2 \text{ abgetrennt}}} \quad \text{Gl. (14)}$$

Der spezifische Energiebedarf kann auf unterschiedlichen Wegen und aus verschiedenen Messwerten berechnet werden, wie die alternativen Berechnungen des abgetrennten  $\text{CO}_2$ -Massenstroms (Gl. (2) bis Gl. (10), Abschnitt 4.1) und des benötigten Wärmestroms (Gl. (15) bis Gl. (17)) zeigen.

### Alternative 1: Wärmestrom über Verdampfer, wasserseitig über Kondensat

$$\dot{Q}_{\text{WMreg}} = \dot{Q}^{\text{Verdampfer}} = \dot{m}^{3.12} \cdot [h^{3.11}(p^{3.11}) - h^{3.12}(p^{3.11}, T^{3.12})] \quad \text{Gl. (15)}$$

Die im Exponenten dargestellten Stoffstromnummerierungen 3.11 bzw. 3.12 kennzeichnen den Vorlauf zum Verdampfer (Sattdampf) bzw. den Rücklauf vom Verdampfer (unterkühltes Kondensat) (Abbildung 4.1).  $h^{3.11}$  ist dabei die spezifische Enthalpie des Wasserdampfes im Sättigungszustand am Eintritt des Verdampfers und  $h^{3.2}$  ist die Enthalpie des unterkühlten Kondensats am Austritt des Verdampfers.

### Alternative 2: Wärmestrom über Verdampfer, wasserseitig über Dampf

$$\dot{Q}_{\text{WMreg}} = \dot{Q}^{\text{Verdampfer}} = \dot{m}^{3.11} \cdot [h^{3.11}(p^{3.11}) - h^{3.12}(p^{3.11}, T^{3.12})] \quad \text{Gl. (16)}$$

Die Berechnungsmethode entspricht Gl. (15), wobei statt des gemessenen Kondensatmassenstroms des Verdampfers  $\dot{m}^{3.12}$  der gemessene Dampfmassestrom  $\dot{m}^{3.11}$  herangezogen wird (Gl. (16)).

### Alternative 3: Wärmestrom über Dampferzeugerleistung

$$\dot{Q}_{\text{WMreg}} = \dot{Q}^{\text{Verdampfer}} = \eta^{\text{Dampferzeuger}} \cdot P_{el}^{\text{Dampferzeuger}} \quad \text{Gl. (17)}$$

In Gl. (17) ist  $\eta^{\text{Dampferzeuger}}$  der Wirkungsgrad des Dampferzeugers und  $P_{el}^{\text{Dampferzeuger}}$  die elektrische Leistungsaufnahme des Dampferzeugers.

Eine weitere Möglichkeit den Wärmestrom zu bestimmen wäre, aminseitig über den Verdampfer zu bilanzieren. Die Enthalpien in diesem komplexen Mehrstoffsystem hängen jedoch nicht nur vom Druck und der Temperatur ab. Auch die jeweilige Zusammensetzung des CO<sub>2</sub>-Waschmittels (Konzentration H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, Amin) muss zur Ermittlung der Enthalpien bekannt sein. Sie ist jedoch abhängig von der aktuellen Betriebsweise der Anlage und den Randbedingungen des Prozesses und wird nicht kontinuierlich gemessen. Damit ist diese Methode deutlich aufwändiger und fehleranfälliger als der wasser-/dampfseitige Ermittlungsweg (Alternative 1 und 2, Gl. (15) bzw. Gl. (16)).

60 % bis 80 % des durch CO<sub>2</sub>-Wäschen bedingten Gesamtwirkungsgradverlustes des Kraftwerks sind auf den Dampfbedarf zur Regeneration des CO<sub>2</sub>-Waschmittels zurückzuführen. Da die Minimierung des Gesamtwirkungsgradverlustes die Schlüsselgröße zur Minimierung der Betriebskosten ist, ist der

spezifische Energiebedarf  $q$  eine Schlüsselgröße zur Bewertung von CO<sub>2</sub>-Wäsche-technologien und CO<sub>2</sub>-Waschmitteln.

Der spezifische Energiebedarf  $q$ , in den nur der Wärmebedarf für die Waschmittelregeneration einfließt, ist für die Bewertung einer CO<sub>2</sub>-Wäsche-technologie alleine jedoch nicht ausreichend, da sich die technisch-wirtschaftliche Leistungsmerkmale der Technologie grundsätzlich erst bei gleichzeitiger Betrachtung des Gesamtaufwandes für die Bereitstellung der Energie zur Regeneration erschließt (Kraftwerksintegration). Gerade die Bewertung unterschiedlicher CO<sub>2</sub>-Wäsche-technologien darf nicht auf zu wenige Kenngrößen reduziert werden, da dies zu fehlerhaften Einschätzungen führen kann. Um die Vergleichbarkeit von Kenngrößen sicherzustellen, müssen auch die Bilanzgrenzen vergleichbar sein, also beispielsweise die Betrachtung des Gesamtkraftwerks mit integrierter CO<sub>2</sub>-Wäsche inklusive CO<sub>2</sub>-Kompression oder CO<sub>2</sub>-Verflüssigung auf die gleichen CO<sub>2</sub>-Zustandsgrößen an der Bilanzgrenze. Erst dann sind belastbare Vergleiche unterschiedlicher CO<sub>2</sub>-Abtrenntechnologien möglich.

So haben beispielsweise Tests mit einem Brüdenverdichter im Desorber an der CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlage in Esbjerg, Dänemark gezeigt, dass sich mit Hilfe der Brüdenkompression der spezifische Energiebedarf, also der Wärmebedarf zur Waschmittelregeneration, bei dem CO<sub>2</sub>-Waschmittel MEA um 20 % von 3600 MJ/tCO<sub>2</sub> auf 2900 MJ/tCO<sub>2</sub> senken lässt [44]. Doch gerade bei den getesteten CO<sub>2</sub>-Waschmitteln mit einem geringen spezifischen Energiebedarf als bei MEA wird dieser positive Effekt durch einen höheren Gesamtenergiebedarf und höhere Investitions-, Instandhaltungs- und Wartungskosten überkompensiert.

### 4.3 Waschmittelverlust

Der sog. spezifische Waschmittelverlust  $\psi$  wird in der Regel als Verhältnis des Aminverlustes  $\Delta m_{Amin}$  zu der im gleichen Zeitraum abgetrennten Masse CO<sub>2</sub>  $m_{CO_2 \text{ abgetrennt}}$  angegeben (Gl. (18)). CO<sub>2</sub>, welches in der Waschkolonne unter Umständen bereits mit abgeschieden wird, wird bei der Betrachtung des spezifischen Waschmittelverlustes nicht mit berücksichtigt. Somit wird die Bilanzierungsgrenze um den Absorber/Desorber-Prozess gezogen (Abbildung 4.1).

$$\psi = \frac{\Delta m_{Amin}}{m_{CO_2 \text{ abgetrennt}}} = \frac{m_{Amin}(t_1) - m_{Amin}(t_2)}{\int_{t_1}^{t_2} \dot{m}_{CO_2 \text{ abgetrennt}} dt} \quad \text{Gl. (18)}$$

Waschmittelverlust bedeutet, dass die Aminmenge in der CO<sub>2</sub>-Wäsche abnimmt und dies sowohl durch den Austrag von Amin über die austretenden Gas- und Kondensatströme, als auch in Folge von Degradationsvorgängen. Der Verlust an CO<sub>2</sub>-Waschmittel während des Betriebs kann aus den direkten Aminverlusten und den flüchtigen oder schwerflüchtigen, im Prozess verbleibenden Degradationsprodukten auf unterschiedlichen Wegen ermittelt werden.

Die bei der Waschmitteldegradation ablaufenden Vorgänge unterteilt man in zwei Gruppen: Oxidationsreaktionen und thermische Zersetzung. So führt der im Rauchgas vorhandene Sauerstoff zur Oxidation des Amins, wodurch unter anderem Ammoniak und Aldehyde, sowie organische Säuren entstehen. Ammoniak und Aldehyde sind flüchtig und können entsprechend im austretenden CO<sub>2</sub>-armen Rauchgas und im CO<sub>2</sub>-Produktstrom nachgewiesen werden.

Die organischen Säuren können auf vielfältige Weise mit den basischen Aminen reagieren, so dass die Amine kein CO<sub>2</sub> mehr binden können. Auch anorganische Säuren, die beispielsweise durch die mit dem Rauchgas eingetragenen sauren Gase SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> entstehen, führen zur Degradation der Amine und somit zur Bildung von Heat Stable Salts. Heat Stable Salts sind schwersiedend und sammeln sich im CO<sub>2</sub>-Waschmittel an.

Thermische Degradation des Amins kann weitestgehend vermieden werden, indem für das jeweilig eingesetzte Amin die Prozesstemperaturen, aber auch lokale Temperaturspitzen unterhalb einer auf Basis von Betriebserfahrungen (Zersetzungsrate, Eigenschaften der Zersetzungsprodukte) und Optimierungsrechnungen zur Wirtschaftlichkeit (Energiebedarf vs. Waschmittelverlust) festzulegenden maximal zulässigen Temperatur bleiben. Die maximal zulässige Prozesstemperatur ist entsprechend kein scharfer Temperaturgrenzwert. Sie muss für jede Aminlösung individuell ermittelt werden. Nach Erfahrungen aus anderen Pilot- und Technikumsanlagen liegt diese für einen Dauerbetrieb maximal zulässige Temperatur für MEA bei ca. 125 °C im Desorbersumpf und im Verdampfer [45].

Neben den beiden beschriebenen Degradationsmechanismen laufen eine Vielzahl weiterer Reaktionen ab, die zu Aminverlusten führen. Spurstoffe, die über das Rauchgas ins CO<sub>2</sub>-Waschmittel eingetragen werden und sich mit der Zeit anreichern, können katalytisch für Zersetzungsreaktionen wirken oder Auswirkungen auf das Korrosionsverhalten des CO<sub>2</sub>-Waschmittels haben. Auch die durch Korrosion freigesetzten Metallionen (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>) stehen im Verdacht Zersetzungsreaktionen zu katalysieren [46]. Bei der Bilanzierung des Waschmittelverlustes spielen diese Nebenreaktionen jedoch eine untergeordnete Rolle, wie die in Niederaußem gewonnenen Ergebnisse zeigen (Abschnitt 6.3.3).

Damit lässt sich der Waschmittelverlust über die Abnahme des Amininventars im Waschmittelkreislauf ermitteln (Gl. (19)). Des Weiteren lässt er sich, falls der Reaktionsmechanismus der Degradation ausreichend bekannt ist oder sinnvolle Annahmen getroffen werden können, über die Amingehalte, die Konzentrationen an flüchtigen Degradationsprodukten in den austretenden Gasströmen und die Konzentrationen an schwersiedenden Degradationsprodukten im CO<sub>2</sub>-Waschmittel (Gl. (20)) ermitteln.

Falls zum Zeitpunkt  $t_1$  die Betriebsbedingungen vergleichbar mit den Betriebsbedingungen zum Zeitpunkt  $t_2$  sind, lässt sich die Abnahme des Inventars an Aminen im Waschmittelkreislauf der CO<sub>2</sub>-Wäsche über die Änderung der Füllstände im Waschmittelkreislauf und die Analyse der Waschmittelzusammensetzung (Amin, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, Spurstoffe) zum Zeitpunkt  $t_1$  und  $t_2$  bestimmen (Gl. (19)). Das Amininventar ändert sich jedoch nicht nur durch die Waschmitteldegradation und die Waschmittelemissionen, sondern auch durch Waschmittelprobenahmen und die Zugabe von frischem CO<sub>2</sub>-Waschmittel (Stoffstromnummer 3.8) in den Waschmittelkreislauf.

$$\begin{aligned}
 \Delta m_{\text{Amin}} &= m_{\text{Amin}}(t_1) - m_{\text{Amin}}(t_2) \\
 &= m_{\text{Amininventar}}(t_1) - m_{\text{Amininventar}}(t_2) \\
 &\quad - \sum_{i=1}^n \left[ m_{\text{WM},i}^{\text{Probe}} \cdot (1 - w_{\text{H}_2\text{O},i}^{\text{Probe}} - w_{\text{CO}_2,i}^{\text{Probe}} - w_{\text{Spurstoffe},i}^{\text{Probe}}) \right] \\
 &\quad + \sum_{j=1}^m \left[ m_j^{3.8} \cdot w_{\text{Amin},j}^{3.8} \right]
 \end{aligned} \tag{19}$$

$n$  und  $m$  sind in Gl. (19) jeweils die Anzahl der im Zeitraum zwischen  $t_1$  und  $t_2$  entnommenen Waschmittelproben bzw. die Anzahl der aus dem Waschmitteltank nachgefüllten Waschmittelmengen.

Da das Nachfüllen von frischem CO<sub>2</sub>-Waschmittel die Leistung des CO<sub>2</sub>-Waschmittels und das Degradationsverhalten beeinflussen kann, wird zur Bestimmung des Waschmittelverlustes über die Degradationsprodukte ein Zeitraum  $t_1$  bis  $t_2$  gewählt, in dem kein Waschmittel nachgefüllt wird.

Zur Ermittlung des Aminverlustes über den Gehalt der flüchtigen Degradationsprodukte  $k$  und der nicht flüchtigen Degradationsprodukte  $l$  muss der jeweilige Reaktionsmechanismus oder zumindest das stöchiometrische Verhältnis zwischen Amin und den Zersetzungsprodukten bekannt sein (Gl. (20), Gl. (21) und Gl. (22)). Darüber wird die Menge degradiertes Aminmoleküle pro Molekül der jeweiligen Degradationskomponente  $k$  bzw.  $l$  und somit auch eine theoretische Konzentration der degradierten Amine  $c_{\text{degradiertes Amin}}$  ermittelt (Gl. (20), Gl. (21) und Gl. (22)). Bei der Summierung der pro Degradationskomponente ermittelten äquivalenten spezifischen Aminverluste ist ebenfalls die

Berücksichtigung des Reaktionsmechanismus der Amindegradation sehr wichtig, da zum Beispiel ein Aminmolekül mehrere Moleküle Degradationsprodukte bilden kann.

Die Bestimmung des Aminverlustes über die Emissionsmessungen und die schwersiedenden Degradationsprodukte entspricht demnach der Summe an emittierten Aminen im CO<sub>2</sub>-armen Rauchgas und im CO<sub>2</sub>-Produktgas und der Summe der aus dem jeweiligen Reaktionsmechanismus der Degradation ermittelten korrespondierenden Masse der degradierten Amine, der sog. äquivalenten spezifischen Aminverluste (Gl. (20)). Die äquivalenten spezifischen Aminverluste werden dabei mittels der Konzentrationen an Degradationsprodukten in den austretenden Gasströmen und der Zunahme an Degradationsprodukten im Waschmittelkreislauf im Zeitraum zwischen  $t_1$  und  $t_2$  ermittelt. Dabei wird berücksichtigt, dass ein Teil der Degradationsprodukte über die Waschmittelprobenahmen in diesem Zeitraum aus der CO<sub>2</sub>-Wäsche entfernt wird.

$$\begin{aligned}
 \Delta m_{\text{Amin}} &= m_{\text{Amin}}(t_1) - m_{\text{Amin}}(t_2) \\
 &= \bar{w}_{\text{Amin}}^{2.2} \cdot \int_{t_1}^{t_2} \dot{m}^{2.2} dt + \bar{w}_{\text{Amin}}^{3.2} \cdot \int_{t_1}^{t_2} \dot{m}^{3.2} dt \\
 &+ M_{\text{Amin}} \cdot \sum_{k=1}^n (\bar{c}_{\text{degradiertes Amin},k}^{2.2}) \cdot \int_{t_1}^{t_2} \dot{V}^{2.2} dt \\
 &+ M_{\text{Amin}} \cdot \sum_{k=1}^n (\bar{c}_{\text{degradiertes Amin},k}^{3.2}) \cdot \int_{t_1}^{t_2} \dot{V}^{3.2} dt \\
 &+ M_{\text{Amin}} \cdot (n_{\text{degradiertes Amin}}(t_2) - n_{\text{degradiertes Amin}}(t_1) + n_{\text{degradiertes Amin}}^{\text{Proben}})
 \end{aligned} \tag{20}$$

$$\text{mit } n_{\text{degradiertes Amin}}(t) = \sum_{l=1}^m c_{\text{degradiertes Amin},l}(t) \cdot V_{\text{WMohneCO}_2}(t) \tag{21}$$

$$\text{und } n_{\text{degradiertes Amin}}^{\text{Proben}} = \sum_{j=1}^m \bar{c}_{\text{degradiertes Amin},j} \cdot \sum_{h=1}^o V_{\text{WMohneCO}_2,h}^{\text{Proben}} \tag{22}$$

In Gl. (20) müssen für die Massenanteile  $w_{\text{Amin}}$  und Konzentrationen  $c_{\text{degradiertes Amin}}$  der Amine bzw. der Degradationsprodukte im CO<sub>2</sub>-armen Rauchgas und im CO<sub>2</sub>-Produktgas für den jeweiligen Zeitraum zwischen  $t_1$  und  $t_2$  auf Grund fehlender kontinuierlicher Messungen geeignete Mittelwerte  $\bar{c}$  bzw.  $\bar{w}$  aus Einzelmessungen eingesetzt werden. Falls mehrere geeignete Mittelwerte vorliegen, müssen die Integrale über die jeweiligen Zeiträume aufgeteilt werden.  $n_{\text{degradiertes Amin}}^{\text{Proben}}$  beschreibt den äquivalenten Aminverlust durch die Summe an Degradationsprodukten, die durch die Probenahmen aus der Anlage im Zeitraum zwischen  $t_1$  und  $t_2$  entfernt wurden.

$n$  in Gl. (20) und  $m$  in Gl. (21) und Gl. (22) sind die Anzahl der verschiedenen Degradationsprodukte.  $o$  in Gl. (22) ist die Anzahl an Waschmittelproben, die im Zeitraum zwischen  $t_1$  und  $t_2$  genommen wurden.

Da die Gehalte an Degradationsprodukten in ausgekochten, also CO<sub>2</sub>-freien Waschmittelproben analysiert werden, sind in Gl. (21) und Gl. (22) die jeweiligen nicht mit CO<sub>2</sub> beladenen Waschmittelvolumen des Waschmittelkreislaufs der CO<sub>2</sub>-Wäsche und der Waschmittelproben  $V_{\text{WM ohne CO}_2}$  und  $V_{\text{WM ohne CO}_2}^{\text{Proben}}$  zu verwenden. Dazu wird das tatsächliche Waschmittelvolumen über die jeweilig analysierte Zusammensetzung umgerechnet.

Das Waschmittelvolumen in der CO<sub>2</sub>-Wäsche kann nur bei einer Neubefüllung der CO<sub>2</sub>-Wäsche exakt bestimmt werden. Im laufenden Betrieb kann es hingegen nur auf Basis der bei mehreren Versuchskampagnen mit Entleerungen und anschließender Neubefüllung der Anlage gesammelten Betriebserfahrungen abgeschätzt werden, die ein breites Spektrum an Betriebszuständen mit unterschiedlichem Waschmittelinventar, den gemessenen Füllständen, den Betriebsbedingungen und der jeweiligen Waschmittelzusammensetzung umfassen.

Die Waschmittelverluste werden aus folgenden Gründen während der Langzeitversuche ermittelt:

- Das Amininventar und die Reduzierung des Amininventars kann nur während konstanter Betriebsbedingungen (konstante Umlaufrate und konstanter CO<sub>2</sub>- und Wassergehalt im CO<sub>2</sub>-Waschmittel) belastbar ermittelt werden.
- Die Ermittlung der Degradationsproduktgehalte im CO<sub>2</sub>-armen Rauchgas und im CO<sub>2</sub>-Produktgas erfolgt nicht kontinuierlich, sondern in Einzelmessungen am Ende eines Langzeitversuchs (Abschnitt 5.2.3, Sonderuntersuchungsprogramm). Zur Ermittlung des generellen Waschmittelverlustes durch Extrapolation der in dem kurzen Messzeitraum ermittelten Werte muss daher ein auf den üblichen Betrieb übertragbarer Anlagenzustand sichergestellt werden.

## 4.4 Bilanzierung der CO<sub>2</sub>-Wäsche Niederaußem

Die Bilanzierungen des Prozesses dienen vor allem der betrieblichen Überwachung und der qualitativen Bewertung der jeweiligen Versuchsergebnisse. Lassen sich die CO<sub>2</sub>-, Wasser-, Gesamtmassen- oder die Energiebilanzen über die Wärmeübertrager nicht schließen, ist dies entweder auf fehlerhafte oder

ungenauere Mess- und Analysedaten zurückzuführen oder auf einen instationären Betriebszustand.

Aus diesem Grund sind die Bilanzen Teil des im Rahmen einer Diplomarbeit speziell für die CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußem entwickelten Auswerteprogramms [47]. In diesem Auswerteprogramm sind neben den benötigten Wasserdampfdaten auch einige zur Energiebilanzierung benötigte Stoffdaten des CO<sub>2</sub>-Waschmittels hinterlegt, wie beispielsweise die Wärmekapazität in Abhängigkeit von der jeweiligen Temperatur und der CO<sub>2</sub>- und Amingehalte.

Eine Auswahl der wichtigsten Bilanzen des Absorptions/Desorptions-Prozesses (ohne Rauchgaskühlung/Konditionierung, d. h. ohne die Waschkolonne), sowie die jeweils zur Bilanzierung benötigten Mess- und Analysewerte aus der CO<sub>2</sub>-Wäsche Niederaußem ist im Folgenden angegeben.

### Gesamtmassenbilanz:

$$0 = \dot{m}^{2.1} - \dot{m}^{2.2} + \dot{m}^{2.10} - \dot{m}^{3.2} + \dot{m}^{3.8} - \dot{m}^{3.10} + \Delta \dot{m}_{\text{WM/Wasserinventar}} \quad \text{Gl. (23)}$$

Die Gesamtmassenbilanz beschreibt die Summe aller in den Absorber/Desorber-Prozess ein- und austretenden Massenströme und der jeweiligen Änderung des Waschmittel (WM)- und Wasserinventars im Absorber/Desorber-Prozess  $\Delta \dot{m}_{\text{WM/Wasserinventar}}$  (Gl. (23)). Bei unveränderten Betriebsbedingungen wird die Änderung des Waschmittel- und Wasserinventars über die Füllstandsmessungen im Sumpf des Absorbers, im Sumpf des Desorbers und im Vorlagebehälter der Pumpe des Zwischenkühlers sowie mittels der entsprechenden Dichtemessungen ermittelt. Hinzu kommen die Änderungen des Wasserinventars im Vorlagebehälter der Pumpe der Wasserwäsche und im Kondensatabscheider.

Die Massenströme des Rauchgases (Stoffstromnummer 2.1, Abbildung 4.1), des CO<sub>2</sub>-armen Rauchgases (Stoffstromnummer 2.2) und des Produktgases (Stoffstromnummer 3.2) sind Funktionen der Volumenstrommessungen und der jeweiligen Drücke, Temperaturen und analysierten Zusammensetzungen. Der jeweilige Massenstrom des Prozesswassers (Stoffstromnummer 2.10), des Überschusswassers (Stoffstromnummer 3.10) und des frischen Waschmittels (Stoffstromnummer 3.8) wird direkt gemessen.

### CO<sub>2</sub>-Bilanz:

$$0 = \dot{m}_{\text{CO}_2}^{2.1} - \dot{m}_{\text{CO}_2}^{2.2} - \dot{m}_{\text{CO}_2}^{3.2} = \dot{m}_{\text{CO}_2}^{2.1} - \dot{m}_{\text{CO}_2}^{2.2} - (\dot{m}_{\text{CO}_2}^{3.3} - \dot{m}_{\text{CO}_2}^{2.3}) \quad \text{Gl. (24)}$$



Gl. (3), Gl. (4), Gl. (6), Gl. (7), Gl. (9) und Gl. (10) geben die Berechnung der jeweiligen CO<sub>2</sub>-Massenströme der CO<sub>2</sub>-Bilanz (Gl. (24)) aus Mess- und Analysewerten der CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußern wieder. Die Positionen der jeweiligen Mess- und Probenahmestellen sind Abschnitt 3.4 und 3.5 zu entnehmen. Da die CO<sub>2</sub>-Bilanz die Chemie des Absorbtions/Desorbions-Prozesses widerspiegelt, ist sie ein guter Indikator dafür, ob sich die CO<sub>2</sub>-Wäsche in einem stationären oder instationären Betriebszustand befindet.

### Wasserbilanz:

$$0 = \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{2.1} - \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{2.2} + \dot{m}^{2.10} - \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{3.2} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{3.8} - \dot{m}^{3.10} + \Delta \dot{m}_{\text{Wasserinventar}} \quad \text{Gl. (25)}$$

Die in Gl. (25) angegebene Wasserbilanz beschreibt die Summe aller in den Absorber/Desorber-Prozess ein- und austretenden Wasserströme und der Änderung des Wasserinventars in der Wasserwäsche im Kondensatabscheider und im Waschmittelkreislauf. Da die Gasströme wassergesättigt sind, wird der Wasseranteil der Gasströme über die jeweilige Taupunkttemperatur bestimmt. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Taupunkttemperatur des in den Absorber eintretenden Rauchgases nicht der Temperatur vor dem Absorbereintritt (Stoffstromnummer 2.1, Abbildung 4.1), sondern der vor dem Gebläse (Stoffstromnummer 1.2) entspricht.

Der Wasseranteil des zugeführten frischen CO<sub>2</sub>-Waschmittels (Stoffstromnummer 3.8) wird mittels Massendurchflussmesser und Analyse der Zusammensetzung des frischen CO<sub>2</sub>-Waschmittels (H<sub>2</sub>O-, Amingehalt) bestimmt. Die Änderung des Wasserinventars wird über alle Füllstandsmessungen des Absorber/Desorber-Prozesses und die Analysen der Zusammensetzung des CO<sub>2</sub>-reichen und CO<sub>2</sub>-armen CO<sub>2</sub>-Waschmittels ermittelt (Abschnitt 3.4.1 und Abschnitt 3.5).

### Energiebilanzen der Wärmeübertrager:

Die nachfolgende Energiebilanz gilt für sämtliche Wärmeübertrager, allerdings nicht für den Verdampfer am Desorbersumpf und den Kondensator am Desorberkopf.

$$0 = \sum_{i=1}^2 \left[ \dot{m}_i^{\text{WÜ}} \cdot \int_{T_i^{\text{WÜEintritt},i}}^{T_i^{\text{WÜAustritt},i}} c_{p,i}(T) dT \right] + \dot{Q}_{\text{Verlust}}^{\text{WÜ}} \quad \text{Gl. (26)}$$

In Gl. (26) sind  $i$  die den jeweiligen Wärmeübertrager durchströmende Medien (CO<sub>2</sub>-Waschmittel, Kondensat und Kühlwasser). WÜ wird hier und in den kommenden Gleichungen als Abkürzung für Wärmeübertrager verwendet. Mit Hilfe der Energiebilanzen um die Wärmeübertrager wird die Konsistenz der

Messwerte und die Qualität der Stoffdatenmodelle des CO<sub>2</sub>-Waschmittels überprüft.

Die spezifische Wärmekapazität des jeweiligen Waschmittelstroms ist nicht nur von der jeweiligen Temperatur, sondern auch von der jeweiligen Zusammensetzung (Amin-, Wasser-, CO<sub>2</sub>-Gehalt) abhängig. Die entsprechenden im Auswerteprogramm der CO<sub>2</sub>-Wäsche hinterlegten Daten zur Wärmekapazität der CO<sub>2</sub>-Waschmittel basieren auf Literaturdaten und den Modellen von BASF [48]. Für Monoethanolamin liegen folgende Daten der spezifischen Wärmekapazität in einem Temperaturbereich zwischen 40 °C und 130 °C tabellarisch vor:

- für 20 w% MEA-Lösung mit CO<sub>2</sub>-Gehalten bis 6,72 g<sub>CO2</sub>/g<sub>Lösungsmittel</sub>
- für 30 w% MEA-Lösung mit CO<sub>2</sub>-Gehalten bis 9,75 g<sub>CO2</sub>/g<sub>Lösungsmittel</sub>
- für 40 w% MEA-Lösung mit CO<sub>2</sub>-Gehalten bis 12,59 g<sub>CO2</sub>/g<sub>Lösungsmittel</sub>

Dabei ist Lösungsmittel gleichbedeutend mit CO<sub>2</sub>-freiem CO<sub>2</sub>-Waschmittel.

Damit lässt sich über lineare Interpolation und Ausgleichsrechnungen der Tabellenwerte zwischen den jeweiligen Kurven der Amingehalte und der CO<sub>2</sub>-Gehalte ein Polynom der spezifischen Wärmekapazität der jeweiligen Waschmittelströme in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmen. Mittels Integration dieses Polynoms wird die entsprechende spezifische Enthalpie ermittelt.

### Energiebilanzen des Verdampfers und des Kondensators des Desorbers:

$$\begin{aligned}
 0 = & \dot{m}_{\text{Amin}}^{3.5/3.6} \cdot \int_{T^{3.5}}^{T^{3.6}} c_{p,\text{Amin}}(T) dT + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O, flüssig}}^{3.6} \int_{T^{3.5}}^{T^{3.6}} c_{p,\text{H}_2\text{O}}(T) dT \\
 & + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O-Dampf}}^{3.6} \cdot [h_{\text{H}_2\text{O}}^{3.6}(T^{3.6}) - h_{\text{H}_2\text{O}}^{3.5}(p^{3.6}, T^{3.5})] \\
 & - \dot{m}^{3.11/3.12} \cdot [h^{3.11}(p^{3.11}) - h^{3.12}(p^{3.11}, T^{3.12})] + \dot{Q}_{\text{Verlust}}
 \end{aligned}
 \tag{27}$$

Die in Gl. (27) angegebene Energiebilanz beschreibt die Summe aller in den Verdampfer ein- und austretenden Enthalpieströme, sowie den Wärmeverlust des Verdampfers am Sumpf des Desorbers. Das Wasser im CO<sub>2</sub>-Waschmittel wird im Verdampfer nur teilweise verdampft. Somit ist  $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O-Dampf}}^{3.6}$  der dampfförmig vorliegende Anteil des Wassers im CO<sub>2</sub>-Waschmittel am Austritt des Verdampfers und  $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O, flüssig}}^{3.6}$  der nicht verdampfte und damit flüssige Anteil des Wassers des Stoffstroms 3.6 (Abbildung 4.1). Am waschmittelseitigen Austritt des Verdampfers liegt somit Dampf im Sättigungszustand vor (Stoffstrom 3.6,  $h_{\text{H}_2\text{O}}^{3.6}$ ). Die wasserseitigen Enthalpieströme werden wie in Gl. (15) oder Gl. (16) vorgestellt bestimmt (Stoffströme 3.11 und 3.12), wobei  $h^{3.11}$  die Enthalpie des Dampfstroms im Sättigungszustand beschreibt.

$$\begin{aligned}
 0 = & \dot{m}_{\text{KW}}^{\text{Kond}} \cdot \int_{T_{\text{KW}}^{\text{KondEintritt}}}^{T_{\text{KW}}^{\text{KondAustritt}}} c_{p,\text{KW}}(T) dT \\
 & - \dot{m}_{\text{CO}_2}^{3.1/3.2} \cdot \int_{T^{3.2}}^{T^{3.1}} c_{p,\text{CO}_2}(T) dT - \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{3.2} \int_{T^{3.2}}^{T^{3.1}} c_{p,\text{H}_2\text{O}}(T) dT \\
 & - (\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{3.9} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{3.10}) \cdot [h_{\text{H}_2\text{O}}^{3.1}(T^{3.1}) - h_{\text{H}_2\text{O}}^{3.9/3.10}(p^{3.2}, T^{3.9/3.10})] + \dot{Q}_{\text{Verlust}}
 \end{aligned} \tag{28}$$

Die in Gl. (28) angegebene Energiebilanz beschreibt die Summe aller in den Kondensator ein- und austretenden Enthalpieströme, sowie den Wärmeverlust des Kondensators am Kopf des Desorbers. Kond wird in dieser Gleichung als Abkürzung für Kondensator verwendet und KW für Kühlwasser. Der Enthalpiestrom am Eintritt des Kondensators wird als Summe der Enthalpieströme des eintretenden  $\text{CO}_2$ , des Wasserdampfes der im Kondensator kondensiert wird und des Wasserdampfes der nicht kondensiert wird betrachtet (Stoffstromnummer 3.1, Abbildung 4.1). Dabei ist  $h_{\text{H}_2\text{O}}^{3.1}$  die Enthalpie des Wasserdampfes in Stoffstrom 3.1 im Sättigungszustand.

Auf die Ermittlung des Energiebedarfs für die Regeneration des  $\text{CO}_2$ -Waschmittels, d. h. die Desorption des  $\text{CO}_2$  vom  $\text{CO}_2$ -beladenen  $\text{CO}_2$ -Waschmittel im Desorber, wird im folgenden Abschnitt 4.5 eingegangen.

## 4.5 Energiebedarf zur $\text{CO}_2$ -Waschmittel Regeneration

Der Energiebedarf zur Regeneration des  $\text{CO}_2$ -Waschmittels und damit der spezifische Energiebedarf  $q$  nach Gl. (14) setzt sich aus den folgenden Energieanteilen zusammen:

- Sensible Wärme zur Erwärmung des Waschmittelstroms und des Kondensatrücklaufs (Gl. (30)),
- Verdampfung von Wasser im Desorber als Strippdampf (Gl. (36)) und
- Desorptionsenthalpie zur Trennung des  $\text{CO}_2$  vom Amin (Gl. (39)).

$$q = \frac{\dot{Q}_{\text{sensibleWärme}} + \dot{Q}_{\text{Strippdampf}} + \dot{Q}_{\text{Desorption}}}{\dot{m}_{\text{CO}_2 \text{ abgetrennt}}} = \frac{\dot{Q}_{\text{WMreg}}}{\dot{m}_{\text{CO}_2 \text{ abgetrennt}}} \tag{29}$$

Die sensible Wärme wird über die in den Desorber ein- und austretenden Enthalpieströme, das heißt des  $\text{CO}_2$ -armen  $\text{CO}_2$ -Waschmittels (Stoffstromnummer 3.7, Abbildung 4.1), des  $\text{CO}_2$ -/Wasserdampfgemisches am Kopf des Desorbers (Stoffstromnummer 3.1), des  $\text{CO}_2$ -reichen  $\text{CO}_2$ -Waschmittels (Stoff-

stromnummer 3.4) und des Brüdenkondensats (Stoffstromnummer 3.9), ermittelt (Gl. (30)). Dabei wird die Verdampfungswärme des Wassers aus dem CO<sub>2</sub>-Waschmittel nicht mit berücksichtigt:

$$\dot{Q}_{\text{sensibleWärme}} = \dot{H}^{3.1} + \dot{H}^{3.7} - \dot{H}^{3.4} - \dot{H}^{3.9} \quad \text{Gl. (30)}$$

Die jeweiligen Enthalpieströme zur Bestimmung der sensiblen Wärme werden wie folgt berechnet.

$$\begin{aligned} \dot{H}^{3.1} = & \dot{n}_{\text{CO}_2}^{3.1} \cdot [h_{m,\text{CO}_2}(T^{3.1}) - h_{m,\text{CO}_2}(T_{\text{Referenz}})] \\ & + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{3.1} \cdot [h_{\text{H}_2\text{O}}(T^{3.1}) - h_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{Referenz}})] \end{aligned} \quad \text{Gl. (31)}$$

$$\dot{H}^{3.7} = m^{3.7} \cdot \int_{T_{\text{Referenz}}}^{T^{3.7}} c_p^{3.7}(T, w_{\text{CO}_2}^{3.7}, w_{\text{Amin}}^{3.7}) dT \quad \text{Gl. (32)}$$

$$\dot{H}^{3.4} = \dot{m}^{3.4} \cdot \int_{T_{\text{Referenz}}}^{T^{3.4}} c_p^{3.4}(T, w_{\text{CO}_2}^{3.4}, w_{\text{Amin}}^{3.4}) dT \quad \text{Gl. (33)}$$

$$\dot{H}^{3.9} = \dot{m}^{3.9} \cdot [h_{\text{H}_2\text{O}}(T^{3.9}) - h_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{Referenz}})] \quad \text{Gl. (34)}$$

Die für Gl. (32) und Gl. (33) benötigten temperaturabhängigen Polynome der spezifischen Wärmekapazität, die auch vom CO<sub>2</sub>-Gehalt und vom Amingehalt des CO<sub>2</sub>-Waschmittels abhängen, werden über die in Abschnitt 4.4 vorgestellten tabellarischen Daten ermittelt. Für das CO<sub>2</sub>-arme CO<sub>2</sub>-Waschmittel und das CO<sub>2</sub>-reiche CO<sub>2</sub>-Waschmittel müssen die tabellarisch vorliegenden Daten teilweise mittels Extrapolation erweitert werden, bevor die entsprechenden Polynome der spezifischen Wärmekapazität mittels linearer Interpolation und Ausgleichsrechnungen bestimmt werden können.

Die für Gl. (31) und Gl. (34) benötigten spezifischen Enthalpien des flüssigen Wassers und Wasserdampfes werden aus den Wasserdampf Tafeln berechnet. Die spezifische, molare Enthalpie  $h_{m,\text{CO}_2}$  von gasförmigem CO<sub>2</sub> wird über die Integration der Shomate Gleichung bestimmt [49]:

$$\begin{aligned} c_{p,\text{CO}_2} = & 24,99735 + 55,18696 \cdot T - 33,69137 \cdot T^2 \\ & + 7,948387 \cdot T^3 - \frac{0,136638}{T^2} \end{aligned} \quad \text{in } \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad \text{Gl. (35)}$$

Der Wärmeverlust über die Wände kann gegenüber den hier genannten Wärmesenken vernachlässigt werden, da die Kolonne isoliert ist und alle zu- und abführenden Leitungen zusätzlich begleitbeheizt sind. Eine Abschätzung

des Wärmeverlustes des Desorbers hat ergeben, dass selbst im Winter Wärmeverluste kleiner 3 kW zu erwarten sind [50]. Exemplarische Nachrechnungen der Versuchsdaten und die Aufschlüsselung der Energiebilanz durch BASF mittels des Prozesssimulationsprogramms Chemasim bestätigen diese Abschätzung (Wärmeverluste zwischen -7 kW und 5 kW) [45].

Die Wärme zur Verdampfung des Wassers im CO<sub>2</sub>-Waschmittel zu Stripddampf im Desorber wird über die Verdampfungsenthalpie  $\Delta h_V^{3,1}$  des Wasserdampfes im Brüden am Desorberkopf bestimmt:

$$\dot{Q}_{\text{Strippdampf}} = \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{3,1} \cdot \Delta h_V^{3,1}(T^{3,1}) \quad \text{Gl. (36)}$$

Zur Ermittlung der Absorptionsenthalpie von MEA bei unterschiedlichen Temperaturen und CO<sub>2</sub>-Beladungen liegen viele Literaturdaten vor [51, 52, 53]. So gibt Qing Xu zur Ermittlung der Absorptionsenthalpie, die hier betragsmäßig der Desorptionenthalpie entspricht, von 3,5 bis 13 molarer MEA-Lösung und Beladungen zwischen 0,1 mol<sub>CO2</sub>/mol<sub>MEA</sub> und 0,6 mol<sub>CO2</sub>/mol<sub>MEA</sub> folgenden Zusammenhang wieder [52]:

$$\begin{aligned} \Delta h_{\text{Desorption}} &= -R \cdot \frac{\partial \ln p_{\text{CO}_2}}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \\ &= -R \cdot \left( -\frac{101340}{R} + 1130 \cdot \alpha + 12845 \cdot \alpha^2 \right) \end{aligned} \quad \text{Gl. (37)}$$

in (J/mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>)

$$\text{mit } \alpha = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{MEA}}} = \frac{w_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{M_{\text{MEA}}}{w_{\text{MEA}}} \quad \text{Gl. (38)}$$

Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante und  $\alpha$  die CO<sub>2</sub>-Beladung der flüssigen Phase. Dieses Modell basiert auf einem empirischen Modell zur Ermittlung des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks und der Clausius-Clapeyron Gleichung.

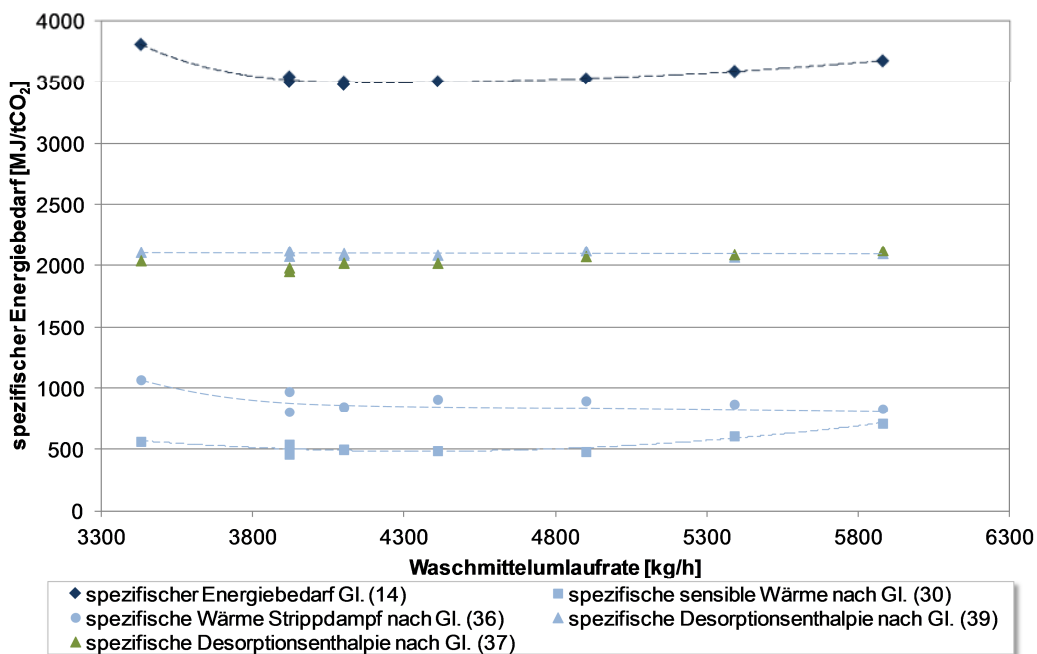
Die Desorptionenthalpie kann außerdem nach Gl. (39) über die Energiebilanz um den Desorber mit Hilfe von Gl. (14) bis Gl. (17) und Gl. (29) berechnet werden. Dies hat gegenüber Gl. (37) den Vorteil, dass diese Berechnungsmethode nicht so stark abhängig von der Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Beladung ist.

$$\dot{Q}_{\text{Desorption}} = \dot{Q}_{\text{WMreg}} - \dot{Q}_{\text{sensible Wärme}} - \dot{Q}_{\text{Strippdampf}} \quad \text{Gl. (39)}$$

In Abbildung 4.2 sind exemplarisch für eine Versuchsreihe aus der CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußem der spezifische Energiebedarf als Summe der drei spezifischen Energieanteile nach Gl. (29) dargestellt.

Die aus Literaturdaten und der  $\text{CO}_2$ -Beladung des  $\text{CO}_2$ -reichen und  $\text{CO}_2$ -armen  $\text{CO}_2$ -Waschmittels ermittelten Desorptionsenthalpien (Gl. (37), grüne Dreiecke in Abbildung 4.2) stimmen innerhalb der Messgenauigkeit gut mit den über die Bilanzierung der  $\text{CO}_2$ -Wäsche in Niederaußem ermittelten Desorptionsenthalpien (Gl. (39), hellblaue Dreiecke in Abbildung 4.2) überein.

Die Summenkurve (dunkelblaue Rauten in Abbildung 4.2) bildet in Abhängigkeit von der Umlaufrate ein Minimum des spezifischen Energiebedarfs. Bei kleinen Waschmittelumlaufzeiten muss, um die  $\text{CO}_2$ -Abscheiderate konstant zu halten, eine entsprechend geringe  $\text{CO}_2$ -Restbeladung des  $\text{CO}_2$ -armen  $\text{CO}_2$ -Waschmittels erreichen werden, wodurch immer mehr Stripddampf im Desorber erzeugt werden muss. Bei hohen Waschmittelumlaufzeiten wird dagegen immer mehr  $\text{CO}_2$ -Waschmittel erwärmt, so dass aufgrund der hierfür benötigten sensiblen Wärme der spezifische Energiebedarf auch mit steigenden Waschmittelumlaufzeiten anwächst. Das Minimum entspricht dem optimalen Betriebszustand einer  $\text{CO}_2$ -Wäsche bei den jeweiligen Betriebsbedingungen.

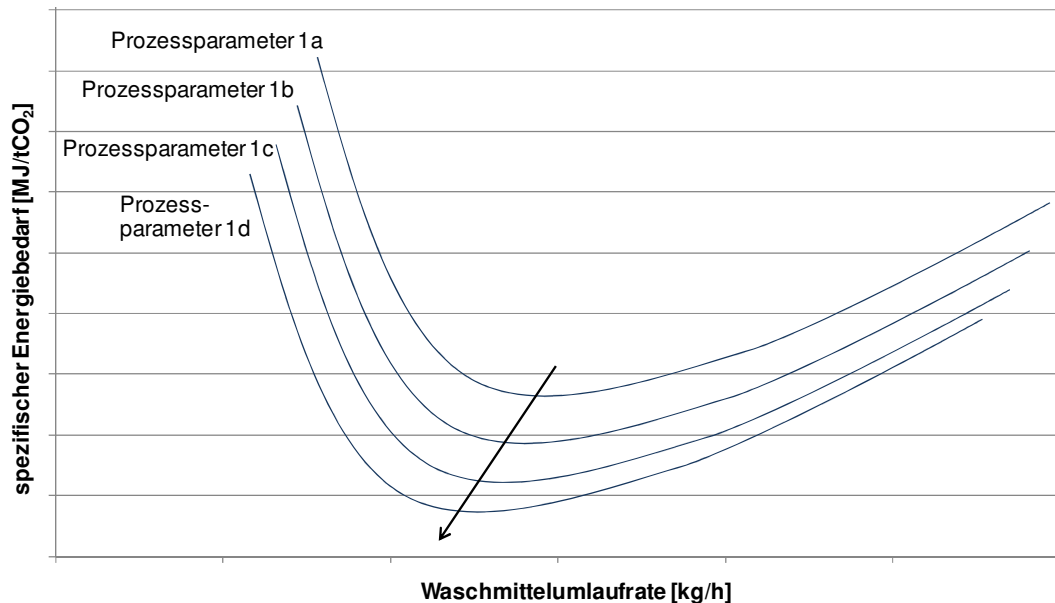


**Abbildung 4.2:** Energieanteile zur Waschmittelregeneration, ermittelt für eine Versuchsreihe mit 30 w% MEA als  $\text{CO}_2$ -Waschmittel aus der  $\text{CO}_2$ -Wäsche in Niederaußem

Bei der Darstellung des spezifischen Energiebedarfs von  $\text{CO}_2$ -Wäschen wie in Abbildung 4.2, wird auf der x-Achse in der Regel nicht die Waschmittelumlaufzeit, sondern als dimensionslose Kennzahl das sog. L/G-Verhältnis aufgetragen (Gl. (40)). Das L/G-Verhältnis wird im unteren Abschnitt des Absorbers bestimmt. Da der Rauchgasmassenstrom über die jeweiligen Versuchsreihen jedoch konstant gehalten wird, wird der spezifische Energiebedarf in dieser Arbeit in der Regel dennoch über die Waschmittelumlaufzeit aufgetragen.

$$\frac{L}{G} = \frac{\dot{m}_{\text{CO}_2\text{-reiches WM}}^{3.3}}{\dot{m}_{\text{Rauchgas,trocken}}^{2.1}} \quad \text{Gl. (40)}$$

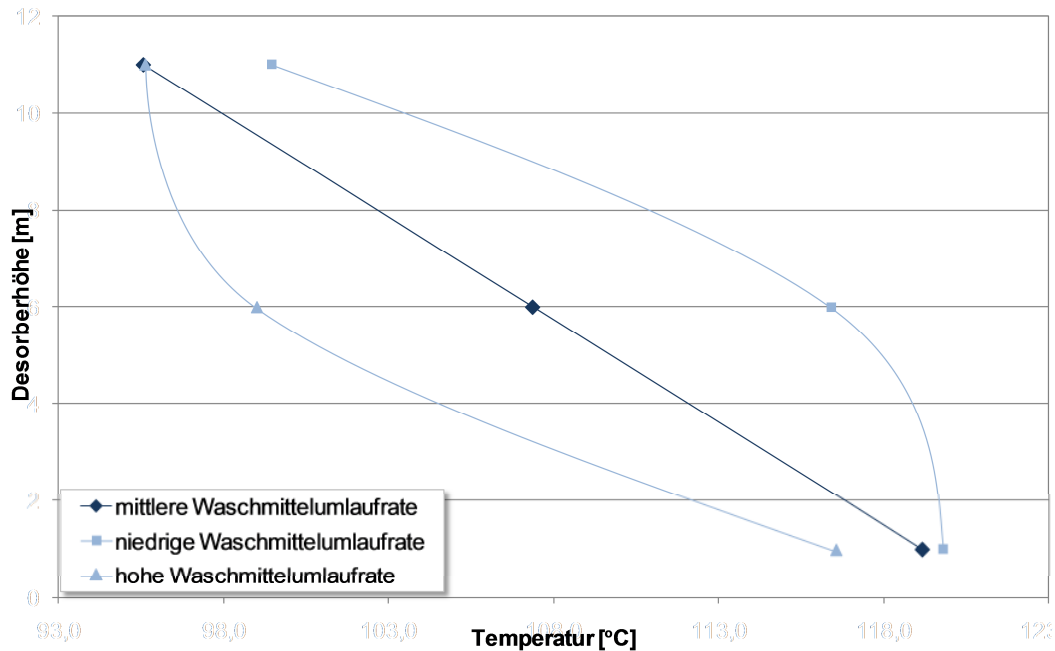
Durch Variation von Prozess- und Betriebsbedingungen, wie der Verweilzeit in den Kolonnen, der Zwischenkühlung im Absorber, des Drucks in den Kolonnen, der Rauchgastemperatur, der Waschmitteltemperatur am Eintritt in die Kolonnen oder der CO<sub>2</sub>-Abscheiderate wird die CO<sub>2</sub>-Beladung des CO<sub>2</sub>-Waschmittels beeinflusst, wodurch sich die Kurve des spezifischen Energiebedarfs entsprechend verschiebt (Abbildung 4.3). Das bedeutet, dass für jede Variation einer Prozessbedingung das jeweilige Minimum des spezifischen Energiebedarfs über eine Variation der Waschmittelumlauf rate (oder des L/G-Verhältnisses) ermittelt werden muss.



**Abbildung 4.3: Verschiebung der Funktion des spezifischen Energiebedarfs in Abhängigkeit von der Waschmittelumlauf rate bei Variation eines Prozessparameters**

In Abbildung 4.4 ist dargestellt, dass zur Bewertung, ob eine CO<sub>2</sub>-Wäsche bei sonst konstanten Betriebsparametern im Optimum der Waschmittelumlauf rate, also im Minimum des spezifischen Energiebedarfs betrieben wird, das Temperaturprofil des Desorbers herangezogen werden kann. Der Desorber wird optimal betrieben, wenn der Temperaturverlauf über die Desorberhöhe annähernd eine Gerade bildet (Abbildung 4.4, mittlere Waschmittelumlauf rate).

Da der rechte Ast der Kurve des spezifischen Energiebedarfs über die Waschmittelumlauf rate deutlich flacher verläuft als der linke Ast der Kurve, werden Demonstrations- und Großanlagen voraussichtlich bei etwas höheren als der optimalen Waschmittelumlauf rate betrieben.



**Abbildung 4.4:** Temperaturprofil über die Höhe der Desorberkolonne in Abhängigkeit von der Waschmittelumlaufzeit

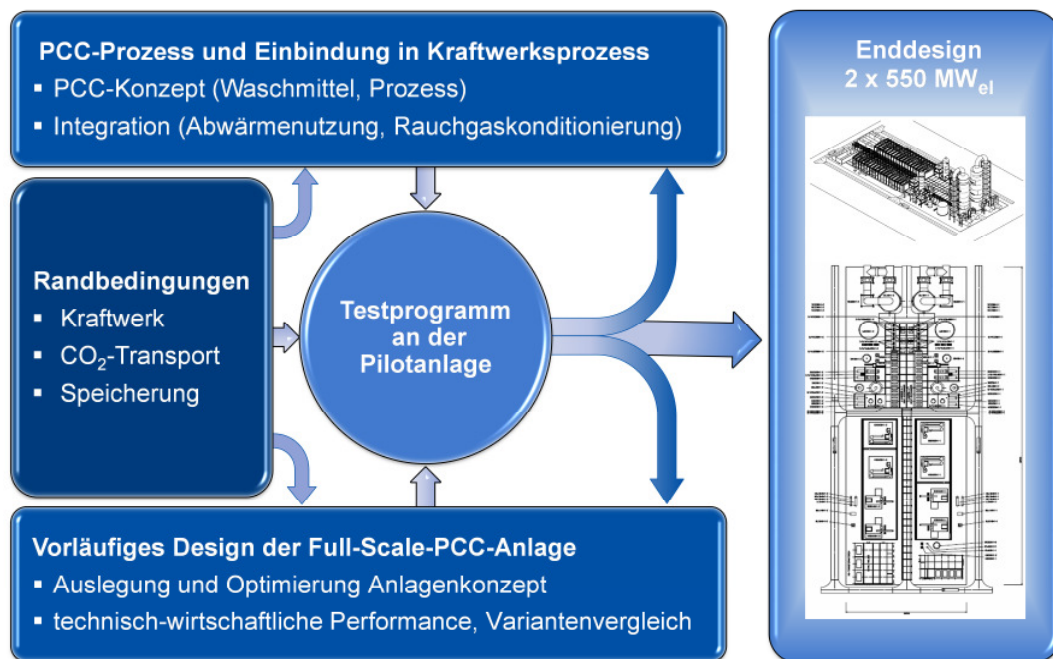
Für einen stabilen und energetisch optimierten Betrieb einer  $\text{CO}_2$ -Wäsche bedeutet das, dass die Temperatur zwischen den beiden Packungen (Desorbermitte) in dem Bereich von  $T^{3.4} \ll T^{\text{Desorbermitte}} \leq (T^{3.4} + T^{3.5}) / 2$  liegen sollte (Abbildung 4.4, zwischen der hohen und mittleren Waschmittelumlaufzeit).

Neben den in diesem Kapitel vorgestellten Kenngrößen und Bilanzen ist zur Bewertung der  $\text{CO}_2$ -Wäsche-technologie natürlich noch eine Vielzahl weiterer Faktoren von Bedeutung. Dazu gehören beispielsweise die Korrosionseigenschaften der  $\text{CO}_2$ -Waschmittel und Degradationsprodukte, die Umweltverträglichkeit der Technologie, die prozessabhängige Anlagenverfügbarkeit und gerade im Hinblick auf die Flexibilisierung des Kraftwerksparks auch der Einfluss auf den Kraftwerksprozess, wie zum Beispiel die realisierbaren Laständerungsgradienten. Auf die wichtigen Kenngrößen zur Bewertung eines  $\text{CO}_2$ -Waschmittels wird im folgenden Abschnitt 5.1 näher eingegangen. Schließlich ist für die großtechnische kommerzielle Anwendung auch die Robustheit der Abtrenntechnik im Sinne eines einfachen Anlagenbetriebs ohne Prozessführung, ohne starke Schwankungen der Prozessparameter und ohne ständig notwendiges Feinjustieren von Vorteil.



## 5 Experimentelles Untersuchungsprogramm

Die experimentellen Untersuchungen an der CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlage in Niederaußem sind, wie in Abschnitt 2.5 erläutert, am Ziel des kommerziellen Einsatzes dieser Technologie ausgerichtet. Nach der ersten Entwicklungsphase, der CO<sub>2</sub>-Waschmittel- und Prozessentwicklung, folgt daher ein Testprogramm an der Pilotanlage, welches vor allem durch Fragestellungen bestimmt wird, die sich aus dem vorläufigen Design einer CO<sub>2</sub>-Wäsche Großanlage (Full-Scale-PCC-Anlage) ergeben (Abbildung 5.1).



**Abbildung 5.1:** Die CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlage in Niederaußem bildet die Plattform zur Untersuchung grundlegender Designparameter und Optimierungskonzepte für eine kommerzielle Großanlage [11].

Des Weiteren wird das Testprogramm, als auch die zunächst auf Basis eines Modell-CO<sub>2</sub>-Waschmittels erstellte CO<sub>2</sub>-Wäscheprozesskonfiguration und das vorläufige Design einer Großanlage, durch Randbedingungen des Kraftwerks (z. B. bzgl. Größe, Brennstoff, Rauchgasreinigungseinrichtungen, Kühlwasser), des CO<sub>2</sub>-Transports (z. B. bzgl. Restfeuchte, Aggregatzustand, Spurstoffe) und

der CO<sub>2</sub>-Speicherung und Nutzung (z. B. bzgl. Injektionsdruck oder CO<sub>2</sub>-Qualität) beeinflusst (Abbildung 5.1).

In den folgenden beiden Abschnitten wird auf den Entwicklungsschritt vor der Pilotanlagenphase und den systematischen Aufbau (Parameterstudien, Langzeitversuche, Sonderuntersuchungen) des Testprogramms an der CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußem näher eingegangen.

## 5.1 CO<sub>2</sub>-Waschmittel- und Prozessentwicklung

Zur Entwicklung eines optimalen CO<sub>2</sub>-Wäscheprozesses für CCS-Anwendungen im Kraftwerksbereich müssen sowohl das CO<sub>2</sub>-Waschmittel, als auch der CO<sub>2</sub>-Wäscheprozess an die durch den Kraftwerksprozess weitestgehend vorgegebenen Randbedingungen angepasst werden. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften und die Zusammensetzung des CO<sub>2</sub>-Waschmittels bestimmen die Grundausslegung des CO<sub>2</sub>-Wäscheprozesses im Wesentlichen. Hieraus ergeben sich die folgenden Zielsetzungen für die Waschmittelentwicklung und Anforderungen an die Waschnitteleigenschaften [18, 54]:

- Niedriger Energiebedarf für die Regeneration des CO<sub>2</sub>-Waschmittels, um das Ziel eines Wirkungsgradverlustes von weniger als 10 %-Punkten zu erreichen.
- Höhere Stabilität gegen Sauerstoff und thermische Beanspruchung im Vergleich zu Monoethanolamin (MEA).
- Niedriger Dampfdruck um Waschmittelverlust und Emissionen zu vermeiden.
- Hohe zyklische Kapazität und schnelle Reaktionskinetik zur Minimierung der Waschmittelumlaufzeit und um die Größe der Anlagenkomponenten und damit die Investitionskosten gering zu halten.
- Günstige Einstufung bezüglich der umwelt- und arbeitssicherheits-technischen Aspekte (zum Beispiel nicht kanzerogen, giftig, explosiv oder umweltgefährlich).
- Gute und großtechnische Verfügbarkeit sowie geringe Herstellungskosten um die Betriebskosten einer Großanlage gering zu halten.

Zur Waschmittelauswahl durch BASF SE wurden in einer Vorauswahl aus ca. 400 Aminen mittels Datenbankrecherchen ca. 180 vielversprechende Kandidaten und Mischungen dieser Amine ausgewählt. In Laboruntersuchungen wurden diese Kandidaten und Mischungen mit Gasgemischen, wie beispielsweise synthetischem Rauchgas (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und evtl. auch O<sub>2</sub> und/oder SO<sub>2</sub>) auf Phasengleichgewichte, Reaktionskinetik und Stabilität hin analysiert. Die

Laborergebnisse der aussichtsreichsten Kandidaten wurden dann in Miniplantversuchen, ebenfalls mit synthetischem Rauchgas überprüft, bevor sie zu möglichen Kandidaten für die Pilotanlagenversuche unter realen Betriebs- und Rauchgasbedingungen werden konnten. Details zum Verfahren der Labor- und Miniplantversuche, sowie der dort erzielten Untersuchungsergebnisse sind in [18] und [55] dargestellt und beschrieben.

Parallel zu diesem Waschmittelscreening entwickelte BASF ein hausinternes Prozesssimulationsprogramm Chemasim und eine modifizierte Shortcut-Methode (Kremser-Methode) zur Bestimmung des spezifischen Energiebedarfs neuer CO<sub>2</sub>-Waschmittel weiter. Mit den Ergebnissen aus diesen Labor-, Miniplant- und Simulationsuntersuchungen konnte eine sinnvolle Auswahl geeigneter CO<sub>2</sub>-Waschmittelkandidaten für die Pilotanlagenversuche erfolgen [55].

Die Stoffdatenbanken des Simulationsprogramms werden ständig mit den Stoffeigenschaften der neuen CO<sub>2</sub>-Waschmittel erweitert und die Prozesssimulationen werden mit den Ergebnissen aus den Miniplantversuchen und, sobald vorhanden, aus den Pilotanlagenversuchen validiert. Damit ist nicht nur die Bewertung neuer CO<sub>2</sub>-Waschmittel, sondern auch die Bewertung verschiedener Prozessoptimierungen in Abhängigkeit von den jeweiligen Waschmitteleigenschaften möglich.

## 5.2 Versuchsprogramm an der CO<sub>2</sub>-Wäsche Niederaußern

Das Gesamtuntersuchungsprogramm zur Erprobung neuer CO<sub>2</sub>-Waschmittel an der CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußern unterteilt sich in jeweils ca. sechs Monate dauernde Versuchsphasen für jedes getestete CO<sub>2</sub>-Waschmittel.

Vor dem Test neuer CO<sub>2</sub>-Waschmittel wird in der ersten Versuchsphase als Benchmark und zum Vergleich mit den Leistungsmerkmalen anderer CO<sub>2</sub>-Waschmittel, verschiedener Prozesskonfigurationen und der Versuchsergebnisse anderer Pilotanlagen 30 w% Monoethanolaminlösung (MEA) eingesetzt. Dieses CO<sub>2</sub>-Waschmittel bietet sich, obwohl es bisher nicht für den Einsatz an Braunkohlekraftwerken untersucht wurde, besonders gut als Benchmark an, da es schon seit Jahrzehnten zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung in der Industrie verwendet wird.

Diese erste *MEA-Versuchsphase* dient somit vor allem dem Kennenlernen des Betriebsverhaltens des CO<sub>2</sub>-Waschmittels und der Anlage unter realen Kraftwerksbedingungen. Darüber hinaus können die Leistungsmerkmale der in den Abtrennungsprozess integrierten Optimierungsmaßnahmen untersucht werden und es kann die Funktionsweise und Handhabung des speziell zur Analyse der

Pilotanlagenversuche entwickelten Auswerteprogramms getestet und optimiert werden. Auf Grund des verfügbaren breiten Datenbestands der physikalisch-chemischen Eigenschaften von 30 w% MEA-Lösung dienen die MEA-Betriebsdaten zudem der Überprüfung der Aussagefähigkeit und Funktionalität des BASF-internen Prozesssimulationsprogramms Chemasim. In den folgenden Versuchsphasen werden dann die Leistungsmerkmale und das Betriebsverhalten der neuen, optimierten CO<sub>2</sub>-Waschmittel untersucht.

Jede Versuchsphase beginnt mit *Parameterstudien*, die in Abschnitt 5.2.1 näher erläutert werden. Dabei werden die optimalen Betriebsbedingungen systematisch ermittelt, bei denen die CO<sub>2</sub>-Abtrennung mit minimalem energetischem Aufwand betrieben werden kann. Anschließende *Langzeittests*, in denen die identifizierten, optimalen Einstellungen unverändert beibehalten werden, geben Aufschluss über die Stabilität und das Langzeitverhalten des CO<sub>2</sub>-Waschmittels und des Prozesses bei Betriebsbedingungen, die nur durch den Kraftwerksbetrieb beeinflusst werden (Abschnitt 5.2.2). Im Langzeitversuch werden zusätzliche umfangreiche Sonderuntersuchungen durchgeführt, bei denen die ein- und austretenden Gas- und Kondensatströme, wie auch das CO<sub>2</sub>-Waschmittel, auf ihre Zusammensetzung und vor allem Spurstoffgehalte hin untersucht werden (Abschnitt 5.2.3).

### 5.2.1 Ermittlung der optimalen Betriebsparameter

Die größte Stellschraube zur Reduzierung des durch die CO<sub>2</sub>-Abtrennung bedingten Wirkungsgradverlustes und der Betriebskosten einer CO<sub>2</sub>-Wäsche mit wässrigen Aminlösungen als CO<sub>2</sub>-Waschmittel ist die Minimierung des spezifischen Energiebedarfs (Gl. (14)). Der spezifische Energiebedarf ist, wie in Abschnitt 4.2 und 4.5 beschrieben, abhängig von den jeweiligen CO<sub>2</sub>-gehalten des CO<sub>2</sub>-reichen und CO<sub>2</sub>-armen CO<sub>2</sub>-Waschmittels. Damit ist er abhängig von der Waschmittelumlaufzeit, dem Waschmittelgehalt, dem Druck in den Kolonnen, den Temperaturen der zugeführten Medien, der Reaktionskinetik, der Zwischenkühlung im Absorber, der Kontaktzeit der Medien (Kolonnenhöhen und Art der Einbauten) und der CO<sub>2</sub>-Abscheiderate.

Zur Ermittlung der optimalen Betriebsbedingungen werden demnach folgende Betriebsparameter jeweils über die Waschmittelumlaufzeit variiert (Abbildung 3.2 und Abschnitt 3.2):

- Desorberdruck
- Einsatz des Zwischenkühlers im Absorber
- Position des Zwischenkühlers
- Position des Waschmittelzulaufs (Absorberhöhe)

- CO<sub>2</sub>-Abscheiderate
- Zwischenkühlertemperatur am Absorbereintritt
- Rauchgastemperatur am Absorbereintritt
- Waschmitteltemperatur am Absorbereintritt

Einige in der CO<sub>2</sub>-Wäsche einstellbaren Parameter werden während des Versuchsprogramms bewusst nicht variiert. So ist in den Parameterstudien nicht vorgesehen den Rauchgasmassenstrom zu variieren, da das L/G-Verhältnis (Gl. (40)) über die Waschmittelumlauf rate ausreichend variiert wird, es sei denn, es würden anlagentechnische Grenzen erreicht. Auch der Druck des Absorbers wird nicht geregelt, da eine druckbedingte höhere CO<sub>2</sub>-Beladung des CO<sub>2</sub>-Waschmittels im Absorbersumpf die Komprimierung der großen Rauchgasmassenströme energetisch nicht ausgleichen kann. Die Gehalte der CO<sub>2</sub>-Waschmittelkomponenten werden während der Parameterstudien an der CO<sub>2</sub>-Wäsche ebenfalls nicht verändert, da der Einfluss der Waschmittelzusammensetzung auf den spezifischen Energiebedarf in der BASF-Miniplant und mittels des Simulationsprogramms von BASF untersucht und optimiert wird.

Ausgehend von den vorangegangenen Untersuchungen bei BASF und den in der CO<sub>2</sub>-Wäsche gesammelten Betriebserfahrungen werden Standardvolllastbedingungen festgelegt, die als Ausgangspunkt für die Parametervariationen dienen und im Laufe der Parameterstudien nach jeder Versuchsreihe angepasst werden. Die für die MEA-Versuchsphase festgelegten Standardvolllastbedingungen, sowie die Bandbreiten der Parametervariationen sind in Tabelle 5.1 angegeben.

Betriebsparameter	Einheit	Standardbedingung	Parametervariation
Amingehalt (unbeladen)	[w%]	30	--
Rauchgasmassenstrom	[kg/h]	1540	--
Rauchgastemperatur	[°C]	40	Minimum, 40, 52
Waschmittelumlauf	[kg/h]	5500	90%, 95%, 100%, 110%, 120% des Standards
Desorberdruck	[bar g]	0,5	0,5, 0,75, 0,9, Maximum
CO <sub>2</sub> -Abscheiderate	[%]	90	80, 90, 95
Zwischenkühlertemperatur	[°C]	40	Minimum, 40 °C, ohne Kühlung
Waschmitteltemperatur	[°C]	40	35, 40, 45
Zwischenkühlerposition		Bett E (unten)	Bett D (mittig)
Waschmittelzulaufposition		Bett B (hohe Kolonne)	Bett C (kurze Kolonne)

**Tabelle 5.1:** Vor Versuchsbeginn festgelegte Standardvolllastbedingungen und Bandbreiten der Parametervariationen für die MEA-Versuchsphase

Es werden 3 bis 5 unterschiedliche Waschmittelumlaufzeiten pro variierten Parameter eingestellt, um den minimalen spezifischen Energiebedarf der jeweiligen Versuchseinstellung zu ermitteln. Des Weiteren wird zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Versuche bei einer Versuchsreihe mit sonst konstant gehaltenen Parametern die Waschmittelumlaufzeit zunächst aufsteigend und anschließend wieder absteigend variiert (Hystereseversuch). Bei der MEA-Versuchsphase entspricht die Versuchsreihe mit 0,9 bar g der Versuchsreihe mit dem maximal möglichen Desorberdruck. Der maximal mögliche Desorberdruck orientiert sich an der thermischen Stabilität des jeweiligen CO<sub>2</sub>-Waschmittels. Für das CO<sub>2</sub>-Waschmittel MEA ist bezüglich thermischer Waschmitteldegradation bekannt, dass 125 °C im Desorbersumpf nicht dauerhaft überschritten werden sollte (Abschnitt 4.3).

Damit ergeben sich für die Parameterstudien der MEA-Versuchsphase mindestens 68 Versuchseinstellungen. Es werden in der Regel 7 bis 10 Waschmittelumläufe benötigt, um in Zwei-Kolonnen-Anlagen nach einem kurzen Stillstand oder einer Änderung der Betriebsparameter wieder stationäre Bedingungen zu erreichen [45]. Das bedeutet bei einem Waschmittelinventar in der CO<sub>2</sub>-Wäsche von 3500 kg bis 4000 kg und Umlaufzeiten zwischen 3500 kg/h und 6600 kg/h, dass erst vier bis zwölf Stunden nach einer Einstellungsänderung wieder ein stationärer Betrieb erreicht werden kann und auch erst ab dann die Versuchsdaten ausgewertet werden können. Hinzu kommt die nicht zu beeinflussende Betriebsweise des Kraftwerks die ebenfalls Einfluss auf das Betriebsverhalten der CO<sub>2</sub>-Wäsche hat. Damit wird im Schnitt ein Tag pro Versuchseinstellung benötigt.

Nach Durchführung einer Versuchsreihe (3 bis 5 Einzelversuche) und vor Beginn der nächsten Versuchsreihe, werden die Daten bezüglich folgender Punkte ausgewertet:

1. Überprüfung, ob mit der durchgeführten Versuchsreihe das Minimum des spezifischen Energiebedarfs als Funktion der Waschmittelumlaufzeit ermittelt wurde, oder ob noch zusätzliche Waschmittelumlaufzeitvariationen durchgeführt werden müssen.
2. Überprüfung, ob eine Anpassung der bisher festgelegten Standardvollastbedingungen für die folgenden Versuchsreihen notwendig ist.

Mit dieser Methodik und über die Systematik der Versuchsreihendurchführung soll sichergestellt werden, dass am Ende der Parametervariationen das Gesamtoptimum bezüglich des CO<sub>2</sub>-Wäschevorganges identifiziert ist. Diese optimierten Betriebsparameter sind die Basiseinstellungen für die dann folgenden Langzeitversuche.

### 5.2.2 Langzeitverhalten

Nach den Parameterstudien sollen zwei jeweils 500 Stunden dauernde Langzeitversuche folgen. Der erste Langzeitversuch mit Rauchgas aus der konventionellen REA des Kraftwerks mit NaOH-Zudosierung in der Waschkolonne und der zweite Langzeitversuch mit Rauchgas aus der REAplus-Pilotanlage mit  $\text{SO}_2$ -Gehalten  $< 10 \text{ mg/m}_N^3$  (6 %  $\text{O}_2$  korrigiert) ohne NaOH-Zudosierung in der Waschkolonne.

Wesentliche Ziele der Langzeitversuche sind die Bestimmung des Waschmittelverlustes und die Untersuchung des Degradationsverhaltens des  $\text{CO}_2$ -Waschmittels bei optimalen, möglichst stationären Betriebseinstellungen. Dazu gehört vor allem die Ermittlung des zeitlichen Verlaufs der Gehalte der im  $\text{CO}_2$ -Waschmittel befindlichen Säurereste, wie Acetat, Formiat und Oxalat, die Anreicherung von Spurstoffen im  $\text{CO}_2$ -Waschmittel wie Eisen, Chrom, Nickel, Chlorid und Schwefel, aber auch die Bestimmung sonstiger Degradationsprodukte des  $\text{CO}_2$ -Waschmittels. Diese Untersuchungen werden in den Analytiklaboren der BASF durchgeführt.

Die Langzeitversuche bieten außerdem die Möglichkeit die Auswirkungen des Kraftwerkbetriebs, wie Mühlenwechsel, Lastwechsel, Änderung der Kohlezusammensetzung, Einsatz der Wasserlanzen- und Dampfbläser im Kessel, Klopfen des Elektroabscheiders, Spülen der Tropfenabscheider der REA und die Betriebsweise der REA auf die  $\text{CO}_2$ -Wäsche zu untersuchen. Zudem werden die Effekte auf die Rauchgaseigenschaften (Zusammensetzung, Temperatur) und den  $\text{CO}_2$ -Wäscheprozess analysiert, die durch den Wechsel des Betriebs der BoA1 mit reiner Rohbraunkohle auf die bis zu 30% Zufeuerung von Trockenbraunkohle bedingt sind. Im zweiten Langzeitversuch, dem Kombibetrieb der beiden Pilotanlagen REAplus und  $\text{CO}_2$ -Wäsche, werden die Auswirkungen veränderter Spurstoffkonzentrationen im Rauchgas, insbesondere bezüglich des leicht erhöhten  $\text{SO}_2$ -Gehaltes am Absorbereintritt, untersucht.

Gegen Ende der Langzeitversuche, wenn die Waschmitteldegradation am weitesten fortgeschritten ist und sich Abbauprodukte und Spurstoffe im  $\text{CO}_2$ -Waschmittel angereichert haben, lassen sich Degradation und Emissionen am aussagekräftigsten bewerten. Deshalb wird dann ein umfangreiches Sonderuntersuchungsprogramm durchgeführt, welches im folgenden Abschnitt näher erläutert wird.

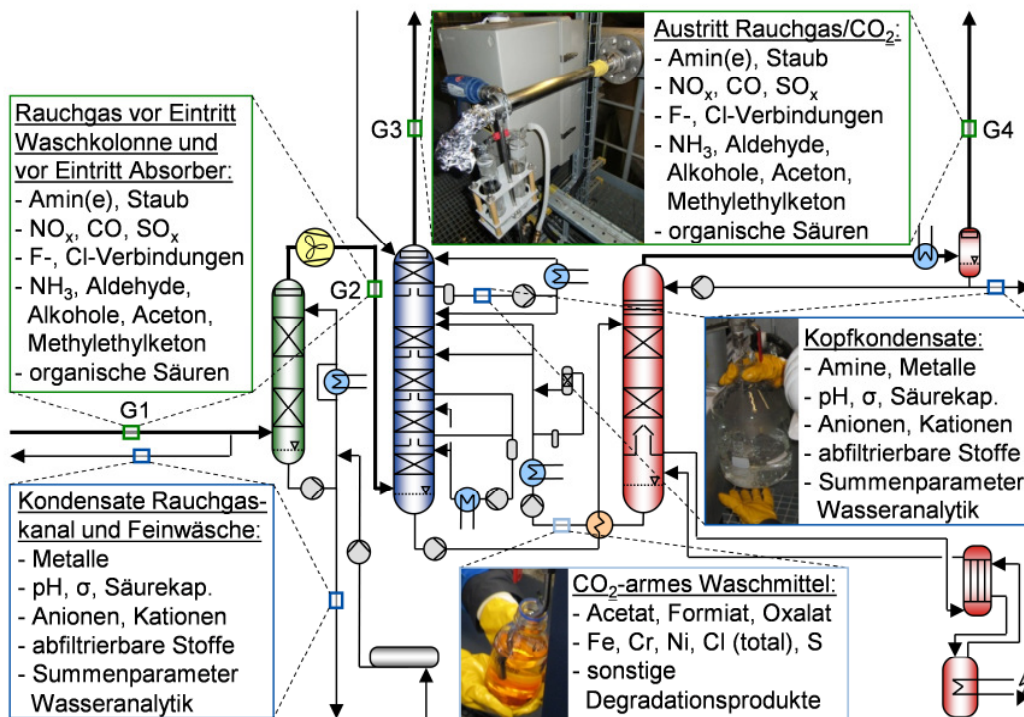
### 5.2.3 Sonderuntersuchungsprogramm

Das *Sonderuntersuchungsprogramm* wird am Ende einer Versuchsphase durchgeführt, um bezüglich des Waschmittelverbrauchs und der mit den Verlusten verbundenen Emissionen von  $\text{CO}_2$ -Waschmittel und Degradations-

produkten belastbare Ergebnisse zu erhalten, die übertragbar auf einen späteren Großanlagenbetrieb sind. Ziel ist es insbesondere, aus den Daten des Sonderuntersuchungsprogramms ein besseres Verständnis über den Verlustmechanismus des  $\text{CO}_2$ -Waschmittels zu erhalten und umweltrelevante Komponenten in den Stoffströmen zu ermitteln.

Neben den Sonderuntersuchungen liefert auch die zeitliche Entwicklung der mit dem Rauchgasstrom ins  $\text{CO}_2$ -Waschmittel eingeschleppten Spurstoffe, sowie der zeitlicher Verlauf von Degradationsproduktgehalten im  $\text{CO}_2$ -Waschmittel wichtige Hinweise für die Bewertung des Degradationsverhaltens und der Emissionen.

Im Rahmen des Sonderuntersuchungsprogramms werden, neben den beschriebenen standardmäßig durchgeführten Analysen (Abschnitt 3.5), für alle in die  $\text{CO}_2$ -Wäsche ein- und austretenden Gas- und Flüssigkeitsströme die Gehalte eines breiten Spektrums an anorganischen und organischen Spurenstoffen zusätzlich bestimmt. Dazu werden während eines möglichst stationären Anlagenbetriebs alle Proben zeitnah genommen. Zur besseren Aussagefähigkeit und höheren Genauigkeit der Ergebnisse, werden die meisten Konzentrationen mittels dreifacher Probenahme und dreifacher Analyse der genommenen Proben bestimmt.



**Abbildung 5.2: Sonderuntersuchungsprogramm: Probenahmestellen und Untersuchungsgegenstände der im  $\text{CO}_2$ -Wäscheprozess analysierten flüssigen (blau) und gasförmigen (grün) ein- und austretenden Stoffströme**



Ein Überblick über diese zusätzlich analysierten Komponenten und die Entnahmestellen im Prozess ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Des Weiteren vermitteln Fotos der Waschmittelprobenahme (Abbildung 5.2, unten), der Kondensatprobenahme (Abbildung 5.2, rechts) und der Gasprobenahme mittels beheizter Sonden zur isokinetischen Gasentnahme (Abbildung 5.2, oben) einen Eindruck über diese zusätzlichen Vor-Ort Probenahmen.

Die Gas- und Kondensatanalysen werden durch zertifizierte Labore oder Messinstitute durchgeführt, wobei für  $\text{NO}_x$  jeweils die Konzentrationen von  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  und für  $\text{SO}_x$  jeweils die Konzentrationen an  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  bestimmt werden (Abbildung 5.2). Das  $\text{CO}_2$ -Waschmittel wird durch BASF auf organische Säuren (als Säurereste: Acetat, Formiat, Oxalat) und auf weitere Degradationsprodukte hin untersucht. Darüber hinaus werden die Gehalte an verschiedenen Spurstoffen bestimmt, die über das Rauchgas oder auf Grund von Korrosion ins  $\text{CO}_2$ -Waschmittel gelangt sein können und die Leistungsmerkmale des Waschmittels beeinflussen können, wie Eisen, Chrom, Nickel, Chlor und Schwefel.

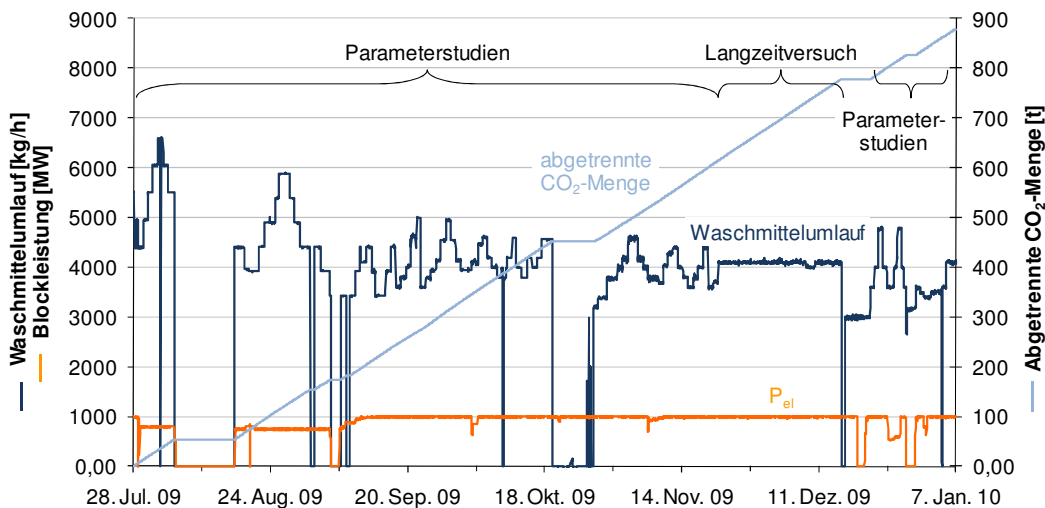
Um den Ursprung einiger Spurstoffe eingrenzen zu können, werden während des Sonderuntersuchungsprogramms auch Kohleproben und Flugascheproben aus der Grob-, Mittel- und Feinabscheidung der Elektrofilter des BoA1-Blocks genommen und analysiert.

Im Anhang A.2 sind die analysierten Komponenten, die entsprechenden Richtlinien, sowie die Messwerte aus dem Sonderuntersuchungsprogramm der MEA-Versuchsphase, zum Teil mit den jeweiligen Messgenauigkeiten und Messunsicherheiten, angegeben.

## 6 Ergebnisse der experimentellen Untersuchung

Die CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußem wurde am 05.06.2009 zur heißen Inbetriebnahme mit 30 w% Monoethanolaminlösung befüllt. Ein Wechsel des CO<sub>2</sub>-Waschmittels erfolgte erst nach sieben Monaten am 07.01.2010, dem Ende der MEA-Versuchsphase. Damit war das CO<sub>2</sub>-Waschmittel 5200 Stunden in der Anlage mit einer Betriebszeit von 3700 Stunden.

Der eigentliche Versuchszeitraum, der die in Abschnitt 5.2 vorgestellten Parameterstudien und Langzeitversuche umfasst, startete am 28.07.2009 und endete direkt nach dem umfangreichen, in Abschnitt 5.2.3 beschriebenen Sonderuntersuchungsprogramm am 07.01.2010. In Abbildung 6.1 sind die Betriebszeiten der CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlage während des fünfeneinhalb Monate dauernden Versuchsbetriebs mit dem Referenzwaschmittel MEA anhand des Waschmittelumlaufs dargestellt.



**Abbildung 6.1: Betrieb der CO<sub>2</sub>-Wäsche während der MEA-Versuchsphase**

Am Waschmittelumlauf sind die Zeiträume der Parameterstudien (stufenförmiger Kurvenverlauf) und des Langzeitversuchs (gleichbleibender Kurvenverlauf) zu erkennen. Am Verlauf der kumulierten, abgetrennten CO<sub>2</sub>-Menge sind die Betriebs- und Stillstandzeiten der Anlage abzulesen. Die orangefarbene Kurve für die Blockleistung gibt die elektrische Leistung des BoA1 Blocks wieder (Abbildung 6.1). Die meisten Stillstände der CO<sub>2</sub>-Wäsche waren

bedingt durch den Kraftwerksblock (Blockstillstand zum Beispiel zur Kesselreinigung, Turbinentrip, Öl im Rauchgas auf Grund eines defekten Saugzuggebläses). Der planmäßige Stillstand Ende Oktober 2009 diente einer Zwischenuntersuchung der Werkstoffproben. Ohne Berücksichtigung der durch den Kraftwerksblock bedingten Stillstände und des nach dem Versuchsprogramm geplanten Stillstandes erreichte die CO<sub>2</sub>-Wäsche damit während der MEA-Versuchsphase eine Verfügbarkeit von 99 %.

## 6.1 Leistungsmerkmale der CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußem

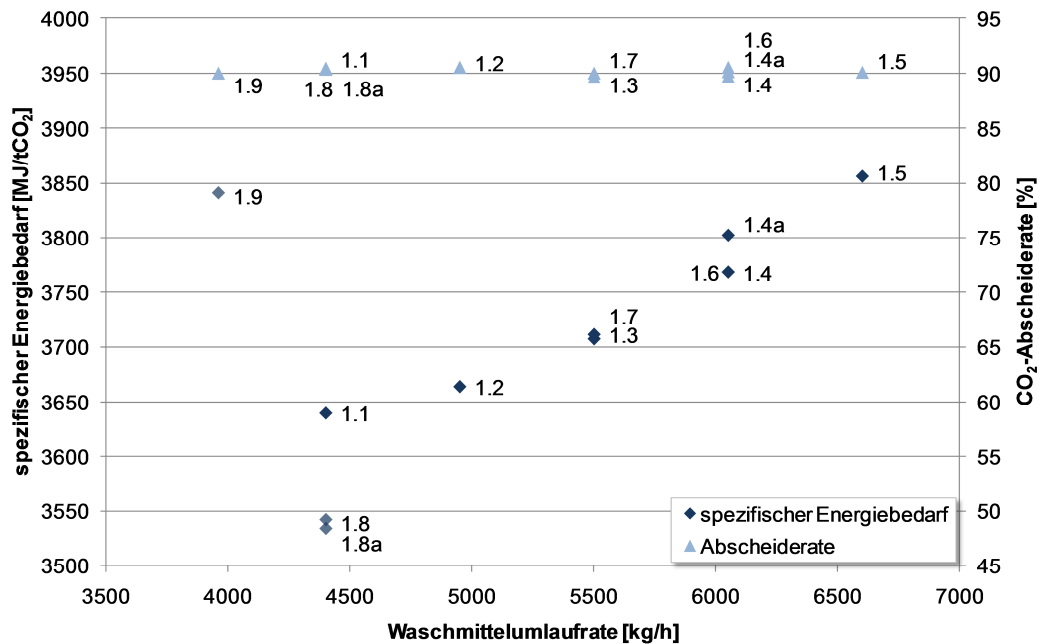
Neben der hohen Verfügbarkeit der CO<sub>2</sub>-Wäsche ist in Abbildung 6.1 auch der Standortvorteil ablesbar. Der BoA-Block ist, wie in Abschnitt 3.1 bereits erwähnt, auf Grund des eingesetzten, günstigen primären Energieträgers Braunkohle und des mit > 43 % hohen elektrischen Wirkungsgrades ein Grundlastkraftwerk, mit dem zur Zeit der Versuchsreihen nur wenige und geringe Lastschwankungen durchgeführt wurden. Dies spiegelt sich, wie in den folgenden Abschnitten dargestellt, vor allem in der Aussagefähigkeit, Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse mit Simulationsergebnissen oder Ergebnissen aus anderen Versuchsanlagen wieder.

### 6.1.1 Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse

Direkt zu Beginn einer Versuchsphase wird die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse mittels eines Hystereseversuchs überprüft (Abschnitt 5.2.1). Mit diesem Vorgehen werden gleichzeitig die für die Auswertung wichtigen Annahmen kontrolliert, wann ein stationärer Versuchszustand erreicht ist und an welchen Messgrößen die Stationarität oder Instationarität erkennbar ist. Zur Auswertung werden jeweils Mittelwerte aus ca. zwei Stunden stationärem Betrieb gegen Ende eines 24-stündigen Versuchszeitraums herangezogen.

In Abbildung 6.2 sind die Ergebnisse der Reproduzierbarkeitsüberprüfung dargestellt. Die Versuchsreihe musste auf Grund eines Blockstillstands nach sieben Versuchen (Versuche 1.1 bis 1.7) unterbrochen werden. Die mit „a“ gekennzeichneten Versuchsnummern sind Ergebnisse eines einzelnen Versuchs zu zwei unterschiedlichen Auswertezwischenräumen innerhalb des 24-stündigen Versuchszeitraums. Die beiden bis zur Unterbrechung bezüglich eingestellter Parameter wiederholten Versuche 1.4/1.4(a) und 1.6 sowie 1.3 und 1.7 weichen bezüglich des spezifischen Energiebedarfs deutlich weniger als 1 % voneinander ab (Abbildung 6.2).

Nach Wiederanfahren des Blocks und der CO<sub>2</sub>-Wäsche wurde die Versuchsreihe mit den Versuchen 1.8/1.8a und 1.9 fortgesetzt, wobei der Versuch 1.8/1.8a eine Wiederholung des Versuchs 1.1 war, bei dem dementsprechend die gleiche Waschmittelumlaufzeit eingestellt wurde. Trotz veränderter Randbedingungen im Kraftwerksbetrieb, die eine 3,5 % höhere CO<sub>2</sub>-Konzentration im eintretenden Rauchgas zur Folge hatte, liegt die Abweichung des wiederholten Versuchs 1.8/1.8a im Vergleich zu 1.1 bei unter 3 % (Abbildung 6.2).



**Abbildung 6.2: Hystereseversuch zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse**

Die Versuchsbedingungen des Versuchs 1.8/1.8a unterscheiden sich von denen des Versuchs 1.1 vor allem durch eine höhere CO<sub>2</sub>-Konzentration des eintretenden Rauchgases und eines höheren MEA-Gehalts (Tabelle 6.1).

Wie an den sonstigen Prozessdaten aus der folgenden Tabelle 6.1 ersichtlich ist, führt die höhere CO<sub>2</sub>-Konzentration in Verbindung mit dem etwas höheren MEA-Gehalt bei gleicher Absorbersumpftemperatur zu einem höheren CO<sub>2</sub>-Gehalt des CO<sub>2</sub>-reichen CO<sub>2</sub>-Waschmittels. Da die CO<sub>2</sub>-Abscheiderate bei beiden Versuchen gleich ist, ist in Versuch 1.8 ein höherer CO<sub>2</sub>-Restgehalt des CO<sub>2</sub>-armen CO<sub>2</sub>-Waschmittels für eine CO<sub>2</sub>-Abscheiderate von 90 % ausreichend. Dies führt dazu, dass die Bedingungen bei Versuch 1.8 etwas besser sind, um einen geringeren spezifischen Energiebedarf zu erreichen.

Randbedingung	Versuch 1.1	Versuch 1.8	Bemerkung*
CO <sub>2</sub> -Konzentration im Rauchgas (Absorbereintritt)	13,9 vol%,tr	14,4 vol%,tr	Verbesserung, da höherer CO <sub>2</sub> -Partialdruck im Absorber
MEA-Gehalt im CO <sub>2</sub> -Waschmittel	27,81 w%	28,16 w%	Verbesserung, da höhere CO <sub>2</sub> -Beladung möglich ist
CO <sub>2</sub> -Gehalt CO <sub>2</sub> -reiches CO <sub>2</sub> -Waschmittel	56,71 $m_N^3/t_{\text{Lösungsmittel}}$	58,91 $m_N^3/t_{\text{Lösungsmittel}}$	Höherer CO <sub>2</sub> -Gehalt und höhere CO <sub>2</sub> -Beladung wurde auf Grund der oberen beiden Punkte erreicht
CO <sub>2</sub> -Beladung CO <sub>2</sub> -reiches CO <sub>2</sub> -Waschmittel	0,50 mol CO <sub>2</sub> / mol Amin	0,53 mol CO <sub>2</sub> / mol Amin	
CO <sub>2</sub> -Gehalt CO <sub>2</sub> -armes CO <sub>2</sub> -Waschmittel	21,59 $m_N^3/t_{\text{Lösungsmittel}}$	23,21 $m_N^3/t_{\text{Lösungsmittel}}$	Verbesserung, da weniger Stripddampf zur Waschmittelregeneration nötig ist
Temperaturdifferenz des Waschmittel /Waschmittel-Wärmeübertragers (heiBes Ende)	9,4 K	8,4 K	Leicht verbesserte Leistung des Waschmittel/Waschmittel-Wärmeübertragers und damit weniger Energiebedarf zur Erwärmung des Waschmittels
Waschmitteltemperatur am Desorbereintritt	104,9 °C	106,2 °C	

\* Vergleich von V1.8 zu V1.1 bezogen auf die Auswirkung auf den spezifischen Energiebedarf

**Tabelle 6.1: Auswahl an Unterschieden der Prozessbedingungen bei den Versuchen 1.1 und 1.8**

Des Weiteren zeigt eine Betrachtung des Temperaturprofils über die Desorberhöhe, dass bei Versuch 1.8 die Desorbermittetemperatur nur +2,2 K vom linearen Temperaturprofil über die Desorberhöhe abweicht, wohingegen bei Versuch 1.1 die Desorbermittetemperatur um +3,0 K abweicht. Obwohl die Desorbermittetemperatur im Bereich des linearen Temperaturprofils, also nahe des optimalen Betriebspunktes (vgl. auch Abbildung 4.4, Abschnitt 4.5), sehr sensibel ist und das Minimum des spezifischen Energiebedarfs bei MEA im Vergleich zu anderen CO<sub>2</sub>-Waschmitteln flach verläuft, sind diese Unterschiede zwar als sehr klein zu bewerten, weisen tendenziell dennoch auf folgendes hin:

- Beide Versuche wurden nahe am optimalen Betriebspunkt durchgeführt, wobei sich Versuch 1.8 etwas näher am Minimum des spezifischen Energiebedarfs befindet als Versuch 1.1.
- Beide Versuche liegen links vom jeweiligen Minimum und damit auf dem steileren Ast der Kurve des spezifischen Energiebedarfs (Abbildung 6.2, Abbildung 4.2, Abschnitt 4.5), wodurch die höhere Abweichung der Desorbermittetemperatur bei Versuch 1.1 auch zu einem bereits merklichen höheren spezifischen Energiebedarf führen kann.
- Das Minimum der Kurve des spezifischen Energiebedarfs hat sich auf Grund der geänderten Randbedingungen bei Versuch 1.8 zu etwas geringeren Waschmittelumlaufzeiten verschoben.

Hinzu kommen weitere Effekte die ebenfalls zur beobachteten Tendenz passen, wie die etwas bessere Leistung des Waschmittel/Waschmittel-Wärmeübertragers, die zu einer höheren Waschmitteltemperatur am Desorbereintritt und damit zu einem geringeren Energiebedarf zur Erwärmung des CO<sub>2</sub>-Waschmittels im Desorber geführt hat.

Auch im 550 h dauernden Langzeitversuch, in dem alle Versuchseinstellungen konstant gehalten werden, weichen die Mittelwerte des spezifischen Energiebedarfs aus jeweils fünftägigen, störungsfreien Versuchszeiträumen um nur  $\pm 90$  MJ pro Tonne CO<sub>2</sub> und damit um etwas mehr als  $\pm 2,5$  % voneinander ab (Abbildung 6.3, Abschnitt 6.1.2).

Damit bestätigen die Ergebnisse aus dem Hystereseversuch unter Berücksichtigung der Ergebnisse des Langzeitversuchs die gute Reproduzierbarkeit der Versuche und damit auch die getroffenen Annahmen und Definitionen der Auswertekriterien zur Durchführung der Parameterstudien.

Die Prozessgrößen, an denen die Stationarität des jeweiligen Versuchs im laufenden Betrieb schnell erkennbar ist und die damit als Grundlage zur Auswahl eines geeigneten Versuchszeitraums dienen, sind vor allem folgende:

- CO<sub>2</sub>-Abscheiderate, bestimmt an den Bilanzgrenzen des Absorbers, d. h. mittels der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Rauchgas am Absorbereintritt und im CO<sub>2</sub>-armen Rauchgas am Absorbераustritt (Gl. (1) und Gl. (13))
- Spezifischer Energiebedarf (Gl. (14), Gl. (15) und Gl. (2) bis Gl. (4))
- Wasserbilanz (Gl. (25))
- Temperaturen im Waschmittelkreislauf, vor allem die Temperatur in der Mitte des Desorbers (Abschnitt 4.5)

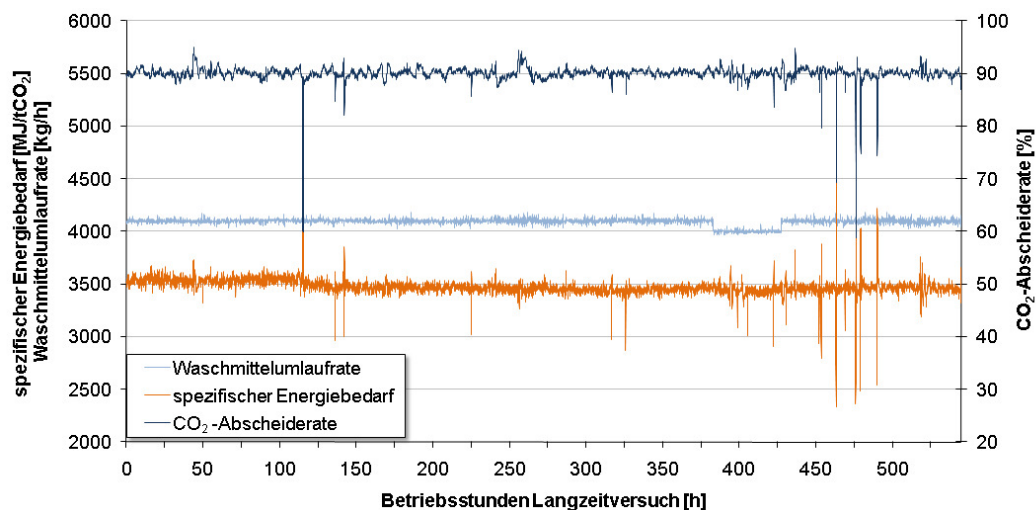
Am Verlauf der CO<sub>2</sub>-Abscheiderate sind vor allem Schwankungen der CO<sub>2</sub>-Konzentration im Rauchgas am Absorbereintritt zu erkennen und wie lange der Prozess benötigt, um sich auf diese Änderung einzustellen. Am Verlauf des spezifischen Energiebedarfs lässt sich diesbezüglich erkennen, inwieweit die Schwankungen der CO<sub>2</sub>-Konzentration im eintretenden Rauchgas Auswirkungen auf die CO<sub>2</sub>-Beladungen des CO<sub>2</sub>-Waschmittels und damit auf die Leistungsmerkmale des Prozesses haben.

Abweichungen der Wasserbilanz lassen zum Einen Temperaturänderungen der ein- und austretenden Gasströme erkennen und damit auch Änderungen im Kraftwerksbetrieb oder der Kühlwassertemperatur. Zum Anderen lassen sich die Zeiträume ablesen, zu denen der Amingehalt im CO<sub>2</sub>-Waschmittel nachjustiert wird.

Die Temperaturen im Waschmittelkreislauf, vor allem die zeitlichen Verläufe der Temperaturprofile über die Kolonnen, sind gute Zeiger für einen stationären Betrieb. Die Temperatur in der Desorbermitte ist, zumindest bei Versuchseinstellungen nahe dem energetischen Minimum, die sensibelste Prozessgröße, an der sich somit betriebliche Unregelmäßigkeiten sehr gut erkennen lassen (Abbildung 4.4, Abschnitt 4.5).

### 6.1.2 Bilanzierung des Prozesses

Neben des Tests zur Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse ist die Bilanzierung des Prozesses eine weitere gut geeignete Methode zur Überprüfung der Qualität der Messwerte (Abschnitt 4.4). Zur Überprüfung der Bilanzierbarkeit werden zunächst die Ergebnisse des Langzeitversuchs herangezogen. Am Verlauf der in Abbildung 6.3 dargestellten Versuchsdaten (5 Minuten-Werte) ist der bis auf wenige Ausnahmen gleichmäßige Betrieb der CO<sub>2</sub>-Wäsche während des 550 Stunden dauernden Langzeitversuchs erkennbar.



**Abbildung 6.3: Betriebsdaten des Langzeitversuchs**

Übliche Schwankungen der CO<sub>2</sub>-Abscheiderate und des spezifischen Energiebedarfs liegen bei  $\pm 2,5\%$  um den gleitenden Durchschnitt. Die fast gleichzeitig auftretenden, sehr kurzen, peakartigen Abweichungen der CO<sub>2</sub>-Abscheiderate und des spezifischen Energiebedarfs sind auf kurzfristige Ausfälle des elektrischen Dampferzeugers der CO<sub>2</sub>-Wäsche zurückzuführen. Auf Grund der kurzen Ausfallzeiten haben sie jedoch zu vernachlässigende Auswirkungen auf die Bilanzierungen über die gesamte Versuchsdauer.

Da die Massenstrom-, Volumenstrom- und Füllstandsmessungen alle Bilanzen der CO<sub>2</sub>-Wäsche beeinflussen, ist eine geschlossene Gesamtmassenbilanz eine Voraussetzung für eine umfassende Auswertbarkeit der Versuchsergebnisse. Gleiches gilt für die CO<sub>2</sub>-Bilanz, da die Abtrennung des CO<sub>2</sub> aus

dem Rauchgas die Hauptaufgabe der CO<sub>2</sub>-Wäsche ist und somit alle wichtigen Bewertungskennzahlen über die CO<sub>2</sub>-Berechnungen beeinflusst werden.

In Tabelle 6.2 sind die Gesamtmassen-, CO<sub>2</sub>- und Wasserbilanz um den Absorber/Desorber-Prozess für den Langzeitversuch angegeben (Bilanzgrenzen siehe Abbildung 4.1, Gl. (23), Gl. (24) und Gl. (25), Abschnitt 4.4). Die angegebenen relativen Abweichungen berechnen sich dabei wie folgt:

$$\Delta y_{\text{relativ,max},i} = \left| \frac{\Delta y_{\text{max},i}}{\bar{y}_i} \right| \quad \text{Gl. (41)}$$

Wobei  $\bar{y}_i$  in Gl. (41) der Mittelwert des jeweiligen Messwertes  $i$  ist.

<b>Massenbilanzen</b>	<b>Gesamtmasse [kg/h]</b>	<b>CO<sub>2</sub> [kg/h]</b>	<b>Wasser [kg/h]</b>
Rauchgas am Absorbereintritt	1533	315,3	32,8
CO <sub>2</sub> -armes Rauchgas	-1268	-31,1	-65,4
CO <sub>2</sub> -Produktgas	-284	-280,2	-4,2
Prozesswasserzugabe Wasserwäsche	49		49,2
Überschusswasserausschleusung Desorberkopf	-10		-10,2
Änderung der Kolonnenfüllstände	-0,1		-0,1
Abweichung	20	4,0	2,1
<b>Relative Abweichung [%]*</b>	<b>1,3</b>	<b>1,3</b>	<b>2,6</b>

\* Die relativen Abweichungen beziehen sich auf die Summe der Eingangsströme (positives Vorzeichen)

**Tabelle 6.2: Gesamtmassen- und CO<sub>2</sub>-Massenbilanz um den Absorber/Desorber-Prozess über die Mittelwerte des 550 h dauernden Langzeitversuchs**

Die relativen Abweichungen von < 1,5 % bei der Gesamtmassen- und CO<sub>2</sub>-Bilanz weisen auf die hohe Messgenauigkeit der verwendeten Instrumentierung hin. Die etwas höhere relative Abweichung von 2,6 % bei der Wasserbilanz ist dadurch bedingt, dass die Feuchtegehalte der Gasströme über die Temperaturmessungen bestimmt werden, unter der Annahme, dass es sich um 100 % wassergesättigte Gasströme handelt. So ist in der Leitung des CO<sub>2</sub>-armen Rauchgasstroms die Temperaturmessung (wie auch die Durchflussmessung) jedoch erst nach ca. 30 m unisolierter Leitung durch das REA-Gebäude positioniert. Dies bedeutet, dass es trotz vergleichsweise hoher Umgebungstemperaturen im REA-Gebäude und einer kurzen Verweilzeit in der Leitung (ca. 3 Sekunden) zur Kondensation kommen kann. Das kondensierte Wasser in der Leitung wird durch die Messungen nicht erfasst, so dass es dadurch bedingt tendenziell zu positiven Abweichungen kommt. Bei Untersuchungen zur Aerosol- und Tropfenbildung im CO<sub>2</sub>-armen Rauchgas konnten keine Aerosole, jedoch bis zu 200 mg/m<sup>3</sup> Tropfen (entspricht ca. 0,23 kg/h Tropfen), nachgewiesen werden. Dies kann zwar nur 10 % der Abweichung der Wasserbilanz



erklären, jedoch bestätigt dieses Ergebnis, dass Kondensation in der Leitung auftritt.

Neben den in Tabelle 6.2 dargestellten gasseitig berechneten CO<sub>2</sub>-Massenströmen kann die abgetrennte CO<sub>2</sub>-Menge auch über die CO<sub>2</sub>-Gehalte des CO<sub>2</sub>-armen und CO<sub>2</sub>-reichen CO<sub>2</sub>-Waschmittels erfolgen. Während des Langzeitversuchs sind im Mittel 455,7 kg/h CO<sub>2</sub> über das CO<sub>2</sub>-reiche CO<sub>2</sub>-Waschmittel vom Absorber in den Desorber und 172,4 kg/h CO<sub>2</sub> über das CO<sub>2</sub>-arme CO<sub>2</sub>-Waschmittel vom Desorber in den Absorber transportiert worden.

In Tabelle 6.3 sind die über die gasseitig und über die waschmittelseitig berechneten abgetrennten CO<sub>2</sub>-Massenströme als Mittelwerte über den gesamten Langzeitversuch angegeben (Abschnitt 4.1, Gl. (2) bis Gl. (10)). Die relativen Abweichungen zwischen den drei CO<sub>2</sub>-Massenströmen sind außerordentlich klein und bestätigen die Konsistenz der Ergebnisse.

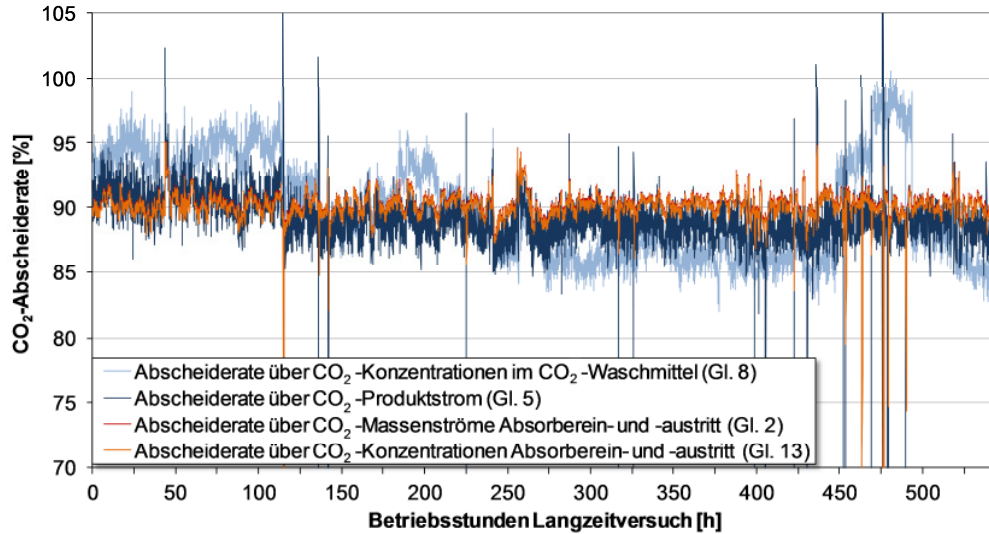
Berechnungsmethode	Abgetrennter CO <sub>2</sub> -Massenstrom [kg/h]	Relative Abweichung [%]
Absorberein- und -austritt	284,2	Bezugsgröße
CO <sub>2</sub> -Produktstrom	280,2	-1,4
CO <sub>2</sub> -Gehalt im CO <sub>2</sub> -Waschmittel	283,3	-0,3

**Tabelle 6.3:** Nach den in Abschnitt 4.1 Gl. (2) bis Gl. (10) vorgestellten Berechnungsmethoden des abgetrennten CO<sub>2</sub>-Massenstroms bilanziert über die Mittelwerte des 550 h dauernden Langzeitversuchs

Die CO<sub>2</sub>-Abscheiderate lässt sich entsprechend der vier in Abschnitt 4.1 vorgestellten Berechnungsmethoden auf unterschiedliche Weise berechnen. Die Verläufe der so ermittelten CO<sub>2</sub>-Abscheideraten über den Langzeitversuch sind in Abbildung 6.4 dargestellt und zeigen, dass die beiden Berechnungsmethoden der CO<sub>2</sub>-Abscheideraten über den Absorberein- und -austritt fast deckungsgleich und die am wenigsten fehlerbehafteten sind (Gl. (2) und Gl. (13)).

Die Berechnung des abgetrennten CO<sub>2</sub>-Massenstroms über die CO<sub>2</sub>-Gehalte des CO<sub>2</sub>-Waschmittels ist, vor allem bei unruhigen Betriebsbedingungen vergleichsweise ungenau und weicht zum Teil deutlich von dem tatsächlichen abgetrennten CO<sub>2</sub>-Massenstrom und damit von der tatsächlichen CO<sub>2</sub>-Abscheiderate ab. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass die CO<sub>2</sub>-Gehalte des CO<sub>2</sub>-armen und CO<sub>2</sub>-reichen CO<sub>2</sub>-Waschmittels nicht kontinuierlich gemessen werden, sondern während des Langzeitversuchs nur einmal täglich analysiert und für die jeweilige Tagesperiode als konstant angenommen werden. Fehler während der Probenahme (zum Beispiel während eines unruhigen Betriebszustands genommene Proben oder mit nicht ausreichend Vorlauf genommene Proben), der Behandlung der Proben (zum Beispiel in der Sonne statt im Kühl-

schränk gelagerte Proben) oder Abweichungen bei der Durchführung der Analyse (zum Beispiel bezüglich der Erreichung des CO<sub>2</sub>-freien Zustandes beim Auskochen der CO<sub>2</sub>-armen Waschmittelproben) können ebenfalls große Abweichungen der waschmittelseitig bilanzierten abgetrennten CO<sub>2</sub>-Menge verursachen (Abbildung 6.4).



**Abbildung 6.4:** Vergleich verschiedener Berechnungsmethoden der CO<sub>2</sub>-Abscheiderate

Desto weniger Messstellen in die Berechnung der CO<sub>2</sub>-Abscheiderate einfließen, desto geringer sollten die auf Messungenauigkeiten zurückzuführenden Fehler sein (Abschnitt 4.1, Gl. (1) bis Gl. (13)). In Tabelle 6.4 sind die herstellerseitig angegebenen Messungenauigkeiten der Messgeräte, die zur Berechnung der CO<sub>2</sub>-Abscheiderate über die Gasströme benötigt werden, angegeben [42].

Messstellen	Messgerät	Herstellerseitig angegebene Messungenauigkeiten
$\dot{V}^{2.1}, \dot{V}^{2.2}, \dot{V}^{3.2}$	Rosemount Serie 8800D, Emerson	$\pm 1,35$ % vom Messwert
$T^{1.2}, T^{2.1}, T^{2.2}, T^{3.2}$	TR10-B, Kl. A, Pt 100, Wika	$\pm 0,15$ °C + $0,002 \cdot  \text{Messwert} $ °C
$p^{1.2}, p^{2.1}, p^{2.2}$	Cerabar S, PMP71, Endress und Hauser	$\pm 0,15$ % des Nennwertes, hier also $\pm 1,5$ mbar
$p^{3.2}$	Cerabar S, PMP71, Endress und Hauser	$\pm 0,15$ % des Nennwertes, hier also $\pm 15$ mbar
$x_{\text{CO}_2}^{2.1}$ ,	BA5000, Bühler	$\pm 2$ % vom Messbereich, hier also $0,4$ vol%
$x_{\text{CO}_2}^{2.2}$	BA5000, Bühler	$\pm 1$ % vom Messbereich, hier also $0,06$ vol%

**Tabelle 6.4:** Messstellen zur Berechnung der CO<sub>2</sub>-Abscheiderate nach Gl. (1) und Gl. (2) bis Gl. (6) und Messungenauigkeiten der jeweiligen Messgeräte

Mittels des linearen Fehlerfortpflanzungsgesetzes können die maximalen absoluten Fehler, die durch die Messungenauigkeiten der Instrumentierung bedingt sind, ermittelt werden [56]:

$$\Delta y_{\max} = \left| \frac{\partial y(x)}{\partial x_1} \cdot \Delta x_1 \right| + \left| \frac{\partial y(x)}{\partial x_2} \cdot \Delta x_2 \right| + \dots + \left| \frac{\partial y(x)}{\partial x_n} \cdot \Delta x_n \right| \quad \text{Gl. (42)}$$

Wobei  $\Delta x_i$  die absolute Messunsicherheit der jeweiligen Messstelle  $i$  ist.

In Tabelle 6.5 sind die so ermittelten maximalen durch Messgeräte bedingten Fehler der  $\text{CO}_2$ -Abscheiderate für die unterschiedlichen Berechnungsmethoden am Beispiel der Mittelwerte des Langzeitversuchs aufgelistet.

<b>Berechnungsmethode der <math>\text{CO}_2</math>-Abscheiderate über:</b>	<b>Mittelwert</b>	<b>Maximaler absoluter Fehler</b>	<b>Maximaler relativer Fehler</b>	<b>Standardabweichung</b>	<b>Relative Standardabweichung</b>
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
$\text{CO}_2$ -Produktstrom Gl. (5) bis Gl. (7) und Gl. (1)	88,9	5,5	6,2	3,3	3,7
$\text{CO}_2$ -Massenströme am Absorberein- und -austritt Gl. (2) bis Gl. (4) und Gl. (1)	90,2	9,1	10,1	1,5	1,7
$\text{CO}_2$ -Konzentrationen am Absorberein- und -austritt Gl. (13)	90,0	5,7	6,3	1,5	1,7

**Tabelle 6.5:** Vergleich der maximalen durch Messgeräte bedingten Fehler bei unterschiedlichen Berechnungsmethoden der  $\text{CO}_2$ -Abscheiderate sowie der jeweiligen Standardabweichungen der 5-Minutenwerte des Langzeitversuchs

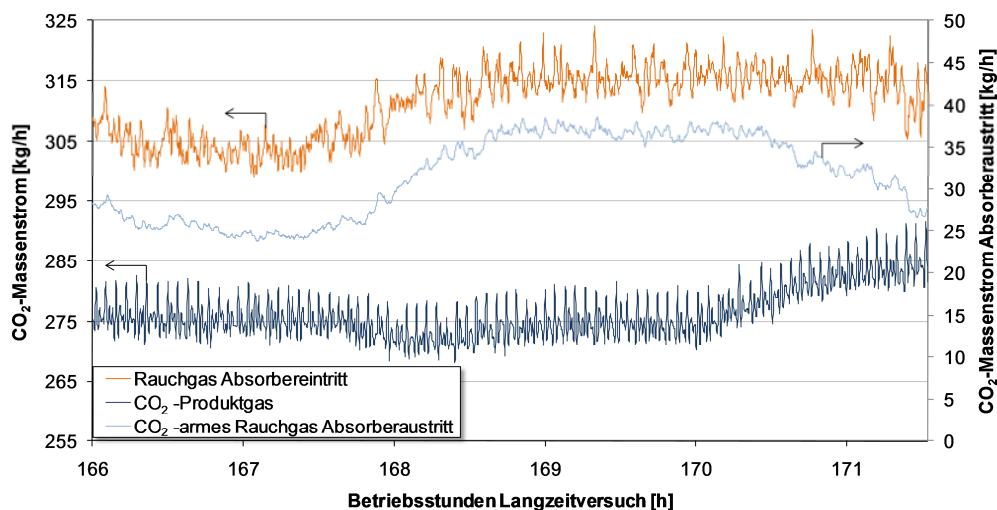
Zusätzlich kann als Qualitätsmerkmal für Messwerte oder aus Messwerten berechnete Werte die jeweilige Schwankungsbreite betrachtet werden. Wie in Abbildung 6.4 erkennbar, weisen die über den Absorber bilanzierten  $\text{CO}_2$ -Abscheideraten kaum Unterschiede zueinander auf, wohingegen die über den  $\text{CO}_2$ -Produktstrom berechnete  $\text{CO}_2$ -Abscheiderate deutlich mehr schwankt. Als Maß der Schwankungsbreite der 5-Minutenwerte der  $\text{CO}_2$ -Abscheideraten um ihren jeweiligen Mittelwert wird in Tabelle 6.5 die Standardabweichung  $s$  (Gl. (43)) und die relative Standardabweichung angegeben, wobei sich die relative Standardabweichung auf den ebenfalls angegebenen, jeweiligen Mittelwert bezieht [56]:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad \text{Gl. (43)}$$

Hier ist  $x_i$  der jeweilige Messwert,  $\bar{x}$  der jeweilige Mittelwert und  $n$  die Gesamtanzahl der 5-Minutenwerte des Langzeitversuchs.

In Tabelle 6.5 ist demnach erkennbar, dass die sinnvollste Berechnungsmethode zur Bestimmung der  $\text{CO}_2$ -Abscheiderate die über die  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen am Absorberein- und -austritt (Gl. (13)) ist, da dort im Vergleich zu den anderen Berechnungsmethoden die geringeren messgerätbedingten Fehler zu erwarten sind und die geringsten Schwankungsbreiten der berechneten Werte beobachtet werden.

Die vergleichsweise hohen Schwankungsbreiten der mittels des  $\text{CO}_2$ -Produktstroms berechneten  $\text{CO}_2$ -Abscheiderate werden im Wesentlichen durch den prozess- und messsystembedingten Zeitversatz zwischen den jeweilig zur Berechnung benötigten Messwerten verursacht. Wie in Abbildung 6.5 anhand der  $\text{CO}_2$ -Massenströme dargestellt ist, führt zum Beispiel ein betriebsbedingter Anstieg der  $\text{CO}_2$ -Konzentration und damit des  $\text{CO}_2$ -Massenstroms am Absorbereintritt (Bezugsgröße der Berechnung der  $\text{CO}_2$ -Abscheiderate Gl. (1)) zu zeitversatzbedingten Fehlern in den Bilanzierungen.



**Abbildung 6.5:** Darstellung des prozess- und messsystembedingten zeitlichen Versatzes bei der Messwernerfassung am Beispiel der ein- und austretenden  $\text{CO}_2$ -Massenströme des Absorber/Desorber-Prozesses bei einer betriebsbedingten Schwankung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration des Kraftwerksrauchgases

Prozessbedingt ist eine solche Konzentrationsänderung am Absorbereintritt deutlich eher zu beobachten, als die dadurch bedingte Änderung des  $\text{CO}_2$ -Massenstroms am Desorbereintritt. Je nach Betriebsbedingungen kann es Stunden dauern, bis das System nach einer solchen Konzentrationsänderung wieder im stationären Zustand ist (Abbildung 6.5).

Hinzu kommt, dass auch die Zeitstempel der Messwerte einen gewissen Zeitversatz aufweisen, da diese Zeitstempel erst im Prozessleitsystem vergeben

werden und zum Beispiel eine Konzentrationsbestimmung einer Gaskomponente deutlich länger dauert (einige Sekunden bis hin zu ein paar Minuten) als die Aufzeichnung der Änderung einer Temperatur, eines Druckes oder eines Volumenstroms (wenige Sekunden).

Ähnliche Betrachtungen wie zur  $\text{CO}_2$ -Abschiederate haben gezeigt, dass die Berechnung des spezifischen Energiebedarfs Gl. (14) sinnvollerweise über die  $\text{CO}_2$ -Massenströme am Absorberein- und -austritt (Gl. (2) bis Gl. (4)) und über die Wärmestromberechnung mittels der Kondensatmassenstrommessung des Verdampfers (Gl. (15)) erfolgt (Berechnungsmethode 1, Tabelle 6.6).

<b>Berechnungsmethode des spezifischen Energiebedarfs Gl. (14) über:</b>		<b>Mittelwert</b>	<b>Relative Abweichung</b>	<b>Standardabweichung</b>	<b>Relative Standardabweichung</b>
		<b>[MJ/tCO<sub>2</sub>]</b>	<b>[%]</b>	<b>[MJ/tCO<sub>2</sub>]</b>	<b>[%]</b>
1	CO <sub>2</sub> -Massenströme am Absorberein- und -austritt Gl. (2) bis Gl. (4) und Kondensatmassenstrom des Verdampfers Gl. (15)	3476	Bezugsgröße	92	2,6
2	CO <sub>2</sub> -Produktstrom Gl. (5) bis Gl. (7) und Kondensatmassenstrom des Verdampfers Gl. (15)	3530	1,6	207	5,9
3	CO <sub>2</sub> -Gehalt im CO <sub>2</sub> -Waschmittel Gl. (8) bis Gl. (10) und Kondensatmassenstrom des Verdampfers Gl. (15)	3491	0,4	136	3,9
4	CO <sub>2</sub> -Massenströme am Absorberein- und -austritt Gl. (2) bis Gl. (4) und Dampfmassenstrom des Verdampfers Gl. (16)	3498	0,6	107	3,1
5	CO <sub>2</sub> -Massenströme am Absorberein- und -austritt Gl. (2) bis Gl. (4) und elektrische Leistung des Verdampfers Gl. (17)	3446	-0,9	810	23,5

**Tabelle 6.6: Vergleich einer Auswahl an Methoden zur Berechnung des spezifischen Energiebedarfs am Beispiel des Langzeitversuchs**

Der durch Messgeräte bedingte maximal mögliche Fehler ist bei dieser Berechnungsmethode 1 zwar größer als bei den anderen Ermittlungsmethoden (Tabelle 6.4, Tabelle 6.5 und Tabelle 6.6), die Betrachtung der relativen Abweichung des über die unterschiedlichen Berechnungsmethoden ermittelten spezifischen Energiebedarfs sowie die Betrachtung der Standardabweichungen bestätigen jedoch die Genauigkeit dieser Berechnungsmethode. Des Weiteren können Messgerät bedingte Fehler teilweise über die Massen- und Energie-

bilanzen des Prozesses identifiziert und entsprechend berücksichtigt werden (vgl. Tabelle 6.2 und Tabelle 6.7).

Neben der Berechnungsmethode 1, kann trotz etwas höherer Standardabweichungen auch die Berechnungsmethode 4 (Verwendung des Dampfmassenstroms statt des Kondensatmassenstroms) problemlos herangezogen werden (Tabelle 6.6). Selbst bei den Parameterstudien unterscheiden sich die so ermittelten Mittelwerte des spezifischen Energiebedarfs um maximal  $\pm 1,5\%$ . Im Vergleich zur Berechnungsmethode 2 (Verwendung des  $\text{CO}_2$ -Produktstroms statt der  $\text{CO}_2$ -Massenströme am Absorberein- und -austritt) sind die relativen Abweichungen auch bei den Parameterstudien nie größer als  $\pm 3\%$ .

Die beiden anderen Berechnungsmethoden 3 und 5 sollten dagegen nicht herangezogen werden, da zum Einen die  $\text{CO}_2$ -Gehalte im  $\text{CO}_2$ -Waschmittel nicht kontinuierlich gemessen werden und schon kleine Abweichungen in der Durchführung der Probenahme oder der Laboranalyse sehr große Auswirkungen auf die Berechnung des spezifischen Energiebedarfs haben können (Tabelle 6.6). Zum Anderen erfolgt die Leistungsaufnahme des Dampferzeugers diskontinuierlich, so dass diese Berechnungsmethode nur über lange Zeiträume angewendet sehr gut vergleichbare Mittelwerte ergibt. In den kurzen Zeiträumen der Parameterstudien führen die großen Standardabweichungen jedoch zu falschen Mittelweltergebnissen.

<b>Energiebilanz</b>	
	<b>[kW]</b>
Verdampferleistung	274,4
Kühlleistung	-243,2
Summe aller ein- und austretenden Enthalpieströme	-25,8
Abweichung	5,4
<b>Relative Abweichung [%]*</b>	<b>2,0</b>

\* Die relativen Abweichungen beziehen sich auf die Verdampferleistung

**Tabelle 6.7: Energiebilanz um den Absorber/Desorber-Prozess über die Mittelwerte des 550 h dauernden Langzeitversuchs**

Die Aufteilung des spezifischen Energiebedarfs in seine unterschiedlichen Wärmebedarfsanteile und die dafür benötigte Energiebilanz um den Desorber wurde anhand eines Beispiels bereits in Abschnitt 4.5 vorgestellt (Gl. (29) bis Gl. (39)). Die Energiebilanz um den gesamten Absorber/Desorber-Prozess für den Langzeitversuch ist in Tabelle 6.7 dargestellt (Bilanzgrenzen siehe Abbildung 4.1).

Sowohl die Massen- und Energiebilanzierungen des  $\text{CO}_2$ -Wäscheprozesses, als auch die genauere Betrachtung der verschiedenen Berechnungsmethoden der zur Bewertung eines  $\text{CO}_2$ -Wäscheprozesses wichtigen Kennzahlen  $\text{CO}_2$ -

Abscheiderate und spezifischer Energiebedarf bestätigen mit maximalen relativen Abweichungen von  $\pm 3\%$  eine sehr hohe Qualität der Versuchsdaten der CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußem (Tabelle 6.2, Tabelle 6.5, Tabelle 6.6 und Tabelle 6.7).

### 6.1.3 Vergleich experimenteller Ergebnisse anderer CO<sub>2</sub>-Wäschen

Zur Einordnung und Bewertung der in Niederaußem gewonnenen Versuchsergebnisse, sowie zur Untersuchung der Übertragbarkeit auf Anwendungen mit abweichenden Randbedingungen als denen des braunkohlegefeuerten Blocks BoA1 ist ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit denen anderer Pilotanlagen wichtig. Ein Vergleich der Versuchsergebnisse aus der CO<sub>2</sub>-Wäsche Niederaußem mit Pilotanlagenergebnissen an anderen Braunkohlekraftwerken ist, wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben, jedoch schwierig, da sich zum Einen die Rauchgasbedingungen deutlich unterscheiden und zum Anderen häufig abweichende Entwicklungsziele verfolgt werden (Tabelle 2.3).

Während in Europa und speziell in Deutschland die Entwicklungsziele auf eine Minimierung der Betriebskosten und damit auf einen möglichst hohen Gesamtwirkungsgrad des Kraftwerks ausgerichtet sind, fokussiert man sich beispielsweise in Australien auf eine Minimierung der Investitionskosten. Dies liegt vor allem daran, dass die Braunkohlegewinnung und -verstromung in Australien sehr kostengünstig durchgeführt wird, was bedeutet, dass der Strompreis deutlich mehr durch die Investitionskosten eines Kraftwerks als durch die Betriebs- bzw. Brennstoffkosten beeinflusst wird [57].

Vergleichbare Randbedingungen zur CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußem sind, trotz unterschiedlicher Brennstoffe (Steinkohle / Braunkohle) und unterschiedlicher Blockgrößen (420 MW<sub>el</sub> / 1000 MW<sub>el</sub>) bei der Castor-/Cesar-Pilotanlage im dänischen Esbjerg zu finden. Zum Einen ähneln sich die CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Rauchgas (10 - 14 vol%, trocken / 13,5 - 15,5 vol%, trocken), zum Anderen gleicht diese Anlage seit dem Umbau Anfang 2009 bezüglich Aufbau und Prozessleistungsmerkmalen der CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußem [30]. Ein vereinfachtes Prozessfließbild der umgebauten Castor-/Cesar-Pilotanlage ist in Abbildung 2.4 dargestellt (Abschnitt 2.4.1). Die anlagen- und prozesstechnischen Unterschiede machen jedoch eine genauere Betrachtung bei der Interpretation der Ergebnisse notwendig.

Die Castor-/Cesar-Pilotanlage ist größer (Absorberdurchmesser 1000 mm statt 600 mm) und im REA-Gebäude des Kraftwerks untergebracht, jedoch nicht isoliert, so dass es über die Kolonnen- und Rohrleitungswände zu höheren Wärmeverlusten kommt, die ein Prozess-Scale-Up zu großen Wäschen erschweren können. Gerade die Wärmeverluste über den Desorber beeinflussen die Ermittlung des spezifischen Energiebedarfs (Gl. (29)). Der Wärme-

verlust des Desorbers der Castor-/Cesar-Pilotanlage ist mit ca. 45 kW eine Größenordnung höher als bei der CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußem (< 5 kW, Abschnitt 4.5) [30]. Für den spezifischen Energiebedarf bedeutet dies bei einer CO<sub>2</sub>-Abtrennung von 1000 kg/h einen Unterschied von ca. 160 MJ/tCO<sub>2</sub>.

Der vor dem Umbau der Castor-/Cesar-Pilotanlage ermittelte minimale spezifische Energiebedarf mit MEA lag bei etwa 3600 MJ/tCO<sub>2</sub>, der der CO<sub>2</sub>-Wäsche Niederaußem bei 3450 MJ/tCO<sub>2</sub>. Dies weist, vor allem vor dem Hintergrund der Wärmeverluste, trotz weiterer anlagen- und prozesstechnischer Unterschiede, auf eine hervorragende Vergleichbarkeit der Ergebnisse hin [28].

Ein weiterer prozesstechnischer Unterschied zwischen beiden Anlagen ist die Auslegung des Waschmittel-/Waschmittelwärmeübertragers, die den spezifischen Energiebedarf über den Anteil an sensibler Wärme beeinflusst (Abschnitt 4.5). Vor dem Umbau der Castor-/Cesar-Pilotanlage erreichte der Waschmittel-/Waschmittelwärmeübertrager am heißen Ende eine Temperaturdifferenz von ca. 10 K und am kalten Ende eine Temperaturdifferenz von ca. 8 K. Der Waschmittel-/Waschmittelwärmeübertrager der CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußem ist auf eine Temperaturdifferenz von 10 K am kalten Ende ausgelegt und erreicht somit ähnliche Grädigkeiten, so dass der Einfluss vergleichbar war (Tabelle 6.1).

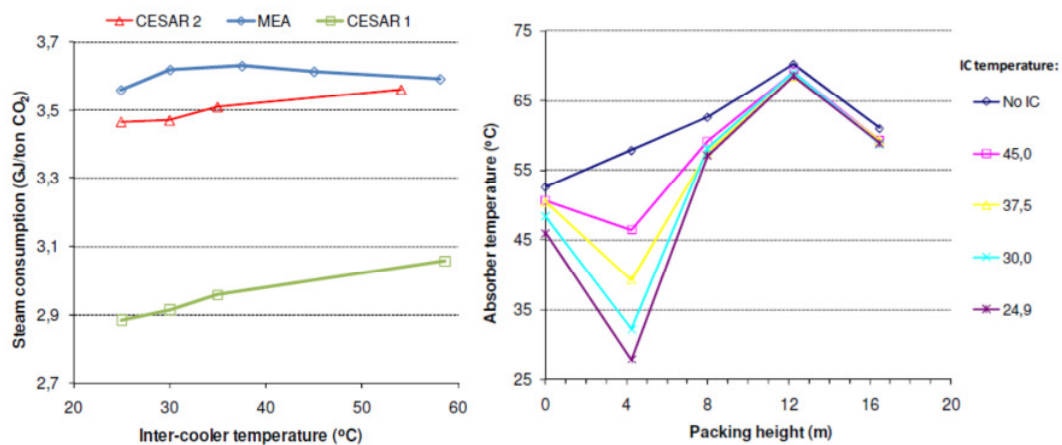
Der Waschmittel-/Waschmittelwärmeübertrager wurde jedoch beim Umbau der Castor-/Cesar-Pilotanlage aufgerüstet, so dass er nun eine Temperaturdifferenz von 4 K statt 8 K erreicht. Die Ergebnisse der MEA-Versuchsreihen in Esbjerg lagen mit einer Reduzierung des spezifischen Energiebedarfs von 2 - 3% (ca. 100 MJ/tCO<sub>2</sub>) jedoch unter den Erwartungen [42]. Dies kann zum Einen daran liegen, dass der Anteil an sensibler Wärme am spezifischen Energiebedarf der kleinste der drei Wärmeanteile ist und zum Anderen daran, dass es zu höheren Wärmeverlusten kommt, die den positiven Effekt dämpfen (Abschnitt 4.5, Abbildung 4.2). Da die Auslegung des Waschmittel-/Waschmittelwärmeübertragers vor allem einen thermodynamischen Einfluss, jedoch keinen wesentlichen Einfluss auf die chemischen Vorgänge im CO<sub>2</sub>-Wäscheprozess hat, ist dieser Einfluss in der Regel gut zu simulieren, so dass das jeweilige wirtschaftliche Optimum über Prozesssimulationen ermittelt werden kann.

Des Weiteren wurde ein Brüdenkompressor zur Kompression der Brüden aus dem Desorber eingebaut. Dadurch lässt sich der Dampfbedarf, und damit der spezifische Energiebedarf vor allem für CO<sub>2</sub>-Waschmittel mit vergleichsweise hohen Absorptionenthalpien wie bei MEA, drastisch reduzieren, jedoch auf Kosten des elektrischen Energiebedarfs. Der Nutzen eines solchen Brüdenkompressors ist mittels Pilotanlagenversuchen schwierig zu bewerten, da kleine Kompressoren deutlich schlechtere Wirkungsgrade aufweisen als Kom-



pressoren, die in einer Großanlage eingesetzt werden könnten. Damit kann ein solches Konzept nur über eine Betrachtung des jeweiligen Großkraftwerks mit integrierter CO<sub>2</sub>-Wäsche bewertet werden und wird daher in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

Die Ergebnisse aus den MEA-Versuchsreihen zum Einsatz des Zwischenkühlers der Castor-/Cesar-Pilotanlage widersprechen auf den ersten Blick den Ergebnissen aus der CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußem. Wie in Abbildung 6.6 dargestellt, zeigt der Einsatz des Zwischenkühlers in Esbjerg nur bei tieferen Temperaturen einen kleinen positiven Effekt auf den spezifischen Energiebedarf.



**Abbildung 6.6:** Versuchsergebnisse der Castor-/Cesar-Pilotanlage [44].  
**Links:** Spezifischer Energiebedarf in Abhängigkeit verschiedener Temperatureinstellungen des Zwischenkühlers für MEA und zwei weiterer CO<sub>2</sub>-Waschmittel.  
**Rechts:** Temperaturprofil über die Absorberhöhe während der MEA-Versuchsreihe mit verschiedenen Einstellungen der Zwischenkühlertemperatur.

Die Ergebnisse aus Niederaußem zeigen jedoch, dass der Einsatz des Zwischenkühlers eine Reduzierung des spezifischen Energiebedarfs von ca. 100 MJ/tCO<sub>2</sub> zur Folge hat, eine weitere Absenkung der Temperatur jedoch keine deutlichen positiven Effekte aufweist. Die Ergebnisse der Versuchsreihen zum Zwischenkühler werden in Abschnitt 6.2 dargestellt und erläutert.

An dem in Abbildung 6.6 rechts dargestellten Temperaturprofil über die Absorberhöhe ist zum Einen zu erkennen, dass die Absorbersumpftemperatur durch den Einsatz des Zwischenkühlers deutlich sinkt, was eine höhere CO<sub>2</sub>-Beladbarkeit des CO<sub>2</sub>-reichen CO<sub>2</sub>-Waschmittels und somit auch eine Reduzierung des spezifischen Energiebedarfs zur Waschmittelregeneration zur Folge haben müsste. Die Absorberkolonne wurde mit allen vier Packungen betrieben, so dass CO<sub>2</sub> und MEA viel Zeit und Kontaktfläche zum reagieren haben. Hinzu kommt, dass MEA ein CO<sub>2</sub>-Waschmittel mit einer sehr schnellen

Reaktionskinetik ist. Dies bedeutet, dass die CO<sub>2</sub>-Beladungen wahrscheinlich sowohl mit als auch ohne den Einsatz des Zwischenkühlers sehr nah an die für diesen CO<sub>2</sub>-Wäscheprozess mit den dort vorliegenden Randbedingungen maximal möglichen CO<sub>2</sub>-Beladungen herankommen und sich damit kaum unterscheiden.

Darüber hinaus können für den in Abbildung 6.6 links dargestellten unerwarteten Verlauf des spezifischen Energiebedarfs der MEA-Versuchsreihe zum Einsatz des Zwischenkühlers verschiedene weitere Effekte verantwortlich sein, wie beispielsweise eine Variation der Waschmittelumlaufzeit, eine auf den Einsatz des Zwischenkühlers zurückzuführende Reduzierung der Waschmitteltemperatur am Desorbereintritt, eine Änderung im CO<sub>2</sub>-Partialdruck des Rauchgases oder eine Veränderung der Amingehalte im CO<sub>2</sub>-Waschmittel. Zur Überprüfung des Einflusses dieser Effekte und die detailliertere Diskussion der Ergebnisse ist die vorliegende Datenbasis jedoch nicht ausreichend. Wie an den Versuchsergebnissen zu den CO<sub>2</sub>-Waschmitteln Cesar1 und Cesar2 jedoch zu erkennen ist, unterscheiden sich die grundsätzlichen Aussagen zum Zwischenkühler nicht wesentlich.

Die experimentellen Versuchsdaten der Castor-/Cesar-Pilotanlage und der CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußem bestätigen sich bezüglich des CO<sub>2</sub>-Wäscheprozesses also gegenseitig. Das bedeutet auch, dass ein optimierter MEA-Prozess im Einsatz an modernen Kohlekraftwerken einen minimalen spezifischen Energiebedarf von 3500 bis 3600 MJ/tCO<sub>2</sub> erreichen kann. Allerdings kann der spezifische Energiebedarf zur Regeneration des CO<sub>2</sub>-Waschmittels weiter reduziert werden durch die Verwendung von Additiven im CO<sub>2</sub>-Waschmittel oder durch Prozessoptimierungen, die auf Kosten des elektrischen Eigenbedarfs den Wärmebedarf zur Regeneration senken. Ein weiteres zur Bewertung der Wirtschaftlichkeit der CO<sub>2</sub>-Wäsche entscheidendes Ergebnis unterscheidet die beiden Anlagen jedoch wesentlich: der in der CO<sub>2</sub>-Wäsche Niederaußem ermittelte Waschmittelverlust beträgt nur 25 % des in der Castor-/Cesar-Pilotanlage ermittelten Waschmittelverlustes. Mögliche Ursachen dafür werden in Abschnitt 6.3.3 diskutiert.

#### 6.1.4 Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit Simulationsergebnissen

Die Simulation des Prozesses und der anschließende Vergleich mit den experimentellen Versuchsergebnissen zeigt, inwieweit die thermodynamischen und chemischen Vorgänge der CO<sub>2</sub>-Wäsche verstanden sind. Ein gutes Verständnis über diese Vorgänge ist eine ebenso wichtige Voraussetzung für eine Minimierung des Scale-Up-Risikos für die großtechnische, kommerzielle Anwendung, wie die in den vorangegangenen Abschnitten diskutierte solide Versuchsdatenbasis.

Die Simulationen des CO<sub>2</sub>-Wäscheprozesses wurden durch BASF mittels ihres internen Simulationsprogramms Chemasim durchgeführt. Der Aufbau des Simulationsmodells und die Grundlagen der verwendeten Modellierung werden in [58] und [59] genannt und beschrieben.

Anhand der Versuchsergebnisse kleinerer Pilotanlagen konnte im Vorfeld bereits gezeigt werden, dass sowohl das Temperaturprofil wie auch das CO<sub>2</sub>-Beladungsprofil über die Höhe des Absorbers im Rahmen der experimentellen Fehlerbandbreite korrekt abgebildet werden können, ohne dass dazu Anpassungsfaktoren notwendig gewesen wären [58, 14]. Chemasim wurde bereits zur Auslegung der CO<sub>2</sub>-Wäsche Niederaußern verwendet, wobei jedoch nur der Absorber/Desorber-Prozess komplett abgebildet und die Wasserwäsche lediglich als Kühler dargestellt wurde [42].

In Abbildung 6.7 sind Auslegungsdaten für den 100 % Lastfall im Vergleich zu experimentellen Daten des Langzeitversuchs und eines Versuchs der Parameterstudien dargestellt. Die Daten des Langzeitversuchs entsprechend den über die Parameterstudien ermittelten optimierten Prozesseinstellungen und die Daten des Parameterstudienversuchs gleichen den Einstellungen des Auslegungsfalls. Allerdings wurde bei den Auslegungssimulationen noch von anderen als den tatsächlich eingesetzten Packungen in der Absorberkolonne ausgegangen.

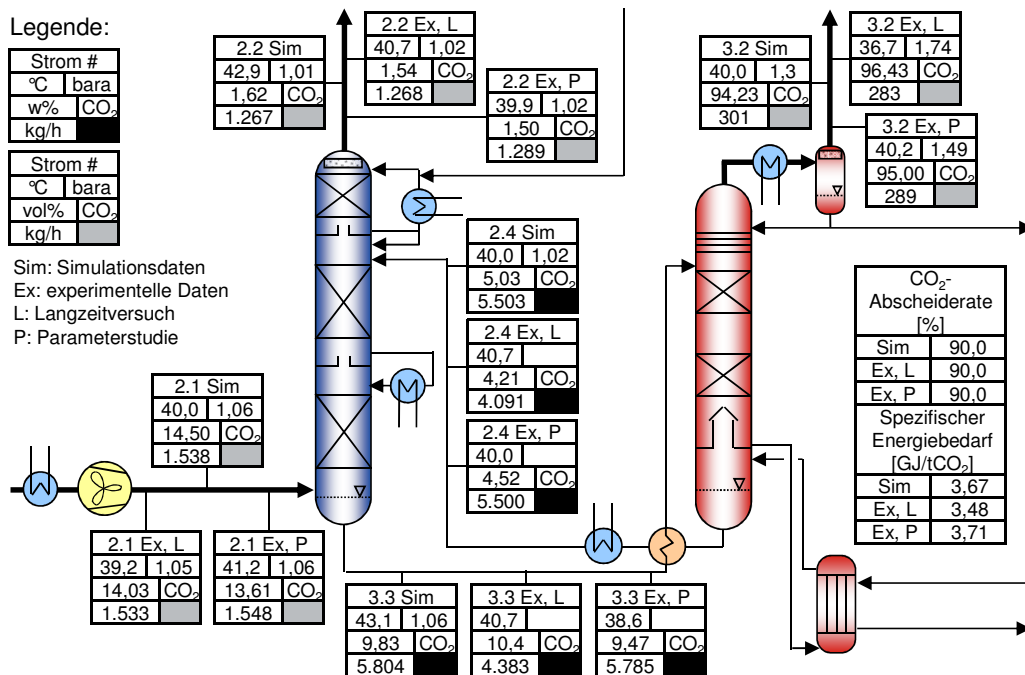


Abbildung 6.7: Vergleich von Prozessauslegungsdaten der CO<sub>2</sub>-Wäsche (Sim) mit experimentellen Ergebnissen (Ex) des Langzeitversuchs (L) und eines vergleichbaren Versuchs der Parameterstudien (P)

Trotz dieses Unterschieds und einer deutlich geringeren CO<sub>2</sub>-Konzentration im eintretenden Rauchgas weicht der simulierte spezifische Energiebedarf vom während des Parameterstudienversuchs Ermittelten nur um 1,1 % ab. Die geringe CO<sub>2</sub>-Konzentration im eintretenden Rauchgas hätte eigentlich eine größere Abweichung erwarten lassen. Im Langzeitversuch wurde zu einem Zeitraum mit einer mittleren CO<sub>2</sub>-Konzentration von 13,63 vol% im feuchten Rauchgas am Absorbereintritt ein mittlerer spezifischer Energiebedarf von 3540 MJ/tCO<sub>2</sub> ermittelt und zu einem anderen Zeitraum mit einer mittleren CO<sub>2</sub>-Konzentration von 14,43 vol% im feuchten Rauchgas ein spezifischer Energiebedarf von 3440 MJ/tCO<sub>2</sub>, was einem Unterschied von 2,8 % entspricht. Jedoch konnten experimentell höhere CO<sub>2</sub>-Beladungen des CO<sub>2</sub>-reichen Waschmittels und niedrigere CO<sub>2</sub>-Restbeladungen des CO<sub>2</sub>-armen CO<sub>2</sub>-Waschmittels erreicht werden, was vor allem zu deutlich geringeren Waschmittelumlaufzeiten, als bei der Prozessauslegung erwartet, geführt hat. Dieser Effekt wurde durch die im Schnitt geringeren CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Rauchgas am Absorbereintritt und den dadurch bedingten geringeren Mengen an abgetrenntem CO<sub>2</sub> noch verstärkt (Abbildung 6.7).

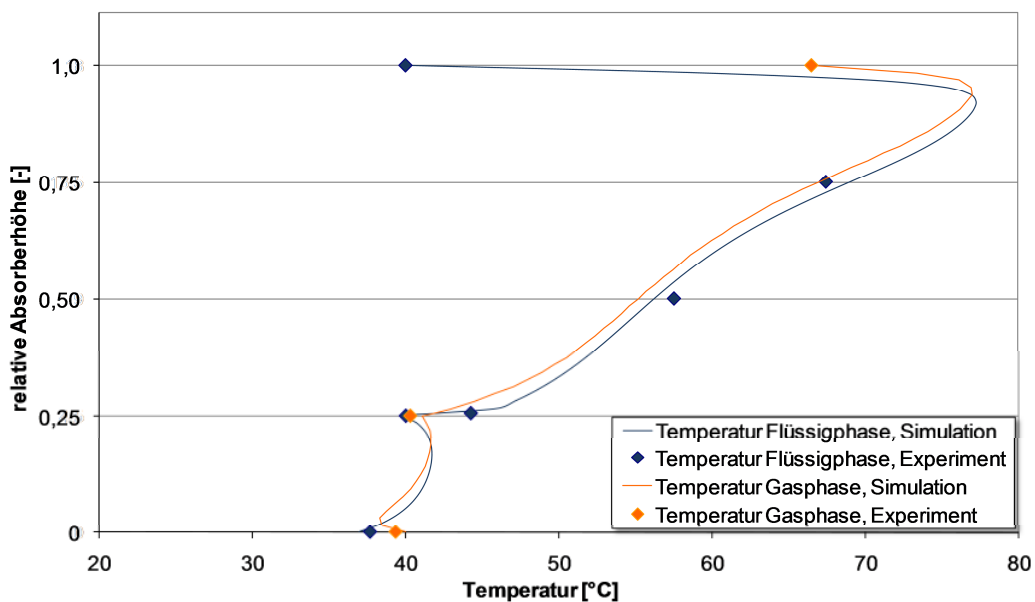
Der 100 % Lastfall der Prozessauslegung mit MEA entspricht bezüglich der Prozess- und Randbedingungen nicht den Bedingungen der optimierten Versuchseinstellungen. So ist beispielsweise der Druck im Desorber geringer als bei den Versuchen (Stromkennzeichnung 3.2, Abbildung 6.7). Hinzu kommt, dass sich auch die Randbedingungen unterscheiden, wie die CO<sub>2</sub>-Konzentration im eintretenden Rauchgas (Stoffstromkennzeichnung 2.1) und die Position des Zwischenkühlers. Dadurch wird bei den Versuchen eine geringere Temperatur im Absorbersumpf erreicht als bei der Prozessauslegung (Stromkennzeichnung 3.3, Abbildung 6.7). Trotz dieser Unterschiede weicht der in der Auslegung vorhergesagte spezifische Energiebedarf nur um 5,2 % von dem bei optimierten Prozessbedingungen erreichten Wert ab. Dies zeigt, dass eine alleinige Betrachtung des minimal zu erreichenden spezifischen Energiebedarfs zur Bewertung eines Simulationsprogramms und der damit verbundenen Minimierung des Scale-Up Risikos nicht ausreicht. BASF hat daher den Großteil der durchgeführten Parameterstudien nachsimuliert und detailliert mit den Versuchsergebnissen verglichen.

Die Eingangsdaten für die Simulation waren zum Einen die tatsächlichen Auslegungsdaten der Apparate, wie die aktiven Höhen der Kolonnenpackungen, die Kolonnendurchmesser die Leistungsdaten der Kolonneneinbauten und die der Kühler. Zum Anderen wurden jeweils die Mittelwerte der betrieblichen Prozessbedingungen aus den ca. zweistündigen Versuchszeiträumen der Parameterstudienversuche verwendet. Dazu gehören die Zusammensetzung und der Druck des Rauchgases am Absorbereintritt, die Leistung des Waschmittel/

Waschmittel-Wärmeübertragers und die in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen, eingestellten Versuchsbedingungen [58].

Das Simulationsmodell war für verschiedene Parameterstudien nicht nur in der Lage das jeweilige Minimum des spezifischen Energiebedarfs abzubilden, sondern wick auch für nicht optimierte Waschmittelumlaufzeiten weniger als  $\pm 6\%$ , also  $\pm 200$  MJ/tCO<sub>2</sub>, von den experimentellen Ergebnissen ab [58]. Diese Abweichungen sind zwar höher als die experimentell ermittelten Ungenauigkeiten der Messwerte von maximal  $\pm 3\%$  (Abschnitt 6.1.2), sie stimmen jedoch genau mit dem maximalen durch Messgeräte bedingten Fehler der üblichen Berechnungsmethode des spezifischen Energiebedarfs (Gl. (15), Gl. (2), Gl. (3) und Gl. (4)) von 6 % überein und liegen damit im Bereich experimenteller Unsicherheiten.

Zur Bewertung, wie detailliert die Stoff- und Wärmeübergangsvorgänge im CO<sub>2</sub>-Wäscheprozess verstanden sind, können die Temperatur- und CO<sub>2</sub>-Profile über die Kolonnenhöhe herangezogen werden. Da das CO<sub>2</sub>-Profil über die Absorberhöhe experimentell nur einmal während der Langzeitversuche bestimmt wurde und aus Gründen der Betriebssicherheit (Probenahme heißer, unter Druck stehender Medien) auf die experimentelle Bestimmung des CO<sub>2</sub>-Profils über die Desorberhöhe verzichtet wurde, kann das CO<sub>2</sub>-Profil über die Kolonnenhöhen hier zum Abgleich der experimentellen Daten mit den Simulationsergebnissen nicht dargestellt werden. Vergleiche der experimentell bestimmten Temperaturprofile über die Absorber- und über die Desorberhöhe mit den jeweiligen Simulationsergebnissen sind in Abbildung 6.8 und Abbildung 6.9 dargestellt.



**Abbildung 6.8:** Temperaturprofil über die Höhe des Absorbers – Vergleich experimenteller Daten mit Simulationsergebnissen [58]

In Abbildung 6.8 ist das Temperaturprofil der Gas- und der Flüssigphase über die Absorberhöhe zu folgender Versuchseinstellung dargestellt:

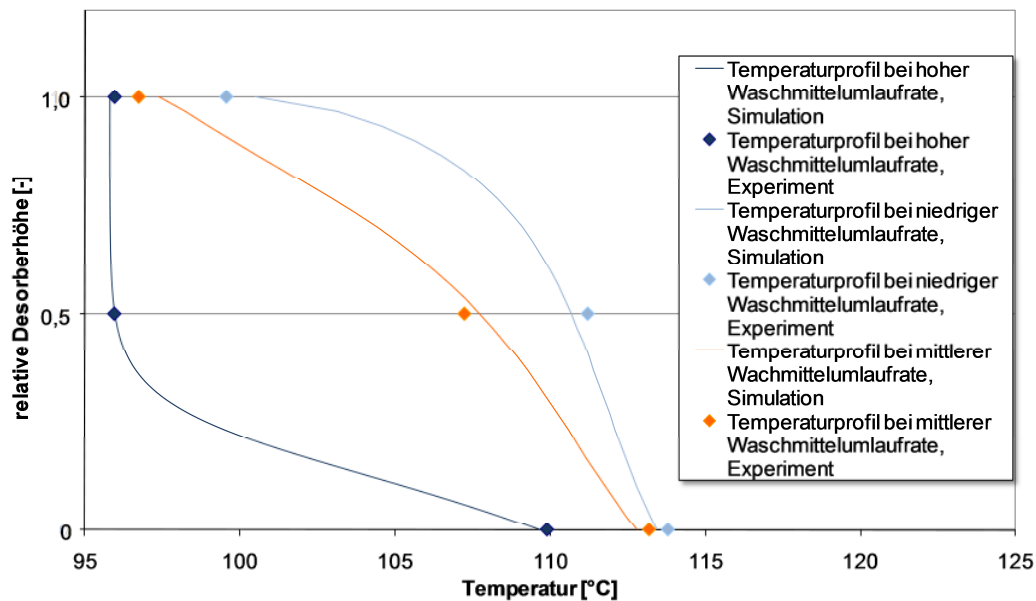
- das Waschmittel wurde auf der obersten Packung B mit 40 °C zugegeben,
- der Zwischenkühler kühlte das Waschmittel wieder auf 40 °C und wurde zwischen den unteren beiden Packungen D und E betrieben und
- das Rauchgas trat mit 40 °C in den Absorber ein.

Es sind sowohl die experimentellen Temperaturmessdaten, wie auch das simulierte Temperaturprofil dargestellt. Bei der relativen Absorberhöhe 0 sind gasseitig (orange) die Rauchgaseintrittstemperatur und flüssigkeitsseitig (blau) die Absorbersumpftemperatur dargestellt.

Die Ursache für die niedrigere Absorbersumpftemperatur im Vergleich zur Rauchgaseintrittstemperatur lässt sich am Verlauf der simulierten gasseitigen Temperaturkurve identifizieren. Das Rauchgas am Absorbereintritt hat eine relative Feuchte deutlich unter 100 %, da es in der Waschkolonne abgekühlt und dann durch das Gebläse wieder um 8 °C bis 13 °C auf 40 °C aufgeheizt wird. Durch die Aufsättigung des Rauchgases mit Wasser am Absorbereintritt kommt es zunächst zur Abkühlung, bevor das Rauchgas auf Grund der exothermen Reaktion des CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas mit dem CO<sub>2</sub>-Waschmittel zu einer Temperaturerhöhung kommt. Die Temperaturerniedrigung unterstützt das Erreichen einer möglichst hohen CO<sub>2</sub>-Beladung des CO<sub>2</sub>-reichen CO<sub>2</sub>-Waschmittels.

Das Abknicken der Kurven bei einer relativen Absorberhöhe von 0,25 zeigt den Einsatz des Zwischenkühlers. Die dort angegebene experimentell gemessene Gastemperatur kann nicht ganz eindeutig zugeordnet werden, da nicht bestimmt werden kann, ob die Messsonde während des Einsatzes des Zwischenkühlers mit CO<sub>2</sub>-Waschmittel ungewollt benetzt wird. Die größte Temperaturerhöhung ist in der obersten Packung, also direkt nach dem Zulauf des CO<sub>2</sub>-armen CO<sub>2</sub>-Waschmittels zu beobachten (Abbildung 6.8).

In Abbildung 6.9 sind die Temperaturprofile über die Desorberhöhe von drei Versuchen mit unterschiedlichen Waschmittelumlaufzeiten dargestellt (vgl. auch Abschnitt 4.5, Abbildung 4.4). Gerade die Temperatur in der Desorbermitte (relative Desorberhöhe 0,5) ist bei der mittleren Waschmittelumlaufzeit sehr sensibel und reagiert auf die kleinsten Änderungen im CO<sub>2</sub>-Wäscheprozess. Dennoch stimmen die Simulationsergebnisse mit den experimentellen Ergebnissen sowohl bei den Temperaturprofilen über die Desorberhöhe, als auch beim Temperaturprofil über die Absorberhöhe im Rahmen von  $\pm 2$  K sehr gut überein (Abbildung 6.8, Abbildung 6.9).



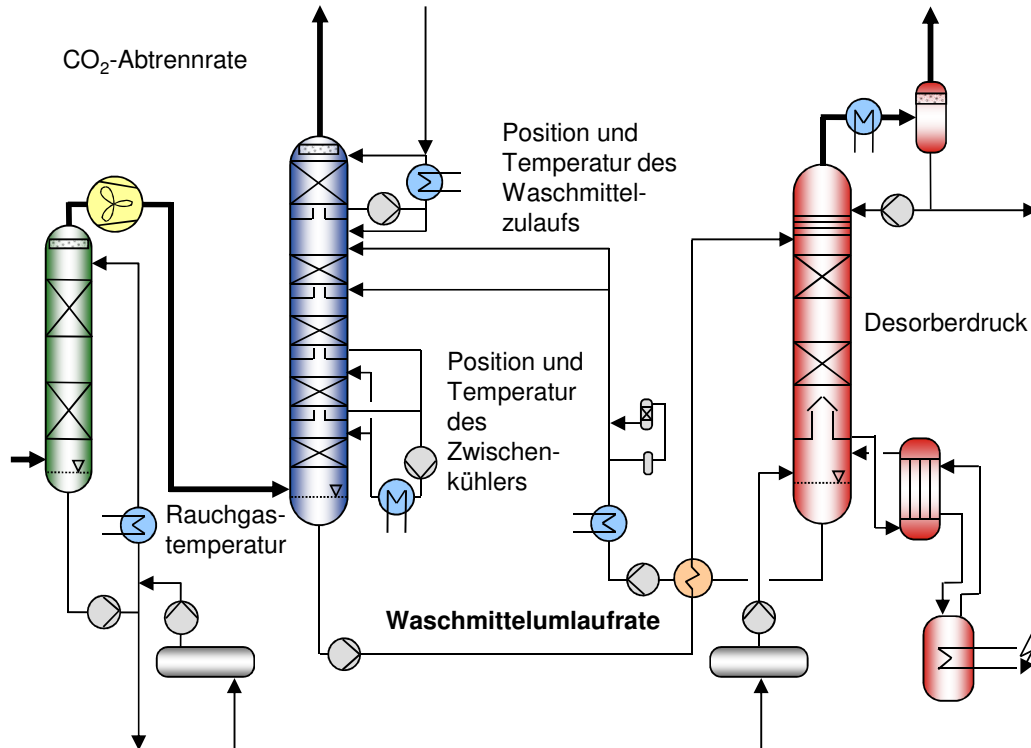
**Abbildung 6.9:** Temperaturprofil über die Höhe des Desorbers für drei unterschiedliche Versuche mit verschiedenen Waschmittelumlaufzeiten – Vergleich experimenteller Daten mit Simulationsergebnissen [58]

Die gute Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Ergebnissen für die MEA-Versuchsphase zeigt, dass sowohl die Anlage, als auch die Prozessbedingungen durch das Simulationsprogramm Chemasim so gut abgebildet werden können, dass das Risiko des Prozess-Scale-Ups diesbezüglich gering ist.

## 6.2 Betriebsparameter

Die im Abschnitt 6.1 dargestellte hohe Genauigkeit und Aussagefähigkeit der Ergebnisse ist eine wichtige Voraussetzung zur Untersuchung der Auswirkungen von Änderungen verschiedener Betriebsparameter auf die Leistungsmerkmale des Prozesses. Hierbei ist erneut zu betonen, dass die Versuche nicht unter einheitlichen, konstanten Laborbedingungen durchgeführt werden, sondern unter den realen, schwankenden Bedingungen des Kraftwerksbetriebs. Das Versuchsprogramm diesbezüglich wurde in Abschnitt 5.2.1 vorgestellt und die Bewertung erfolgt auf Basis des in Abschnitt 4.5 erläuterten Kurvenverlaufs des spezifischen Energiebedarfs als Funktion der Waschmittelumlaufzeit (Abbildung 4.3).

In Abbildung 6.10 sind alle in Abschnitt 5.2.1 genannten Betriebsparameter angegeben, die während der Parameterstudien zusätzlich zu den schrittweisen Änderungen der Waschmittelumlaufzeit variiert und untersucht wurden. Die Ergebnisse der Parameterstudien werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt und diskutiert.



**Abbildung 6.10:** Während der Parameterstudien variierte Betriebsparameter zur Ermittlung des betrieblichen Optimums bzgl. des spezifischen Energiebedarfs

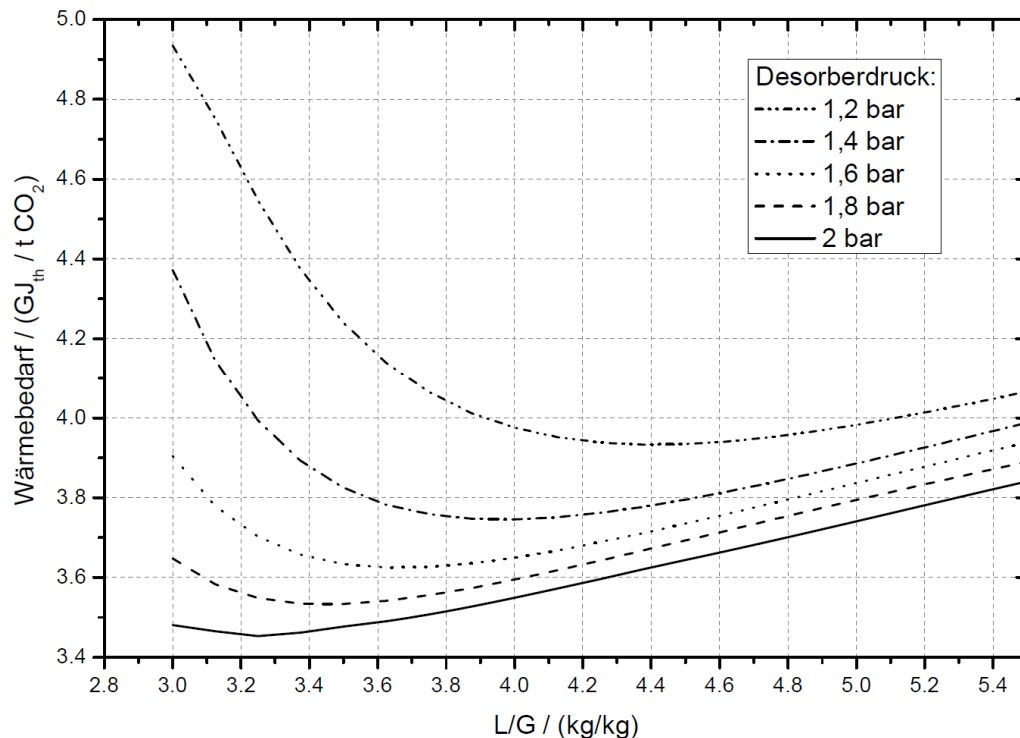
### 6.2.1 Desorberdruck

Die Variation des Desorberdrucks hin zu höheren Drücken führt dazu, dass das CO<sub>2</sub>-Waschmittel bei immer höheren Temperaturen regeneriert wird und damit zum Einen die Desorptionswärme zunimmt, jedoch zum Anderen weniger Stripddampf zur Regeneration erzeugt wird. Die in Abbildung 6.11 dargestellten Simulationsergebnisse zeigen, dass die Zunahme der benötigten Desorptionswärme durch die andern Effekte überkompensiert wird und der spezifische Energiebedarf zu höheren Drücken hin immer weiter abnimmt. Der in Abbildung 6.11 angegebene Wärmebedarf entspricht dem spezifischen Energiebedarf nach Gl. (14).

Des Weiteren verschiebt sich das Minimum des spezifischen Energiebedarfs hin zu kleineren Waschmittelumlauf rates (in Abbildung 6.11 zum kleineren L/G-Verhältnis), da auf Grund der höheren Desorbersumpftemperaturen eine geringere CO<sub>2</sub>-Restbeladung des CO<sub>2</sub>-armen Waschmittels erreicht wird. Wie anhand der in Abbildung 6.11 dargestellten Simulationsergebnisse erkennbar ist, werden jedoch mit wachsendem Desorberdruck immer geringere Absenkungen des spezifischen Energiebedarfs erreicht. Dies bedeutet, dass bei sehr hohen Drücken eine weitere Reduzierung des spezifischen Energiebedarfs nicht mehr feststellbar wäre. Dies ist experimentell in der Regel jedoch nicht zu



ermitteln, da andere Restriktionen, wie die thermische Stabilität des CO<sub>2</sub>-Waschmittels, den maximal möglichen Desorberdruck festlegen.



**Abbildung 6.11: Simulationsergebnisse eines CO<sub>2</sub>-Abtrennprozesses für ein TBK-Kraftwerk bei verschiedenen Desorberdrücken [60]**

Darüber hinaus ist der Desorberdruck eine der wichtigsten Schnittstellenparameter zwischen CO<sub>2</sub>-Wäsche und Kraftwerksprozess, da über den Desorberdruck die zur Waschmittelregeneration benötigte Dampfqualität festgelegt wird. In der Regel wird der Kraftwerksprozess mit integrierter CO<sub>2</sub>-Wäsche dann optimal betrieben, wenn der aus dem Kraftwerksprozess zur Verfügung stehende Dampf ohne weitere Konditionierung, also Drosselung oder Abspritzen des Dampfes mit Wasser, in der CO<sub>2</sub>-Wäsche eingesetzt werden kann. Hinzu kommt, dass der Desorberdruck den Vordruck des CO<sub>2</sub>-Verdichters festlegt.

Damit kann die Ermittlung des optimalen Desorberdrucks nur über eine detaillierte Betrachtung der im Folgenden aufgelisteten Einflussfaktoren und ihres Zusammenwirkens erfolgen, wobei zur Bewertung die Randbedingungen des jeweiligen Standortes bekannt sein müssen:

- Zur Verfügung stehende Dampfqualitäten des Kraftwerksprozesses
  - Turbinenauslegung mit Betrachtung des Teillastverhaltens

- Mögliche Nutzung anderer Wärmequellen für den CO<sub>2</sub>-Wäscheprozess, wie beispielsweise der komprimierten Brüden der Anlage zur Kohlevortrocknung (WTA) [61]
- Reduzierung des spezifischen Energiebedarfs des CO<sub>2</sub>-Wäscheprozesses
  - Mögliche Nutzung einer mechanischen Kompression des Desorberbrüdens
- Mögliche Nutzung der Abwärme des CO<sub>2</sub>-Wäscheprozesses im Kraftwerksprozess
  - Reduzierung des Kühlbedarfs für den CO<sub>2</sub>-Wäscheprozess
  - Speisewasservorwärmung oder Verbrennungsluftvorwärmung durch Nutzung der Kondensationswärme des Desorberbrüdens
- Thermische Stabilität des CO<sub>2</sub>-Waschmittels
- Flexibilität und energetische Optimierung des CO<sub>2</sub>-Verdichters in Abhängigkeit des nachgeschalteten CO<sub>2</sub>-Transport- und CO<sub>2</sub>-Speichersystems.

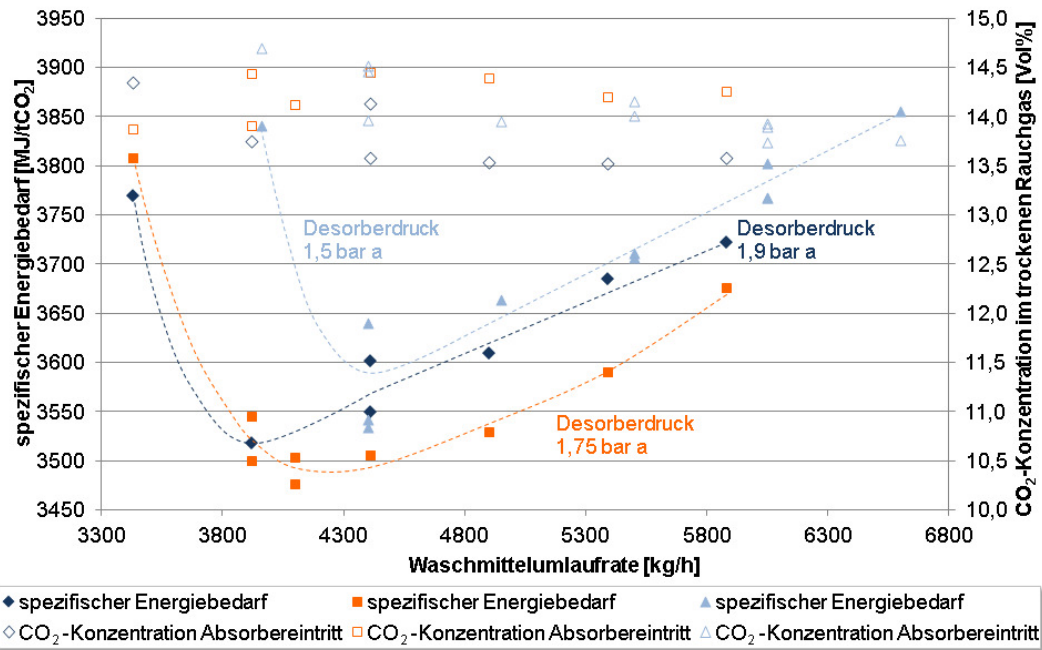
Da die Randbedingungen für den Betrieb des 1100 MW TBK-Kraftwerks noch nicht vollständig bekannt sind oder festgelegt wurden (z. B. Kühlwassertemperatur und Druckniveau in der Überströmleitung zwischen Mitteldruck- und Niederdruckturbine), erfolgt im Rahmen dieser Arbeit die Bewertung des Einflusses des Desorberdrucks allein über die Betrachtung des CO<sub>2</sub>-Wäscheprozesses.

In Abbildung 6.12 sind experimentelle Ergebnisse der Parameterstudien mit Variation des Desorberdrucks dargestellt. Die gestrichelten Linien der dargestellten Kurven in diesem und allen kommenden Diagrammen dienen lediglich zur Orientierung und besseren Lesbarkeit des Diagramms.

Wie erwartet, weist die Versuchsreihe mit dem niedrigsten Desorberdruck von 1,5 bar a den höchsten spezifischen Energiebedarf und die höchste notwendige Waschmittelumlaufzeit auf. Entgegen der Erwartungen, weist jedoch die Versuchsreihe mit dem mittleren Desorberdruck von 1,75 bar a, vor allem rechts der jeweiligen Minima, deutlich niedrigere spezifische Energiebedarfe auf als die Versuchsreihe mit dem höchsten eingestellten Desorberdruck von 1,9 bar a. Lediglich die Versuche bei sehr geringen Waschmittelumlaufzeiten (links des jeweiligen Minimums) zeigen die erwartete Reihenfolge.

Die Hauptursache dafür ist ebenfalls in Abbildung 6.12 dargestellt. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration des trockenen Rauchgases am Absorbereintritt war bei der Versuchsreihe mit einem Desorberdruck von 1,75 bar a bei allen Versuchen, bis

auf den mit der geringsten Waschmittelumlauf rate, bedingt durch den Kraftwerksbetrieb, immer deutlich höher als bei der Versuchsreihe mit einem Desorberdruck von 1,9 bar a.



**Abbildung 6.12: Parameterstudie: Variation des Desorberdrucks [4]**

Die Ergebnisse der Nachsimulation dieser Versuchsreihen bestätigen die unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen als Hauptursache für diesen Effekt, wobei die Eindeutigkeit der experimentellen Ergebnisse mit Hilfe der Simulationen nicht abgebildet werden konnte [45].

Andere Einflussgrößen, wie die CO<sub>2</sub>-Abscheiderate, der Amingehalt des CO<sub>2</sub>-Waschmittels, die Leistung des Waschmittel-/Waschmittel-Wärmeübertragers, die Eintrittstemperaturen des Rauchgases oder des CO<sub>2</sub>-Waschmittels in den Absorber, die verwendete Packungshöhe des Absorbers oder die Betriebsweise des Zwischenkühlers waren bei beiden Versuchsreihen vergleichbar und können daher keine weitere Ursache für diesen Effekt sein. Auf Grund eines Schadens an der Turbine des Kraftwerks wurden beide Versuchsreihen bei Teillast der BoA1 durchgeführt, was unter anderem zu einer höheren O<sub>2</sub>-Konzentration (im Durchschnitt +0,5 %-Punkte) im trockenen Rauchgas am Absorbereintritt geführt hat. Die Analysedaten des Waschmittels weisen dennoch keine erhöhte Degradationsrate zur Zeit dieser Versuchsreihen auf. Ebenso konnten keine Degradationsprodukte nachgewiesen werden, die Indizien für einen Leistungsverlust des Waschmittels zwischen den beiden Versuchsreihen hätten sein können.

Für die Ermittlung des optimalen Desorberdrucks bedeutet dies, dass für MEA ein Desorberdruck über 1,75 bar a nicht sinnvoll ist. Die Erhöhung des Desorberdrucks von 1,5 auf 1,75 bar a hat dagegen einen eindeutigen positiven Effekt von ca. 3 % niedrigerem spezifischen Energiebedarf und ca. 7 % niedrigerer Waschmittelumlauftrate.

## 6.2.2 Absorberhöhe

Die Versuche mit Variation des Desorberdrucks wurden alle mit dem sog. hohen Absorber durchgeführt, was bedeutet, dass die Waschmittelaufgabe in den Absorber oberhalb von Packung B erfolgt und die CO<sub>2</sub>-Wäschesektion mit allen vier Betten betrieben wird. Da MEA im Vergleich zum Modellwaschmittel, welches zur Auslegung der CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlage diente, eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit aufweist und der Betrieb mit drei Betten ausreichend ist die gewünschte CO<sub>2</sub>-Beladung für eine CO<sub>2</sub>-Abtrennung von 90 % zu erreichen, wird erwartet, dass der Leistungsunterschied des CO<sub>2</sub>-Wäscheprozesses zwischen den Versuchsreihen mit hohem Absorber und mit kurzem Absorber marginal ist.

In Abbildung 6.13 ist der spezifische Energiebedarf über die Waschmittelumlauftrate für zwei Versuchsreihen dargestellt, bei denen nur die Absorberhöhe variiert wurde und alle anderen Versuchseinstellungen gleich gelassen wurden. Da sich durch die Variation der Absorberhöhe auch der Druck am Eintritt des Absorbers verändert ist in Abbildung 6.13 der CO<sub>2</sub>-Partialdruck, statt der sonst üblichen CO<sub>2</sub>-Konzentration dargestellt.

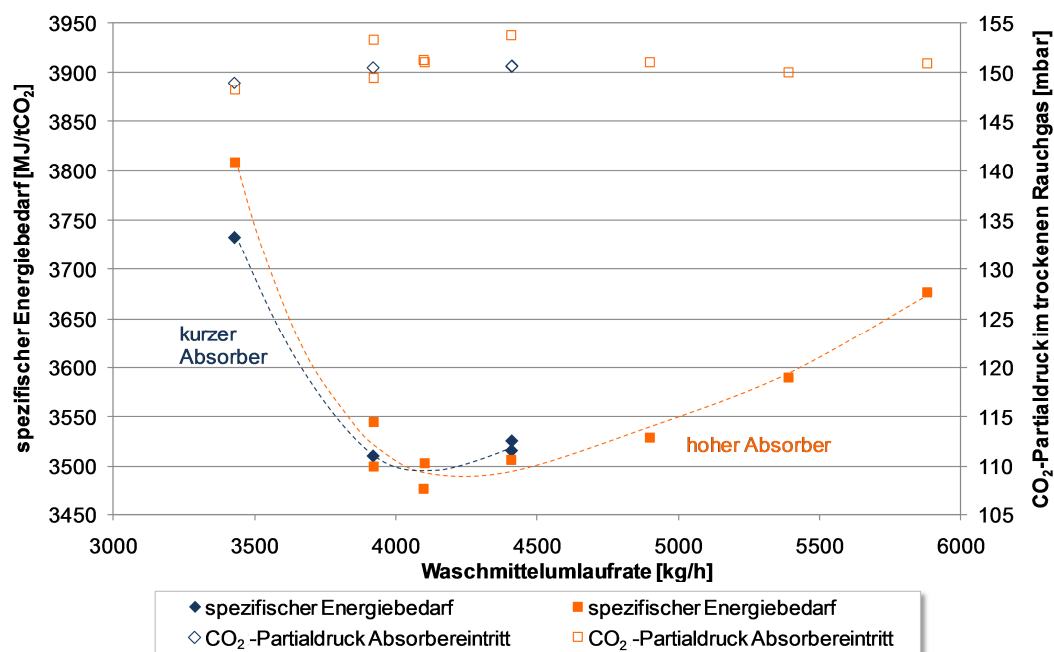
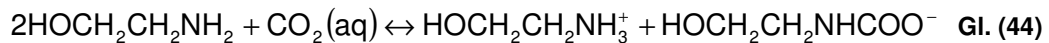


Abbildung 6.13: Parameterstudie: Variation der Absorberhöhe

Der Verlauf der Kurven des spezifischen Energiebedarfs zeigt, dass es bezüglich des erreichbaren Minimums und der dazugehörigen Waschmittelumlaufzeit und damit bezüglich der Leistungsmerkmale des Gesamtprozesses keinen deutlichen Unterschied zwischen den beiden Versuchsreihen gibt. Zur Überprüfung, ob der kurze Absorber für das CO<sub>2</sub>-Waschmittel tatsächlich ausreicht, dient ein Vergleich der erreichten CO<sub>2</sub>-Beladung des Amins im Absorbersumpf.

Zur Bindung eines CO<sub>2</sub>-Moleküls werden, wie Gl. (44) zeigt, zwei MEA-Moleküle benötigt, eines zur Carbamatbildung und eines, das als Base fungiert.



Das in Abbildung 2.3 dargestellte Reaktionsschema zeigt jedoch, dass das System „wässrige MEA-Lösung mit CO<sub>2</sub>“ höhere CO<sub>2</sub>-Beladungen als die nach Gl. (38) und Gl. (44) erreichbaren 0,5 mol CO<sub>2</sub> / mol Amin erreichen kann, zum Beispiel über die Bildung von Hydrogencarbonat. So beginnt nach [62] ab einer spezifischen CO<sub>2</sub>-Beladung von ca. 0,5 mol CO<sub>2</sub> / mol Amin in MEA-Systemen eine signifikante Bildung von Hydrogenkarbonat (Bicarbonat). In [63] wird als Gleichgewichtsbeladung 0,57 mol CO<sub>2</sub> / mol Amin für eine 30 Gew% MEA-Lösung bei 40 °C CO<sub>2</sub>-Waschmitteltemperatur und bei einem CO<sub>2</sub>-Partialdruck von 150 mbar angegeben. Dennoch wird für CO<sub>2</sub>-Wäscheanlagen auf Grund der in technischen Anlagen normalerweise nicht erreichbaren chemischen Gleichgewichtsbedingungen von einer mit vertretbarem Aufwand erreichbare spezifische CO<sub>2</sub>-Beladung eines MEA-Systems von ca. 0,5 mol CO<sub>2</sub> / mol Amin ausgegangen [62].

In der CO<sub>2</sub>-Wäsche Niederaußem wurde bei der Versuchsreihe mit hohem Absorber eine CO<sub>2</sub>-Beladung nach Gl. (38) des CO<sub>2</sub>-reichen CO<sub>2</sub>-Waschmittels im Absorbersumpf von 0,50 mol CO<sub>2</sub> / mol Amin ±0,01 mol CO<sub>2</sub> / mol Amin gemessen. In der Versuchsreihe mit kurzem Absorber liegt sie mit 0,49 mol CO<sub>2</sub> / mol Amin ±0,01 mol CO<sub>2</sub> / mol Amin vernachlässigbar niedriger. Die Werte stimmen innerhalb der Fehlerbandbreite überein. Auch die folgenden Versuchsparameter sind bei beiden Versuchsreihen annähernd gleich:

- CO<sub>2</sub>-Partialdrücke (Abbildung 6.13)
- Rauchgaseintrittstemperatur (im Mittel 39,8 °C, +3,3 °C, -0,7 °C)
- Absorbersumpftemperatur (hoher Absorber: 37,8 °C ±1,8 °C; kurzer Absorber: 37,4 °C ±0,4 °C)

Damit können die folgenden Versuchsreihen mit dem kurzen Absorber durchgeführt werden.

### 6.2.3 CO<sub>2</sub>-Abscheiderate

Zur Optimierung der CO<sub>2</sub>-Abscheiderate für den Einsatz der CO<sub>2</sub>-Wäsche-technik im Kraftwerksbereich ist es zum Einen wichtig, möglichst hohe CO<sub>2</sub>-Abscheideraten zu erreichen, da das restliche emittierte CO<sub>2</sub> im CO<sub>2</sub>-armen Rauchgas den Kauf von CO<sub>2</sub>-Zertifikaten notwendig macht. Zum Anderen muss der spezifische Energiebedarf zur Minimierung des durch die CO<sub>2</sub>-Wäsche bedingten Wirkungsgradverlustes des Kraftwerks möglichst gering sein.

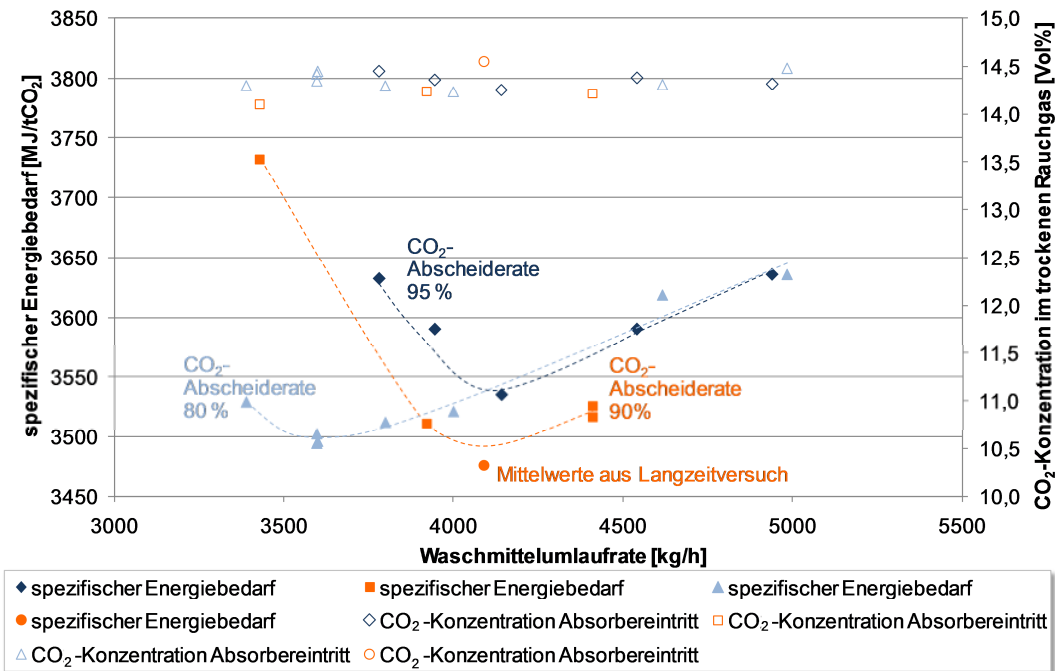


Abbildung 6.14: Parameterstudie: Variation der CO<sub>2</sub>-Abscheiderate

In Abbildung 6.14 sind Ergebnisse der Versuchsreihen mit 80 %, 90 % und 95 % CO<sub>2</sub>-Abscheiderate, sowie die Mittelwerte aus dem Langzeitversuch dargestellt. Die Versuchseinstellungen des Langzeitversuchs entsprechen denen des Versuchs mit 90 % CO<sub>2</sub>-Abscheiderate.

Da die BoA1 bei diesen Versuchen in ihrem üblichen Vollastmodus betrieben wurde, sind die Unterschiede der CO<sub>2</sub>-Konzentration im trockenen Rauchgas am Absorbereintritt deutlich geringer als bei den Versuchsreihen der Variation des Desorberdrucks. Dadurch sind die Versuche direkt miteinander vergleichbar, wobei auch hier der vergleichsweise große Einfluss bereits kleiner Änderungen der CO<sub>2</sub>-Konzentration am Absorbereintritt beobachtet werden kann. Deshalb wird bei dem zusätzlich zu den drei Versuchsreihen dargestellten Langzeitversuch ein etwas geringerer spezifischer Energiebedarf auf Grund einer höheren mittleren CO<sub>2</sub>-Konzentration am Absorbereintritt erreicht.

Im Bereich der CO<sub>2</sub>-Abscheiderate von 80 % und 90 % ist der Unterschied zwischen den Minima des spezifischen Energiebedarfs vergleichsweise klein

(ca. 1 MJ/tCO<sub>2</sub> pro 1 %-Punkt CO<sub>2</sub>-Abscheiderate). Lediglich in der deutlich geringeren Waschmittelumlauftrate ist ein Vorteil für die 80 % CO<sub>2</sub>-Abscheiderate abzulesen (Abbildung 6.14). Dieser Vorteil wird jedoch bei der Betrachtung der Betriebskosten des eingesparten Eigenbedarfs auf Grund der geringeren Pumpleistung gegenüber der gleichzeitig geringeren abgetrennten CO<sub>2</sub>-Menge, in Abhängigkeit von den CO<sub>2</sub>-Zertifikatpreisen, voraussichtlich deutlich überkompensiert werden.

Das Minimum des spezifischen Energiebedarfs der 95 % CO<sub>2</sub>-Abscheiderate liegt im Vergleich zur Versuchsreihe mit 90 % CO<sub>2</sub>-Abscheiderate deutlich höher, trotz fast identischer CO<sub>2</sub>-Konzentration am Absorbereintritt (ca. 5 MJ/tCO<sub>2</sub> pro 1 %-Punkt CO<sub>2</sub>-Abscheiderate). Dies zeigt auch, dass der Kurvenverlauf des spezifischen Energiebedarfs über die CO<sub>2</sub>-Abscheiderate bei < 90 % sehr flach verläuft und ab 90 % anfängt stärker anzusteigen.

90 % CO<sub>2</sub>-Abscheiderate ist demnach ein guter Ausgangswert für den Betrieb einer CO<sub>2</sub>-Wäsche Großanlage, da eine große CO<sub>2</sub>-Menge mit einem vergleichsweise geringen spezifischen Energiebedarf abgetrennt wird und gleichzeitig betrieblich bedingte Schwankungen der CO<sub>2</sub>-Abscheiderate noch keine gravierenden Auswirkungen auf den Dampfbedarf haben. Des Weiteren zeigt der immer noch geringe Anstieg des spezifischen Energiebedarfs zwischen 90 % und 95 % CO<sub>2</sub>-Abscheiderate, dass es, je nach CO<sub>2</sub>-Zertifikatkosten sinnvoll sein kann, die CO<sub>2</sub>-Wäsche auch in diesem Bereich zu betreiben.

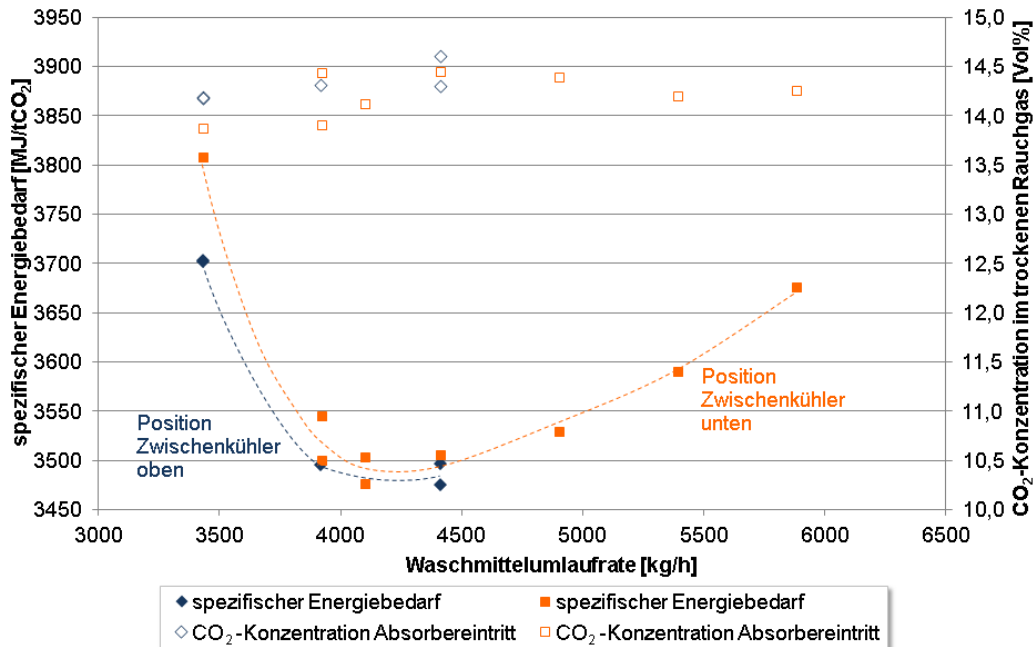
## 6.2.4 Temperaturvariationen im Absorber

Mittels des Betriebs des Zwischenkühlers sowie durch die Einstellung der Temperatur des in den Absorber eintretenden Rauchgases und die Temperatur des Zwischenkühlers lässt sich die CO<sub>2</sub>-Beladung des CO<sub>2</sub>-reichen CO<sub>2</sub>-Waschmittels beeinflussen. Entsprechend lassen sich mit diesen betrieblichen, die Temperatur im Absorber beeinflussenden Maßnahmen der spezifischen Energiebedarf und die Waschmittelumlauftrate in gewissen Grenzen steuern.

Die Position des Zwischenkühlers hat dabei einen entscheidenden Einfluss auf das Temperaturprofil des Absorbers. Die hohen Temperaturen im oberen Bereich der CO<sub>2</sub>-Wäschesektion des Absorbers sorgen für eine schnelle Reaktion des CO<sub>2</sub>-armen CO<sub>2</sub>-Waschmittels mit dem restlichen CO<sub>2</sub> im aufsteigenden Rauchgas. Die Kühlung des CO<sub>2</sub>-Waschmittels ermöglicht dagegen eine höhere Gleichgewichtsbeladung des CO<sub>2</sub>-reichen CO<sub>2</sub>-Waschmittels. Diese beiden gegenläufigen Effekte gilt es demnach zur Auffindung des betrieblichen Optimums auszutarieren.

Die Variation der Temperatur des CO<sub>2</sub>-armen CO<sub>2</sub>-Waschmittels am Eintritt in den Absorber zwischen 35 °C und 45 °C wird erwartungsgemäß wenig Einfluss

auf die  $\text{CO}_2$ -Beladung des  $\text{CO}_2$ -reichen  $\text{CO}_2$ -Waschmittels haben. Auf Grund der exothermen Reaktion heizt sich das  $\text{CO}_2$ -arme  $\text{CO}_2$ -Waschmittel nach Eintritt in den Absorber sehr schnell auf 70 °C bis 80 °C auf (Abbildung 6.8). Die Waschmitteleintrittstemperatur kann jedoch einen Einfluss auf den Waschmittelverlust haben, da eine höhere Temperatur des Rauchgases am Eintritt zur Wasserwäsche am Absorberkopf einen höheren Eintrag von Aminen in die Wasserwäsche bedeuten kann. Auf dieses Thema wird in Abschnitt 6.3.2 näher eingegangen.



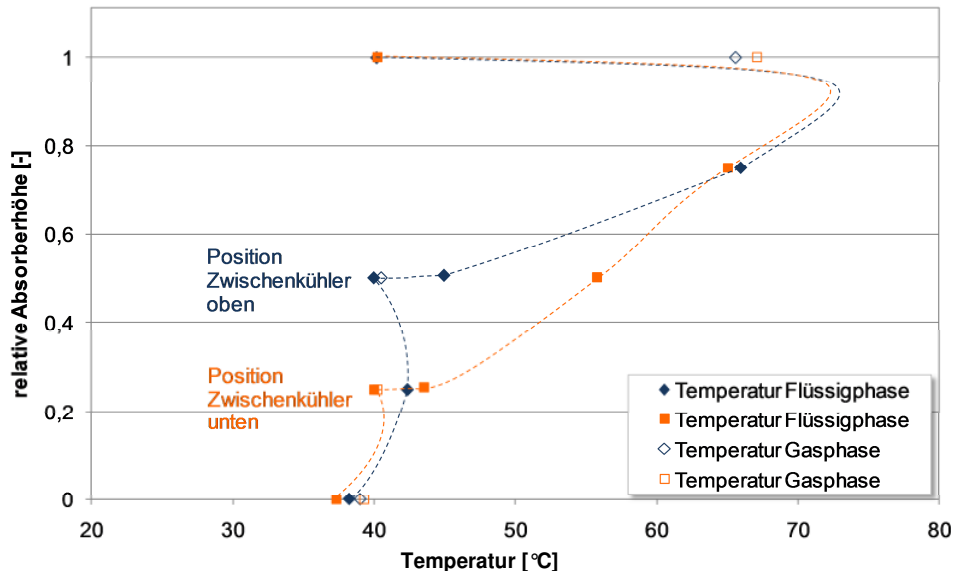
**Abbildung 6.15: Parameterstudie: Variation der Position des Zwischenkühlers bei hohem Absorber**

Ergebnisse zur Position des Zwischenkühlers in der MEA-Versuchsphase sind in Abbildung 6.15 und Abbildung 6.16 dargestellt. Der Einfluss der Position des Zwischenkühlers wurde in der MEA-Versuchsphase nur mit hohem Absorber getestet.

Am Verlauf des spezifischen Energiebedarfs in Abhängigkeit von der Waschmittelumlauf rate ist kein Unterschied bezüglich der eingesetzten Position des Zwischenkühlers ablesbar (Abbildung 6.15). Wie in Abbildung 6.16 erkennbar ist, hat sich alleine das höhenabhängige Temperaturprofil des Absorbers entsprechend der Position des Zwischenkühlers verändert.

Hier sei noch mal darauf hingewiesen, dass die in den Diagrammen dieses Abschnitts 6.2 dargestellten gestichelten Hilfslinien nur der besseren Lesbarkeit der Diagramme dienen und nicht auf weiteren Mess- oder Simulationsdaten beruhen.





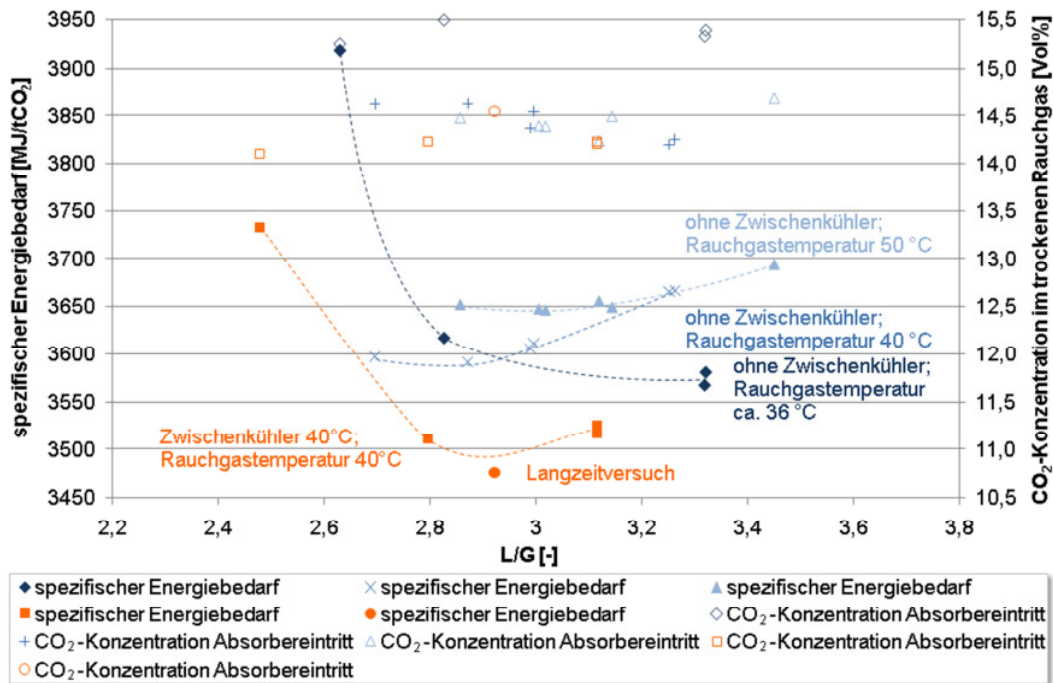
**Abbildung 6.16:** Parameterstudie Variation der Zwischenkühlerposition: Temperaturprofil über die Absorberhöhe jeweils für den Versuch mit dem geringsten spezifischen Energiebedarf (Abbildung 6.15)

Obwohl beim Einsatz des Zwischenkühlers zwischen den beiden höher gelegenen Packungen C und D deutlich weniger Packungshöhe und damit weniger Zeit zur schnellen Reaktion bei hohen Temperaturen zur Verfügung steht und sich das Waschmittel nach dem Zwischenkühler auf Grund der fortschreitenden exothermen Reaktion weiter aufwärmt als bei der unteren Zwischenkühlerposition (zwischen den Packungen D und E), wird dennoch in beiden Fällen eine vergleichbar niedrige Absorbersumpftemperatur erreicht (Abbildung 6.16). Auch die  $\text{CO}_2$ -Beladung des  $\text{CO}_2$ -reichen  $\text{CO}_2$ -Waschmittels im Absorbersumpf ist mit  $0,50 \text{ mol CO}_2 / \text{mol Amin}$  im Fall der unteren Zwischenkühlerposition und  $0,49 \text{ mol CO}_2 / \text{mol Amin}$  im Fall der oberen Zwischenkühlerposition annähernd gleich.

Da die untere Zwischenkühlerposition bei gleichem spezifischen Energiebedarf eine geringere Absorbersumpftemperatur und eine etwas höhere  $\text{CO}_2$ -Beladung trotz etwas geringeren  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Rauchgas am Absorbereintritt erreicht hat, wird diese Position für die weiteren Parameterstudien zur Temperaturvariation verwendet. Dies ist vor allem vor dem Hintergrund sinnvoll, dass bei den Temperaturvariationen die  $\text{CO}_2$ -Wäsche mit kurzem Absorber betrieben wird.

Neben der Position des Zwischenkühlers zwischen Bett D und E (unten) wurden auch der Desorberdruck ( $1,75 \text{ bar a}$ ), die Position des Waschmittelzulaufs in den Absorber (unten, also kurzer Absorber) und die Temperatur ( $40 \text{ °C}$ ) des  $\text{CO}_2$ -armen  $\text{CO}_2$ -Waschmittels am Waschmittelzulauf, sowie die  $\text{CO}_2$ -Abscheiderate ( $90 \%$ ) bei den Parameterstudien zum Einfluss von Rauchgastemperatur und Zwischenkühlertemperatur konstant gehalten.

Im Zusammenhang mit der Bewertung des Temperatureinflusses gilt es ebenfalls zu prüfen, inwieweit der Einsatz des Zwischenkühlers überhaupt Potential zur Reduzierung des spezifischen Energiebedarfs hat. Dazu sind in Abbildung 6.17 drei Versuchsreihen ohne Betrieb des Zwischenkühler bei unterschiedlichen Temperaturen des in den Absorber eintretenden Rauchgases im Vergleich zu einer Versuchsreihe und den Mittelwerten des Langzeitversuchs dargestellt, bei denen der Zwischenkühler das CO<sub>2</sub>-Waschmittel auf 40 °C abkühlt und das Rauchgas mit 40 °C in den Absorber eintritt (vgl. auch Abbildung 6.14, orange Kurve).



**Abbildung 6.17: Parameterstudie Einsatz des Zwischenkühlers bei Variation der Rauchgaseintrittstemperatur in den Absorber**

Bei den Parameterstudien zur Variation der Rauchgastemperatur war es schwierig den üblichen, konstanten Rauchgasmassenstrom einzustellen, da die unterschiedlichen Rauchgastemperaturen und die daraus folgenden unterschiedlichen Wassergehalte im Prozessleitsystem zu einer fehlerhaften Umrechnung des gemessenen Rauchgasvolumenstroms in den angezeigten Rauchgasmassenstrom führen. Die Umrechnung im Prozessleitsystem erfolgt, im Gegensatz zum Auswertprogramm, über einen definierten Arbeitspunkt (Dichte bei angenommenen Standardbedingungen) und nicht unter Berücksichtigung der tatsächlichen Bedingungen, wie Druck, Temperatur und Zusammensetzung des Rauchgases. Daher werden die Versuchsreihen mit Variation der Rauchgaseintrittstemperatur in den Absorber nicht wie bisher als Funktion der Waschmittelumlaufzeit, sondern als Funktion des L/G-Verhältnisses dargestellt (Gl. (40)).

Die in Abbildung 6.17 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass durch den Einsatz des Zwischenkühlers eine Reduzierung des spezifischen Energiebedarfs um bis zu 5 % erreicht wurde. Damit ist der Einsatz des Zwischenkühlers für MEA der größte Hebel zur Reduzierung des spezifischen Energiebedarfs, gefolgt von der Erhöhung des Drucks im Desorber von 1,5 bar a auf 1,75 bar a.

Der Kurvenverlauf des Versuchs mit 36 °C Rauchgaseintrittstemperatur (dunkelblaue Kurve) erreicht wie erwartet den geringsten spezifischen Energiebedarf ohne Einsatz des Zwischenkühlers. Ansonsten ist er aber nur schwer vergleichbar mit den Ergebnissen der anderen Versuche, da die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Rauchgas am Absorbereintritt deutlich höher ist als bei den anderen Versuchsreihen. Dies erklärt auch die Verschiebung des Minimums zu dem vergleichsweise hohen L/G-Verhältnis, hier also zu sehr hohen Waschmittelumlauf-raten. Auch die Reduzierung der Rauchgastemperatur am Absorbereintritt von 50 °C auf 40 °C bringt eine Reduzierung des spezifischen Energiebedarfs von ca. 60 MJ/tCO<sub>2</sub>, also ca. 1,6 %. In Abbildung 6.17 deutet sich zudem an, dass sich durch eine weitere Reduzierung der Rauchgaseintrittstemperatur eine zusätzliche Verbesserung erzielen lässt.

Die Versuchsreihen zur Variation der Rauchgastemperatur mit Zwischenkühlung auf 40 °C (Abbildung 6.18) und mit Zwischenkühlung auf 24,3 °C bis 30,1 °C (Abbildung 6.19) zeigen wie erwartet, dass in dem getesteten Temperaturintervall mit geringeren Rauchgastemperaturen geringere spezifische Energiebedarfe erreicht werden. Hinzu kommt, dass auch durch den Einsatz und die Reduzierung der Temperatur der Zwischenkühlung weitere Absenkungen des spezifischen Energiebedarfs erreicht werden.

So wird bei einer Zwischenkühlungstemperatur von 40 °C durch die Reduzierung der Rauchgaseintrittstemperatur von 50,1 °C auf 39,7 °C die gleiche Reduzierung des spezifischen Energiebedarfs um 1,6 % erreicht wie in den Versuchsreihen ohne Zwischenkühler. Auf Grund des Einsatzes des Zwischenkühlers mit 40 °C wird im Vergleich zu den Versuchsreihen ohne Einsatz des Zwischenkühlers bei den Rauchgaseintrittstemperaturen von 40 °C und 50 °C zusätzlich noch eine Verbesserung um 80 MJ/tCO<sub>2</sub>, also 2,4 % erreicht (Abbildung 6.17, Abbildung 6.18).

Der Einfluss des Zwischenkühlers auf den spezifischen Energiebedarf ist demnach größer als der Einfluss der Rauchgaseintrittstemperatur. Hinzu kommt, dass der Einfluss der Rauchgastemperatur mit sinkender Zwischenkühlertemperatur abnimmt (Abbildung 6.18 und Abbildung 6.19).

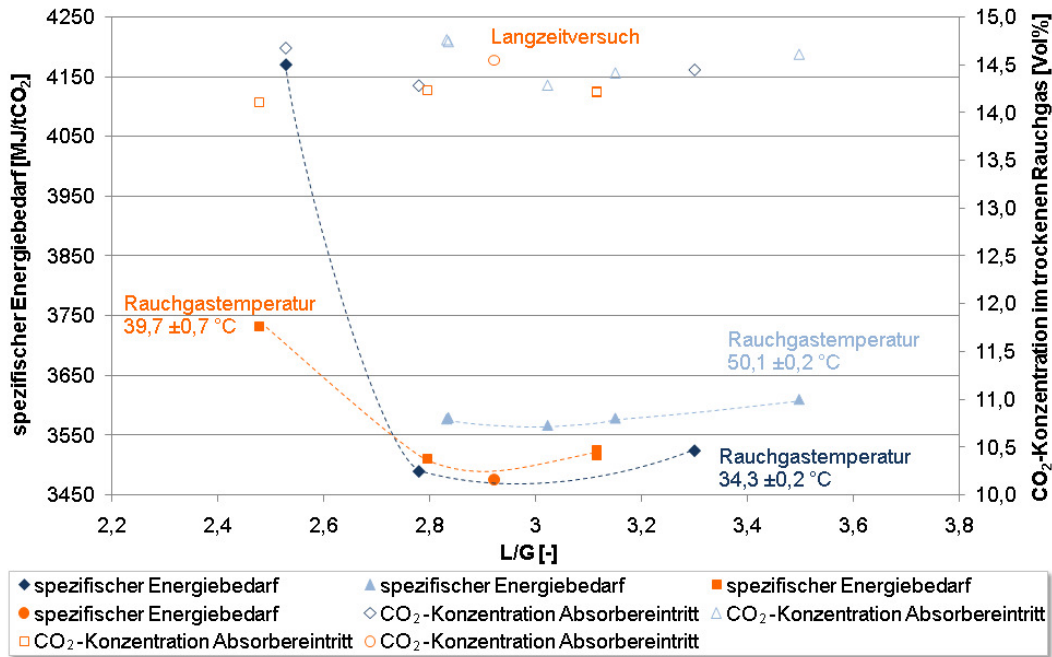


Abbildung 6.18: Parameterstudie Variation der Rauchgastemperatur am Absorbereintritt bei Einsatz des Zwischenkühlers zwischen Bett D und E (unten) und Zwischenkühlung des CO<sub>2</sub>-Waschmittels im Absorber auf 40 °C

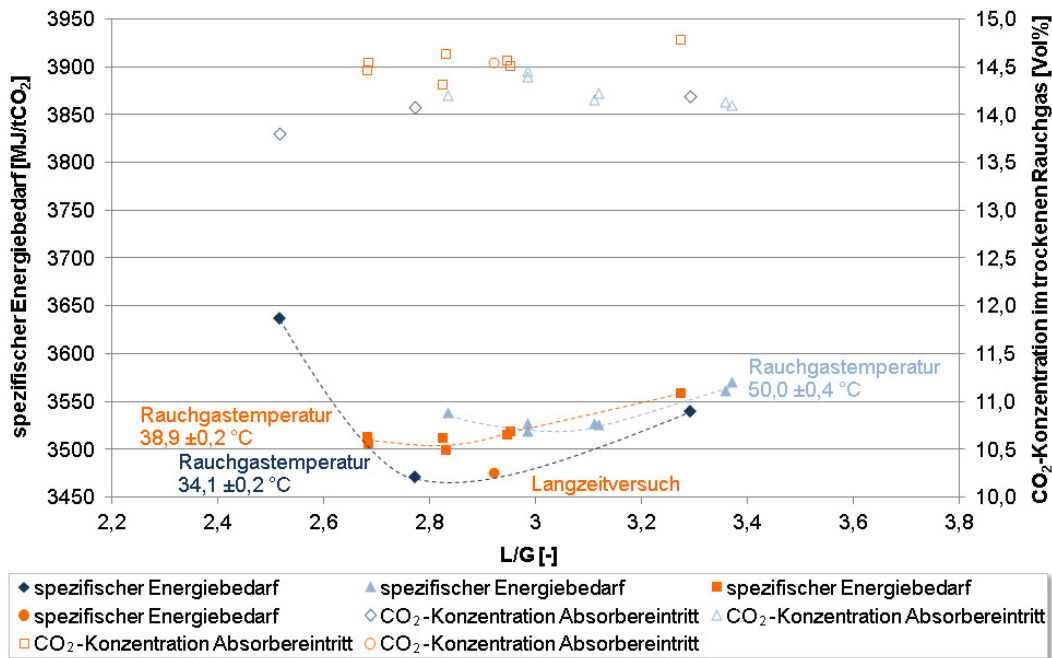


Abbildung 6.19: Parameterstudie Variation der Rauchgastemperatur am Absorbereintritt bei Einsatz des Zwischenkühlers zwischen Bett D und E (unten) und Zwischenkühlung des CO<sub>2</sub>-Waschmittels im Absorber auf 24,3 °C bis 30,1 °C

Die in Abbildung 6.18 und Abbildung 6.19 bei den Rauchgastemperaturen angegebenen Bandbreiten geben den Unterschied zwischen dem Mittelwert der jeweiligen Versuchsreihe und den Werten der einzelnen Versuche wieder.

Der Verlauf der Kurve der Versuchsreihe mit ca. 40 °C Rauchgaseintrittstemperatur und 24,3 °C bis 30 °C Zwischenkühlungstemperatur liegt bei etwas höheren spezifischen Energiebedarfen als erwartet (Abbildung 6.19, orange Kurve). Auf Grund der geringen Zwischenkühlungstemperatur und der mit dem Langzeitversuch vergleichbaren CO<sub>2</sub>-Konzentration im trockenen Rauchgas am Absorbereintritt wäre eigentlich ein um ca. 20 MJ/tCO<sub>2</sub> niedrigeres Niveau zu erwarten.

Auf Grund des höher als erwarteten spezifischen Energiebedarfs sind in Tabelle 6.8 eine Auswahl weiterer Prozessgrößen des Langzeitversuchs und der Versuche mit dem jeweiligen minimalen spezifischen Energiebedarf der in Abbildung 6.19 dargestellten Versuchsreihen angegeben.

Ein Vergleich der Auswahl an Prozessdaten des Langzeitversuchs mit dem Versuch mit 39,0 °C Rauchgastemperatur und 26,3 °C Zwischenkühleraustrittstemperatur (orange) zeigt die erwarteten Abhängigkeiten bei gleicher CO<sub>2</sub>-Abscheiderate und vergleichbaren optimierten Betriebsbedingungen des Desorbers (fast gleiches Temperaturprofil, vgl. Abschnitt 4.5 Abbildung 4.4). Auf Grund der niedrigeren Absorbereintrittstemperatur, unterstützt durch einen höheren Amingehalt im CO<sub>2</sub>-Waschmittel, wird bei fast gleicher CO<sub>2</sub>-Konzentration im trockenen Rauchgas am Absorbereintritt ein höherer CO<sub>2</sub>-Gehalt des CO<sub>2</sub>-reichen CO<sub>2</sub>-Waschmittels erzielt. Auch der CO<sub>2</sub>-Restgehalt des CO<sub>2</sub>-armen CO<sub>2</sub>-Waschmittels weist tendenziell darauf hin, dass beim Parameterstudienversuch ein niedrigerer spezifischer Energiebedarf erreicht werden sollte, da zur Regeneration des CO<sub>2</sub>-Waschmittels weniger Dampf, zu erkennen an der geringeren Brüdenmenge am Desorberkopf, benötigt wird.

Auch wenn die oben genannten Einflüsse nur gering sind, überwiegen sie doch den deutlich geringeren negativen Einfluss des leicht erhöhten abgetrennten CO<sub>2</sub>-Massenstroms (Tabelle 6.8). Ein erhöhter abgetrennter CO<sub>2</sub>-Massenstrom führt zu einer Verschiebung des Minimums des spezifischen Energiebedarfs hin zu höheren Waschmittelumlaufzeiten und somit zu einer etwas niedrigeren Temperatur des CO<sub>2</sub>-Waschmittels am Absorbereintritt, wodurch ein etwas höherer Anteil an sensibler Wärme zur Regeneration des CO<sub>2</sub>-Waschmittels im Desorber benötigt wird.

Der einzige deutliche Unterschied, der einen Hinweis auf die mögliche Ursache des etwas erhöhten spezifischen Energiebedarfs der Versuchsreihe mit 39,0 °C Rauchgastemperatur und 26,3 °C Zwischenkühlertemperatur im Vergleich zum Langzeitversuch gibt, ist die geringere CO<sub>2</sub>-Beladung des CO<sub>2</sub>-reichen CO<sub>2</sub>-

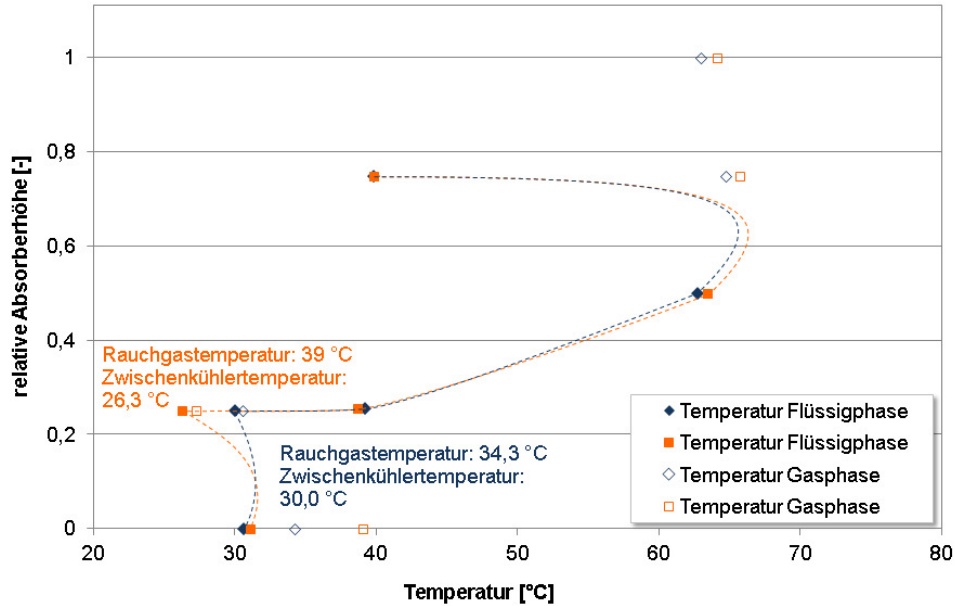
Waschmittels. Eine mögliche Ursache dafür kann die vergleichsweise niedrige Temperatur des CO<sub>2</sub>-Waschmittels am Zwischenkühleraustritt von 26,3 °C sein, wenn es dadurch zu einer deutlichen Hemmung der Reaktionskinetik von MEA mit CO<sub>2</sub> kommen würde.

Prozessgröße	Einheit	Langzeit- versuch:			
		RG 39,2 °C ZK 40 °C	RG: 34,3 °C; ZK: 30,0 °C	RG: 39,0 °C; ZK: 26,3 °C	RG: 49,7 °C; ZK: 28,3 °C
Spezifischer Energiebedarf	MJ/tCO <sub>2</sub>	3480	3470	3500	3520
CO <sub>2</sub> -Abscheiderate	%	90,0	90,1	90,0	90,0
MEA-Gehalt im Lösungsmittel	w%	27,4	26,9	31,4	33,1
Absorbersumpftemperatur	°C	37,2	30,6	31,1	39,7
CO <sub>2</sub> -Konzentration im Rauchgas (Eintritt Absorber)	vol%,tr	14,5	14,1	14,6	14,5
CO <sub>2</sub> -Gehalt CO <sub>2</sub> -reiches CO <sub>2</sub> -Waschmittel	m <sub>N</sub> <sup>3</sup> / t <sub>Lösungsmittel</sub>	58,7	57,1	60,4	61,6
CO <sub>2</sub> -Gehalt CO <sub>2</sub> -armes CO <sub>2</sub> -Waschmittel	m <sub>N</sub> <sup>3</sup> / t <sub>Lösungsmittel</sub>	22,3	21,7	23,0	25,1
CO <sub>2</sub> -Beladung CO <sub>2</sub> -reiches CO <sub>2</sub> -Waschmittel	mol CO <sub>2</sub> / mol Amin	0,53	0,52	0,46	0,45
zyklische Kapazität	mol CO <sub>2</sub> / mol Amin	0,31	0,31	0,28	0,26
Waschmitteltemperatur am Desorbereintritt	°C	109,5	109,3	108,9	109,4
abgetrennter CO <sub>2</sub> -Massenstrom (Absorber)	kg/h	284	284	289	271
Brüdenstrom Desorberkopf vor Kondensator	kg/h	117	114	111	111
Temperaturprofil Desorber	°C	100	100	99	100
		103	107	103	100
		117	118	118	117

**Tabelle 6.8:** Vergleich ausgewählter Prozessdaten der Versuche mit dem jeweilig minimalen spezifischen Energiebedarf der Versuchsreihen zur Variation der Rauchgastemperatur (RG) mit Zwischenkühlung (ZK) auf unter 30,1 °C, sowie die Mittelwerte des Langzeitversuchs (Abbildung 6.19)

In Abbildung 6.20 sind daher die Temperaturprofile des Versuchs mit minimaler Rauchgas- (RG 34,3 °C) und Zwischenkühleraustrittstemperatur (ZK 30,0 °C) und des Versuchs mit 39 °C Rauchgastemperatur und 26,3 °C Zwischenkühler-

austrittstemperatur dargestellt, die den deutlichen Einfluss auf den Temperaturverlauf in der untersten Packung des Absorbers zeigen. Ob in diesem Temperaturbereich eine Verringerung von nur 3,7 °C der Zwischenkühleraustrittstemperatur ausreicht, um einen so deutlichen Effekt auf den spezifischen Energiebedarf zu erklären, könnte nur mittels weiterer Versuche und Simulationen geklärt werden.

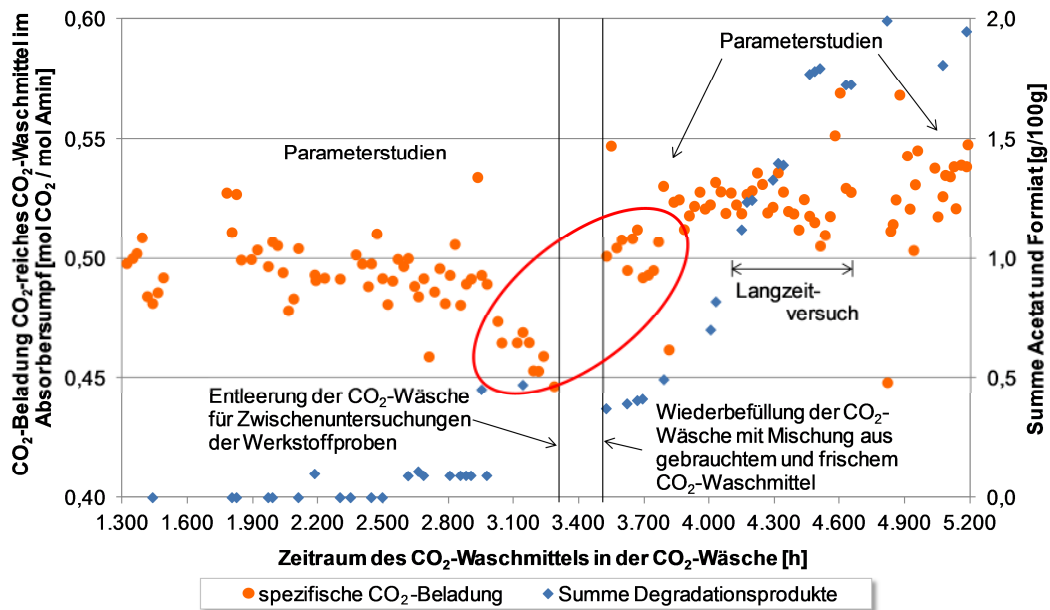


**Abbildung 6.20:** Temperaturprofile der Versuche mit minimaler Rauchgaseintritts- und Zwischenkühleraustrittstemperatur (RG 34,3 °C und ZK 30,0 °C) und mit 39 °C Rauchgaseintritts- und 26,3 °C Zwischenkühleraustrittstemperatur (Tabelle 6.8 und Abbildung 6.19)

Es gibt jedoch noch einen weiteren Einflussfaktor, der ebenfalls eine mögliche Ursache sein kann. Die Versuchsreihen mit 39,0 °C und mit 49,7 °C Rauchgaseintrittstemperatur (orange und hellblau, Abbildung 6.19 und Tabelle 6.8) wurden kurz vor dem Stillstand für die Zwischenuntersuchungen der Werkstoffproben (19.10.09 – 27.10.09) durchgeführt (Abbildung 6.1 und Abbildung 6.21). In dieser Zeit war, wie in Abbildung 6.21 ersichtlich, die CO<sub>2</sub>-Beladung des CO<sub>2</sub>-reichen CO<sub>2</sub>-Waschmittels nach Gl. (38) im Absorbersumpf im Vergleich zu den sonstigen Parameterstudien und im Vergleich zum Langzeitversuch geringer. Zur gleichen Zeit wurde ein geringer und sprunghafter Anstieg an Degradationsprodukten nachgewiesen (Abbildung 6.21).

Für die Zwischenuntersuchung der Werkstoffproben wurde das CO<sub>2</sub>-Waschmittel aus der Pilotanlage zurück in den Vorratstank gefördert und dort mit frischem Waschmittel vermischt, bevor es für die zweite Hälfte der MEA-Versuchsreihe wieder in die CO<sub>2</sub>-Wäsche gefüllt wurde (Verhältnis ca. 1/3 gebrauchtes CO<sub>2</sub>-Waschmittel zu 2/3 frischem CO<sub>2</sub>-Waschmittel). Nach dem Stillstand entspricht die Bandbreite der CO<sub>2</sub>-Beladung des CO<sub>2</sub>-reichen Wasch-

mittels im Absorbersumpf wieder den üblichen Werten und das bei Zwischenkühleraustrittstemperaturen zwischen 24,3 °C und 30 °C (Abbildung 6.21 rote Ellipse).



**Abbildung 6.21:** CO<sub>2</sub>-Beladung des CO<sub>2</sub>-reichen CO<sub>2</sub>-Waschmittels ohne Berücksichtigung des Gehalts an organischen Säuren (Degradationsprodukte, hier Summe aus Acetat und Formiat) im CO<sub>2</sub>-Waschmittel

Wie bereits anhand Tabelle 6.8 erläutert, ist dieser Leistungsverlust des CO<sub>2</sub>-Waschmittels nicht auf einen geringeren Amingehalt des CO<sub>2</sub>-Waschmittels, eine schlechtere Leistung des Absorbers oder eine geringere CO<sub>2</sub>-Konzentration des in den Absorber eintretenden Rauchgases zurückzuführen. Vielmehr scheint, neben dem Temperatureinfluss, die Ursache des Leistungsverlustes im CO<sub>2</sub>-Waschmittel selbst zu liegen. Und das, obwohl der Gehalt an organischen Säuren (Degradationsprodukten) während des Langzeitversuchs deutlich höher war, als bei den vorangegangenen Parameterstudien (Abbildung 6.21).

Die um den Anteil an organischen Säuren korrigierte CO<sub>2</sub>-Beladung des CO<sub>2</sub>-reichen CO<sub>2</sub>-Waschmittels liegt für den Langzeitversuch im Mittel bei 0,47 mol CO<sub>2</sub> / mol Amin und ist damit etwas besser als die korrigierte CO<sub>2</sub>-Beladung des Versuchs mit 39,0 °C Rauchgastemperatur und 26,3 °C Zwischenkühlertemperatur von 0,45 mol CO<sub>2</sub> / mol Amin (Tabelle 6.8). Auf das Langzeit- und Degradationsverhalten von MEA, sowie der Berücksichtigung des Gehalts an organischen Säuren bei der Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Beladung wird in Abschnitt 6.3 näher eingegangen. Dieser Effekt des Leistungsverlustes konnte nur nach der Mischung des gebrauchten CO<sub>2</sub>-Waschmittels mit frischem CO<sub>2</sub>-Waschmittel beobachtet werden. Beim Nachfüllen von Waschmittelmengen bis zu 150 kg bei einem Waschmittelinventar der CO<sub>2</sub>-Wäsche zwischen 3300 kg



und 3800 kg konnten keine Auswirkungen auf die CO<sub>2</sub>-Beladung und den spezifischen Energiebedarf identifiziert werden.

In Abbildung 6.22, Abbildung 6.23 und Abbildung 6.24 sind die gleichen Versuchsreihen wie in Abbildung 6.17, Abbildung 6.18 und Abbildung 6.19 dargestellt, jedoch als Variation der Zwischenkühler Temperatur bei unterschiedlichen Rauchgaseintrittstemperaturen. Die Auswertung des Einflusses der Temperatur der Zwischenkühlung im Absorber ergibt ein ähnliches Bild, wie der Einfluss der Rauchgastemperatur. Wie bereits mit Hilfe von Abbildung 6.17 diskutiert, hat der Einsatz des Zwischenkühlers einen eindeutig positiven Effekt.

Die Zwischenkühlung des CO<sub>2</sub>-Waschmittels auf Temperaturen < 40 °C ist jedoch nur bei hohen Rauchgastemperaturen sinnvoll (Abbildung 6.22). Der minimale spezifische Energiebedarf des Versuchs mit minimaler Rauchgastemperatur und minimaler Zwischenkühlungstemperatur (dunkelblaue Kurve, Abbildung 6.19 und Abbildung 6.24) ist fast identisch mit dem im Langzeitversuch (40 °C Rauchgaseintrittstemperatur und 40 °C Zwischenkühleraustrittstemperatur) erreichten spezifischen Energiebedarf. Dies zeigt, dass der zusätzliche Kühlaufwand zur Erreichung von Temperaturen deutlich unterhalb von 40 °C wirtschaftlich eher nicht zu rechtfertigen ist, vor allem, da der Temperatureinfluss unterhalb von 40 °C Rauchgas- und Zwischenkühlertemperatur geringer ist als oberhalb (Abbildung 6.18, Abbildung 6.23 und Abbildung 6.24). Aus diesen Gründen wurde der Langzeitversuch mit 40 °C Rauchgaseintritts- und 40 °C Zwischenkühleraustrittstemperatur durchgeführt.

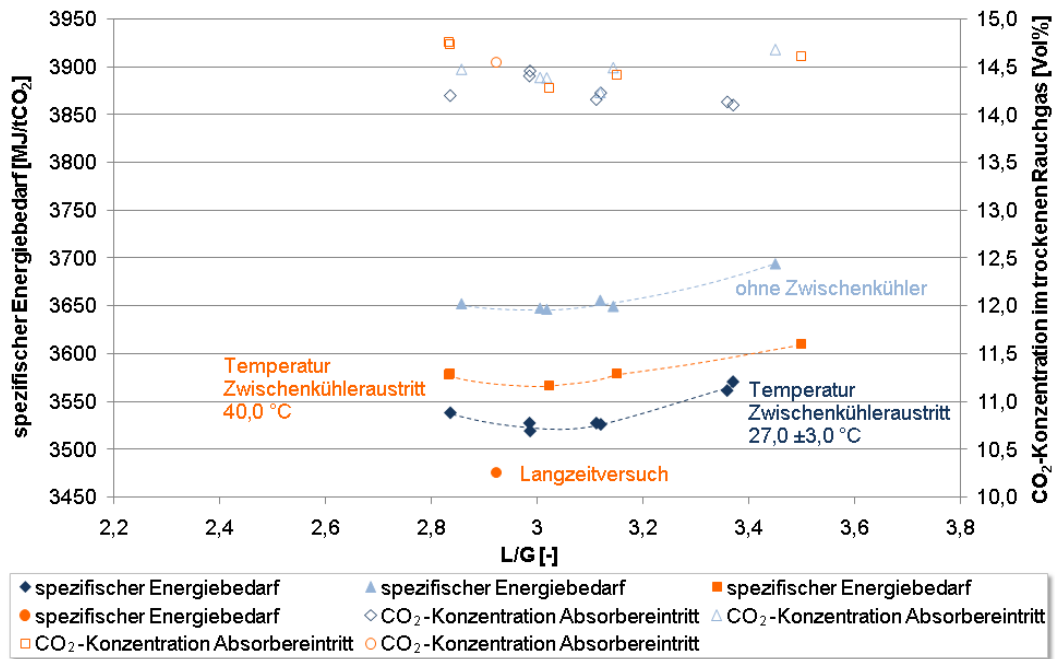


Abbildung 6.22: Parameterstudie Variation des Zwischenkühlers bei einer Rauchgastemperatur am Absorbereintritt von 50 °C

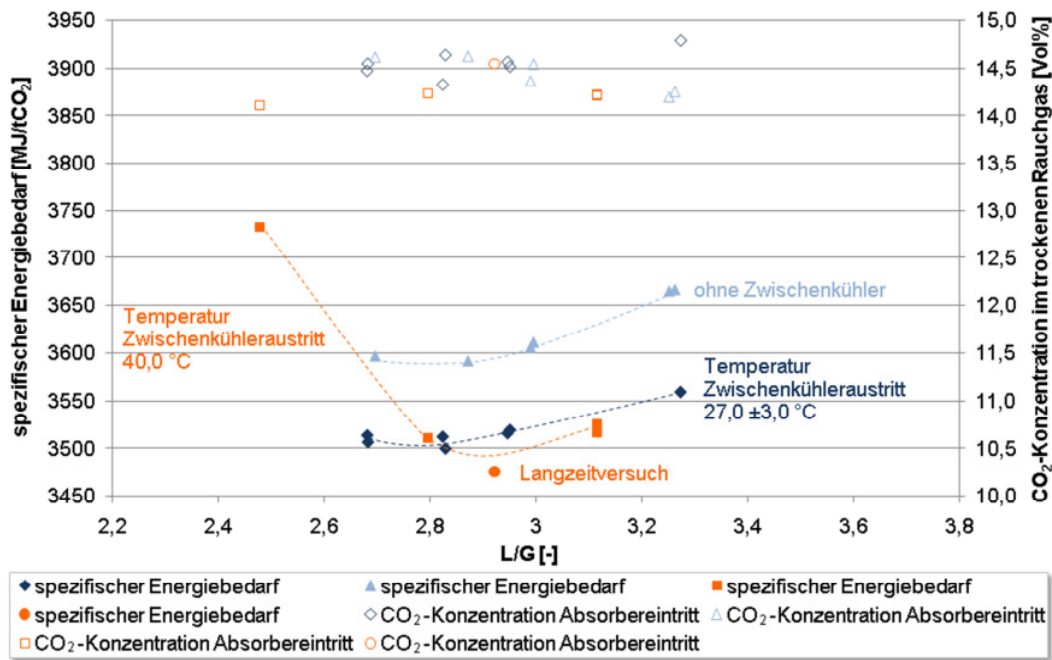


Abbildung 6.23: Parameterstudie Variation des Zwischenkühlers bei einer Rauchgas-temperatur am Absorbereintritt von 40 °C

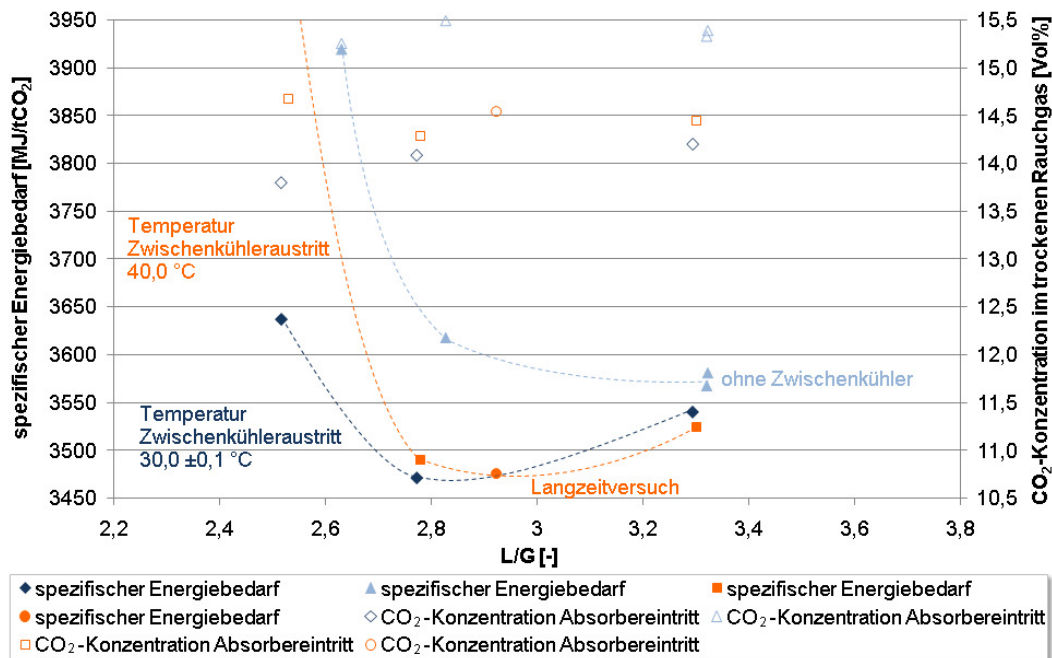
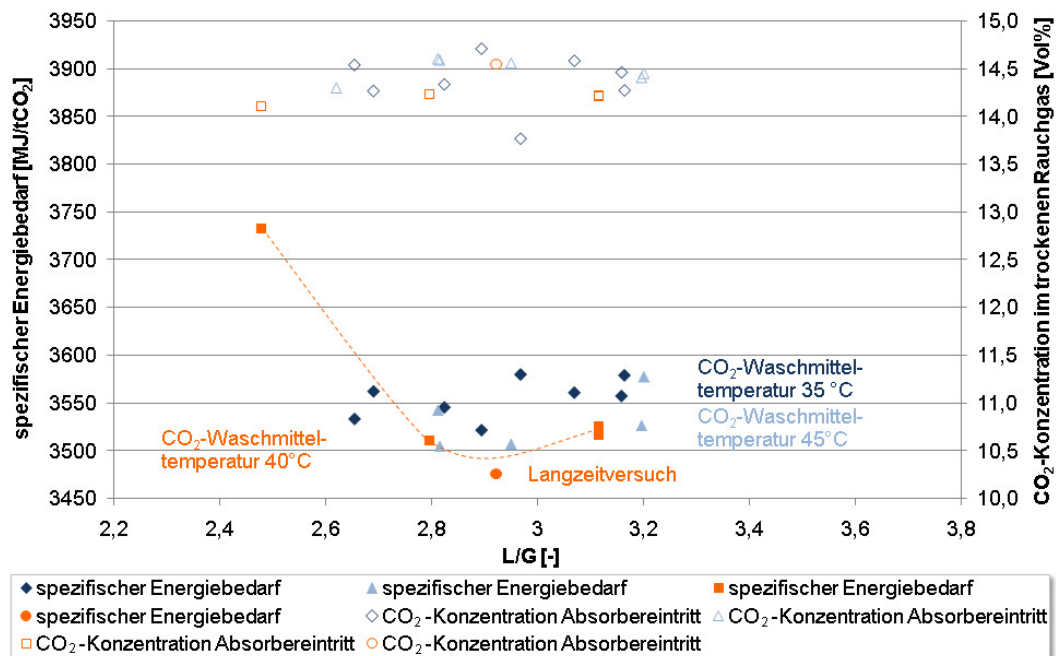


Abbildung 6.24: Parameterstudie Variation des Zwischenkühlers bei einer Rauchgas-temperatur am Absorbereintritt von 35 °C

Für die CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußem kommt hinzu, dass die Kühlung des Rauchgases auf oder unter 35 °C, vor allem durch die Anordnung des Gebläses zwischen Waschkolonne und Absorber, deutlich schwieriger als die Zwischenkühlung des CO<sub>2</sub>-Waschmittels ist, da hierfür sehr niedrige Kühlwassertemperaturen benötigt werden. Die Kühlwassertemperaturen sind jedoch

abhängig vom Kraftwerksbetrieb und den Umgebungstemperaturen, weshalb sich eine Rauchgastemperatur  $\leq 35\text{ °C}$  nicht konstant einstellen lässt.

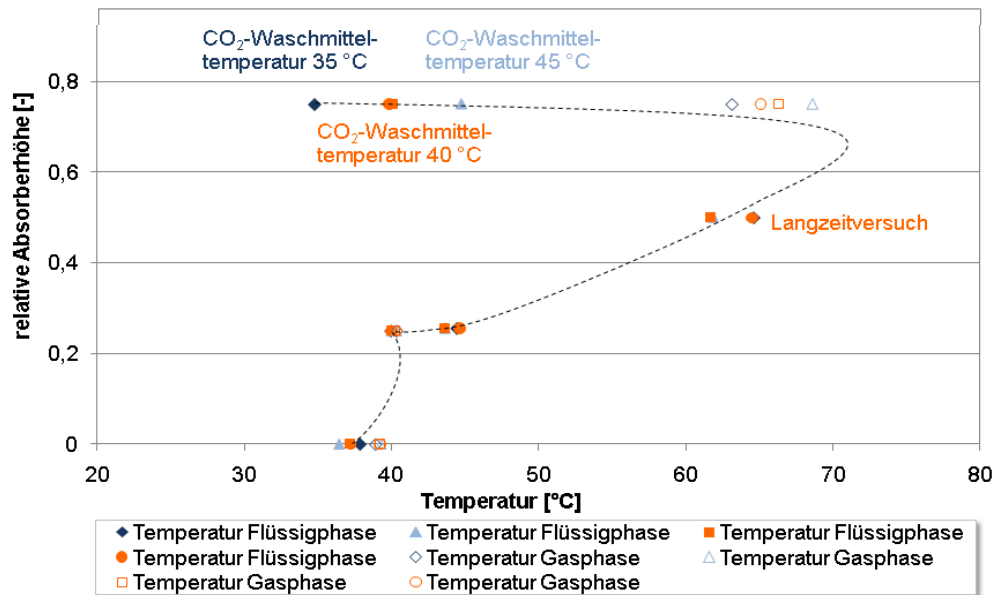
Bei  $40\text{ °C}$  Rauchgaseintrittstemperatur und  $40\text{ °C}$  Zwischenkühleraustrittstemperatur wurde auch die Temperatur des in den Absorber eintretenden  $\text{CO}_2$ -armen  $\text{CO}_2$ -Waschmittels variiert. Wie zu Beginn dieses Abschnitts bereits erwähnt und wie mit der Ergebnisdarstellung in Abbildung 6.25 bestätigt, hat diese Temperaturvariation keinen mittels der experimentellen Daten nachweisbaren Einfluss auf den spezifischen Energiebedarf. Die vergleichsweise breite Streuung der Versuchsergebnisse der Versuchsreihen mit  $35\text{ °C}$  und mit  $45\text{ °C}$  Eintrittstemperatur des  $\text{CO}_2$ -armen  $\text{CO}_2$ -Waschmittels ist auf den unruhigen Betrieb der BoA1 während dieser Versuchsreihen zurückzuführen. Sie spiegeln die Schwierigkeit wieder, bei einem schwankenden Kraftwerksbetrieb stabile und stationäre Versuchsbedingungen zu erreichen und damit gut auswertbare Daten zu erhalten. Auf diese Zusammenhänge wird in Abschnitt 6.4 näher eingegangen.



**Abbildung 6.25:** Parameterstudie Variation der Temperatur des in den Absorber eintretenden  $\text{CO}_2$ -armen  $\text{CO}_2$ -Waschmittels bei  $40\text{ °C}$  Rauchgaseintrittstemperatur und  $40\text{ °C}$  Zwischenkühleraustrittstemperatur

In Abbildung 6.26 sind die höhenabhängigen Temperaturprofile des Absorbers für den Langzeitversuch und die jeweiligen Versuche mit dem minimalen spezifischen Energiebedarf der Versuchsreihen zur Variation der Eintrittstemperatur des  $\text{CO}_2$ -armen  $\text{CO}_2$ -Waschmittels dargestellt. Wie erwartet ist am Temperaturprofil unterhalb des Waschmitteleintritts kein Einfluss erkennbar, obwohl höhere Eintrittstemperaturen zu einer schnelleren Reaktionskinetik führen müssten. Auch ein Vergleich  $\text{CO}_2$ -Beladungen des  $\text{CO}_2$ -reichen  $\text{CO}_2$ -

Waschmittels im Absorbersumpf geben keinen Hinweis auf einen Effekt der Waschnitteleintrittstemperatur auf den spezifischen Energiebedarf.



**Abbildung 6.26:** Temperaturprofile über die Höhe des Absorbers der jeweiligen Versuche mit dem minimalen spezifischen Energiebedarf der Versuchsreihen zur Variation der Temperatur des in den Absorber eintretenden CO<sub>2</sub>-armen CO<sub>2</sub>-Waschmittels (Abbildung 6.25)

Des Weiteren ist in Abbildung 6.26 auch der Temperatureinfluss auf das von der CO<sub>2</sub>-Wäschesektion in die Wasserwäsche am Absorberkopf aufsteigende Rauchgas dargestellt. Die mit sinkender Eintrittstemperatur des CO<sub>2</sub>-Waschmittels sinkende Temperatur des Rauchgases am Eintritt in die Wasserwäsche hat zur Folge, dass weniger Wasser und damit auch weniger Amin vom Rauchgas mit in die Wasserwäsche transportiert wird. Durch die Temperaturabsenkung reduziert sich der Wassermassenstrom des Rauchgases am Eintritt zur Wasserwäsche immerhin um 20 bis 40 %.

Dieser Einfluss der Temperatur auf den Gehalt der Aminsuren in der Wasserwäsche am Absorberkopf konnte auf Grund eines anderen, erstmalig in Niederaußem beobachteten und genauer untersuchten Effektes zur Emissionsreduktion, nicht ausgewertet werden. Auf Grund dieses Effektes lagen die Gehalte der Aminsuren in der Wasserwäsche bei Betrieb des Absorbers mit drei Packungen in der CO<sub>2</sub>-Wäschesektion (kurzer Absorber) in der Regel unterhalb der Nachweisgrenze. Die Ursache dieses Effektes liegt im Einfluss der Packung B, die bei kurzem Absorber nur mit dem rücklaufenden Prozesswasser aus der Wasserwäsche beaufschlagt wird. Dieser Einfluss auf die Amingehalte in der Wasserwäsche und damit auf die Emissionen der CO<sub>2</sub>-Wäsche über das CO<sub>2</sub>-arme Rauchgas wird im Abschnitt 6.3.2 erläutert.

## 6.3 Betriebsverhalten und Stabilität des CO<sub>2</sub>-Waschmittels

Das Betriebsverhalten eines CO<sub>2</sub>-Waschmittels wird durch viele Faktoren beeinflusst. So sammeln sich mit der Zeit immer mehr Spurstoffe im CO<sub>2</sub>-Waschmittel, die mit dem Rauchgas ins System eingetragen werden. Diese Spurstoffe im CO<sub>2</sub>-Waschmittel können sowohl die Zersetzungsgeschwindigkeit des CO<sub>2</sub>-Waschmittels, die Korrosionseigenschaften des CO<sub>2</sub>-Waschmittels, als auch die Leistungsmerkmale bezüglich des spezifischen Energiebedarfs beeinflussen. Sie können ebenfalls dazu führen, dass es zu betrieblich unerwünschten Effekten wie Schäumen in der Anlage kommt.

Die Stabilität und Flüchtigkeit des CO<sub>2</sub>-Waschmittels sind bezüglich des Waschmittelverlustes und des Emissionsverhaltens des CO<sub>2</sub>-Waschmittels selbst als auch seiner Degradationsprodukte ebenfalls wichtige umwelttechnische sowie ökonomische Faktoren. Sie können aber auch betrieblich eine Rolle spielen, da die Degradationsprodukte, genau wie die durch das Rauchgas eingetragenen Spurstoffe, die Korrosionseigenschaften, die Waschmittelleistung und das Betriebsverhalten des CO<sub>2</sub>-Waschmittels beeinflussen können.

An der CO<sub>2</sub>-Wäsche Niederaußen wird kein Reclaimer betrieben, das bedeutet, dass das CO<sub>2</sub>-Waschmittel nicht aufgearbeitet wird und so auch keine Spurstoffe und Degradationsprodukte aktiv entfernt werden. Die einzige Senke für die in das CO<sub>2</sub>-Waschmittel eingetragenen schwersiedenden Spurstoffe und die schwersiedende Degradationsprodukte sind die zahlreichen Probenahmen zur Waschmittelanalyse mit den entsprechenden Nachfüllmengen an frischem CO<sub>2</sub>-Waschmittel.

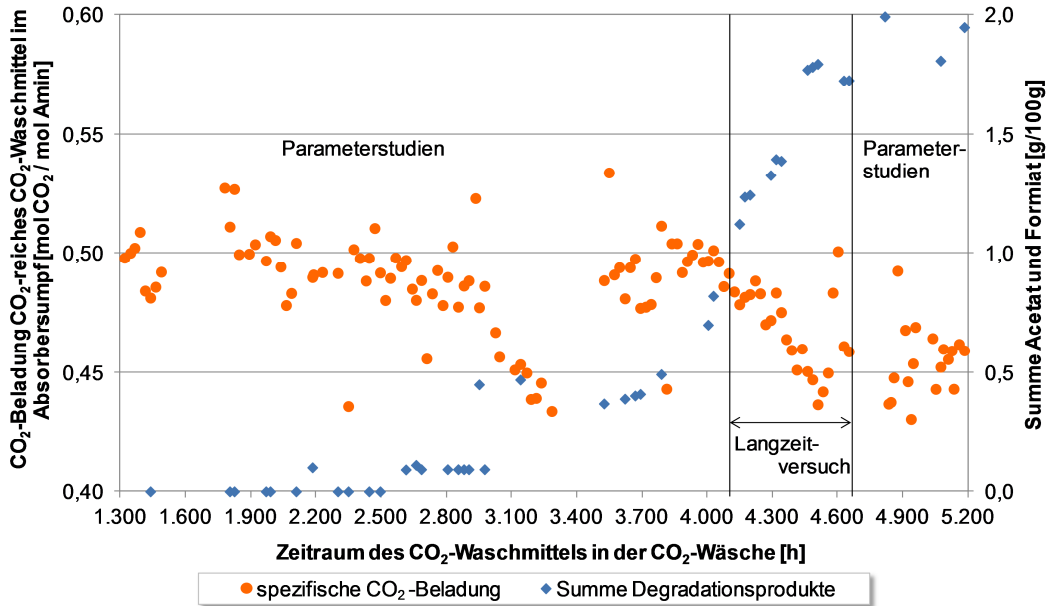
### 6.3.1 Langzeitverhalten und Degradation

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt 6.2.4 beschrieben, scheinen die Leistungsmerkmale von MEA nach vier Monaten in der CO<sub>2</sub>-Wäsche etwas abgenommen zu haben (Abbildung 6.21). Da dieser Effekt des scheinbaren Leistungsverlustes zum Einen während der Parameterstudien bei geringen Zwischenkühleraustrittstemperaturen aufgetreten ist und zum Anderen auf Grund des Stillstands für die Zwischenuntersuchungen auch nur 10 Tage lang beobachtet werden konnte, kann nicht abschließend bewertet werden, ob tatsächlich ein Leistungsverlust des Waschmittels vorlag, oder ob weitere Ursachen zu den beobachteten Phänomenen geführt haben.

Eine mögliche Ursache für die geringere CO<sub>2</sub>-Beladung könnte zum Beispiel das Ausgasen von CO<sub>2</sub> bei der Probenahme des CO<sub>2</sub>-reichen CO<sub>2</sub>-Waschmittels gewesen sein, das so analytisch nicht mit erfasst werden konnte. Dies

würde dann jedoch nicht den in Abschnitt 6.2.4 diskutierten vergleichsweise hohen spezifischen Energiebedarf während dieser Versuchsreihen erklären.

Ein Leistungsverlust des CO<sub>2</sub>-Waschmittels lässt einen erhöhten Anteil an Degradationsprodukten im CO<sub>2</sub>-Waschmittel erwarten. Wie in Abbildung 6.21, Abschnitt 6.2.4 und Abbildung 6.27 erkennbar, hat es während des Langzeitversuchs einen deutlichen Anstieg des Gehalts an Degradationsprodukten im CO<sub>2</sub>-Waschmittel gegeben.

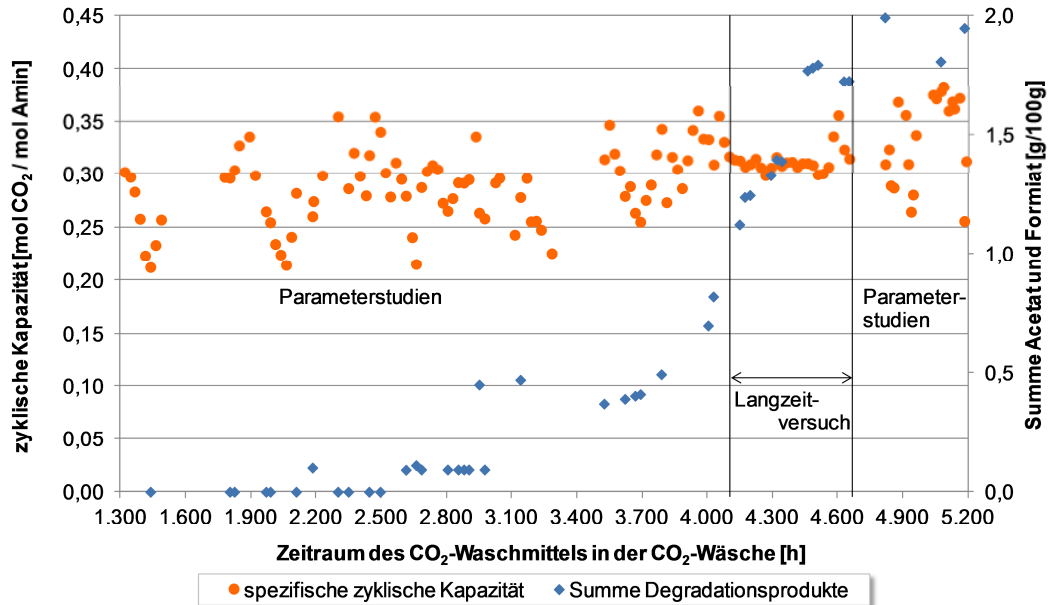


**Abbildung 6.27:** CO<sub>2</sub>-Beladung des CO<sub>2</sub>-reichen CO<sub>2</sub>-Waschmittels mit Berücksichtigung des Gehalts an organischen Säuren (Degradationsprodukte, hier Summe aus Acetat und Formiat) im CO<sub>2</sub>-Waschmittel

In Abbildung 6.21, Abschnitt 6.2.4 scheint mit dem Anstieg an Degradationsprodukten auch die nach Gl. (38) bestimmte CO<sub>2</sub>-Beladung des CO<sub>2</sub>-reichen CO<sub>2</sub>-Waschmittels nach einer Betriebszeit von ca. 3800 Stunden angestiegen zu sein. Dies liegt aber tatsächlich im Wesentlichen am Analyseverfahren zur Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Beladung des CO<sub>2</sub>-Waschmittels (Abschnitt 3.5). Bei der potentiometrischen Titration wird neben dem Anteil an CO<sub>2</sub> auch der Gehalt an organischen Säuren im CO<sub>2</sub>-Waschmittel mit erfasst. Beim Auftreten von Degradationsprodukten im CO<sub>2</sub>-Waschmittel wird daher eine Korrektur des potentiometrisch bestimmten CO<sub>2</sub>-Gehalts notwendig, die den Anteil an organischen Säuren im CO<sub>2</sub>-Waschmittel berücksichtigt.

In Abbildung 6.27 sind die mit den Acetat- und Formiatgehalten im CO<sub>2</sub>-Waschmittel korrigierten CO<sub>2</sub>-Beladungen des CO<sub>2</sub>-reichen CO<sub>2</sub>-Waschmittels angegeben. Der Verlauf der CO<sub>2</sub>-Beladung bestärkt die These, dass ein Leistungsverlust des CO<sub>2</sub>-Waschmittels während des Langzeitversuchs zu beobachten sein sollte, da ähnlich niedrige CO<sub>2</sub>-Beladungen erreicht werden wie vor dem

Stillstand für die Zwischenuntersuchungen (Abschnitt 6.2.4). Die zyklische Kapazität des  $\text{CO}_2$ -Waschmittels, also die Differenz zwischen der  $\text{CO}_2$ -Beladung des  $\text{CO}_2$ -reichen  $\text{CO}_2$ -Waschmittels und der  $\text{CO}_2$ -Beladung des  $\text{CO}_2$ -armen  $\text{CO}_2$ -Waschmittels verschlechtert sich jedoch nicht (Abbildung 6.28).



**Abbildung 6.28:** Zyklische Kapazität und Summe der Degradationsprodukte (Acetat und Formiat)

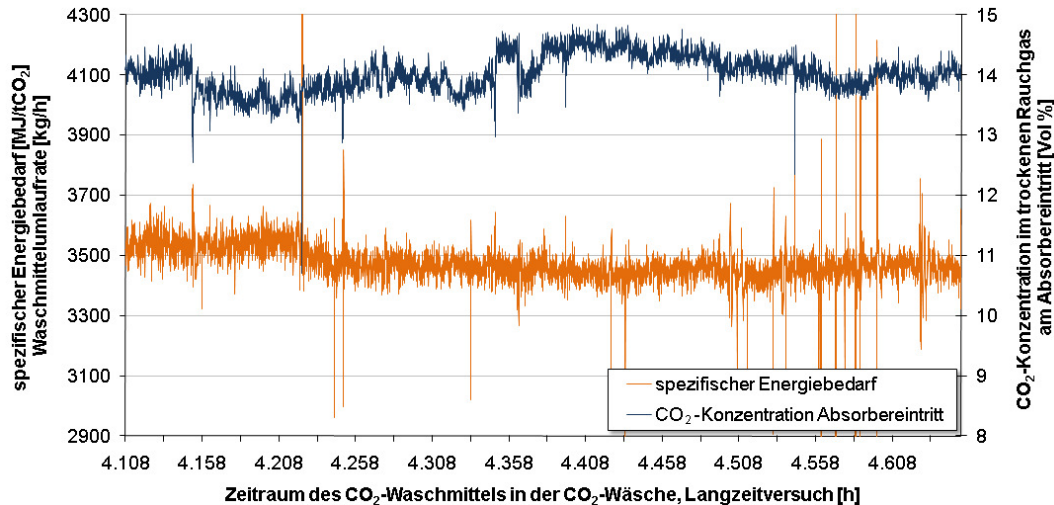
Vor allem während des Langzeitversuchs, währenddessen der Gehalt an Degradationsprodukten stark ansteigt, ist eine Veränderung der spezifischen zyklischen Kapazität nur auf Grund unterschiedlicher  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen im Rauchgas am Absorbereintritt, nicht jedoch in Abhängigkeit von dem Gehalt an Degradationsprodukten im  $\text{CO}_2$ -Waschmittel erkennbar (Abbildung 6.28).

Hinzu kommt, wie in Abbildung 6.29 dargestellt, dass der spezifische Energiebedarf im Verlauf des Langzeitversuchs eher besser als schlechter geworden ist. Bis zu einem Gehalt von 1,8 g organische Säuren (Acetat und Formiat) pro 100 g  $\text{CO}_2$ -freies  $\text{CO}_2$ -Waschmittel lässt sich demnach kein degradationsbedingter Leistungsverlust des  $\text{CO}_2$ -Waschmittels nachweisen.

Neben Acetat und Formiat kann auch Oxalat als organischer Säurerest nachgewiesen werden. Oxalat wurde bei den bisherigen Betrachtungen vernachlässigt, da am Ende der Versuchsphase mit MEA ein vernachlässigbarer Oxalatgehalt von 0,066 g/100g bestimmt wurde [45].

Für die Sonderuntersuchungen am Ende der MEA-Versuchsphase wurden die Betriebsbedingungen des Langzeitversuchs wieder eingestellt. Bei einer durchschnittlichen  $\text{CO}_2$ -Konzentration im trockenen Rauchgas am Absorbereintritt von 14,0 vol% wurde ein durchschnittlicher spezifischer Energiebedarf

von 3590 MJ/tCO<sub>2</sub> erreicht. Gleichzeitig wurde mit ca. 2 g/100g einer der höchsten Gehalte an organischen Säuren im CO<sub>2</sub>-Waschmittel gemessen, was bedeutet, dass es auch während der Sonderuntersuchungen keinen eindeutigen Hinweis auf einen Leistungsverlust des CO<sub>2</sub>-Waschmittels gibt.



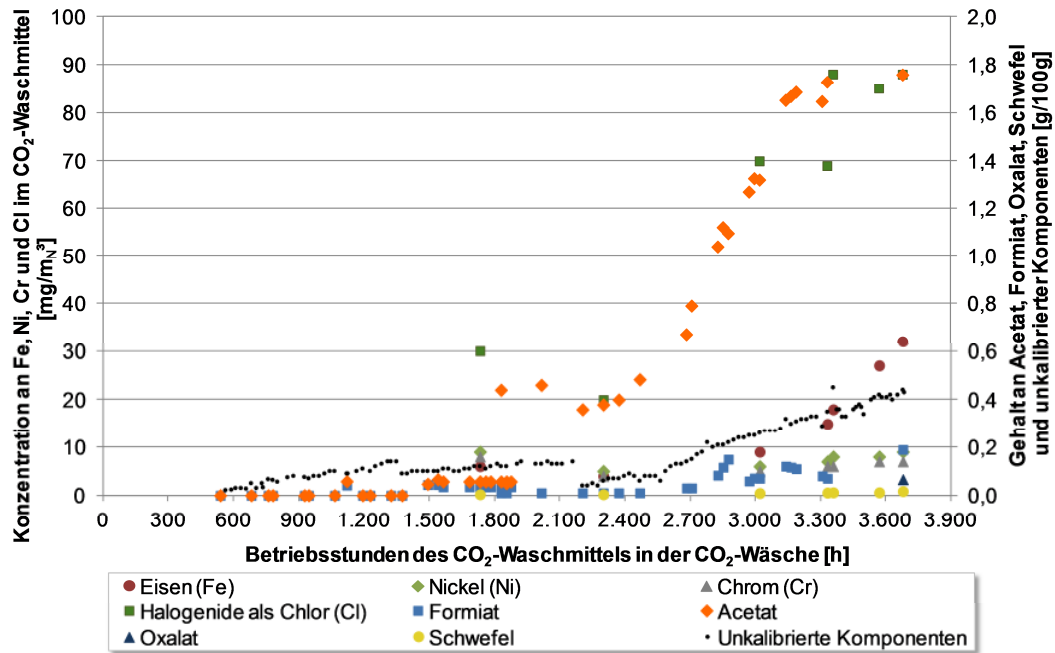
**Abbildung 6.29:** Verlauf des spezifischen Energiebedarfs und der CO<sub>2</sub>-Konzentration im Rauchgas am Absorbereintritt während des Langzeitversuchs

Der Gehalt an organischen Säuren als Degradationsprodukte, der eine merkliche Verschlechterung der MEA-Leistungsmerkmale verursacht, liegt damit oberhalb von 2 g/100g organischer Säuren. Somit war kein aufwendiges Aufbereiten, sog. Reclaimen des CO<sub>2</sub>-Waschmittels während der MEA-Versuchsphase notwendig (vgl. auch Abschnitt 3.2.3).

Dies bedeutet aber auch, dass zur Bewertung der Langzeitleistungsmerkmale von MEA mehr als 3700 Betriebsstunden oder 5200 Stunden Aufenthaltszeit des CO<sub>2</sub>-Waschmittels in der CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußem notwendig sind und das nach dieser Betriebszeit MEA als CO<sub>2</sub>-Waschmittel noch nicht ausreichend vorbelastet ist, um Reclaiming-Konzepte zu erproben und zu optimieren.

In Abbildung 6.30 sind die Konzentrationsverläufe der durch das Rauchgas in das CO<sub>2</sub>-Waschmittel eingetragenen Spurstoffe Eisen, Chrom, Nickel, Gesamthalogenide als Chlor und der Verlauf des Gehalts an Schwefel, sowie der kaum flüchtigen Produkte der oxidativen Degradation von MEA Acetat, Formiat und Oxalat abgebildet. Des Weiteren ist in Abbildung 6.30 der Gehaltsverlauf für die Summe der unkalibrierten Komponenten der Waschmittelanalyse dargestellt. Die Gehalte dieser unkalibrierten Komponenten werden mittels Gaschromatographie (GC) analysiert und über die Umrechnungsfaktoren des CO<sub>2</sub>-Waschmittels berechnet. Eine genaue Aufschlüsselung der unkalibrierten Komponenten wurde nicht vorgenommen.





**Abbildung 6.30:** Zeitlicher Verlauf der Gehalte an Spurestoffen und organischen Säuren (Degradationsprodukte), in der die Anlage betrieben wurde (ohne Stillstandszeiten) (vgl. auch [58])

Neben den Degradationsprodukten der oxidativen Degradation, die bei der GC-Analyse nicht als unkalibrierte Komponenten mit erfasst werden, wurden auch Degradationsprodukte der thermischen Degradation von MEA mit CO<sub>2</sub> analysiert. Die in Laboruntersuchungen häufig gefundenen Degradationsprodukte wie 1-(2-Hydroxyethyl)-2-imidazolidon (HEIA) (<0,02 w%) oder Carbamatpolymere (<0,01 w%) konnten im Rahmen der Sonderuntersuchungen am Ende der MEA-Versuchsphase nachgewiesen werden. Die Gehalte sind jedoch bezüglich der Leistung des CO<sub>2</sub>-Waschmittels und des Waschmittelverlustes vernachlässigbar [58, 45].

Auffällig in Abbildung 6.30 ist vor allem der Verlauf des Acetatgehalts. Während 1800 Betriebsstunden ist fast kein Anstieg des Gehalts des organischen Säureanions festzustellen. Kurz nach einem ersten Anstieg des Acetatgehalts fallen auf Grund der Vermischung von gebrauchtem mit frischem Waschmittel während des Stillstands für Zwischenuntersuchungen (2160. Betriebsstunde) die Gehalte aller Spurestoffe und Degradationsprodukte (Abbildung 6.22 und Abbildung 6.30). Der dann über ca. 1500 Betriebsstunden folgende starke Anstieg des Acetatgehalts scheint sich gegen Ende wieder abzuflechsen. Zeitgleich mit dem Anstieg des Acetatgehalts beginnt auch der Gehalt an unkalibrierten Komponenten zu steigen. Eine Abflachung dieses Kurvenverlaufs gegen Ende ist jedoch nicht erkennbar.

Das dem Verlauf des Acetatgehalts ähnliche Verhalten des Halogenidgehalts, angegeben als Chlor, gibt einen Hinweis darauf, dass eine mögliche Ursache des Anstiegs an Waschmitteldegradation kraftwerksseitig eingetragene Spurstoffe in das CO<sub>2</sub>-Wäschesystem sein können. Es ist aus der Literatur nicht bekannt, dass Halogenide das Degradationsverhalten von MEA beeinflussen. Im Gegensatz zu den durch das Rauchgas eingetragenen Spurstoffe Eisen, Chrom und Nickel, die die oxidative Degradation von MEA im Laborversuch katalytisch verstärken [64]. Diese zeitlichen Verläufe sind jedoch nachlaufend zu dem Anstieg des Acetatgehalts und können daher kaum die Ursache des beobachteten Degradationseffektes sein. Auch der Schwefelgehalt im CO<sub>2</sub>-Waschmittel steigt auf Grund der Zudosierung von NaOH in der Waschkolonne während der gesamten Versuchsphase kaum an und kommt damit ebenfalls als Ursache dieses Effektes nicht in Betracht.

Die Auswertung der Mess- und Analysedaten der CO<sub>2</sub>-Wäsche und des Kraftwerkbetriebs, insbesondere des Betriebs der REA, zeigt keinen erkennbaren Zusammenhang zwischen dem Degradationsverhalten des CO<sub>2</sub>-Waschmittels und den Kohleparametern, der Mitverbrennung von Trockenbraunkohle oder der Betriebsweise und Kalkmilch- sowie Gipszusammensetzung der REA. Ein Eintrag des Chlors über die kontinuierliche Zugabe von Prozesswasser oder das diskontinuierliche Nachfüllen von CO<sub>2</sub>-Waschmittel wurde überprüft und ist äußerst unwahrscheinlich.

Ab der 2350. Betriebsstunde des CO<sub>2</sub>-Waschmittels in der CO<sub>2</sub>-Wäsche war jedoch für ca. zwei Wochen die Staubbeladung des Kraftwerksrauchgases mit im Durchschnitt 3,5 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup> doppelt so hoch wie sonst üblich während der MEA-Versuchsphase. Hinzu kommt, dass nach dem Stillstand für die Zwischenuntersuchungen (2160. Betriebsstunde) die Betriebsweise der Waschkolonne wie folgt optimiert wurde:

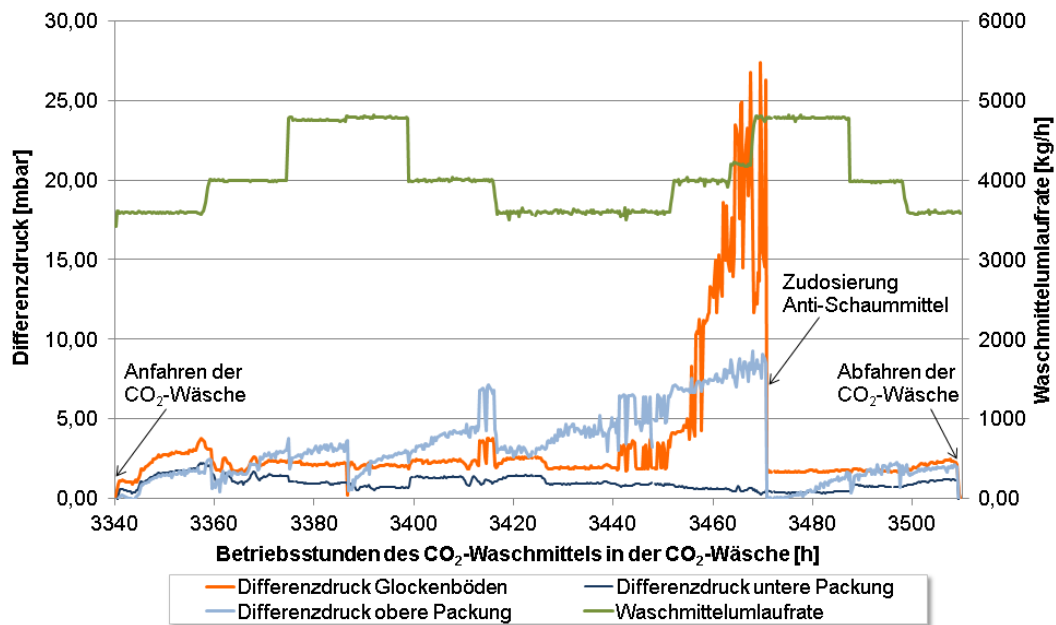
- die Umlaufrate des Prozesswassers der Waschkolonne wurde von 8500 kg/h auf 4500 kg/h reduziert
- die Zudosierung von NaOH in die Waschkolonne wurde von einer diskontinuierlichen Betriebsweise mit pH-Werten zwischen 7 und 7,8 auf eine kontinuierliche Betriebsweise mit pH-Werten zwischen 7 und 7,2 geändert

Dies kann tendenziell dazu geführt haben, dass insbesondere sauer reagierende Spurstoffe, die durch das Rauchgas in die CO<sub>2</sub>-Wäsche eingetragen werden, in der Waschkolonne nach dem Stillstand schlechter ausgewaschen wurden als vorher. Durch den Eintrag von Spurstoffen oder Waschmitteldegradation kann nicht nur die Waschmittelleistung, sondern auch das Betriebsverhalten des CO<sub>2</sub>-Waschmittels negativ beeinflusst werden. So kann es

beispielsweise zum Schäumen des CO<sub>2</sub>-Waschmittels kommen, was einen unruhigen Betrieb und je nach Ausprägung auch erhöhte Emissionen zur Folge haben kann.

Generell kann Schäumen in der ganzen Anlage auftreten. Ebenso wie in einer REA gelegentlich Schäumen auftritt, ohne dass hier genaue Ursache/Wirkungsbeziehungen bekannt sind, kann es durch über das Rauchgas eingetragene Spurstoffe auch in der Washkolonne schäumen oder in der Wasserwäsche am Kopf des Absorbers. Im Absorber-/Desorberprozess tritt Schäumen wahrscheinlich zuerst im Desorber oder Verdampfer auf, da das Trennen des CO<sub>2</sub> vom Amin und das Verdampfen des Wassers das Auftreten von Schäumen im Vergleich zum Absorber und Waschmittelkreislauf begünstigt.

Gegen Ende der MEA-Versuchsphase hat sich Schaum im Desorber gebildet, was zuerst nur an einem über mehrere Tage leicht ansteigenden Differenzdruck über die obere Packung des Desorbers zu erkennen ist (Abbildung 6.31 und Abbildung 3.4). Bei betrieblichen Veränderungen des CO<sub>2</sub>-Wäscheprozesses, wie beispielsweise dem Umstellen der Waschmittelumlaufzeit, bricht der Schaum in der Regel zumindest teilweise zusammen und baut sich danach direkt wieder auf. Der stark ansteigende und schwankende Differenzdruck über die Glockenböden ab ca. 3450 Betriebsstunden zeigt, dass der Schaum in die Rückwaschsektion des Desorbers vorgedrungen ist. Ab diesem Zeitpunkt ist das Risiko erhöhter MEA-Spuren im CO<sub>2</sub>-Produktstrom oder unruhiger und unregelmäßiger Betriebszustände der CO<sub>2</sub>-Wäsche stark erhöht (Abbildung 6.31).



**Abbildung 6.31:** Differenzdrücke über die Packungen und Glockenböden des Desorbers – Zugabe von Anti-Schaummittel auf Grund von Schaumbildung in der oberen Packung und der Glockenböden des Desorbers (Abbildung 3.4)

Durch Zugabe von Anti-Schaummittel in das CO<sub>2</sub>-Waschmittel bricht der Schaum in der Packung und in der Rückwaschsektion des Desorbers wieder zusammen. Nur in den wenigen Stunden direkt nach der Zudosierung des Anti-Schaummittels ist an Hand des Differenzdrucks über der oberen Packung des Desorbers kein Schäumen feststellbar. Bis zum Ende der MEA-Versuchsphase ist nur noch leichtes Schäumen aufgetreten, so dass keine weitere Zudosierung von Anti-Schaummittel notwendig war. Auswirkungen auf die Emissionen am Desorberkopf auf Grund des Schäumens oder auf Grund der Zugabe von Anti-Schaummittel konnten weder über das Gasanalysesystem, noch über die Spurenbestimmung der Konzentration von MEA im Brüdenkondensat am Desorberkopf beobachtet werden.

Bezüglich des Betriebsverhaltens ist MEA demnach bei Verwendung von Kraftwerksrauchgas als Prozessgas insgesamt unproblematisch. Auch während der 3700 Betriebsstunden oder 5200 Stunden Aufenthaltszeit des CO<sub>2</sub>-Waschmittels in der CO<sub>2</sub>-Wäsche ist die Leistung nicht schlechter geworden. Lediglich die Stabilität von MEA, speziell die oxidative Degradation, ist für die Anwendung der MEA-basierten CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksrauchgasen nicht optimal.

### 6.3.2 Emissionen durch CO<sub>2</sub>-Waschmittel und Degradationsprodukte

Wie bereits erwähnt, wurden am Ende der MEA-Versuchsphase, also zum Zeitpunkt der höchsten Gehalte an Spurstoffen und Degradationsprodukten im CO<sub>2</sub>-Waschmittel, Sonderuntersuchungen durchgeführt bei denen alle ein- und austretenden Gasströme, alle Kondensate, die Kohlen und Aschen, sowie das CO<sub>2</sub>-Waschmittel umfangreich analysiert wurden (Abschnitt 5.2.3). Die Messergebnisse dieser Analysen sind im Anhang A.2 aufgelistet (Tabelle 7.1 bis Tabelle 7.4).

Für die Sonderuntersuchungen wurde die CO<sub>2</sub>-Wäsche mit den Standard-Betriebsbedingungen des Langzeitversuchs betrieben. In Abbildung 6.32 sind die Mittelwerte der wichtigsten Prozessgrößen des CO<sub>2</sub>-Wäscheprozesses zur Bewertung der Sonderuntersuchungen zusammengefasst. Die Umlaufrate des Prozesswassers der Waschkolonne betrug 5150 kg/h und der pH-Wert schwankte zwischen 7,0 und 7,3. Damit lag die SO<sub>2</sub>-Konzentration des Rauchgases am Absorbereintritt unterhalb der Nachweisgrenze von 0,3 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup>. Die O<sub>2</sub>-Konzentration des in den Absorber eintretenden trockenen Rauchgases war 6 vol%. Der Differenzdruck über der obersten Packung des Desorbers ist während der Sonderuntersuchungen von 2,4 mbar auf 2,9 mbar angestiegen und weist somit auf leichtes Schäumen im Desorber hin. In der Wasserwäsche am Absorberkopf wird zum Ausgleich der Wasserbilanz ein kleiner Prozesswasserstrom zugegeben, der die Reduzierung der Emissionen im CO<sub>2</sub>-armen Rauchgas unterstützt.

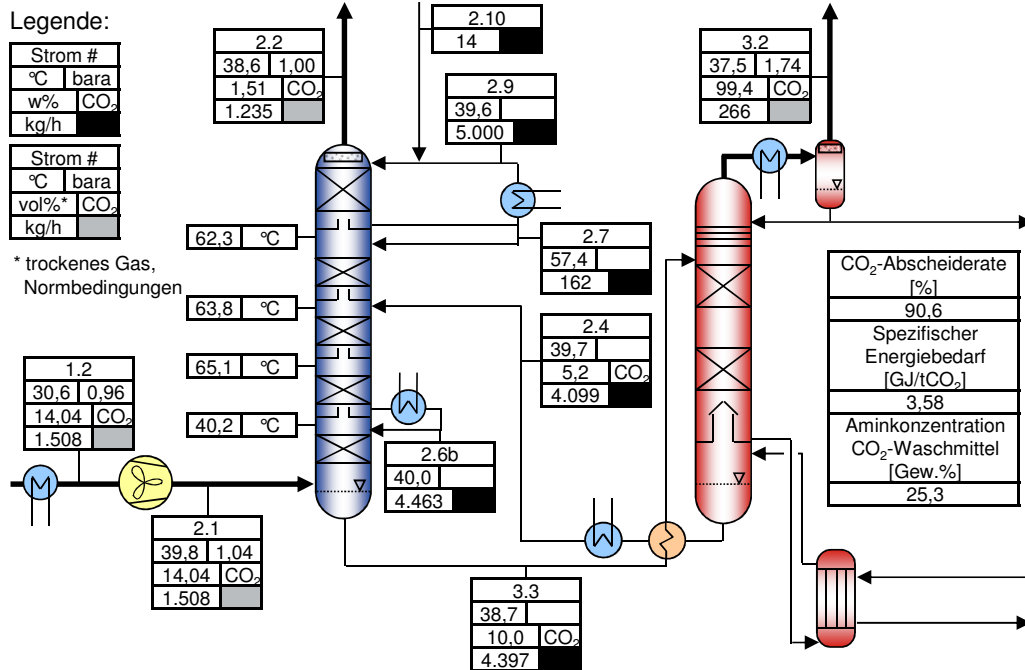


Abbildung 6.32: Mittelwerte der wichtigsten Prozessgrößen des Versuchs für die Sonderuntersuchungen

Da das abgetrennte CO<sub>2</sub> in der Regel nicht wieder an die Umgebung abgegeben werden soll, ist das CO<sub>2</sub>-arme Rauchgas am Austritt des Absorbers (Messstelle G3, Tabelle 7.1, Anhang A.2) der einzige gasförmige Emissionsstrom einer CO<sub>2</sub>-Wäsche. Für die CO<sub>2</sub>-Nutzung und die CO<sub>2</sub>-Speicherung spielt auch die CO<sub>2</sub>-Reinheit des abgetrennten CO<sub>2</sub> eine wichtige Rolle und wird hier mit betrachtet (Messstelle G4, Tabelle 7.1, Anhang A.2). Je nach Verfahren zur Aufbereitung der ein- und austretenden Rauchgase und des CO<sub>2</sub>-Waschmittels (Reclaiming) kann es weitere flüssige Emissionsquellen geben, wie beispielsweise Rauchgaskondensat, welches auf Grund der Rauchgaskühlung vor Eintritt in den Absorber anfällt.

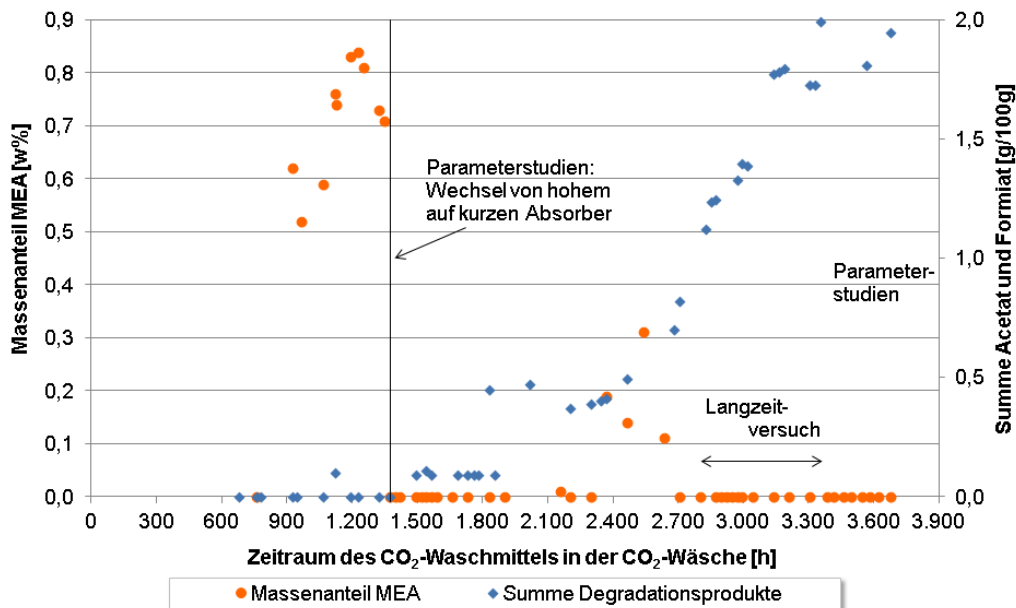
### Ergebnisse der Sonderuntersuchungen zum CO<sub>2</sub>-armen Rauchgas

Die während der Sonderuntersuchungen bestimmten Konzentrationen an MEA (HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) im CO<sub>2</sub>-armen Rauchgas lagen an und unter der Bestimmungsgrenze von 0,02 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup>. Den größten Anteil der durch die CO<sub>2</sub>-Wäsche bedingten Emission hatte in der MEA-Versuchsphase das Degradationsprodukt Ammoniak (NH<sub>3</sub>) mit im Mittel 38,5 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup>. Zusätzlich wurden die Degradationsprodukte Aceton (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, 0,7 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup>), Acetaldehyd (CH<sub>3</sub>CHO, 0,2 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup>) und Formaldehyd (CH<sub>2</sub>O, 0,04 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup>), sowie Spuren verschiedener Metalle nachgewiesen (Messstelle G3, Tabelle 7.1, Anhang A.2).

Die MEA-Gehalte im CO<sub>2</sub>-armen Rauchgas sind damit deutlich geringer als ursprünglich erwartet. Die Ursache dafür liegt in der Betriebsweise des

Absorbers. Die Reaktionskinetik von MEA ist so schnell, dass die CO<sub>2</sub>-Wäschesektion des Absorbers mit drei statt vier Packungen (kurzer Absorber, Packungen C bis E, Abbildung 3.3) betrieben werden kann. Das Rauchgas-kondensat aus der Wasserwäsche am Absorberkopf wird jedoch auf der obersten Packung der CO<sub>2</sub>-Wäschesektion (Packung B) zurückgegeben. Damit wird die Wasserwäsche am Absorberkopf quasi mehrstufig betrieben, wenn auch mit sehr geringen Flüssigkeitsbelastungen zwischen 90 kg/h und 300 kg/h der dann untersten Packung der Wasserwäsche (Packung B).

In Abbildung 6.33 ist der Unterschied einer einstufigen Wasserwäsche (hoher Absorber) zu einer mehrstufigen Wasserwäsche mit geringer Flüssigkeitsbelastung der unteren Packung (kurzer Absorber) bezüglich der MEA-Gehalte im umlaufenden Prozesswasser der Wasserwäsche dargestellt (orange Messwerte). Nach dem Wechsel während der Parameterstudien von hohem Absorber (Aufgabe des CO<sub>2</sub>-Waschmittels auf Packung B, Abbildung 3.3) auf den kurzen Absorber (Aufgabe des CO<sub>2</sub>-Waschmittels auf Packung C, Abbildung 3.3) konnte MEA im umlaufenden Prozesswasser der Wasserwäsche (Packung A) in der Regel nicht mehr nachgewiesen werden (Abbildung 6.33). Die Nachweisgrenze der GC-Analyse für MEA-Spuren liegt bei 0,01 w%.



**Abbildung 6.33:** MEA-Gehalt im Prozesswasser der Wasserwäsche am Kopf des Absorbers und der zeitliche Verlauf der Gehalte an Degradationsprodukten im CO<sub>2</sub>-Waschmittel

Während der Versuchsphase mit kurzem Absorber wurden jedoch über ca. zwei Wochen MEA-Spuren im Prozesswasser der Wasserwäsche nachgewiesen. Wie anhand der Summe an Degradationsprodukten im CO<sub>2</sub>-Waschmittel dargestellt (Abbildung 6.33, blaue Kurve), entspricht dieser Zeitraum der in Abschnitt 6.3.1 diskutierten unüblichen Staubbelastung des Kraftwerksrauch-

gases, was zum deutlichen Anstieg der Waschmitteldegradation geführt hat. Diese erhöhten MEA-Gehalte können demnach an Spurstoffen liegen, die durch das Rauchgas mit in die CO<sub>2</sub>-Wäsche eingetragen wurden und für chemischen Reaktionen oder Aerosolbildung verantwortlich sind. Diese Spurstoffe und Degradationsprodukte können auch zu Schaumbildung im Absorber geführt haben, was die höheren Amingehalte im Prozesswasser der Wasserwäsche erklären könnte. Die Differenzdruckmessungen über den Packungen des Absorbers bestätigen den Verdacht des Schäumens im Absorber jedoch nicht.

Hinzu kommt, dass bedingt durch Parameterstudien in diesem Zeitraum (maximale und minimale Rauchgaseintrittstemperatur) die Wasserwäsche mit unüblichen Prozessbedingungen betrieben wurde. Da Kondensatbildung in der Restgasauslassleitung hinter den Flammen-Ionisations-Detektoren die C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-Bestimmung der austretenden Gasströme stark verfälscht hat konnte während der MEA-Versuchsphase nicht genauer untersucht werden inwieweit folgende Prozessparameter das Emissionsverhalten beeinflussen:

- die Prozesswasserumlauftrate,
- die Zugabe von frischem Prozesswasser zum Ausgleich der Wasserbilanz und
- die Temperatur und CO<sub>2</sub>-Restbeladung des in den Absorber eintretende CO<sub>2</sub>-arme CO<sub>2</sub>-Waschmittel

### **Vergleich der Ergebnisse mit Ergebnissen der Castor-/Cesar-Pilotanlage**

In der umgebauten Castor-/Cesar-Pilotanlage in Esbjerg, Dänemark, wurden ebenfalls Emissionsmessungen im CO<sub>2</sub>-armen Rauchgas am Absorberkopf bei zwei unterschiedlichen Betriebszuständen der Waschsektion am Absorberkopf durchgeführt. Zum Einen wurden die CO<sub>2</sub>-Wäsche nur mit der ursprünglichen Wasserwäsche betrieben und zum Anderen wurde die Wasserwäsche in Kombination mit zusätzlichen Glockenböden, die mit Frischwasser beaufschlagt werden, betrieben. Durch den Einsatz der zusätzlichen Glockenböden konnte die MEA-Konzentration im CO<sub>2</sub>-armen Rauchgas von 0,7 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup> auf unterhalb der Nachweisgrenze von 0,3 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup> reduziert werden. Des Weiteren wurden die Degradationsprodukte Ammoniak (23 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup> bzw. 20 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup>), Acetaldehyd (1,1 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup> bzw. 0,8 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup>) und Formaldehyd (0,7 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup> bzw. <0,1 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup>) nachgewiesen. Auf Aceton wurde das CO<sub>2</sub>-arme Rauchgas nicht analysiert [65].

Die Ursache für die höhere Ammoniakkonzentration der CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußem kann der höhere O<sub>2</sub>-Gehalt im Rauchgas während der Messungen gewesen sein. Die O<sub>2</sub>-Konzentration im trockenen Rauchgas am Absorber-eintritt während der Sonderuntersuchungen in Niederaußem betrug 6,0 vol%.

Wurde der Steinkohleblock in Esbjerg während der Emissionsmessungen konstant mit über 70 % Last betrieben, lag die O<sub>2</sub>-Konzentration im Rauchgas zwischen 4 und 5 vol% [66]. Die geringeren Konzentrationen der anderen Degradationsprodukte der CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußem sind dagegen voraussichtlich auf die geringeren Konzentrationen an Spurstoffen im Rauchgas, wie beispielsweise Eisen (Fe), sonstige Metalle und SO<sub>2</sub> zurückzuführen (Anhang A.2, Tabelle 7.1 und [65]).

### **Ergebnisse der Sonderuntersuchungen zum CO<sub>2</sub>-Produktgas**

Im Gegensatz zum CO<sub>2</sub>-armen Rauchgas ist die Reinheit des abgetrennten CO<sub>2</sub> deutlich schlechter als erwartet. Neben 9,7 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup> MEA (HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) im trockenen CO<sub>2</sub>-Produktstrom wurden bei den Sonderuntersuchungen vor allem 12,5 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup> Acetaldehyd (CH<sub>3</sub>CHO), aber auch 3,0 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup> anorganische gasförmige Chlorverbindungen (angegeben als HCl), 0,3 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup> Formaldehyd (CH<sub>2</sub>O), 0,06 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup> Propionaldehyd (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO), 0,06 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup> Acrolein (CH<sub>2</sub>CHCOH) und 0,6 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup> Aceton (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>) nachgewiesen. Der Gehalt an Ammoniak lag dagegen unterhalb der Nachweisgrenze von 1,1 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup> (Messstelle G4, Tabelle 7.1, Anhang A.2). Im Brüdenkondensat lag bei den Sonderuntersuchungen eine MEA-Konzentration von 0,02 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup> vor, was unterhalb des Mittelwertes des Langzeitversuchs von 0,05 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup> liegt.

Den ausschlaggebenden Hinweis auf ein anlagentechnisches Problem als Ursache für die schlechter als erwartete Reinheit des abgetrennten CO<sub>2</sub> gibt die Staubmessung. Staub, der über das Rauchgas in den Absorber/Desorber-Prozess eingetragen wird müsste vor allem in den Filtern oder evtl. auch im CO<sub>2</sub>-armen Rauchgas, äußerst unwahrscheinlich aber im CO<sub>2</sub>-Produktgas wiederzufinden sein. Damit kann die im CO<sub>2</sub>-Produktgas gemessenen Staubkonzentration von 4 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup>, die damit achtmal so hoch ist, wie die in den Absorber eintretende Staubkonzentration, ein Hinweis auf Korrosion und Partikelmitriss am Desorberkopf oder sehr viel wahrscheinlicher auf Tropfenbildung im CO<sub>2</sub>-Produktgas sein. Ob es sich tatsächlich um Staubpartikel oder um nicht flüchtige Bestandteile des CO<sub>2</sub>-Waschmittels handelt, konnte bei der angewendeten Messmethode zur Bestimmung der Staubmenge im CO<sub>2</sub>-Produktgas nicht eindeutig bestimmt werden.

Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass die Rückwaschsektion am Desorberkopf zur Kolonnenwand hin nicht ausreichend abgedichtet war, so dass die Glockenböden während der MEA-Versuchsphase ihre Funktion nicht erfüllen konnten. Die Herstellung der Funktion der Rückwaschsektion hat in einer späteren Versuchsphase zu einer Reduktion des Amingehaltes im Brüdenkondensat um den Faktor 10 geführt. Parallel wurde auch der Tropfenabscheider des Kondensatabscheiders optimiert, so dass bei späteren Kontroll-



messungen keine Tropfen- oder Aerosolbildung im CO<sub>2</sub>-Produktgas nachgewiesen werden konnten. Des Weiteren wurde ein korrodierter Kondensomat in der CO<sub>2</sub>-Leitung gegen einen Edelstahl-Kondensomaten ausgetauscht. Der korrodierte Kondensomat kann auch zu erhöhten Eisenkonzentrationen im CO<sub>2</sub>-Produktgas beitragen. Die Ergebnisse der Sonderuntersuchungen zur CO<sub>2</sub>-Reinheit der MEA-Versuchsphase sind damit nicht vollständig repräsentativ.

### 6.3.3 Waschmittelverlust

Wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, kann der spezifische Waschmittelverlust über die Abnahme des Amininventars während eines gewissen Zeitraums mit konstanten Betriebsbedingungen ermittelt werden und über die Gehalte an Degradationsprodukten im CO<sub>2</sub>-Waschmittel, wie auch über die Emissionen von CO<sub>2</sub>-Waschmittel und Degradationsprodukten, überprüft werden. Zur Bestimmung des Waschmittelverlustes über die unterschiedlich möglichen Berechnungsmethoden wurden die Daten des Langzeitversuchs, sowie die in Abschnitt 6.3.2 und Anhang A.2 dargestellten Ergebnisse der Sonderuntersuchungen, herangezogen.

Bei der Berechnung des Waschmittelverlustes über Gl. (19) kann die Bestimmung des Amininventars zum Zeitpunkt  $t_1$  und Zeitpunkt  $t_2$  eine mögliche Fehlerquelle darstellen, da das Amininventar in der CO<sub>2</sub>-Wäsche nur beim Befüllen der Anlage korrekt bestimmt werden kann. Danach kann nur in Abhängigkeit von den Füllstandsmessungen, den Wasser-, CO<sub>2</sub>- und Amingehalten des CO<sub>2</sub>-Waschmittels, der Betriebsweise der CO<sub>2</sub>-Wäsche (Waschmittelumlaufzeit, hoher oder kurzer Absorber, Betrieb des Zwischenkühlers), sowie der Dokumentation an Probenahmen oder betriebsbedingten Waschmittelverlusten (Filterwechsel oder Pumpenreparatur) die Veränderung des Amininventars bestimmt werden. Andere Methoden, wie das Entleeren und Wiederbefüllen der Anlage, das Auswiegen der ganzen Anlage oder das Einfüllen einer bekannten Menge einer neutralen Komponente mit anschließender Gehaltsbestimmung ist zum Teil sehr aufwändig, ungenau oder mit nicht bekannten Risiken bezüglich Degradationsverhalten und Emissionen des CO<sub>2</sub>-Waschmittels verbunden.

Während des 550 Stunden dauernden Langzeitversuchs wurden rund 155 t CO<sub>2</sub> abgetrennt. Über die oben beschriebene Bestimmungsmethode der Abnahme des Amininventars während des Langzeitversuchs ergibt sich somit ein Waschmittelverlust von 0,28 kg MEA pro Tonne abgetrenntes CO<sub>2</sub> [67]. Dieser Waschmittelverlust ist deutlich geringer als die bisher aus der Literatur bekannten Angaben. Während der 500 Stunden dauernden Langzeitversuche mit MEA in der Castor-/Cesar-Pilotanlage wurden in der noch nicht umgebauten Pilotanlage Waschmittelverluste zwischen 1,4 und 2,4 kg MEA / t CO<sub>2</sub> ermittelt und in der bereits umgebauten Pilotanlage, also mit Waschkolonne vor dem

Absorber und mit zur CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußem vergleichbaren Emissionswerten, betrug der Waschmittelverlust 2,3 kg MEA / t CO<sub>2</sub> [65].

Zur Überprüfung des ermittelten Waschmittelverlustes können die MEA-Verluste über Emission und die äquivalenten MEA-Verluste über die Degradationsprodukte im CO<sub>2</sub>-Waschmittel und als Emission in den austretenden Gasströmen herangezogen werden. Da die Degradationschemie nicht ausreichend bekannt ist, werden zur Ermittlung des äquivalenten spezifischen MEA-Verlustes mehrere Annahmen getroffen. Den in Tabelle 6.9 angegebenen Ergebnissen liegen folgende Annahmen zugrunde:

- Für jedes Molekül Ammoniak, Acetaldehyd, Formaldehyd, Acetat, Formiat und Oxalat wurde ein Molekül MEA degradiert.
- Für jedes Molekül Aceton, Propionaldehyd und Acrolein wurden zwei MEA Moleküle degradiert.
- Die mittels Gaschromatographie (GC) nachgewiesenen unkalibrierten Komponenten sind Degradationsprodukte, die jedoch nicht zu den anderweitig nachgewiesenen organischen Säuren gehören.

Komponenten	Chemische Formel	Einheit	Äquivalenter spezifischer MEA-Verlust
<b>MEA-Verlust durch Emissionen</b>			
MEA	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	kg/tCO <sub>2</sub>	0,005
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	kg/tCO <sub>2</sub>	0,461 (0,322 – 0,557)
Aceton	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	kg/tCO <sub>2</sub>	0,006
Acetaldehyd	CH <sub>3</sub> CHO	kg/tCO <sub>2</sub>	0,010
Formaldehyd, Propionaldehyd und Acrolein	CH <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO, CH <sub>2</sub> CHCHO	kg/tCO <sub>2</sub>	< 0,001 → vernachlässigbar
<b>MEA-Verlust entsprechend im CO<sub>2</sub>-Waschmittel gelöster Degradationsprodukte</b>			
Acetat	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	kg/tCO <sub>2</sub>	0,203
Formiat	CHOO <sup>-</sup>	kg/tCO <sub>2</sub>	0,030
Oxalat	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	kg/tCO <sub>2</sub>	0,017
Unkalibrierte der GC-Analyse als MEA	Äquivalent zu: HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	kg/tCO <sub>2</sub>	0,037

**Tabelle 6.9: Emissions- und degradationsbedingter MEA-Verlust während des Langzeitversuchs**

Den mit Abstand größten Anteil an den MEA-Verlusten hat demnach nicht die Emission von MEA selbst, sondern Ammoniak. Dies ist das Degradationsprodukt der oxidativen Degradation von MEA (Tabelle 6.9). Der Ammoniakgehalt wurde während des Langzeitversuchs nicht kontinuierlich gemessen, sondern wurde wie die anderen Degradationsprodukte während der Sonder-

untersuchungen am Ende der MEA-Versuchsphase drei Mal bestimmt. Die dabei ermittelten Konzentrationen schwankten stark zwischen 26,9 und 46,6 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup>. Daher ist in Tabelle 6.9 nicht nur der Mittelwert, sondern auch die Bandbreite der möglichen äquivalenten spezifischen MEA-Verluste angegeben.

Nach in [46] angegebenen Reaktionsmechanismen für die Oxidation von MEA entsteht beispielweise bei der Bildung von zwei Formaldehydmolekülen ein Ammoniakmolekül. Acetat kann sich dagegen durch Oxidation von Acetaldehyd bilden, bei dessen Bildung wiederum jeweils auch ein Ammoniakmolekül entstehen kann. Auch bei der Bildung von Oxalat entsteht pro degradiertem MEA-Molekül jeweils ein Ammoniakmolekül. Lediglich bei der Bildung von Formiat ist angegeben, dass nicht Ammoniak, sondern Methylamin bei der oxidativen Degradation von MEA entsteht [46]. Zu dem Bildungsmechanismus von Aceton ist nichts bekannt.

Unter Berücksichtigung dieses stark vereinfachten Reaktionsmechanismus der oxidativen Degradation von MEA kann der spezifische MEA-Verlust zum Einen über die Summe der Emission von MEA und der äquivalenten spezifischen MEA-Verluste durch Bildung von Ammoniak und Formiat abgeschätzt werden. Damit ergibt sich ein spezifischer MEA-Verlust zwischen 0,357 und 0,592 kg MEA pro abgetrennter Tonne CO<sub>2</sub>. Zum Anderen kann der spezifische MEA-Verlust über die Summe der Emission von MEA und der äquivalenten spezifischen MEA-Verluste der Degradationsprodukte Aceton, Acetaldehyd, Acetat, Formiat, Oxalat und der unkalibrierten Komponenten abgeschätzt werden. Damit ergibt sich ein spezifischer MEA-Verlust von 0,308 kg MEA pro abgetrennter Tonne CO<sub>2</sub>.

Dies bedeutet, dass der an der CO<sub>2</sub>-Wäsche in Niederaußem ermittelte vergleichsweise sehr niedrige Waschmittelverlust über die Emissionsmessungen und Analysen der Degradationsprodukte im CO<sub>2</sub>-Waschmittel im Rahmen der Ungenauigkeiten, der Annahmen und der zum Teil starken Vereinfachungen sehr gut bestätigt werden kann.

#### 6.3.4 Korrosionsverhalten

Beim Korrosionsverhalten haben Spurstoffe im Medium häufig einen deutlichen Einfluss, weshalb es besonders wichtig ist Werkstoffproben unter realen Betriebsbedingungen zu testen. Die während der MEA-Versuchsphase getesteten Werkstoffe waren ca. 4920 Stunden in der CO<sub>2</sub>-Wäsche eingebaut und wurden mit ca. 3875 Betriebsstunden belastet. Sie wurden nach Abschluss der Sonderuntersuchungen ausgebaut. In Tabelle 6.10 und Tabelle 6.11 sind die in der MEA-Versuchsphase getesteten Werkstoffe den in Abbildung 3.10 dargestellten Positionen im CO<sub>2</sub>-Wäscheprozess und den jeweils vorliegenden Prozessbedingungen zugeordnet.

Position	Werkstoffe	Prozessbedingungen
B1: Sumpf Waschkolonne	1.4541 (X6CrNiTi18-10, UNS S321), Austenitischer Edelstahl; 1.4571 (X6CrNiMoTi-17-12-2, ähnlich UNS S31603) Austenitischer Edelstahl; 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3, UNS S31803) austenit. ferritischer Edelstahl; 2.4858 (NiCr21Mo, alloy 825) Nickelbasislegierung; PP-H (Simona PP-DWU) Polypropylen	40 °C – 63 °C, -21 mbar g, Rauchgaskondensat mit NaOH, pH 7 – 7,5
B2: Gasphase Waschkolonne	1.4541, 1.4571, 1.4462, 2.4858, PP-H (siehe B1)	28 °C (maximal 43 °C), -28 mbar g, Rauchgas
B3: Kopf CO <sub>2</sub> -Wäschesektion im Absorber	1.4571, PP-H	64 °C (60 °C – 68 °C), 12 – 17 mbar g, CO <sub>2</sub> -armes Rauchgas und Kondensat mit MEA-Spuren
B4: Mitte CO <sub>2</sub> -Wäsche- sektion im Absorber	1.4571, PP-H	55 °C – 75 °C, 42 mbar g, Rauchgas und 30 w% MEA
B5: Unter Packung E CO <sub>2</sub> -Wäschesektion im Absorber	1.4571, PP-H	37 °C (13 °C – 47 °C), Rauchgas und 30 w% MEA mit CO <sub>2</sub> beladen
B6: Über Packung A Wasserwäsche Absorberkopf	1.4571, PP-H	35 °C – 45 °C, 12 – 17 mbar g, CO <sub>2</sub> -armes Rauchgas
B7: Desorber in Höhe des Waschmitteleintritts	1.4571	100 °C – 115 °C, 1,75 bar a (1,5 - 1,9 bar a), 30 w% MEA, CO <sub>2</sub> , Kon- densat und Wasserdampf
B8: Desorber zwischen den Packungen	1.4571	100 °C – 115 °C, 1,75 bar a (1,5 - 1,9 bar a), 30 w% MEA, Wasserdampf und CO <sub>2</sub>

**Tabelle 6.10: Werkstoffe und Randbedingungen in den Kolonnen für die Untersuchungen mittels Werkstoffcoupons**

Die metallischen Werkstoffproben 1.4541, 1.4571, 1.4462 und 2.4858 waren sowohl in Form der Coupons, wie auch als Passstücke an allen eingesetzten Positionen im CO<sub>2</sub>-Wäscheprozess korrosionsbeständig. Es konnte keine Lokalkorrosion und keine Spannungsrissskorrosion festgestellt werden. Die mittlere lineare Korrosionsgeschwindigkeit aller metallischen Coupons lag bei < 0,001 mm/Jahr, wobei der Grenzwert der technischen Korrosionsbeständigkeit 0,1 mm/Jahr ist [43, 45].

Sowohl bei den Coupons, wie auch bei den Passstücken wurden rötlich-braune, abwaschbare Ablagerungen und dünne, festhaftende goldfarbene Fremdablagerungen gefunden. Analysen dieser Ablagerungen ergaben, dass es sich um Rost (Eisenoxid) bzw. Titanverbindungen handelt, die durch das Rauchgas in den Prozess eingetragen wurden und nicht durch Korrosion der Werkstoffproben entstanden sind [45].

Die eingesetzten PP-H Couponproben wiesen keine gravierenden Änderungen der Maß-, Masse-, Härte- oder Festigkeitskennwerte auf, so dass sie als chemisch widerstandsfähig eingestuft werden konnten [45]. Auch der PP-H Werkstoff des Betonkörpermoduls (Position A2, Tabelle 6.11) schneidet bei den zusätzlichen Untersuchungen durch Firma Steuler-Industriewerke GmbH bezüglich des Abbaus von Stabilisatoren, des Schmelzflussindex und der Schweißbarkeit durchweg positiv ab. Bei den GFK-Passstücken konnte keine Verfärbung, Blasenbildung oder angegriffene Oberfläche festgestellt werden, die auf einen chemischen Angriff hätten schließen lassen. Damit ist auch GFK mit Vinylesterharz und GFK mit Epoxidharz an den eingebauten Positionen im CO<sub>2</sub>-Wäscheprozess chemisch widerstandsfähig.

Position	Werkstoffe	Prozessbedingungen
A1: Leitung aus Absorbersumpf	Glasfaser verstärkter Kunststoff GFK (Vinylesterharz); GFK (Epoxidharz); Dichtungen: EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (syntetischer Kautschuk)), PTFE (Polytetrafluorethylen), NBR (Nitril-Butadien-Kautschuk)	42 °C (35 °C – 45 °C, maximal 62 °C), 1,5 bar a, 30 w% MEA mit CO <sub>2</sub> beladen
A2: Bypass Betonkörpermodul	PP-H 100 Rohr mit einer Betonummantelung	60 °C (55 °C – 68 °C), ca. 1,2 bar a, CO <sub>2</sub> -arme 30 w% MEA-Lösung
A3: Filterbypass	1.4571, GFK (Vinylesterharz), GFK (Epoxidharz), EPDM, PTFE, NBR	38 °C – 40 °C, ca. 4,3 bar a, CO <sub>2</sub> -arme 30 w% MEA-Lösung
A4: nach WM/WM-Wärmeübertrager, vor Desorber	1.4571, EPDM, PTFE, NBR	110 °C, ca. 3,75 bar a, 30 w% MEA mit CO <sub>2</sub> beladen
A5: Leitung aus Desorbersumpf	1.4571, EPDM, PTFE, NBR	119 °C, ca. 2,6 bar a, CO <sub>2</sub> -arme 30 w% MEA-Lösung
A6: Leitung zwischen Kondensator und Kondensatscheider, Desorber	1.4571, GFK (Vinylesterharz), GFK (Epoxidharz), EPDM, PTFE, NBR	32 °C – 40 °C, 1,73 bar a (1,48 – 1,88 bar a), CO <sub>2</sub> , Wasserdampf und Kondensat mit MEA-Spuren

**Tabelle 6.11: Werkstoffe und Randbedingungen für die Untersuchungen mittels Passstücken sowie für das Betonkörpermodul und die Dichtungen im Rohrleitungssystem der CO<sub>2</sub>-Wäsche**

Die Untersuchungsergebnisse zu den getesteten Dichtungsmaterialien ergeben kein einheitliches Bild. PTFE konnte an allen Einbaustellen als chemisch widerstandsfähig eingestuft werden. Die EPDM-Dichtungen haben über die gesamte MEA-Versuchsphase keine Undichtigkeiten aufgezeigt, waren jedoch an allen Einbaustellen zerquetscht und wiesen zum Teil auch Versprödungen auf. Auf Grund der mechanischen Überbeanspruchung konnten diese Dichtungen weder

bezüglich Veränderungen der Härte noch der Dicke bewertet werden [45]. Diese mechanische Überbeanspruchung kann unterschiedliche Ursachen haben. Zum Einen können die Dichtungen fehlerhaft montiert worden sein, indem die Flanschverbindungen nicht mit den vorgegebenen, sondern höheren Drehmomenten verschraubt worden sind. Falls es durch thermische Ausdehnungen der Rohrleitungen beim Anfahren der CO<sub>2</sub>-Wäsche zu deutlich höheren Drücken auf den Dichtflächen zwischen den Flanschen kommt, kann eine weitere Ursache mit der Rohrleitungsführung und der Art und Position der Probestellen zusammenhängen. Dagegen spricht jedoch, dass auch an den Positionen mit vergleichsweise geringen Temperaturen (Positionen A1, A3 und A6) die Dichtungen zerquetscht waren. Quellen des Dichtungsmaterials kann eine weitere Ursache sein. Die genaue Ursache kann nur über eine Wiederholung der Untersuchungen mit sehr sorgfältiger Montage und über Laboruntersuchungen zum Quellverhalten der Dichtungen geklärt werden.

Das Dichtungsmaterial NBR zeigte an den Positionen A1 und A6 keine Auffälligkeiten. An den Positionen A3 und A5 waren die Dichtungen zerquetscht, hart und spröde [45]. An der Position A4 kam es jedoch beim Wiederaufahren nach dem Stillstand für die Zwischenuntersuchungen der Werkstoffproben zu einer Undichtigkeit, so dass diese NBR-Dichtung vorzeitig ausgebaut und ersetzt werden musste. NBR ist damit als Dichtungsmaterial in mit MEA betriebenen CO<sub>2</sub>-Wäschen an Kohlekraftwerken ungeeignet.

In Abbildung 6.34 sind die nach der Versuchsphase ausgebauten Dichtungen der Position A5, sowie eine Detailaufnahme der NBR-Dichtung dargestellt. Sowohl an der EPDM-Dichtung, wie auch an der NBR-Dichtung ist erkennbar, dass sie sich auf Grund der mechanischen Überbeanspruchung nach außen und zum Teil auch nach innen ausgedehnt haben. Des Weiteren sind an der Detailaufnahme der NBR-Dichtung die Versprödungen an der Außenkante der Dichtung erkennbar.



**Abbildung 6.34:** Dichtungswerkstoffproben von Position A5 und eine Detailaufnahme der NBR-Dichtung (rechts) [43]

## 6.4 Effekte des Kraftwerkbetriebs auf die CO<sub>2</sub>-Wäsche

Wie zum Teil bereits in den vorangegangenen Abschnitten diskutiert, haben unterschiedliche Betriebsbedingungen des Kraftwerks direkt Auswirkungen auf die CO<sub>2</sub>-Wäsche. So führen beispielsweise höhere O<sub>2</sub>-Konzentrationen oder höhere Staubkonzentrationen im Kraftwerksrauchgas, wie sie durch unterschiedliche Feuerungsbedingungen im Kessel oder durch den Einsatz von Reinigungseinrichtungen im Kessel oder in den Elektroabscheidern des Kraftwerks auftreten können, zu einer erhöhten Degradation und Emission des CO<sub>2</sub>-Waschmittels (Abschnitt 6.3).

Änderungen der CO<sub>2</sub>-Konzentration oder des Rauchgasmassenstroms, wie sie bei Teillastbetrieb des Kraftwerks auftreten, wirken sich hingegen direkt auf die CO<sub>2</sub>-Abscheiderate und den spezifischen Energiebedarf der CO<sub>2</sub>-Wäsche aus (Abschnitt 6.2). Für einen optimalen Betrieb einer CO<sub>2</sub>-Wäsche müsste bei solchen Änderungen nicht nur der Dampfbedarf zur Waschmittelregeneration, sondern auch die Waschmittelumlauftrate entsprechend angepasst werden. Kurzzeitige Änderungen der Rauchgaszusammensetzung, wie sie beispielsweise auf Grund eines Mühlenwechsels entstehen (kurzfristiger starker Anstieg an CO und NO<sub>x</sub> möglich, Schwankungen der CO<sub>2</sub>-Konzentration), führen in der Regel auch nur zu kurzzeitigen Effekten in der CO<sub>2</sub>-Wäsche und benötigen dementsprechend keine Änderungen der Betriebsweise der CO<sub>2</sub>-Wäsche.

Anders bei langfristigen Änderungen des Kraftwerkbetriebs. So kann beispielsweise der Einsatz verschiedener Kohlesorten zu unterschiedlichen Feuerungsbedingungen im Kessel führen und somit nicht nur die Ursache verschiedener Spurstoffen im Rauchgas, sondern auch die Ursache einer unterschiedlichen Rauchgaszusammensetzung bezüglich O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> sein. Der Einsatz von Trockenbraunkohle führt darüber hinaus zu einer Absenkung der Rauchgastemperatur hinter den REA-Absorbern, also vor der CO<sub>2</sub>-Wäsche. Für ein Trockenbraunkohlekraftwerk wird sich die Rauchgastemperatur von ca. 65 °C bei BoA1 auf ca. 52 °C reduzieren. Dies hat zur Folge, dass in der Waschkolonne zur Rauchgaskonditionierung eine deutlich geringere Kühlleistung zur Kühlung des Rauchgases notwendig ist und damit auch weniger Rauchgaskondensat anfallen wird.

Der Kombibetrieb zwischen REAplus und CO<sub>2</sub>-Wäsche konnte während der MEA-Versuchsphase noch nicht durchgeführt werden, da ein stabiler Betrieb mit geringen SO<sub>2</sub>-Gehalten zu diesem Zeitpunkt noch nicht gewährleistet werden konnte. Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse beruhen daher auf den Daten aus späteren Versuchsphasen. Bei SO<sub>2</sub>-Gehalten im Rauchgas unter 10 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup> stellt sich in der Waschkolonne ein pH-Wert zwischen 3,5 und

4,3 ein.  $\text{SO}_2$  ist stark wasserlöslich, so dass es sich im Kondensat in der Waschkolonne löst, das bei der Kühlung des wassergesättigten Rauchgases anfällt. Auf Grund dieses Effektes wird der restliche  $\text{SO}_2$ -Gehalt im Rauchgas vor dem Eintritt in den Absorber so weit gesenkt, dass kein  $\text{SO}_2$  im Rauchgas vor dem Absorber nachweisbar ist und auch der Anstieg der Schwefelkonzentration im  $\text{CO}_2$ -Waschmittel nicht größer ist als beim Betrieb der Waschkolonne mit NaOH-Zudosierung (pH-Wert 7,0 – 7,2). Dieser Effekt wird durch die Position des Gebläses im  $\text{CO}_2$ -Wäscheprozess unterstützt, da dadurch das Rauchgas zu tieferen Temperaturen gekühlt werden muss und somit mehr Rauchgaskondensat in der Waschkolonne anfällt, in dem sich das  $\text{SO}_2$  lösen kann.

Steigt die  $\text{SO}_2$ -Konzentration in dem in die Waschkolonne eintretenden Rauchgas auf über  $20 \text{ mg/mN}^3$ , reicht das in der Waschkolonne anfallende Kondensat nicht mehr, um das restliche  $\text{SO}_2$  zu binden. Geringe  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen sind dann auch im Rauchgas vor der Absorberkolonne nachweisbar, wodurch sich der Schwefelgehalt im  $\text{CO}_2$ -Waschmittel über die Zeit immer weiter aufkonzentriert und das  $\text{CO}_2$ -Waschmittel degradiert. Eine detaillierte Analyse des Kondensats der Waschkolonne während dieses Versuchs ist in Tabelle 7.2 im Anhang A.2 mit angegeben.

Mittels REAplus-Technologie ist es in Niederaußem demnach möglich auf eine Zudosierung von NaOH in das Prozesswasser der Waschkolonne vollständig zu verzichten, ohne dass dadurch ein höherer Waschmittelverlust ermittelt werden kann. Alle anderen Auswirkungen des normalen Kraftwerkbetriebs auf die  $\text{CO}_2$ -Wäsche sind betrieblich ohne großen Aufwand beherrschbar. Es hat sich jedoch auch gezeigt, dass gerade Spurstoffe und die  $\text{O}_2$ -Konzentration im Rauchgas deutliche Auswirkungen auf die Waschmitteldegradation und damit auch auf die Emissionen und den Waschmittelverlust haben. Dies bedeutet unter anderem auch, dass mit deutlich höheren Waschmittelverlusten zu rechnen ist, wenn  $\text{CO}_2$ -Wäschen an alten Kraftwerksblöcken, die in der Regel mehr Falschluff ziehen und damit höhere  $\text{O}_2$ -Konzentrationen aufweisen, nachgerüstet werden. Eine gut funktionierende konventionelle Rauchgasreinigung (Entstaubung, Entstickung und Entschwefelung) ist somit eine wichtige Voraussetzung für eine gut funktionierende  $\text{CO}_2$ -Abtrennung mittels MEA als  $\text{CO}_2$ -Waschmittel.



## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Die CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlage in Niederaußem bietet optimale Voraussetzungen, um fast alle prozess- und waschmittelrelevanten Fragen zum Einsatz der CO<sub>2</sub>-Wäschetechnologie im Kraftwerksbereich, speziell für den Einsatz in Braunkohle- oder Trockenbraunkohleblöcken, zu beantworten. Hierfür bietet der Standort einzigartige Randbedingungen. So ist es möglich die CO<sub>2</sub>-Wäschetechnologie in Kombination mit andern innovativen Kraftwerkstechnologien zu erproben, so dass bereits heute zukünftige Kraftwerkskonzepte mit integrierter CO<sub>2</sub>-Wäsche ganzheitlich untersucht werden können. Darüber hinaus erlauben die speziell geschulte Betriebsmannschaft, die flexible Instandhaltungsorganisation und die vorhandene Infrastruktur zur Durchführung von Versuchsprogrammen im Dauerbetrieb hervorragende Verfügbarkeiten der CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlage (99 % während der MEA-Versuchsphase).

Während der MEA-Versuchsphase konnte die hohe Qualität der Versuchsdaten nachgewiesen werden, da sich die Massen- und Energiebilanzen des Prozesses im Rahmen der Messungenauigkeiten schließen lassen und die Versuchsergebnisse reproduzierbar sind. Darüber hinaus weichen die Ergebnisse der Prozesssimulationen von BASF bezüglich des spezifischen Energiebedarfs auch bei extremen Versuchseinstellungen nur geringfügig ( $\pm 6\%$ ) von den an der CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlage ermittelten Ergebnissen ab. Hieran zeigt sich, dass das Risiko des Prozess-Scale-Ups verfahrenstechnisch gering ist.

Prozesstechnisch und energetisch decken sich die in Niederaußem erzielten Versuchsergebnisse mit denen anderer CO<sub>2</sub>-Wäschen, wie der Castor-/Cesar-Pilotanlage in Esbjerg, Dänemark. Mittels optimaler Betriebsweise der CO<sub>2</sub>-Wäsche und eines Zwischenkühlers im Absorber kann der spezifische Energiebedarf für 30 w% MEA-Lösung als CO<sub>2</sub>-Waschmittel von 4000 bis 4200 MJ/tCO<sub>2</sub> auf 3450 MJ/tCO<sub>2</sub> (3600 MJ/tCO<sub>2</sub> in Esbjerg) gesenkt werden.

Bei der Ermittlung der optimalen Betriebsparameter über Parameterstudien zeigte sich, dass bei der in Niederaußem vorhandenen ausreichenden Höhe des Absorbers die größten Hebel zur Reduzierung des spezifischen Energiebedarfs der CO<sub>2</sub>-Wäsche der Druck im Desorber und der Einsatz des Zwischenkühlers sind. Bis zu einem Druck im Desorber von 1,75 bar a ist eine deutliche Reduzierung des spezifischen Energiebedarfs möglich. Darüber

hinaus ist die Verminderung des Energiebedarfs so gering, dass sie experimentell in Niederaußem nicht nachgewiesen werden konnte.

Bei der Auslegung eines MEA-Prozesses für eine Großanlage werden sich, im Rahmen der thermischen Stabilität des CO<sub>2</sub>-Waschmittels, hohe Drücke im Desorber dementsprechend nur rentieren, wenn die für höhere Drücke benötigte höhere Dampfqualität aus anderen Gründen bereits vorliegt und anderweitig nicht genutzt werden kann und der höhere Desorberdruck zur deutlichen Reduzierung des Energiebedarfs zur Kompression des abgetrennten CO<sub>2</sub> beiträgt. Auch beim Zwischenkühler ist die Kühlung auf 40 °C sinnvoll, wobei sich für eine weitere Abkühlung keine wesentliche Verbesserung mehr feststellen lässt. Wird zu sehr gekühlt, kann sich der zunächst positive Effekt auf Grund einer zu langsamen Reaktionsgeschwindigkeit auch negativ auf die CO<sub>2</sub>-Beladung des CO<sub>2</sub>-reichen CO<sub>2</sub>-Waschmittels und damit auf den spezifischen Energiebedarf auswirken.

Auch bezüglich des Betriebsverhaltens und der Stabilität des CO<sub>2</sub>-Waschmittels wurden außerordentlich gute Ergebnisse erzielt. Der ermittelte Waschmittelverlust betrug nur ca. 0,3 kg MEA pro abgetrennter Tonne CO<sub>2</sub>, was deutlich unter den in der Castor-/Cesar-Pilotanlage ermittelten Werten von 1,4 bis 2,4 kg MEA pro abgetrennter Tonne CO<sub>2</sub> liegt. Darüber hinaus bestätigen die Emissions- und Degradationsdaten des CO<sub>2</sub>-Waschmittels den während des Langzeitversuchs ermittelten Aminverlust der CO<sub>2</sub>-Wäsche. Damit gelang es erstmalig eine geschlossene Bilanz für den MEA-Verlust aufzustellen. Thermische Zersetzung von MEA spielte nur eine untergeordnete Rolle für den Waschmittelverlust, der überwiegend auf der oxidativen Zersetzung des Amins beruht. Mittels der Emissionsdaten konnten außerdem anlagentechnische Probleme am Kopf des Desorbers identifiziert werden, die für die kommenden Versuchsphasen behoben wurden.

Beim Untersuchungsprogramm zur Korrosionsstabilität verschiedener Werkstoffe wurden bezüglich der Kolonnen-, Rohrleitungs- und Kolonnenauskleidungsmaterialien (1.4541, 1.4571, 1.4462, 2.4858, PP-H, GFK mit Vinylesterharz, GFK mit Epoxidharz) die erwarteten positiven Ergebnisse erzielt. Beton mit Polypropylen (PP-H) als Auskleidungsmaterial hat sich als Werkstoff für den Mantel des Absorbers bewährt. Lediglich die Dichtungsmaterialien EPDM und NBR ließen sich auf Grund mechanischer Überbeanspruchungen nicht abschließend bewerten. PTFE als Dichtungsmaterial kann hingegen im gesamten CO<sub>2</sub>-Wäscheprozess eingesetzt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse zeigen, dass in allen mit einer Pilotanlage untersuchbaren Themengebieten der CO<sub>2</sub>-Wäsche-technologie, wie der Leistungsmerkmale des CO<sub>2</sub>-Wäsche-prozesses, dem Betriebsverhalten und der Stabilität des CO<sub>2</sub>-Waschmittels sowie der Validierung von

Prozesssimulationen im Zusammenhang mit dem Prozess-Scale-Up wichtige Fortschritte erzielt werden konnten. Somit sind die Voraussetzungen zum Test neuer CO<sub>2</sub>-Waschmittel in der CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlage in Niederaußem optimal.

Die erzielten Ergebnisse zeigen auch, dass gerade bezüglich der Degradation des CO<sub>2</sub>-Waschmittels und dem damit verbundenen Waschmittelverlust, der Auswahl und Bewertung eines Reclaimingkonzeptes sowie des Emissionsverhaltens des CO<sub>2</sub>-Waschmittels und des Prozesses ein sechsmonatiger Versuchszeitraum nicht ausreicht, um alle Fragen zu diesen Themenkomplexen abschließend beantworten zu können.

Das Versuchsprogramm an der CO<sub>2</sub>-Wäschepilotanlage wird nach der MEA-Versuchsphase mit zwei neuen, optimierten, von BASF entwickelten CO<sub>2</sub>-Waschmitteln fortgesetzt, mit dem Ziel den spezifischen Energiebedarf der CO<sub>2</sub>-Wäschetechnologie weiter zu senken. Des Weiteren sollen die CO<sub>2</sub>-Waschmittel für den Einsatz zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerkrauchgasen deutlich oxidationsstabiler sein als MEA. Diese Versuchsphasen werden ebenfalls jeweils sechs Monate dauern und die Datenbasis zur Auswahl eines dieser beiden CO<sub>2</sub>-Waschmittel für Langzeitversuche an der Pilotanlage über mehr als zwei Jahre und die Grundlage weiterer Entwicklungsaktivitäten liefern. Diese Datenbasis wäre dann bereits für den nächsten Entwicklungsschritt, die Auslegung, den Bau und Betrieb einer Demonstrationsanlage ausreichend.

# A Anhang

## A.1 Abschätzung des Sauerstoffgehaltes im CO<sub>2</sub>-Produktstrom

Zur Abschätzung des Sauerstoffgehaltes im CO<sub>2</sub>-Produktstrom auf Grund der Löslichkeit von Sauerstoff im CO<sub>2</sub>-Waschmittel wird von folgenden Annahmen ausgegangen:

- Die Löslichkeit von Sauerstoff im CO<sub>2</sub>-Waschmittel entspricht ungefähr der Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser.
- Die Prozessbedingungen sind folgende:
  - Absorbersumpftemperatur: 38 °C
  - O<sub>2</sub>-Konzentration im Rauchgas am Absorbereintritt: 5,75 vol%
  - Waschmittelumlauftrate: 4100 kg/h
  - Gesamtvolumenstrom des CO<sub>2</sub>-Produktstroms: 140 Nm<sup>3</sup>/h
- Durch die Erwärmung des CO<sub>2</sub>-Waschmittels im Desorber, kann dort maximal die gesamte im CO<sub>2</sub>-Waschmittel gelöste Sauerstoffmenge wieder freigesetzt werden.

Die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser lässt sich wie folgt berechnen [68, 69]:

$$\ln x_1 = A + B/T^* + C \ln T^* \quad \text{mit } T^* = T / 100K \quad \text{Gl. (45)}$$

mit:

$$A = -66,7354; B = 87,4755 \text{ und } C = 24,4526$$

Diese Gleichung gilt in einem Temperaturbereich von 273,15 bis 348,15 K und einem Sauerstoffpartialdruck über der Lösung von 101,325 kPa mit einer Standardabweichung von  $\pm 0,36$  %.

Damit ist die Sauerstofflöslichkeit  $x_1 = 1,91E-05$  bei 38 °C und einer O<sub>2</sub>-Konzentration über der Lösung von 100 vol%.

Über den Molenbruch umgerechnet bedeutet das bei einer Sauerstoffkonzentration von 5,75 vol% und den Molaren Massen von Sauerstoff = 32 g/mol und Wasser = 18 g/mol, dass 1,95 mg Sauerstoff in einem kg CO<sub>2</sub>-Waschmittel gelöst sind.

Bei einer Waschmittelumlauftrate von 4100 kg/h erreichen somit 8007 mg Sauerstoff pro Stunde den Desorber. In dem Gesamtvolumenstrom des CO<sub>2</sub>-Produkts von 140 m<sub>N</sub><sup>3</sup>/h kann somit maximal ein löslichkeitsbedingter Sauerstoffgehalt von 40 ppmv auftreten.

## A.2 Analytikprogramm bei den Sonderuntersuchungen

An vier Positionen im CO<sub>2</sub>-Wäscheprozess werden die zusätzlichen Gas- und Kondensatproben für das Sonderuntersuchungsprogramm genommen (Abbildung 3.2, Abbildung 3.9 und Abbildung 5.2):

- G1 Rauchgas und Rauchgaskondensat am Austritt der konventionellen REA oder am Austritt der REAplus-Pilotanlage und am Eintritt der Waschkolonne der CO<sub>2</sub>-Wäsche
- G2 Rauchgas am Austritt der Waschkolonne und am Eintritt in den Absorber und Rauchgaskondensat aus der Waschkolonne
- G3 CO<sub>2</sub>-armes Rauchgas am Austritt des Absorbers und Kondensat aus der Wasserwäsche am Kopf des Absorbers
- G4 abgetrenntes CO<sub>2</sub> am Austritt des Kondensators am Kopf des Desorbers und Kondensat aus diesem Kondensator

Die Gasanalytik des Sonderuntersuchungsprogramms für die Versuchsphase mit Monoethanolamin wurde von der Aneco Institut für Umweltschutz GmbH durchgeführt. Die Kondensat-, Asche- und Kohleanalysen wurden durch das Hauptlabor der RWE Power AG und die Waschmittelanalysen durch ein Labor des Kraftwerks oder ein Labor der BASF durchgeführt. Die in den folgenden Abschnitten angegebenen Messwerte sind Ergebnisse von Probenahmen eines einzelnen Messtages und damit nicht zwangsläufig repräsentativ für die gesamte MEA-Versuchsphase.

### Gasanalytik

Alle in der folgenden Tabelle 7.1 angegebenen Messwerte, denen ein „<“-Zeichen vorangestellt ist, liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Auf Grund der Messmethode schwanken die Werte dieser Bestimmungsgrenze zum Teil.

Zur nasschemischen Bestimmung der Gaskomponenten wird in der Regel ein Teilgasvolumenstrom durch eine Waschflasche geleitet. Menge, Druck und Temperatur dieses Teilgasvolumenstroms werden während der Probenahme gemessen. Die jeweiligen analytischen Bestimmungsgrenzen der Proben sind in der dritten Spalte von Tabelle 7.1 angegeben. Liegen die Analyseergebnisse der Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze ergibt sich über den gemessenen Teilgasvolumenstrom die Bestimmungsgrenze des Messwertes.

Komponente	VDI Richtlinie/ Prüf- anweisung	Analytische Be- stimmungs- grenze [mg/Probe]	relative/ absolute* Mess- unsicherheit [%] / [mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]**	Messergebnisse Mittelwerte [mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]**			
				G1	G2	G3	G4
Kohlen- monoxid	DIN EN 15058	--	5 / 0	< 2	< 2	< 2	< 2
Stickstoff- oxide als NO <sub>2</sub>	DIN EN 14792	--	6 / 13	205	200	204	< 3
Staub	DIN EN 13284-1	0,3	20 / 0,8	1,0	0,5	< 0,3	4***
Mono- ethanolamin	VDI-Richtlinie 2467, Blatt 2		10 / 1,2	--	--	< 0,02	9,7
Ammoniak	VDI-Richtlinie 2461, Blatt 2	0,07	11 / 4,9	< 1,5	< 1,0	38,5	< 1,0
Schwefel- oxide	DIN EN 14791	0,02	10 / 1,6	13	< 0,3	< 0,4	< 0,4
Schwefel- trioxid	DIN EN 14791	0,01	10 / 0	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,1
anorganische gasförmige Fluor- verbindungen	Hausmethode Nr. 18 II in Anlehnung an VDI-Richtlinie 2470, Blatt 1	0,01	10 / 0	< 0,2	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Anorganische gasförmige Chlor- verbindungen	DIN EN 1911, Blatt 1 bis 3	0,01	8 / 0,3	0,6	0,2	< 0,2	3,0
Acetaldehyd	VDI-Richtlinie 3862, Blatt 2	0,001	12 / 1,5	< 0,05	0,07	0,2	12,5
Formaldehyd	VDI-Richtlinie 3862, Blatt 2	0,001	12 / 0,04	0,11	0,13	0,04	0,3
Propion- aldehyd	VDI-Richtlinie 3862, Blatt 2	0,001	12 / 0	< 0,05	< 0,03	< 0,03	0,06
Butyraldehyd	VDI-Richtlinie 3862, Blatt 2	0,001	12 / 0	< 0,05	< 0,03	< 0,03	< 0,02
Acrolein	VDI-Richtlinie 3862, Blatt 2	0,001	12 / 0	< 0,05	< 0,03	< 0,03	0,06
Benzaldehyd	VDI-Richtlinie 3862, Blatt 2	0,001	12 / 0	< 0,05	< 0,03	< 0,03	< 0,02
Aceton	DIN EN 13649	0,005	10 / 0,1	< 0,3	< 0,3	0,7	0,6
Methylethyl- keton	DIN EN 13649	0,005	10 / 0	< 0,3	< 0,3	< 0,2	< 0,1
Methanol	DIN EN 13649	0,01	12 / 0,1	< 0,3	< 0,5	< 0,5	< 0,3
Ethanol	DIN EN 13649	0,01	12 / 0,1	< 0,6	< 0,6	< 0,5	< 0,2
n-Butanol	DIN EN 13649	0,01	12 / 0,1	< 0,6	< 0,6	< 0,5	< 0,2
iso-Butanol	DIN EN 13649	0,01	12 / 0,1	< 0,6	< 0,6	< 0,5	< 0,2
Ameisen- säure	VDI-Richtlinie 2457, Blatt 4	0,08	15 / 0,2	< 1,5	< 1,3	< 1,5	< 1,3
Essigsäure	VDI-Richtlinie 2457, Blatt 4	0,08	15 / 0,2	< 1,5	< 1,3	< 1,5	< 1,3

## Fortsetzung der Tabelle

Komponente	VDI Richtlinie/ Prüf- anweisung	Analytische Be- stimmungs- grenze [mg/Probe]	relative/ absolute* Mess- unsicherheit [%] / [mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]**	Messergebnisse Mittelwerte [mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]**			
				G1	G2	G3	G4
Propionsäure	VDI-Richtlinie 2457, Blatt 4	0,08	15 / 0,2	< 1,5	< 1,3	< 1,5	< 1,3
Buttersäure	VDI-Richtlinie 2457, Blatt 4	0,08	20 / 1,8	< 3,7	< 3,1	< 3,9	< 8,2
Valerian- säure	VDI-Richtlinie 2457, Blatt 4	0,2	20 / 1,8	< 3,7	< 3,1	< 3,9	< 8,2
Hexansäure	VDI-Richtlinie 2457, Blatt 4	0,2	20 / 1,8	< 3,7	< 3,1	< 3,9	< 8,2
Metalle gemäß § 5, Abs. 1, Nr. 3 der 17. BImSchV	DIN EN 14385	0,003 bis 0,35 µg/Probe		0,013	0,018	0,017	0,017
Eisen	DIN EN 14385	0,001 (partikel- gebunden), 0,0014 (filtergängig)		0,03	0,017	0,002	0,041

\* die absoluten Messunsicherheiten beziehen sich auf den höchsten Einzelmesswert während des Sonderuntersuchungsprogramms der MEA-Versuchsphase. Bei Werten < Bestimmungsgrenze wurde mit diesen Werten gerechnet.

\*\* bezogen auf 273 K, 1013 hPa, trockenes Abgas

\*\*\* Fehlmessung auf Grund von verstärktem Tropfenmitriss im CO<sub>2</sub>-Produktgas (Ursache: Fehlfunktion der Rückwaschböden im Desorber und eine zu geringe Funktion des Trofenabscheiders im Kopfkondensator des Desorbers)

**Tabelle 7.1: Analytierte Komponenten der Proben aller ein- und austretenden Gasströme**

### Kondensatanalytik

Die Messerergebnisse für die im Rahmen des Sonderuntersuchungsprogramms bestimmten MEA-Gehalte im Kondensat der Wasserwäsche am Absorberkopf (G3) und im Rücklauf am Desorberkopf (G4) sind folgende:

- G3: < 0,01 w% und damit unterhalb der Bestimmungsgrenze
- G4: 0,02 w%

Die Amingehalte wurden vor Ort im Labor des Kraftwerks bestimmt.

Komponente/ Prüfmerkmal	VDI Richtlinie/ Prüfanweisung	Einheit	Messergebnisse**				
			G1	G2	G2*	G3	G4
pH-Wert	DIN 38404 C 5		1,9	7,2	2,95	8,62	6,3
Leitfähigkeit	DIN EN 27888 C8	µS/cm	5920	1820	730	1490	2000
Chlorid	EN-ISO 10304 D 19	mg/l	74	1	2	< 1	< 1
Sulfat	EN-ISO 10304 D 19	mg/l	1120	345	88	2	< 2
Nitrat	EN-ISO 10304 D 19	mg/l	10,2	1,4	7,0	< 0,5	< 0,5
Nitrit	EN 26777	mg/l	0,13	6,63	< 0,02	0,17	< 0,02
Fluorid	EN-ISO 10304 D 19	mg/l	0,78	0,14	0,05	< 0,05	0,20
Sulfite	DIN 38405 D 19	mg/l	< 0,1	82,2	0,8	< 0,1	< 0,1
Bromid	Hausmethode	µg/cm <sup>2</sup>	0,75	< 0,05	0,09	< 0,05	< 0,05
Phosphat, ortho	DIN EN 1189 D 11	mg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Säurekap. pH 4,3	DIN 38409 H7	mmol/l	< 0,01	12,5	< 0,01	16,1	20,6
Säurekap. pH 8,2	DIN 38409 H7	mmol/l	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,73	< 0,01
Calcium	DIN EN ISO 11885	mg/l	18,6	0,25	0,48	< 0,24	< 0,24
Magnesium	DIN EN ISO 11885	mg/l	13,5	0,16	0,54	< 0,16	< 0,16
Natrium	DIN EN ISO 11885	mg/l	51,9	453	1,74	< 0,360	< 0,360
Kalium	DIN EN ISO 11885	mg/l	7,25	0,418	0,33	< 0,220	< 0,220
Mangan	DIN EN ISO 11885	mg/l	0,19	< 0,02	0,02	< 0,02	< 0,02
Eisen, gesamt	DIN EN ISO 11885	mg/l	3,3	0,22	0,49	< 0,02	< 0,02
Ammonium	DIN 38406 E5	mg/l	1,6	< 0,20	< 0,20	230	140
Arsen	DIN 38405 D 35	µg/l	4,5	< 2,0	< 4	< 2,0	< 2,0
Blei	DIN 38406 E 6-2	µg/l	28	< 3	< 5	< 3	< 3
Cadmium	DIN EN ISO 5961	µg/l	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,1	< 0,1
Chrom ges.	DIN EN 1233	µg/l	4,0	3,3	< 2	< 1,0	2,3
Kupfer	DIN 38406 E 7-2	µg/l	5,0	2,6	3,8	1,2	1,3
Nickel	DIN EN ISO 11885	µg/l	9,8	16,8	27,0	< 2,5	< 2,5
Vanadium	VGB 4.4.3-4.4.6	µg/l	< 20,0	< 20,0	< 20,0	< 20,0	< 20,0
Zink	DIN EN ISO 11885	µg/l	< 20,0	< 20,0	< 20,0	< 20,0	< 20,0
Abfiltrierbare Soffe	DIN 38409 H 2-2	mg/l	12	5,7	1,4	< 1,0	< 1,0
Stickstoff, Kjeldahl	DIN EN 25663 H11	mg/l	< 5,0	< 5,0	< 5	219	320
TOC	DIN EN 1484 (H3)	mg/l	4,96	4,09	< 0,8	43,6	540
DOC	DIN EN 1484 (H3)	mg/l	3,18	1,75	< 0,8	33,3	399
CSB, Originalprobe	DIN 38409 H 41	mg/l	76	< 15	< 15	65	976
BSB5, Originalprobe	DIN 38409 H 51	mg/l	< 3	< 3	< 3	37	520
AOX	DIN EN 1485 H14	µg/l	127	< 20	25	< 20	< 20

\* Messwerte aus einer späteren Versuchsphase; Rauchgasquelle REAplus-Pilotanlage;  
keine NaOH Zudosierung in der Waschkolonne

\*\* alle Messwertangaben mit vorgestelltem „<“ liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze

**Tabelle 7.2: Analytierte Komponenten der Kondensatproben**



## Analytik der Kohle und Aschen

	Komponente/ Prüfmerkmal*	VDI Richtlinie/ Prüfanweisung	Ein- heit	Messergebnisse				
				Roh- braun- kohle	Elektrofilteraschen Grob- reinigung	Mittel- reinigung	Fein- reinigung	
Elementaranalyse	Wassergehalt	DIN 51718 / EN12880S2a	w%	53,9	< 0,1	< 0,1	0,1	
	Kohlenstoff (roh)	DIN 51732 / DIN 51733	w%	28,3				
	Kohlenstoff (wf)	DIN 51732 / DIN 51733	w%	61,4				
	Wasserstoff (roh)	DIN 51732 / DIN 51733	w%	2,03				
	Wasserstoff (wf)	DIN 51732 / DIN 51733	w%	4,4				
	Stickstoff (roh)	DIN 51732 / DIN 51733	w%	0,32				
	Stickstoff (wf)	DIN 51732 / DIN 51733	w%	0,69				
	Rest als O <sub>2</sub> (roh)	DIN 51732 / DIN 51733	w%	9,67				
	Rest als O <sub>2</sub> (wf)	DIN 51732 / DIN 51733	w%	20,97				
	Gesamtschwefel (roh)	ASTM 4239	w%	0,46				
	Gesamtschwefel (wf)	ASTM 4239	w%	1,06				
	Heizwert (roh)	DIN 51900		kJ/kg	9283			
	Heizwert (wf)	DIN 51900		kJ/kg	22991			
	Heizwert (waf)	DIN 51900		kJ/kg	25974			
Oxid-Analyse	Aschegehalt (roh) Veraschungs- temperatur 450 °C	analog DIN 51719	w%	5,54				
	Aschegehalt (rwf) Veraschungs- temperatur 450 °C	analog DIN 51719	w%	12,01				
	Aschegehalt (roh) Veraschungs- temperatur 815 °C	DIN 51719	w%	5,29	99,51	99,29	98,88	
	Aschegehalt (roh) Veraschungs- temperatur 815 °C	DIN 51719	w%	11,49	99,61	99,39	98,98	
	SiO <sub>2</sub> **	DIN 51729 Teil 10	w%	30,7	22,3	22,5	17,8	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> **	DIN 51729 Teil 10	w%	21,3	12,3	11,9	12,1	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> **	DIN 51729 Teil 10	w%	1,63	2,62	2,59	2,63	
	CaO**	DIN 51729 Teil 10	w%	18,9	38,9	37,7	38,5	
	MgO**	DIN 51729 Teil 10	w%	4,1	9,1	9,03	8,98	
	NaO <sub>2</sub> **	DIN 51729 Teil 10	w%	0,83	1,73	2,41	3,41	
	K <sub>2</sub> O**	DIN 51729 Teil 10	w%	0,25	0,27	0,41	0,6	
	SO <sub>3</sub> **	DIN 51729 Teil 10	w%	19,7	13,9	13,4	15,9	
	MnO**	DIN 51729 Teil 10	w%	0,7	0,2	0,19	0,2	
	BaO**	DIN 51729 Teil 10	w%	0,18	0,34	0,34	0,36	
TiO <sub>2</sub> **	DIN 51729 Teil 10	w%	0,19	0,26	0,3	0,27		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> **	DIN 51729 Teil 10	w%	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20		

## Fortsetzung der Tabelle

	Komponente/ Prüfmerkmal*	VDI Richtlinie/ Prüfanweisung	Ein- heit	Messergebnisse		
				Roh- braun- kohle	Elektrofilteraschen Grob- reinigung	Fein- reinigung
Mineralstoff- zusammensetzung	Natrium (roh)	DIN 51729 Teil 10	mg/kg	341		
	Kalium (roh)	DIN 51729 Teil 10	mg/kg	115		
	Calcium (roh)	DIN 51729 Teil 10	mg/kg	7470		
	Magnesium (roh)	DIN 51729 Teil 10	mg/kg	1370		
	Aluminium (roh)	DIN 51729 Teil 10	mg/kg	478		
	Silicium (roh)	DIN 51729 Teil 10	mg/kg	7950		
	Eisen (roh)	DIN 51729 Teil 10	mg/kg	8240		
	Titan (roh)	DIN 51729 Teil 10	mg/kg	63,1		

\* roh: im Anlieferzustand; wf: wasserfrei; waf: wasser- und aschefrei

\*\* Rohbraunkohle bei 450 °C Veraschungstemperatur und die Aschen bei 815 °C Veraschungstemperatur

**Tabelle 7.3: Analytierte Komponenten der Rohbraunkohle und der Elektrofilteraschen**

Analytik CO<sub>2</sub>-Waschmittel

Komponente/ Prüfmerkmal	Einheit	Messergebnisse
MEA	g/100g	25,53
unkalibrierte Komponenten der GC-Analyse*	g/100g	0,43
Wasser (direkt)	g/100g	66,4
Wasser (nach auskochen)	g/100g	67,4
CO <sub>2</sub> -Gehalt des CO <sub>2</sub> -armen	g/100g	3,3
CO <sub>2</sub> -Waschmittels (ohne Säureanteil)	m <sub>N</sub> <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> / t <sub>Lösungsmittel</sub>	17,4
CO <sub>2</sub> -Gehalt des CO <sub>2</sub> -reichen	g/100g	8,0
CO <sub>2</sub> -Waschmittels (ohne Säureanteil)	m <sub>N</sub> <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> / t <sub>Lösungsmittel</sub>	44,3
Organische Säuren (nach auskochen bestimmt, berechnet als HCOOH)**	g/100g	1,98
Eisen	mg/kg	32
Chrom	mg/kg	7
Nickel	mg/kg	9
Gesamthalogenide als Chlor	mg/kg	88
Gesamtschwefel	g/100g	0,017
Formiat	g/100g	0,189
Acetat	g/100g	1,758
Oxalat	g/100g	0,066

\* Flächenanteile der Gaschromatographie-Analyse (GC) umgerechnet über die Faktoren von MEA, da die jeweiligen Einzelkomponenten nicht bekannt sind.

\*\* Schnelltest zur Bestimmung eines Summenwertes der Formiat-, Acetat- und Oxalationen

**Tabelle 7.4: Analyse des CO<sub>2</sub>-Waschmittels während der Sonderuntersuchung**

Die Prüfanweisungen für die Analysen im vor Ort Labor des Kraftwerks entsprechen den Hausmethoden von BASF (Abschnitt 3.5).

---

## Literaturverzeichnis

- [1] OECD/IEA: *How the energy sector can deliver on a climate agreement in Copenhagen - Special early excerpt of the World Energy Outlook 2009 for the Bangkok UNFCCC meeting*. OECD/IEA, Frankreich (2009)
- [2] IPCC, 2007: *Climate Change 2007: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. [B. Metz, O. R. Davidson, P. R. Bosch, R. Dave, L. A. Meyer (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA., 851 pp.
- [3] BMWi: *Zahlen und Fakten - Energiedaten - Nationale und Internationale Entwicklung*. Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, Referat III C 3, (15.08.2011)
- [4] P. Moser, S. Schmidt, G. Sieder, H. Garcia, T. Stoffregen, V. Stamatow: *The post-combustion capture pilot plant Niederaußem - Results of the first half of the testing programme*. Energy Procedia 4, 1310-1316 (2011)
- [5] P. Moser, S. Schmidt, S. Wallus, G. Sieder, J. Garcia-Palacios, T. Stoffregen, D. Mihailowitsch: *Enhancement and long-term testing of optimized post-combustion capture technology – Results from the second phase of the testing programme at the pilot plant Niederaussem*. International Conference on Greenhouse Gas Technologies (GHGT-11), Kyoto, Japan (2012), Energy Procedia 37, 2377-2388 (2013)
- [6] F. Rösler, T. Stoffregen, P. Moser, S. Schmidt, G. Sieder, H. Garcia: *Betriebsergebnisse nach Abschluss des ersten Versuchsprogramms der PCC Pilotanlage in Niederaussem*. 43. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Tagungsband, Dresden (2011)
- [7] P. Moser, T. Ginsberg, G. Sieder, J. Garcia Palacios, T. Stoffregen, F. Rösler: *Phase II of the CO<sub>2</sub>-Post Combustion Capture Development Programme at RWE Power's Coal Innovation Centre – Long-term testing of an innovative CO<sub>2</sub> scrubbing technology in cooperation between BASF, Linde and RWE Power*. International VDI conference 2012, Hamburg, Germany (2012)
- [8] Internationale Energy Agency: *World Energy Outlook 2008 – Zusammenfassung*. OECD/IEA, Frankreich (2008)

- [9] Kommission der europäischen Gemeinschaft: *20 und 20 bis 2020 - Chancen Europas im Klimawandel*. Mitteilung der Kommission an das europäische Parlament, den Rat, den europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen. KOM(2008) 30 endgültig, Brüssel (2008)
- [10] BMWi: *CO<sub>2</sub>-Reduktions-Technologien*. <http://www.coorettec.de> (2011)
- [11] P. Moser, S. Schmidt, K. Stahl: *Entwicklungsperspektiven der Kohleverstromung mit CCS im Wettbewerb*. Vortragsmanuskript VGB-Konferenz "Kraftwerke im Wettbewerb 2011", Karlsruhe (2011)
- [12] EPRI: *Chilled-ammonia Post Combustion CO<sub>2</sub> Capture System – Laboratory and Economic Evaluation Results*. Palo Alto, CA: 2006 1012797. (2006)
- [13] K. Sommer, K-H Wünsch, M. Zettler: *Wissenspeicher Chemie*. Volk-und-Wissen-Verlag, Berlin (1998)
- [14] R. Notz: *CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen mittels Reaktivabsorption*. Dissertation, Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart. (2009)
- [15] IEAGHG: *CCS Resources. RD&D Database*. <http://www.ieaghg.org/index.php?/RDD-Database.html> (2011)
- [16] H. Herzog: *An Introduction to CO<sub>2</sub> Separation and Capture Technologies*. MIT Energy Laboratory (1999)
- [17] Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.: *Mitsubishi CO<sub>2</sub> Recovery Technology from Flue Gas - Experience and R&D Facilities*. 9th International CO<sub>2</sub> Capture Network, Copenhagen, Dänemark (2006)
- [18] P. Moser, S. Schmidt, G. Sieder, H. Garcia, I. Ciattaglia, H. Klein: *Enabling Post Combustion Capture Optimization – The Pilot Plant Project at Niederaussem*. Energy Procedia 1, 807 - 814 (2009)
- [19] RWE npower: *RWE npower nimmt Testanlage für CO<sub>2</sub>-Abtrennung und Speicherung in Betrieb*. Pressemitteilung, Swindon, England (September 2008)
- [20] A. Kather, M. Weng, S. Linnenberg, S. Schmidt, T. Liese, P. Moser: *ECO Scrub - Enhanced Combustion with Oxygen for Scrubbing of Carbon Dioxide*. 36th International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems, Clearwater, USA (2011)

- 
- [21] R. Idem, D. Gelowitz, P. Tontiwachwuthikul: *Evaluation of the Performance of Various Aqueous Amine-based Solvents in an Optimized Multi-purpose Technology Development Pilot Plant*. 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Washington, USA (2008)
- [22] N. A. Røkke, H. F. Svendsen, J. R. Bjerkestrand: *Major research programme for CO<sub>2</sub>-capture*. Medienmitteilung, [http://www.ntnu.no/news/co2\\_capture](http://www.ntnu.no/news/co2_capture), Trondheim, Norwegen (August 2008)
- [23] T. Ohishi, S. Kishimoto, K. Higaki, T. Hirata, M. Iijima, R. Mitchel: *Current Status of MHI's CO<sub>2</sub> Recovery Technology and Optimization of CO<sub>2</sub> Recovery Plant with a PC Fired Power Plant*. 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Washington, USA (2008)
- [24] H. Rode: *Post Combustion Capture Pilotflotte bei E.ON Energie*. Präsentation, COORETEC AG2 Sitzung, München (2008)
- [25] L. Nell: *A CO<sub>2</sub> Capture Pilot Plant - Treating Real Flue Gas*. Cato CO<sub>2</sub> Catcher, Rotterdam, Niederlande (2008)
- [26] T. Jockenhoevel, R. Schnieder, H. Rode: *Development of an Economic Post-Combustion Carbon Capture Process*. 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Washington, USA (2008)
- [27] E.ON Energie AG, Cansolv Technologies Inc.: *E.ON Energie erprobt in einer Pilotanlage den von Cansolv Technologies entwickelten und optimierten Post Combustion Capture Prozess*. Pressemitteilung, Montreal, Kanada, München, Deutschland (Juli 2008)
- [28] J.N. Knudsen, J. Jensen, P-J Vilhelmsen, O. Biede: *Experience with CO<sub>2</sub> capture from coal flue gas in pilot scale: Testing of different amine solvents*. GHGT9, Energy Procedia 1, 783-790 (2009)
- [29] Pierre Le Thiez: *CASTOR - Final Publishable Executive Summary*. [www.co2castor.com](http://www.co2castor.com) (2008)
- [30] J. Holsteg: *Auswertung der Ergebnisse aus einer Versuchsanlage sowie die Erarbeitung von Optimierungspotentialen zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Rauchgasen eines Steinkohlekraftwerks*. Diplomarbeit, RWTH Aachen, Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung (2007)
- [31] R. Faber, M. Köpke, O. Biede, J. N. Knudsen, J. Andersen: *Open-loop step responses for the MEA post-combustion capture process: Experimental results from the Esbjerg pilot plant*. GHGT10, Energy Procedia (2010)

- [32] A. Sinclair: *International Power's CCS Initiatives. The Coal Research Forum*. 18th Annual Meeting and Advanced Power Generation Divisional Meeting. Rugeley Power Station, Staffordshire, England (2007)
- [33] A. J. Cottrell, J. M. McGregor, J. Jansen, Y. Artanto, N. Dave, S. Morgan, P. Pearson, M. I. Attalla, L. Wardhaugh, H. Yu, A. Allport, P. H. M. Feron: *Post-combustion capture R&D and pilot plant operation in Australia*. Energy Procedia 1, 1003-1010 (2009)
- [34] A.J. Cottrell, J.M. McGregor, J. Jansen, Y. Artanto, N. Dave, S. Morgan, P. Pearson, M.I. Attalla, L.T. Wardhaugh, H.Yu, A. Allport, P.H.M. Feron: *Post-combustion capture R&D and pilot plant operation in Australia*. 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Washington, USA (2008)
- [35] M. Wilson: *EnergyINet - ITC CO<sub>2</sub> Capture with Chemical Solvents*. 1st International Workshop on CSLF (Carbon Sequestration Leadership Forum) projects. Presentation (2005)
- [36] P. H.M. Feron: *Post-Combustion Capture (PCC) - R&D and Pilot Plant Operation in Australia*. IEA GHG 11th Post Combustion CO<sub>2</sub> Capture Network Meeting, Wien, Österreich (2008)
- [37] European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Plants: *EU Demonstration Programme for CO<sub>2</sub> Capture and Storage (CCS)*. ZEP Proposal (2008)
- [38] P. C. Lund, A. Prashad, M. Aasrum, P. Daly: *International CCS (Carbon Capture and Storage) technology survey*. Report prepared for Gassnova by Innovation Norway, Version 6, Tokio, Japan, Toronto, Kanada, London, England (2010)
- [39] H.-J. Klutz, C. Moser, D. Block: *WTA-Feinkorntrocknung, Baustein für die Braunkohlekraftwerke der Zukunft - Entwicklung und Betriebsergebnisse der Versuchsanlage*. VGP PowerTech 11/2006
- [40] J. Lambertz, J Ewers: *Clean Coal Power - Die Antwort der Kraftwerkstechnik auf die Herausforderung der Klimavorsorge*. VGB PowerTech 5/2006
- [41] A. L. Kohl, R. B. Nielsen: *Gas Purification*. 5th edition, Gulf Publishing Co., Houston, Texas (1997)
- [42] Linde-KCA Dresden: *Enddokumentation der CO<sub>2</sub>-Rauchgaswäsche Niederaussem*. Stand 02/2010 (2009)

- 
- [43] P. Moser, S. Schmidt, R. Uerlings, G. Sieder, J.-Th. Titz, A. Hahn, T. Stoffregen: *Material Testing for Future Commercial Post Combustion Capture Plants - Results from the Testing Program at the Pilot Plant Niederaußem*. GHGT-10, Energy Procedia 4, 1317-1322 (2010)
- [44] J. N. Knudsen, J. Andersen, J. N. Jensen, O. Biede: *Evaluation of process upgrades and novel solvents for the post combustion CO<sub>2</sub> capture process in pilot-scale*. GHGT10, Energy Procedia (2010)
- [45] G. Sieder, H. Garcia: *Von BASF innerhalb der Kooperation RWE/BASF/Linde zur Weiterentwicklung der CO<sub>2</sub>-Wäschetechnologie weitergegebene Information*. (2007 - 2011)
- [46] Q. S. Chi: *Oxidative Degradation of Monoethanolamine*. Thesis, University of Texas at Austin, USA (2000)
- [47] C. Odenthal: *CO<sub>2</sub>-Abtrennung in Kohlekraftwerken: Erstellung und Validierung eines Programms zur Versuchsauswertung einer Pilotanlage und ein Überblick über Einbindungsvarianten in den Wasser-Dampf-Kreislauf*. Diplomarbeit, RWTH Aachen, Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung (2009)
- [48] R. H. Weiland, J. C. Dingman, D. B. Cronin: *Heat Capacity of Aqueous Monoethanolamine, Diethanolamine, N-Methyldiethanolamine and N-Methyldiethanolamine-Based Blends with Carbon Dioxide*. J. Chem. Eng. Data, 42, 1004-1006 (1997)
- [49] National Institute of Standards and Technology: *ChemistryWebBook*. <http://webbook.nist.gov> (2011)
- [50] R. Kneer: *Wärme und Stoffübertragung*. Vorlesungsskript. Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung, RWTH Aachen (2005)
- [51] I. Kim, H. F. Svendsen: *Heat of Absorption of Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) in Monoethanolamine (MEA) and 2-(Aminoethyl)ethanolamine (AEEA) Solutions*. Ind. Eng. Chem. Res., 46, 5803-5809 (2007)
- [52] Q. Xu, G. Rochelle: *CO<sub>2</sub> and Amine Volatility over Aqueous Piperazine and MEA at 100–160 °C*. Quarterly Report for October 1 - December 31, 2009, University of Texas at Austin (2010)
- [53] I. Kim, K. A. Hoff, E. T. Hessen, T. Haug-Warberg, Hallvard F. Svendsen: *Enthalpy of absorption of CO<sub>2</sub> with alkanolamine solutions predicted from reaction equilibrium constants*. Chemical Engineering Science 64, 2027-2038 (2009)

- [54] P. Moser, S. Schmidt, G. Sieder, H. Garcia, I. Ciattaglia, D. Mihailowitsch, T. Stoffregen: *Optimized Post Combustion Capture Technology for Power Plants*. 4th International Conference on Clean Coal Technologies, Dresden (2009)
- [55] O. Spuhl, H. Garcia, G. Sieder, R. Notz. *Comparison and limitation of different evaluation methods for novel PCC solvent*. GHGT-10, Energy Procedia (2010)
- [56] L. Papula: *Mathematische Formelsammlung für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. 6. Auflage, Vieweg, Wiesbaden (2000)
- [57] N. Dave, T. Do, D. Palfreyman, P. H. M. Feron, S. Xu, S. Gao, L. Liu: *Post-combustion capture of CO<sub>2</sub> from coal-fired power plants in China and Australia: An experience based cost comparison*. Energy Procedia, GHGT10, Amsterdam (2010)
- [58] P. Moser, S. Schmidt, G. Sieder, H. Garcia, T. Stoffregen: *Performance of MEA in a long-term test at the post-combustion capture pilot plant in Nederaussem*. International Journal of Greenhouse Gas Control 5 620 - 627 (2011)
- [59] N. Asprion: *Nonequilibrium rate-based simulation of reactive systems: simulation model, heat transfer and influence of film discretization*. Ind. Eng. Chem. Res. 45 (6), 2054–2069 (2006)
- [60] A. Kather, S. Linnenberg, J. Oexmann: *Poseidon - Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung: Evaluierung der Integration, Dynamik und Optimierung nachgeschalteter Rauchgaswäschen*. Abschlussbericht Förderkennzeichen PTJ/BMWi/0327785 (2011)
- [61] P. Moser, T. Rupprecht, K. Marcak, K. Stahl, S. Schmidt: *Verfahren zum Betreiben eines Dampfturbinenkraftwerks mit wenigstens einem mit Braunkohle befeuerten Dampferzeuger*. Offenlegungsschrift des deutschen Patent- und Markenamtes, DE 10 2010 010 540.6 (2011)
- [62] R. E. Dugas: *Carbon Dioxide Absorption, Desorption and Diffusion in Aqueous Piperazine and Monoethanolamine*. Dissertation, University of Texas at Austin, USA (2009)
- [63] M. D. Hillard: *A Predictive Thermodynamic Model for an Aqueous Blend of Potassium Carbonate, Piperazine and Monoethanolamine for Carbon Dioxide Capture from Flue Gas*. Dissertation, University of Texas at Austin, USA (2008)



- 
- [64] G. T. Rochelle, K. Voice: *Degradation of MEA and Other Amines, Second Quarterly Report 2010*. Luminant Carbon Management Program. The University of Texas at Austin (2010)
- [65] J. N. Knudsen, J. Andersen, J. N. Jensen, O. Biede: *Results from test campaigns at the 1 t/h CO<sub>2</sub> PCC pilot plant in Exbjerg under the EU FP7 CESAR project*. IEAGHG - 1st Post Combustion Capture Conference, Abu Dhabi (2011)
- [66] J. N. Knudsen, J. N. Jensen: *Experience with the CASTOR/CESAR Pilot Plant*. Workshop on Operating Flexibility of Power Plants with CCS. Imperial College, London, Großbritannien (2009)
- [67] P. Moser, S. Schmidt, K. Stahl: *Investigation of trace elements in the inlet and outlet streams of a MEA-based post-combustion process. Results from the test programme at the Niederaußem pilot plant*. Energy Procedia 4, 473-479 (2011)
- [68] L. H. Gevantman: *Solubility of selected gases in water*. 8-80 u. 8-81, CRC Handbook of chemistry and physics, 90th Edition (2009-2010)
- [69] R. Battino, Ed. IUPAC: *Solubility Data Series, Vol. 7, Oxygen and Ozone*. Pergamon Press, Oxford, England (1981)