



Fakultät für Maschinenwesen

Lehrstuhl für Anlagen- und Prozesstechnik

Prozessuntersuchungen zum Einfluss von Strippkomponenten in Absorptions-Desorptions-Prozessen zur Abtrennung von CO₂ aus Kraftwerksrauchgasen

Andreas Tobias Kossmann

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
genehmigten Dissertation.

Vorsitzende(r): Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Sattelmayer

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Harald Klein
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Marcus Grünewald
Ruhr-Universität Bochum

Die Dissertation wurde am 24.06.2015 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 17.11.2015 angenommen.

Teile der vorgelegten Dissertation sind in folgender Publikation erschienen:

Kossmann, A., et al., Process study for stripping components in absorption–desorption processes for CO₂- removal from power plant flue gases. Chem. Eng. Res. Des. (2015, in press), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.012>

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Anlagen- und Prozesstechnik der Technischen Universität München.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Harald Klein, für das mir entgegengebrachte Vertrauen. Die engagierte Betreuung meiner Arbeit sowie die zahlreichen Diskussionen und konstruktiven Anregungen haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Marcus Grünewald möchte ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Sattelmayer bedanken.

Meinen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl für Anlagen- und Prozesstechnik möchte ich für die vielen wertvollen Diskussionen danken. Aus der Anfangszeit des Lehrstuhls geht ein besonderer Dank an meine Kollegin Dr.-Ing. Regina Deschermeier sowie meine Kollegen Dr.-Ing. Sebastian Rehfeldt und Dr.-Ing. Tobias Sachsenhauer. Außerdem gilt ein ganz besonderer Dank Herrn Fabian Höhler, M.Sc. der durch seine Masterarbeit einen wertvollen Beitrag für die vorliegende Arbeit geleistet hat. Allen Kollegen am Lehrstuhl für Anlagen- und Prozesstechnik danke ich für die kollegiale Arbeitsatmosphäre und die ständige Hilfsbereitschaft.

Mein herzlichster Dank gilt meiner Familie, die mich während der gesamten Promotionszeit unterstützt hat. Nicht zuletzt möchte ich meiner Lebenspartnerin Hannah Gresch für ihre Unterstützung in der Endphase meiner Dissertation danken.

München, im Februar 2016

Andreas Kossmann

Kurzfassung

Das sogenannte Post-Combustion-Capture Verfahren ist eine der Möglichkeiten, um CO_2 in fossil befeuerten Kraftwerken abzutrennen. Das CO_2 wird bei diesem Verfahren in einem Absorptions-Desorptions-Prozess aus dem Rauchgas des Kraftwerks abgetrennt. Ein Vorteil des Post-Combustion-Capture Verfahrens ist die Möglichkeit der Nachrüstung bei bereits bestehenden Kraftwerken. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass mit einem Absorptions-Desorptions-Prozess eine bestehende Technik zum Einsatz kommt. Absorptions-Desorptions-Prozesse mit Waschmitteln auf Basis von wässrigen Aminlösungen werden im Bereich der Abtrennung von CO_2 aus Erdgas und Synthesegasen schon seit längerem erfolgreich eingesetzt. Nachteilig an dem Verfahren ist in erster Linie der sehr hohe Energiebedarf bei der Regeneration des Waschmittels. Dies führt zu deutlichen Wirkungsgradeinbußen für ein Kraftwerk mit CO_2 -Abtrennung.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Einsatz von Strippkomponenten bei der Abtrennung von CO_2 aus Kraftwerksrauchgasen. Das Prinzip ist vergleichbar zur Trägerdampfdestillation, wobei im hier vorliegenden Fall eine organische Komponente, welche mit Wasser eine Mischungslücke bildet, dem Waschmittel zugegeben wird. Als Waschmittel wird in der vorliegenden Arbeit eine Mischung aus Wasser und Monoethanolamin verwendet. Durch die Mischungslücke kommt es zur Bildung eines Heteroazeotrops und somit ergibt sich bezüglich der Siedetemperatur ein Minimum. Diese Siedetemperaturerniedrigung soll ausgenutzt werden, indem Dampf bei einer niedrigeren Temperatur aus dem Wasser-Dampfkreislauf des Kraftwerks entnommen und zur Regeneration des Waschmittels verwendet werden kann.

Um die beschriebenen Effekte thermodynamisch und energetisch zu untersuchen, wird in MATLAB zunächst ein Modell für das dreiphasige Phasengleichgewicht mit Mischungslücke aufgestellt. Abgeleitet von diesem Modell wird für die Absorptions- und Desorptionskolonne jeweils ein Modell erstellt. Weiterhin wird ein Modell für ein Kohlebefeuetes Kraftwerk in dem Prozesssimulator UniSim Design erstellt.

Mit Hilfe dieser Modelle wird die CO_2 -Abtrennung in einem Kraftwerk simuliert. Dabei wird die dreiphasige Regeneration des Waschmittels verglichen mit der konventionellen zweiphasigen Regeneration. Mit Hexan und Oktan werden zwei verschiedene Strippkomponenten untersucht. Es zeigt sich, dass die konventionelle zweiphasige Regeneration den geringsten Wirkungsgradverlust aufweist. Insbesondere die Zugabe von Hexan weist trotz einer großen Siedetemperaturerniedrigung einen sehr hohen Wirkungsgradverlust auf. Grund hierfür ist ein stark erhöhter Energiebedarf bei der Regeneration des Waschmittels. Der Dampf wird zwar auf einem geringeren Temperaturniveau benötigt, dafür wird aber deutlich mehr Dampf benötigt, wobei der letztgenannte, negative Effekt überwiegt. Bei der Zugabe von Oktan ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt, der Wirkungsgradverlust für ein Kraftwerk mit CO_2 -Abtrennung fällt trotzdem höher aus als bei der konventionellen zweiphasigen Regeneration.

Abstract

Post-Combustion capture is one of the possibilities for removing CO₂ from fossil-fired power plants. In this process CO₂ is removed from the flue gas of the power plant in an absorption-desorption process. Advantageous is the possibility to retrofit already existing power plants with a Post-Combustion capture. Another advantage is the fact that with an absorption-desorption process an existing technology is used. Absorption-desorption processes with solvents based on aqueous solutions of amines are applied for removing CO₂ from natural gas and synthesis gas for quite some time. The disadvantage of the process is primarily the large energy requirement when regenerating the solvent. This leads to a considerable loss of the efficiency for a power plant with CO₂ removal.

This thesis focuses on the usage of stripping components for removal of CO₂ from power plant flue gases. The concept is comparable to steam distillation, whereas in this case an organic component, which is immiscible with water, is added to the aqueous solvent. A mixture of water and monoethanolamine is used as solvent in this work. The miscibility gap leads to the formation of a heteroazeotrope and consequently a minimum regarding the boiling temperature. This reduction of the boiling temperature shall be utilized in such a way as steam can be extracted from the water-steam cycle of the power plant at a lower temperature and used for regeneration of the solvent.

In order to investigate the described effects in a thermodynamic and energetic manner a model for the three-phase phase equilibrium with miscibility gap is set up in MATLAB. Derived from this model, models for both the absorption and the desorption column are created. Furthermore, a model for a coal-fired power plant is set up in the process simulation software UniSim Design.

With these models the CO₂ separation from a power plant is simulated. The three-phase regeneration of the solvent is compared to the conventional two-phase regeneration. With hexane and octane two different stripping components are examined. The results show, that the conventional two-phase regeneration features the lowest efficiency penalty. Especially adding hexane, although the decrease in boiling temperature is significant, has a very high efficiency penalty. The reason for this is the significantly increased energy requirement when regenerating the solvent. Although steam is required on a lower temperature level, a lot more steam is needed and this negative effect predominates. When adding octane this effect is not as strong, however, the efficiency penalty for a power plant with CO₂ capture is nevertheless higher compared to the conventional two-phase regeneration.

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen	XIII
1 Einleitung	1
2 Zielsetzung	3
3 Theoretische Grundlagen	5
3.1 Chemisches Gleichgewicht	5
3.2 Phasengleichgewicht	11
3.3 ElectrolyteNRTL Modell	13
3.3.1 Berechnung der Aktivitätskoeffizienten	13
3.3.2 Berechnung der Fugazitätskoeffizienten	19
3.3.3 Berechnung der molaren Enthalpie	20
3.4 Anwendung der Trägerdampfdestillation auf die Waschmittelregeneration bei der CO ₂ -Abtrennung	21
3.5 Absorptions-Desorptions-Prozesse zur CO ₂ -Abtrennung	25
3.5.1 Absorptions-Desorptions-Prozess zur CO ₂ -Abtrennung mit zweiphasiger Regeneration	25
3.5.2 Absorptions-Desorptions-Prozess zur CO ₂ -Abtrennung mit dreiphasiger Regeneration	28
3.5.3 Aufschlüsselung der Beiträge zum spezifischen Energiebedarf . .	29
3.5.4 Thermodynamische Beschreibung der Bedingungen bei der Desorption	32
3.6 Kraftwerk	36
3.6.1 Integration der CO ₂ -Abtrennung ins Kraftwerk	36
3.6.2 Exergieanalyse	38
3.7 Lösen nichtlinearer Gleichungssysteme	41
4 Modellierung	45
4.1 Flash-Algorithmus	45
4.2 Nichtlineares Gleichungssystem	52
4.3 Absorptions-Desorptions-Prozess zur CO ₂ -Abtrennung	54
4.4 Gesamtprozess zur CO ₂ -Abtrennung inklusive Kraftwerk	58
5 Ergebnisse der zweiphasigen Regeneration	63
5.1 Verifikation des Modells	63
5.1.1 Einstufiges Phasengleichgewicht anhand eines p, H -Flashes	63
5.1.2 Absorptions-Desorptions-Prozess zur CO ₂ -Abtrennung	66
5.2 Einfluss des Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertragers	68

5.3	Beiträge zum spezifischen Energiebedarf in Abhängigkeit des Verhältnisses L/G	69
5.4	Einfluss der Zusammensetzung des Waschmittels auf den spezifischen Energiebedarf	73
6	Ergebnisse der dreiphasigen Regeneration	79
7	Ergebnisse des Kraftwerks mit integrierter CO₂-Abtrennung	85
7.1	Einfluss von Strippkomponenten für Kraftwerke mit CO ₂ -Abtrennung .	86
7.2	Einfluss des Drucks im Desorber bei der CO ₂ -Abtrennung in Kraftwerken	88
7.3	Vergleich der Ergebnisse für Kraftwerke mit CO ₂ -Abtrennung für die zweiphasige Regeneration mit Ergebnissen aus der Literatur	93
7.4	Variation der molaren Absorptionsenthalpie	96
7.5	Variation der Waschmittelzusammensetzung	99
8	Ergebnisse der thermodynamischen Beschreibung der Verhältnisse bei der Desorption	103
9	Zusammenfassung	105
	Tabellenverzeichnis	109
	Abbildungsverzeichnis	111
	Literaturverzeichnis	113

Formelzeichen

Lateinische Formelzeichen

A_ϕ	Debye-Hückel Parameter	$\frac{\text{kg}^{1/2}}{\text{mol}^{1/2}}$
A, B, C, D	Konstanten für temperaturabhängige Korrelationen zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_r	-
A, B	Konstanten für temperaturabhängige Korrelationen zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante ϵ	-
A_i, B_i	Konstanten für temperaturabhängige Korrelationen zur Bestimmung der binären Wechselwirkungsparameter τ	-
a, b	Konstanten für kubische Zustandsgleichung	
a_i	Aktivität der Komponente i	
a_{ii}	Reinstoffkoeffizient der Komponente i für kubische Zustandsgleichung	
a_{ij}	Kreuzkoeffizient für kubische Zustandsgleichung	
\bar{C}_p	molare Wärmekapazität bei konstantem Druck	$\frac{\text{J}}{\text{kmol K}}$
E_Q	absoluter Exergieverlust	W
E_q	spezifischer Exergieverlust	$\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$
f_i	Fugazität der Komponente i	-
\bar{G}^E	molare freie Exzessenthalpie	$\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
G_{ij}	binärer NRTL Parameter	-
H_{ij}	temperaturabhängiger Henry-Koeffizient	bar
\bar{H}	molare Enthalpie	$\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
\bar{H}_i	partielle molare Enthalpie der Komponente i	$\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
$\Delta \bar{H}_B^0$	molare Standardbildungsenthalpie	$\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
$\Delta \bar{H}_{Absij}$	molare Absorptionssenthalpie	$\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
$\Delta \bar{H}_{Desij}$	molare Desorptionssenthalpie	$\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
$\Delta \bar{H}_V$	molare Verdampfungsenthalpie	$\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
h_i	spezifischer Heizwert (früher unterer Heizwert)	$\frac{\text{J}}{\text{kg}}$
I_x	Ionenstärke	-
K	Anzahl der Komponenten	
K_r	Gleichgewichtskonstante	-

k_B	Boltzmannkonstante ¹	$\frac{\text{erg}}{\text{K}}$
L/G	Verhältniss von Waschmittelmassenstrom zu Rauchgasmas- senstrom	-
\dot{M}	Massenstrom	$\frac{\text{kg}}{\text{s}}$
\dot{N}	Molenstrom	$\frac{\text{kmol}}{\text{s}}$
N_{Gesamt}	Gesamtmolenstrom	$\frac{\text{kmol}}{\text{s}}$
N_A	Avogadro-Konstante	$\frac{1}{\text{kmol}}$
n	Anzahl an Gleichgewichtsstufen	-
$P_{\text{el, netto}}$	elektrische Nettokraftwerksleistung	W
p	Druck	bar
p_s	Sättigungsdampfdruck	bar
\dot{Q}	Wärmestrom	W
q	spezifischer Energiebedarf	$\frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$
Q_e	Elementarladung ²	esu
R	Anzahl der Reaktionen	-
\bar{R}	Allgemeine Gaskonstante	$\frac{\text{J}}{\text{kmol K}}$
r_i	Ionenradius	m
T	Temperatur	K, °C
\bar{V}	molares Volumen	$\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$
w_i	Massenanteil der Komponente i	-
X_i	(Ladungszahl) Gewichteter Molanteil der Komponente i	-
x_i	Molanteil der Komponente i in der Flüssigphase	-
Y_i	lokaler Molanteil der Komponente i	-
y_i	Molanteil der Komponente i in der Gasphase	-
z_i	Ladungszahl der Komponente i	-

Griechische Formelzeichen

α	Nonrandomness-Faktor	
$\alpha(T)$	temperaturabhängige Funktion kubische Zustandsgleichung	-
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i	-
γ_i^*	rationeller Aktivitätskoeffizient der Komponente i	-
γ_i^∞	Grenzaktivitätskoeffizient der Komponente i	-
ϵ	Dielektrizitätskonstante	-
$\eta_{\text{Abtrenngad}}$	CO ₂ -Abtrenngad	-
η_{Carnot}	Carnot-Faktor	-

¹ Die Einheit erg gehört zum CGS-Einheitensystem

² Die Einheit esu gehört zum CGS-Einheitensystem

η_{eff}	Wirkungsgrad für die Exergieanalyse	-
η_{netto}	Nettowirkungsgrad des Kraftwerks	-
μ_i	chemisches Potential der Komponente i	$\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i	-
φ_i	Fugazitätskoeffizient der Komponente i	-
φ_{si}	Fugazitätskoeffizient der Komponente i im Sättigungszustand	-
ω	Azentrischer Faktor	-
ϱ	Dichte	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
ρ	Parameter des „closest approach“	-
τ	binärer Wechselwirkungsparameter	-
ξ	Umsatzvariable	$\frac{\text{kmol}}{\text{s}}$

Hochgestellte Indizes

'	energieärmere Phase im Phasengleichgewicht
"	energiereichere Phase im Phasengleichgewicht
<i>aq</i>	wässrige Phase
<i>id</i>	ideales Gas
<i>l</i>	Flüssigphase
<i>g</i>	Gasphase
ref	Referenzzustand
RG	Rauchgas
WM	Waschmittel
0	Standardzustand
(0)	Anfangszustand einer chemischen Reaktion
∞	Zustand unendlicher Verdünnung

Tiefgestellte Indizes

<i>a</i>	Anion
<i>c</i>	Kation
<i>m</i>	ungeladenes Molekül
<i>LC</i>	kurzreichweitiger Anteil (local composition)
<i>LR</i>	langreichweitiger Anteil (long range)
<i>PDH</i>	Pitzer-Debye-Hückel
<i>k</i>	kritische Größe
<i>F</i>	Feed
<i>RL</i>	Rücklauf

<i>SD</i>	Strippdampf
<i>org</i>	organische Phase
KW	Kohlenwasserstoff
<i>Abs</i>	Absorber
<i>Des</i>	Desorber
HEX	Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertrager

1 Einleitung

In Deutschland hat die Energiewirtschaft den größten Anteil an den CO₂-Emissionen [1]. Um die bei der Stromerzeugung auftretenden CO₂-Emissionen zu reduzieren, werden neben dem vermehrten Einsatz der sog. erneuerbaren Energien, wie beispielsweise Wind- und Solarenergie, als Übergangslösung auch Möglichkeiten diskutiert, um CO₂ bei der konventionellen Stromerzeugung aus Kohle oder Gas abzutrennen und dauerhaft zu speichern (engl. carbon capture and storage, CCS) [2]. Prinzipiell existieren für die Abtrennung von CO₂ bei der Stromerzeugung aus Kohle verschiedene Möglichkeiten [3]. Eine Möglichkeit stellt das sog. Oxyfuel-Verfahren dar. Hierbei wird die Kohle in einer reinen Sauerstoffatmosphäre zu CO₂ umgesetzt. Die Abwesenheit von Stickstoff aus der Luft erleichtert die anschließende Abtrennung von CO₂. Eine weitere Möglichkeit ist das sog. Pre-Combustion-Capture Verfahren. Hierbei wird die Kohle zunächst mit Wasserdampf zu einem Synthesegas umgesetzt. Aus diesem Synthesegas kann das CO₂ anschließend bei hohem Druck abgetrennt werden. Eine dritte Möglichkeit und das Thema dieser Arbeit ist das sog. Post-Combustion-Capture Verfahren. Bei diesem Verfahren wird CO₂ aus dem Rauchgas des Kraftwerks abgetrennt. Darüber hinaus existieren auch neuere Technologien wie beispielsweise membranbasierte Verfahren. Diese befinden sich aber im Gegensatz zu den drei erstgenannten in einem noch früheren Entwicklungsstadium [3].

Ein Vorteil des Post-Combustion-Capture Verfahrens besteht darin, dass es am ehesten geeignet ist, bei älteren Kraftwerken nachgerüstet zu werden [4]. Außerdem kommt mit den häufig diskutierten Aminwäschen in einem Absorptions-Desorptions-Prozess eine Technik zum Einsatz, die im Bereich der Abtrennung von CO₂ aus Erd- und Synthesegasen schon seit langem industriell eingesetzt wird. Nachteilig hingegen ist, dass die Abtrennung von CO₂ bei niedrigen Partialdrücken erfolgt. Dies führt dazu, dass die Abtrennung sehr energieintensiv ist. Der hohe Energiebedarf für die Regeneration des Waschmittels sorgt dafür, dass ein beträchtlicher Anteil an Dampf aus dem Wasserdampfkreislauf des Kraftwerks entnommen werden muss und dort nicht mehr für die Stromerzeugung zur Verfügung steht. Entsprechend verringert sich der Wirkungsgrad des Kraftwerks durch die CO₂-Abtrennung.

Um den Wirkungsgradverlust durch die CO₂-Abtrennung zu begrenzen, werden unterschiedliche Möglichkeiten untersucht. Zum einen wird nach alternativen Waschmitteln geforscht, die einen geringeren Energiebedarf bei der Regeneration erfordern [5, 6]. Zum anderen werden Prozessmodifikationen [7] oder ein alternativer Prozess [8] untersucht. Der letztgenannte alternative Prozess soll im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht werden.

2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden, inwieweit das in [9] präsentierte Konzept der Zugabe einer Strippkomponente bei der CO_2 -Abtrennung aus Kraftwerksrauchgasen energetisch vielversprechend ist. Hierzu wird dieses Konzept einer dreiphasigen Regeneration des Waschmittels im Absorptions-Desorptions-Prozess verglichen mit der konventionellen zweiphasigen Regeneration.

Für einen Absorptions-Desorptions-Prozess mit konventioneller zweiphasiger Regeneration stehen in kommerziell erhältlichen Prozesssimulatoren wie Aspen Plus® oder ProTreat® Modelle zur Verfügung. Ebenso existieren in Aspen Plus Modelle für die dreiphasige Rektifikation. Für die Kombination der zwei Verfahren, dreiphasige Regeneration in einem Absorptions-Desorptions-Prozess, existieren jedoch keine fertigen Modelle. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit ein eigenständiges Modell zur Simulation der dreiphasigen Regeneration in MATLAB implementiert. Um den gesamten Absorptions-Desorptions-Prozess in MATLAB simulieren zu können, wurde neben dem Desorber, in dem die dreiphasige Regeneration stattfindet, auch der Absorber implementiert. Der Desorber basiert auf einem dreiphasigen Modell zur Berechnung des Phasengleichgewichts, der Absorber auf einem zweiphasigen Modell. Darüber hinaus wurde auch ein Modell für einen zweiphasigen Desorber implementiert. Somit kann zu Vergleichszwecken auch der konventionelle Prozess mit zweiphasiger Regeneration in MATLAB simuliert werden.

Weiterhin ist das Ziel dieser Arbeit ein Modell für ein Kohlekraftwerk zu implementieren. Dies geschieht in dem kommerziell erhältlichen Prozesssimulator UniSim® Design. Zusammen mit obigem Modell für den Absorptions-Desorptions-Prozess sollen so die Zusammenhänge von Kohleverbrennung, Dampfkreislauf sowie CO_2 -Abtrennung und CO_2 -Kompression erfasst werden. Es wird davon ausgegangen, dass nur eine ganzheitliche Betrachtung verlässliche Ergebnisse liefert beim Vergleich der dreiphasigen Regeneration mit der konventionellen zweiphasigen Regeneration.

3 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen erläutert, die zum Verständnis dieser Arbeit benötigt werden. Dabei wird zunächst in Abschnitt 3.1 das chemische Gleichgewicht und in Abschnitt 3.2 das Phasengleichgewicht beschrieben. In Abschnitt 3.3 wird das ElectrolyteNRTL Modell behandelt. Die Anwendung der Trägerdampfdestillation auf die Regeneration des Waschmittels bei der CO₂-Abtrennung ist Inhalt von Abschnitt 3.4. Anschließend werden in Abschnitt 3.5 die verschiedenen Absorptions-Desorptions-Prozesse zur CO₂-Abtrennung erläutert. In Abschnitt 3.6 werden die benötigten theoretischen Grundlagen für die ganzheitliche Betrachtung von Kraftwerk mit integrierter CO₂-Abtrennung erläutert. Zum Abschluss dieses Kapitels wird in Abschnitt 3.7 auf die mathematischen Grundlagen von nichtlinearen Gleichungssystemen und deren Lösung eingegangen.

3.1 Chemisches Gleichgewicht

Waschmittel basierend auf wässrigen Aminlösungen werden häufig zur Abtrennung von Sauer gasen wie H₂S und CO₂ eingesetzt [10, 11]. Bisherige Einsatzgebiete beschränkten sich hauptsächlich auf Anwendungen im Bereich von Erdgas und Synthesegas. Für die zu betrachtenden Reaktionen muss unterschieden werden zwischen primären und sekundären Aminen einerseits und tertiären Aminen andererseits. Beispiele für erstere sind Monoethanolamin (MEA) bzw. Diethanolamin (DEA) und für letztere Methyl-diethanolamin (MDEA). Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über die unterschiedlichen Moleküle. Durch die hohe Basizität der Amine, bedingt durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff, sind Amine gut geeignet für die Abtrennung von Sauer gasen. Durch die folgenden chemischen Reaktionen ergibt sich insbesondere bei niedrigen Partialdrücken der Sauer gase ein Vorteil hinsichtlich der Beladung der Waschmittel im Vergleich zu physikalischen Waschmitteln, wie beispielsweise Methanol oder Selexol. Christensen und Stupin geben als Grenzwert einen Partialdruck von 200 psi, umgerechnet etwa 13.78 bar an, ab dem mit Selexol ein physikalisches Waschmittel gegenüber einem chemischen Vorteile bietet [12].

Abbildung 3.1 zeigt den prinzipiellen Verlauf der Gleichgewichtslinie bei der physikalischen Absorption von CO₂ in Methanol verglichen mit der chemischen Absorption von CO₂ in einer wässrigen Monoethanolaminlösung. Für niedrige Partialdrücke p_{CO_2} ergibt sich bei der chemischen Absorption ein höherer Molanteil x_{CO_2} in der Flüssigphase, während sich für höhere Partialdrücke bei der physikalischen Absorption ein höherer Molanteil ergibt. Weiterhin erkennt man bei der chemischen Absorption den steilen Anstieg des Partialdrucks p_{CO_2} ab einem gewissen Grenzwert für den Molanteil x_{CO_2} . Ab diesem Wert ist die Kapazität des chemischen Waschmittels erschöpft. Bei einer weiteren Erhöhung des Partialdrucks erfolgt lediglich noch eine physikalische Absorption,

welche aber bei chemischen Waschmitteln in der Regel deutlich schlechter ausfällt als bei den physikalischen. Dadurch ergibt sich der deutlich steilere Anstieg der Gleichgewichtslinie.

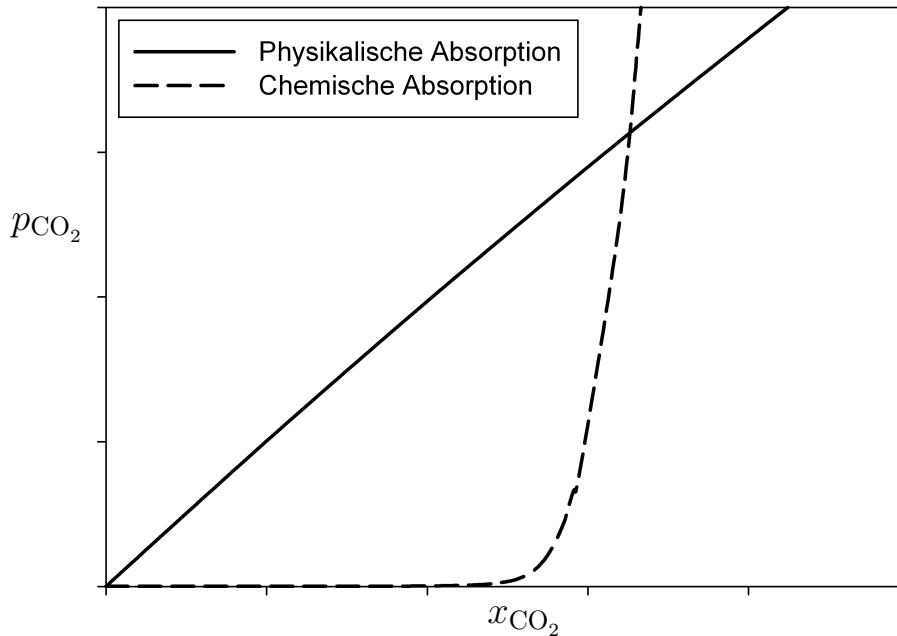
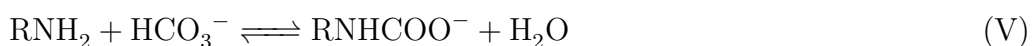
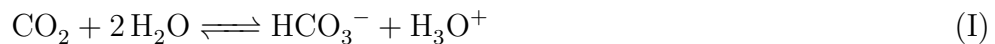


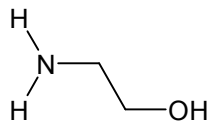
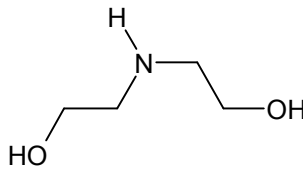
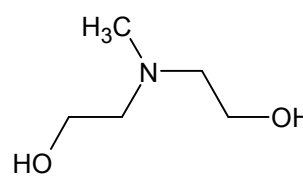
Abbildung 3.1: Vergleich der Gleichgewichtslinie von physikalischer und chemischer Absorption

Die bei der chemischen Absorption von CO_2 in einer wässrigen Aminlösung ablaufenden reversiblen Reaktionen sind im Folgenden am Beispiel von Monoethanolamin zusammengefasst³. Molekulares CO_2 reagiert in einem ersten Schritt, Reaktion (I), mit H_2O zum Hydrogencarbonat-Ion HCO_3^- . In einem zweiten Schritt, Reaktion (II), reagiert ein Hydrogencarbonat-Ion mit einem weiteren Wassermolekül zu einem Carbonat-Ion CO_3^{2-} . Darüber hinaus entsteht bei beiden Reaktionen (I) und (II) jeweils ein Oxonium-Ion H_3O^+ . Reaktion (III) stellt das Autoprotolyse Gleichgewicht von H_2O dar. Reaktion (IV) beschreibt die Protonierung desamins und Reaktion (V) die Carbamatbildung.



³ Für die Beschreibung der chemischen Reaktionen oder wenn die Strukturformel im Vordergrund steht, wird im Folgenden für (primäre) Amine die Formel RNH_2 verwendet. Im Falle von Monoethanolamin wäre der Rest R somit $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$. Für die übersichtlichere Darstellung der Reaktionen wird die Abkürzung RNH_2 verwendet und auf das Ausschreiben des Restes R verzichtet. In der weiteren Arbeit wird Monoethanolamin vor allem im Fließtext aus Gründen der Lesbarkeit hingegen als MEA abgekürzt.

Tabelle 3.1: Allgemeine Strukturformeln und Beispiele für primäre, sekundäre und tertiäre Amine

Allgemeine Strukturformel		Beispiel mit Strukturformel	
Primäres Amin	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N}-\text{R1} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Monoethanolamin	
Sekundäres Amin	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N}-\text{R1} \\ \\ \text{R2} \end{array}$	Diethanolamin	
Tertiäres Amin	$\begin{array}{c} \text{R3} \\ \\ \text{N}-\text{R1} \\ \\ \text{R2} \end{array}$	Methyldiethanolamin	

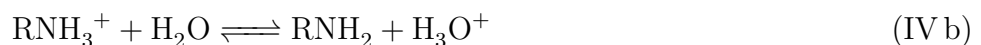
Die Carbamatbildung kann dabei nur ablaufen, wenn es sich bei dem Amin um ein primäres oder ein sekundäres Amin handelt, nicht jedoch bei tertiären Aminen [11].

Zur Beschreibung des Reaktionsfortschritts wird oftmals die Beladung α herangezogen, ausgedrückt durch die Anzahl der Mole von CO_2 pro Anzahl der Mole des Amins. Für primäre Amine wie Monoethanolamin findet man in der Literatur häufig eine maximale Beladung von $\alpha = 0.5 \frac{\text{mol CO}_2}{\text{mol Amin}}$ [11]. Diese Beladung ergibt sich aus obigen Gleichungen wenn aus den Reaktionen (I), (IV) und (V) eine Gesamtgleichung gebildet wird.



Vor allem im Bereich hoher Beladungen bildet sich neben dem Carbamat-Ion RNHCOO^- auch das Hydrogencarbonat-Ion HCO_3^- [13, 14]. Zusätzlich sorgt mit ansteigendem Partialdruck p_{CO_2} auch die physikalische Absorption von CO_2 für eine höhere Beladung. Dieser Effekt hat jedoch einen geringeren Einfluss als die Bildung des Hydrogencarbonat-Ions. Insgesamt ist somit jedoch auch für Monoethanolamin eine Beladung $\alpha > 0.5 \frac{\text{mol CO}_2}{\text{mol Amin}}$ möglich [10].

Für die Beschreibung der Gleichgewichtslage der Reaktionen finden sich in der Literatur temperaturabhängige Korrelationen für die Gleichgewichtskonstanten $K_r(T)$ [13, 14, 15]. Für die Reaktionen (IV) und (V) findet man hierbei in der Regel die umgekehrte Schreibweise. Diese ist in den untenstehenden Reaktionen (IV b) beziehungsweise (V b) dargestellt.



Die temperaturabhängigen Korrelationen haben in der Regel die Form

$$\ln K_r = A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT. \quad (3.1)$$

Die Parameter für die temperaturabhängigen Korrelationen orientieren sich in der vorliegenden Arbeit an dem Stoffdatenpaket KEMEA aus Aspen Plus, in dem wiederum auf [15] als Quelle verwiesen wird.

Die folgende Herleitung orientiert sich an [16]. Die Lage des Gleichgewichts kann über die Gleichgewichtskonstanten $K_r(T)$ beschrieben werden. Gleichzeitig lässt sich die Bedingung für den Zustand des chemischen Gleichgewichts formulieren als

$$\sum_{i=1}^K \nu_i \mu_i = 0. \quad (3.2)$$

Die Summe über alle Komponenten $i = 1$ bis K aus dem Produkt von stöchiometrischem Koeffizient ν_i und chemischem Potential μ_i muss sich zu Null addieren. Das chemische Potential kann aufgeteilt werden in das chemische Potential bei einem Referenzzustand μ_i^{ref} und einen Korrekturterm, der die Aktivität a_i^{ref} beinhaltet:

$$\mu_i(T, p, x_1, x_2, \dots, x_{K-1}) = \mu_i^{\text{ref}}(T, p) + \bar{R} T \ln a_i^{\text{ref}}(T, p, x_1, x_2, \dots, x_{K-1}). \quad (3.3)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (3.3) in (3.2) erhält man

$$\sum_{i=1}^K \nu_i \left(\mu_i^{\text{ref}} + \bar{R} T \ln a_i^{\text{ref}} \right) = 0. \quad (3.4)$$

Der Ausdruck auf der linken Seite von Gleichung (3.4) lässt sich aufteilen in einen Term, der die chemischen Potentiale μ_i^{ref} bei den jeweiligen Referenzzuständen enthält und einen Term, der die Aktivitäten enthält:

$$-\frac{\sum_{i=1}^K \nu_i \mu_i^{\text{ref}}}{\bar{R} T} = \sum_{i=1}^K \nu_i \ln a_i^{\text{ref}}. \quad (3.5)$$

Letztlich erhält man für die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante $K_r(T)$:

$$K_r(T) = \exp \left(-\frac{\sum_{i=1}^K \nu_i \mu_i^{\text{ref}}}{\bar{R} T} \right) = \prod_{i=1}^K \left(a_i^{\text{ref}} \right)^{\nu_i}. \quad (3.6)$$

Als Referenzzustand wird für Wasser und Monoethanolamin jeweils die reine Flüssigkeit betrachtet. Für CO_2 und die auftretenden Ionen wird die unendlich verdünnte Lösung in Wasser betrachtet. In der Literatur wird die unendlich verdünnte Lösung auch als

ideal verdünnte Lösung bezeichnet [16, 17]. Der Aktivitätskoeffizient von Komponenten, deren Referenzzustand die unendlich verdünnte Lösung ist, wird im Folgenden mit * gekennzeichnet. Der Aktivitätskoeffizient γ_i^* wird als rationeller Aktivitätskoeffizient bezeichnet. Der Ansatz, unterschiedliche Referenzzustände zu wählen, wird häufig als *unsymmetrischer Ansatz* bezeichnet [16, 18].

Für H_2O und MEA gilt somit

$$a_i^{\text{ref}} = \gamma_i x_i. \quad (3.7)$$

Für CO_2 und die auftretenden Ionen hingegen

$$a_i^{\text{ref}} = \gamma_i^* x_i. \quad (3.8)$$

Gleichung (3.6) explizit ausgeschrieben für die Reaktionen (I)-(III), (IV b) sowie (V b) lautet somit:

$$K_{\text{I}}(T) = \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-}^* \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}^* x_{\text{HCO}_3^-} x_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\gamma_{\text{CO}_2}^* \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^2 x_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (3.9)$$

$$K_{\text{II}}(T) = \frac{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}^* \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}^* x_{\text{CO}_3^{2-}} x_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\gamma_{\text{HCO}_3^-}^* \gamma_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{HCO}_3^-} x_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.10)$$

$$K_{\text{III}}(T) = \frac{\gamma_{\text{OH}^-}^* \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}^* x_{\text{OH}^-} x_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^2 x_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (3.11)$$

$$K_{\text{IV b}}(T) = \frac{\gamma_{\text{RNH}_2} \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}^* x_{\text{RNH}_2} x_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\gamma_{\text{RNH}_3^+}^* \gamma_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{RNH}_3^+} x_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.12)$$

$$K_{\text{V b}}(T) = \frac{\gamma_{\text{RNH}_2} \gamma_{\text{HCO}_3^-}^* x_{\text{RNH}_2} x_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{RNHCOO}^-}^* \gamma_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{RNHCOO}^-} x_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (3.13)$$

Der Verlauf der Gleichgewichtskonstanten K_r über der Temperatur für die einzelnen Reaktionen ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Die typischen Temperaturen in der Absorptionskolonne einer Rauchgaswäsche mit einer wässrigen MEA Lösung als Waschmittel betragen in etwa $40 - 60^\circ\text{C}$. Im Reboiler der Desorptionskolonne wird eine Temperatur von etwa $120 - 125^\circ\text{C}$ erreicht. Bei Absorptionsbedingungen ist der Wert der Gleichgewichtskonstanten K_{I} vergleichsweise hoch, siehe Abbildung 3.2(a). Bei Desorptionsbedingungen wird das Gleichgewicht hingegen auf die Seite der Edukte verschoben, das heißt zu molekularem CO_2 . Die Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{IV b}}$ und $K_{\text{V b}}$ nehmen mit steigender Temperatur zu, wie in den Abbildungen 3.2(d) beziehungsweise 3.2(e) zu sehen. Bei Desorptionsbedingungen verschiebt sich für beide Reaktionen (IV b) und (V b) das Gleichgewicht somit zu molekularem RNH_2 .

Neben den Zusammenhängen über die Massenwirkungsgesetze sind die Änderungen der Molenströme, der an einer Reaktion beteiligten Komponenten, über die Umsatzvariablen ξ_r gekoppelt [19]. Die Umsatzvariablen geben den Fortschritt der ablaufenden Reaktionen an.

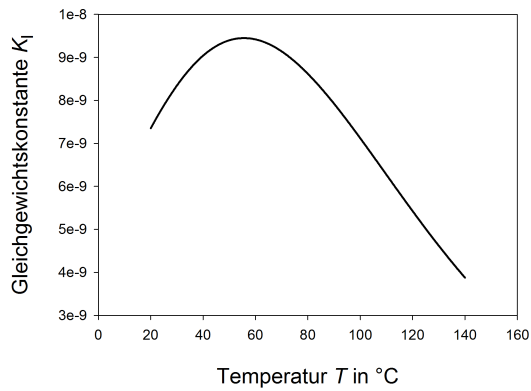
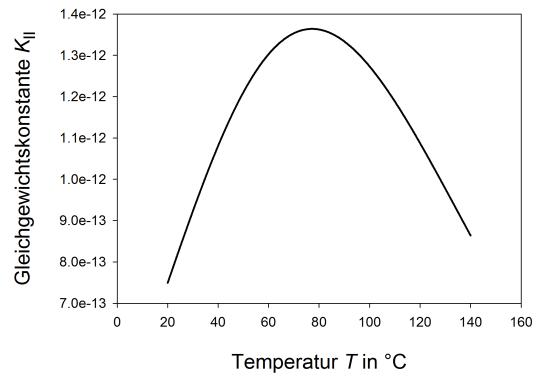
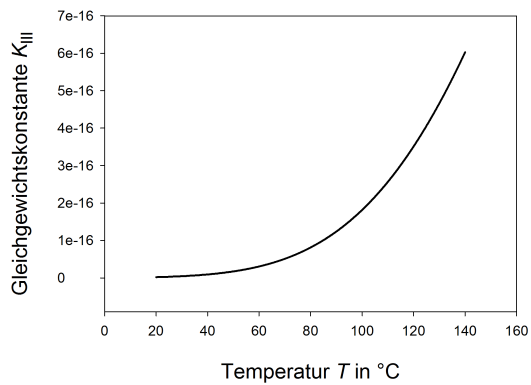
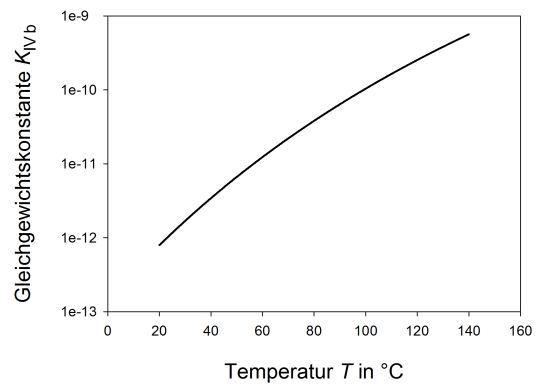
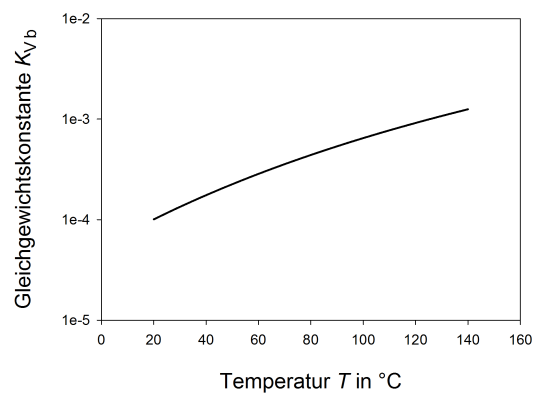
(a) Verlauf der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstante K_I (b) Verlauf der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstante K_{II} (c) Verlauf der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstante K_{III} (d) Verlauf der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstante $K_{IV,b}$ (e) Verlauf der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstante $K_{V,b}$

Abbildung 3.2: Verlauf der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstante K_r für die Reaktion (I)-(III), (IV b) und (V b); Parameter für die temperaturabhängigen Korrelationen aus [15]

Allgemein lässt sich für die Änderung des Molenstroms der an einer Reaktion r beteiligten Komponente i schreiben

$$d\dot{N}_i = \nu_i d\xi_r. \quad (3.14)$$

Durch Integration erhält man einen Zusammenhang für den Molenstrom zu Beginn $\dot{N}_i^{(0)}$ und nach Ablauf der Reaktion

$$\dot{N}_i = \dot{N}_i^{(0)} + \nu_i \xi_r. \quad (3.15)$$

Bei mehreren ablaufenden Reaktionen $r = 1$ bis R , wie im Falle der Reaktion von CO_2 mit einer wässrigen Aminlösung, ergibt sich [20]

$$\dot{N}_i = \dot{N}_i^{(0)} + \sum_{r=1}^R \nu_{ir} \xi_r. \quad (3.16)$$

Die Umsatzvariablen werden insbesondere benötigt, um die Umsätze von Komponenten, die an mehreren Reaktionen beteiligt sind, korrekt zu beschreiben, siehe hierzu auch die Abschnitte 3.7 und 4.2.

3.2 Phasengleichgewicht

Bei der Beschreibung des Phasengleichgewichts wird unterschieden zwischen kondensierbaren Komponenten wie H_2O und MEA einerseits und andererseits Komponenten wie CO_2 , die im überkritischen oder nahezu überkritischen Zustand vorliegen. Für erste wird das verallgemeinerte Raoult'sche Gesetz zur Beschreibung des Phasengleichgewichts gewählt, während das Phasengleichgewicht bei letzteren mit Hilfe des Henry'schen Gesetzes beschrieben wird. In beiden Fällen muss für das stoffliche Gleichgewicht zwischen zwei Phasen ' und '' gelten:

$$\mu' = \mu''. \quad (3.17)$$

Darüber hinaus müssen auch die Bedingungen für thermisches und mechanisches Gleichgewicht erfüllt sein:

$$T' = T'' \quad (3.18)$$

$$p' = p''. \quad (3.19)$$

Aus der Gleichheit der chemischen Potentiale in Gleichung (3.17) lässt sich die Isofugazitätsbedingung ableiten [21]. Für das Phasengleichgewicht zwischen einer Gas- und Flüssigphase gilt

$$f_i^g = f_i^l. \quad (3.20)$$

Die Fugazitäten für alle Komponenten i müssen in der Gasphase f_i^g und in der Flüssigphase f_i^l gleich groß sein. Für die Beschreibung der kondensierbaren Komponenten wie H₂O und MEA mit Hilfe des verallgemeinerten Raoult'schen Gesetzes ergibt sich

$$\varphi_i^g y_i p = \gamma_i \varphi_{si}^g x_i p_{si}(T) \exp \left(\int_{p_{si}}^p \frac{\bar{V}_{0i}^l}{RT} dp \right). \quad (3.21)$$

Die Fugazität der Gasphase f_i^g ergibt sich als Produkt aus Fugazitätskoeffizient der Gasphase φ_i^g , Molanteil in der Gasphase y_i sowie dem Druck p . Für die Flüssigkeit wird als Standardfugazität die reine Flüssigkeit bei dem Druck p und der Temperatur T betrachtet. Die Fugazität f_i^l berechnet sich als Produkt aus Aktivitätskoeffizient γ_i , Fugazitätskoeffizient der Gasphase bei Sättigungsbedingung φ_{si}^g , dem Molanteil in der Flüssigkeit x_i , dem Sättigungsdampfdruck p_{si} und einem Exponentialterm. Durch diesen Exponentialterm wird berücksichtigt, dass die Flüssigkeit nicht beim Sättigungsdampfdruck p_{si} , sondern beim tatsächlichen Druck p vorliegt. Der Term wird als *Poynting-Korrektur* bezeichnet, kann aber häufig in guter Näherung vernachlässigt werden, da das molare Volumen der reinen Komponente in der Flüssigphase \bar{V}_{0i}^l gering ist [16].

Für nicht kondensierbare Komponenten wird als Standardfugazität im Unterschied zu den kondensierbaren Komponenten nicht die reine Flüssigkeit betrachtet. Stattdessen wird als Bezugszustand die unendliche Verdünnung der Komponente i in der Flüssigkeit betrachtet. Das Henry'sche Gesetz zur Beschreibung des Phasengleichgewichts der gelösten Komponenten lautet

$$\varphi_i^g y_i p = \gamma_i^* x_i H_{ij}(T) \exp \left(\int_{p_{sj}}^p \frac{\bar{V}_{ij}^\infty}{RT} dp \right). \quad (3.22)$$

Die Fugazität der Gasphase berechnet sich analog zu Gleichung (3.21). Die Fugazität der Flüssigkeit berechnet sich als Produkt aus dem rationellen Aktivitätskoeffizienten γ_i^* , dem Molanteil in der Flüssigkeit x_i , dem Henry-Koeffizienten $H_{ij}(T)$ und ebenfalls analog zu Gleichung (3.21) einem Korrekturterm in Form einer Exponentialfunktion. Der rationale Aktivitätskoeffizient wird, wie auf Seite 9 angemerkt, für Komponenten verwendet, deren Bezugszustand die unendliche Verdünnung ist. Der temperaturabhängige Henry-Koeffizient $H_{ij}(T)$ ist eine Gemischgröße und ist neben der zu lösenden Komponente i auch von der Komponente j abhängig, in der die Komponente i gelöst wird. Der Korrekturterm berücksichtigt, dass der Henry-Koeffizient druckabhängig ist und vom Sättigungsdampfdruck der Komponente j umgerechnet werden muss auf den tatsächlichen Druck p . Der Term wird als *Krichevsky/Kasarnovsky-Korrektur* bezeichnet und kann zumeist in guter Näherung vernachlässigt werden [16].

In Abbildung 3.3 ist für das zweiphasige System CO₂-MEA-H₂O das chemische Gleichgewicht und das Phasengleichgewicht zusammengefasst. In der Gasphase treten somit nur die ungeladenen Moleküle CO₂, MEA (Strukturformel RNH₂) und H₂O auf, während in der Flüssigphase zusätzlich auch die Ionen HCO₃⁻, CO₃²⁻, H₃O⁺, OH⁻, RNH₃⁺ und RNHCOO⁻ auftreten.

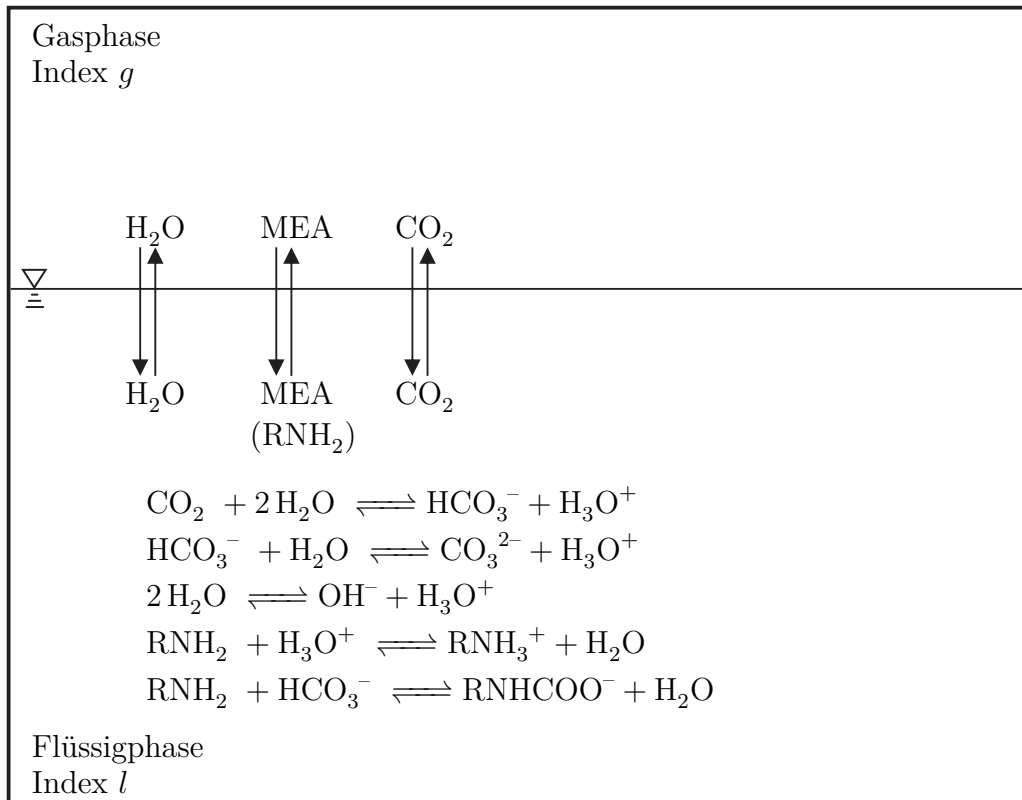


Abbildung 3.3: Chemisches Gleichgewicht und Phasengleichgewicht für das zweiphasige Stoffsystem CO_2 -MEA- H_2O

3.3 ElectrolyteNRTL Modell

In diesem Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen des ElectrolyteNRTL Modells erläutert. Dabei wird zunächst auf die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten eingegangen. Anschließend wird das Vorgehen zur Berechnung der Fugazitätskoeffizienten erläutert. Zum Abschluss dieses Abschnitts wird die Berechnung der molaren Enthalpie vorgestellt.

3.3.1 Berechnung der Aktivitätskoeffizienten

Zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten γ_i wird das sog. *ElectrolyteNRTL* Modell verwendet. Hierbei handelt es sich um ein \bar{G}^E -Modell, das auf dem Konzept der lokalen Zusammensetzung beruht. Das Modell basiert auf dem Nonrandom-Two-Liquid (NRTL) Ansatz von Renon und Prausnitz [22], erweitert um den Einfluss von Elektrolyten in wässrigen Systemen.

Das Konzept der lokalen Zusammensetzung ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Dabei kann unterschieden werden, ob sich ein ungeladenes Molekül m , ein Kation c oder ein Anion a im Zentrum befindet, siehe Abbildung 3.4(a)-3.4(c). Abhängig von dem Molekül im Zentrum können in der direkten Nachbarschaft sowohl ungeladene Moleküle als auch Kationen und Anionen auftreten. Dabei muss jedoch *lokale Elektroneutralität* gewahrt

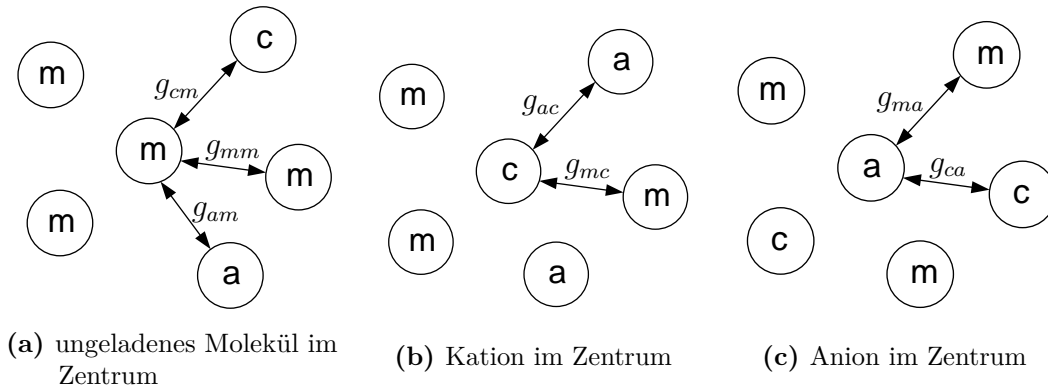


Abbildung 3.4: Lokale Zusammensetzung in Elektrolytlösungen aus [16]

sein. Im Fall eines geladenen Moleküls im Zentrum können nur die entgegengesetzt geladenen sowie ungeladene Moleküle in direkter Nachbarschaft auftreten, da zwischen gleich geladenen Ionen starke Abstoßungskräfte auftreten (engl. like-ion repulsion).

\bar{G}^E -Modelle werden häufig auch als Aktivitätskoeffizientenmodelle bezeichnet. Das ElectrolyteNRTL Modell wurde ursprünglich von Chen und Evans entwickelt [23] und von Austgen auf das Stoffsystem CO_2 -MEA- H_2O angewendet [15, 18]. Darüber hinaus wird die Anwendung des ElectrolyteNRTL Modells auf das genannte Stoffsystem in einer Vielzahl von Veröffentlichungen behandelt, beispielsweise [13, 14, 24, 25]. Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen des Modells vorgestellt.

Der Aktivitätskoeffizient γ_i wird berechnet aus der molaren freien Exzessenthalpie \bar{G}^E . Die molare freie Exzessenthalpie \bar{G}^E setzt sich hierbei additiv aus zwei Termen zusammen:

$$\bar{G}^E = \bar{G}_{LR}^E + \bar{G}_{LC}^E. \quad (3.23)$$

Ein Term \bar{G}_{LR}^E für die *langreichweitigen* und ein Term \bar{G}_{LC}^E für die *kurzreichweitigen* Wechselwirkungen. Die langreichweitigen (engl. *long range*) Wechselwirkungen beschränken sich auf Wechselwirkungen zwischen Ionen. Die kurzreichweitigen Wechselwirkungen sind von der lokalen Zusammensetzung (engl. *local composition*) abhängig und beinhalten Wechselwirkungen zwischen Ionen, Ionen und ungeladenen Molekülen sowie zwischen ungeladenen Molekülen untereinander [15].

Der Term \bar{G}_{LR}^E für die langreichweitigen Wechselwirkungen setzt sich seinerseits aus zwei Termen zusammen:

$$\bar{G}_{LR}^E = \bar{G}_{PDH}^E + \bar{G}_{Born}^E. \quad (3.24)$$

Für die Wechselwirkungen zwischen Ionen setzen Chen und Evans den sog. *Pitzer-Debye-Hückel* Term \bar{G}_{PDH}^E an [26]. Dabei wird als Referenzzustand die unendliche Verdünnung im Waschmittel verwendet. In der vorliegenden Arbeit wird als Referenzzustand für die Ionen hingegen die unendliche Verdünnung in Wasser angesetzt, siehe Gleichung (3.8) im Abschnitt 3.1. Um den unterschiedlichen Referenzzuständen Rechnung zu tragen,

muss eine Korrektur erfolgen, zur Umrechnung vom Referenzzustand der unendlichen Verdünnung im Waschmittel auf die unendliche Verdünnung in Wasser. Der Pitzer-Debye-Hückel Term wird daher um den sog. *Born* Term \bar{G}_{Born}^E korrigiert, so dass sich für die molare freie Exzessenthalpie \bar{G}^E letztlich folgende Summe ergibt:

$$\bar{G}^E = \bar{G}_{PDH}^E + \bar{G}_{Born}^E + \bar{G}_{LC}^E. \quad (3.25)$$

Der Aktivitätskoeffizient γ_i ergibt sich durch folgende partielle Ableitung aus der molaren freien Exzessenthalpie \bar{G}^E [18]:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left[\frac{\partial(N_{Gesamt} \bar{G}^E)}{\partial N_i} \right]_{T,p,N_{j \neq i}}. \quad (3.26)$$

Der Aktivitätskoeffizient setzt sich somit analog zur Exzessenthalpie in Gleichung (3.25) ebenfalls aus drei Anteilen zusammen:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{iPDH} + \ln \gamma_{iBorn} + \ln \gamma_{iLC}. \quad (3.27)$$

Der Pitzer-Debye-Hückel Anteil γ_{iPDH} berechnet sich für geladene Moleküle (Kationen und Anionen) wie folgt [26, 27]:

$$\ln \gamma_{iPDH} = -A_\phi \left(\frac{2z_i^2}{\rho} \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + \frac{z_i^2 I_x^{\frac{1}{2}} - 2I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right). \quad (3.28)$$

Für ungeladene Moleküle vereinfacht sich die Berechnung zu [26, 27]

$$\ln \gamma_{iPDH} = \frac{2A_\phi I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}}. \quad (3.29)$$

Bei der Berechnung des Pitzer-Debye-Hückel Anteils sind A_ϕ und I_x der Debye-Hückel Parameter beziehungsweise die Ionenstärke:

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_A}{\bar{V}_{WM}} \right)^{1/2} \left(\frac{Q_e^2}{\epsilon_{WM} k_B T} \right)^{3/2} \quad (3.30)$$

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 x_i = \frac{1}{2} \sum_c z_c^2 x_c + \frac{1}{2} \sum_a z_a^2 x_a. \quad (3.31)$$

Der Born Anteil γ_{iBorn} für die Umrechnung des Referenzzustandes von der unendlichen Verdünnung im tatsächlichen Waschmittel (Index WM) auf die unendliche Verdünnung in Wasser berechnet sich zu [28]

$$\ln \gamma_{iBorn} = \frac{Q_e^2}{2k_B T} \left(\frac{1}{\epsilon_{WM}} - \frac{1}{\epsilon_{H_2O}} \right) \frac{z_i^2}{r_i} 10^{-2}. \quad (3.32)$$

Die Berechnung des Born Anteils erfolgt im CGS-Einheitensystem wie bei [15, 25]. Mit ϵ_i werden die dielektrischen Konstanten bezeichnet, für die folgende temperaturabhängige Korrelation angesetzt wird:

$$\epsilon_i = A_i + B_i \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^{\text{ref}}} \right). \quad (3.33)$$

Die kurzreichweitigen Anteile der Aktivitätskoeffizienten γ_{iLC} berechnen sich für ungeladene Moleküle i (Gleichung (3.34)) wie folgt:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{iLC} = & \frac{\sum_i X_i G_{im} \tau_{im}}{\sum_i X_i G_{im}} \quad (3.34) \\ & + \sum_{m'} \frac{X_{m'} G_{mm'}}{\sum_i X_i G_{im'}} \left(\tau_{mm'} - \frac{\sum_i X_i G_{im'} \tau_{im'}}{\sum_i X_i G_{im'}} \right) \\ & + \sum_c \frac{X_c G_{mc}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} \left(\tau_{mc} - \frac{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic} \tau_{ic}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} \right) \\ & + \sum_a \frac{X_a G_{ma}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} \left(\tau_{ma} - \frac{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia} \tau_{ia}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} \right). \end{aligned}$$

Für Kationen c ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{1}{z_c} \ln \gamma_{cLC} = & \sum_m \frac{X_m G_{cm}}{\sum_i X_i G_{im}} \left(\tau_{cm} - \frac{\sum_i X_i G_{im} \tau_{im}}{\sum_i X_i G_{im}} \right) \quad (3.35) \\ & + \frac{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic} \tau_{ic}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} \\ & + \sum_a \frac{X_a G_{ca}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} \left(\tau_{ca} - \frac{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia} \tau_{ia}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} \right). \end{aligned}$$

Für Anionen a folgt

$$\begin{aligned} \frac{1}{z_a} \ln \gamma_{aLC} = & \sum_m \frac{X_m G_{am}}{\sum_i X_i G_{im}} \left(\tau_{am} - \frac{\sum_i X_i G_{im} \tau_{im}}{\sum_i X_i G_{im}} \right) \\ & + \frac{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia} \tau_{ia}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} \\ & + \sum_c \frac{X_c G_{ac}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} \left(\tau_{ac} - \frac{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic} \tau_{ic}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} \right). \end{aligned} \quad (3.36)$$

Bei X_i handelt es sich um gewichtete Molanteile:

$$X_i = C_i x_i \quad \text{wobei } C_i = \begin{cases} z_i & \text{für Ionen} \\ 1 & \text{für ungeladene Moleküle.} \end{cases} \quad (3.37)$$

Die in den Gleichungen zur Berechnung von γ_{iLC} auftretenden Größen G und τ sind lokale binäre Größen, die über den sog. *NRTL Nonrandomness-Faktor* α verknüpft sind:

$$G = \exp(-\alpha\tau). \quad (3.38)$$

Der Nonrandomness-Faktor α ist hierbei symmetrisch, während im Gegensatz dazu die *binären Wechselwirkungsparameter* τ unsymmetrisch sind:

$$\alpha_{mm'} = \alpha_{m'm} \quad (3.39)$$

$$\alpha_{m,ca} = \alpha_{ca,m} \quad (3.40)$$

$$\tau_{mm'} \neq \tau_{m'm} \quad (3.41)$$

$$\tau_{m,ca} \neq \tau_{ca,m}. \quad (3.42)$$

Der Nonrandomness-Faktor α wird auf einen einheitlichen Wert festgesetzt. Für alle Kombinationen von Molekülen, in denen $m = \text{H}_2\text{O}$ wird $\alpha = 0.2$ gesetzt, falls $m = \text{MEA}$ oder $m = \text{CO}_2$ wird $\alpha = 0.1$ gesetzt [16].

Für die binären Wechselwirkungsparameter τ werden temperaturabhängige Korrelationen der Form

$$\tau = A + \frac{B}{T} \quad (3.43)$$

verwendet. Die Koeffizienten A und B werden aus der Literatur [14, 15] übernommen.

Die in den Gleichungen (3.34)-(3.36) auftretenden Größen G_{ij} für die Kombination ungeladenes Molekül-Kation, ungeladenes Molekül-Anion und Kation-Anion werden über einfache Mischungsregeln berechnet:

$$G_{cm} = \sum_a Y_a G_{ca,m} \quad (3.44)$$

$$G_{am} = \sum_c Y_c G_{ca,m} \quad (3.45)$$

$$G_{ca} = \sum_{c'} Y_{c'} G_{ca,c'a} . \quad (3.46)$$

Bei Y_c und Y_a handelt es sich um einen lokalen kationischen beziehungsweise anionischen Molanteil. Diese Molanteile lassen sich wie folgt aus den gewichteten Molanteilen in Gleichung (3.37) bestimmen:

$$Y_c = \frac{X_c}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (3.47)$$

$$Y_a = \frac{X_a}{\sum_{a'} X_{a'}} . \quad (3.48)$$

Analog zur Berechnung von G_{ij} in den Gleichungen (3.44)-(3.46) werden auch die Werte für den Nonrandomness-Faktor α_{ij} für die Kombination ungeladenes Molekül-Kation, ungeladenes Molekül-Anion und Kation-Anion bestimmt:

$$\alpha_{cm} = \alpha_{mc} = \sum_a Y_a \alpha_{ca,m} \quad (3.49)$$

$$\alpha_{am} = \alpha_{ma} = \sum_c Y_c \alpha_{ca,m} \quad (3.50)$$

$$\alpha_{ca} = \sum_{c'} Y_{c'} \alpha_{ca,c'a} . \quad (3.51)$$

Die Werte für die binären Wechselwirkungsparameter τ für ungeladenes Molekül-Kation, ungeladenes Molekül-Anion und Kation-Anion werden aus G_{ij} und α_{ij} mit Hilfe von Gleichung (3.38) berechnet:

$$\tau = -\frac{\ln G}{\alpha} . \quad (3.52)$$

Für alle Moleküle, deren Bezugszustand die unendlich verdünnte Lösung ist, muss der kurzreichweitige Anteil an den Aktivitätskoeffizienten aus den Gleichungen (3.34)-(3.36) auf den Zustand der unendlich verdünnten Lösung normiert werden:

$$\ln \gamma_{iLC}^* = \ln \gamma_{iLC} - \ln \gamma_i^\infty \quad (3.53)$$

$$\ln \gamma_{cLC}^* = \ln \gamma_{cLC} - \ln \gamma_c^\infty \quad (3.54)$$

$$\ln \gamma_{aLC}^* = \ln \gamma_{aLC} - \ln \gamma_a^\infty . \quad (3.55)$$

Zur Umrechnung wird der Grenzaktivitätskoeffizient γ_i^∞ benötigt:

$$\ln \gamma_i^\infty = \ln \gamma_i(x_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1) = \tau_{wi} + G_{iw}\tau_{iw} \quad (3.56)$$

$$\ln \gamma_c^\infty = \ln \gamma_c(x_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1) = |z_c| (\tau_{wc} + G_{cw}\tau_{cw}) \quad (3.57)$$

$$\ln \gamma_a^\infty = \ln \gamma_a(x_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1) = |z_a| (\tau_{wa} + G_{aw}\tau_{aw}) . \quad (3.58)$$

3.3.2 Berechnung der Fugazitätskoeffizienten

Zur Bestimmung der Fugazitätskoeffizienten φ_i^g wird die Zustandsgleichung von Soave-Redlich-Kwong verwendet [29]. Die druckexplizite Form der Zustandsgleichung lautet

$$p = \frac{\bar{R}T}{\bar{V}^g - b} - \frac{a}{\bar{V}^g (\bar{V}^g + b)} . \quad (3.59)$$

Durch Umformen ergibt sich folgende Form, mit der das molare Volumen der Gasphase \bar{V}^g numerisch bestimmt werden kann:

$$(\bar{V}^g)^3 - \frac{\bar{R}T}{p}(\bar{V}^g)^2 + \frac{a - b\bar{R}T - b^2p}{p}\bar{V}^g - \frac{ab}{p} = 0 . \quad (3.60)$$

Die Parameter a und b können mit folgenden Gleichungen berechnet werden:

$$a = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K y_i y_j a_{ij} \quad (3.61)$$

$$b = \sum_{i=1}^K y_i b_i . \quad (3.62)$$

Für den Fall $i = j$ berechnet sich der Reinstoffkoeffizient a_{ii} in Abhängigkeit der kritischen Größen T_{ki} und p_{ki} zu

$$a_{ii} = 0.42748 \frac{\bar{R}^2 T_{ki}^2}{p_{ki}^2} \alpha_i(T) , , \quad (3.63)$$

wobei

$$\alpha_i(T) = \left[1 + \left(0.48 + 1.574 \omega_i - 0.176 \omega_i^2 \right) \cdot \left(1 - T_{ri}^{1/2} \right) \right]^2 \quad (3.64)$$

und

$$T_{ri} = \frac{T}{T_{ki}} . \quad (3.65)$$

Die Kreuzkoeffizienten a_{ij} aus Gleichung (3.61) werden wie folgt aus den Reinstoffkoeffizienten bestimmt:

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) . \quad (3.66)$$

Da die Binärparameter k_{ij} nicht für alle benötigten Kombinationen von Komponenten i und j verfügbar sind werden sie durchgehend zu 0 gesetzt. Während bei [21] angegeben ist, dass die Parameter nicht vernachlässigt werden dürfen, wird in der ELECNRTL Stoffdatenmethode in Aspen Plus lediglich die Zustandsgleichung von Redlich-Kwong verwendet, bei der $a_{ij} = \sqrt{a_{ii}a_{jj}}$ gilt.

Das Kovolumen b_i berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$b_i = 0.08664 \frac{\bar{R}T_{ki}}{p_{ki}}. \quad (3.67)$$

Die Fugazitätskoeffizienten φ_i^g werden schließlich mit folgender Gleichung bestimmt:

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i^g = & \ln \frac{\bar{V}^g}{\bar{V}^g - b} + \frac{b_i}{\bar{V}^g - b} - \frac{2 \sum_{j=1}^K y_j a_{ij}}{b \bar{R}T} \ln \frac{\bar{V}^g + b}{\bar{V}^g} \\ & + \frac{a b_i}{b^2 \bar{R}T} \left(\ln \frac{\bar{V}^g + b}{\bar{V}^g} - \frac{b}{\bar{V}^g + b} \right) - \ln \frac{p \bar{V}^g}{\bar{R}T}. \end{aligned} \quad (3.68)$$

3.3.3 Berechnung der molaren Enthalpie

Referenzzustand bei der Berechnung der molaren Enthalpie der Gasphase ist die molare Standardbildungsenthalpie einer Komponente als ideales Gas $\Delta \bar{H}_{B_i}^0$ bei $T^0 = 298.15$ K:

$$\bar{H}_i^{id}(T^0, p \rightarrow 0) = \Delta \bar{H}_{B_i}^0. \quad (3.69)$$

Im nächsten Schritt wird die molare Enthalpie der Komponente im Zustand des idealen Gases bei der tatsächlichen Temperatur T bestimmt

$$\bar{H}_i^{id}(T, p \rightarrow 0) = \Delta \bar{H}_{B_i}^0 + \int_{T^0}^T \bar{C}_{p_i}^{id}(T) dT. \quad (3.70)$$

Über die Molanteile y_i erfolgt der Übergang von den reinen Komponenten zum Gemisch idealer Gase

$$\bar{H}^{id}(T, p \rightarrow 0, y_i) = \sum_i y_i \bar{H}_i^{id}(T, p \rightarrow 0). \quad (3.71)$$

Soll bei der Berechnung der molaren Enthalpie der Gasphase \bar{H}^g das Realgasverhalten berücksichtigt werden, muss zusätzlich die Abweichung $\bar{H}^g - \bar{H}^{id}$ berechnet werden:

$$\bar{H}^g(T, p, y_i) = \bar{H}^{id}(T, p \rightarrow 0, y_i) + (\bar{H}^g - \bar{H}^{id})(T, p, y_i). \quad (3.72)$$

Die Berechnung des Terms $\bar{H}^g - \bar{H}^{id}$ findet sich beispielsweise in [21].

Die molare Enthalpie der Flüssigkeit \bar{H}^l in der ElectrolyteNRTL Stoffdatenmethode setzt sich, wie in Gleichung (3.73) dargestellt, aus verschiedenen Anteilen zusammen. Der Anteil der Waschmittelkomponenten H₂O und MEA, der Anteil der gelösten

Komponenten k (dies beinhaltet sowohl ungeladene Moleküle wie CO_2 als auch Ionen) sowie der Anteil der molaren Exzessenthalpie \bar{H}^E :

$$\bar{H}^l = x_{\text{H}_2\text{O}} \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}^l + x_{\text{MEA}} \bar{H}_{\text{MEA}}^l + \sum_k x_k \bar{H}_k^\infty + \bar{H}^E. \quad (3.73)$$

Die molare Enthalpie \bar{H}_i^l der Waschmittelkomponenten H_2O und MEA berechnet sich dabei über die molare Standardbildungsenthalpie $\Delta \bar{H}_{B_i}^0$, eine Temperaturkorrektur und die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta \bar{H}_{V_i}(T)$:

$$\bar{H}_i^l = \Delta \bar{H}_{B_i}^0 + \int_{T^0}^T \bar{C}_{p_i}^{id}(T) dT - \Delta \bar{H}_{V_i}(T). \quad (3.74)$$

Der Beitrag der molaren Enthalpie der gelösten Komponenten \bar{H}_k^∞ berechnet sich zu

$$\bar{H}_k^\infty = \Delta \bar{H}_{B_k}^{\infty aq} + \int_{T^0}^T \bar{C}_{p_k}^{\infty aq}(T) dT. \quad (3.75)$$

Mit $\Delta \bar{H}_{B_k}^{\infty aq}$ wird hierbei die molare Standardbildungsenthalpie der gelösten Komponente k im Zustand der unendlichen Verdünnung in der wässrigen Phase bezeichnet. Entsprechend ist $\bar{C}_{p_k}^{\infty aq}$ die Wärmekapazität der gelösten Komponente k im Zustand der unendlichen Verdünnung in der wässrigen Phase.

Die molare Exzessenthalpie \bar{H}^E ergibt sich aus der partiellen Ableitung der Aktivitätskoeffizienten nach der Temperatur:

$$\bar{H}^E = -\bar{R}T^2 \sum_i x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}. \quad (3.76)$$

3.4 Anwendung der Trägerdampfdestillation auf die Waschmittelregeneration bei der CO_2 -Abtrennung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Anwendung der sog. *Trägerdampfdestillation* auf die Regeneration des Waschmittels bei der Rauchgaswäsche zur CO_2 -Abtrennung in Kohlekraftwerken. Bei der Trägerdampfdestillation wird das Siedeverhalten durch Zufuhr eines Hilfsstoffs beeinflusst [30]. Bei der Trägerdampfdestillation wird ausgenutzt, dass sich die nicht mischbaren Flüssigkeiten zweier Komponenten beim Sieden so verhalten, als wären sie jeweils alleine vorhanden. Der Partialdruck in der Gasphase entspricht dem Sättigungsdampfdruck. Folglich setzt sich der Gesamtdruck aus den Sättigungsdampfdrücken der beiden Komponenten zusammen. Es kommt somit zu einer Dampfdruckerhöhung und gleichzeitig zu einer Siedepunktserniedrigung. Praktische Anwendung findet die Trägerdampfdestillation in der Fettindustrie und beim Strippen beladener Waschmittel in der Erdölindustrie [30]. Bei Verwendung von Wasserdampf als Träger wird die Trägerdampfdestillation auch als Wasserdampfdestillation bezeichnet.

Die Trägerdampfdestillation soll im Folgenden am Beispiel Wasser–Hexan erläutert werden. Das (T, x, y) -Diagramm für das binäre Stoffsystem Wasser–Hexan ist in

Abbildung 3.5 dargestellt. Die zugrunde liegenden Daten für Siede- und Taulinie wurden in Aspen Plus V7.3 mit der NRTL Stoffdatenmethode berechnet. Die Daten für das Flüssig-Flüssig Phasengleichgewicht stammen aus [31]. Hexan (C_6H_{14}) ist in diesem System der Leichtsieder. Das Stoffsystem weist eine nahezu vollständige Mischungslücke auf, welche bedingt wird durch die starke Nichtidealität des Systems. Polares Wasser und im Vergleich dazu unpolares Hexan zeigen so geringe Wechselwirkungen, dass es zur Ausbildung der Mischungslücke kommt. Diese erkennt man in Abbildung 3.5 am über einen weiten Bereich waagrechten Verlauf der Siedelinie. Der Punkt, an dem sich Siede- und Taulinie berühren, ist der azeotrope Punkt. Da das Azeotrop in der Mischungslücke liegt, wird es als *Heteroazeotrop* bezeichnet.

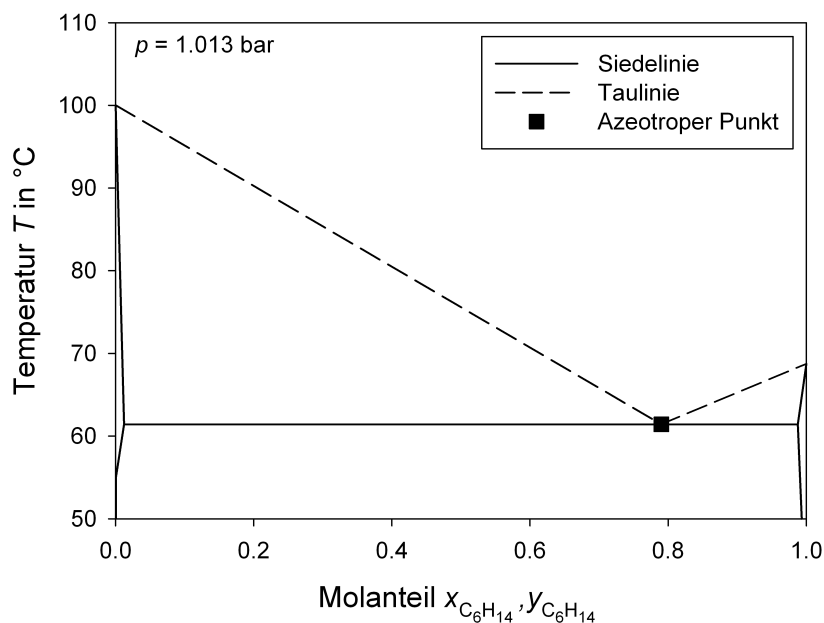


Abbildung 3.5: (T, x, y) -Diagramm bei $p = 1.013$ bar für das binäre Stoffsystem $H_2O-C_6H_{14}$ mit Heteroazeotrop

Durch das Ausbilden der Mischungslücke kommt es zu einer Dampfdruckerhöhung. Dies wird im Folgenden formelmäßig hergeleitet. Für die Partialdrücke p_{H_2O} und $p_{C_6H_{14}}$ wird das erweiterte Raoult'sche Gesetz, eine Vereinfachung von Gleichung (3.21), angesetzt

$$p_{H_2O} = y_{H_2O} p = \gamma_{H_2O} x'_{H_2O} p_{s,H_2O} \quad (3.77)$$

$$p_{C_6H_{14}} = y_{C_6H_{14}} p = \gamma_{C_6H_{14}} x''_{C_6H_{14}} p_{s,C_6H_{14}} \quad (3.78)$$

Mit ' wird hierbei die wässrige, mit '' die organische Flüssigphase gekennzeichnet. Bei einem Zweikomponentensystem und der Annahme einer vollständigen Mischungslücke folgt

$$x'_{H_2O} = 1 \quad (3.79)$$

$$x''_{C_6H_{14}} = 1 \quad (3.80)$$

Betrachtet man die beiden Teilsysteme ' und ', so beträgt, bedingt durch die vollständige Mischungslücke, der Aktivitätskoeffizient jeweils 1.

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \quad (3.81)$$

$$\gamma_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = 1. \quad (3.82)$$

Für die Partialdrücke von Wasser $p_{\text{H}_2\text{O}}$ und Hexan $p_{\text{C}_6\text{H}_{14}}$ ergibt sich

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = y_{\text{H}_2\text{O}} p = p_s \text{H}_2\text{O} \quad (3.83)$$

$$p_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = y_{\text{C}_6\text{H}_{14}} p = p_s \text{C}_6\text{H}_{14}. \quad (3.84)$$

Mit dem Gesetz von Dalton, wonach sich der Gesamtdruck p aus der Addition der Partialdrücke ergibt, folgt weiterhin

$$p = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = p_s \text{H}_2\text{O} + p_s \text{C}_6\text{H}_{14}. \quad (3.85)$$

Man erkennt die Dampfdruckerhöhung in Gleichung (3.85), beide Komponenten H_2O und C_6H_{14} liegen mit ihrem vollem Dampfdruck vor. Der Dampfdruck wird nicht durch Multiplikation mit Molanteilen $x'_{\text{H}_2\text{O}} < 1$ bzw. $x''_{\text{C}_6\text{H}_{14}} < 1$ „verkleinert“. Einher mit dieser Dampfdruckerhöhung geht eine Siedepunktserniedrigung. In Abbildung 3.5 ist das (T, x, y) -Diagramm bei einem Druck $p = 1.013$ bar dargestellt. Man erkennt die über einen weiten Bereich konstante Siedetemperatur von $T_s = 61.4^\circ\text{C}$. Die Siedetemperaturen der Reinstoffe betragen im Vergleich dazu $T_{s\text{C}_6\text{H}_{14}} = 68.7^\circ\text{C}$ und $T_{s\text{H}_2\text{O}} = 100.0^\circ\text{C}$. Bezogen auf die Siedetemperaturen der Reinstoffe zeigt sich somit eine Siedepunktserniedrigung.

Die Zusammensetzung des Azeotrops lässt sich aus Gleichung (3.85) herleiten. Für den rechten Ast der Taulinie in Abbildung 3.5 ergibt sich:

$$p = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = p_s \text{H}_2\text{O} + p_s \text{C}_6\text{H}_{14} \quad (3.86)$$

$$p = y_{\text{H}_2\text{O}} p + p_s \text{C}_6\text{H}_{14} = (1 - y_{\text{C}_6\text{H}_{14}}) p + p_s \text{C}_6\text{H}_{14} \quad (3.86)$$

$$p = \frac{p_s \text{C}_6\text{H}_{14}}{y_{\text{C}_6\text{H}_{14}}}. \quad (3.87)$$

Für den linken Ast der Taulinie ergibt sich:

$$p = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = p_s \text{H}_2\text{O} + p_s \text{C}_6\text{H}_{14} \quad (3.88)$$

$$p = p_s \text{H}_2\text{O} + y_{\text{C}_6\text{H}_{14}} p \quad (3.88)$$

$$p = \frac{p_s \text{H}_2\text{O}}{1 - y_{\text{C}_6\text{H}_{14}}}. \quad (3.89)$$

Durch Gleichsetzen der Gleichungen (3.87) und (3.89) folgt durch Umformen

$$y_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = \frac{p_s \text{C}_6\text{H}_{14}}{p_s \text{C}_6\text{H}_{14} + p_s \text{H}_2\text{O}}. \quad (3.90)$$

Die Zusammensetzung am azeotropen Punkt ist bei einer vollständigen Mischungslücke somit nur von den Dampfdrücken der Komponenten abhängig.

Das Konzept der Zugabe einer organischen, mit Wasser nicht mischbaren, Komponente in der Desorptionskolonne zur Regeneration des Waschmittels bei der CO_2 -Abtrennung wird ursprünglich bei [9] vorgeschlagen. Dabei wird in erster Linie darauf abgezielt den Druck im Desorber zu erhöhen. In [32] wird dieses Konzept der Zugabe einer organischen Komponente aufgegriffen und weiterentwickelt.

Im Folgenden wird zur besseren Unterscheidung zwischen der organischen Komponente und der organischen Phase die organische Komponente auch als Kohlenwasserstoff (KW) bezeichnet⁴.

In Abbildung 3.6 ist für das dreiphasige System CO_2 -MEA- H_2O -KW das chemische Gleichgewicht und das Phasengleichgewicht unter Annahme einer vollständigen Mischungslücke zusammengefasst. In der Gasphase tritt als zusätzliche Komponente im Vergleich zum zweiphasigen System der Kohlenwasserstoff auf, in der organischen Flüssigphase wird neben dem Kohlenwasserstoff auch CO_2 berücksichtigt.

Bei der Berechnung des Phasengleichgewichts wird für den Kohlenwasserstoff das Raoult'sche Gesetz verwendet, wie in Gleichung (3.21) angegeben. Für die physikalische Absorption von CO_2 in dem Kohlenwasserstoff wird das Henry'sche Gesetz, Gleichung (3.22), verwendet. Die molare Enthalpie des Kohlenwasserstoffs in der organischen Flüssigphase berechnet sich nach Gleichung (3.74).

Für die Anwendung der Trägerdampfdestillation bei der Regeneration des Waschmittels zur CO_2 -Abtrennung aus Kraftwerksrauchgasen ergeben sich zwei prinzipielle Anwendungsfälle. Diese zwei möglichen Anwendungsfälle werden bereits bei [9] beschrieben. Eine Möglichkeit besteht darin, die Temperatur im Reboiler wie bei der konventionellen zweiphasigen Regeneration auf etwa $T = 125^\circ\text{C}$ zu halten. Um diese Siedetemperatur des Gemischs aus Waschmittel und organischer Komponente zu erreichen, muss bedingt durch die Siedepunktserniedrigung der Druck angehoben werden. Ein höherer Druck ist vorteilhaft für eine auf die Abtrennung folgende Kompression des CO_2 .

Eine zweite Möglichkeit besteht darin, den Druck wie bei der konventionellen zweiphasigen Regeneration in der Desorptionskolonne auf etwa $p = 2$ bar zu belassen. Bedingt durch die Siedepunktserniedrigung kann zur Beheizung des Reboilers (minderwertigerer) Dampf bei niedrigerem Druck und niedrigerer Temperatur verwendet werden. Folglich kann dieser Dampf in den Kraftwerksturbinen auf ein niedrigeres Druckniveau entspannt werden, bevor der Dampf für die Beheizung des Reboilers aus den Turbinen entnommen werden muss. Für das Kraftwerk kann sich somit eine höhere Leistung ergeben.

⁴ In [32] werden als mögliche organische Komponenten neben Alkanen auch Fluoralkane vorgeschlagen. Da im Rahmen dieser Arbeit nur Alkane untersucht wurden, sollen an dieser Stelle Fluoralkane durch den Begriff Kohlenwasserstoff mit abgedeckt sein.

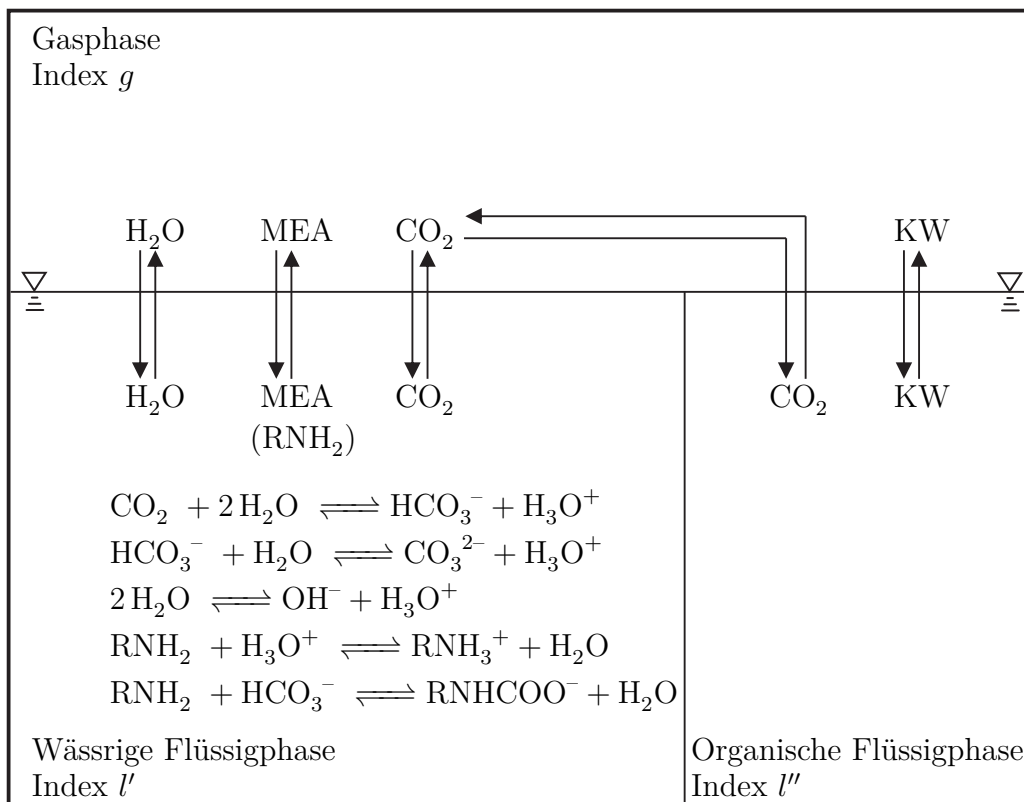


Abbildung 3.6: Chemisches Gleichgewicht und Phasengleichgewicht für das dreiphasige Stoffsystem CO₂-MEA-H₂O-KW

3.5 Absorptions-Desorptions-Prozesse zur CO₂-Abtrennung

In diesem Abschnitt werden die Absorptions-Desorptions-Prozesse zur CO₂-Abtrennung vorgestellt. Dabei wird zunächst der Prozess mit konventioneller zweiphasiger Regeneration des Waschmittels beschrieben. Anschließend wird der Prozess mit dreiphasiger Regeneration des Waschmittels unter Zugabe einer organischen Komponente vorgestellt. In beiden Fällen, ebenso wie im weiteren Verlauf dieser Arbeit, wird als Waschmittel eine Mischung aus Monoethanolamin und Wasser betrachtet. Im Anschluss an die Beschreibung der zwei Prozesse wird gezeigt, in welche Beiträge sich der spezifische Energiebedarf q aufschlüsseln lässt. Zum Abschluss dieses Abschnitts wird erläutert, wie sich die Bedingungen in der Desorptionskolonne thermodynamisch beschreiben lassen.

3.5.1 Absorptions-Desorptions-Prozess zur CO₂-Abtrennung mit zweiphasiger Regeneration

In Abbildung 3.7 ist das Fließbild eines Absorptions-Desorptions-Prozesses zur CO₂-Abtrennung mit konventioneller zweiphasiger Regeneration dargestellt. Das Rauchgas,

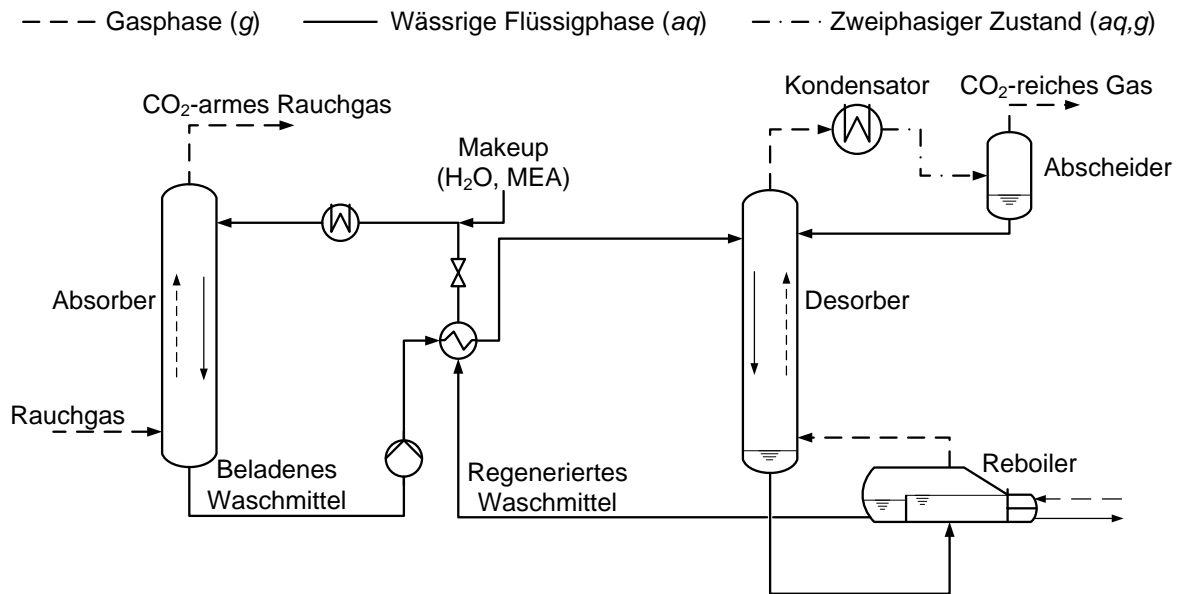


Abbildung 3.7: Fließbild eines Absorptions-Desorptions-Prozesses zur CO_2 -Abtrennung mit zweiphasiger Regeneration

das beispielsweise aus der Verbrennung eines Kohlekraftwerks stammt, wird nach entsprechender Vorbehandlung (Entstickung und Entschwefelung) am Sumpf der Absorptionskolonne zugeführt. Im Gegenstrom hierzu strömt das unbeladene oder nur zum Teil beladene Waschmittel. Das Waschmittel nimmt CO_2 auf und es laufen die im Abschnitt 3.1 beschriebenen chemischen Reaktionen ab. Das gereinigte Gas verlässt mit einem niedrigeren Anteil an CO_2 die Kolonne am Kopf. Am Sumpf verlässt das mit CO_2 beladene Waschmittel die Kolonne.

Das beladene Waschmittel wird in einem nächsten Schritt in einer Pumpe auf einen höheren Druck gebracht. Dabei wird das Waschmittel häufig auf einen so hohen Druck gebracht, dass es im auf die Pumpe folgenden Wärmeübertrager nicht zum Ausgasen von CO_2 kommt. In diesem Wärmeübertrager wird das beladene Waschmittel angewärmt.

Anschließend wird das angewärmte, beladene Waschmittel am Kopf der Desorptionskolonne zugeführt. Im Gegenstrom zur aufsteigenden Gasphase strömt das Waschmittel nach unten, wobei CO_2 aus dem Waschmittel gestrippt (entfernt) wird. Am Sumpf der Desorptionskolonne wird das Waschmittel abgezogen und dem Reboiler zugeführt. Dieser wird von außen mit Dampf beheizt, so dass aus dem Waschmittel hauptsächlich Wasser verdampft wird. Zu einem geringeren Teil werden bereits CO_2 ausgetrieben sowie geringe Mengen an MEA verdampft. Die so entstandene Gasphase wird als Aufdampf in die Kolonne zurückgeführt, wo sie im Gegenstrom zum Waschmittel nach oben strömt. Dabei wird kontinuierlich CO_2 aus dem Waschmittel gestrippt, im Gegenzug kondensiert Wasser.

Am Kopf der Kolonne verlässt das Gasmisch, das hauptsächlich CO_2 , H_2O sowie zu einem geringen Anteil MEA enthält, die Kolonne. Das Gemisch wird in einem

Tabelle 3.2: Typische Bedingungen bei der zweiphasigen Regeneration mit wässriger Monoethanolaminlösung

Druck Absorber	≈ 1 bar
Druck Desorber	≈ 2 bar
Temperatur Rauchgas am Absorbereintritt	40 °C
Temperatur Waschmittel am Absorbereintritt	40 °C
Temperatur Waschmittel im Reboiler	120 – 125 °C
Verhältnis Waschmittelmassenstrom zu Rauchgasmassenstrom	2-4
Massenanteil w_{MEA} des unbeladenen Waschmittels	0.3
Massenanteil $w_{\text{H}_2\text{O}}$ des unbeladenen Waschmittels	0.7

Wärmeübertrager, dem Kondensator, abgekühlt, wodurch hauptsächlich Wasser kondensiert. Das CO₂ verbleibt größtenteils in der Gasphase, so dass nach einer Gas-Flüssig-Phasentrennung im Abscheider ein CO₂-reiches Gas abgezogen werden kann. Dieses CO₂-reiche Gas kann anschließend einer Verdichtung zugeführt werden. Die kondensierte Flüssigphase aus dem Abscheider, die hauptsächlich Wasser enthält, wird als Rücklauf in die Kolonne zurückgeführt. Neben dem CO₂-reichen Gas ergibt sich als weiteres Produkt der Desorptionskolonne das regenerierte Waschmittel, das im Reboiler anfällt.

Nach der Regeneration wird das Waschmittel zunächst in dem bereits erwähnten Wärmeübertrager gegen das beladene Waschmittel aus dem Absorber abgekühlt. Anschließend wird das regenerierte Waschmittel auf den Druck in der Absorptionskolonne entspannt bevor es auf die endgültige Eintrittstemperatur für den Absorber abgekühlt wird. Auftretende Verluste an H₂O und MEA werden vor dem Abkühlen auf Absorbereintrittstemperatur als Makeup Strom zugeführt. Die Verluste ergeben sich durch die Anteile an H₂O und MEA, die den Prozess im Absorber und Desorber mit den Gasströmen verlassen.

Die typischen Bedingungen für die konventionelle zweiphasige Regeneration sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Um unterschiedliche Waschmittel oder auch Betriebsbedingungen, wie beispielsweise den Druck p im Desorber, vergleichen zu können, wird die im Reboiler über Dampf zugeführte Wärme $\dot{Q}_{\text{Reboiler}}$ auf den nach dem Abscheider gasförmig abgeführten Komponentenmassenstrom \dot{M}_{CO_2} im CO₂-reichen Gas bezogen. Der Quotient aus diesen Werten wird als spezifischer Energiebedarf q bezeichnet:

$$q = \frac{\dot{Q}_{\text{Reboiler}}}{\dot{M}_{\text{CO}_2\text{-reiches Gas}}} \quad (3.91)$$

Der spezifische Energiebedarf wird angegeben in $\frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$ oder ist äquivalent dazu in der Literatur auch häufig zu finden in $\frac{\text{GJ}}{\text{t CO}_2}$. Eine Vergleichbarkeit zwischen unterschiedlichen Waschmitteln oder Betriebsbedingungen ist jedoch nur dann gegeben, wenn der

Abtrenngrad $\eta_{\text{Abtrenngrad}}$, das heißt der Anteil an CO_2 aus dem Rauchgas (Index RG), der abgetrennt wird, konstant gehalten wird. Der Abtrenngrad ist definiert als

$$\eta_{\text{Abtrenngrad}} = \frac{\dot{N}_{\text{CO}_2}^{\text{CO}_2\text{-reiches Gas}}}{\dot{N}_{\text{CO}_2}^{\text{RG}}} = 1 - \frac{\dot{N}_{\text{CO}_2}^{\text{CO}_2\text{-armes RG}}}{\dot{N}_{\text{CO}_2}^{\text{RG}}} . \quad (3.92)$$

Bei der Post-Combustion Abtrennung findet man als typische Größenordnung für den Abtrenngrad Werte von 85 – 90 %. Im Gegensatz zu anderen Absorptionsprozessen zur CO_2 -Abtrennung, wie beispielsweise bei der Erdgas- oder Synthesegasreinigung, findet bei der Rauchgasreinigung aus energetischen und wirtschaftlichen Gründen keine Feinreinigung des Rauchgases bis in den „parts per million“ (ppm) Bereich statt. Für MEA liegen die Literaturwerte für den spezifischen Energiebedarf q bei einem CO_2 -Abtrenngrad von 90 % im Bereich von $3.6 - 4.0 \frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$ [33]. Der spezifische Energiebedarf setzt sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen, diese werden im Abschnitt 3.5.3 detailliert aufgeschlüsselt.

3.5.2 Absorptions-Desorptions-Prozess zur CO_2 -Abtrennung mit dreiphasiger Regeneration

In Abbildung 3.8 ist der Ausschnitt des Fließbilds um die Desorptionskolonne eines Absorptions-Desorptions-Prozesses mit dreiphasiger Regeneration dargestellt. Die im Vergleich zur konventionellen zweiphasigen Regeneration zusätzliche organische Komponente wird zusammen mit dem beladenen Waschmittel am Kopf der Desorptionskolonne zugeführt. Wie in Abschnitt 3.4 wird im Folgenden zur besseren Unterscheidung zwischen der organischen Komponente und der organischen Phase die organische Komponente als Kohlenwasserstoff bezeichnet.

Im Gegenstrom zum aufsteigenden Gas strömen die wässrige und organische Flüssigphase nach unten. Am Sumpf der Kolonne werden die Flüssigphasen abgezogen und in den Reboiler geleitet. Im Reboiler bildet sich die in Abschnitt 3.4 erläuterte Mischungslücke aus. Das Gas, das dadurch erzeugt wird, dass der Reboiler von außen mit Dampf beheizt wird, hat demnach azeotrope Zusammensetzung. Dieser Gasstrom wird als Aufdampf zurück in die Desorptionskolonne geleitet, wo er im Gegenstrom zu den beiden Flüssigphasen aufsteigt.

Am Kopf der Kolonne wird der Gasstrom abgezogen und zunächst abgekühlt, wobei eine partielle Kondensation stattfindet. Dabei bilden sich zwei flüssige Phasen, eine leichte organische sowie eine schwere wässrige, so dass es sich insgesamt um ein dreiphasiges Gemisch handelt. Dieses Gemisch wird aufgetrennt in einen CO_2 -reichen Gasstrom, die beiden Flüssigphasen werden als Rücklauf zurück in die Kolonne geleitet. Im Reboiler fallen neben dem Aufdampf zwei weitere Produktströme an. Zum einen das regenerierte Waschmittel, zum anderen die organische Phase. Letztere wird zurück zum Kopf der Kolonne geleitet und dort zusammen mit dem Makeup Strom des Kohlenwasserstoffs wieder eingespeist. Der Makeup Strom ersetzt hierbei anfallende

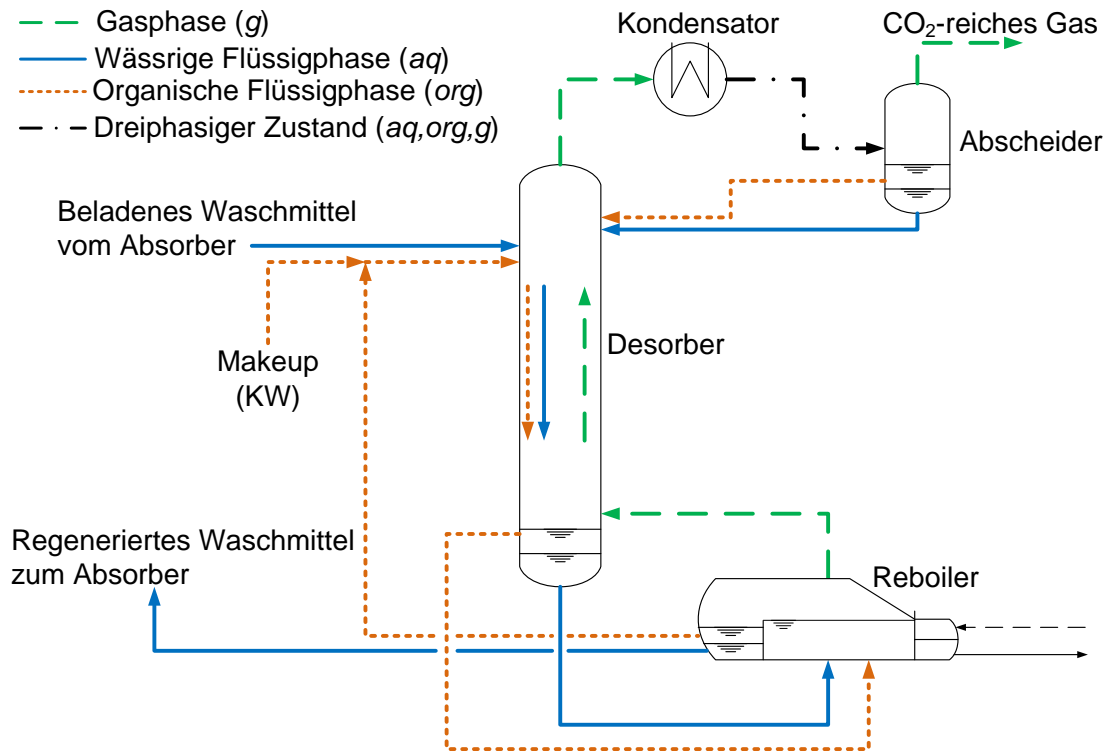


Abbildung 3.8: Ausschnitt des Fließbilds um die Desorptionskolonne eines Absorptions-Desorptions-Prozesses mit dreiphasiger Regeneration

Verluste des Kohlenwasserstoffs über den CO₂-reichen Produktgasstrom. Bei Annahme einer vollständigen Mischungslücke ist im regenerierten Waschmittel hingegen kein Kohlenwasserstoff enthalten.

Abbildung 3.9 zeigt das gesamte Fließbild eines Absorptions-Desorptions-Prozesses mit dreiphasiger Regeneration. Bei Annahme einer vollständigen Mischungslücke bleibt der Absorber unberührt von der Zugabe des Kohlenwasserstoffs im Desorber.

3.5.3 Aufschlüsselung der Beiträge zum spezifischen Energiebedarf

Der Energiebedarf $\dot{Q}_{\text{Reboiler}}$ setzt sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen. Für den Fall der konventionellen zweiphasigen Regeneration, siehe Abschnitt 3.5.1, sind dies im Einzelnen:

- Feed anwärmen \dot{Q}_F, q_F
- Rücklauf anwärmen \dot{Q}_{RL}, q_{RL}
- Desorption von CO₂ \dot{Q}_{Des}, q_{Des}
- Stripddampf erzeugen \dot{Q}_{SD}, q_{SD}

Aus den einzelnen Beiträgen zum Energiebedarf $\dot{Q}_{\text{Reboiler}}$ ergeben sich die spezifischen Werte jeweils durch Division des jeweiligen Beitrags durch den abgetrennten Komponentenmassenstrom $\dot{M}_{\text{CO}_2}^{\text{CO}_2\text{-reiches Gas}}$.

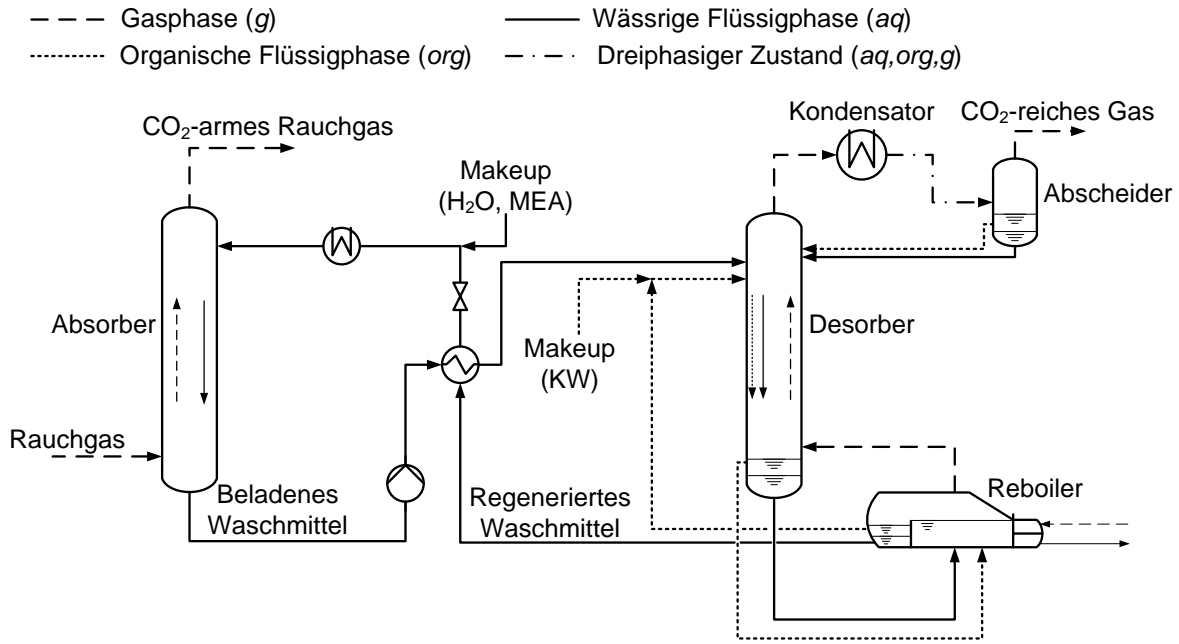


Abbildung 3.9: Fließbild eines Absorptions-Desorptions-Prozesses zur CO_2 -Abtrennung mit dreiphasiger Regeneration

Für die dreiphasige Regeneration, siehe Abschnitte 3.5.2, ergeben sich folgende zusätzliche Beiträge:

- Organisches Feed anwärmen $\dot{Q}_{F_{org}}, q_{F_{org}}$
- Organischen Rücklauf anwärmen $\dot{Q}_{RL_{org}}, q_{RL_{org}}$
- Organischen Strippdampf erzeugen $\dot{Q}_{SD_{org}}, q_{SD_{org}}$

Mit den nachfolgenden Gleichungen können die verschiedenen Beiträge näherungsweise bestimmt werden. Zunächst werden die Gleichungen für die vier Beiträge angegeben, die sowohl bei der zweiphasigen als auch bei der dreiphasigen Regeneration auftreten:

$$\dot{Q}_F = \dot{N}_F^l (\bar{H}_{\text{Reboiler}}^l - \bar{H}_F^l) \quad (3.93)$$

$$\dot{Q}_{RL} = \dot{N}_{RL}^l (\bar{H}_{\text{Reboiler}}^l - \bar{H}_{RL}^l) \quad (3.94)$$

$$\dot{Q}_{Des} = (\dot{N}_{\text{CO}_2}^{g(1)} - \dot{N}_F^g \text{CO}_2) \Delta \bar{H}_{Des\text{CO}_2, \text{MEA}} \quad (3.95)$$

$$\dot{Q}_{SD} = (\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}^{g(1)} - \dot{N}_F^g \text{H}_2\text{O}) \Delta \bar{H}_{V_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.96)$$

Der Beitrag zur Anwärmung des Feeds, Gleichung (3.93), berechnet sich aus dem Molstrom des flüssigen Feeds \dot{N}_F^l multipliziert mit der Differenz der molaren Enthalpien der wässrigen Flüssigphase am Austritt und am Eintritt der Desorptionskolonne. Der Eintrittszustand ist derjenige des Feeds \bar{H}_F^l , der Austrittszustand entspricht dem Zustand im Reboiler $\bar{H}_{\text{Reboiler}}^l$. Die molaren Enthalpien werden dabei berechnet wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben. Die Berechnung von \dot{Q}_F in Gleichung (3.93) ist eine näherungsweise Bestimmung, da der folgende Effekt nicht berücksichtigt wird: über die Höhe des Desorbers geht CO_2 in die Gasphase über während H_2O kondensiert. Folglich

ändert sich der Molenstrom \dot{N}_F^l , genauso wie sich die Zusammensetzung der wässrigen Flüssigphase über die Kolonnenhöhe ändert. Durch die geänderte Zusammensetzung ändert sich auch der Wert der molaren Enthalpie \bar{H}^l .

Der Beitrag zur Anwärmung des Rücklaufs, Gleichung (3.94), wird analog zum Beitrag zur Anwärmung des Feeds berechnet. Als Molenstrom wird hierbei der Wert des Rücklaufs \dot{N}_{RL}^l verwendet und die dazugehörige molare Enthalpie \bar{H}_{RL}^l für den Eintrittszustand. Der Austrittszustand entspricht wiederum dem Zustand im Reboiler $\bar{H}_{\text{Reboiler}}^l$. Für den Beitrag zur Anwärmung des Rücklaufs in Gleichung (3.94) gilt wie für den Beitrag zur Anwärmung des Feeds, dass es sich um eine näherungsweise Berechnung handelt.

Der Beitrag zur Desorption von CO₂, Gleichung (3.95), berechnet sich als Produkt aus dem Molenstrom des desorbierten CO₂ und der molaren Desorptionsenthalpie $\Delta\bar{H}_{DesCO_2,MEA}$. Der Molenstrom des desorbierten CO₂ berechnet sich seinerseits aus dem Molenstrom $\dot{N}_{CO_2}^{g(1)}$, welcher die Desorptionskolonne gasförmig verlässt, vermindert um den Molenstrom $\dot{N}_{FCO_2}^g$, der bereits gasförmig in die Kolonne eintritt^{5,6}. Die molare Desorptionsenthalpie $\Delta\bar{H}_{DesCO_2,MEA}$ ist streng genommen über die Kolonnenhöhe nicht konstant. Für die Berechnung in Gleichung (3.95) wird jedoch ein konstanter Wert verwendet.

Der Beitrag zur Erzeugung von Stripddampf, Gleichung (3.96), wird aus dem Molenstrom an Stripddampf multipliziert mit der molaren Verdampfungsenthalpie von Wasser $\Delta\bar{H}_{V_{H_2O}}$ bestimmt. Der Molenstrom an Stripddampf wird aus dem Molenstrom $\dot{N}_{H_2O}^{g(1)}$ berechnet, der die Desorptionskolonne gasförmig verlässt, vermindert um den Molenstrom $\dot{N}_{FH_2O}^g$, der bereits gasförmig in die Kolonne eintritt. Im Reboiler wird zunächst ein deutlich größerer Stripddampfstrom erzeugt. Ein Großteil dieses Stroms kondensiert jedoch über die Kolonnenhöhe. Die hierbei freiwerdende Kondensationswärme wird für die Anwärmung von Feed und Rücklauf sowie für die Desorption von CO₂ genutzt. Lediglich der Stripddampfstrom, der nicht mehr energetisch genutzt werden kann, ist für die Berechnung des Beitrags q_{Des} zum spezifischen Energiebedarf entscheidend. Dieser Stripddampfstrom wird durch die Differenz in Gleichung (3.96) erfasst.

⁵ Mit (1) wird an dieser Stelle die oberste Stufe der Kolonne indiziert.

⁶ $\dot{N}_{FCO_2}^g$ ergibt sich durch die Anwärmung im Wärmeübertrager, siehe Abbildung 3.7. Dabei ist der Druck im Wärmeübertrager zwar in der Regel so hoch gewählt, dass es im Wärmeübertrager selbst nicht zum Ausgasen von CO₂ kommt. Beim Eintritt in die Desorptionskolonne wird der Strom jedoch auf den im Desorber herrschenden Druck entspannt und je nach Temperaturniveau geht ein Teil des CO₂ in die Gasphase über.

Der Beitrag zur Desorption von CO_2 , siehe Gleichung (3.95), bleibt von der Zugabe des Kohlenwasserstoffs unberührt. Die zusätzlichen Beiträge durch die organische Phase bei der dreiphasigen Regeneration berechnen sich wie folgt:

$$\dot{Q}_{F_{org}} = \dot{N}_{F_{org}}^l \left(\bar{H}_{\text{Reboiler}_{org}}^l - \bar{H}_{F_{org}}^l \right) \quad (3.97)$$

$$\dot{Q}_{RL_{org}} = \dot{N}_{RL_{org}}^l \left(\bar{H}_{\text{Reboiler}_{org}}^l - \bar{H}_{RL_{org}}^l \right) \quad (3.98)$$

$$\dot{Q}_{SD_{org}} = \dot{N}_{\text{KW}}^{g(1)} \Delta \bar{H}_{V_{\text{KW}}} \cdot \quad (3.99)$$

Der Beitrag zur Anwärmung des organischen Feeds in Gleichung (3.97) berechnet sich analog zu Gleichung (3.93). Der Molenstrom des flüssigen organischen Feeds $\dot{N}_{F_{org}}^l$ wird multipliziert mit der Differenz der molaren Enthalpien für die organische Phase am Austritt und am Eintritt der Desorptionskolonne. Für den Eintrittszustand wird die molare Enthalpie des organischen Feeds $\bar{H}_{F_{org}}^l$ verwendet. Für den Austrittszustand wird die molare Enthalpie der organischen Phase im Reboiler $\bar{H}_{\text{Reboiler}_{org}}^l$ verwendet.

Der Beitrag zur Anwärmung des organischen Rücklaufs in Gleichung (3.98) berechnet sich entsprechend als Produkt aus dem Molenstrom des organischen Rücklaufs $\dot{N}_{RL_{org}}^l$ und der Differenz der molaren Enthalpien für den Rücklauf. Als Eintrittszustand wird die molare Enthalpie des organischen Rücklaufs verwendet $\bar{H}_{RL_{org}}^l$. Für den Austrittszustand wird wiederum die molare Enthalpie der organischen Phase im Reboiler $\bar{H}_{\text{Reboiler}_{org}}^l$ verwendet.

Der Beitrag $\dot{Q}_{SD_{org}}$ in Gleichung (3.99) zur Erzeugung von organischem Strippdampf berechnet sich aus dem Molenstrom des Kohlenwasserstoffs $\dot{N}_{\text{KW}}^{g(1)}$, der die Desorptionskolonne gasförmig verlässt, multipliziert mit der molaren Verdampfungsenthalpie $\Delta \bar{H}_{V_{\text{KW}}}$. Im Gegensatz zu Gleichung (3.96) muss in diesem Fall kein gasförmiges Feed subtrahiert werden. Die organische Phase hat am Eintritt in die Desorptionskolonne in etwa Reboilertemperatur T_{Reboiler} , siehe auch Abbildung 3.8. Die Reboilertemperatur entspricht der Siedetemperatur des Gemischs, das Gemisch siedet aufgrund des Heteroazeotrops niedriger als die Einzelkomponenten, siehe Abschnitt 3.4. Daher ist die organische Phase, nur für sich betrachtet, unterkühlt und folglich hat das organische Feed auch keinen gasförmigen Anteil.

3.5.4 Thermodynamische Beschreibung der Bedingungen bei der Desorption

Bei [9] wird folgende Gleichung angegeben, die die thermodynamische Beschreibung der Bedingungen in der Desorptionskolonne ermöglichen soll:

$$\left(\frac{y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{CO}_2}} \right)_{T_{\text{Kopf}}} = \left(\frac{y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{CO}_2}} \right)_{T_{\text{Sumpf}}} \cdot \exp \left(\frac{\Delta \bar{H}_{Des\text{CO}_2, \text{Amin}} - \Delta \bar{H}_{V_{\text{H}_2\text{O}}}}{\bar{R}} \left(\frac{1}{T_{\text{Kopf}}} - \frac{1}{T_{\text{Sumpf}}} \right) \right) \cdot \quad (3.100)$$

Das Verhältnis der Molanteile im Gas $y_{\text{H}_2\text{O}}$ zu y_{CO_2} wird bei einer niedrigen Temperatur am Kopf der Kolonne T_{Kopf} aus dem Verhältnis der Molanteile bei einer hohen Temperatur am Sumpf der Kolonne T_{Sumpf} unter Berücksichtigung der molaren Desorptionsenthalpie von CO₂ im Amin $\Delta\bar{H}_{\text{DesCO}_2,\text{Amin}}$ und der molaren Verdampfungsenthalpie für Wasser $\Delta\bar{H}_{\text{VH}_2\text{O}}$ bestimmt. Darüber hinaus geht die allgemeine Gaskonstante \bar{R} in die Gleichung ein.

Betrachtet man die einzelnen Anteile der Gleichung (3.100), so lässt sich folgendes angeben:

$$\left(\frac{y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{CO}_2}}\right)_{T_{\text{Kopf}}} = \underbrace{\left(\frac{y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{CO}_2}}\right)_{T_{\text{Sumpf}}}}_{\gg 1} \cdot \underbrace{\exp\left(\frac{\Delta\bar{H}_{\text{DesCO}_2,\text{MEA}} - \Delta\bar{H}_{\text{VH}_2\text{O}}}{\bar{R}} \left(\frac{1}{T_{\text{Kopf}}} - \frac{1}{T_{\text{Sumpf}}}\right)\right)}_{> 1}$$

Die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta\bar{H}_{\text{VH}_2\text{O}}$ beträgt in etwa 40 kJ/mol. Für die Absorptionsenthalpie $\Delta\bar{H}_{\text{AbsCO}_2,\text{MEA}}$ wird ein Wert von -80 kJ/mol CO₂, für die Desorptionsenthalpie $\Delta\bar{H}_{\text{DesCO}_2,\text{MEA}}$ entsprechend $+80$ kJ/mol CO₂ angenommen. Für die Differenz aus Desorptionsenthalpie und Verdampfungsenthalpie gilt im Falle von MEA folglich $\Delta\bar{H}_{\text{DesCO}_2,\text{MEA}} - \Delta\bar{H}_{\text{VH}_2\text{O}} > 0$. Da die Temperatur T_{Kopf} am Kopf der Kolonne geringer ist als die Temperatur T_{Sumpf} am Sumpf der Kolonne, gilt für die Differenz der reziproken Werte > 0 .

Am Sumpf der Kolonne wird zunächst sehr viel mehr Strippdampf in Form von gasförmigem H₂O erzeugt als CO₂ desorbiert wird und es gilt $y_{\text{H}_2\text{O}} > y_{\text{CO}_2}$. Für das Verhältnis der Molanteile folgt $y_{\text{H}_2\text{O}}/y_{\text{CO}_2} \gg 1$. Für die Exponentialfunktion in obiger Gleichung gilt $\exp(\dots) > 1$. Folglich müsste das Verhältnis der Molanteile $y_{\text{H}_2\text{O}}/y_{\text{CO}_2}$ zum Kopf der Kolonne hin größer werden. Da aber auch bei der konventionellen zweiphasigen Regeneration das Verhältnis von $y_{\text{H}_2\text{O}}/y_{\text{CO}_2}$ zum Kopf der Kolonne hin abnimmt, kann die angegebene Gleichung (3.100) in dieser Form nicht korrekt sein.

Im Folgenden soll daher eine von der Struktur her ähnliche, jedoch modifizierte Gleichung zur thermodynamischen Abschätzung der Bedingungen bei der Desorption hergeleitet werden. Ausgangspunkt sind die Gleichung von Clausius-Clapeyron und die Gibbs-Helmholtz Gleichung zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks bzw. des Henry-Koeffizienten.

Die Gleichung von Clausius-Clapeyron lautet

$$\frac{d \ln p_s}{d(1/T)} = -\frac{\Delta\bar{H}_V}{\bar{R}}. \quad (3.101)$$

Integriert von Sumpf bis Kopf der Desorptionskolonne ergibt sich unter der Annahme, dass die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta\bar{H}_V$ in dem betrachteten Temperaturbereich konstant ist

$$\ln(p_s(T_{\text{Kopf}})) - \ln(p_s(T_{\text{Sumpf}})) = -\frac{\Delta\bar{H}_V}{\bar{R}} \left(\frac{1}{T_{\text{Kopf}}} - \frac{1}{T_{\text{Sumpf}}} \right). \quad (3.102)$$

Durch Anwenden der Logarithmengesetze folgt

$$\ln \frac{p_s(T_{\text{Kopf}})}{p_s(T_{\text{Sumpf}})} = -\frac{\Delta\bar{H}_V}{\bar{R}} \left(\frac{1}{T_{\text{Kopf}}} - \frac{1}{T_{\text{Sumpf}}} \right). \quad (3.103)$$

Es folgt

$$p_s(T_{\text{Kopf}}) = p_s(T_{\text{Sumpf}}) \cdot \exp \left(-\frac{\Delta\bar{H}_V}{\bar{R}} \left(\frac{1}{T_{\text{Kopf}}} - \frac{1}{T_{\text{Sumpf}}} \right) \right). \quad (3.104)$$

Zur Indizierung der Komponente wird im Folgenden k verwendet, um die Unterscheidung zu der desorbierenden Komponente i und zum Waschmittel j zu ermöglichen, siehe auch Gleichung (3.114) und die dazugehörige Erläuterung.

Für die Sättigungsdampfdrücke p_s kann das erweiterte Raoult'sche Gesetz, eine Vereinfachung von Gleichung (3.21), angesetzt werden:

$$y_k p = \gamma_k x_k p_{sk}. \quad (3.105)$$

Aufgelöst nach dem Sättigungsdampfdruck p_s ergibt sich

$$p_{sk} = \frac{y_k p}{\gamma_k x_k}. \quad (3.106)$$

Bei Annahme eines konstanten Drucks p über die Kolonne ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung (3.106) in (3.104)

$$\left(\frac{y_k}{\gamma_k x_k} \right)_{T_{\text{Kopf}}} = \left(\frac{y_k}{\gamma_k x_k} \right)_{T_{\text{Sumpf}}} \cdot \exp \left(-\frac{\Delta\bar{H}_{V_k}}{\bar{R}} \left(\frac{1}{T_{\text{Kopf}}} - \frac{1}{T_{\text{Sumpf}}} \right) \right). \quad (3.107)$$

Analog zur obigen Herleitung ergibt sich für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz Gleichung

$$\frac{d \ln H_{ij}}{d(1/T)} = -\frac{\Delta\bar{H}_{Des_{ij}}}{\bar{R}}. \quad (3.108)$$

Diese Gleichung findet sich beispielsweise auch in [21]. Integriert von Sumpf bis Kopf der Kolonne ergibt sich unter der Annahme einer konstanten Desorptionsenthalpie $\Delta\bar{H}_{Desij}$ analog zu Gleichung (3.103):

$$\ln \frac{H_{ij}(T_{\text{Kopf}})}{H_{ij}(T_{\text{Sumpf}})} = -\frac{\Delta\bar{H}_{Desij}}{\bar{R}} \left(\frac{1}{T_{\text{Kopf}}} - \frac{1}{T_{\text{Sumpf}}} \right). \quad (3.109)$$

Es folgt

$$H_{ij}(T_{\text{Kopf}}) = H_{ij}(T_{\text{Sumpf}}) \cdot \exp \left(-\frac{\Delta\bar{H}_{Desij}}{\bar{R}} \left(\frac{1}{T_{\text{Kopf}}} - \frac{1}{T_{\text{Sumpf}}} \right) \right). \quad (3.110)$$

Für den Henry-Koeffizienten H_{ij} kann das verallgemeinerte Henrysche Gesetz, eine Vereinfachung von Gleichung (3.22), angesetzt werden:

$$y_i p = \gamma_i^* x_i H_{ij}. \quad (3.111)$$

Aufgelöst nach dem Henry Koeffizienten H_{ij} ergibt sich

$$H_{ij} = \frac{y_i p}{\gamma_i^* x_i}. \quad (3.112)$$

Bei Annahme eines konstanten Drucks p über die Kolonne ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung (3.112) in (3.110)

$$\left(\frac{y_i}{\gamma_i^* x_i} \right)_{T_{\text{Kopf}}} = \left(\frac{y_i}{\gamma_i^* x_i} \right)_{T_{\text{Sumpf}}} \cdot \exp \left(-\frac{\Delta\bar{H}_{Desij}}{\bar{R}} \left(\frac{1}{T_{\text{Kopf}}} - \frac{1}{T_{\text{Sumpf}}} \right) \right). \quad (3.113)$$

Gleichung (3.107) dividiert durch Gleichung (3.113) ergibt schließlich folgende Gleichung zur Beschreibung der Bedingungen bei der Desorption:

$$\left(\frac{\frac{y_k}{\gamma_k x_k}}{\frac{y_i}{\gamma_i^* x_i}} \right)_{T_{\text{Kopf}}} = \left(\frac{\frac{y_k}{\gamma_k x_k}}{\frac{y_i}{\gamma_i^* x_i}} \right)_{T_{\text{Sumpf}}} \cdot \exp \left(\frac{\Delta\bar{H}_{Desij} - \Delta\bar{H}_{V_k}}{\bar{R}} \left(\frac{1}{T_{\text{Kopf}}} - \frac{1}{T_{\text{Sumpf}}} \right) \right). \quad (3.114)$$

Die grundsätzliche Struktur von Gleichung (3.100) bleibt erhalten, neben den Molanteilen im Gas y_k und y_i gehen jedoch auch die Molanteile in der Flüssigkeit x_k und x_i sowie die Aktivitätskoeffizienten γ_k und γ_i^* mit ein. Mit Index i wird die zu desorbierende Komponente, mit Index j das Waschmittel und mit Index k die Strippkomponente gekennzeichnet. In einem Zweikomponentensystem kennzeichnen Index j und k dieselbe Komponente, die dann sowohl Waschmittel als auch Strippkomponente ist. Dies wird in Kapitel 8 anhand des binären Stoffsystems CO₂-Methanol erläutert.

3.6 Kraftwerk

Für die ganzheitliche Betrachtung von Kraftwerk mit integrierter CO₂-Abtrennung wird für den Kraftwerksteil das Referenzkraftwerk Nordrhein-Westfalen als Basis zugrunde gelegt [34]. Dabei handelt es sich um ein 600 MW Steinkohlekraftwerk, die Zusammensetzung sowie der Heizwert der Kohle finden sich in Tabelle 3.3. Die angegebenen Werte sind vergleichbar zu den in [35] angegebenen Werten.

Tabelle 3.3: Stoffeigenschaften Steinkohle [34]

Heizwert	25.0 $\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$
Zusammensetzung in Massen-%	
Wasser	7.5
Asche	14.0
flüchtige Bestandteile ⁷	30.0
Stickstoff	1.5
Schwefel	0.6
Chlor	< 0.01

Die wichtigsten Kraftwerkparameter finden sich in Tabelle 3.4. Der angegebene Wirkungsgrad liegt bei 45.9 % und damit auf dem derzeitigen Stand der Technik [35]. Das Prozessfließbild des Wasser-Dampfkreislaufes ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Bei dem Prozess handelt es sich um einen Wasser-Dampfkreislauf mit Hochdruck-, Mitteldruck- und Niederdruckturbine mit einfacher Zwischenüberhitzung. Die Rauchgasreinigung wird, abgesehen vom Prozess der CO₂-Abtrennung, nicht berücksichtigt. Das heißt Entstickung (DENOX), Entstaubung und Entschwefelung (REA), die in [34] berücksichtigt werden, werden im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt.

3.6.1 Integration der CO₂-Abtrennung ins Kraftwerk

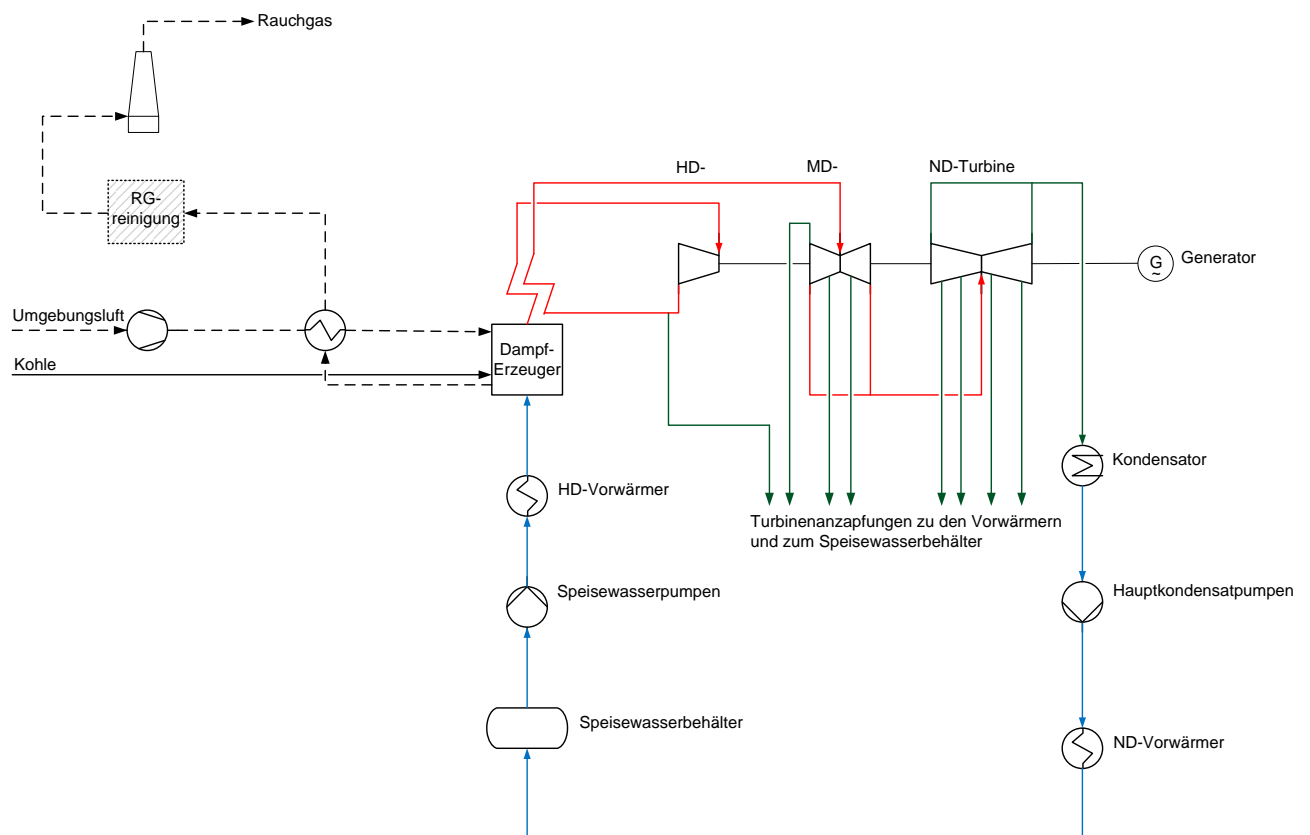
Zur Integration der CO₂-Abtrennung in ein Kraftwerk findet man in der Literatur eine Vielzahl von Arbeiten. Bei [36] wird das Potential zukünftiger Verbesserungen untersucht. Dabei wird der Einfluss von Fortschritten sowohl im Bereich der Waschmittel als auch im Bereich von Apparaten und des Prozesses berücksichtigt.

Bei [37] wird die Integration einer Aminwäsche in ein 350 MW Braunkohlekraftwerk untersucht. Dabei werden neben einer Integration und Optimierung der internen Ströme auch alternative Konfigurationen mit zusätzlichen Gasturbinen oder Gasbrennern zur Bereitstellung der benötigten Energie für die CO₂-Abtrennung berücksichtigt. Dieselben Autoren untersuchen in [38] speziell die Integration der CO₂-Kompression in den Wasser-Dampfkreislauf des Kraftwerks. Bei [39] wird die Optimierung des Wärmeübertragernetzwerks bei der Integration der CO₂-Abtrennung untersucht.

⁷ bezogen auf die wasser- und aschefreie Substanz

Tabelle 3.4: Kraftwerksparameter

Bruttokraftwerksleistung $P_{el, \text{brutto}}$	600 MW
Nettokraftwerksleistung $P_{el, \text{netto}}$	555.5 MW
Nettowirkungsgrad η_{netto}	45.9 %
Speisewasserendtemperatur	303.4 °C
Dampfparameter:	
Massenstrom Dampf vor Hochdruckturbine	435 $\frac{\text{kg}}{\text{s}}$
Druck vor Hochdruckturbine	285 bar
Temperatur vor Hochdruckturbine	600 °C
Druck vor Mitteldruckturbine	60 bar
Temperatur vor Mitteldruckturbine	620 °C
Druck vor Niederdruckturbine	5.5 bar
Temperatur vor Niederdruckturbine	269 °C
Kondensationsdruck	45 mbar
Luftzahl λ	1.15

**Abbildung 3.10:** Prozessfließbild des Wasser-Dampfkreislaufs des Referenzkraftwerks Nordrhein-Westfalen [34]

In [40] wird die CO₂-Abtrennung in einem 600 MW Steinkohlekraftwerk mit einer Kaliumcarbonatlösung, die mit Piperazin aktiviert ist, untersucht. Derselbe Autor untersucht in [41] den Einfluss der Absorptionseenthalpie auf den spezifischen Energiebedarf q . Dabei wird argumentiert, dass die Suche nach Waschmitteln mit niedrigerer Absorptionseenthalpie nicht zielführend ist. In der Dissertation [42] desselben Autors wird ein semi-empirisches Modell für die CO₂-Abtrennung in ein Kraftwerksmodell in EBSILON®*Professional* integriert. Dabei werden eine Reihe von Waschmitteln wie beispielsweise MEA, Piperazin, MDEA+Piperazin und weitere untersucht.

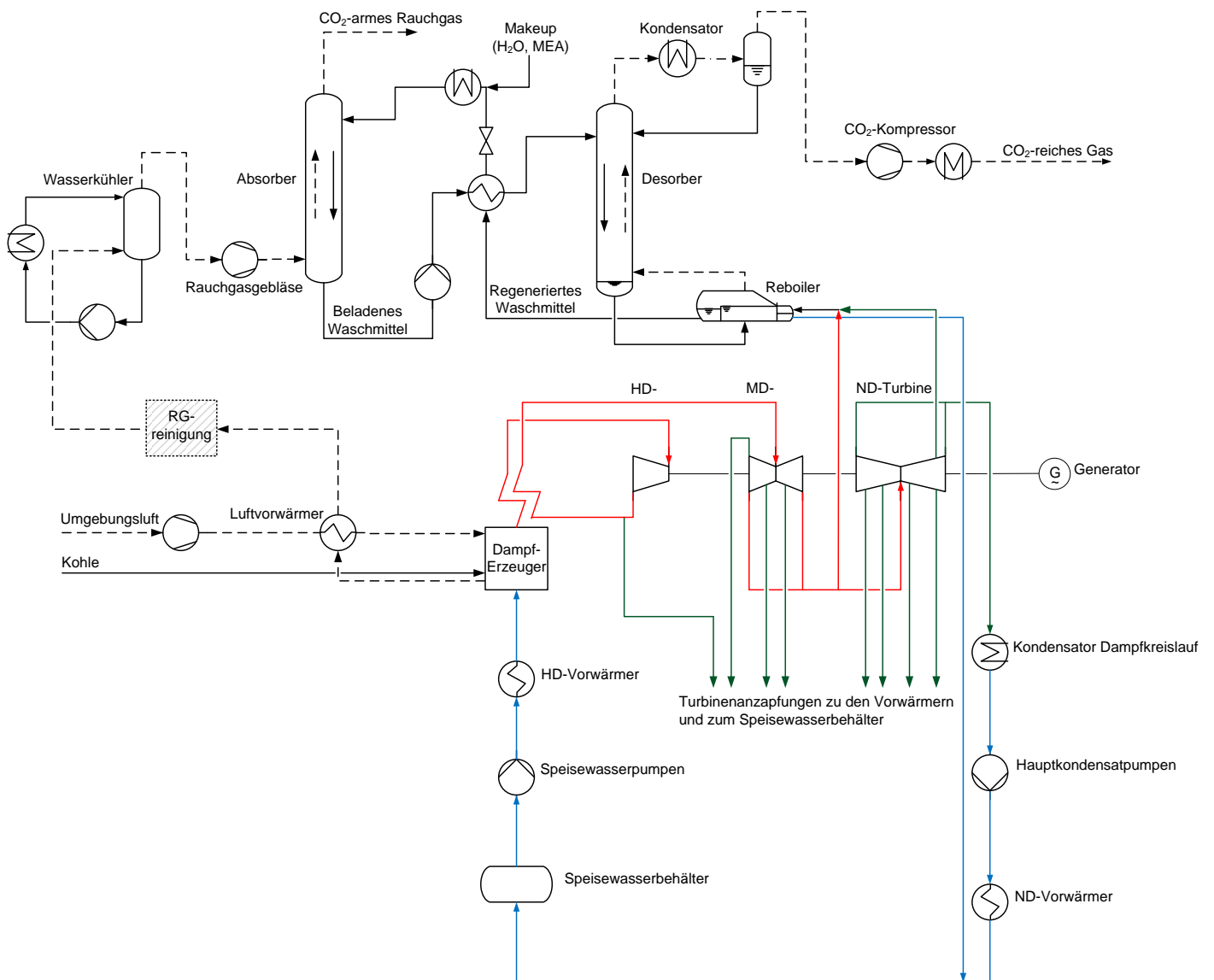
In einer weiteren Dissertation [43] wird die energetische Integration der CO₂-Abtrennung in den Kraftwerksprozess analysiert. Hierzu wird das Referenzkraftwerk Nordrhein-Westfalen ebenfalls in EBSILON®*Professional* modelliert. Die CO₂-Abtrennung wird in Aspen Custom Modeler® abgebildet. Weiterhin wird in der Dissertation untersucht, welche Wirkungsgradverbesserungen sich durch die Integration der bei der CO₂-Abtrennung anfallenden Wärmeströme durch eine Wärmepumpe, einen Organic Rankine Cycle oder einen Kalina Kreisprozess ergeben.

Ausgehend vom Prozessfließbild des Wasser-Dampfkreislaufs in Abbildung 3.10 ist die Integration der CO₂-Abtrennung in Abbildung 3.11 dargestellt, wie sie im Rahmen dieser Arbeit betrachtet wurde. Im Unterschied zu Abbildung 3.10 ist zusätzlich der Luftstrom dargestellt, der bei der Verbrennung der Kohle benötigt wird. Das entstehende heiße Rauchgas wird genutzt um die Luft vorzuwärmen. Anschließend erfolgt die konventionelle Reinigung des Rauchgases. Diese Reinigung umfasst, wie auf Seite 36 erwähnt, Entstickung, Entstaubung und Entschwefelung. Die Reinigung ist im Fließbild schraffiert dargestellt, da dieser Teil in der folgenden Arbeit nicht berücksichtigt wird.

Nach der konventionellen Reinigung wird das Rauchgas zunächst auf etwa 40 °C abgekühlt. Dies geschieht durch direkten Kontakt in einem Wasserkühler (engl. Direct Contact Cooler). Anschließend wird das Rauchgas über ein Gebläse in den Absorber geleitet. Durch das Gebläse kann der Druckverlust der Kolonne überwunden werden. Zur weiteren Beschreibung der CO₂-Abtrennung siehe Abschnitt 3.5.1. Die weitere Kopplung zwischen Kraftwerksprozess und CO₂-Abtrennung ergibt sich über die Beheizung des Reboilers. Hier kann, je nach Temperaturniveau im Reboiler, zur Beheizung Dampf aus der Überströmleitung von Mitteldruck- zu Niederdruckturbine (im Fließbild rot gekennzeichnet) [32, 42, 44] oder Dampf aus der Niederdruckturbine (grün gekennzeichnet) verwendet werden. Das Kondensat aus dem Reboiler (blau gekennzeichnet) wird vor dem Speisewasserbehälter wieder in den Wasser-Dampfkreislauf eingespeist. Nach der CO₂-Abtrennung, die bereits in den Abschnitten 3.5.1 und 3.5.2 behandelt wurde, wird das CO₂ in einer mehrstufigen Kompression verflüssigt.

3.6.2 Exergieanalyse

Für eine erste Bewertung der Varianten zur CO₂-Abtrennung wurden im Rahmen dieser Arbeit Exergieanalysen durchgeführt. Diese sollen eine erste Abschätzung erlauben, welches Kombination von spezifischem Energiebedarf q und Reboilertemperatur T_{Reboiler}

Abbildung 3.11: Kraftwerk mit integrierter CO₂-Abtrennung

den niedrigsten Wirkungsgradverlust für Kraftwerk mit integrierter CO₂-Abtrennung aufweist. Dabei wurden zwei Modelle betrachtet. Bei dem ersten Modell handelt es sich um eine einfache Exergieanalyse mit Hilfe des Carnot-Faktors. Das zweite betrachtete Modell stammt von Oexmann, [40], hier geht ein zusätzlicher Wirkungsgrad neben dem Carnot-Faktor ein.

Der Carnot-Faktor gibt an, inwieweit ein Wärmestrom *maximal* in mechanische Arbeit umgewandelt werden kann [45]. Übertragen auf den Wasser-Dampfkreislauf eines Kohlekraftwerks gibt der Carnot-Faktor an, welche mechanische Leistung durch die Entspannung eines bestimmten Dampfstroms in einer Turbine erbracht werden kann. Stattdessen wird dieser Dampfstrom jedoch für die Beheizung des Reboilers verwendet, siehe Abschnitte 3.5.1 und 3.6.1. Der Carnot-Faktor ist wie folgt definiert:

$$\eta_{\text{Carnot}} = \left(1 - \frac{T_u}{T_o}\right) = \left(1 - \frac{T_{\text{Kondensator Dampfkreislauf}}}{T_{\text{Reboiler}} + \Delta T}\right). \quad (3.115)$$

Der Carnot-Faktor ist somit nur eine Funktion einer unteren T_u und einer oberen Temperatur T_o , bei der Wärme aufgenommen bzw. abgegeben wird. Für das Kraftwerk mit integrierter CO₂-Abtrennung ist die obere Temperatur, bei der Wärme abgegeben wird, die Temperatur des Dampfes zur Beheizung des Reboilers. Diese Temperatur wird ausgedrückt über die Siedetemperatur des Waschmittels im Reboiler T_{Reboiler} zuzüglich einer treibenden Temperaturdifferenz ΔT für die Wärmeübertragung von Dampf auf das Waschmittel. Die untere Temperatur, bei der die Wärme aufgenommen wird, ist die Temperatur des Kondensators im Wasser-Dampfkreislauf $T_{\text{Kondensator Dampfkreislauf}}$. Bis auf dieses Temperaturniveau würde ohne CO₂-Abtrennung der entnommene Dampf in den Turbinen des Kraftwerks zur Stromerzeugung genutzt werden.

In den zusätzlichen Wirkungsgrad η_{eff} für das Modell von Oexmann geht der Druck des zur Beheizung des Reboilers verwendeten Dampfes in folgende Zahlenwertgleichung ein:

$$\eta_{\text{eff}} = 0.7855 + 0.01485 p_s \quad \text{mit } p_s \text{ in mbar.} \quad (3.116)$$

Für beide Varianten der Exergieanalyse wird von dem spezifischen Energiebedarf q , einer thermischen Größe, derjenige Anteil E_q bestimmt, der mechanische Arbeit verrichten kann. Da im Kraftwerk dieser Anteil nicht für die Stromerzeugung zur Verfügung steht kann E_q als spezifischer Exergieverlust betrachtet werden.

Für die einfache Exergieanalyse wird dieser spezifische Exergieverlust E_q folgendermaßen bestimmt:

$$E_q = \eta_{\text{Carnot}} q = \left(1 - \frac{T_{\text{Kondensator Dampfkreislauf}}}{T_{\text{Reboiler}} + \Delta T}\right) q. \quad (3.117)$$

Für die Exergieanalyse nach Oexmann ergibt sich

$$E_q = \eta_{\text{eff}} \eta_{\text{Carnot}} q = (0.7855 + 0.01485 p_s) \left(1 - \frac{T_{\text{Kondensator Dampfkreislauf}}}{T_{\text{Reboiler}} + \Delta T} \right) q. \quad (3.118)$$

Für den Druck im Kondensator des Wasser-Dampfkreislaufs wird mit einem Wert von 45 mbar gerechnet, siehe Tabelle 3.4. Dies entspricht einer Kondensationstemperatur $T_{\text{Kondensator Dampfkreislauf}} \approx 31^\circ\text{C} = 304.15\text{ K}$. Für die treibende Temperaturdifferenz ΔT im Reboiler werden 10 K angenommen. Zusammen mit der Siedetemperatur im Reboiler ergibt sich die dampfseitig benötigte Temperatur. Aus dieser Temperatur des Dampfes wird der zugehörige Sättigungsdampfdruck p_s bestimmt, der für die Exergieanalyse nach Oexmann benötigt wird.

Aufbauend auf dem spezifischen Exergieverlust E_q kann auch ohne detailliertes Kraftwerksmodell eine erste Abschätzung zum Wirkungsgradverlust getroffen werden. Hierzu wird der Massenstrom an CO_2 im Rauchgas näherungsweise bestimmt. Dies geschieht mit Hilfe des Massenanteils an Kohlenstoff in der verwendeten Kohle, dem Heizwert der Kohle und dem Wirkungsgrad eines Kraftwerks ohne CO_2 -Abtrennung. Aus diesem Massenstrom an CO_2 im Rauchgas, einem Abtrenngrad an CO_2 und dem spezifischen Exergieverlust E_q kann ein Absolutwert E_Q (in Megawatt) für den Exergieverlust durch CO_2 -Abtrennung berechnet werden. Zieht man letzteren Wert von der Nettokraftwerksleistung ohne CO_2 -Abtrennung ab, ergibt sich die endgültige Nettokraftwerksleistung inklusive CO_2 -Abtrennung. Aus dieser Kraftwerksleistung kann der Wirkungsgrad berechnet werden, der sich mit CO_2 -Abtrennung für die jeweiligen Varianten ergibt. Diese Berechnung wird mit konkreten Zahlen in Kapitel 6 durchgeführt.

3.7 Lösen nichtlinearer Gleichungssysteme

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Grundlagen und Begriffe zum Lösen von nichtlinearen Gleichungssystemen erläutert. Für eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Algorithmen sei an dieser Stelle auf die Literatur [46, 47] verwiesen. Bei der Lösung eines nichtlinearen Gleichungssystems $F(v)$ wird ein Vektor v gesucht, für den $F(v) = 0$ gilt. Der Vektor v soll l Unbekannte und das Gleichungssystem k Gleichungen enthalten. Aufgeschlüsselt lässt sich schreiben

$$F(v) = F(v_1, \dots, v_l) = \begin{pmatrix} F_1(v_1, \dots, v_l) \\ F_2(v_1, \dots, v_l) \\ \vdots \\ F_k(v_1, \dots, v_l) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.119)$$

Bei der mathematischen Beschreibung des kombinierten chemischen und Phasengleichgewichts handelt es sich um ein nichtlineares Gleichungssystem. Das System ist nichtlinear, da beispielsweise in Gleichung (3.11) der Aktivitätskoeffizient $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ und

der Molanteil $x_{\text{H}_2\text{O}}$ als nichtlinearer Term auftreten. Umformuliert ergibt sich dafür beispielsweise die Gleichung

$$F(v) = \frac{\gamma_{\text{OH}^-}^* \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}^*}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^2} \frac{x_{\text{OH}^-} x_{\text{H}_3\text{O}^+}}{x_{\text{H}_2\text{O}}^2} - K_1(T) = 0. \quad (3.120)$$

Diese Gleichung ist nur eine der Gleichungen im nichtlinearen Gleichungssystem. Für die vollständige Auflistung aller Gleichungen und Unbekannten siehe Abschnitt 4.2. Gesucht wird in obiger Gleichung der Vektor v , mit den Einträgen $v = (x_{\text{OH}^-}, x_{\text{H}_3\text{O}^+}, x_{\text{H}_2\text{O}})^T$. Die Aktivitätskoeffizienten γ_i in Gleichung (3.120) können entweder als weitere Einträge in dem Vektor v betrachtet werden. In diesem Fall müssten die Gleichungen zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten, siehe Abschnitt 3.3.1, in das System der nichtlinearen Gleichungen aufgenommen werden. Alternativ können die Aktivitätskoeffizienten außerhalb des nichtlinearen Gleichungssystems bestimmt werden. In diesem Fall muss iteriert werden, da die Aktivitätskoeffizienten ihrerseits abhängig sind von den Molanteilen x_i . In der vorliegenden Arbeit wird letztere Variante realisiert.

Zur Lösung einer nichtlinearen Gleichung oder eines Systems von nichtlinearen Gleichungen existieren eine Vielzahl von Algorithmen. Der Großteil basiert auf dem Newton-Verfahren. Dabei wird ausgehend von einem Startwert $v^{(n)}$ in der n -ten Iteration ein neuer Schätzwert $v^{(n+1)}$ für die folgende Iteration mit folgender Vorschrift ermittelt:

$$v^{(n+1)} = v^{(n)} - \frac{F(v^{(n)})}{F'(v^{(n)})}. \quad (3.121)$$

$F'(v)$ ist die erste Ableitung der Funktion F an der Stelle v . Im mehrdimensionalen Fall wird für ein System von k nichtlinearen Gleichungen und l Unbekannten anstelle von $F'(v)$ die Jacobi-Matrix $J(v)$ eingesetzt. Die Jacobi-Matrix enthält die ersten partiellen Ableitungen:

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial v_1} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial v_l} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F_k}{\partial v_1} & \dots & \frac{\partial F_k}{\partial v_l} \end{pmatrix}. \quad (3.122)$$

Das Newton-Verfahren ist lokal konvergent, das heißt das Verfahren konvergiert bei ausreichend guten Startwerten. Häufig sind die Startwerte jedoch nicht ausreichend nah an der tatsächlichen Lösung, so dass es zu Konvergenzschwierigkeiten kommen und Konvergenz nicht sichergestellt werden kann. Für das einstufige Phasengleichgewicht in Abschnitt 4.2 müssen 18 Startwerte bestimmt werden. Für eine Kolonne mit n Gleichgewichtsstufen ergeben sich entsprechend $18 \cdot n$ Startwerte. Für Kolonnen mit 10 Stufen, siehe Tabelle 5.4, müssen folglich 180 Startwerte vorgegeben werden. Diese Anzahl verdeutlicht die Schwierigkeit, allein durch die Wahl der Startwerte, bei größeren Gleichungssystemen Konvergenz sicherzustellen.

Abhilfe schaffen global konvergente Lösungsverfahren. Dabei wird häufig das Newton-Verfahren kombiniert mit einem zweiten Verfahren, welches die globale Konvergenz

sicherstellt. Dies geschieht auf Kosten der Konvergenzgeschwindigkeit, das heißt das zusätzliche Verfahren konvergiert langsamer, ist aber auch für schlechtere Startwerte erfolgreich bei der Lösung des Gleichungssystems.

In der Regel wird bei diesen global konvergenten Algorithmen zunächst in jeder Iteration das Newton-Verfahren oder eine Modifikation hiervon getestet [47]. Ist der vom Newton-Verfahren berechnete Schritt zielführend, so wird er verwendet. Zielführend heißt in diesem Zusammenhang, dass man sich der (mehrdimensionalen) Nullstelle von F annähert. Dies in der Regel gleichbedeutend mit einer Verringerung des Absolutwertes von F im Vergleich zur vorherigen Iteration. Ist der Schritt des Newton-Verfahrens hingegen nicht sinnvoll, wird der Schritt ausgeführt, den das globale Verfahren berechnet. Mit dieser Strategie wird bei ausreichender Nähe zur tatsächlichen Lösung letztlich das Newton-Verfahren zum Einsatz kommen. In ausreichender Nähe zur tatsächlichen Lösung wird damit auch die schnelle lokale Konvergenz beibehalten. Gleichzeitig ist das Verfahren aber auch global konvergent. Solche Verfahren werden in [47] als Quasi-Newton-Verfahren bezeichnet⁸.

Für die globalen Verfahren sollen an dieser Stelle zwei Ansätze kurz vorgestellt werden. Ein möglicher Ansatz ist eine kürzere Schrittweite zu wählen, falls der vollständige Newton-Schritt nicht zielführend ist. Bei der Bestimmung der Schrittweite wird die Richtung des Newton-Schritts rückverfolgt (engl. Backtracking). Die Richtung des Newton-Schritts wird also beibehalten, die Schrittlänge jedoch kürzer gewählt. In der Literatur ist diese Methode als *Line-Search*-Verfahren bekannt [47].

Ein weiterer Ansatz sind sogenannte *Trust-Region*-Verfahren. Dabei wird zunächst abgeschätzt, in welcher Region die Näherung in Gleichung (3.121) vertrauenswürdig ist (engl. to be trusted). Innerhalb dieser Region wird zunächst die Schrittweite gewählt und erst anschließend die Richtung des Schritts. Eine Methode, um wiederum den Schritt des Trust-Region-Verfahrens zu bestimmen ist das sogenannte dogleg-Verfahren (in [47] als double dogleg step bezeichnet). Auf dem dogleg-Verfahren basiert der im Rahmen dieser Arbeit und in MATLAB bereits implementierte trust-region-dogleg Algorithmus. Die Implementierung in MATLAB basiert ihrerseits wieder auf einer Fortran Routine, die in [46] dokumentiert ist.

Ein wichtiger Punkt beim Lösen nichtlinearer Gleichungssysteme mit mehreren Unbekannten ist dafür zu sorgen, dass sich sowohl die Einträge im Vektor v als auch die Funktionen F jeweils in einer ähnlichen Größenordnung bewegen. Dies wird auch als *Skalierung* bezeichnet. Übertragen auf die CO_2 -Abtrennung in der vorliegenden Arbeit liegt beispielsweise der Molenstrom des H_3O^+ -Ions im Absorber in der Größenordnung $\mathcal{O}(10^{-8} \text{ mol/s})$, die Temperatur hingegen in einer Größenordnung von $\mathcal{O}(330 \text{ K})$. Beim Lösen des nichtlinearen Gleichungssystems führt dies dazu, dass Variablen wie der Molenstrom des H_3O^+ -Ions, die im Vergleich sehr klein sind, keinen nennenswerten Einfluss bei der Wahl der Richtung sowie der Länge des Schritts haben und somit nahezu ignoriert werden [47].

⁸ Als Quasi-Newton-Verfahren werden häufig auch Verfahren bezeichnet, bei denen die Ableitungen approximiert werden [48].

Ein möglicher Ausweg besteht darin, die Einheiten so anzupassen, dass die Variablen in etwa dieselbe Größenordnung aufweisen. In obigem Beispiel könnte der Molenstrom des H_3O^+ -Ions in Nanomol angegeben werden, das heißt $10^{-9} \text{ mol/s} = 1 \text{ nmol/s}$. Damit wäre die Größenordnung des Molenstroms $\mathcal{O}(10 \text{ nmol/s})$ und damit näher an der Größenordnung der Temperatur. Problematisch an diesem Vorgehen ist jedoch die Tatsache, dass zum einen für jede Variable die Anpassung vorgenommen werden muss und zum anderen die Größenordnungen der Variablen a priori bekannt sein müssen. Besser geeignet erscheint in diesem Fall die Verwendung einer diagonalen Skalierungsmatrix, bei der auf der Hauptdiagonalen die Größenordnungen der jeweiligen Variablen stehen. Die Größenordnungen können dabei zunächst aus den Startwerten zum Lösen des nichtlinearen Gleichungssystems ermittelt werden. Anschließend kann die Skalierungsmatrix in jeder Iteration aktualisiert werden. Hierfür wird die Größenordnung jedes Eintrags $v_1 \dots v_l$ in der aktuellen Iteration bestimmt. Die Vorgabe der Skalierungsmatrix für den Vektor v ist bereits im trust-region-dogleg Algorithmus von MATLAB implementiert.

Neben der Skalierung auf der Ebene des Vektors v können unterschiedliche Größenordnungen auch bei den Funktionen F zu Konvergenzproblemen führen. Als Beispiel sollen die Reaktionen (III) und (V b) betrachtet werden. Die dazugehörigen mathematischen Formulierungen für das Massenwirkungsgesetz finden sich in Gleichung (3.11) bzw. (3.13). Der temperaturabhängige Verlauf der Gleichgewichtskonstanten K_{III} und K_{Vb} in Abbildung 3.2(c) bzw. Abbildung 3.2(e) zeigt deutliche Unterschiede, was die Größenordnungen der Gleichgewichtskonstanten betrifft. Diese Unterschiede wirken sich auf die Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems aus. An dieser Stelle sei auf [47] für eine weiterführende Beschreibung dieser Problematik verwiesen.

Im Gegensatz zur Skalierungsmatrix für die Einträge im Vektor v ist im trust-region-dogleg Algorithmus von MATLAB für die Skalierung der Zielfunktionen F keine Option vorgesehen. Aus diesem Grund wird eine Skalierung der Zielfunktionen direkt in das Modell implementiert.

4 Modellierung

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Modelle erläutert, die im Rahmen dieser Arbeit erstellt wurden. Dabei wird zunächst in Abschnitt 4.1 der Flash-Algorithmus vorgestellt, wobei das zugrundeliegende nichtlineare Gleichungssystem zur Beschreibung des chemischen und Phasengleichgewichts separat in Abschnitt 4.2 erläutert wird. Anschließend wird in Abschnitt 4.3 das Modell des Absorptions-Desorptions-Prozesses zur CO₂-Abtrennung vorgestellt bevor in Abschnitt 4.4 das Modell des Gesamtprozesses inklusive Kraftwerk beschrieben wird.

4.1 Flash-Algorithmus

In diesem Abschnitt wird der Algorithmus vorgestellt, mit dem das kombinierte chemische und Phasengleichgewicht gelöst wird, siehe Abschnitt 3.1 bzw. 3.2. Dieser Algorithmus wird im Folgenden als Flash-Algorithmus bezeichnet. Das Flussdiagramm des Algorithmus ist in den Abbildungen 4.1-4.4 dargestellt. Auf diesem Algorithmus basieren auch die Kolonnenmodelle im Absorptions-Desorptions-Prozess, siehe Abschnitt 4.3. Hierzu sind kleinere Modifikationen nötig, prinzipiell wird jedoch auch für eine n -stufige Kolonne der folgende Algorithmus gelöst. Dies geschieht, indem für die gesamte Kolonne ein Gleichungssystem aufgestellt wird und alle Stufen parallel gelöst werden.

In einem ersten Schritt werden verschiedene Variablen initialisiert, beispielsweise die Anzahl der Stufen n , die Anzahl der nichtlinearen Gleichungen F sowie der Lösungsvektor v . Letzterer hat die Dimension **Anzahl der Unbekannten einer Stufe** \times **Anzahl der Stufen**. Für den (einstufigen) Flash-Algorithmus beträgt die Anzahl der Stufen $n = 1$. Darüber hinaus werden auch Vektoren für die Aktivitätskoeffizienten γ_i und die Fugazitätskoeffizienten φ_i erstellt. Beide Vektoren werden zunächst als Einsvektor definiert, das heißt $\gamma_i = 1$, $\varphi_i = 1$. In einem nächsten Schritt wird zum einen gewählt, ob ein p, H -Flash oder ein p, T -Flash berechnet werden soll. Außerdem wird die Auswahl getroffen, wie die Startwerte $v^{(0)}$ zum Lösen des nichtlinearen Gleichungssystems ermittelt werden. Es wird entweder ein Skript ausgeführt, in dem die Startwerte zum Lösen des nichtlinearen Gleichungssystems bestimmt werden. Alternativ dazu werden die Ergebnisse eines vorherigen, konvergenten Laufs als Startwerte verwendet. Anschließend werden diverse Konstanten geladen, darunter beispielsweise die Molmassen \bar{M}_i , kritische Größen T_{ki}, p_{ki}, ω_i , die allgemeine Gaskonstante \bar{R} und die Binärparameter für das ElectrolyteNRTL Modell.

Im nächsten Schritt werden die Bedingungen, das heißt Druck p und Temperatur T_{ein} definiert. Für einen p, T -Flash wird außerdem die Austrittstemperatur T_{aus} festgelegt. Für den unbekanntem Wärmestrom \dot{Q} muss ein Startwert angegeben werden. Für

einen p, H -Flash wird hingegen der Wärmestrom \dot{Q} festgelegt. Für die unbekannte Austrittstemperatur T_{aus} muss entsprechend ein Startwert angegeben werden.

Neben den definierten Bedingungen wie Druck und Temperatur wird weiterhin das zugeführte Feed benötigt, hier werden die einzelnen Komponentenmolenströme \dot{N}_{Fi}^l und \dot{N}_{Fi}^g angegeben.

Je nach der gewählten Option für die Bestimmung der Startwerte $v^{(0)}$ werden im nächsten Schritt die Ergebnisse eines konvergenten Laufs geladen. In diesem Fall sollten die gewählten Bedingungen für Druck und Temperatur sowie die Werte des Feeds in einem ähnlichen Bereich liegen wie die des konvergenten Laufs. Die Vorteile dieser Option liegen in der in den meisten Fällen schnelleren Konvergenz, verglichen mit den mit Hilfe des Skripts ermittelten Startwerten. Letztere Möglichkeit hingegen ist flexibler was die Bedingungen wie Druck und Temperatur sowie das Feed betrifft, da die Ermittlung der Startwerte abhängig vom Feed und den gewählten Bedingungen erfolgt.

Der Hauptteil des Algorithmus beginnt mit dem Prüfen der Abbruchbedingungen. Hierzu wird getestet, ob die Änderung bei den Aktivitätskoeffizienten und den Fugazitätskoeffizienten zwischen zwei Iterationen hinreichend klein ist. Zusätzlich wird überprüft, ob der Unterschied bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_r der Reaktionen ausreichend klein ist. Dazu werden die Gleichgewichtskonstanten über die temperaturabhängigen Korrelationen einerseits und über die Massenwirkungsgesetze andererseits bestimmt und miteinander verglichen. Dieses Kriterium ist zwar in der Regel erfüllt, wenn das nichtlineare Gleichungssystem erfolgreich gelöst wurde. Durch die sehr kleinen Werte mancher Gleichgewichtskonstanten, siehe Abbildung 3.2, und die im Abschnitt 3.7 angesprochene Problematik des Skalierens auf Ebene der Zielfunktionen F , wurde die zusätzliche Überprüfung implementiert. Durch das Initialisieren werden die Variablen ϵ_{γ_i} , ϵ_{φ_i} und $K_{\text{Relativer Fehler}}$ so belegt, dass die Schleife beim ersten Mal garantiert durchlaufen wird.

Aus dem Vektor $v^{(0)}$ mit den Startwerten für das nichtlineare Gleichungssystem, in dem unter anderem die Komponentenmolenströme \dot{N}_i^l und \dot{N}_i^g gespeichert sind, werden die Molanteile x_i , X_i und y_i bestimmt. Für die Berechnung des Pitzer-Debye-Hückel Anteils am Aktivitätskoeffizienten werden diverse Waschmittelgrößen benötigt. Die Dielektrizitätskonstante ϵ_{WM} , die Dichte ρ_{WM} , die Molmasse \bar{M}_{WM} sowie das molare Volumen \bar{V}_{WM} , jeweils bezogen auf das salzfreie Waschmittel. Bei dem salzfreien Waschmittel handelt es sich um das unbeladene Waschmittel ohne CO_2 , folglich liegen auch keine Ionen (Salze) vor [16, 18]. Weiterhin wird für die Berechnung des Born Anteils $\gamma_{i\text{Born}}$, siehe Gleichung (3.32), die Dielektrizitätskonstante von Wasser $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ berechnet.

In [18] sind die Algorithmen zur Lösung des chemischen Gleichgewichts und des Phasengleichgewichts voneinander getrennt. Zunächst wird das chemische, anschließend das Phasengleichgewicht gelöst. Vor der ersten Berechnung des chemischen Gleichgewichts werden die Aktivitätskoeffizienten $\gamma_i = 1$ gesetzt. Erst im Anschluss an die erstmalige Berechnung des chemischen Gleichgewichts werden die Aktivitätskoeffizienten bestimmt.

Analog werden vor der ersten Berechnung des Phasengleichgewichts die Fugazitätskoeffizienten $\varphi_i = 1$ gesetzt. Im Gegensatz dazu werden in dem hier beschriebenen Algorithmus bereits vor dem erstmaligen Lösen des nichtlinearen Gleichungssystems die Aktivitäts- und Fugazitätskoeffizienten bestimmt. Durch dieses Vorgehen zeigte sich ein besseres Konvergenzverhalten, selbst in den Fällen, in denen geschätzte Startwerte verwendet wurden.

Bevor die Aktivitätskoeffizienten γ_i in der aktuellen Iteration bestimmt werden, wird der Wert aus der letzten Iteration als $\gamma_i^{(0)}$ gespeichert. Aus dem Vergleich von γ_i und $\gamma_i^{(0)}$ wird der Fortschritt der Iteration beurteilt, siehe hierzu auch das Abbruchkriterium ϵ_{γ_i} . Dazu wird die relative Abweichung ϵ_{γ_i} zwischen den Aktivitätskoeffizienten aus aktueller und vorhergehender Iteration bestimmt. Analog zu den Aktivitätskoeffizienten wird mit den Fugazitätskoeffizienten φ_i verfahren. Zusätzlich werden die Fugazitätskoeffizienten im Sättigungszustand φ_{si} bestimmt, letztere werden für das Raoult'sche Gesetz, siehe Gleichung (3.21), benötigt.

Für das Lösen des nichtlinearen Gleichungssystems wird zunächst noch die diagonale Skalierungsmatrix belegt. Außerdem werden je nach Iterationsfortschritt die Toleranzen festgelegt, die für die Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems gelten sollen. Je mehr Iterationen absolviert werden umso kleiner werden dabei die Toleranzen gesetzt. Darüber hinaus können für die Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems in MATLAB die maximale Zahl der Iterationen festgelegt werden.

Wird für das nichtlineare Gleichungssystem keine Lösung gefunden wird von MATLAB automatisiert eine entsprechende Fehlermeldung ausgegeben und der Programmablauf gestoppt. Nach erfolgreicher Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems werden die Reaktionskonstanten $K_r(x_i, \gamma_i)$ entsprechend den Gleichungen (3.9-3.13) berechnet und verglichen mit den Werten der Reaktionskonstanten $K_r(T)$ nach Gleichung (3.1).

Im nächsten Schritt wird überprüft, ob einer der Komponentenmolenströme \dot{N}_i im Lösungsvektor v negativ ist oder ob einer der Einträge von v eine komplexe Zahl ist. In beiden Fällen wird eine entsprechende Fehlermeldung ausgegeben. Ist dies nicht der Fall wird geprüft, ob die Abbruchbedingungen der `while`-Schleife erfüllt sind. Falls nicht wird mit einer weiteren Iteration fortgefahren.

Sind die Abbruchbedingungen der Iteration bezüglich ϵ_{γ_i} , ϵ_{φ_i} und $K_{\text{Relativer Fehler}}$ erfüllt, werden die Molenströme der Flüssigphase \dot{N}^l und der Gasphase \dot{N}^g berechnet. Darüber hinaus wird die Austrittstemperatur T_{aus} ausgegeben. Weiterhin werden die Beladung des Waschmittels α sowie der Gasanteil V_{frac} und der Flüssigkeitsanteil L_{frac} berechnet. Zuletzt wird der Lösungsvektor v abgespeichert, so dass er als Startwert für spätere Rechnungen zur Verfügung steht.

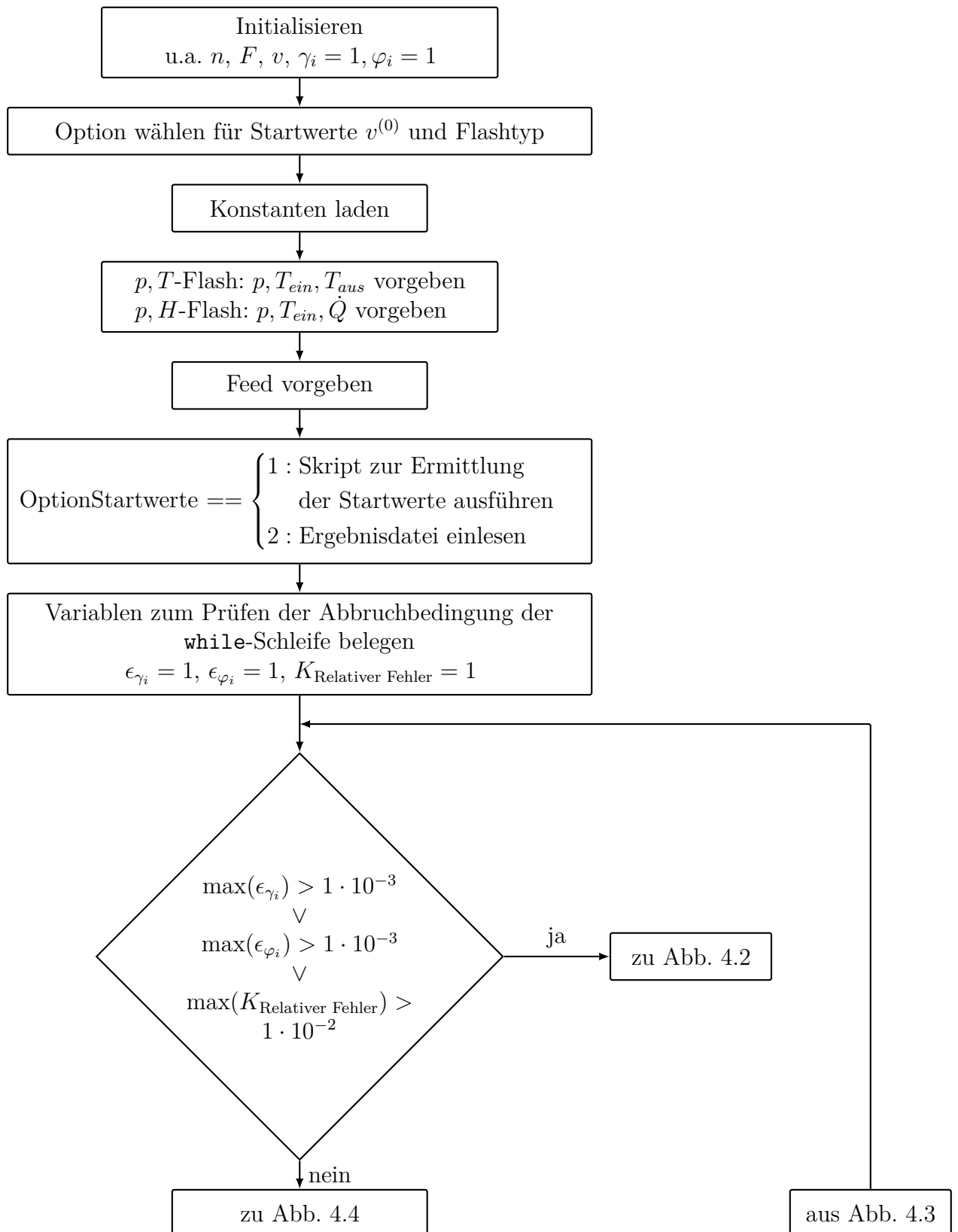


Abbildung 4.1: Flussdiagramm 1/4 des Flash-Algorithmus

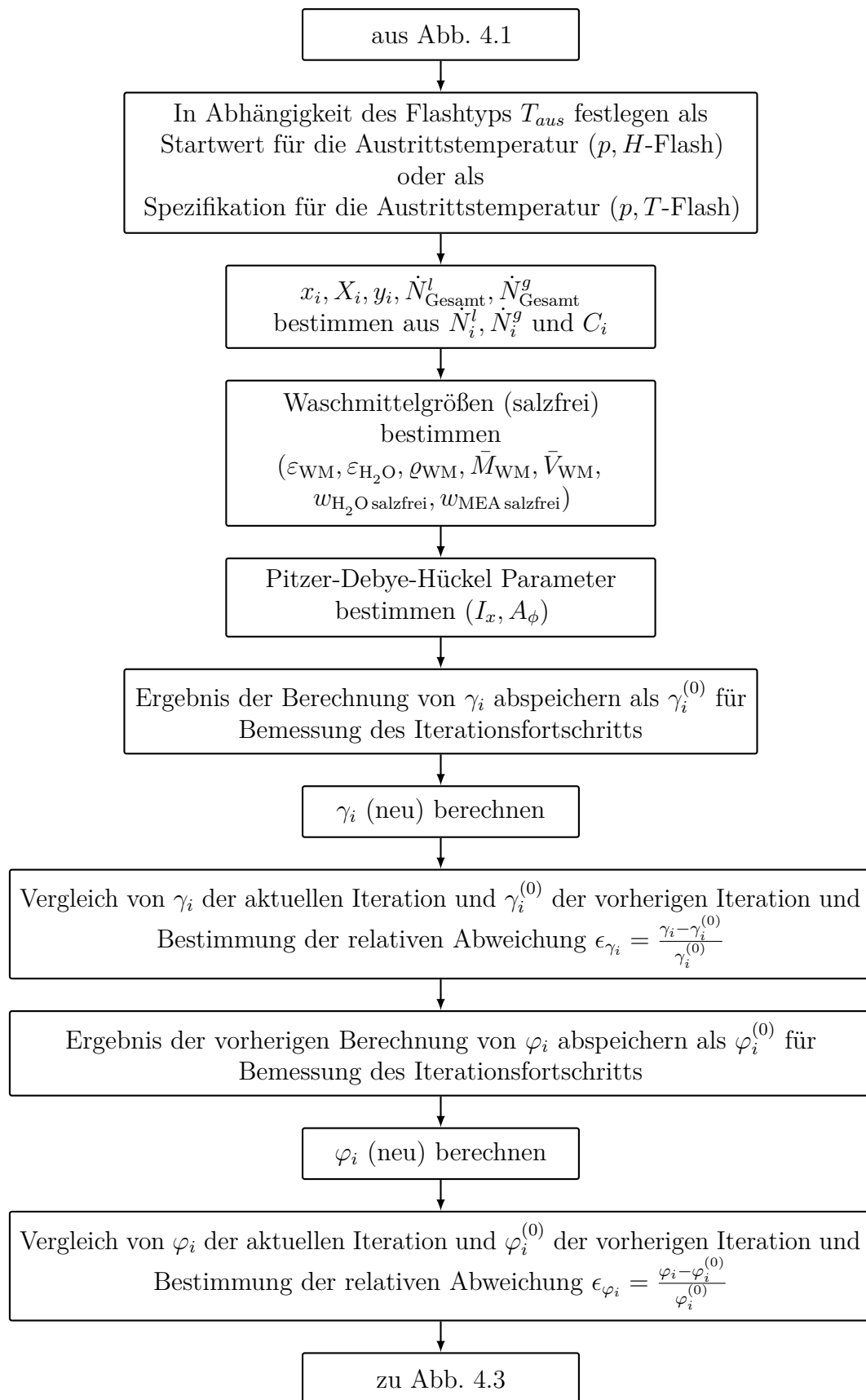


Abbildung 4.2: Flussdiagramm 2/4 des Flash-Algorithmus

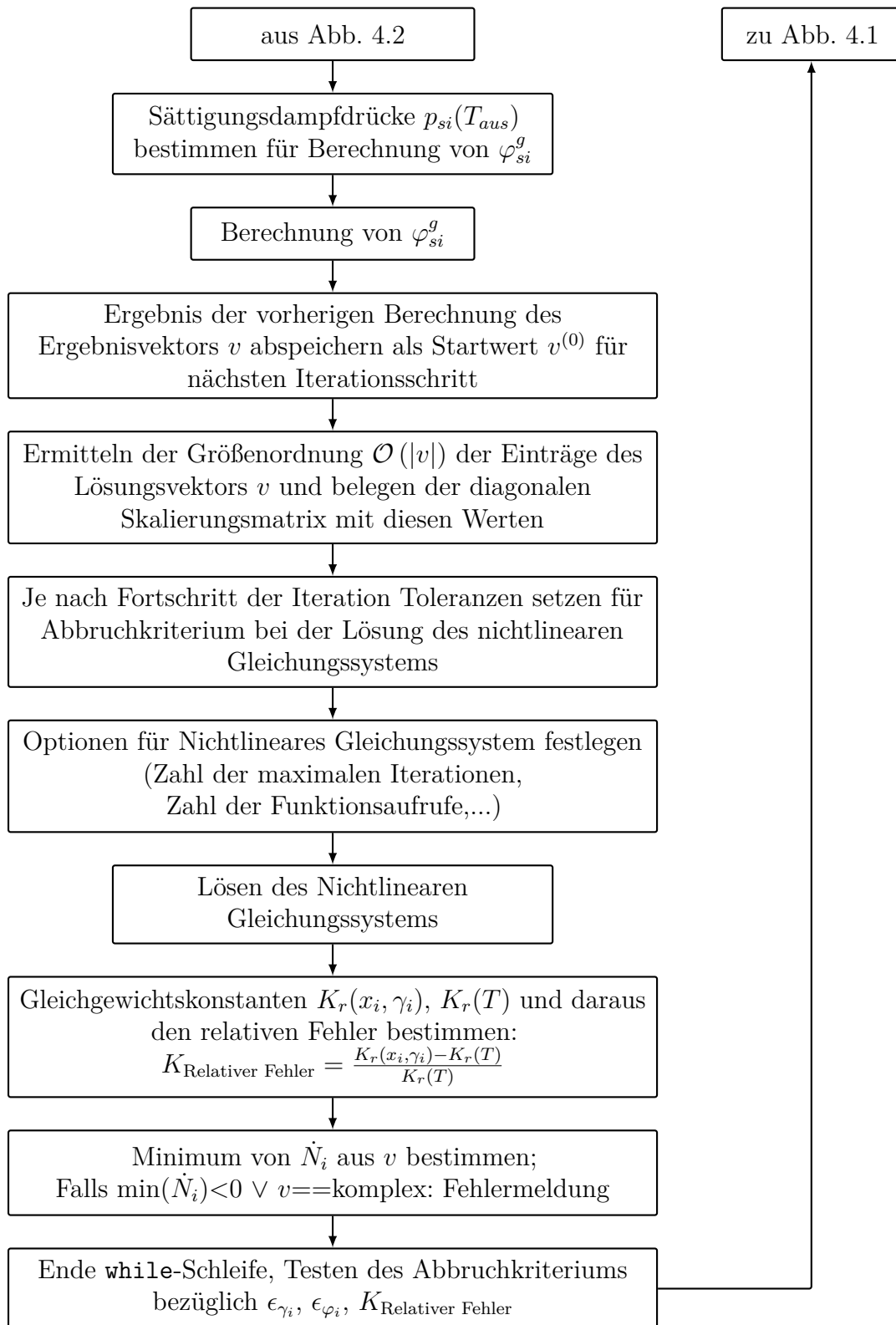


Abbildung 4.3: Flussdiagramm 3/4 des Flash-Algorithmus

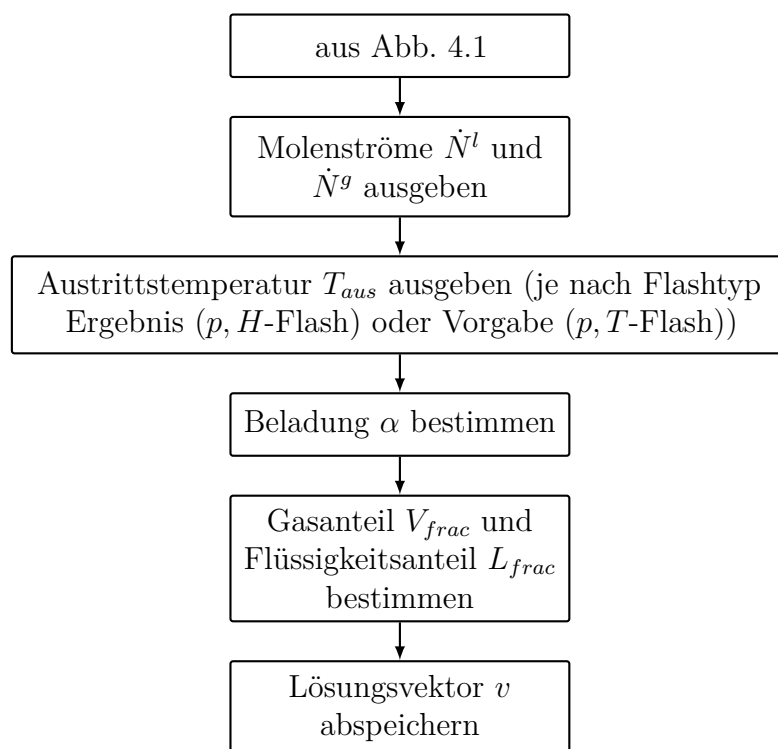


Abbildung 4.4: Flussdiagramm 4/4 des Flash-Algorithmus

4.2 Nichtlineares Gleichungssystem zur Beschreibung des chemischen und Phasengleichgewichts

Im Rahmen des nichtlinearen Gleichungssystems werden das chemische Gleichgewicht und das Phasengleichgewicht miteinander gekoppelt. Im Folgenden soll exemplarisch für das Modell des einstufigen p, H -Flash das nichtlineare Gleichungssystem vorgestellt werden. Grundlage für die Modellgleichungen sind die sog. *MESH* Gleichungen [49]. *MESH* ist hierbei die Abkürzung für **m**aterial balance, **e**quilibrium equations, **s**ummation und **h**eat (energy) balance. Werden anstelle von Molanteilen und Gesamtstromen die Komponentenmolenströme verwendet, so verringert sich die Anzahl an Unbekannten und Gleichungen. Dieses Vorgehen wird beispielsweise im Algorithmus von Naphtali und Sandholm angewendet [50]. Als Folge der Verwendung von Komponentenmolenströmen werden die Schließbedingungen (summation) nicht länger benötigt und die *MESH* Gleichungen reduzieren sich zu *MEH* Gleichungen [49].

Ohne Berücksichtigung von Stickstoff und ohne organische Phase ergeben sich 18 Unbekannte. Der Lösungsvektor v enthält folgende Größen⁹:

$$v = [\dot{N}_{\text{CO}_2}^l, \dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}^l, \dot{N}_{\text{H}_3\text{O}^+}^l, \dot{N}_{\text{HCO}_3^-}^l, \dot{N}_{\text{CO}_3^{2-}}^l, \dot{N}_{\text{OH}^-}^l, \dot{N}_{\text{MEA}}^l, \dot{N}_{\text{MEA}^+}^l, \dot{N}_{\text{MEACOO}^-}^l, \xi_{R_I}, \xi_{R_{II}}, \xi_{R_{III}}, \xi_{R_{IVb}}, \xi_{R_{Vb}}, \dot{N}_{\text{CO}_2}^g, \dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}^g, \dot{N}_{\text{MEA}}^g, T_{\text{aus}}]^T.$$

Im Falle eines p, T -Flash steht an letzter Stelle im Vektor v anstelle der Austrittstemperatur T_{aus} der Wärmestrom \dot{Q} .

Den 18 Unbekannten stehen 18 Gleichungen gegenüber. Für die neun vorkommenden Moleküle jeweils eine Komponentenbilanz, Gleichung (4.1)-(4.9):

$$F(1) = \dot{N}_{F\text{CO}_2}^l + \dot{N}_{F\text{CO}_2}^g - \xi_{R_I} - \dot{N}_{\text{CO}_2}^l - \dot{N}_{\text{CO}_2}^g \quad (4.1)$$

$$F(2) = \dot{N}_{F\text{H}_2\text{O}}^l + \dot{N}_{F\text{H}_2\text{O}}^g - 2\xi_{R_I} - \xi_{R_{II}} - 2\xi_{R_{III}} - \xi_{R_{IVb}} - \xi_{R_{Vb}} - \dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}^l - \dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}^g \quad (4.2)$$

$$F(3) = \dot{N}_{F\text{H}_3\text{O}^+}^l + \xi_{R_I} + \xi_{R_{II}} + \xi_{R_{III}} + \xi_{R_{IVb}} - \dot{N}_{\text{H}_3\text{O}^+}^l \quad (4.3)$$

$$F(4) = \dot{N}_{F\text{HCO}_3^-}^l + \xi_{R_I} - \xi_{R_{II}} + \xi_{R_{Vb}} - \dot{N}_{\text{HCO}_3^-}^l \quad (4.4)$$

$$F(5) = \dot{N}_{F\text{CO}_3^{2-}}^l + \xi_{R_{II}} - \dot{N}_{\text{CO}_3^{2-}}^l \quad (4.5)$$

$$F(6) = \dot{N}_{F\text{OH}^-}^l + \xi_{R_{III}} - \dot{N}_{\text{OH}^-}^l \quad (4.6)$$

$$F(7) = \dot{N}_{F\text{MEA}}^l + \dot{N}_{F\text{MEA}}^g + \xi_{R_{IVb}} + \xi_{R_{Vb}} - \dot{N}_{\text{MEA}}^l - \dot{N}_{\text{MEA}}^g \quad (4.7)$$

$$F(8) = \dot{N}_{F\text{MEA}^+}^l - \xi_{R_{IVb}} - \dot{N}_{\text{MEA}^+}^l \quad (4.8)$$

$$F(9) = \dot{N}_{F\text{MEACOO}^-}^l - \xi_{R_{Vb}} - \dot{N}_{\text{MEACOO}^-}^l \quad (4.9)$$

⁹ Im Gegensatz zu Kapitel 3 wird in diesem Kapitel als Abkürzung für Monoethanolamin aus Gründen der besseren Lesbarkeit durchgängig MEA verwendet, da nicht die Strukturformel im Vordergrund steht. Das protonierte Amin wird entsprechend mit MEA^+ und das Carbamat-Ion mit MEACOO^- abgekürzt.

Die fünf Gleichungen (4.10)-(4.14) beschreiben die Massenwirkungsgesetze für die chemischen Gleichgewichte. Da nicht die Molanteile x_i , sondern stattdessen die Komponentenmolenströme \dot{N}_i^l als Unbekannte verwendet werden, ergeben sich für die Massenwirkungsgesetze andere Darstellungen verglichen mit den Gleichungen (3.9)-(3.13) in Abschnitt 3.1:

$$F(10) = \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-}^* \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}^*}{\gamma_{\text{CO}_2}^* \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^2} \frac{\dot{N}_{\text{HCO}_3^-}^l \dot{N}_{\text{H}_3\text{O}^+}^l}{\dot{N}_{\text{CO}_2}^l (\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}^l)^2} \dot{N}_{\text{Gesamt}}^l - K_{\text{I}} \quad (4.10)$$

$$F(11) = \frac{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}^* \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}^*}{\gamma_{\text{HCO}_3^-}^* \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^*} \frac{\dot{N}_{\text{CO}_3^{2-}}^l \dot{N}_{\text{H}_3\text{O}^+}^l}{\dot{N}_{\text{HCO}_3^-}^l \dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}^l} - K_{\text{II}} \quad (4.11)$$

$$F(12) = \frac{\gamma_{\text{OH}^-}^* \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}^*}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^2} \frac{\dot{N}_{\text{H}_3\text{O}^+}^l \dot{N}_{\text{OH}^-}^l}{(\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}^l)^2} - K_{\text{III}} \quad (4.12)$$

$$F(13) = \frac{\gamma_{\text{MEA}} \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}^*}{\gamma_{\text{MEA}^{\text{H}^+}}^* \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^*} \frac{\dot{N}_{\text{MEA}}^l \dot{N}_{\text{H}_3\text{O}^+}^l}{\dot{N}_{\text{MEA}^{\text{H}^+}}^l \dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}^l} - K_{\text{IV b}} \quad (4.13)$$

$$F(14) = \frac{\gamma_{\text{MEA}} \gamma_{\text{HCO}_3^-}^*}{\gamma_{\text{MEACOO}^-}^* \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^*} \frac{\dot{N}_{\text{HCO}_3^-}^l \dot{N}_{\text{MEA}}^l}{\dot{N}_{\text{MEACOO}^-}^l \dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}^l} - K_{\text{V b}} \quad (4.14)$$

In den drei Gleichungen (4.15)-(4.17) werden die Phasengleichgewichte für die drei Komponenten CO_2 , H_2O und MEA beschrieben. Analog zur Beschreibung der chemischen Gleichgewichte ergeben sich andere Darstellungen verglichen mit den Gleichungen (3.21)-(3.22) in Abschnitt 3.2, da nicht die Molanteile x_i und y_i , sondern die Komponentenmolenströme \dot{N}_i^l und \dot{N}_i^g als Unbekannte verwendet werden.

Der Henry-Koeffizient in Gleichung (4.15) wird passend zum Bezugszustand der unendlichen Verdünnung in Wasser für die Löslichkeit von CO_2 in H_2O gewählt. Konsistent hierzu erfolgt auch die Umrechnung des kurzreichweitigen Anteils des Aktivitätskoeffizienten in den Gleichungen (3.53) und (3.56).

$$F(15) = \frac{\gamma_{\text{CO}_2}^* \dot{N}_{\text{CO}_2}^l H_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}}{\dot{N}_{\text{Gesamt}}^l} - \frac{\varphi_{\text{CO}_2}^g \dot{N}_{\text{CO}_2}^g p}{\dot{N}_{\text{Gesamt}}^g} \quad (4.15)$$

$$F(16) = \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \varphi_{\text{sH}_2\text{O}}^g \dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}^l p_{\text{sH}_2\text{O}}}{\dot{N}_{\text{Gesamt}}^l} - \frac{\varphi_{\text{H}_2\text{O}}^g \dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}^g p}{\dot{N}_{\text{Gesamt}}^g} \quad (4.16)$$

$$F(17) = \frac{\gamma_{\text{MEA}} \varphi_{\text{sMEA}}^g \dot{N}_{\text{MEA}}^l p_{\text{sMEA}}}{\dot{N}_{\text{Gesamt}}^l} - \frac{\varphi_{\text{MEA}}^g \dot{N}_{\text{MEA}}^g p}{\dot{N}_{\text{Gesamt}}^g} \quad (4.17)$$

Alternativ wurde auch die Möglichkeit implementiert den Henry-Koeffizienten $H_{\text{CO}_2, \text{WM}}$ von CO_2 im tatsächlichen Waschmittel zu verwenden. In diesem Fall muss auch die Umrechnung des kurzreichweitigen Anteils des Aktivitätskoeffizienten von CO_2 in den Gleichungen (3.53) und (3.56) konsistent erfolgen. Die Verwendung des Henry-Koeffizienten $H_{\text{CO}_2, \text{WM}}$ von CO_2 im tatsächlichen Waschmittel wird bei [13] vorgestellt.

Auf die Beschreibung wird an dieser Stelle verzichtet, da die Ergebnisse mit der in Gleichung (4.15) dargestellten Beschreibung ermittelt wurden.

In Gleichung (4.18) wird mit den Enthalpieströmen am Eintritt \dot{H}_F^l und \dot{H}_F^g , den Enthalpieströmen am Austritt \dot{H}^l und \dot{H}^g und einem zu- oder abgeführten Wärmestrom \dot{Q} die Energiebilanz aufgestellt.

$$F(18) = \dot{H}_F^l + \dot{H}_F^g - \dot{H}^l - \dot{H}^g + \dot{Q} \quad (4.18)$$

4.3 Absorptions-Desorptions-Prozess zur CO₂-Abtrennung

Dieser Abschnitt behandelt das Modell zur Simulation der eigenständigen CO₂-Abtrennung ohne Kraftwerk, für die Kombination von Kraftwerk und CO₂-Abtrennung siehe Abschnitt 4.4. In Abbildung 4.5 ist die grafische Benutzeroberfläche dargestellt, die für die Simulation der CO₂-Abtrennung erstellt wurde. In der grafischen Benutzeroberfläche (engl. Graphical User Interface, GUI) können die wichtigsten Einstellungen für die Simulation vorgenommen werden. Zusätzlich wird als Ergebnis der spezifische Energiebedarf q in Abhängigkeit des Waschmittelmassenstroms \dot{M}_{WM} dargestellt.

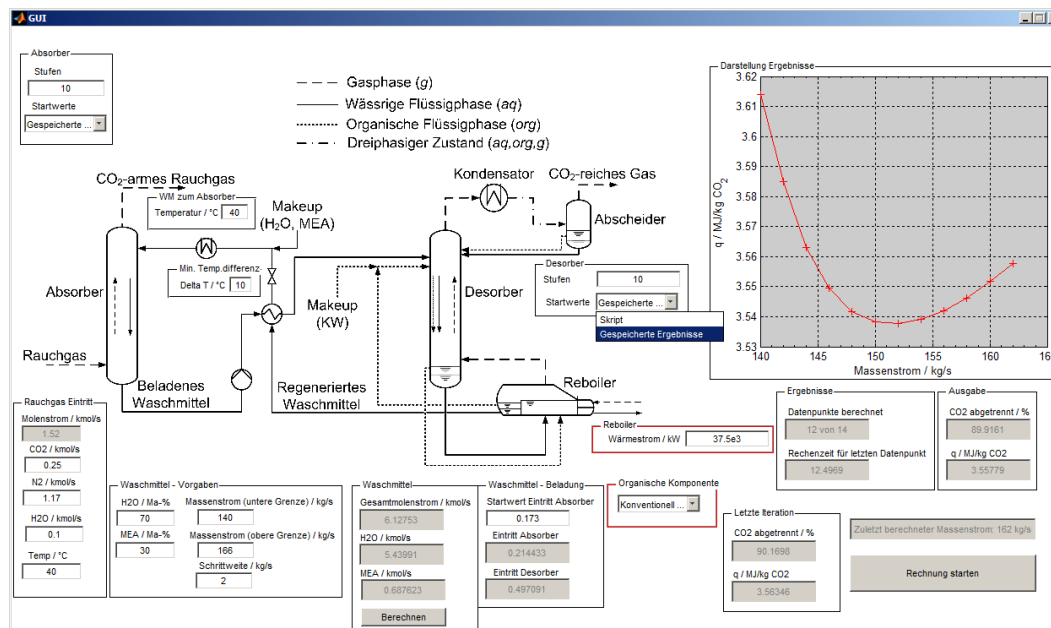


Abbildung 4.5: Grafische Benutzeroberfläche für Simulation der CO₂-Abtrennung

Die Absorptions- und Desorptionskolonne basieren beide auf dem in Abschnitt 4.1 vorgestellten Flash-Algorithmus. Für beide Kolonnen kann jeweils die Anzahl an Gleichgewichtsstufen n vorgegeben werden. Darüber hinaus kann gewählt werden, ob die Startwerte zur Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems mit Hilfe eines Skripts ermittelt werden oder ob eine vorherige Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems für die Startwerte verwendet wird.

Bei dem Modell zur eigenständigen CO₂-Abtrennung ohne Kraftwerk wird die Rauchgaszusammensetzung vorgegeben wie in Abbildung 4.5 zu sehen. Es werden die Komponentenmolenströme von N₂, CO₂ und H₂O vorgegeben. Dabei wurden die Werte der drei Komponenten so gewählt, dass sie in etwa einer typischen Rauchgaszusammensetzung entsprechen. Sauerstoff wird in dem Modell nicht berücksichtigt, sondern stattdessen dem Anteil an Stickstoff zugeschlagen. Aus den Komponentenmolenströmen wird der Gesamtmolenstrom bestimmt. Neben der Komponentenmolenströmen kann in der grafischen Benutzeroberfläche die Temperatur des Rauchgases festgelegt werden, für die eigenständigen Simulationen wurde dieser Wert auf 40 °C gesetzt.

Für das Waschmittel muss die CO₂-freie Zusammensetzung in Form der typischerweise verwendeten Massenanteile für MEA und CO₂ angegeben werden. Für den Gesamtmassenstrom des unbeladenen Waschmittels kann ein unterer sowie ein oberer Wert und eine Schrittweite angegeben werden. Daraus ergeben sich die Datenpunkte, die nacheinander simuliert werden. Ausgehend von dem unteren Wert des Gesamtmassenstroms des Waschmittels und den Massenanteilen können bei Bedarf direkt in der grafischen Oberfläche die Komponentenmolenströme bestimmt werden. Hiermit soll eine Abschätzung ermöglicht werden, ob der Komponentenmolenstrom von MEA in einem passenden Verhältnis steht zum Komponentenmolenstrom von CO₂ im Rauchgas, siehe hierzu auch Abschnitt 3.1.

Für das Waschmittel muss weiterhin die Temperatur und ein Startwert für die Beladung α am Eintritt in den Absorber gegeben werden. Die tatsächlichen Beladungen des Waschmittels am Eintritt in den Absorber und Desorber werden als ein Ergebnis der Simulation ausgegeben. Als Spezifikation für den Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertrager muss eine minimale Temperaturdifferenz angegeben werden. Für den Reboiler wird der zugeführte Wärmestrom $\dot{Q}_{\text{Reboiler}}$ spezifiziert. Außerdem muss gewählt werden, ob eine konventionelle zweiphasige Regeneration oder eine dreiphasige unter Zugabe einer organischen Komponente erfolgen soll.

Neben der grafischen Darstellung der bereits berechneten Datenpunkte wird angegeben, wie viele Datenpunkte bereits berechnet wurden. Zusätzlich wird angegeben wie viele Minuten die letzte erfolgreiche Simulation eines Waschmittelmassenstroms in Anspruch genommen hat. So kann gegebenenfalls entschieden werden, ob die Rechnung abgebrochen und beispielsweise mit veränderten Startwerten neu gestartet wird. Für den letzten berechneten Datenpunkt wird angegeben, wie hoch der abgetrennte Anteil an CO₂ und der dazugehörige spezifische Energiebedarf q war. Zudem wird für die letzte Iteration des aktuellen Waschmittelmassenstroms angegeben, wie hoch der abgetrennte Anteil an CO₂ und der dazugehörige spezifische Energiebedarf q war. Im Unterschied zum zuletzt berechneten Datenpunkt muss bei der letzten Iteration das Kriterium bezüglich des Abtrenngrads von CO₂ noch nicht erfüllt sein. So beträgt in Abbildung 4.5 beispielsweise für den aktuellen Waschmittelmassenstrom $\dot{M}_{\text{WM}} = 164 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$ der Abtrenngrad bei der letzten Iteration 90.1698 % und liegt damit außerhalb der Toleranz von 90 % \pm 0.1 %.

In Abbildung 4.6 ist das Iterationsschema des Absorptions-Desorptions-Prozesses zur CO₂-Abtrennung dargestellt. Zunächst werden die Vorgaben aus der grafischen Benutzeroberfläche, siehe Abbildung 4.5, eingelesen. Beginnend mit dem unteren Wert des Gesamtmassenstroms für das Waschmittel aus Abbildung 4.5 wird der Algorithmus gestartet. Dabei werden zwei **while**-Schleifen durchlaufen. Eine äußere Schleife, bei der geprüft wird, ob der Abtrenngrad an CO₂ erreicht wird. Bei der inneren Schleife wird als Abbruchbedingung die relative Abweichung des Waschmittelstroms ε_{WM} zwischen zwei Iterationen betrachtet

$$\varepsilon_{\text{WM}} = \frac{\dot{N}_{\text{WM}} - \dot{N}_{\text{WM}}^{(0)}}{\dot{N}_{\text{WM}}^{(0)}}. \quad (4.19)$$

Mit \dot{N}_{WM} wird der Waschmittelstrom in der aktuellen, mit $\dot{N}_{\text{WM}}^{(0)}$ in der vorherigen Iteration bezeichnet. Die innere **while**-Schleife wird ausgeführt, solange die Abweichung $\varepsilon_{\text{WM}} > 0.1$ beträgt. Darüber hinaus wird die innere Schleife mindestens zweimal durchlaufen. Beim ersten Durchlauf kann der Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertrager nicht gelöst werden, da ein Eintrittsstrom in den Wärmeübertrager, das regenerierte Waschmittel aus der Desorptionskolonne, noch nicht bekannt ist.

Mit der in der grafischen Benutzeroberfläche vorgegebenen Beladung für den Waschmittelstrom wird ein p, T -Flash bei der Waschmitteleintrittstemperatur in den Absorber gelöst. Dadurch wird aus den drei Komponenten H₂O, MEA und CO₂ die tatsächliche Zusammensetzung des Waschmittels mit allen beteiligten Ionen ermittelt. Diese Zusammensetzung repräsentiert den Zustand nach dem Waschmittelkühler vor Eintritt des Waschmittels in den Absorber. Mit dieser Zusammensetzung und dem gegebenen Rauchgas wird die Absorptionskolonne gelöst. Das Kolonnenmodell basiert auf dem in Abschnitt 4.1 vorgestellten Algorithmus. Die Pumpe zur Erhöhung des Drucks des Waschmittels wird im vorliegenden MATLAB Modell nicht abgebildet.

Der nächste modellierte Apparat ist der Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertrager. Wie in Abbildung 4.6 angemerkt, kann der Wärmeübertrager bei der ersten Iteration des Absorptions-Desorptions-Prozesses nicht gelöst werden, da mit dem regenerierten Waschmittel aus der Desorptionskolonne ein Eintrittsstrom noch unbekannt ist. Stattdessen wird für die erste Iteration ein Schätzwert für die Eintrittstemperatur des Waschmittelstroms in den Desorber vorgegeben. Ab der zweiten Iteration sind beide Eintrittsströme in den Wärmeübertrager bekannt. Zusammen mit der in der grafischen Benutzeroberfläche angegebenen minimalen Temperaturdifferenz kann das Modell des Wärmeübertragers gelöst werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass der Druck des beladenen Waschmittels so weit erhöht wurde, dass es im Wärmeübertrager nicht zum Ausgasen von CO₂ kommt.

Nach dem Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertrager wird das beladene Waschmittel im Modell einem p, H -Flash zugeführt (nicht im Fließbild dargestellt). Als Druck wird dabei der vorherrschende Druck im Desorber verwendet, es findet keine Wärmezu- oder

¹⁰Bei der ersten Iteration ist ein Eintrittsstrom (regeneriertes Waschmittel aus dem Desorber) noch unbekannt. Daher wird die Eintrittstemperatur in den Desorber als Schätzwert vorgegeben

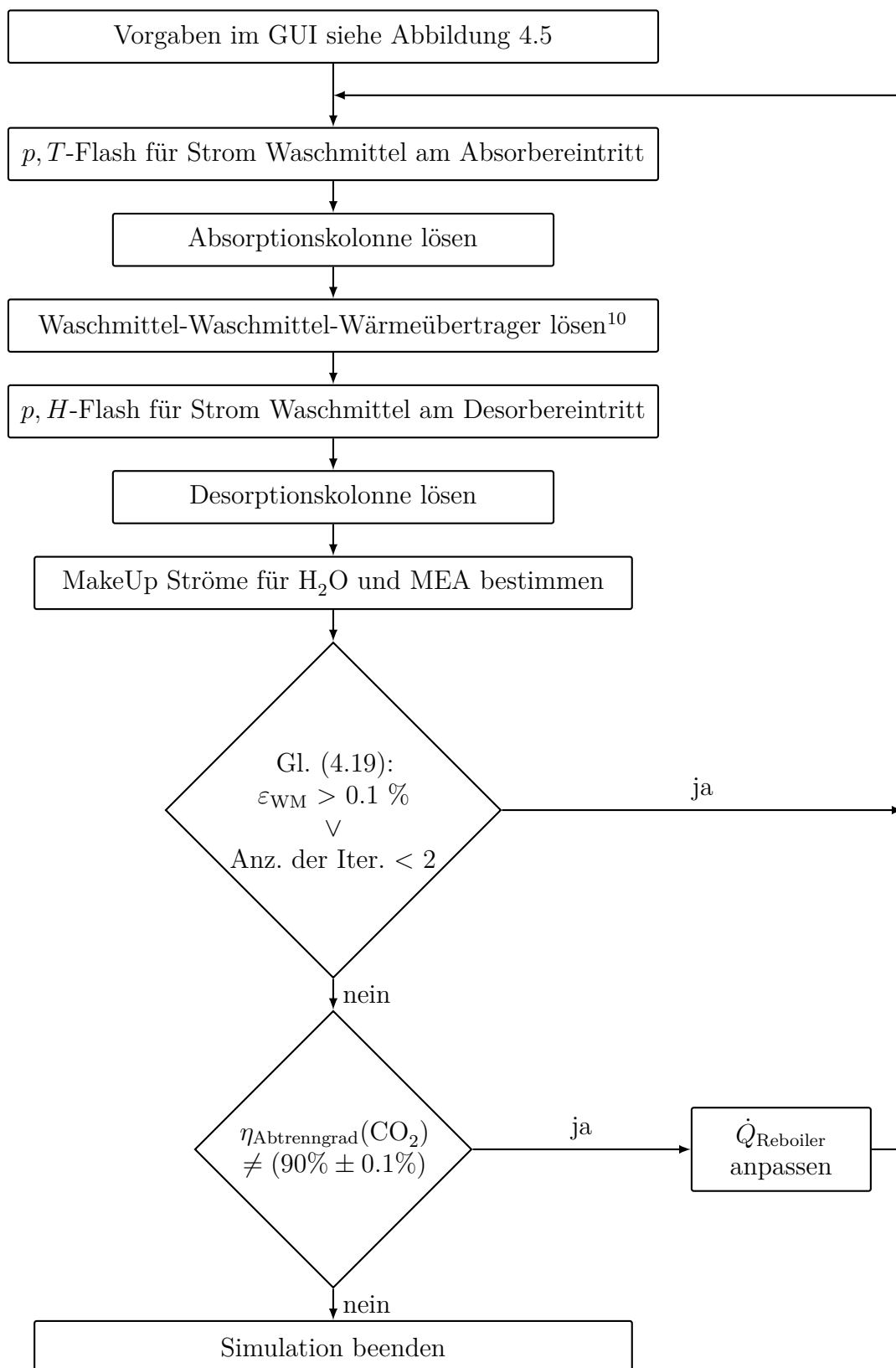


Abbildung 4.6: Iterationsschema des Absorptions-Desorptions-Prozesses zur CO₂-Abtrennung

-abfuhr statt. Somit handelt es sich um eine isenthalpe Zustandsänderung. Durch die Druckabsenkung im Vergleich zum Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertrager kann es im p, H -Flash zum Ausgasen von CO_2 kommen. Auf diese Weise wird der tatsächliche Zustand des Waschmittels am Eintritt in den Desorber ermittelt.

Das beladene Waschmittel wird im nächsten Schritt der Desorptionskolonne zugeführt. Dabei wird unterschieden, ob die zweiphasige oder die dreiphasige Regeneration unter Zugabe einer organischen Komponente gewählt wurde. Je nachdem wird auf ein entsprechendes, das heißt unterschiedliches Kolonnenmodell zurückgegriffen. Nachdem die Desorptionskolonne gelöst ist werden im nächsten Schritt die MakeUp Ströme bestimmt. Anschließend wird die relative Abweichung des regenerierten Waschmittelstroms $\dot{N}_{\text{WM}}^{(0)}$ der vorherigen Iteration verglichen mit dem regenerierten Waschmittelstrom \dot{N}_{WM} der aktuellen Iteration. Ist die Abweichung ε_{WM} zwischen zwei Iterationen $< 0.1\%$ und wurden gleichzeitig mindestens zwei Iterationen durchgeführt ist das Abbruchkriterium der inneren Schleife erfüllt. Das mindestens zweimalige Durchlaufen der inneren Schleife garantiert wie auf Seite 56 beschrieben, dass der Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertrager gelöst werden kann.

Für die äußere Schleife wird überprüft, ob der Abtrenngrad an CO_2 innerhalb der Toleranz von $\pm 0.1\%$ um 90% liegt. Ist dies der Fall ist auch das Abbruchkriterium der äußeren Schleife erfüllt. Anschließend wird das Iterationsschema mit dem nächsten Waschmittelmassenstrom neu gestartet, bis die obere Grenze für den Massenstrom erreicht ist, siehe Abbildung 4.5. Ist der Abtrenngrad hingegen nicht erreicht wird der im Reboiler zugeführte Wärmestrom \dot{Q} angepasst und mit dem p, T -Flash vor der Absorptionskolonne fortgefahren.

4.4 Gesamtprozess zur CO_2 -Abtrennung inklusive Kraftwerk

Das Kraftwerk und auch die CO_2 -Kompression für den Gesamtprozess zur CO_2 -Abtrennung inklusive Kraftwerk werden in dem Prozesssimulator UniSim Design abgebildet. Über eine Schnittstelle in MATLAB werden die Teile zu dem im Abschnitt 4.3 behandelten Prozess zur CO_2 -Abtrennung verbunden. Das Kraftwerksmodell orientiert sich an dem in Abschnitt 3.6 vorgestellten Referenzkraftwerk Nordrhein-Westfalen. Auf Grund von Beschränkungen durch den Prozesssimulator wurden einige Anpassungen vorgenommen.

Die Kohle wurde in Anlehnung an Tabelle 3.3 modelliert. Die Stoffeigenschaften der Kohle im Kraftwerksmodell sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Bei der Nachbildung der Kohle wurden die Massenanteile von Wasser und Asche aus Tabelle 3.3 übernommen. Anschließend wurde die verbliebene Zusammensetzung so gewählt, dass sich in etwa der Heizwert von $25.0 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ aus Tabelle 3.3 ergibt. Nach [35] ist SiO_2 der Hauptbestandteil von Asche, aus diesem Grund wurde Asche über die in UniSim Design verfügbare Komponente Sand abgebildet. Eine Unterteilung der brennbaren Komponenten in feste

Tabelle 4.1: Stoffeigenschaften Kohle im Kraftwerksmodell

Heizwert	25.2 $\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$
Zusammensetzung in Massen-%	
Kohlenstoff	77.0
Wasser	7.5
Sand (SiO ₂)	14.0
Stickstoff	1.5

und flüchtige Bestandteile wurde nicht vorgenommen, stattdessen wurde als brennbare Komponente nur Kohlenstoff verwendet.

Das Fließbild des Kraftwerksmodells mit integrierter CO₂-Abtrennung ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Das strichpunktierte Rechteck kennzeichnet den Teil, der in MATLAB simuliert wird. Das Kraftwerk sowie die CO₂-Kompression wurden in UniSim Design simuliert.

Im Gegensatz zu den in Abbildung 3.10 und in [34] angedeuteten acht Anzapfungen wurden in dem Kraftwerksmodell lediglich sieben Anzapfungen für die Hochdruck- und Niederdruckvorwärmstrecke realisiert. Hiervon werden die drei Anzapfungen A1-A3 aus der Niederdruckturbine entnommen und zunächst zur Beheizung der Niederdruckvorwärmer1-3 verwendet. Die Anzapfung A4, entnommen am Übergang von Mitteldruck- zu Niederdruckturbine, wird zur Beheizung des Niederdruckvorwärmers4 verwendet. Anschließend werden die Ströme jeweils dem Kondensat zugegeben. Anzapfung A5 aus der Mitteldruckturbine wird direkt in den Speisewasserbehälter geleitet. Die Anzapfung A6, ebenfalls aus der Mitteldruckturbine wird durch verschiedene Wärmeübertrager in der Hochdruckvorwärmstrecke geleitet. Die Anzapfung A7, die am Übergang von Hochdruckturbine zum Zwischenüberhitzer entnommen wird, wird ebenfalls durch die Hochdruckvorwärmstrecke geleitet und endet wie A6 im Speisewasserbehälter.

Anzapfungen werden im Modell realisiert, indem die Turbinen in mehrere Stufen aufgeteilt werden (nicht im Fließbild in Abbildung 4.7 dargestellt). Die Hochdruckturbine besteht aus einer, die Mitteldruckturbine aus dreien und die Niederdruckturbine aus fünf einzelnen Stufen. Zwischen diesen insgesamt neun einzelnen Stufen können die Ströme jeweils geteilt und Anzapfungen entnommen werden.

Der Dampf zur Beheizung des Reboilers der Desorptionskolonne wird ebenfalls an einer dieser Teilungen entnommen. Der Dampf muss nicht wie häufig in der Literatur angegeben aus der Überströmleitung von Mitteldruck- zu Niederdruckturbine stammen [32, 42, 44]. Das Druckniveau in den einzelnen Stufen der Turbinen wird stattdessen im Modell so festgelegt, dass Dampf mit einer möglichst optimalen Temperatur zur Verfügung steht: Optimal heißt in diesem Zusammenhang, dass zunächst die Reboilertemperatur aus der MATLAB Simulation der CO₂-Abtrennung bestimmt wird. Zu dieser Temperatur des Waschmittels wird eine treibende Temperaturdifferenz $\Delta T = 10 \text{ K}$

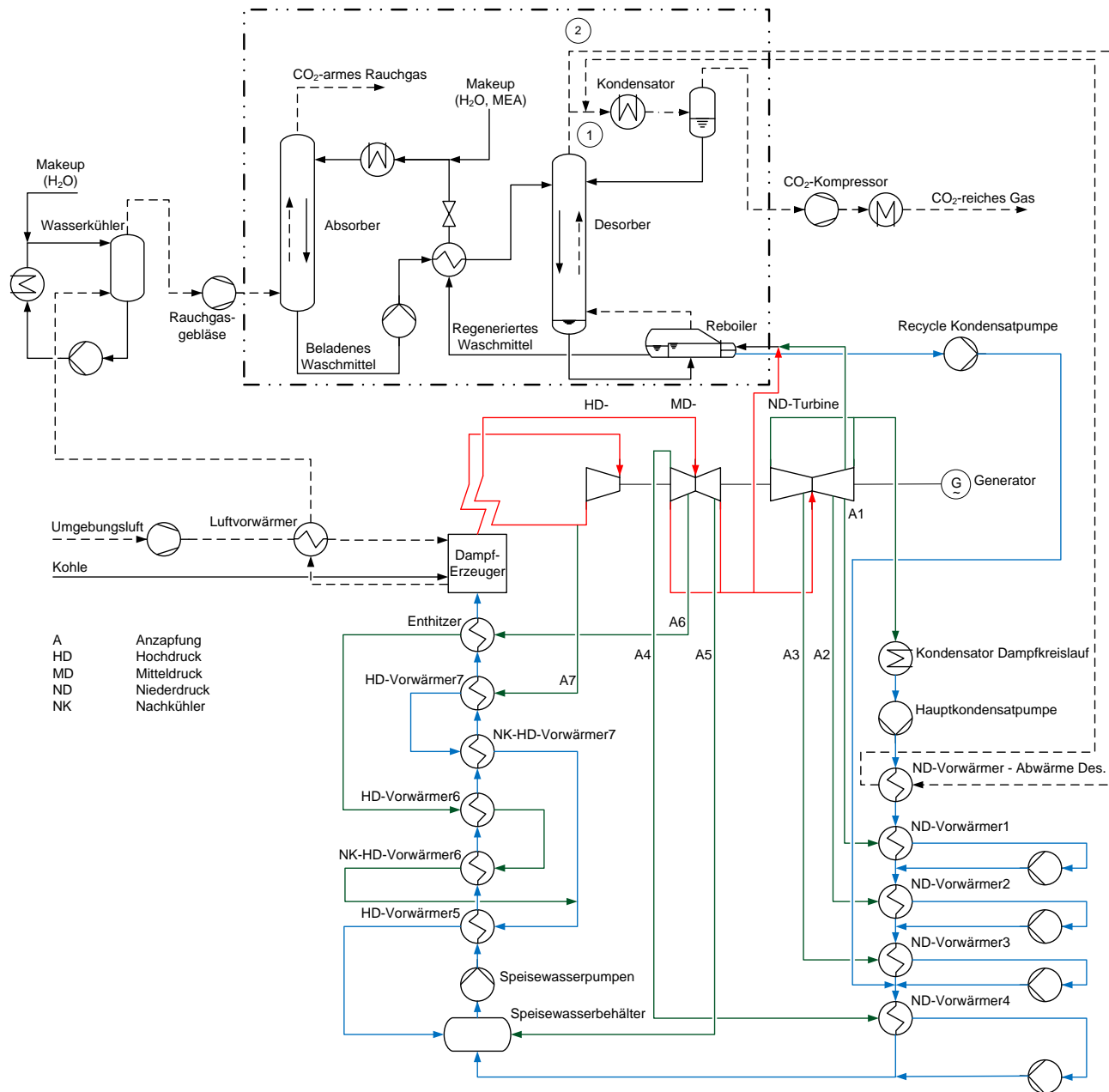


Abbildung 4.7: Prozessfließbild des Kraftwerksmodells mit integrierter CO₂-Abtrennung und konventioneller zweiphasiger Regeneration

addiert. Von der so ermittelten Temperatur wird der dazugehörige Sättigungsdampfdruck von Wasser bestimmt. Der so ermittelte Druck wird als Sicherheitszuschlag um 1 kPa erhöht und anschließend einer Turbinenstufe als Druckspezifikation am Auslass zugewiesen.

Das Kondensat aus dem Reboiler wird dem Wasser-Dampfkreislauf in der Niederdruckvorwärmstrecke wieder zugeführt. Je nach Temperaturniveau des Kondensats wird der Strom an einer passenden Stelle zwischen zwei Niederdruckvorwärmern eingespeist. Für die konventionelle zweiphasige Regeneration wird der Strom wie in Abbildung 4.7 exemplarisch gezeigt zwischen den Niederdruckvorwärmern 3 und 4 zugeführt.

Zur weiteren Wärmeintegration zwischen Kraftwerk und CO₂-Abtrennung wird in der Niederdruckvorwärmstrecke ein Wärmeübertrager eingeführt, in dem die Wärme, die im Kondensator am Kopf der Desorptionskolonne anfällt, integriert werden kann. Dieser Wärmeübertrager ist in Abbildung 4.7 als Niederdruckvorwärmer-Abwärme Desorber bezeichnet. In der Variante ① bleibt dieser Wärmeübertrager ungenutzt und der Gasstrom aus dem Desorber wird im Kondensator der Kolonne partiell kondensiert.

In der Variante ② hingegen wird der Gasstrom aus dem Desorber in den Niederdruckvorwärmer-Abwärme Desorber geleitet. Als Spezifikation wird eine minimale Temperaturdifferenz $\Delta T = 10 \text{ K}$ am heißen Ende des Wärmeübertragers definiert. Da in dem Wärmeübertrager der Gasstrom aus der Desorptionskolonne nicht bis auf 40 °C gekühlt werden kann wird der Strom nach dem Niederdruckvorwärmer-Abwärme Desorber in den konventionellen Kondensator zurück geleitet. Dort wird die erforderliche Temperaturspezifikation von 40 °C erreicht und der Strom wird partiell kondensiert.

Für jede Variante der CO₂-Abtrennung wurde sowohl Variante ① als auch ② simuliert. So kann auch eine Aussage getroffen werden, welchen Effekt diese Wärmeintegration hat, abhängig von der Art der Regeneration bei der CO₂-Abtrennung (zweiphasig, dreiphasig).

Für die Kompression des CO₂ wird eine fünfstufige Verdichtung mit Zwischenkühlung gewählt. Das CO₂ wird dabei bis auf einen Enddruck von 110 bar verdichtet. In [44] wird ebenfalls eine fünfstufige Verdichtung vorgeschlagen, wobei hier der Enddruck 120 bar beträgt. In [38] wird für die Verdichtung auf 100 bar eine vierstufige Verdichtung gewählt. Eine Integration der zwischen den Verdichterstufen anfallenden Wärmeströme wurde nicht vorgenommen.

5 Ergebnisse der zweiphasigen Regeneration

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der zweiphasigen Regeneration vorgestellt. Dabei wird das zweiphasige Modell zunächst in Abschnitt 5.1 verifiziert. Anschließend werden verschiedene Einflüsse auf den Absorptions-Desorptions-Prozess zur CO₂-Abtrennung näher untersucht. Zum einen wird in Abschnitt 5.2 der Einfluss des Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertragers auf den spezifischen Energiebedarf q untersucht. Zum anderen werden in Abschnitt 5.3 die Anteile am spezifischen Energiebedarf q in Abhängigkeit des Verhältnisses L/G untersucht. Zum Abschluss wird in Abschnitt 5.4 der Einfluss der Zusammensetzung des Waschmittels auf den spezifischen Energiebedarf q genauer betrachtet.

5.1 Verifikation des Modells

In einem ersten Schritt sollte das in MATLAB implementierte Modell zur Berechnung des Phasengleichgewichts verifiziert werden. Das bedeutet, es wurde geprüft, ob die Gleichungen richtig implementiert sind. Dies wird als Verifizierung bezeichnet. Dagegen wurde nicht überprüft, ob die richtigen Gleichungen implementiert sind. Dies wird, im Gegensatz zur Verifizierung, als Validierung bezeichnet [51].

Mangels Vergleichsmöglichkeiten für das Modell des dreiphasigen Phasengleichgewichts wurde nur das Modell für das zweiphasige Phasengleichgewicht verifiziert. Als Vergleich wurde die Stoffdatenmethode ELECNRTL im kommerziellen Prozesssimulator Aspen Plus V7.3 gewählt [52]. Innerhalb der ELECNRTL Stoffdatenmethode wird GMENRTL als Modell zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten gewählt [53]. Als Berechnungsbasis für die unsymmetrischen Aktivitätskoeffizienten von Henry-Komponenten wurde in Aspen Plus passend zur Modellierung in MATLAB, siehe Gleichung (3.56), die unendliche Verdünnung in Wasser gewählt¹¹.

Das zweiphasige Modell wurde zum einen anhand der Ergebnisse für ein einstufiges Phasengleichgewicht verifiziert, zum anderen anhand der Ergebnisse für den gesamten Absorptions-Desorptions-Prozess zur CO₂-Abtrennung.

5.1.1 Einstufiges Phasengleichgewicht anhand eines p, H -Flashs

Für den p, H -Flash wurden die in Tabelle 5.1 aufgeführten Werte verwendet.

¹¹Die Option findet sich in Aspen Plus unter (Setup|Simulation Options|Reactions|Activity coefficient basis for Henry components: Aqueous)

Tabelle 5.1: Bedingungen und Molenströme für den Vergleich eines einstufigen Phasengleichgewichts (p, H -Flash) in MATLAB und Aspen Plus

Druck p	1.013 bar
Eintrittstemperatur T_{ein}	313.15 K
Wärmestrom \dot{Q}	0 W
Komponentenmolenströme in $\frac{\text{mol}}{\text{s}}$:	
$\dot{N}_{F \text{H}_2\text{O}}^l$	177.56
$\dot{N}_{F \text{MEA}}^l$	22.44
$\dot{N}_{F \text{CO}_2}^l$	0.01
$\dot{N}_{F \text{CO}_2}^g$	14.99

Das Verhältnis der Komponentenmolenströme von MEA zu H_2O im flüssigen Feed entspricht einer Zusammensetzung mit einem Massenanteil an MEA von $w_{\text{MEA}} = 0.30$. Die Ergebnisse des Vergleichs sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Die relative Abweichung der Ergebnisse in MATLAB von den Ergebnissen in Aspen Plus beträgt $\pm 5\%$ mit Ausnahme der Komponentenmolenströme $\dot{N}_{\text{CO}_3^{2-}}^l$ und \dot{N}_{MEA}^g . Die Abweichung für \dot{N}_{MEA}^g erklärt sich, wenn anstelle der Komponentenmolenströme die Molanteile betrachtet werden. Für den Molanteil in der Flüssigkeit x_{MEA} ergibt sich zwischen MATLAB und Aspen Plus eine Abweichung von etwa 5.4% . Dieser Wert ist vergleichbar zu der relativen Abweichung für \dot{N}_{MEA}^l . Die Abweichung des Molanteils in der Flüssigphase „überträgt“ sich nach Gleichung (3.21) auf den Molanteil der Gasphase. Für den Molanteil der Gasphase y_{MEA} ergibt sich eine Abweichung zwischen MATLAB und Aspen Plus von etwa 6% und damit leicht höher als die Abweichung des Molanteils in der Flüssigkeit.

Um die Abweichung bei CO_3^{2-} zu erklären, müssen die Ergebnisse der Aktivitätskoeffizienten mitberücksichtigt werden, dies geschieht im weiteren Verlauf dieses Abschnitts. Da die beiden Komponentenmolenströme $\dot{N}_{\text{CO}_3^{2-}}^l$ und \dot{N}_{MEA}^g bezüglich der Absolutwerte jedoch keinen großen Einfluss auf das Phasengleichgewicht haben, wurde die Abweichung als zufriedenstellend angesehen.

Neben dem Vergleich der Komponentenmolenströme in Tabelle 5.2 wurden auch die berechneten Werte für die Aktivitätskoeffizienten gegenübergestellt. Ein Vergleich der mit MATLAB und Aspen Plus berechneten Werte für die Aktivitätskoeffizienten ist in Tabelle 5.3 zu finden.

Auffällig ist, dass die Ergebnisse mit der Ladungszahl z_i korrelieren. Für die ungeladenen Moleküle CO_2 , H_2O und MEA ergibt sich keine nennenswerte Abweichung bezüglich der Aktivitätskoeffizienten. Im Gegensatz dazu ergibt sich für das zweifach negativ geladene Ion CO_3^{2-} die größte Abweichung. Darüber hinaus ergibt sich für $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}^*$ eine geringere und für $\gamma_{\text{MEA}^{\text{H}^+}}^*$ eine größere Abweichung verglichen mit den restlichen einfach geladenen Ionen. Für den Nonrandomness-Faktor α und die binären Wechselwirkungsparameter τ werden in MATLAB dieselben Werte verwendet wie in der Stoffdatenmethode

Tabelle 5.2: Vergleich der Simulationsergebnisse eines einstufigen Phasengleichgewichts (p, H -Flash) in MATLAB und Aspen Plus

	MATLAB	Aspen Plus	Relative Abweichung
Komponentenmolenströme in $\frac{\text{mol}}{\text{s}}$			
$\dot{N}_{\text{CO}_2}^l$	3.87×10^{-2}	3.87×10^{-2}	0 %
$\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}^l$	173.04	173.06	0 %
$\dot{N}_{\text{H}_3\text{O}^+}^l$	9.22×10^{-8}	9.29×10^{-8}	-1 %
$\dot{N}_{\text{HCO}_3^-}^l$	0.80	0.84	-5 %
$\dot{N}_{\text{CO}_3^{2-}}^l$	3.09×10^{-2}	3.61×10^{-2}	-14 %
$\dot{N}_{\text{OH}^-}^l$	7.89×10^{-5}	8.29×10^{-5}	-5 %
\dot{N}_{MEA}^l	2.55	2.42	5 %
$\dot{N}_{\text{MEA}^{\text{H}^+}}^l$	10.38	10.47	-1 %
$\dot{N}_{\text{MEACOO}^-}^l$	9.51	9.55	0 %
$\dot{N}_{\text{CO}_2}^g$	4.62	4.54	2 %
$\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}^g$	3.69	3.62	2 %
\dot{N}_{MEA}^g	1.35×10^{-3}	1.25×10^{-3}	8 %
T_{aus} in K	355.58	355.54	0 %

Tabelle 5.3: Vergleich der Aktivitätskoeffizienten bei der Simulation eines einstufigen Phasengleichgewichts (p, H -Flash) in MATLAB und Aspen Plus

	MATLAB	Aspen Plus	Relative Abweichung
$\gamma_{\text{CO}_2}^*$	0.615	0.615	0 %
$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	0.972	0.973	0 %
$\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}^*$	0.590	0.577	2 %
$\gamma_{\text{HCO}_3^-}^*$	0.668	0.644	4 %
$\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}^*$	0.073	0.064	14 %
$\gamma_{\text{OH}^-}^*$	0.598	0.576	4 %
γ_{MEA}	0.476	0.478	0 %
$\gamma_{\text{MEA}^{\text{H}^+}}^*$	0.873	0.812	8 %
$\gamma_{\text{MEACOO}^-}^*$	0.878	0.845	4 %

Tabelle 5.4: Bedingungen und Molenströme für den Vergleich des Absorptions-Desorptions-Prozesses zur CO₂-Abtrennung in MATLAB und Aspen Plus

Anzahl an Gleichgewichtsstufen im Absorber n_{Abs}	10
Anzahl an Gleichgewichtsstufen im Desorber n_{Des}	10
Druck im Absorber p_{Abs}	1.013 bar
Druck im Desorber p_{Des}	2.1 bar
Eintrittstemperatur Rauchgas im Absorber $T_{Abs, ein}^{RG}$	313.15 K
Eintrittstemperatur Waschmittel im Absorber $T_{Abs, ein}^{WM}$	313.15 K
Eintrittstemperatur Waschmittel im Desorber $T_{Des, ein}^{WM}$	368.15 K
Abtrenngrad an CO ₂ $\eta_{Abtrenngrad}$	90 %
Molanteile (Zusammensetzung) Rauchgas:	
y_{CO_2}	0.164
y_{N_2}	0.770
y_{H_2O}	0.066
Massenanteile (Zusammensetzung) unbeladenes Waschmittel:	
w_{H_2O}	0.7
w_{MEA}	0.3

ELECNRTL in Aspen Plus. Aus diesem Grund lässt sich schließen, dass ein möglicher Grund für die auftretenden Abweichungen in der Berechnung des Pitzer-Debye-Hückel Anteils γ_{iPDH} liegt. Bei der Berechnung des Pitzer-Debye-Hückel Anteils vereinfacht sich die Berechnung für ungeladene Moleküle verglichen mit der Berechnung für geladene, siehe Gleichung (3.29) bzw. (3.28). Darüber hinaus könnte auch der Born Anteil γ_{iBorn} , siehe Gleichung (3.32), ein Grund für die Abweichung sein. Bei der Berechnung des Born Anteils geht die Ladungszahl z_i ein und nur für geladene Moleküle ergibt sich ein Wert ungleich null. Da in Aspen Plus die implementierten Modellgleichungen nicht einsehbar sind konnten die Ursachen für die unterschiedlichen Ergebnisse nicht weiter verfolgt und eindeutig geklärt werden.

5.1.2 Absorptions-Desorptions-Prozess zur CO₂-Abtrennung

Neben dem Vergleich des einstufigen Phasengleichgewichts wurden Simulationen des gesamten Absorptions-Desorptions-Prozesses zur CO₂-Abtrennung durchgeführt. Somit ist auch eine Einschätzung möglich, welche Auswirkungen die Abweichungen beim Phasengleichgewicht und der Aktivitätskoeffizienten auf den Absorptions-Desorptions-Prozess haben. Für die Simulation wurden die in Tabelle 5.4 zusammengefassten Vorgaben verwendet.

Bei Verwendung einer minimalen Temperaturdifferenz im Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertrager ergaben sich bei der Simulation des Prozesses in Aspen Plus

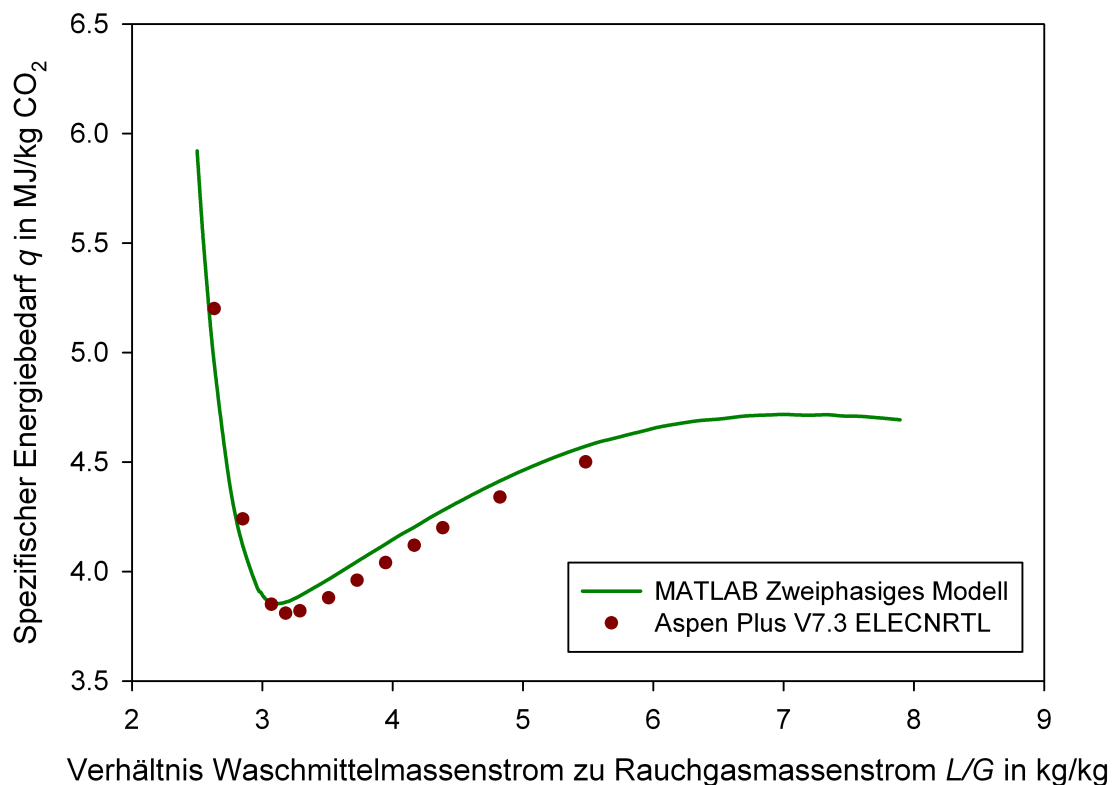


Abbildung 5.1: Vergleich des spezifischen Energiebedarfs q des Absorptions-Desorptions-Prozesses zur CO_2 -Abtrennung in MATLAB und Aspen Plus

Konvergenzprobleme. Aus diesem Grund wurden die Simulationen stattdessen mit einer konstanten Eintrittstemperatur des beladenen Waschmittels in den Desorber durchgeführt.

Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abbildung 5.1 zu sehen. Dargestellt ist der spezifische Energiebedarf q , siehe Gleichung (3.91), in Abhängigkeit des Verhältnisses von Waschmittelmassenstrom zu Rauchgasmassenstrom L/G . Der Rauchgasmassenstrom wurde in allen Simulationen konstant gehalten, der Waschmittelmassenstrom folglich unter Beibehaltung des in Tabelle 5.4 angegebenen Abtrenngrads an CO_2 von $\eta_{\text{Abtrenngrad}} = 90\%$ variiert. Die in Aspen Plus durchgeführten Simulationen sind mit den roten Punkten markiert. Für geringe Verhältnisse von L/G ergaben sich Konvergenzprobleme, aus diesem Grund sind für kleine Werte von L/G nur wenige Punkte aufgetragen.

Die Ergebnisse der in MATLAB durchgeführten Simulationen sind durch die grüne Linie wiedergegeben. Es wurden im Gegensatz zu Aspen Plus deutlich mehr Verhältnisse von L/G simuliert, weswegen aus Gründen der Übersichtlichkeit nur der Verlauf dargestellt ist. Nachteilig an der Simulation in MATLAB ist der deutlich erhöhte Zeitaufwand verglichen mit der Simulation in Aspen Plus.

Beim Vergleich der Ergebnisse zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Beide Verläufe weisen einen charakteristischen Verlauf auf: bei einem bestimmten Verhältnis von L/G

ergibt sich ein ausgeprägtes Minimum, mit einem steileren Anstieg des spezifischen Energiebedarfs q für kleinere Werte von L/G und einem flacheren Anstieg für größere Werte von L/G . Das mit Aspen Plus bestimmte Minimum bezüglich q ist dabei etwas kleiner und zusätzlich zu etwas größeren Werten von L/G verschoben.

Der ansteigende spezifische Energiebedarf q für geringe Verhältnisse von L/G ergibt sich dadurch, dass bei einem geringen Waschmittelmassenstrom dieser bis auf sehr niedrige Restbeladungen an CO_2 gereinigt werden muss, um den Abtrenngrad von $\eta_{\text{Abtrenngrad}} = 90\%$ zu erreichen. Um niedrige Restbeladungen zu erreichen, muss sehr viel Strippdampf erzeugt werden, so dass der Beitrag q_{SD} ansteigt.

Der ansteigende spezifische Energiebedarf q für hohe Verhältnisse von L/G ergibt sich dadurch, dass bei einem großen Waschmittelmassenstrom dieser von Desorbereintrittstemperatur auf Reboilertemperatur angewärmt werden muss. Bei einem großen Massenstrom erfordert dies entsprechend einen größeren Wärmestrom, damit steigt auch der Beitrag q_F an. Die Abhängigkeit des spezifischen Energiebedarfs q vom Verhältnis L/G wird in Abschnitt 5.3 näher untersucht.

5.2 Einfluss des Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertragers

Ausgehend von den Ergebnissen in Abbildung 5.1 wurde der Einfluss der Eintrittstemperatur des beladenen Waschmittels in den Desorber untersucht. Die Ergebnisse dieser Simulationen sind in Abbildung 5.2 zu sehen. Die Simulationen in MATLAB beim Vergleich mit Aspen Plus wurden mit einer konstanten Eintrittstemperatur von $T_{Des, \text{ein}}^{\text{WM}} = 95.0^\circ\text{C}$ durchgeführt. Zum Vergleich wurden Simulationen durchgeführt, bei denen die minimale Temperaturdifferenz im Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertrager 10 K oder 5 K beträgt.

Das Minimum der jeweiligen Kurven ist für die Eintrittstemperatur in den Desorber von $T_{Des, \text{ein}}^{\text{WM}} = 95.0^\circ\text{C}$ als grüner Kreis, für die minimale Temperaturdifferenz im Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertrager von 10 K als schwarzes Dreieck und für die minimale Temperaturdifferenz von 5 K als blaues Quadrat gekennzeichnet. Im Fall der minimalen Temperaturdifferenz im Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertrager von 10 K und 5 K tritt das Waschmittel mit einer Temperatur von $T_{Des, \text{ein}}^{\text{WM}} = 102.7^\circ\text{C}$ beziehungsweise $T_{Des, \text{ein}}^{\text{WM}} = 105.2^\circ\text{C}$ in den Desorber ein¹².

¹²Am Austritt des Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertragers beträgt die Temperatur des Waschmittels 114.5°C im Fall der minimalen Temperaturdifferenz von 10 K und 119.1°C im Fall der minimalen Temperaturdifferenz von 5 K. Die Differenz dieser beiden Temperaturen 114.5°C und 119.1°C am Austritt des Wärmeübertragers beträgt in etwa 5 K. Dies entspricht dem Unterschied der minimalen Temperaturdifferenzen. Da die Reboilertemperaturen in beiden Fällen unterschiedlich sind, beträgt die Differenz der beiden Temperaturen jedoch nicht exakt 5 K. Der Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertrager wird ohne Ausgasen von CO_2 modelliert, siehe hierzu auch Abschnitt 4.3. Nach dem Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertrager und vor Eintritt in die Desorptionskolonne wird das beladene Waschmittel in einem p, H -Flash entspannt. Dadurch kommt es zum Ausgasen und in der Folge zu einer Absenkung der Temperatur.

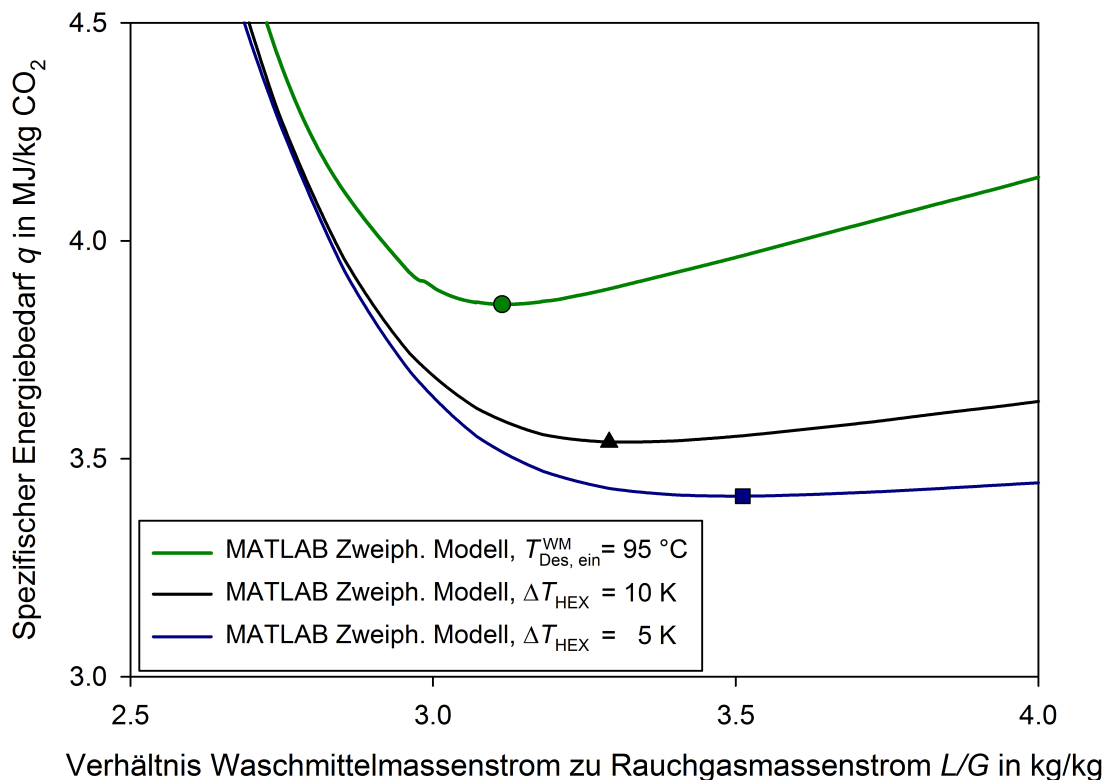


Abbildung 5.2: Einfluss der Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertragers auf den spezifischen Energiebedarf q

Für steigende Eintrittstemperaturen des Waschmittels in den Desorber zeigt sich ein niedrigerer spezifischer Energiebedarf q . Zum einen verringert sich mit steigender Eintrittstemperatur der benötigte Wärmestrom \dot{Q}_F für die Anwärmung des Feeds auf Reboilertemperatur und somit auch der spezifische Beitrag q_F . Zum anderen erhöht sich mit steigender Eintrittstemperatur der Anteil an CO_2 , welcher bereits am Eintritt in den Desorber gasförmig vorliegt. Dadurch, dass mehr CO_2 gasförmig in den Desorber eintritt, verringert sich der nötige Wärmebedarf für die Desorption \dot{Q}_{Des} , siehe Gleichung (3.95) und somit verringert sich auch der spezifische Beitrag q_{Des} .

5.3 Beiträge zum spezifischen Energiebedarf in Abhängigkeit des Verhältnisses L/G

Alle weiteren Simulationen wurden mit einer minimalen Temperaturdifferenz im Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertrager von 10 K durchgeführt. Der Einfluss des Verhältnisses von Waschmittelmassenstrom zu Rauchgasmassenstrom L/G auf den spezifischen Energiebedarf q und dessen einzelne Beiträge, siehe Abschnitt 3.5.3, soll im Folgenden erläutert werden. In Abbildung 5.3 ist der Verlauf des spezifischen Energiebedarfs q in Abhängigkeit von L/G dargestellt. Es werden drei Verhältnisse L/G ausgewählt. Das Minimum der schwarzen Linie aus Abbildung 5.2 wird als $(L/G)_{\text{Min}}$ bezeichnet und ist in Abbildung 5.3 wie in Abbildung 5.2 als \blacktriangle dargestellt. Ein geringeres

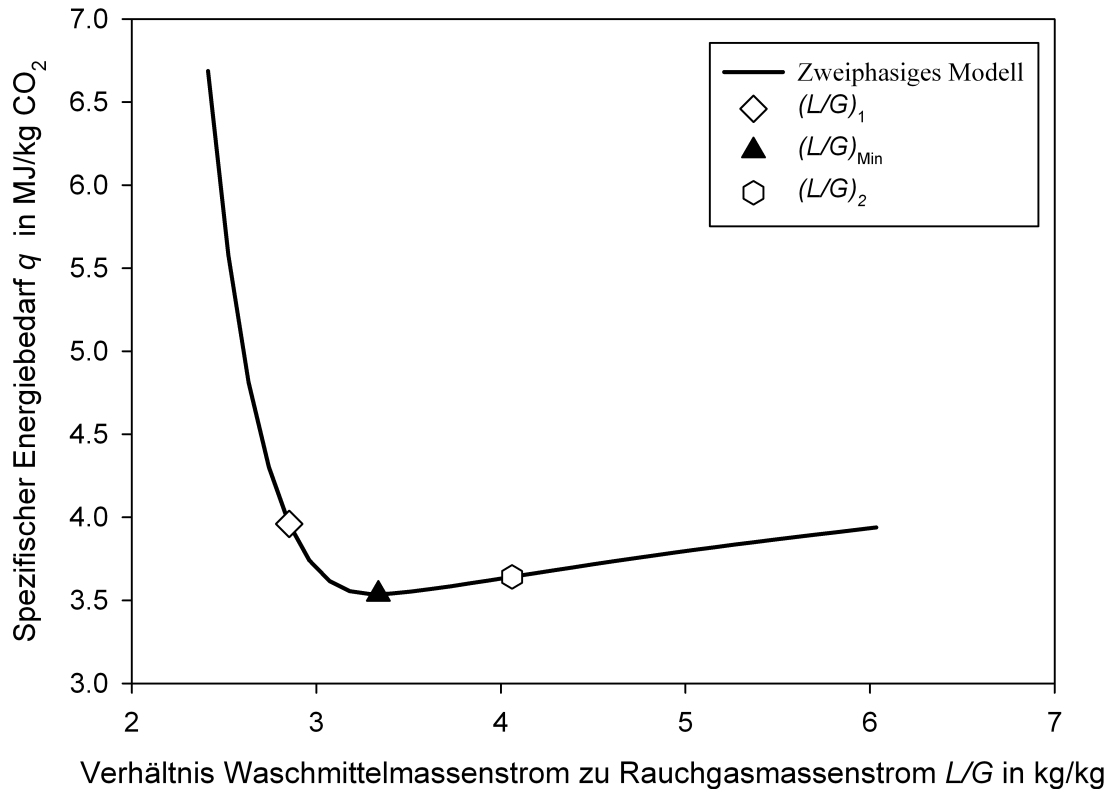


Abbildung 5.3: Einfluss des Verhältnisses von Waschmittelmassenstrom zu Rauchgasmassenstrom L/G auf den spezifischen Energiebedarf q

Verhältnis L/G , im Folgenden als $(L/G)_1$ bezeichnet, wird mit einem \diamond dargestellt. Ein größeres Verhältnis L/G wird im Folgenden als $(L/G)_2$ bezeichnet und ist mit einem \circ dargestellt.

In Tabelle 5.5 sind für die drei Verhältnisse L/G die einzelnen Beiträge zum spezifischen Energiebedarf q aufgeführt. Die Beiträge wurden dabei mit dem in Abschnitt 3.5.3 vorgestellten Gleichungen abgeschätzt. Ein Vergleich des spezifischen Energiebedarfs q , der sich aus den vier abgeschätzten Beiträgen ergibt, mit den aus den MATLAB Simulationen erhaltenen Werten ergibt Abweichungen $< 5\%$. Die Berechnungsmethoden aus Abschnitt 3.5.3 werden somit für eine Beurteilung der Beiträge als hinreichend genau angesehen. Neben den (absoluten) Beiträgen zum spezifischen Energiebedarf q ist darüber hinaus in Tabelle 5.5 auch aufgeführt, welchen prozentualen Anteil die jeweiligen Beiträge ausmachen.

In Abbildung 5.4 sind sowohl die absoluten Beiträge zum spezifischen Energiebedarf q als auch die prozentuale Verteilung für die drei Verhältnisse L/G dargestellt.

Der Beitrag q_F zum Anwärmen des Feeds steigt erwartungsgemäß mit steigendem Verhältnis L/G , das heißt mit steigendem Waschmittelmassenstrom und somit auch steigendem Molenstrom des Feeds \dot{N}_F an. Der Beitrag zum Anwärmen des Rücklaufs nimmt hingegen mit steigendem Verhältnis L/G ab. Der Grund hierfür liegt im geringeren Rücklauf \dot{N}_{RL} . Der Rücklauf ist bei kleinen Verhältnissen von L/G auf

¹³nach Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertrager und p, H -Flash

Tabelle 5.5: Aufschlüsselung des spezifischen Energiebedarfs q in Abhängigkeit des Verhältnisses von Waschmittelmassenstrom zu Rauchgasmassenstrom L/G

	$(L/G)_1$	$(L/G)_{\text{Min}}$	$(L/G)_2$
Verhältniss L/G in $\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$	2.85	3.33	4.06
Beiträge zum spezifischen Energiebedarf q in $\frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$			
Feed anwärmen q_F	1.06	1.21	1.40
Rücklauf anwärmen q_{RL}	0.20	0.12	0.11
Desorption von CO_2 q_{Des}	1.46	1.43	1.39
Strippdampf erzeugen q_{SD}	1.06	0.61	0.57
$\sum q$ aus Abschätzung	3.78	3.37	3.47
q aus MATLAB Simulation	3.96	3.54	3.64
Relative Abweichung	-4.5 %	-4.7 %	-4.7 %
Prozentuale Anteile am spezifischen Energiebedarf q			
Feed anwärmen	28 %	36 %	40 %
Rücklauf anwärmen	5 %	4 %	3 %
Desorption von CO_2	39 %	42 %	40 %
Strippdampf erzeugen	28 %	18 %	16 %
Beladung α am Austritt Absorber	0.50	0.50	0.49
Beladung α vor Eintritt Desorber ¹³	0.43	0.43	0.44
Beladung α am Austritt Desorber	0.15	0.20	0.25

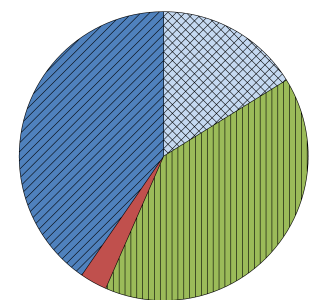
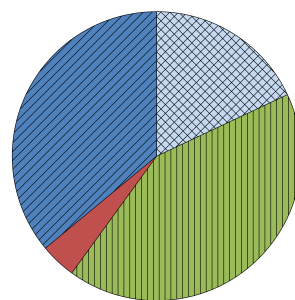
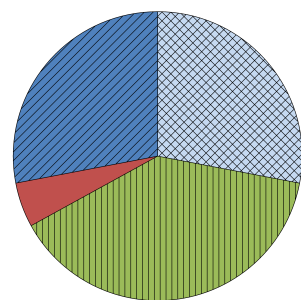
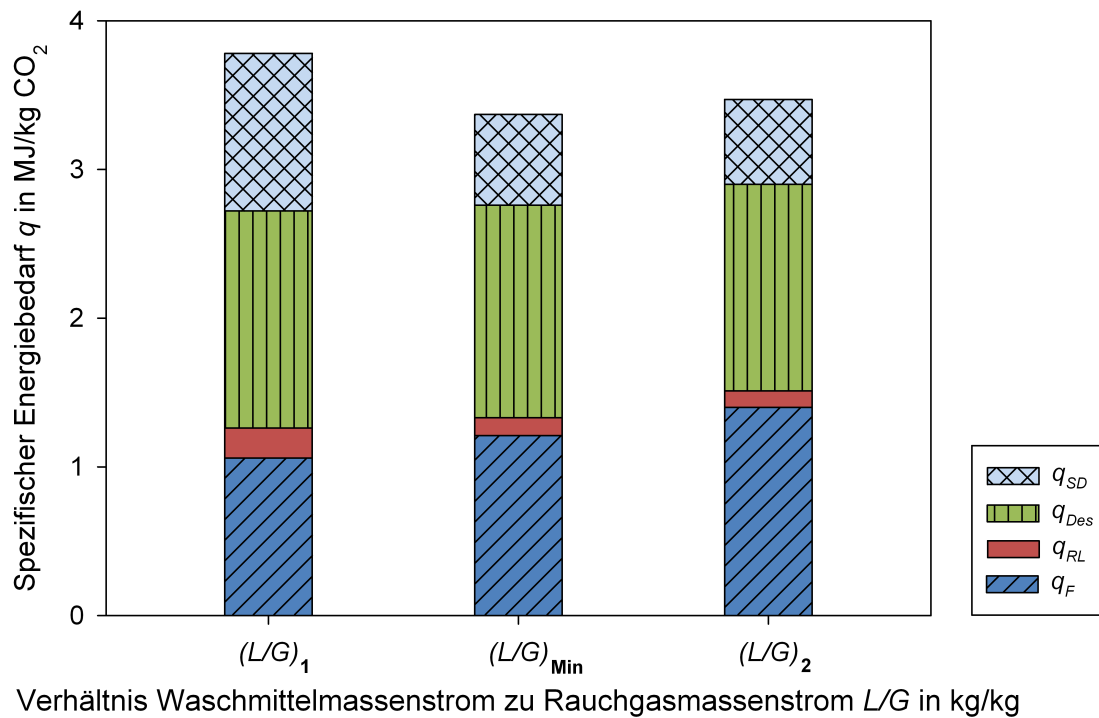


Abbildung 5.4: Beiträge und prozentuale Anteile am spezifischen Energiebedarf q in Abhängigkeit des Verhältnisse L/G

Grund des erhöhten Stripddampfbedarfs und der damit verbundenen Kondensation des überschüssigen Stripddampfs im Kondensator größer. Der Beitrag zum Anwärmen des Rücklaufs ist insgesamt mit einem prozentualen Anteil von $\leq 5\%$ jedoch von untergeordneter Bedeutung.

Der Beitrag q_{Des} zur Desorption CO_2 nimmt mit steigendem Verhältnis L/G leicht ab, prozentual hat er ein Maximum bei $(L/G)_{\text{Min}}$. In allen betrachteten Fällen wird der Abtrenngrad $\eta_{\text{Abtrenngrad}}$ von 90 % konstant gehalten. Nach Gleichung (3.95) wird der Molenstrom $\dot{N}_{F\text{CO}_2}^g$ an CO_2 berücksichtigt, der bereits gasförmig in die Desorptionskolonne eintritt, da dieser Molenstrom nicht mehr desorbiert werden muss. Ein Blick auf die in Tabelle 5.5 aufgeführten Werte der Beladungen vor Eintritt in den Desorber, das heißt nach dem p, H -Flash, zeigt, dass alle Beladungen einen vergleichbaren Wert aufweisen. Bei dem größten Waschmittelstrom aus dem Vergleich, dies entspricht dem Verhältnis $(L/G)_2$, ist absolut gesehen am meisten MEA enthalten. Berücksichtigt man, dass die Beladung α ein relatives Maß ist, so folgt, dass bei dem Verhältnis $(L/G)_2$ absolut betrachtet am meisten CO_2 bereits gasförmig in die Kolonne eintritt und folglich nicht mehr desorbiert werden muss. Dies erklärt die leichte Abnahme von q_{Des} .

Der Beitrag zur Erzeugung von Stripddampf q_{SD} nimmt mit steigendem Verhältnis L/G deutlich ab. Der Grund hierfür liegt in der bei kleinen Verhältnissen von L/G deutlich niedrigeren Beladung des Waschmittels am Austritt des Desorbers, um den Abtrenngrad $\eta_{\text{Abtrenngrad}}$ von 90 % einhalten zu können. Um diese geringe Beladung des Waschmittels zu erreichen, herrscht ein deutlich größerer Stripddampfbedarf.

5.4 Einfluss der Zusammensetzung des Waschmittels auf den spezifischen Energiebedarf

Bei der konventionellen zweiphasigen Regeneration wurden weiterhin Simulationen durchgeführt, mit denen der spezifische Energiebedarf q in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Waschmittels untersucht wurde. In einem ersten Schritt wurden für den alleinstehenden Prozess zur CO_2 -Abtrennung (ohne Kraftwerk) der Massenanteil an MEA ausgehend von $w_{\text{MEA}} = 0.30$ bis auf $w_{\text{MEA}} = 0.75$ erhöht. Die Ergebnisse dieser Simulationen sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Neben dem spezifischen Energiebedarf q in Abhängigkeit von L/G ist auch die Reboilertemperatur am jeweiligen Minimum einer bestimmten Zusammensetzung aufgetragen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen nur die Auswirkungen der Erhöhung des Massenanteils w_{MEA} auf den spezifischen Energiebedarf q untersucht werden. Es werden dabei weder Probleme wie Degradation durch die erhöhten Temperaturen noch Korrosion berücksichtigt, die den Einsatz von Waschmitteln mit Massenanteilen an MEA von deutlich über $w_{\text{MEA}} = 0.30$ limitieren [11]. Ebenfalls unberücksichtigt bleibt die mit steigendem Massenanteil an MEA ansteigende Viskosität [54].

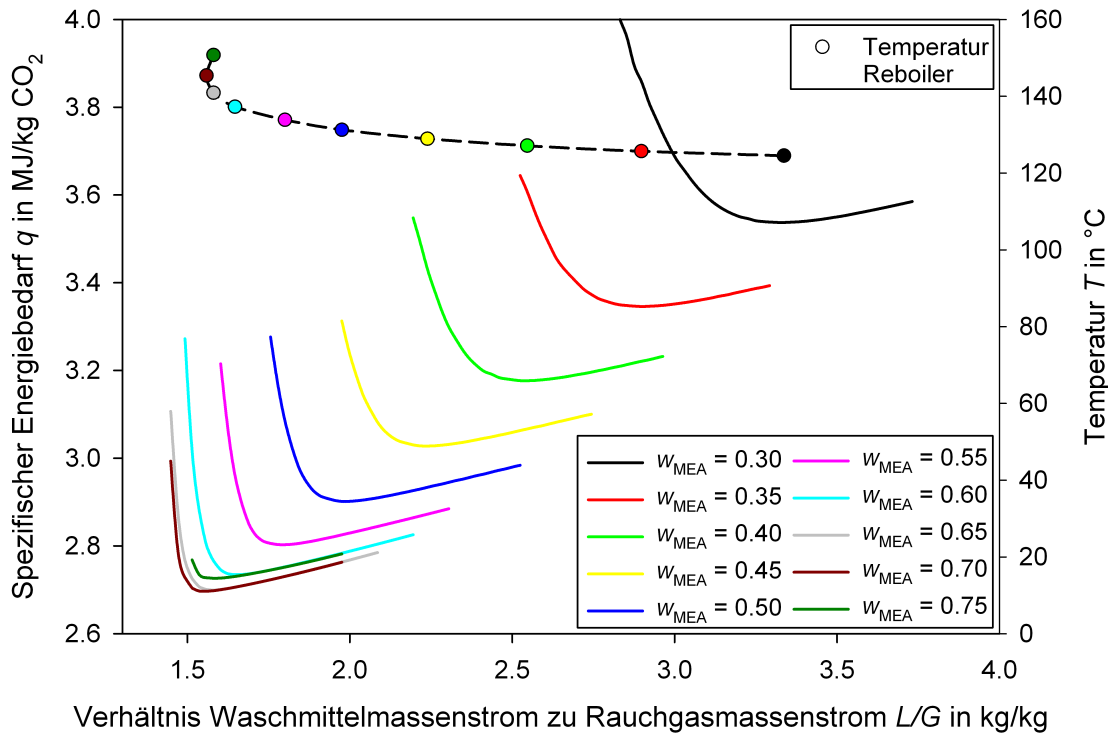


Abbildung 5.5: Einfluss des Massenanteils w_{MEA} auf den spezifischen Energiebedarf q und die Reboilertemperatur

Bis zu einer Erhöhung des Massenanteils an MEA auf $w_{\text{MEA}} = 0.70$ nimmt der spezifische Energiebedarf q am jeweiligen Minimum kontinuierlich ab. Dabei sind die jeweiligen Minima zu immer geringeren Werten von L/G verschoben. Für die beiden Massenanteile $w_{\text{MEA}} = 0.65$ und $w_{\text{MEA}} = 0.70$ ist sowohl der gesamte Verlauf des spezifischen Energiebedarfs q als auch das Minimum nahezu deckungsgleich. Bei einer weiteren Erhöhung des Massenanteils auf $w_{\text{MEA}} = 0.75$ erhöht sich der spezifische Energiebedarf q am Minimum. Links des Minimums ergaben sich bei dem Massenanteil von $w_{\text{MEA}} = 0.75$ Konvergenzprobleme, so dass nur ein kleiner Bereich links des Minimums abgedeckt werden konnte.

Bei den Reboilertemperaturen zeigt sich für Massenanteile von $w_{\text{MEA}} = 0.30$ bis 0.45 eine moderate Erhöhung von $T_{\text{Reboiler}} = 124.5^\circ\text{C}$ bis auf $T_{\text{Reboiler}} = 128.9^\circ\text{C}$. Im weiteren Verlauf steigen die Reboilertemperaturen der jeweiligen Minima immer steiler an, bei einem Massenanteil von $w_{\text{MEA}} = 0.55$ beträgt die Reboilertemperatur bereits $T_{\text{Reboiler}} = 133.9^\circ\text{C}$. Bei einer Erhöhung des Massenanteils auf $w_{\text{MEA}} = 0.75$ steigt die Reboilertemperatur bis auf $T_{\text{Reboiler}} = 150.7^\circ\text{C}$.

Anhand der Abbildung 5.5 lässt sich bereits festhalten, dass eine Erhöhung des Massenanteils an MEA über $w_{\text{MEA}} = 0.70$ hinaus nicht zu empfehlen ist. Dies ergibt sich selbst bei rein energetischer Betrachtung, da der spezifische Energiebedarf q für $w_{\text{MEA}} = 0.75$ zunimmt. Neben der energetischen zeigt auch eine exergetische Betrachtung, dass bei steigendem spezifischen Energiebedarf q und gleichzeitig erhöhter Reboilertemperatur der Exergieverlust durch die CO_2 -Abtrennung verglichen mit niedrigeren Massenanteilen w_{MEA} in jedem Fall zunimmt, siehe Gleichung (3.117).

Tabelle 5.6: Einfluss des Massenanteils w_{MEA} auf den spezifischen Exergieverlust E_q nach Gleichung (3.117)

w_{MEA}	q in $\frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$	T_{Reboiler} in K	η_{Carnot}	E_q in $\frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$
0.30	3.54	397.65	0.254	0.899
0.35	3.35	398.85	0.256	0.858
0.40	3.18	400.25	0.259	0.824
0.45	3.03	402.05	0.262	0.794
0.50	2.90	404.35	0.266	0.771
0.55	2.80	407.05	0.271	0.759
0.60	2.73	410.45	0.277	0.756
0.65	2.70	414.05	0.283	0.764
0.70	2.70	418.55	0.290	0.783
0.75	2.73	423.85	0.299	0.816

Die Ergebnisse dieser Exergiebetachtung sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Ebenso ermöglicht die Betrachtung abzuschätzen, bis zu welchem Massenanteil eine Erhöhung aus exergetischer Sicht zweckmäßig ist.

Die Berechnung des Carnot-Faktors beruht auf den in Abschnitt 3.6.2 getroffenen Annahmen. Für die obere Temperatur in Gleichung (3.117) wird die Reboilertemperatur zuzüglich einer treibenden Temperaturdifferenz von $\Delta T = 10 \text{ K}$ angesetzt. Für die untere Temperatur wird mit der Temperatur im Kondensator des Dampfkreislaufs $T_{\text{Kondensator Dampfkreislauf}} \approx 31 \text{ °C} = 304.15 \text{ K}$ gerechnet.

Die Ergebnisse in Tabelle 5.6 zeigen, dass der spezifische Exergieverlust E_q mit steigendem Massenanteil w_{MEA} zunächst stetig abnimmt, bis er bei einem Massenanteil $w_{\text{MEA}} = 0.60$ mit $E_q = 0.756 \frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$ ein Minimum erreicht. Es bestätigt sich die anhand von Abbildung 5.5 getroffene Aussage, dass sich eine Erhöhung des Massenanteils im Waschmittel bis auf $w_{\text{MEA}} = 0.75$ negativ auswirkt. Dies gilt nicht nur im Hinblick auf den spezifischen Energiebedarf q , sondern insbesondere auch für den spezifischen Exergieverlust E_q . Es lässt sich festhalten, dass aus exergetischer Sicht eine Erhöhung des Massenanteils des Amins nur bis zu einem gewissen Grenzwert sinnvoll ist¹⁴.

Die Gründe für den Anstieg des spezifischen Energiebedarfs in Abbildung 5.5 bei einer Erhöhung des Massenanteils w_{MEA} von 0.70 auf 0.75 sind wie folgt zu erklären: Bei einer Erhöhung des Massenanteils w_{MEA} von 0.70 auf 0.75 kommt es durch die erhöhte Reboilertemperatur zu einem Anstieg des Beitrags zur Anwärmung des Feeds q_F am spezifischen Energiebedarf.

¹⁴Diese Aussage gilt unabhängig von den unberücksichtigten Begleiterscheinungen wie Korrosion und Degradation. Korrosion und Degradation würden dabei beide mit ansteigendem Massenanteil des Amins zunehmen. Korrosion nimmt dabei mit ansteigendem Massenanteil w_{MEA} direkt zu. Die Degradation des Waschmittels nimmt indirekt, durch die bei höherem Massenanteil w_{MEA} höheren (Siede-)Temperaturen im Reboiler, zu.

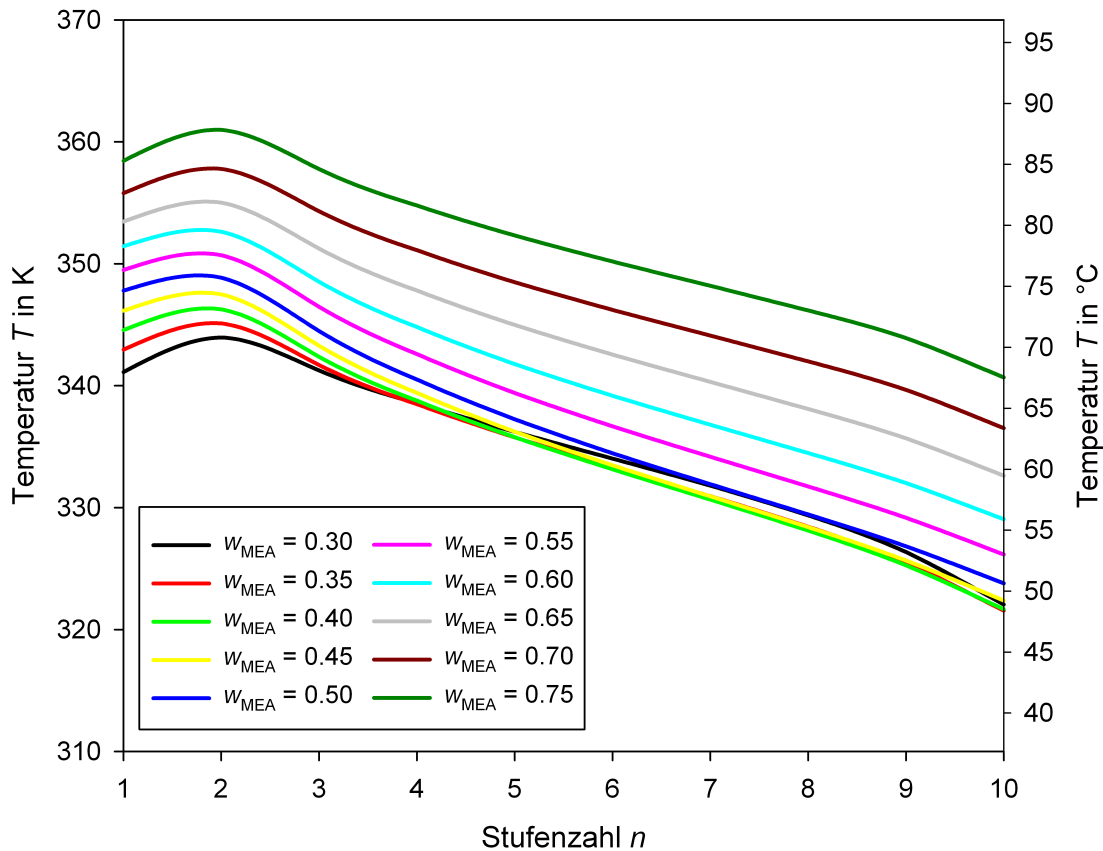


Abbildung 5.6: Temperaturprofile in der Absorptionskolonne in Abhängigkeit des Massenanteils w_{MEA} im Waschmittel

Darüber hinaus ist ein weiterer Grund für den Anstieg des spezifischen Energiebedarfs q im Absorber zu finden. In Abbildung 5.6 sind hierzu die Temperaturprofile im Absorber in Abhängigkeit des Massenanteils w_{MEA} dargestellt. Es zeigt sich, dass bis zu einem Massenanteil $w_{\text{MEA}} = 0.45$ die Austrittstemperatur des Waschmittels am Sumpf des Absorbers (Temperatur bei Stufe 10) annähernd konstant bleibt. Ab diesem Massenanteil steigt die Austrittstemperatur des Waschmittels stetig an. Aufgrund des Phasengleichgewichts sorgt eine höhere Austrittstemperatur für eine niedrigere Beladung des Waschmittels.

Um dies zu verdeutlichen, sind in Abbildung 5.7 die Austrittsbeladungen α_{Abs} und α_{Des} der Waschmittel aus Absorber bzw. Desorber in Abhängigkeit des Massenanteils w_{MEA} aufgetragen. Bei den Werten handelt es sich um die Beladungen am jeweiligen Minimum aus Abbildung 5.5.

Es zeigt sich, dass die Differenz $\Delta\alpha = \alpha_{\text{Abs}} - \alpha_{\text{Des}}$ aus der Beladung des Waschmittels am Absorberaustritt α_{Abs} und am Desorberaustritt α_{Des} über einen weiten Bereich konstant ist. Für einen Massenanteil w_{MEA} im Waschmittel von 0.30 bis 0.65 beträgt die Differenz der Beladungen $\Delta\alpha \approx 0.3$. Bei den Massenanteilen w_{MEA} von 0.70 und 0.75 wird die Differenz nennenswert kleiner.

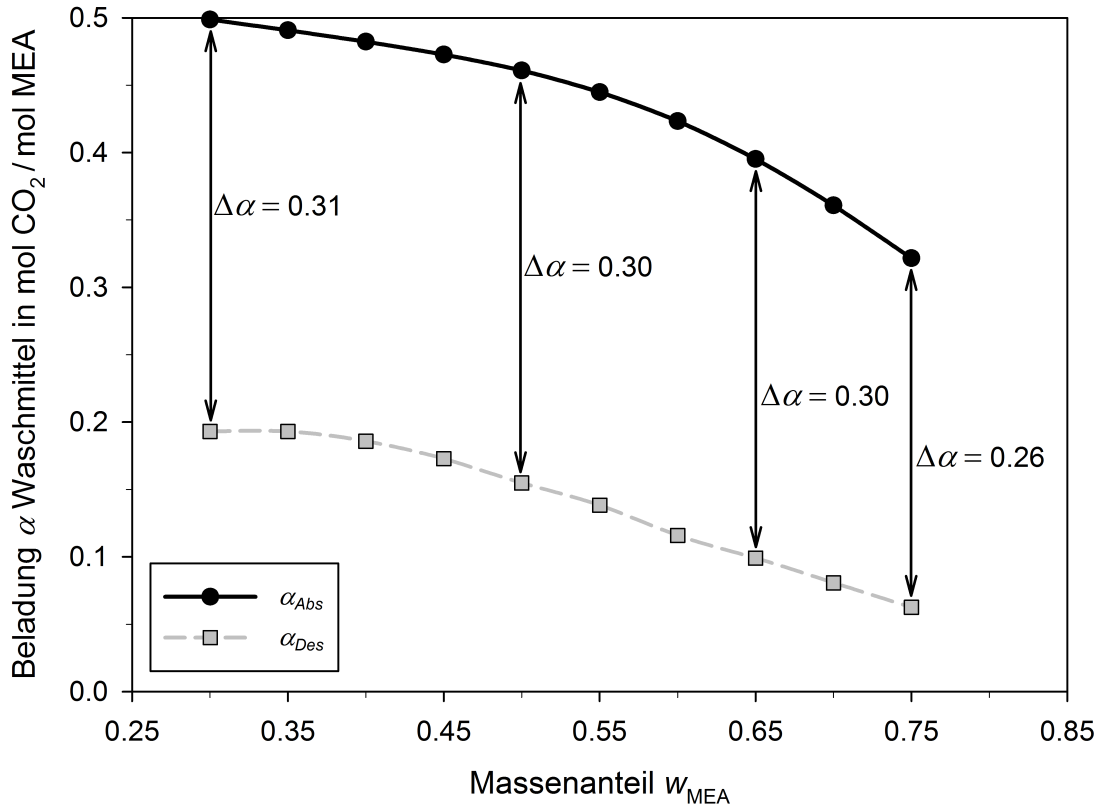


Abbildung 5.7: Beladung α des Waschmittels am Austritt von Absorber und Desorber in Abhängigkeit des Massenanteils w_{MEA}

Diese Differenz der Beladungen $\Delta\alpha$ ist insofern wichtig, da folgende Gleichung erfüllt sein muss:

$$\begin{aligned} \eta_{\text{Abtrenngrad}} \dot{N}_{\text{CO}_2}^{\text{RG}} &= \dot{N}_{\text{CO}_2}^{\text{CO}_2\text{-reiches Gas}} \stackrel{!}{=} \dot{N}_{\text{MEA}}^{\text{WM}} (\alpha_{\text{Abs}} - \alpha_{\text{Des}}) \\ &= \dot{N}_{\text{MEA}}^{\text{WM}} \Delta\alpha. \end{aligned} \quad (5.1)$$

Der abgetrennte Molenstrom an CO₂ ergibt sich einerseits aus dem Abtrenngrad multipliziert mit dem Molenstrom an CO₂ im Rauchgas. Dieses Produkt muss andererseits dem Molenstrom an MEA im Waschmittel multipliziert mit der Differenz der Beladungen aus Absorber α_{Abs} und Desorber α_{Des} entsprechen. Nimmt die Differenz $\Delta\alpha$ der zwei Beladungen ab, muss folglich der Molenstrom $\dot{N}_{\text{MEA}}^{\text{WM}}$ erhöht werden, solange der abgetrennte Molenstrom an CO₂ konstant bleibt.

Wie oben angemerkt nimmt die Differenz der Beladungen aus Absorber und Desorber für Massenanteile w_{MEA} von 0.70 und 0.75 ab. Aus diesem Grund wird ein größerer Molenstrom $\dot{N}_{\text{MEA}}^{\text{WM}}$ im Waschmittel benötigt. Daher tritt in Bezug auf den spezifischen Energiebedarf q keine nennenswerte Verbesserung bzw. im Falle des Massenanteils Massenanteile $w_{\text{MEA}} = 0.75$ sogar eine Verschlechterung ein.

Nicht berücksichtigt wurde im Rahmen dieser Untersuchungen die Option eines Zwischenkühlers im Absorber. Durch einen Zwischenkühler wird die Temperatur gesenkt und dadurch kann die Beladung des Waschmittels am Austritt des Absorbers erhöht

werden. Der Einsatz eines Zwischenkühlers würde entsprechend die Temperaturprofile in Abbildung 5.6, in der Folge den Verlauf der Beladungen in Abbildung 5.7 und letztlich auch die Ergebnisse in Tabelle 5.6 beeinflussen.

6 Ergebnisse der dreiphasigen Regeneration

Die dreiphasige Regeneration wurde mit zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffen durchgeführt, Hexan (C_6H_{14}) und Oktan (C_8H_{18}). Dabei wurde zum einen mit Hexan ein Kohlenwasserstoff ausgesucht, der verglichen mit Wasser deutlich niedriger siedet, entsprechend niedrig ist auch die Siedetemperatur des Azeotrops. Zum anderen wurde mit Oktan ein Kohlenwasserstoff gewählt, der höher siedet als Wasser. Wasser ist in diesem Fall somit der Leichtsieder. Die Siedetemperaturen der Azeotrope für die zwei binären Stoffsysteme Wasser–Hexan und Wasser–Oktan sowie die molare Zusammensetzung der Gasphase am azeotropen Punkt sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Siedetemperatur und Zusammensetzung der Gasphase am azeotropen Punkt in Abhängigkeit des Drucks für die Gemische Wasser–Hexan und Wasser–Oktan berechnet in Aspen Plus¹⁵; Werte für y_{KW} berechnet mit Gleichung (3.90) zum Vergleich in Klammern

Kohlenwasserstoff	Druck p in bar	Siedetemperatur in °C	Azeotrope Zusammensetzung	
			y_{H_2O}	y_{KW}
Hexan	1.013	61.4	0.210	0.790 (0.787)
	2.1	83.4	0.258	0.742 (0.741)
Oktan	1.013	89.6	0.681	0.319 (0.323)
	2.1	110.7	0.699	0.301 (0.309)

Wie anhand von Gleichung (3.90) in Abschnitt 3.4 hergeleitet ergibt sich die Zusammensetzung der Gasphase am azeotropen Punkt aus dem Verhältnis der Dampfdrücke. Entsprechend ist im System Wasser–Hexan am azeotropen Punkt in der Gasphase deutlich mehr Hexan enthalten. Für das System Wasser–Oktan ist wie angemerkt Wasser der Leichtsieder und somit am azeotropen Punkt in der Gasphase deutlich mehr Wasser enthalten. Beim Vergleich der in Aspen Plus ermittelten Werte für den Molanteil des Kohlenwasserstoffs y_{KW} am azeotropen Punkt mit den mit Gleichung (3.90) berechneten Werten zeigt sich eine gute Übereinstimmung.

Die angegebenen Werte aus Tabelle 6.1 sind darüber hinaus in guter Übereinstimmung mit [55]: Bei dem Druck $p = 1.013$ bar sind für das Gemisch Wasser–Hexan Siedetemperaturen zwischen 61.50 °C und 62.30 °C angegeben. Der Molanteil von Hexan am azeotropen Punkt variiert zwischen $y_{C_6H_{14}} = 0.779$ und 0.789 .

¹⁵Werte berechnet in Aspen Plus V7.3 mit der NRTL Stoffdatenmethode

Für das Gemisch Wasser–Oktan wird in [55] bei dem Druck $p = 1.013$ bar eine Siedetemperatur von 89.60°C angegeben. Der Molanteil von Wasser am azeotropen Punkt wird mit $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0.684$ angegeben.

Neben dem Standarddruck $p = 1.013$ bar ist in Tabelle 6.1 zusätzlich der Druck $p = 2.1$ bar angegeben, da dieser Wert bei einem Großteil der Simulationen als Druck im Desorber gewählt wurde. Die weiteren Bedingungen der Simulationen für den Vergleich von konventioneller zweiphasiger und dreiphasiger Regeneration mit Hexan oder Oktan sind identisch zu den in Tabelle 5.4 angegebenen Werten.

Die Ergebnisse dieser Simulationen sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Dargestellt ist der spezifische Energiebedarf q in Abhängigkeit des Verhältnisses von Waschmittelmassenstrom zu Rauchgasmassenstrom L/G . Neben den Verläufen für die beiden Kohlenwasserstoffe Hexan und Oktan ist zum Vergleich auch der Verlauf der konventionellen zweiphasigen Regeneration dargestellt. Der Verlauf der schwarzen Linie ist dabei identisch zum Verlauf der schwarzen Linie in den Abbildungen 5.2, 5.3 und 5.5.

Zusätzlich ist für das jeweilige Minimum jeder Kurve die Reboilertemperatur angegeben. Ein Vergleich mit den Siedetemperaturen in Tabelle 6.1 für den Druck $p = 2.1$ bar zeigt eine gute Übereinstimmung, wenn man berücksichtigt, dass durch die Anwesenheit von CO_2 und MEA die Siedetemperatur beeinflusst wird.

Abbildung 6.1 zeigt, dass der spezifische Energiebedarf q für die konventionelle zweiphasige Regeneration am niedrigsten ist. Zudem tritt das Minimum bei dem kleinsten Verhältnis L/G auf. Die Reboilertemperatur ist bei dieser Variante jedoch am höchsten.

Das andere Extrem ist die dreiphasige Regeneration unter Zugabe von Hexan als Kohlenwasserstoff. Die Reboilertemperatur ist deutlich niedriger verglichen mit der konventionellen zweiphasigen Regeneration. Durch die niedrigere Reboilertemperatur wird weniger CO_2 desorbiert und folglich ergeben sich höhere Restbeladungen des Waschmittels. Um den Abtrenngrad $\eta_{\text{Abtrenngrad}} = 90\%$ einzuhalten, wird daher ein größerer Waschmittelstrom benötigt. Dies führt dazu, dass das Minimum bezüglich des spezifischen Energiebedarfs bei dem größten Verhältnis L/G auftritt. Zudem ist der spezifische Energiebedarf q für die dreiphasige Regeneration unter Zugabe von Hexan am größten.

Die dreiphasige Regeneration unter Zugabe von Oktan bewegt sich zwischen der konventionellen zweiphasigen und der dreiphasigen unter Zugabe von Hexan. Dies gilt sowohl für die Reboilertemperatur, als auch für das Verhältnis L/G und den spezifische Energiebedarf q .

Um die Ergebnisse der Simulationen besser bewerten zu können, wird analog zu Tabelle 5.6 eine Exergieanalyse durchgeführt. Im Reboiler wird weiterhin eine treibende Temperaturdifferenz von $\Delta T = 10\text{ K}$ angesetzt. Für die Berechnung des Carnot-Faktors η_{Carnot} wird mit der Temperatur im Kondensator des Dampfkreislaufs $T_{\text{Kondensator Dampfkreislauf}} \approx 31^\circ\text{C} = 304.15\text{ K}$ gerechnet. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

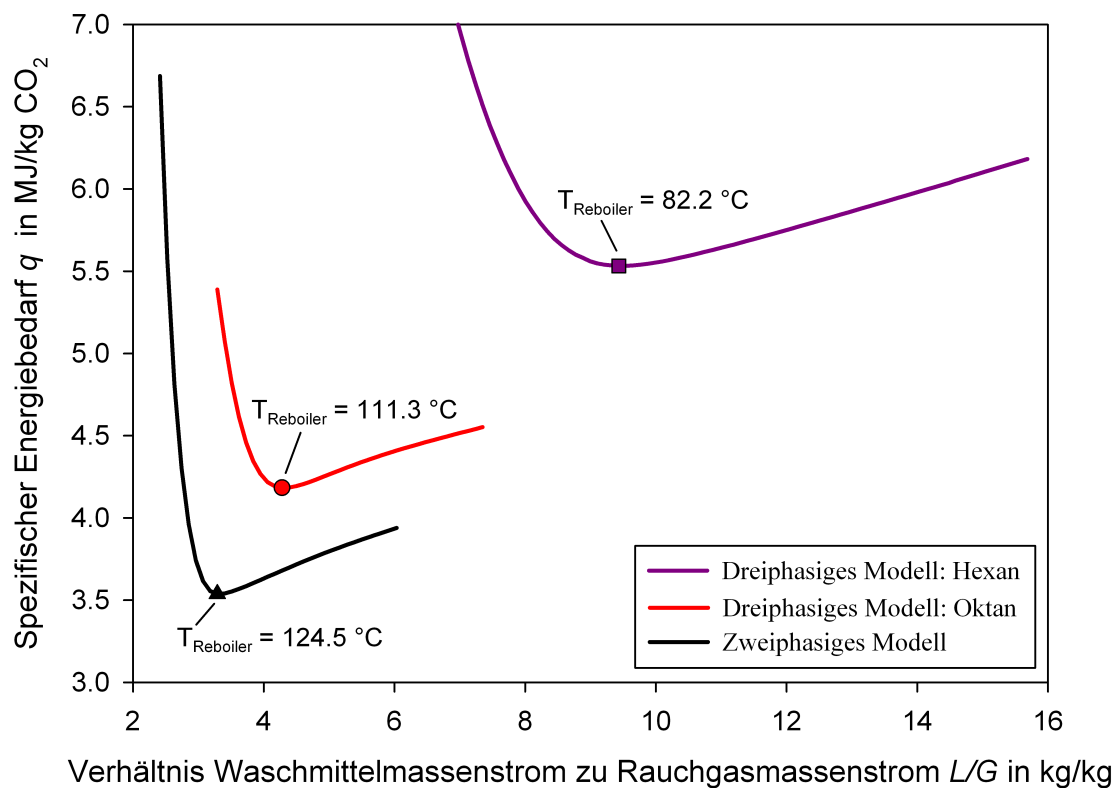


Abbildung 6.1: Ergebnisse der Simulationen mit dreiphasiger Regeneration in MATLAB und Vergleich mit konventioneller zweiphasiger Regeneration

Tabelle 6.2: Einfluss der Regeneration (zweiphasig, dreiphasig) auf den spezifischen Exergieverlust E_q nach Gleichung (3.117)

Regeneration	Zweiphasig	Dreiphasig	
		Hexan	Oktan
q in $\frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$	3.54	5.53	4.18
T_{Reboiler} in K	397.65	355.35	384.45
η_{Carnot}	0.254	0.168	0.229
E_q in $\frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$	0.899	0.929	0.957

Tabelle 6.3: Einfluss der Regeneration (zweiphasig, dreiphasig) auf den spezifischen Exergieverlust E_q nach Gleichung (3.118)

Regeneration	Zweiphasig	Dreiphasig	
		Hexan	Oktan
q in $\frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$	3.54	5.53	4.18
T_{Reboiler} in K	397.65	355.35	384.45
p_s in bar	3.1	0.8	2.1
η_{eff}	0.8315	0.7974	0.8167
η_{Carnot}	0.254	0.168	0.229
E_q in $\frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$	0.748	0.741	0.782

Erwartungsgemäß ist der Carnot-Faktor η_{Carnot} für die konventionelle zweiphasige Regeneration am größten. Auf Grund der höchsten Reboilertemperatur muss auch entsprechend höherwertigerer Dampf, das heißt mit der höchsten Temperatur, eingesetzt werden. Dies führt unmittelbar zu höheren Werten für den Carnot-Faktor η_{Carnot} . Folglich weist die dreiphasige Regeneration unter der Zugabe von Hexan den niedrigsten Carnot-Faktor auf. Die dreiphasige Regeneration unter der Zugabe von Oktan liegt nach den Reboilertemperaturen aus Abbildung 6.1 erwartungsgemäß zwischen der konventionellen zweiphasigen und der dreiphasigen Regeneration mit Zugabe von Hexan.

Bei den Ergebnissen des spezifischen Exergieverlusts E_q weist die konventionelle zweiphasige Regeneration den niedrigsten Wert auf. Nach dieser Exergieanalyse wird die höhere Reboilertemperatur durch den im Vergleich niedrigen spezifischen Energiebedarf q kompensiert, so dass insgesamt für ein Kraftwerk mit CO_2 -Abtrennung die niedrigsten Wirkungsgradeinbußen zu erwarten sind. Die dreiphasige Regeneration unter Zugabe von Hexan oder Oktan weist einen um 3 % beziehungsweise 6 % höheren spezifischen Exergieverlust E_q aus.

Da die Unterschiede zwischen den drei Varianten sehr gering ausfallen wurden mit der in Abschnitt 3.6.2 vorgestellten Exergieanalyse nach Oexmann eine zusätzliche Auswertung vorgenommen. Bei der Exergieanalyse nach Oexmann geht zusätzlich der Druck des zur Beheizung des Reboilers verwendeten Dampfes mit in die Bewertung ein, siehe Gleichung (3.116). Die Ergebnisse dieser Exergieanalyse nach der Methode von Oexmann sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

Die Ergebnisse dieser zweiten Exergieanalyse zeigen zum einen für alle drei Optionen geringere Werte für den spezifischen Exergieverlust E_q verglichen mit den Ergebnissen der einfachen Exergieanalyse in Tabelle 6.2. Zum anderen zeigt ein Vergleich der Ergebnisse, dass die Exergieanalyse nach Oexmann für die dreiphasige Regeneration unter Zugabe von Hexan einen geringfügig niedrigeren spezifischen Exergieverlust E_q liefert verglichen mit der zweiphasigen Regeneration (Differenz -1 %). Unter Zugabe von Oktan liefert die dreiphasige Regeneration wie bereits bei der einfachen Exergieanalyse einen höheren spezifischen Exergieverlust E_q (Differenz +5 %).

Tabelle 6.4: Einfache Exergieanalyse zur Abschätzung des Einflusses der CO₂-Abtrennung auf den Kraftwerkswirkungsgrad

Regeneration	Zweiphasig	Dreiphasig	
		Hexan	Oktan
E_q in $\frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$	0.899	0.929	0.957
E_Q in MW	110.7	114.4	117.8
$P_{\text{el, netto}}$ in MW	444.8	441.1	437.7
η_{netto} in %	36.8	36.4	36.2
$\Delta\eta_{\text{netto}}$ in %-Punkten ¹⁶	9.1	9.5	9.7

Ausgehend von diesen Exergiebetrachtungen kann bereits eine erste Abschätzung vorgenommen werden wie sich die CO₂-Abtrennung auf den Wirkungsgrad eines Kraftwerks auswirkt. Die Abschätzung basiert auf den in Tabelle 3.3, 3.4 und 4.1 angegebenen Werten.

Der benötigte Massenstrom an Kohle ergibt sich als Quotient aus der Nettokraftwerksleistung, dem Nettowirkungsgrad und dem spezifischen Heizwert h_{Kohle} der Kohle. Der Massenstrom an Kohlenstoff (Index C) berechnet sich über den Massenstrom der Kohle multipliziert mit dem Massenanteil des Kohlenstoffs w_C in der Kohle:

$$\dot{M}_{\text{Kohle}} = \frac{P_{\text{el, netto}}}{\eta_{\text{netto}} h_{\text{Kohle}}} = \frac{555.5 \text{ MW}}{0.459 \cdot 25 \text{ MJ/kg}} \approx 48.4 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \quad (6.1)$$

$$\dot{M}_C = w_C \dot{M}_{\text{Kohle}} = 0.77 \cdot 48.4 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \approx 37.3 \frac{\text{kg}}{\text{s}}. \quad (6.2)$$

Über das Verhältnis der Molmassen wird aus dem Massenstrom an Kohlenstoff \dot{M}_C der Massenstrom an CO₂ im Rauchgas $\dot{M}_{\text{CO}_2}^{\text{RG}}$ berechnet. Aus diesem Massenstrom kann anschließend unter Berücksichtigung des Abtrenngrads $\eta_{\text{Abtrenngrad}} = 90 \%$ der abzutrennende Massenstrom an CO₂ berechnet werden:

$$\dot{M}_{\text{CO}_2}^{\text{RG}} = \frac{\bar{M}_{\text{CO}_2}}{M_C} \cdot \dot{M}_C = \frac{44 \text{ kg/kmol}}{12 \text{ kg/kmol}} \cdot 37.3 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \approx 136.8 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \quad (6.3)$$

$$\dot{M}_{\text{CO}_2}^{\text{CO}_2\text{-reiches Gas}} = \eta_{\text{Abtrenngrad}} \dot{M}_{\text{CO}_2}^{\text{RG}} = 0.9 \cdot 136.8 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \approx 124.7 \frac{\text{kg}}{\text{s}}. \quad (6.4)$$

Wie in Abschnitt 3.6.2 erläutert kann mit dem abzutrennenden Massenstrom $\dot{M}_{\text{CO}_2}^{\text{CO}_2\text{-reiches Gas}}$ aus dem spezifischen Wert E_q ein Absolutwert E_Q für den Exergieverlust durch CO₂-Abtrennung bestimmt werden. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Nach den Ergebnissen für den spezifischen Exergieverlust E_q in Tabelle 6.2 weist die konventionelle zweiphasige Regeneration mit 36.8 % den höchsten Nettowirkungsgrad η_{netto}

¹⁶Differenz aus dem Nettowirkungsgrad $\Delta\eta_{\text{netto}}$ ohne CO₂-Abtrennung von 45.9 % in Tabelle 3.4 und dem jeweiligen Nettowirkungsgrad mit CO₂-Abtrennung

Tabelle 6.5: Exergieanalyse nach Oexmann zur Abschätzung des Einflusses der CO₂-Abtrennung auf den Kraftwerkswirkungsgrad

Regeneration	Zweiphasig	Dreiphasig	
		Hexan	Oktan
E_q in $\frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$	0.748	0.741	0.782
E_Q in MW	92.1	91.2	96.3
$P_{\text{el, netto}}$ in MW	463.4	464.3	459.2
η_{netto} in %	38.3	38.4	37.9
$\Delta\eta_{\text{netto}}$ in %-Punkten	7.6	7.5	8.0

für ein Kraftwerk mit CO₂-Abtrennung auf. Folgerichtig ist der Wirkungsgradverlust mit 9.1 %-Punkten verglichen mit dem Kraftwerk ohne CO₂-Abtrennung für diese Art der Regeneration am geringsten. Umgekehrt ist der Nettowirkungsgrad für die dreiphasige Regeneration mit Octan mit 36.2 % am geringsten und der Wirkungsgradverlust mit 9.7 %-Punkten am höchsten. Die dreiphasige Regeneration mit Hexan liegt analog zu den Ergebnissen für den spezifischen Exergieverlust E_q in Tabelle 6.2 zwischen den beiden erstgenannten Möglichkeiten.

Analog zur obigen Berechnung zum Einfluss der CO₂-Abtrennung auf den Kraftwerkswirkungsgrad mit Hilfe der einfachen Exergieanalyse kann die Rechnung auch mit der Exergieanalyse nach Oexmann durchgeführt werden. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst. Konsistent zu den Ergebnissen für den spezifischen Exergieverlust E_q in Tabelle 6.3 weist für die Exergieanalyse nach Oexmann die dreiphasige Regeneration mit Hexan mit 38.4 % den höchsten Wirkungsgrad auf. Dabei sind verglichen mit der einfachen Exergieanalyse für alle drei Fälle (zweiphasig, dreiphasig - Hexan, dreiphasig - Octan) nach den geringeren Werten für den spezifischen Exergieverlust E_q die prognostizierten Nettowirkungsgrade erwartungsgemäß größer.

Nachdem zwischen den mit den zwei Exergiemodellen prognostizierten Nettowirkungsgraden ein deutlicher Unterschied besteht, werden im nächsten Kapitel die Ergebnisse der detaillierten Kraftwerkssimulation mit CO₂-Abtrennung vorgestellt. Die Ergebnisse der detaillierten Kraftwerkssimulation ermöglichen in der Folge auch eine Einordnung der Vorhersagequalität der beiden Exergiebetrauchtungen. Darüber hinaus erfassen beide Modelle zur Exergieanalyse weder den mechanischen Energiebedarf durch die CO₂-Kompression noch den mechanischen Energiebedarf durch das Gebläse vor dem Absorber. Somit kann auch die Höhe des Wirkungsgradverlusts durch mechanischen Energiebedarf nicht abgeschätzt werden. Darüber hinaus werden auch etwaige Vorteile durch Energieintegration nicht erfasst. Auf Grund der unterschiedlichen Temperaturniveaus sind für die drei Möglichkeiten der Regeneration unterschiedliche Auswirkungen auf den Wirkungsgrad denkbar.

7 Ergebnisse des Kraftwerks mit integrierter CO₂-Abtrennung

Zunächst werden für das Kraftwerksmodell ohne CO₂-Abtrennung die mit UniSim spezifizierten und berechneten Werte verglichen mit den Angaben, die sich zum Referenzkraftwerk Nordrhein-Westfalen [34] finden. Der Vergleich ist in Tabelle 7.1 dargestellt.

Tabelle 7.1: Kraftwerkparameter im Modell

	Kraftwerksmodell ¹⁷	Referenzkraftwerk NRW
Bruttokraftwerksleistung $P_{el, brutto}$	600.7 MW	600 MW
Nettokraftwerksleistung $P_{el, netto}$	560.2 MW	555.5 MW
Nettowirkungsgrad η_{netto}	45.63 %	45.9 %
Speisewasserendtemperatur	303.3 °C	303.4 °C
Dampfparameter:		
Massenstrom Dampf vor HDT	414.6 $\frac{kg}{s}$	435.0 $\frac{kg}{s}$
Druck vor Hochdruckturbine	285 bar	285 bar
Temperatur vor Hochdruckturbine	600 °C	600 °C
Druck vor Mitteldruckturbine	60 bar	60 bar
Temperatur vor Mitteldruckturbine	620 °C	620 °C
Druck vor Niederdruckturbine	5.5 bar	5.5 bar
Temperatur vor Niederdruckturbine	270.4 °C	269 °C
Kondensationsdruck	45 mbar	45 mbar
Luftzahl λ	1.15	1.15

Ein Vergleich der Werte in Tabelle 7.1 zeigt eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Bei einzelnen Werten, wie beispielsweise dem Massenstrom Dampf vor der Hochdruckturbine, kommt es zu Abweichungen von bis zu 5 %. Da das Kraftwerksmodell zum Vergleich und zur Bewertung der unterschiedlichen Varianten der Regeneration bei der CO₂-Abtrennung herangezogen wird und hierbei alle Simulationen auf demselben Kraftwerksmodell basieren, wird die Qualität des Kraftwerksmodells als ausreichend angesehen. Aus diesem Grund kann auch die Abweichung im Nettowirkungsgrad von 0.27 %-Punkten toleriert werden.

¹⁷mit UniSim berechnet

7.1 Einfluss von Strippkomponenten für Kraftwerke mit CO₂-Abtrennung

Die Ergebnisse der detaillierten Kraftwerkssimulation mit CO₂-Abtrennung für die drei Regenerationsvarianten (zweiphasig, dreiphasig - Hexan, dreiphasig - Octan) sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Der Wirkungsgradverlust durch thermischen Energiebedarf gibt dabei an, welchen Anteil die Abtrennung von CO₂ durch die Nutzung von Dampf zur Beheizung des Reboilers, verursacht. Der Wirkungsgradverlust durch mechanischen Energiebedarf gibt an, welcher Anteil verursacht wird durch mechanischen Eigenbedarf im Zusammenhang mit der CO₂-Abtrennung. Der mit Abstand größte Bedarf davon wird verursacht durch die CO₂-Kompression. Darüber hinaus wird in dieser Angabe auch der Wirkungsgradverlust durch das Gebläse zur Förderung des Rauchgases durch den Absorber sowie der Wirkungsgradverlust durch die Pumpe, welche das Kondensat aus dem Reboiler in die Niederdruckvorwärmstrecke zurückführt, erfasst.

Tabelle 7.2: Ergebnisse der gekoppelten Kraftwerkssimulation mit CO₂-Abtrennung¹⁸

Regeneration	Zweiphasig	Dreiphasig	
		Hexan	Octan
q in $\frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$	3.55	5.52	4.20
T_{Reboiler} in °C	124.7	82.3	111.4
Anzapfdruck Dampf in bar	3.11	1.90	2.09
η_{netto} ohne Wärmeintegration in %	34.25	31.24	33.74
Wirkungsgradverlust in %-Punkten			
durch thermischen Energiebedarf	8.34	11.33	8.84
durch mechanischen Energiebedarf	3.04	3.06	3.05
Gesamtwirkungsgradverlust ohne Wärmeintegration in %-Punkten	11.38	14.39	11.89
Wirkungsgradgewinn in %-Punkten			
durch Wärmeintegration	0.33	0.0	0.18
Gesamtwirkungsgradverlust mit Wärmeintegration in %-Punkten	11.05	14.39	11.71
η_{netto} mit Wärmeintegration in %	34.58	31.24	33.92

Übereinstimmend mit den Ergebnissen der Exergieanalyse weist die zweiphasige Regeneration den höchsten Nettowirkungsgrad für Kraftwerk mit CO₂-Abtrennung und somit den geringen Wirkungsgradverlust auf. Die dreiphasige Regeneration unter Zugabe der

¹⁸Um die teilweise geringen Unterschiede im Zusammenhang mit den Wirkungsgraden, insbesondere bei den noch folgenden Ergebnissen, deutlich zu machen, sind mehr Dezimalstellen angegeben als bei den Ergebnissen der Exergieanalyse in Kapitel 6.

Strippkomponente Hexan weist mit Abstand den größten Wirkungsgradverlust auf, deutlich größer als mit Hilfe der Exergieanalysen abgeschätzt. Bei der dreiphasigen Regeneration unter Zugabe von Hexan stellt sich der vergleichsweise hohe spezifische Energiebedarf q als problematisch heraus. Der Energiebedarf für die Regeneration des Waschmittels ist so hoch, dass auf dem benötigten Temperaturniveau der gesamte zur Verfügung stehende Dampf nicht ausreicht. Um die benötigte Energie für die Regeneration bereitzustellen, muss aus diesem Grund höherwertigerer Dampf, das heißt mit höherem Druck und somit auch höherer Temperatur, zur Beheizung des Reboilers verwendet werden. Vergleicht man den Anzapfdampf des Dampfes aus Tabelle 7.2 mit dem Wert in Tabelle 6.3, so ergibt sich in der detaillierten Simulation ein deutlich höherer Wert von 1.90 bar verglichen mit dem Ergebnis der Exergieanalyse von 0.8 bar. Der Aspekt des hohen spezifischen Energiebedarfs q bei der dreiphasigen Regeneration mit Hexan wird in Abschnitt 7.2 ausführlich behandelt.

Der Vorteil der dreiphasigen Regeneration unter Zugabe von Hexan, die sehr geringe Reboilertemperatur, und damit einhergehend die Möglichkeit zur Verwendung von niederwertigerem Dampf, wird überlagert von dem zu hohen Energiebedarf. Daher ergibt sich der sehr hohe Gesamtwirkungsgradverlust für diese Variante der Regeneration. Die dreiphasige Regeneration unter Zugabe der Strippkomponente Oktan schneidet im Vergleich zur Zugabe von Hexan deutlich besser ab. Passend zu den Ergebnissen der Exergieanalyse jedoch schlechter als die konventionelle zweiphasige Regeneration.

Vergleicht man die Ergebnisse für den Wirkungsgradverlust durch thermischen Energiebedarf mit den Ergebnissen der Exergieanalyse in Tabelle 6.4 und 6.5 so liegen die Werte der detaillierten Kraftwerkssimulation mit CO₂-Abtrennung für die konventionelle zweiphasige Regeneration und die dreiphasige Regeneration mit Zugabe von Oktan zwischen den Ergebnissen der Exergieanalyse¹⁹. Für die dreiphasige Regeneration unter Zugabe von Hexan bietet die Exergieanalyse auf Grund der oben genannten Gründe keine gute Vorhersagequalität.

Der Gesamtwirkungsgrad ohne Wärmeintegration entspricht der Variante ① aus Abschnitt 4.4. Der Gesamtwirkungsgrad mit Wärmeintegration folgt der Variante ②. Wie in Abschnitt 4.4 erläutert wird der Gasstrom aus dem Desorber in den Niederdruckvorwärmer-Abwärme Desorber geführt. Die Abwärme des Gasstroms wird genutzt, um Niederdruckdampf vorzuwärmen und somit einen Teil der Wärmeübertrager in der Niederdruckvorwärmstrecke zu ersetzen. Hier zeigt sich ein Vorteil der konventionellen zweiphasigen Regeneration im Vergleich zur dreiphasigen Regeneration. Durch die höhere Reboilertemperatur ist das Temperaturniveau in der ganzen Kolonne höher. Somit hat auch der Gasstrom am Austritt eine höhere Temperatur und folglich

¹⁹Die Exergieanalyse basiert auf den in [34] angegebenen Werten für die Nettokraftwerksleistung von 555.5 MW und dem Nettowirkungsgrad $\eta_{\text{netto}} = 45.9\%$. Rechnet man stattdessen mit den Ergebnissen der UniSim Simulation von 560.2 MW und $\eta_{\text{netto}} = 45.6\%$, so ergeben sich nur geringfügig andere Werte bei der Exergieanalyse.

Einfache Exergieanalyse, Wirkungsgradverlust in %-Punkten (zweiphasig, dreiphasig - Hexan, dreiphasig - Oktan): 9.1, 9.4, 9.7.

Exergieanalyse nach Oexmann, Wirkungsgradverlust in %-Punkten (zweiphasig, dreiphasig - Hexan, dreiphasig - Oktan): 7.6, 7.5, 7.9.

ergibt sich ein höheres Potential zur Integration in die Niederdruckvorwärmstrecke. Dies zeigt sich an den Ergebnissen in Tabelle 7.2 für den Wirkungsgradgewinn durch Wärmeintegration. Für die konventionelle zweiphasige Regeneration ergibt sich ein Gewinn von 0.33 %-Punkten. Für die dreiphasige Regeneration unter Zugabe von Octan ist der Gewinn mit 0.18 %-Punkten bereits nur noch in etwa halb so groß. Bei der dreiphasigen Regeneration unter Zugabe von Hexan schließlich ist das Temperaturniveau so niedrig, dass sich nicht nennenswert Wärme zurückgewinnen lässt.

Qualitativ zeigt sich das unterschiedliche Potential zur Wärmerückgewinnung auch daran, dass bei der konventionellen zweiphasigen Regeneration die Niederdruckvorwärmer 1 und 2 in Abbildung 4.7 ersetzt werden können. Bei der dreiphasigen Regeneration unter Zugabe von Octan reduziert sich die Zahl der ersetzten Wärmeübertrager auf den Niederdruckvorwärmer 1. Bei der dreiphasigen Regeneration unter Zugabe von Hexan kann keiner der Niederdruckvorwärmer ersetzt werden.

7.2 Einfluss des Drucks im Desorber bei der CO₂-Abtrennung in Kraftwerken

Für die dreiphasige Regeneration mit Zugabe von Hexan wurden im Folgenden Simulationen bei höheren Desorberdrücken durchgeführt. Durch einen höheren Druck im Desorber kann das Problem umgangen werden, dass der Bedarf an Dampf für die Regeneration den insgesamt auf dem passenden Temperaturniveau verfügbaren Niederdruckdampf übersteigt. Durch einen höheren Druck im Desorber steigt zunächst die Reboilertemperatur. Durch die höhere Reboilertemperatur verbessert sich die Desorption von CO₂, damit auch die Regeneration des Waschmittels und folglich sinkt der spezifische Energiebedarf q . Somit wird weniger, aber höherwertiger Dampf für die Regeneration benötigt. Ziel der Simulationen mit verschiedenen Desorberdrücken ist denjenigen Druck zu ermitteln, bei dem das Angebot an Niederdruckdampf auf dem passenden Temperaturniveau mindestens so groß ist wie der Bedarf für die Regeneration. Gleichzeitig soll der Einfluss des höheren Drucks im Desorber auf den Wirkungsgradverlust durch mechanischen Energiebedarf, der hauptsächlich von der CO₂-Kompression stammt, quantifiziert werden. Es wurden Simulationen bei einem Druck von 2.6 bar, 2.7 bar, 2.9 bar, 3.1 bar und 4.1 bar durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Simulationen sind zusammen mit den Ergebnissen für den Druck von 2.1 bar in Tabelle 7.3 dargestellt.

Für den Wirkungsgrad η_{netto} ergibt sich ein Maximum bei einem Druck im Desorber von 2.9 bar. Bei diesem Druck reicht der zur Verfügung stehende Niederdruckdampf für die Regeneration aus. Gleichzeitig ist der Druck und somit auch die Temperatur im Reboiler aber auch so niedrig, dass möglichst niederwertiger Dampf, das heißt mit einer möglichst niedrigen Temperatur, verwendet werden kann. Dies zeigt sich auch an den Werten für den Anzapfdruck für die jeweiligen Simulationen. Bei einem Druck im Desorber von 2.1 bar ist der Anzapfdruck mit 1.90 bar, wie bereits auf Seite 87 erläutert,

Tabelle 7.3: Ergebnisse der Kraftwerkssimulation mit CO₂-Abtrennung in Abhängigkeit des Drucks p im Desorber für die dreiphasige Regeneration unter Zugabe von Hexan

Regeneration	Dreiphasig mit Zugabe von Hexan					
Druck p im Desorber in bar	2.1	2.6	2.7	2.9	3.1	4.1
q in $\frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$	5.52	5.33	5.30	5.25	5.20	4.98
T_{Reboiler} in °C	82.3	88.7	89.8	92.2	94.2	103.3
Anzapfdruck Dampf in bar	1.90	1.21	1.13	1.11	1.18	1.61
η_{netto} ohne Wärmeintegration in %	31.24	33.27	33.55	33.69	33.64	33.38
Wirkungsgradverlust in %-Punkten						
durch thermischen Energiebedarf	11.33	9.46	9.21	9.13	9.23	9.70
durch mechanischen Energiebedarf	3.06	2.90	2.87	2.81	2.76	2.55
Gesamtwirkungsgradverlust ohne Wärmeintegration in %-Punkten	14.39	12.36	12.08	11.94	11.99	12.25
Wirkungsgradgewinn in %-Punkten						
durch Wärmeintegration	0.0	0.0	0.0	0.0	0.02	0.04
Gesamtwirkungsgradverlust mit Wärmeintegration in %-Punkten	14.39	12.36	12.08	11.94	11.97	12.21
η_{netto} mit Wärmeintegration in %	31.24	33.27	33.55	33.69	33.66	33.42

vergleichsweise hoch. Bei einer Erhöhung des Drucks im Desorber auf 2.9 bar sinkt der Anzapfdruck bis auf 1.11 bar. In diesem Fall kann also Dampf mit einer entsprechend niedrigen Siedetemperatur verwendet werden. Bei einer weiteren Erhöhung des Drucks im Desorber auf 3.1 bar muss höherwertigerer Dampf mit einem Druck von 1.18 bar verwendet werden. Die Problematik des zu hohen Energie- und somit Dampfbedarfs wird im weiteren Verlauf dieses Abschnitts anhand von Tabelle 7.4 noch ausführlicher erläutert.

Beim Vergleich der Ergebnisse für den Wirkungsgradverlust durch mechanischen Energiebedarf in Tabelle 7.3 zeigt sich, dass auch eine deutliche Erhöhung des Drucks im Desorber diesbezüglich kaum Vorteile bietet. Der höhere Druck resultiert in einer geringeren Kompressorleistung. Der Wirkungsgradverlust durch mechanischen Energiebedarf sinkt von 3.06 %-Punkten bei einem Desorberdruck von 2.1 bar lediglich auf 2.55 %-Punkte bei einem Desorberdruck von 4.1 bar. Dieser Effekt ist jedoch zweitrangig im Vergleich zu den Unterschieden im Wirkungsgradverlust durch thermischen Energiebedarf.

Generell bleibt für die dreiphasige Regeneration mit Hexan festzuhalten, dass auch die Variante mit dem größten Nettowirkungsgrad $\eta_{\text{netto}} = 33.69\%$ schlechter abschneidet als sowohl die dreiphasige Regeneration mit Oktan in Tabelle 7.2 als auch die konventionelle zweiphasige Regeneration.

Der Energiebedarf $\dot{Q}_{\text{Reboiler}}$ liegt einerseits fest durch den abgetrennten Massenstrom $\dot{M}_{\text{CO}_2\text{-reiches Gas}}^{\text{CO}_2}$ und den spezifischen Energiebedarf q , siehe auch Gleichung (3.91). Andererseits muss der Energiebedarf $\dot{Q}_{\text{Reboiler}}$ dampfseitig bereitgestellt werden:

$$\dot{Q}_{\text{Reboiler}} = \dot{Q}_{\text{Sensible Wärme}}^g + \dot{Q}_{\text{Kondensation}} + \dot{Q}_{\text{Sensible Wärme}}^l \quad (7.1)$$

Dies erfolgt hauptsächlich durch die Kondensation des Dampfes $\dot{Q}_{\text{Kondensation}}$. Darüber hinaus zu einem geringeren Anteil auch durch die Abgabe von sensibler Wärme. Dieser Teil wird seinerseits unterteilt in einen Wärmestrom $\dot{Q}_{\text{Sensible Wärme}}^g$, der sich durch Abkühlung des überhitzten Dampfes ergibt und einen Wärmestrom $\dot{Q}_{\text{Sensible Wärme}}^l$, durch Unterkühlung der Flüssigkeit. Die Anteile auf der rechten Seite von Gleichung (7.1) berechnen sich zu

$$\dot{Q}_{\text{Sensible Wärme}}^g = \dot{M}_{\text{Dampf}} c_p^g (T_{\text{Reboiler ein}} - T_{\text{Kondensation}}) \quad (7.2)$$

$$\dot{Q}_{\text{Kondensation}} = \dot{M}_{\text{Dampf}} \Delta h_V \quad (7.3)$$

$$\dot{Q}_{\text{Sensible Wärme}}^l = \dot{M}_{\text{Dampf}} c_p^l (T_{\text{Kondensation}} - T_{\text{Reboiler aus}}) \quad (7.4)$$

Der Energiebedarf $\dot{Q}_{\text{Reboiler}}$ ist in Tabelle 7.4 in diese drei Anteile aufgeschlüsselt. Alle stoffspezifischen Größen wie Δh_V , c_p^g und c_p^l wurden der UniSim Design Simulation entnommen. Addiert man die drei Wärmeströme $\dot{Q}_{\text{Kondensation}}$, $\dot{Q}_{\text{Sensible Wärme}}^g$ und $\dot{Q}_{\text{Sensible Wärme}}^l$ ergeben sich, auch rundungsbedingt, geringe Abweichungen im Vergleich zum tatsächlichen Energiebedarf $\dot{Q}_{\text{Reboiler}}$.

An den Ergebnissen für den Druck = 2.1 bar ist zu erkennen, dass allein durch Kondensation des Dampfes nicht genügend Energie bereitgestellt werden kann. Die Differenz aus

Tabelle 7.4: Aufschlüsselung des Energiebedarfs $\dot{Q}_{\text{Reboiler}}$ in latente und sensible Anteile

Regeneration	Dreiphasig mit Zugabe von Hexan					
Druck p im Desorber in bar	2.1	2.6	2.7	2.9	3.1	4.1
$\dot{Q}_{\text{Reboiler}}$ in MW	682	659	655	648	641	615
\dot{M}_{Dampf} in $\frac{\text{kg}}{\text{s}}$	285	288	288	287	283	270
Anzapfdruck Dampf in bar	1.90	1.21	1.13	1.11	1.18	1.61
$T_{\text{Dampf}} = T_{\text{Reboiler ein}}$ in °C	155.3	113.5	107.7	105.6	111.5	139.5
$T_{\text{Kondensation}}$ in °C	118.6	105.1	103.2	102.5	104.4	113.3
$T_{\text{Reboiler aus}}$ in °C	92.3	98.7	99.8	102.2	104.2	113.3
Δh_V in $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$	2207	2244	2249	2251	2246	2221
c_p^g in $\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{°C}}$	2.05	2.04	2.04	2.03	2.04	2.05
c_p^l in $\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{°C}}$	4.21	4.22	4.22	4.22	4.22	4.23
$\dot{Q}_{\text{Kondensation}}$ in MW	629	646	649	646	637	600
$\dot{Q}_{\text{Sensible Wärme}}$ in MW	21	5	3	2	4	14
$\dot{Q}_{\text{Sensible Wärme}}^l$ in MW	32	8	4	0	0	0

$\dot{Q}_{\text{Reboiler}} - \dot{Q}_{\text{Kondensation}}$ muss durch sensible Wärme kompensiert werden. Dies wiederum führt dazu, dass Dampf auf einem höheren Druckniveau benötigt wird. Durch das hohe Druckniveau ist dieser Dampf bezogen auf die Kondensationstemperatur $T_{\text{Kondensation}}$ entsprechend stark überhitzt. Außerdem kann durch die vergleichsweise hohe Kondensationstemperatur $T_{\text{Kondensation}}$ das Kondensat auch entsprechend unterkühlt werden. Für den Wirkungsgrad η_{netto} des Kraftwerks ist es hingegen günstig, wenn der Dampf in den Turbinen bis auf ein möglichst niedriges Druckniveau genutzt wird. Dies ist bei obigen Ergebnissen der Fall für den Druck $p = 2.9$ bar. Für diesen Druck ist der Bedarf an sensibler Wärme am geringsten.

Die stärkere Überhitzung bei höheren Drücken $p = 3.1$ bar und 4.1 bar ist keine Spezifikation sondern ein Ergebnis der Simulation des Kraftwerks. Die Dampftemperatur T_{Dampf} und damit die Eintrittstemperatur in den Reboiler kann gerade nicht frei gewählt werden. Stattdessen wird der Anzapfdruck des Dampfes so gewählt, dass die Austrittstemperatur $T_{\text{Reboiler aus}}$ des Dampfes um $\Delta T = 10$ K über der (Siede-)Temperatur des Waschmittels im Reboiler liegt, vergleiche T_{Reboiler} in Tabelle 7.3. Höhere (Siede-)Temperaturen des Waschmittels im Reboiler erfordern somit einen höheren Anzapfdruck. Dieser höhere Druck sorgt für eine starke Überhitzung und es vergrößert sich bei den Drücken $p = 3.1$ bar und 4.1 bar der Teil, der durch sensible Wärme bereitgestellt wird.

Analog zu den Simulationen mit Variation des Drucks im Desorber für die dreiphasige Regeneration mit Hexan wurden Simulationen für die konventionelle zweiphasige

Tabelle 7.5: Ergebnisse der Kraftwerkssimulation mit CO₂-Abtrennung in Abhängigkeit des Drucks p im Desorber für die zweiphasige Regeneration

Regeneration	Zweiphasig			
	1.5	1.8	2.1	2.3
Druck p im Desorber in bar	1.5	1.8	2.1	2.3
q in $\frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$	3.66	3.60	3.55	3.52
T_{Reboiler} in °C	114.0	119.8	124.7	127.7
Anzapfdruck Dampf in bar	2.26	2.69	3.11	3.39
η_{netto} ohne Wärmeintegration in %	34.39	34.30	34.25	34.16
Wirkungsgradverlust in %-Punkten				
durch thermischen Energiebedarf	7.90	8.15	8.34	8.49
durch mechanischen Energiebedarf	3.34	3.18	3.04	2.98
Gesamtwirkungsgradverlust ohne Wärmeintegration in %-Punkten	11.24	11.33	11.38	11.47
Wirkungsgradgewinn in %-Punkten				
durch Wärmeintegration	0.25	0.29	0.33	0.36
Gesamtwirkungsgradverlust mit Wärmeintegration in %-Punkten	10.99	11.04	11.05	11.11
η_{netto} mit Wärmeintegration in %	34.64	34.59	34.58	34.52

Regeneration durchgeführt. Es wurden Simulationen bei einem Druck von 1.5 bar, 1.8 bar und 2.3 bar durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Simulationen sind zusammen mit den Ergebnissen für den Druck von 2.1 bar in Tabelle 7.5 zusammengefasst.

Für die konventionelle zweiphasige Regeneration ergeben die Simulationen in Abhängigkeit des Drucks p im Desorber über den untersuchten Druckbereich einen nahezu konstanten Wirkungsgrad η_{netto} . Die Unterschiede bezüglich des Wirkungsgrads η_{netto} liegen vermutlich im Rahmen der Genauigkeit des Kraftwerkmodells mit CO₂-Abtrennung. Als Fazit dieser Simulationen lässt sich jedoch festhalten, dass für die CO₂-Abtrennung im Kraftwerk nicht zwangsläufig der niedrigste Energiebedarf q den besten Wirkungsgrad η_{netto} liefert. Wie anhand der Ergebnisse in Tabelle 7.5 zu sehen ist, kann ein höherer Energiebedarf q bei einer niedrigeren Reboilertemperatur T_{Reboiler} einen vergleichbaren Wirkungsgrad liefern. Dies ist insbesondere interessant im Hinblick auf die in dieser Arbeit nicht berücksichtigten Faktoren wie Korrosion oder Degradation, die bei niedrigeren Temperaturen geringer ausfallen sollten.

Einschränkend muss festgehalten werden, obige Aussage bezüglich Energiebedarf und Reboilertemperatur gilt nur solange, wie für jeden Fall der passende Dampfzustand im Hinblick auf Anzapfdruck gewählt werden kann. Wird stattdessen beispielsweise festgelegt, dass ausschließlich der Druck aus der Überströmleitung von Mitteldruckturbine zu Niederdruckturbine zur Verfügung steht, so liegt die Dampftemperatur in

jedem Fall deutlich über der Reboilertemperatur. In diesem Fall sollte der niedrigste Energiebedarf q zu bevorzugen sein.

7.3 Vergleich der Ergebnisse für Kraftwerke mit CO₂-Abtrennung für die zweiphasige Regeneration mit Ergebnissen aus der Literatur

In der Dissertation [43] wird die CO₂-Abtrennung ebenfalls anhand des Referenzkraftwerks Nordrhein-Westfalen untersucht. Die einzelnen Beiträge zum Gesamtwirkungsgradverlust werden dabei ebenso wie der spezifische Energiebedarf q der CO₂-Abtrennung nicht explizit ausgewiesen. Das Basismodell von Kraftwerk mit CO₂-Abtrennung beinhaltet keinerlei Wärmeintegration. Für das Basismodell wird ein Gesamtwirkungsgradverlust von 12.80 %-Punkten angegeben. Dieser Wert ist deutlich größer verglichen mit den Ergebnissen in Tabelle 7.5. Im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit wird für die Beheizung des Reboilers jedoch der Dampf aus der Zuleitung der Niederdruckturbine verwendet. Dieser Dampf hat wie in Tabelle 7.1 angegeben einen Druck von 5.5 bar. Durch die Verwendung des höherwertigen Dampfes zum Beheizen des Reboilers ergibt sich der deutlich größere Wirkungsgradverlust. Für einen zweckmäßigen Vergleich wurde daher eine Simulation durchgeführt, bei der auch im Kraftwerksmodell in UniSim Design der Dampf aus der Zuleitung der Niederdruckturbine verwendet wird. Für diesen Fall, ohne Wärmeintegration, ergibt sich ein Gesamtwirkungsgradverlust von 12.77 %-Punkten. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung zu dem oben angegebenen Wert von 12.80 %-Punkten.

Durch die Integration von Abwärme aus der Desorptionskolonne und zusätzlich aus der CO₂-Kompression in der Niederdruckvorwärmstrecke wird ein Wirkungsgradgewinn von 0.74 %-Punkten angegeben. Mit der Integration von Abwärme aus der CO₂-Kompression geht die Integration somit über die vorliegende Arbeit hinaus. Zusätzlich sind bei dem Wirkungsgradgewinn von 0.74 %-Punkten jedoch zwei weitere Möglichkeiten zur Wirkungsgradsteigerung berücksichtigt. Diese machen ihrerseits einen Wirkungsgradgewinn von 0.35 %-Punkten aus. Somit ergibt sich für die Wärmeintegration aus Desorptionskolonne und CO₂-Kompression ein Wirkungsgradgewinn von 0.39 %-Punkten. Zum Vergleich wird die Simulation in UniSim Design herangezogen, in der Dampf aus der Zuleitung der Niederdruckturbine zur Beheizung des Reboilers verwendet wird. Bei dieser Simulation ergibt sich durch die Wärmeintegration aus der Desorptionskolonne, siehe Variante ② in Abschnitt 4.4, ein Wirkungsgradgewinn von 0.37 %-Punkten. Auch hier zeigt sich somit eine gute Übereinstimmung.

In [56] wird die CO₂-Abtrennung aus einem Steinkohlekraftwerk mit einer Nettoleistung von 600 MW untersucht. Dabei wird die CO₂-Abtrennung in Aspen Plus simuliert. Die Integration der CO₂-Abtrennung in das Kraftwerk und die sich daraus ergebende Beeinflussung des Wirkungsgrads des Kraftwerks erfolgt über eine rechnerische Abschätzung. Diese Abschätzung beruht auf dem Wärmestrom $\dot{Q}_{\text{Reboiler}}$ und den Enthalpiewerten an

verschiedenen Stellen im Wasser-Dampfkreislauf. Die Enthalpiewerte basieren dabei auf Werten des Kraftwerks Amer, Block 8, der Firma RWE. Zunächst wird der Verlust an Kraftwerksleistung pro abgetrenntem Massenstrom an CO₂ bestimmt. Außerdem wird die im Kraftwerk erzeugte Leistung pro erzeugtem Massenstrom an CO₂ angegeben. Als Quotient dieser beiden Größen ergibt sich unter zusätzlicher Berücksichtigung des Abtrenngrads an CO₂ der Verlust an Kraftwerksleistung pro erzeugter Kraftwerksleistung und somit ein Wirkungsgradverlust.

Der Wirkungsgrad bei [56] beträgt 41 %. Als eines von zwei Waschmitteln wird MEA untersucht. Dabei werden ein Basisfall und ein optimierter Fall unterschieden. Der optimierte Fall zeichnet sich unter anderem dadurch aus, dass der Massenanteil an MEA auf $w_{\text{MEA}} = 0.50$ erhöht wird. Während für den Basisfall der spezifische Energiebedarf q mit $4.9 \frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$ angegeben ist, beträgt er im optimierten Fall $3.69 \frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$. In beiden Fällen beträgt der CO₂-Abtrenngrad 90 %. Die angegebenen Reboilertemperaturen betragen für den Basis- und den optimierten Fall $T_{\text{Reboiler}} = 118^\circ\text{C}$ beziehungsweise 124°C .

Zum Vergleich der Ergebnisse bietet sich die konventionelle zweiphasige Regeneration beim Desorberdruck von 1.8 bar aus Tabelle 7.5 an. Die Reboilertemperatur liegt mit 119.8°C niedriger, jedoch wird in [56] mit einer treibenden Temperaturdifferenz im Reboiler von $\Delta T = 15\text{ K}$ gerechnet statt $\Delta T = 10\text{ K}$ wie in der vorliegenden Arbeit. Somit liegt die Dampftemperatur auf einem vergleichbaren Niveau.

Als Ergebnis für den optimierten Fall wird ein Wirkungsgradverlust von 7.4 %-Punkten angegeben, der durch die Entnahme von Dampf verursacht wird. Weiterhin wird ein Wirkungsgradgewinn von 0.7 %-Punkten angegeben, der sich dadurch ergibt, dass weniger Kondensat angewärmt werden muss. Dadurch reduzieren sich die Dampfströme, die in den Anzapfungen entnommen werden müssen. Dieser Aspekt ist in der vorliegenden Arbeit bereits im Gesamtwirkungsgradverlust ohne Wärmeintegration, siehe Tabelle 7.5, berücksichtigt. In [56] ergibt sich insgesamt somit ein Wirkungsgradverlust von 6.7 %-Punkten verursacht durch thermischen Energiebedarf. Um diesen Wert mit der vorliegenden Arbeit vergleichen zu können, muss die im Kraftwerk erzeugte Leistung pro erzeugtem Massenstrom an CO₂ berücksichtigt werden. In [56] wird dieser Wert basierend auf dem Heizwert der Kohle mit $10600 \frac{\text{kJ}}{\text{kg CO}_2}$ angegeben. Für das in der vorliegenden Arbeit simulierte Kraftwerk ergibt sich ein Wert von etwa $8944 \frac{\text{kJ}}{\text{kg CO}_2}$ ²⁰. Rechnet man obigen Wirkungsgradverlust von 6.7 %-Punkten, verursacht durch thermischen Energiebedarf, um auf die erzeugte Leistung pro erzeugtem CO₂ von $8944 \frac{\text{kJ}}{\text{kg CO}_2}$, so ergibt sich ein Wirkungsgradverlust von 7.94 %-Punkten. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Wirkungsgradverlust ohne Wärmeintegration von 8.15 %-Punkten für den Desorberdruck von 1.8 bar aus Tabelle 7.5.

²⁰Dieser Wert ergibt sich durch folgende Rechnung: Der Massenstrom an Kohle $\dot{M}_{\text{Kohle}} = 48.66 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$ multipliziert mit dem Heizwert der Kohle $h_{\text{Kohle}} = 25.23 \text{ MJ/kg}$ ergibt eine thermische Leistung von 1228 MW, die dem Kraftwerk zugeführt wird. Dieser Wert dividiert durch den erzeugten Massenstrom an CO₂ im Rauchgas $\dot{M}_{\text{CO}_2}^{\text{RG}} = 137.3 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$ ergibt eine erzeugte Leistung pro erzeugtem CO₂ von $8944 \frac{\text{kJ}}{\text{kg CO}_2}$

Für die CO₂-Kompression wird bei [56] ein Wirkungsgradverlust von 2.3 %-Punkten angegeben. Die dafür benötigte Leistung wird aus einem (p, H)-Diagramm bestimmt. Die Kompression des CO₂ erfolgt dabei in vier Stufen von 1.4 bar bis auf 80 bar. Das Verhältnis von Enddruck zu Saugdruck für den vierstufigen Verdichter beträgt somit $\frac{80 \text{ bar}}{1.4 \text{ bar}} \approx 57$. Unter Berücksichtigung eines isentropen Wirkungsgrads von 85 % wird ein Leistungsbedarf von $276 \frac{\text{kJ}}{\text{kg CO}_2}$ angegeben. Für den Desorberdruck von 1.8 bar in der vorliegenden Arbeit beträgt das Verhältnis von Enddruck zu Saugdruck $\frac{110 \text{ bar}}{1.8 \text{ bar}} \approx 61$. Über die fünf Stufen ergibt sich ein Leistungsbedarf von $292 \frac{\text{kJ}}{\text{kg CO}_2}$. Der Wert für den Leistungsbedarf ist somit in etwa vergleichbar, für die vorliegende Arbeit ergibt sich ein um etwa 6 % größerer Leistungsbedarf.

Um den Wirkungsgradverlust durch mechanischen Energiebedarf in [56] mit der vorliegenden Arbeit vergleichen zu können, müssen zu dem Wirkungsgradverlust durch die CO₂-Kompression weitere 0.4 %-Punkte addiert werden. Dieser Wert wird separat für das Gebläse vor der CO₂-Abtrennung und die Waschmittelpumpe ausgewiesen²¹. Insgesamt ergibt sich somit durch mechanischen Energiebedarf ein Wirkungsgradverlust von 2.7 %-Punkten. Für einen Vergleich muss wie bei der CO₂-Abtrennung die unterschiedliche erzeugte Leistung pro erzeugtem Massenstrom an CO₂ berücksichtigt werden. Hierzu wird der Wirkungsgradverlust von 2.7 %-Punkten von einer erzeugten Leistung pro erzeugtem Massenstrom an CO₂ von $10600 \frac{\text{kJ}}{\text{kg CO}_2}$ umgerechnet auf den Wert aus der vorliegenden Arbeit von $8944 \frac{\text{kJ}}{\text{kg CO}_2}$. Es ergibt sich ein Wirkungsgradverlust von 3.20 %-Punkten durch mechanischen Energiebedarf und somit eine gute Übereinstimmung zu den 3.18 %-Punkten aus Tabelle 7.5.

In [44] werden Ergebnisse für die CO₂-Abtrennung in einem überkritischen Steinkohlekraftwerk vorgestellt. Die Kraftwerksparameter sind mit einer Temperatur vor der Hochdruckturbine von 596 °C und einer Überhitzungstemperatur von 608 °C, dies entspricht der Temperatur am Eintritt in die Mitteldruckturbine, vergleichbar. Der Wirkungsgrad des Kraftwerks ohne CO₂-Abtrennung beträgt $\eta_{\text{netto}} = 46.9 \%$ und liegt somit 1.3 %-Punkte höher. Eines von zwei untersuchten Waschmitteln ist wiederum MEA mit einem angegebenen spezifischen Energiebedarf q von $3.6 \frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$. Der Abtrenngrad an CO₂ beträgt wie in der vorliegenden Arbeit 90 %. Die Kompression des CO₂ erfolgt in fünf Stufen bis auf 120 bar. Der Druck im Desorber und somit der Ausgangsdruck der Kompression ist nicht angegeben, lediglich eine Temperatur im Desorber von 120 °C.

Zum Vergleich werden wiederum die Ergebnisse für den Druck im Desorber von 1.8 bar aus Tabelle 7.5 gewählt. In diesem Fall ist die Desorbtemperatur mit 119.8 °C vergleichbar²². Im Basisfall wird für das Kraftwerk mit CO₂-Abtrennung in [44] ein Wirkungsgrad von 35.4 % angegeben. Berücksichtigt man den ursprünglich, das heißt von Kraftwerk ohne CO₂-Abtrennung, um 1.3 %-Punkte höheren Wirkungsgrad, so

²¹Die Waschmittelpumpe und deren Leistungsbedarf wird in der vorliegenden Arbeit nicht erfasst. Die Leistung ist in erster Näherung jedoch vernachlässigbar gegenüber der Gebläseleistung

²²Bei [44] wird die Überströmleitung von Mitteldruck- zu Niederdruckturbine als optimale Entnahmestelle für Dampf zur Beheizung des Reboilers angegeben. Es ist jedoch unklar, welcher Druck und welche Temperatur an dieser Stelle herrschen. Daher orientiert sich der Vergleich ausschließlich an der angegebenen Desorbtemperatur.

ist das Ergebnis vergleichbar zu dem in Tabelle 7.5 angegebenen Wirkungsgrad ohne Wärmeintegration von 34.25 %. Der Wirkungsgradverlust in [44] setzt sich zusammen aus 8.5 %-Punkten durch die CO₂-Abtrennung und 3.0 %-Punkten durch die Kompression. Von den 3.18 %-Punkten Wirkungsgradverlust durch mechanischen Energiebedarf aus Tabelle 7.5 entfallen 2.94 %-Punkte auf die Kompression von CO₂²³. In der vorliegenden Arbeit ergibt sich insgesamt für die CO₂-Abtrennung ohne Berücksichtigung der Kompression ein Wert von 8.39 %-Punkten²⁴. Die Werte in [44] sind somit in guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen für den Druck von 1.8 bar in Tabelle 7.5.

In [44] wird im Basisfall das Kondensat des zur Beheizung des Reboilers verwendeten Dampfes nicht wie in der vorliegenden Arbeit in den Wasser-Dampfkreislauf des Kraftwerks integriert. Diese Integration geschieht erst in einem zweiten Schritt, zusammen mit der Integration von Wärme aus dem Kondensator des Desorbers (vergleiche Variante ② in Abschnitt 4.4) und zusätzlich der Integration von Abwärme aus der CO₂-Kompression. In Bezug auf letzteres geht die Integration somit über die vorliegende Arbeit hinaus. Mit diesen Modifikationen ergibt sich in [44] ein Wirkungsgradverlust von 7.8 %-Punkten für die CO₂-Abtrennung und 3.0 %-Punkten für die Kompression. Unter Berücksichtigung des höheren Integrationsgrads ist der Gesamtwirkungsgradverlust von 10.8 %-Punkten in guter Übereinstimmung mit dem Wert von 11.04 %-Punkten, der sich für den Fall der Wärmeintegration in Tabelle 7.5 ergibt.

7.4 Variation der molaren Absorptionseenthalpie

In [9] wird der Einfluss der molaren Absorptionseenthalpie $\Delta\bar{H}_{AbsCO_2,Amin}$ von CO₂ in der wässrigen Aminlösung auf die Möglichkeiten und das Potential der Regeneration, insbesondere der dreiphasigen unter Zugabe einer organischen Komponente, diskutiert. Es wird argumentiert, dass Amine mit niedrigerer molarer Absorptionseenthalpie $\Delta\bar{H}_{AbsCO_2,Amin}$ im Vergleich zu beispielsweise Monoethanolamin besser abschneiden sollten. Aus diesem Grund wurden Simulationen mit fiktiven Aminen durchgeführt, basierend auf den Eigenschaften von Monoethanolamin, jedoch mit niedrigeren molaren Absorptionseenthalpien $\Delta\bar{H}_{AbsCO_2,Amin}$.

Die molare Absorptionseenthalpie ist in dem zugrundeliegenden Modell dieser Arbeit nicht direkt als Parameter zugänglich. Um in dieser Arbeit die molare Absorptionseenthalpie zu modifizieren, wurde stattdessen in Anlehnung an [57, 58] die molare Bildungseenthalpie des Kations MEAH⁺ in unendlicher Verdünnung in Wasser angepasst. Der Wert für die molare Bildungseenthalpie des Kations wurde mit einem Faktor von 0.95, 0.9 oder 0.85 multipliziert. Daraus ergeben sich für die molare Absorptionseenthalpie $\Delta\bar{H}_{AbsCO_2,Amin}$ Werte von $-66 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $-50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ beziehungsweise $-34 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Diese fiktiven Amine werden im

²³Wird der Enddruck auf 120 bar erhöht, steigt der Wirkungsgradverlust durch die CO₂-Kompression auf 2.96 %-Punkte.

²⁴Der Wirkungsgradverlust durch thermischen Energiebedarf von 8.15 %-Punkten aus Tabelle 7.5 zuzüglich dem Wirkungsgradverlust durch mechanischen Energiebedarf, der *nicht* durch die CO₂-Kompression verursacht wird, 3.18-2.94=0.24 %-Punkte, ergibt 8.39 %-Punkte.

Folgenden mit Amin1, Amin2 beziehungsweise Amin3 bezeichnet. Andere Eigenschaften, darunter auch die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen, wurden nicht verändert. Alle Simulationen wurden mit einer Waschmittelzusammensetzung von $w_{\text{Amin}} = 0.30$, $w_{\text{H}_2\text{O}} = 0.70$ durchgeführt.

Simulationen wurden durchgeführt für die konventionelle zweiphasige Regeneration sowie die dreiphasige Regeneration mit Zugabe von Oktan, jeweils bei einem Druck im Desorber von 2.1 bar. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.6 bzw. 7.7 aufgeführt. Durch die niedrigere molare Absorptionseenthalpie nimmt der spezifische Energiebedarf q erwartungsgemäß ab. Die Reboilertemperatur hingegen bleibt für beide Varianten der Regeneration über die geänderten Absorptionseenthalpien hin nahezu konstant.

Durch den geringeren spezifischen Energiebedarf q der CO_2 -Abtrennung bei gleichzeitig konstanter Reboilertemperatur nimmt auch der Wirkungsgradverlust durch thermischen Energiebedarf ab. Entsprechend verkleinert sich auch der Gesamtwirkungsgradverlust. Durch den über die Simulationen konstanten Druck im Desorber von 2.1 bar wird der Wirkungsgradverlust durch mechanischen Energiebedarf nicht beeinflusst und ist an dieser Stelle nicht separat aufgeführt. Beim Vergleich der Ergebnisse für konventionelle zweiphasige Regeneration und dreiphasige Regeneration mit Zugabe von Oktan zeigt sich, dass der Abstand für den Wirkungsgradverlust nahezu konstant bleibt, wenn jeweils dieselbe molare Absorptionseenthalpie betrachtet wird.

Tabelle 7.6: Ergebnisse der gekoppelten Kraftwerkssimulation mit CO_2 -Abtrennung in Abhängigkeit der molaren Absorptionseenthalpie für die konventionelle zweiphasige Regeneration

Regeneration	Zweiphasig			
	MEA	Amin1	Amin2	Amin3
$\Delta \bar{H}_{\text{AbsCO}_2, \text{Amin}}$ in $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	-80	-66	-50	-34
q in $\frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$	3.55	3.23	2.90	2.58
T_{Reboiler} in $^\circ\text{C}$	124.7	124.5	124.2	123.8
η_{netto} ohne Wärmeintegration in %	34.25	34.97	35.77	36.57
Wirkungsgradverlust in %-Punkten				
durch thermischen Energiebedarf	8.34	7.61	6.81	6.02
Gesamtwirkungsgradverlust ohne Wärmeintegration in %-Punkten	11.38	10.66	9.86	9.06
Wirkungsgradgewinn in %-Punkten				
durch Wärmeintegration	0.33	0.41	0.47	0.50
Gesamtwirkungsgradverlust mit Wärmeintegration in %-Punkten	11.05	10.25	9.39	8.56
η_{netto} mit Wärmeintegration in %	34.58	35.38	36.24	37.07

Tabelle 7.7: Ergebnisse der gekoppelten Kraftwerkssimulation mit CO₂-Abtrennung in Abhängigkeit der molaren Absorptionsenthalpie für die dreiphasige Regeneration mit Oktan

Regeneration	Dreiphasig - Oktan			
	MEA	Amin1	Amin2	Amin3
$\Delta\bar{H}_{AbsCO_2, Amin}$ in $\frac{kJ}{mol}$	-80	- 66	-50	-34
q in $\frac{MJ}{kg CO_2}$	4.20	3.85	3.49	3.12
$T_{Reboiler}$ in °C	111.4	111.3	111.1	110.8
η_{netto} ohne Wärmeintegration in %	33.74	34.47	35.24	36.05
Wirkungsgradverlust in %-Punkten				
durch thermischen Energiebedarf	8.84	8.11	7.34	6.53
Gesamtwirkungsgradverlust ohne Wärmeintegration in %-Punkten	11.89	11.16	10.39	9.58
Wirkungsgradgewinn in %-Punkten				
durch Wärmeintegration	0.18	0.23	0.27	0.33
Gesamtwirkungsgradverlust mit Wärmeintegration in %-Punkten	11.71	10.93	10.12	9.25
η_{netto} mit Wärmeintegration in %	33.92	34.70	35.51	36.38

Um die Unterschiede bezüglich des spezifischen Energiebedarfs q bei der konventionellen zweiphasigen Regeneration und der dreiphasigen mit Zugabe von Oktan zu verdeutlichen, sind in Anlehnung an Abbildung 5.4(a) in Abbildung 7.1 die Beiträge zum spezifischen Energiebedarf in Abhängigkeit der molaren Absorptionsenthalpie $\Delta\bar{H}_{AbsCO_2, Amin}$ aufgetragen.

Die Auswertung zeigt, dass der Beitrag q_F zum Anwärmen des Feeds bei der dreiphasigen Regeneration, verglichen mit der zweiphasigen, etwas geringer ist, dieser Unterschied ist jedoch insgesamt zu vernachlässigen. Ebenso ist der Beitrag $q_{F_{org}}$ zum Anwärmen des organischen Feeds zu vernachlässigen. Ähnlich verhält es sich mit den Beiträgen q_{RL} und $q_{RL_{org}}$. Der Beitrag zum Anwärmen des Rücklaufs q_{RL} ist bei der dreiphasigen Regeneration geringer, der Unterschied ist jedoch zu vernachlässigen. Der Beitrag zum Anwärmen des organischen Rücklaufs $q_{RL_{org}}$ spielt ebenso nur eine untergeordnete Rolle.

Bei der Desorption von CO₂ zeigt sich, dass sowohl bei der konventionellen zweiphasigen Regeneration als auch der dreiphasigen mit Zugabe von Oktan der Beitrag q_{Des} zum spezifischen Energiebedarf mit steigender molarer Absorptionsenthalpie abnimmt²⁵. Vergleicht man für einen konkreten Wert der molaren Absorptionsenthalpie die zweiphasige

²⁵Da die molare Absorptionsenthalpie negativ ist steigt der Wert von $-80 \frac{kJ}{mol}$ bis auf $-34 \frac{kJ}{mol}$ an. Umgekehrt nimmt die molare Desorptionsenthalpie, die positiv ist und betragsmäßig mit der molaren Absorptionsenthalpie übereinstimmt, ab.

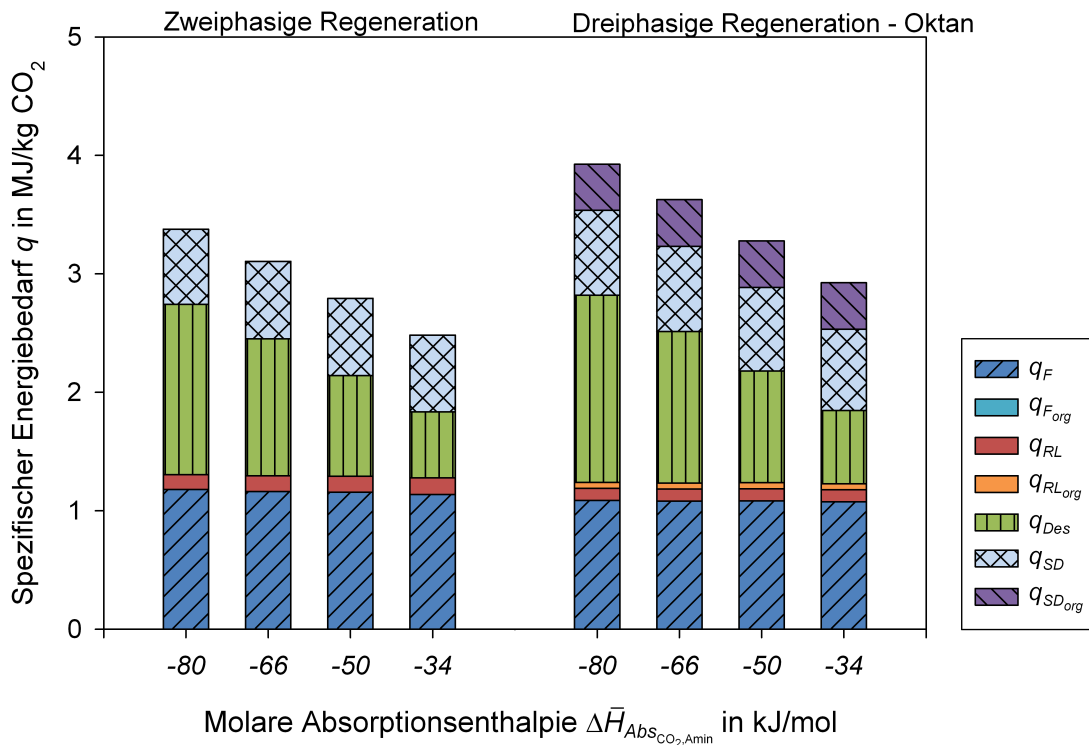


Abbildung 7.1: Beiträge zum spezifischen Energiebedarf q in Abhängigkeit der Regeneration und der molaren Absorptionsenthalpie $\Delta\bar{H}_{AbsCO_2,Amin}$

und dreiphasige Regeneration, so ist der Beitrag q_{Des} für die zweiphasige Regeneration geringer. Der Grund hierfür liegt in der höheren Eintrittstemperatur in den Desorber bei der zweiphasigen Regeneration. Durch die höhere Eintrittstemperatur ist auch der Anteil an CO_2 höher, welches bereits gasförmig in den Desorber eintritt. Dieses bereits desorbierte CO_2 wirkt sich entsprechend positiv auf den Beitrag q_{Des} aus, siehe auch Gleichung (3.95) in Abschnitt 3.5.3.

Der Beitrag zur Erzeugung von Stripddampf q_{SD} am spezifischen Energiebedarf bleibt, über die Variation der molaren Absorptionsenthalpie hinweg, nahezu konstant. Außerdem ist q_{SD} beim Vergleich von zweiphasiger und dreiphasiger Regeneration annähernd gleich groß. Durch die Zugabe der organischen Komponente verringert sich somit der Beitrag q_{SD} zur Erzeugung von *wässrigem* Stripddampf nicht. Der Beitrag q_{SDorg} zur Erzeugung von organischem Stripddampf kommt additiv hinzu und sorgt im Vergleich zur zweiphasigen Regeneration für den insgesamt deutlich erhöhten spezifischen Energiebedarf q . Aus diesem erhöhten spezifischen Energiebedarf wiederum folgt der größere Wirkungsgradverlust für Kraftwerk mit CO_2 -Abtrennung.

7.5 Variation der Waschmittelzusammensetzung

Aufbauend auf den Ergebnissen aus Abschnitt 5.4 wurden Simulationen durchgeführt, bei denen der Massenanteil w_{MEA} des Waschmittels variiert wird. Es werden Waschmittel

Tabelle 7.8: Ergebnisse der gekoppelten Kraftwerkssimulation mit CO₂-Abtrennung in Abhängigkeit des Massenanteils w_{MEA} im Waschmittel

Regeneration	Zweiphasig					
	w_{MEA}	0.30	0.40	0.50	0.60	0.65
q in $\frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$		3.55	3.18	2.91	2.75	2.71
T_{Reboiler} in °C		124.7	127.1	131.0	137.1	140.9
Anzapfdruck Dampf in bar		3.11	3.34	3.73	4.41	4.89
η_{netto} ohne Wärmeintegration in %		34.25	34.92	35.37	35.43	35.30
Wirkungsgradverlust in %-Punkten						
durch thermischen Energiebedarf		8.34	7.66	7.20	7.06	7.16
Gesamtwirkungsgradverlust ohne Wärmeintegration in %-Punkten ²⁶		11.38	10.71	10.25	10.11	10.21
Wirkungsgradgewinn in %-Punkten						
durch Wärmeintegration		0.33	0.38	0.42	0.48	0.52
Gesamtwirkungsgradverlust mit Wärmeintegration in %-Punkten		11.05	10.33	9.83	9.63	9.69
η_{netto} mit Wärmeintegration in %		34.58	35.30	35.79	35.91	35.82

mit einem Massenanteil $w_{\text{MEA}} = 0.40, 0.50, 0.60$ und 0.65 betrachtet. Zum Vergleich ist in Tabelle 7.8 ebenfalls der Standardfall mit einem Massenanteil $w_{\text{MEA}} = 0.30$ dargestellt.

Die Massenanteile $w_{\text{MEA}} = 0.40$ und 0.50 wurden ausgewählt, da der spezifische Energiebedarf q in diesen Fällen vergleichbar ist zum spezifischen Energiebedarf q der Waschmittel mit Amin1 (molare Absorptionsenthalpie $\Delta\bar{H}_{\text{AbsCO}_2, \text{Amin}} = -66 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) bzw. Amin2 ($\Delta\bar{H}_{\text{AbsCO}_2, \text{Amin}} = -50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) aus Tabelle 7.6. Da die Reboilertemperaturen sich aber jeweils unterscheiden, kann so der Einfluss der Reboilertemperatur auf den Wirkungsgrad analysiert werden.

²⁶Für die Simulationen mit einem Massenanteil an MEA im Waschmittel von $w_{\text{MEA}} = 0.50, 0.60$ und 0.65 muss der Druck in der ersten Stufe der Niederdruckturbine angepasst werden. Nur so ist gewährleistet, dass Dampf mit einem ausreichend hohen Druck für die Beheizung des Reboilers zur Verfügung steht. Durch die Anhebung des Drucks in der ersten Stufe sinkt auch der Wirkungsgrad für das Kraftwerk *ohne* CO₂-Abtrennung. Der Grund hierfür liegt in der höheren Temperatur, die sich durch die Anhebung des Drucks ergibt. Der höherwertige Dampf wird auch in den Anzapfungen für die Niederdruckvorwärmer entnommen. Exergetisch ist die Verwendung von Dampf mit einer höheren Temperatur in der Niederdruckvorwärmstrecke nachteilig und somit sinkt der Wirkungsgrad. Es ergeben sich für die drei Waschmittel mit steigendem Massenanteil w_{MEA} folgende Nettowirkungsgrade ohne CO₂-Abtrennung: 45.62 %, 45.54 % bzw. 45.51 %.

Für das Waschmittel mit einem Massenanteil $w_{\text{MEA}} = 0.40$ ergibt sich ein spezifischer Energiebedarf $q = 3.18 \frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$. Der Wert ist vergleichbar zum spezifischen Energiebedarf $q = 3.23 \frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$ für das Waschmittel mit Amin1 bei der konventionellen zweiphasigen Regeneration in Tabelle 7.6. Obwohl der spezifische Energiebedarf etwas höher liegt ergibt sich für das Waschmittel mit Amin1 insgesamt ein etwas höherer Wirkungsgrad verglichen mit dem Waschmittel mit einem Massenanteil $w_{\text{MEA}} = 0.40$. Grund hierfür ist die um 2.6 K höhere Reboilertemperatur im Falle von letzterem. Wie schon bei den Simulationen zum Einfluss des Drucks im Desorber bei der zweiphasigen Regeneration festgestellt, siehe Tabelle 7.5, zeigt sich der neben dem spezifischen Energiebedarf q nicht zu vernachlässigende Einfluss der Reboilertemperatur.

Noch deutlicher wird dies beim Vergleich des Waschmittels mit einem Massenanteil $w_{\text{MEA}} = 0.50$ mit dem Waschmittel mit Amin2 in Tabelle 7.6. Der spezifische Energiebedarf q unterscheidet sich kaum, er beträgt $q = 2.91 \frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$ bzw. $q = 2.90 \frac{\text{MJ}}{\text{kg CO}_2}$. Die Reboilertemperatur hingegen unterscheidet sich merklich, sie ist um 6.8 K höher für das Waschmittel mit einem Massenanteil $w_{\text{MEA}} = 0.50$. Dadurch ergibt sich insgesamt für den Fall mit Wärmeintegration ein um 0.45 %-Punkte erhöhter Wirkungsgrad.

Die Massenanteile $w_{\text{MEA}} = 0.60$ und 0.65 wurden ausgewählt, da Waschmittel mit diesen Massenanteilen in Tabelle 5.6 den niedrigsten spezifischen Energiebedarf q aufweisen. Gleichzeitig lassen die Ergebnisse des spezifischen Exergieverlusts E_q aus Tabelle 5.6 erwarten, dass ein Waschmittel mit einem Massenanteil $w_{\text{MEA}} = 0.60$ trotz höherem spezifischen Energiebedarf q besser abschneidet in einem Kraftwerk mit CO_2 -Abtrennung als ein Waschmittel mit einem Massenanteil $w_{\text{MEA}} = 0.65$. Diese Vermutung wird durch die Simulationsergebnisse bestätigt. Das Waschmittel mit einem niedrigeren Massenanteil $w_{\text{MEA}} = 0.60$ in Tabelle 7.8 weist trotz des höheren spezifischen Energiebedarfs q einen höheren Wirkungsgrad η_{netto} auf als das Waschmittel mit einem Massenanteil $w_{\text{MEA}} = 0.65$.

8 Ergebnisse der thermodynamischen Beschreibung der Verhältnisse bei der Desorption

Aufbauend auf den theoretischen Herleitungen in Abschnitt 3.5.4 soll die Gleichung (3.114) auf konkrete Stoffsysteme angewendet werden. Um Gleichung (3.114) auf Korrektheit zu prüfen, wird in einem ersten Schritt die physikalische Desorption von CO_2 aus Methanol (MeOH) betrachtet. Der Index i in Abschnitt 3.5.4 entspricht somit CO_2 . Methanol ist sowohl Waschmittel als auch Strippkomponente, MeOH entspricht folglich den Indizes j bzw. k in Abschnitt 3.5.4. Für die Desorption von CO_2 aus MeOH ergibt sich somit

$$\left(\frac{\frac{y_{\text{MeOH}}}{\gamma_{\text{MeOH}} x_{\text{MeOH}}}}{\frac{y_{\text{CO}_2}}{\gamma_{\text{CO}_2}^* x_{\text{CO}_2}}} \right)_{T_{\text{Kopf}}} = \left(\frac{\frac{y_{\text{MeOH}}}{\gamma_{\text{MeOH}} x_{\text{MeOH}}}}{\frac{y_{\text{CO}_2}}{\gamma_{\text{CO}_2}^* x_{\text{CO}_2}}} \right)_{T_{\text{Sumpf}}} \cdot \exp \left(\frac{\Delta \bar{H}_{\text{DesCO}_2, \text{MeOH}} - \Delta \bar{H}_{\text{VMeOH}}}{\bar{R}} \left(\frac{1}{T_{\text{Kopf}}} - \frac{1}{T_{\text{Sumpf}}} \right) \right). \quad (8.1)$$

Für eine Kolonne mit fünf Gleichgewichtsstufen beträgt die relative Abweichung zwischen dem berechneten Wert für den Zustand am Kopf der Kolonne mit Hilfe von Gleichung (8.1) und dem aus einer Simulation mit Aspen Plus ermittelten Wert $< 10 \%$. Für dieses Zweikomponentensystem ergibt sich somit eine gute Vorhersagequalität.

In einem nächsten Schritt wird das System erweitert um H_2O als zusätzliche Strippkomponente

$$\left(\frac{\frac{y_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}}}}{\frac{y_{\text{CO}_2}}{\gamma_{\text{CO}_2}^* x_{\text{CO}_2}}} \right)_{T_{\text{Kopf}}} = \left(\frac{\frac{y_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}}}}{\frac{y_{\text{CO}_2}}{\gamma_{\text{CO}_2}^* x_{\text{CO}_2}}} \right)_{T_{\text{Sumpf}}} \cdot \exp \left(\frac{\Delta \bar{H}_{\text{DesCO}_2, \text{MeOH}} - \Delta \bar{H}_{\text{VH}_2\text{O}}}{\bar{R}} \left(\frac{1}{T_{\text{Kopf}}} - \frac{1}{T_{\text{Sumpf}}} \right) \right). \quad (8.2)$$

Dabei zeigte sich für diesen Prozess eine begrenzte Vorhersagequalität. Der relative Fehler zwischen dem mit Gleichung (8.2) berechneten Zustand am Kopf der Kolonne mit fünf Stufen und dem mit Aspen Plus in einer Simulation ermittelten Zustand beträgt in etwa 34% . An dieser Stelle lässt sich somit bereits festhalten, dass mit Hilfe von Gleichung (3.114) durchaus Vorhersagen über die Zustände bei der Desorption getroffen werden können. Dies gilt jedoch nur für Systeme mit einer begrenzten Zahl an Komponenten. Steigt die Komplexität des Systems an, nimmt die Vorhersagequalität deutlich ab.

Für das Beispiel der Desorption von CO_2 aus Methanol unter Zugabe von Wasser als zusätzliche Strippkomponente müsste beispielsweise für die molare Verdampfungsenthalpie ein Mittelwert aus den Werten von Methanol und Wasser gebildet werden, da beide Komponenten in die Gasphase übergehen. Dabei müsste jedoch berücksichtigt werden, dass beide Komponenten wiederum nicht im gleichen Maße übergehen. Somit ist bereits die Ermittlung eines geeigneten Wertes für die molare Verdampfungsenthalpie schwierig. Ähnliches gilt für die Molanteile auf der rechten Seite von Gleichung (8.2). Auch hier müssten anstelle von $x_{\text{H}_2\text{O}}$ und $y_{\text{H}_2\text{O}}$ geeignete Mittelwerte verwendet werden, die sowohl Methanol als auch Wasser berücksichtigen.

In einem letzten Schritt wird das Stoffsystem CO_2 –MEA– H_2O betrachtet. Da der Strippdampf bei der Desorption von CO_2 aus einer wässrigen Aminlösung hauptsächlich aus Wasser besteht, wird für die Strippkomponente H_2O angesetzt. Für das Waschmittel wird MEA stellvertretend für die wässrige Aminlösung angesetzt, da die Reaktionen von CO_2 mit MEA entscheidend sind. Es ergibt sich folgende Gleichung:

$$\left(\frac{\frac{y_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}}}}{\frac{y_{\text{CO}_2}}{\gamma_{\text{CO}_2}^* x_{\text{CO}_2}}} \right)_{T_{\text{Kopf}}} = \left(\frac{\frac{y_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}}}}{\frac{y_{\text{CO}_2}}{\gamma_{\text{CO}_2}^* x_{\text{CO}_2}}} \right)_{T_{\text{Sumpf}}} \cdot \exp \left(\frac{\Delta \bar{H}_{Des\text{CO}_2, \text{MEA}} - \Delta \bar{H}_{V\text{H}_2\text{O}}}{\bar{R}} \left(\frac{1}{T_{\text{Kopf}}} - \frac{1}{T_{\text{Sumpf}}} \right) \right). \quad (8.3)$$

Hier zeigt sich die Problematik bei der Anwendung der vorgestellten Gleichung auf Systeme mit chemischer Reaktion. Für den Fall der Desorption von CO_2 aus einer wässrigen Aminlösung müsste für den Molanteil x_{CO_2} in Gleichung (8.3) die Summe aus physikalisch gelöstem CO_2 (x_{CO_2}) sowie den Ionen Hydrogencarbonat ($x_{\text{HCO}_3^-}$), Carbonat ($x_{\text{CO}_3^{2-}}$) und Carbamat (x_{MEACOO^-}) gebildet werden, um das gesamte „absorbierte“ CO_2 zu erfassen. Vergleichbares gilt für den Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\text{CO}_2}^*$. Dabei ist es für den Aktivitätskoeffizienten schwerer einen plausiblen Wert zu bestimmen. Eine mögliche Lösung wäre einen über die Molanteile gewichteten Aktivitätskoeffizienten aus den Aktivitätskoeffizienten von physikalisch gelöstem CO_2 und der vorher genannten Ionen zu berechnen. Hier stellt sich aber die berechtigte Frage nach der Anwendbarkeit einer Abschätzung, wenn vorab aus einer Prozesssimulation Werte für Aktivitätskoeffizienten benötigt werden.

9 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses von Strippkomponenten in Absorptions-Desorptions-Prozessen zur Abtrennung von CO_2 aus Kraftwerksrauchgasen. Die Untersuchungen konzentrieren sich insbesondere auf die energetische Bewertung des Prozesses zur CO_2 -Abtrennung mit Strippkomponenten im Vergleich zum Prozess mit konventioneller zweiphasiger Regeneration.

Durch Zugabe der Strippkomponenten im Desorber des Absorptions-Desorptions-Prozesses soll sich letztlich für ein Kraftwerk inklusive CO_2 -Abtrennung eine Energieeinsparung ergeben im Vergleich zu einem Prozess mit konventioneller zweiphasiger Regeneration bei der CO_2 -Abtrennung. Als Strippkomponenten werden Komponenten bezeichnet, die mit dem Waschmittel, einer wässrigen Aminlösung, eine Mischungslücke bilden. Insgesamt ergibt sich somit im Desorber ein dreiphasiges System bestehend aus einer Gas- und zwei Flüssigphasen. Durch die Mischungslücke zwischen den beiden Flüssigphasen bildet sich ein Heteroazeotrop aus, bezüglich der Siedetemperatur ergibt sich ein Minimum.

Für die Untersuchung wird zunächst ein Modell in MATLAB aufgesetzt, welches das dreiphasige Phasengleichgewicht abbildet. Das Modell basiert auf dem ElectrolyteNRTL Ansatz zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten. Aufbauend auf diesem Modell des einstufigen Phasengleichgewichts wird ein Modell für die Desorptionskolonne entwickelt. Um den gesamten Absorptions-Desorptions-Prozess in MATLAB simulieren zu können, wird außerdem ein Modell für die Absorptionskolonne entwickelt. Dieses basiert auf einem konventionellen zweiphasigen Phasengleichgewicht. Zusätzlich wird auch ein Modell des Desorbers erstellt, basierend auf dem konventionellen zweiphasigen Phasengleichgewicht. Dieses Modell wird zum einen, wie unten angeführt, für die Verifikation verwendet. Darüber hinaus dienen die Ergebnisse der zweiphasigen Regeneration als Vergleichsbasis für die dreiphasige Regeneration.

Weiterhin wird in dem kommerziellen Prozesssimulator UniSim Design ein Modell eines 600 MW Kohlekraftwerks, basierend auf dem Referenzkraftwerk Nordrhein-Westfalen, aufgebaut. Ausschließlich eine ganzheitliche Betrachtung von Kraftwerk und CO_2 -Abtrennung ermöglicht eine aussagekräftige Bewertung verschiedener Optionen zur CO_2 -Abtrennung.

Zur Verifikation des Modells des Phasengleichgewichts wird das konventionelle zweiphasige Modell herangezogen. Zunächst werden die Ergebnisse eines einstufigen Phasengleichgewichts mit den Ergebnissen aus einer Simulation mit dem kommerziellen Prozesssimulator Aspen Plus verglichen.

Zur weiteren Verifikation des Modells wird der Absorptions-Desorptions-Prozess mit zweiphasiger Regeneration im Desorber verwendet. Somit können die Ergebnisse eines kompletten Absorptions-Desorptions-Prozesses mit Ergebnissen aus Aspen Plus

verglichen werden. Sowohl für das einstufige Phasengleichgewicht als auch für den gesamten Prozess zeigt sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung.

Als Strippkomponenten wurden in der Arbeit die zwei Kohlenwasserstoffe Hexan und Oktan untersucht. Es wurden zwei Komponenten gewählt, von denen eine, Hexan, niedriger siedet als Wasser während die andere, Oktan, höher siedet. Beide Alkane weisen eine nahezu vollständige Mischungslücke mit Wasser auf, wobei bei der Modellierung von einer vollständigen Mischungslücke ausgegangen wird.

Der Absorptions-Desorptions-Prozess wird sowohl für die konventionelle zweiphasige als auch für die dreiphasige Regeneration des Waschmittels mit Zugabe eines der beiden Kohlenwasserstoffe simuliert. Für den Vergleich werden der spezifische Energiebedarf und die Reboilertemperatur betrachtet. Diese beiden Werte zusammen sind ein Maß, wie viel Energie auf welchem Temperaturniveau vom Kraftwerk für die CO_2 -Abtrennung bereit gestellt werden muss. Eine Exergieanalyse der Ergebnisse der verschiedenen Prozesse zeigt, dass die drei Prozesse (zweiphasig, dreiphasig mit Zugabe von Hexan, dreiphasig mit Zugabe von Oktan) exergetisch auf einem ähnlichen Niveau liegen sollten. Um detailliertere Ergebnisse zu erhalten, wird im nächsten Schritt das Kraftwerk inklusive CO_2 -Abtrennung und CO_2 -Kompression betrachtet.

Die Ergebnisse der Kraftwerkssimulation mit CO_2 -Abtrennung und CO_2 -Kompression zeigen, dass das Kraftwerk mit konventioneller zweiphasiger Regeneration bei der CO_2 -Abtrennung den höchsten Wirkungsgrad aufweist. Die dreiphasige Regeneration mit Oktan schneidet etwas schlechter ab als die konventionelle zweiphasige Regeneration. Insbesondere die dreiphasige Regeneration unter Zugabe von Hexan schneidet deutlich schlechter ab als die beiden anderen Varianten und auch, als es aufgrund der Exergieanalyse erwartet wurde. Der Grund hierfür liegt im sehr hohen spezifischen Energiebedarf und somit hohen Dampfbedarf, wenn auch auf niedrigem Temperaturniveau. Dadurch übersteigt der Dampfbedarf für die Regeneration des Waschmittels das Angebot vonseiten des Kraftwerks auf diesem Temperaturniveau. Folglich kann das Waschmittel auf diesem Temperaturniveau nicht mit dem zur Verfügung stehendem Dampf aus dem Kraftwerk regeneriert werden. Dies wiederum führt zu einer Dampfantnahme auf einem höheren Temperaturniveau, so dass die sensible Wärme in Form der Überhitzung des Dampfes für die Wärmezufuhr im Reboiler genutzt werden kann. Dadurch gelingt es den Energiebedarf der CO_2 -Abtrennung zu decken, dies geschieht jedoch auf Kosten des Kraftwerkswirkungsgrads, der letztlich deutlich sinkt.

Um das Problem des zu hohen Dampfbedarfs bei der dreiphasigen Regeneration mit Hexan zu vermeiden, wurden Simulationen bei unterschiedlichen Drücken im Desorber durchgeführt. Durch das höhere Druckniveau im Desorber wird Dampf bei einer höheren Temperatur benötigt und gleichzeitig sinkt der spezifische Energiebedarf auf Grund der besseren Regeneration des Waschmittels bei der höheren Temperatur. Die Variation des Drucks zeigt, dass es bei der dreiphasigen Regeneration mit Hexan einen optimalen Druck für die Abtrennung gibt. Bei diesem ist einerseits der Druck und damit auch die Temperatur hoch genug, dass das Waschmittel mit dem auf diesem Temperaturniveau zur Verfügung stehendem Dampf aus dem Kraftwerk regeneriert werden kann. Andererseits

aber auch nicht zu hoch, da sich die Dampfentnahme bei höheren Temperaturen negativ auf den Kraftwerkwirkungsgrad auswirkt.

Die Variation des Drucks im Desorber wurde anschließend auch für die konventionelle zweiphasige Regeneration durchgeführt. Für die konventionelle zweiphasige Regeneration zeigt sich kein eindeutiges Minimum für den Wirkungsgrad von Kraftwerk mit CO₂-Abtrennung und CO₂-Kompression. Interessant hierbei ist, dass sich ein höherer Druck nicht zwangsläufig positiv auswirkt. Dabei sinkt bei einem höheren Druck und der damit verbundenen höheren Temperatur der spezifische Energiebedarf der Regeneration. Gleichzeitig ist ein höherer Druck im Desorber, dies entspricht einem höheren Saugdruck für die nachfolgende Kompression, auch für den Energiebedarf der Kompression positiv. Diese positiven Effekte werden aber ausgeglichen durch den negativen Effekt der Dampfentnahme bei einer höheren Temperatur, was sich wie erwähnt negativ auf den Kraftwerkwirkungsgrad auswirkt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen erneut, dass nur eine ganzheitliche Betrachtung von Kraftwerk inklusive CO₂-Abtrennung und CO₂-Kompression zu vergleichbaren und eindeutigen Ergebnissen führt. Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden daher verglichen mit Ergebnissen aus der Literatur, bei denen ein ähnlicher Ansatz verfolgt wurde. Dabei zeigt sich insgesamt eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse dieser Arbeit und der Literatur.

Für den Einsatz von Strippkomponenten bei der CO₂-Abtrennung in Kraftwerken muss nach den Ergebnissen dieser Arbeit das Fazit gezogen werden, dass sich ein Einsatz nicht lohnt.

Tabellenverzeichnis

3.1	Allgemeine Strukturformeln und Beispiele für primäre, sekundäre und tertiäre Amine	7
3.2	Typische Bedingungen bei der zweiphasigen Regeneration mit wässriger Monoethanolaminlösung	27
3.3	Stoffeigenschaften Steinkohle [34]	36
3.4	Kraftwerksparameter	37
4.1	Stoffeigenschaften Kohle im Kraftwerksmodell	59
5.1	Bedingungen und Molenströme für den Vergleich eines einstufigen Phasengleichgewichts (p, H -Flash) in MATLAB und Aspen Plus	64
5.2	Vergleich der Simulationsergebnisse eines einstufigen Phasengleichgewichts (p, H -Flash) in MATLAB und Aspen Plus	65
5.3	Vergleich der Aktivitätskoeffizienten bei der Simulation eines einstufigen Phasengleichgewichts (p, H -Flash) in MATLAB und Aspen Plus	65
5.4	Bedingungen und Molenströme für den Vergleich des Absorptions-Desorptions-Prozesses zur CO_2 -Abtrennung in MATLAB und Aspen Plus	66
5.5	Aufschlüsselung des spezifischen Energiebedarfs q in Abhängigkeit des Verhältnisses von Waschmittelmassenstrom zu Rauchgasmassenstrom L/G	71
5.6	Einfluss des Massenanteils w_{MEA} auf den spezifischen Exergieverlust E_q nach Gleichung (3.117)	75
6.1	Siedetemperatur und Zusammensetzung der Gasphase am azeotropen Punkt für die Gemische Wasser–Hexan und Wasser–Oktan	79
6.2	Einfluss der Regeneration (zweiphasig, dreiphasig) auf den spezifischen Exergieverlust E_q nach Gleichung (3.117)	81
6.3	Einfluss der Regeneration (zweiphasig, dreiphasig) auf den spezifischen Exergieverlust E_q nach Gleichung (3.118)	82
6.4	Einfache Exergieanalyse zur Abschätzung des Einflusses der CO_2 -Abtrennung auf den Kraftwerkswirkungsgrad	83
6.5	Exergieanalyse nach Oexmann zur Abschätzung des Einflusses der CO_2 -Abtrennung auf den Kraftwerkswirkungsgrad	84
7.1	Kraftwerksparameter im Modell	85
7.2	Ergebnisse der gekoppelten Kraftwerkssimulation mit CO_2 -Abtrennung	86
7.3	Ergebnisse der Kraftwerkssimulation mit CO_2 -Abtrennung in Abhängigkeit des Drucks p im Desorber für die dreiphasige Regeneration unter Zugabe von Hexan	89
7.4	Aufschlüsselung des Energiebedarfs $\dot{Q}_{\text{Reboiler}}$ in latente und sensible Anteile	91

7.5	Ergebnisse der Kraftwerkssimulation mit CO ₂ -Abtrennung in Abhängigkeit des Drucks p im Desorber für die zweiphasige Regeneration	92
7.6	Ergebnisse der gekoppelten Kraftwerkssimulation mit CO ₂ -Abtrennung in Abhängigkeit der molaren Absorptionenthalpie für die konventionelle zweiphasige Regeneration	97
7.7	Ergebnisse der gekoppelten Kraftwerkssimulation mit CO ₂ -Abtrennung in Abhängigkeit der molaren Absorptionenthalpie für die dreiphasige Regeneration mit Octan	98
7.8	Ergebnisse der gekoppelten Kraftwerkssimulation mit CO ₂ -Abtrennung in Abhängigkeit des Massenanteils w_{MEA} im Waschmittel	100

Abbildungsverzeichnis

3.1	Vergleich der Gleichgewichtslinie von physikalischer und chemischer Absorption	6
3.2	Verlauf der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstante K_r für die Reaktion (I)-(III), (IV b) und (V b); Parameter für die temperaturabhängigen Korrelationen aus [15]	10
3.3	Chemisches Gleichgewicht und Phasengleichgewicht für das zweiphasige Stoffsystem $\text{CO}_2\text{-MEA-H}_2\text{O}$	13
3.4	Lokale Zusammensetzung in Elektrolytlösungen aus [16]	14
3.5	(T, x, y) -Diagramm für das binäre Stoffsystem $\text{H}_2\text{O-C}_6\text{H}_{14}$	22
3.6	Chemisches Gleichgewicht und Phasengleichgewicht für das dreiphasige Stoffsystem $\text{CO}_2\text{-MEA-H}_2\text{O-KW}$	25
3.7	Fließbild eines Absorptions-Desorptions-Prozesses zur CO_2 -Abtrennung mit zweiphasiger Regeneration	26
3.8	Ausschnitt des Fließbilds um die Desorptionskolonne eines Absorptions-Desorptions-Prozesses mit dreiphasiger Regeneration	29
3.9	Fließbild eines Absorptions-Desorptions-Prozesses zur CO_2 -Abtrennung mit dreiphasiger Regeneration	30
3.10	Prozessfließbild des Wasser-Dampfkreislaufs des Referenzkraftwerks Nordrhein-Westfalen [34]	37
3.11	Kraftwerk mit integrierter CO_2 -Abtrennung	39
4.1	Flussdiagramm 1/4 des Flash-Algorithmus	48
4.2	Flussdiagramm 2/4 des Flash-Algorithmus	49
4.3	Flussdiagramm 3/4 des Flash-Algorithmus	50
4.4	Flussdiagramm 4/4 des Flash-Algorithmus	51
4.5	Grafische Benutzeroberfläche für Simulation der CO_2 -Abtrennung	54
4.6	Iterationsschema des Absorptions-Desorptions-Prozesses	57
4.7	Prozessfließbild des Kraftwerksmodells mit integrierter CO_2 -Abtrennung und konventioneller zweiphasiger Regeneration	60
5.1	Vergleich des spezifischen Energiebedarfs q des Absorptions-Desorptions-Prozesses zur CO_2 -Abtrennung in MATLAB und Aspen Plus	67
5.2	Einfluss der Waschmittel-Waschmittel-Wärmeübertragers auf den spezifischen Energiebedarf q	69
5.3	Einfluss des Verhältnisses von Waschmittelmassenstrom zu Rauchgasmassenstrom L/G auf den spezifischen Energiebedarf q	70
5.4	Beiträge und prozentuale Anteile am spezifischen Energiebedarf q in Abhängigkeit des Verhältnisse L/G	72
5.5	Einfluss des Massenanteils w_{MEA} auf den spezifischen Energiebedarf q und die Reboilertemperatur	74

5.6	Temperaturprofile in der Absorptionskolonne in Abhängigkeit des Massenanteils w_{MEA} im Waschmittel	76
5.7	Beladung α des Waschmittels am Austritt von Absorber und Desorber in Abhängigkeit des Massenanteils w_{MEA}	77
6.1	Ergebnisse der Simulationen mit dreiphasiger Regeneration in MATLAB und Vergleich mit konventioneller zweiphasiger Regeneration	81
7.1	Beiträge zum spezifischen Energiebedarf q in Abhängigkeit der Regeneration und der molaren Absorptionseenthalpie $\Delta\bar{H}_{\text{AbsCO}_2, \text{Amin}}$	99

Literaturverzeichnis

- [1] *Emissionen ausgewählter Treibhausgase nach Quellkategorien, Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen seit 1990*, Umweltbundesamt, 11.08.2014.
- [2] RALF BECKER und ET AL.: *CCS – Rahmenbedingungen des Umweltschutzes für eine sich entwickelnde Technik*. Technischer Bericht, Umweltbundesamt, 2009.
- [3] MATTHIAS FINKENRATH: *Cost and Performance of Carbon Dioxide Capture from Power Generation*. Technischer Bericht, OECD Publishing, International Energy Agency, 2011.
- [4] *Energy Technology Perspectives*. Technischer Bericht, International Energy Agency, 2010.
- [5] OLIVER SPUHL, HUGO GARCIA, GEORG SIEDER und RALF NOTZ: *Comparison and limitation of different evaluation methods for novel PCC solvents*. Energy Procedia, 4:51–58, 2011.
- [6] LIONEL DUBOIS und DIANE THOMAS: *Postcombustion CO₂ Capture by Chemical Absorption: Screening of Aqueous Amine(s)-based solvents*. Energy Procedia, 37:1648–1657, 2013.
- [7] DAVID H. VAN WAGENER und GARY T. ROCHELLE: *Stripper configurations for CO₂ capture by aqueous monoethanolamine and piperazine*. Energy Procedia, 4:1323–1330, 2011.
- [8] FINN ANDREW TOBIESEN, OLAV JULIUSSEN und HALLVARD F. SVENDSEN: *Experimental validation of a rigorous desorber model for CO₂ post-combustion capture*. Chem. Eng. Sci., 63:2641–2656, 2008.
- [9] FINN ANDREW TOBIESEN und HALLVARD F. SVENDSEN: *Study of a Modified Amine-Based Regeneration Unit*. Ind. Eng. Chem. Res., 45:2489–2496, 2006.
- [10] YI-GUI LI und ALAN E. MATHER: *Correlation and Prediction of the Solubility of Carbon Dioxide in a Mixed Alkanolamine Solution*. Ind. Eng. Chem. Res., 33:2006–2015, 1994.
- [11] ARTHUR KOHL und RICHARD NIELSEN: *Gas Purification*. Gulf Publishing Company, 1997.
- [12] K. G. CHRISTENSEN und W. J. STUPIN: *Merits of acid-gas removal processes*. Hydrocarbon Process., 57:125–130, 1978.
- [13] YUNDA LIU, LUZHENG ZHANG und SUPHAT WATANASIRI: *Representing Vapor-Liquid Equilibrium for an Aqueous MEA-CO₂ System Using the Electrolyte Nonrandom-Two-Liquid Model*. Ind. Eng. Chem. Res., 38:2080–2090, 1999.

- [14] ERIK T. HESSEN, TORE HAUG-WARBERG und HALLVARD F. SVENDSEN: *The refined e-NRTL model applied to CO₂-H₂O-alkanolamine systems*. Chem. Eng. Sci., 65:3638–3648, 2010.
- [15] DAVID M. AUSTGEN, GARY T. ROCHELLE, XIAO PENG und CHAU-CHYUN CHEN: *Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems using the electrolyte-NRTL equation*. Ind. Eng. Chem. Res., 28:1060–1073, 1989.
- [16] M. LUCKAS und J. KRISSMANN: *Thermodynamik der Elektrolytlösungen*. Springer-Verlag, 2001.
- [17] PETER STEPHAN, KARLHEINZ SCHABER, KARL STEPHAN und FRANZ MAYINGER: *Thermodynamik Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*. Springer, 2010.
- [18] DAVID MICHAEL AUSTGEN, JR.: *A model of vapor-liquid equilibria for acid gas-alkanolamine-water systems*. Dissertation, UT, Austin, 1989.
- [19] ANUP K. GUPTA, P. RAJ BISHNOI und NICHOLAS KALOGERAKIS: *A method for the simultaneous phase equilibria and stability calculations for multiphase reacting and nonreacting systems*. Fluid Phase Equilib., 63:65–89, 1991.
- [20] MARCELO CASTIER, PETER RASMUSSEN und AAGE FREDENSLUND: *Calculation of simultaneous chemical and phase equilibria in nonideal systems*. Chem. Eng. Sci., 44:237–248, 1989.
- [21] JÜRGEN GMEHLING, BÄRBEL KOLBE, MICHAEL KLEIBER und JÜRGEN RAREY: *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*. Wiley-VCH, 2012.
- [22] HENRI RENON und JOHN M. PRAUSNITZ: *Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures*. AIChE J., 14:135–144, 1968.
- [23] CHAU-CHYUN CHEN und L. B. EVANS: *A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems*. AIChE J., 32:444–454, 1986.
- [24] YING ZHANG, HUILING QUE und CHAU-CHYUN CHEN: *Thermodynamic modeling for CO₂ absorption in aqueous MEA solution with electrolyte NRTL model*. Fluid Phase Equilib., 311:67–75, 2011.
- [25] G. M. BOLLAS, C. C. CHEN und P. I. BARTON: *Refined electrolyte-NRTL model: activity coefficient expressions for application to multi-electrolyte systems*. AIChE J., 54:1608–1624, 2008.
- [26] KENNETH S. PITZER: *Electrolytes. From dilute solutions to fused salts*. J. Am. Chem. Soc., 102:2902–2906, 1980.
- [27] KENNETH S. PITZER und JOHN M. SIMONSON: *Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic systems: theory and equations*. J. Phys. Chem., 90:3005–3009, 1986.
- [28] ROBERT ANTHONY ROBINSON und R. H. STOKES: *Electrolyte Solutions, The Measurement and Interpretation of Conductance, Chemical Potential, and Diffusion in Solutions of Simple Electrolytes*. 2nd ed. Butterworths, 1959.

- [29] GIORGIO SOAVE: *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*. Chem. Eng. Sci., 27:1197–1203, 1972.
- [30] KLAUS SATTLER: *Thermische Trennverfahren*. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001.
- [31] J.M. SORENSEN und W. ARLT: *Chemistry Data Series Vol. V, Part 1 Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, Binary Systems*. DECHEMA, 1979.
- [32] MATTHIAS KRUMBECK, HORST MERTIKAT und PETER MOSER: *Verfahren auf Basis der Zweiphasendestillation zur Nutzung von Niedertemperaturwärme für die Regeneration von CO₂-Lösungsmitteln bei der CO₂-Abtrennung aus Abgasen mittels CO₂-Wäsche*, 2008.
- [33] MATHIEU LUCQUIAUD und JON GIBBINS: *On the integration of CO₂ capture with coal-fired power plants: a methodology to assess and optimise solvent-based post-combustion capture systems*. Chem. Eng. Res. Des., 89:1553–1571, 2011.
- [34] *Konzeptstudie Referenzkraftwerk Nordrhein-Westfalen, Förderkennzeichen 85.65.69.-T-138, Stand: Februar 2004*. Technischer Bericht, VGB PowerTech Service GmbH, 2004.
- [35] KARL STRAUSS: *Kraftwerkstechnik*. Springer-Verlag, 2009.
- [36] PAUL H. M. FERON: *Exploring the potential for improvement of the energy performance of coal fired power plants with post-combustion capture of carbon dioxide*. Int. J. Greenhouse Gas Control, 4:152–160, 2010.
- [37] LUIS M. ROMEO, IRENE BOLEA und JESUS M. ESCOSA: *Integration of power plant and amine scrubbing to reduce CO₂ capture costs*. Appl. Therm. Eng., 28:1039–1046, 2008.
- [38] LUIS M. ROMEO, IRENE BOLEA, YOLANDA LARA und JESUS M. ESCOSA: *Optimization of intercooling compression in CO₂ capture systems*. Appl. Therm. Eng., 29:1744–1751, 2009.
- [39] RAJAB KHALILPOUR und ALI ABBAS: *HEN optimization for efficient retrofitting of coal-fired power plants with post-combustion carbon capture*. Int. J. Greenhouse Gas Control, 5:189–199, 2011.
- [40] JOCHEN OEXMANN, CHRISTIAN HENSEL und ALFONS KATHER: *Post-combustion CO₂-capture from coal-fired power plants: preliminary evaluation of an integrated chemical absorption process with piperazine-promoted potassium carbonate*. Int. J. Greenhouse Gas Control, 2:539–552, 2008.
- [41] JOCHEN OEXMANN und ALFONS KATHER: *Minimising the regeneration heat duty of post-combustion CO₂ capture by wet chemical absorption: the misguided focus on low heat of absorption solvents*. Int. J. Greenhouse Gas Control, 4:36–43, 2009.
- [42] JOCHEN OEXMANN: *Post-Combustion CO₂ Capture: Energetic Evaluation of Chemical Absorption Processes in Coal-Fired Steam Power Plants*. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, 2011.

- [43] CHRISTINA STANKEWITZ: *Analyse zur verbesserten energetischen Integration einer Postcombustion Carbon Capture Wäsche in den Kraftwerksprozess*. Dissertation, Technische Universität Dortmund, 2011.
- [44] BRIAN STOEVER, CHRISTIAN BERGINS und JUERGEN KLEBES: *Optimized post combustion carbon capturing on coal fired power plants*. Energy Procedia, 4:1637–1643, 2011.
- [45] HANS DIETER BAEHR und STEPHAN KABELAC: *Thermodynamik*. Springer-Verlag, 2006.
- [46] PHILIP RABINOWITZ: *Numerical Methods for Nonlinear Algebraic Equations*. Gordon & Breach, 1970.
- [47] J.E. DENNIS, JR. und R.B. SCHNABEL: *Numerical Methods for Unconstrained Optimization and Nonlinear Equations*. Society for Industrial and Applied Mathematics, 1996.
- [48] JORGE NOCEDAL und STEPHEN J. WRIGHT: *Numerical Optimization Second Edition*. Springer Science+Business Media, 2006.
- [49] ROBERT H. PERRY, DON W. GREEN und JAMES O. MALONEY: *Perry's Chemical Engineers' Handbook Seventh Edition*. McGraw-Hill, 1997.
- [50] LEONARD M. NAPHTALI und DONALD P. SANDHOLM: *Multicomponent separation calculations by linearization*. AIChE J., 17:148–153, 1971.
- [51] WILLIAM L. OBERKAMPF und CHRISTOPHER J. ROY: *Verification and validation in scientific computing*. Cambridge University Press, 2010.
- [52] *Aspen Physical Property System Physical Property Methods Version Number: V7.3*, March 2011.
- [53] *Aspen Physical Property System Physical Property Models Version Number: V7.3*, March 2011.
- [54] RALPH H. WEILAND, JOHN C. DINGMAN, D. BENJAMIN CRONIN und GREGORY J. BROWNING: *Density and Viscosity of Some Partially Carbonated Aqueous Alkanolamine Solutions and Their Blends*. J. Chem. Eng. Data, 43:378–382, 1998.
- [55] JÜRGEN GMEHLING, JOCHEN MENKE, KAI FISCHER und JÖRG KRAFCZYK: *Azeotropic Data Part II*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1994.
- [56] CHRIS HENDRIKS: *Carbon Dioxide Removal from Coal-Fired Power Plants*. Kluwer Academic Publishers, 1994.
- [57] PAUL M. MATHIAS, SATISH REDDY, ARNOLD SMITH und KASH AFSHAR: *A Guide to Evaluate Solvents and Processes for Post-Combustion CO₂ Capture*. Energy Procedia, 37:1863–1870, 2013.
- [58] PAUL M. MATHIAS, SATISH REDDY, ARNOLD SMITH und KASH AFSHAR: *Thermodynamic analysis of CO₂ capture solvents*. Int. J. Greenhouse Gas Control, 19:262–270, 2013.