

*Das Kuratorium der Stiftung der Freunde der Leibniz-Sozietät e.V. hatte sich im Frühjahr 2003 an jene Mitglieder der Leibniz-Sozietät gewandt, die beruflich (noch) stark beansprucht sind und sie gebeten, in einem kürzeren Beitrag über ihre wissenschaftliche Arbeit zu berichten und Fragen zu nennen, die aus ihrer Sicht in der Leibniz-Sozietät diskutiert und weiter bearbeitet werden sollten. Inzwischen ist eine Reihe von Beiträgen eingegangen. Wir drucken in diesem Band die Einsendungen von Klaus Hartmann, Werner Krause u.a., Wilfried Schröder und Bernd Wilhelmi ab.*

Klaus Hartmann

## **Neue Technologien zur Reduzierung des CO<sub>2</sub>-Gehaltes von Rauchgasen aus Kraftwerken und anderen CO<sub>2</sub>-haltigen Gasströmen**

### **Einleitung und Übersicht**

Naturgase (Erdgase), Verbrennungsgase fossiler Kraftwerke (Rauchgase) und synthetisch hergestellte Gase für großtechnische Synthesen (Synthesegase) und neuerdings auch für moderne Kraftwerkstechnologien (IGCC) enthalten Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) in unterschiedlichen Konzentrationen – von Bruchteilen von Prozenten bis 20 % und mehr.

Während das Kohlendioxid aus den so genannten sauren Erdgasen und den Synthesegasen im Verlaufe der Gasaufbereitung vor der weiteren Nutzung entfernt wird, verlassen Rauchgase ohne jegliche CO<sub>2</sub>-Reduzierung die mit fossilen Kohlenstoffträgern betriebenen Kraftwerke.

Dabei hat insbesondere die mit der Nutzung fossiler Kohlenstoffträger für Industrie, Verkehr und Haushalt verbundene Emission klimarelevanter Gase, speziell des Kohlendioxids (CO<sub>2</sub>) zur bedrohlichen Veränderung des Klimas beigetragen. Gegenwärtig (2002) beträgt die CO<sub>2</sub>-Emission 25 Milliarden Tonnen im Jahr (mit einer weltweiten jährlichen Steigerungsrate von 1,3 %, in den OECD-Ländern allerdings von nur 0,18 %), über die Hälfte davon fällt bei der Bereitstellung von Energie in Kraftwerken unterschiedlichster Art an, aber selbst die Herstellung „umweltfreundlicher“ Energiesysteme wie Windräder und Photovoltaik-Anlagen ist mit der Emission gewaltiger CO<sub>2</sub>-Mengen verbunden. Da die CO<sub>2</sub>-verbrauchenden natürlichen Biosysteme nur

gegenzert höhere Kohlendioxidmengen verarbeiten können, besteht der einzige Weg der CO<sub>2</sub>-Reduzierung (außer der Erhöhung des Wirkungsgrades der Kraftwerke, der konsequenten Nutzung der Kraft-Wärme-Kopplung und der Energieeinsparung natürlich) darin, dass das bei der Verbrennung fossiler Kohlenstoffträger in stationären Anlagen wie Kraftwerken, Industrieöfen, Chemiebetrieben u.a. entstehende CO<sub>2</sub> (je nach Art des Kohlenstoffträgers und des Kraftwerks mit einer Konzentration von 3 bis 15%) abzutrennen und entweder stofflich weiter zu nutzen (z.B. für die Herstellung von Methanol oder Harnstoff) oder sicher zu lagern (in der Tiefsee, in Untergrundspeichern und in Bohrlöchern der Erdöl- oder Erdgasförderung, um deren Ausbeutungsgrad zu erhöhen).

### Kohlendioxid aus mit fossilen Kohlenstoffträgern betriebenen Kraftwerken

Bei der Verbrennung fossiler Kohlenstoffträger in Kraftwerken (Kohle, Öl, Gas) entsteht naturgesetzlich Kohlendioxid, wobei die spezifischen Emissionen je nach Kohlenstoffträger in großen Bereichen variieren (Abbildung 1).

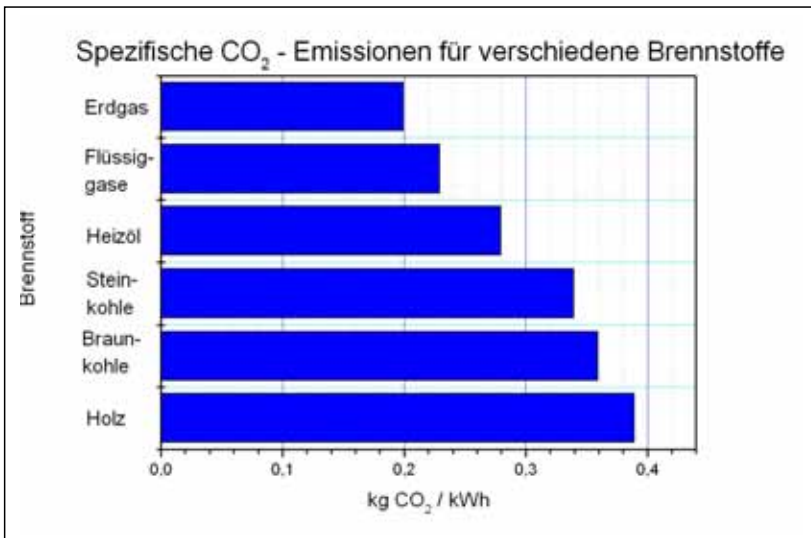


Abb. 1: Spezifische Emissionen wichtiger Brennstoffe in kg CO<sub>2</sub> / kWh

Am geringsten sind die Emissionen bei Erdgas befeuerten Anlagen, am höchsten in mit Holz- bzw. Biomasse betriebenen Anlagen. Außerdem vari-

iert in Abhängigkeit vom Wirkungsgrad der Kraftwerke (KW) die CO<sub>2</sub>-Emission in relativ breiten Grenzen. Eine Verbesserung des Wirkungsgrades von z.Z. durchschnittlich 35 % auf 50 % (bei Erdgas befeuerten GuD-KW sind Steigerungen auf 65 % und bei Kohle befeuerten GuD-KW auf 60 % möglich) führt zu einer CO<sub>2</sub>-Verminderung von ungefähr 30%.

Geht man davon aus, dass rund 20% des gesamten Kraftwerkparcs weltweit älter als 30 Jahre sind, so ergibt sich bei Ersatz- und Neuinvestitionen die Möglichkeit, moderne KW mit hohen Wirkungsgraden zu errichten und beträchtliche CO<sub>2</sub>-Einsparungen zu erreichen. So werden Reduktionspotentiale beim Ersatz der alten Anlagen durch GuD-Kombikraftwerke von 3,6 Mrd t CO<sub>2</sub>/a erwartet.

Rauchgase Erdgas betriebener KW enthalten 3 bis 5 % CO<sub>2</sub>, die der Kohle befeuerten KW 13 bis 15 %.

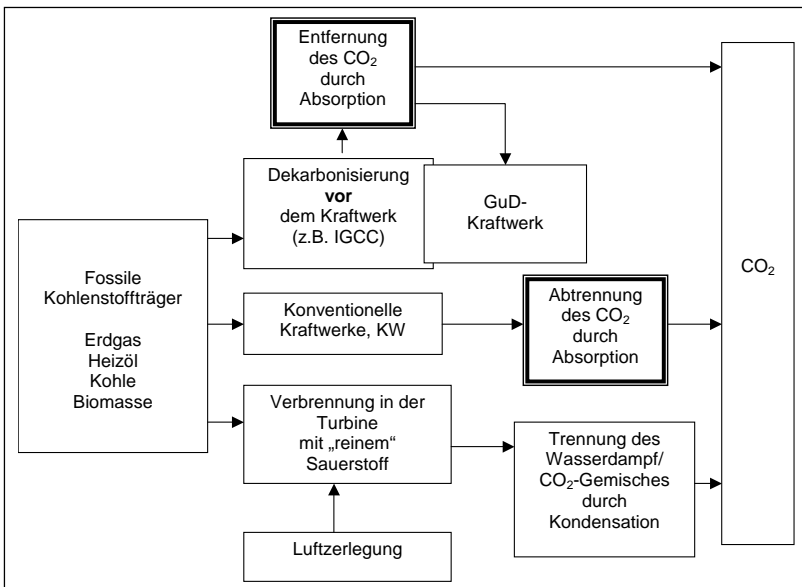


Abb. 2 : Wege des fossilen Kohlenstoffes in den verschiedenen KW

Es sind verschiedene Möglichkeiten zur „Dekarbonisierung“ fossiler Kohlenstoffträger bekannt und großtechnisch erprobt (Abbildung 2). Der in den fossilen Kohlenstoffträgern vorhandene Kohlenstoff kann einerseits bereits vor der Verbrennung in der Gasturbine abgetrennt werden, analog wie bei der Her-

stellung von Synthesegas für Ammoniak in so genannten Gas-/Dampfturbinen-Kombi-Kraftwerken mit integrierter Kohlevergasung unter Druck (Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC). Das bei den Umwandlungsprozessen (über CO und anschließende Wasserdampfreaktion) anfallende CO<sub>2</sub> muss vor der Verbrennung aus dem Rohgas absorptiv abgetrennt werden. Da das Rohgas danach im wesentlichen nur noch Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff enthält, sind die Verbrennungsprodukte Wasser und Stickstoff sowie Reste des Sauerstoffs. Bei diesem Weg der Dekarbonisierung fallen je t Wasserstoff ungefähr 10 t CO<sub>2</sub> an, die abgetrennt werden müssen.

Die Mehrzahl der bisher betriebenen konventionellen Dampfkraftwerke (DKW) beruht auf der Verbrennung des Kohlenstoffträgers mit Luft und der Bildung von Rauchgas, einem Gemisch von Stickstoff, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und Wasserdampf, aus dem z.Z. nur SO<sub>2</sub> und Stickoxide entfernt werden. Für diese DKW ist die nachträgliche Abtrennung des CO<sub>2</sub> die einzige Möglichkeit der Reduzierung der Kohlendioxid-Emission.

Bei Erdgas befeuerten Gas- und Dampfturbinen Kombikraftwerken (NG-CC) sind moderne Kraftwerksstrukturen bekannt, bei denen die Verbrennung nicht mit Luft erfolgt, sondern mit reinem oder angereichertem Sauerstoff (Oxyfuel), der in einer integrierten Luftzerlegungsanlage bereitgestellt wird. Die Verbrennungsprodukte sind dabei Wasserdampf und CO<sub>2</sub>, die sich relativ einfach durch Kondensation des Wasserdampfes trennen lassen. Diese Option ist auch beim Einsatz anderer Kohlenstoffträger wie Kohle möglich.

### **Kohlendioxid in Erdgasen**

Unbehandeltes Erdgas ist ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen mit Anteilen von nicht brennbaren Gasen wie Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und Stickstoff (N<sub>2</sub>), außerdem sind geringe Anteile von Schwefelverbindungen wie zum Beispiel Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) bei einigen Erdgasen möglich. Der Hauptbestandteil ist Methan mit oft mehr als 90 %. Für die industrielle Nutzung ist eine Reinigung der Erdgase notwendig, um die unerwünschten Bestandteile wie H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> zu entfernen.

Im Jahre 2002 wurden rund 2 Billionen Nm<sup>3</sup> Erdgas gefördert, rund ein Drittel davon sind Saugergase, die einer speziellen Behandlung unterworfen werden müssen. Bei der Erdgasreinigung werden vorzugsweise Druckgaswäschen eingesetzt, dabei wird das Erdgas, das in der Regel unter hohem Druck (30 bis 200 bar) anliegt, mit einem Lösungsmittelgemisch gereinigt (bevorzugt Alkanoamine).

Saure Erdgase und Rauchgase liegen bezüglich des Kohlendioxid-Gehalts in ähnlichen Größenordnungen. Der Partialdruck des CO<sub>2</sub> im sauren Erdgas ist jedoch mehr als zehnmals höher als im Rauchgas eines konventionellen KW, ebenfalls der Betriebsdruck, der beim Rauchgas bei Umgebungsdruck liegt.

Obwohl es prinzipiell mehrere Möglichkeiten gibt, das CO<sub>2</sub> aus Rauchgasen und Synthesegasen zu entfernen, z.B. durch

- Absorption,
- Adsorption,
- Membrantrennverfahren und deren Kombinationen mit anderen,
- Tieftemperaturdestillation u.a. (Tabelle 1),

besteht z.Z. der einzige großtechnisch gangbare Weg darin, das CO<sub>2</sub> aus den riesigen Mengen des anfallenden Rauchgases eines konventionellen Kraftwerks in einer speziellen Absorptionsanlage durch ein geeignetes Lösungsmittel selektiv abzutrennen (ein modernes 360 MW Erdgas befeuetes Kraftwerk emittiert ungefähr 1 Mio t CO<sub>2</sub> im Jahr).

Kraftwerkstyp/ Verfahren der CO <sub>2</sub> -Abtrennung	Wirkungs- grad (%)	Gestehungs- kosten (\$/MWh)	Kosten je abgetrennte t CO <sub>2</sub> (\$/t)	Emissions- rate des CO <sub>2</sub> (gCO <sub>2</sub> /kWh)
DKW mit Entschwefelung, (Unterkrit.Dampfparameter) Basisvariante	40	49.0	-	829
Abtrennung mit Membranen	31	77.6	45.0	194
<b>Abtrennung durch Absorption (MEA)</b>	<b>29</b>	<b>74.0</b>	<b>35.0</b>	<b>116</b>
Abtrennung durch Adsorption (Druckwechselverfahren)	28	114	84	57
Abtrennung durch Adsorption (Temperaturwechselverfah- ren)	29	179	264	335

Tab. 1: Vergleich von Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung für ein Dampfkraftwerk

In einer Studie des IEA Greenhouse Gas R&D-Programms [1] wurden die verschiedenen Trennverfahren für unterschiedliche Kraftwerktechnologien für ein Kraftwerk mit 500 MW<sub>el</sub> und zwei Kohlenstoffträger – schwefelfreies Erdgas (Methangehalt 82 Vol%, höhere Kohlenwasserstoffe 16,4 %) sowie Steinkohle (unterer Heizwert 25,85 MJ/kg, Feuchte 9,5 Gew%, C-Gehalt 82,5 %) bezüglich der Kosten und erreichbaren Parameter einer CO<sub>2</sub>-Abtrennung untersucht und bewertet. Aus den Ergebnissen, Tabelle 2 und 3, folgt,

dass die absorptive Abtrennung des Kohlendioxids mit Abstand die günstigste Technologie ist.

Kraftwerkstyp/ Abtrennung des CO <sub>2</sub> durch Absorption	DKW (konventionell)	NGCC (Erdgas)	IGCC (Kohlevergasung) CO <sub>2</sub> -Abtr. vor Verbrennung	IGCC/ Absorbens Selexol
Wirkungsgrad der Basisvariante	40	52	42	42
Wirkungsgrad mit Abtrennung	29	42	28	36
Abtrennung des CO <sub>2</sub> in %	90	85	90	82
CO <sub>2</sub> im Produkt (%)	99.2	99.4	99.8	96
Kosten je abgetrennte t CO <sub>2</sub> (\$/t)	35	55	87	23
Gestehungskosten des Stromes der Basisvariante (\$/MWh)	49	35	53	53
Gestehungskosten des Stromes mit Abtrennung (\$/MWh)	74	53	112	63
Kostenerhöhung in %	51	51	111	19
Spez. Investitionskosten (\$/kW)				
Basisvariante	1058	702	1561	1561
Variante mit Abtrennung	1842	1367	3254	2400
Kostenerhöhung in %	74	95	108	54

Tab. 2: Vergleich der absorptiven CO<sub>2</sub>-Abtrennung für unterschiedliche KW-Typen

Die Kosten für die nachträgliche Abtrennung des Kohlendioxids aus Rauchgasen liegen mit 35 \$/t CO<sub>2</sub> noch sehr hoch, eine Reduzierung auf 10 \$/t CO<sub>2</sub> gilt als Schwellwert für eine akzeptable wirtschaftliche Einführung dieser Verfahren.

Eine Verringerung der Abtrennungskosten für das Kohlendioxid aus Rauchgasen erfordert wesentliche Verbesserungen der Absorptionsverfahren. Eine Richtung besteht dabei in der Suche verbesserter Lösungsmittel und der Senkung von Verlusten, eine zweite Richtung besteht in der Einführung

neuer hocheffektiver Apparate-Konstruktionen, die für hohe Durchsätze geeignet sind und die Investitionskosten wesentlich reduzieren können.

Druck, bar	Spezi-fischer Durchsatz je KTE, Nm <sup>3</sup> /h	Durchsatz je m <sup>2</sup> Kolonnen-Fläche/h	Kolonnendurchmesser, m			
			Bodenfläche, m <sup>2</sup>		Durchsatz, Nm <sup>3</sup> /h	
			1 m 0,785 m <sup>2</sup>	2 m 3,14 m <sup>2</sup>	3 m 7 m <sup>2</sup>	4 m 12,56 m <sup>2</sup>
1	317	22.200	17.400	69.700	157.000	278.700
30	1.600	112.000	87.900	351.700	784.000	1.406.700
50	2.350	164.500	128.700	516.500	1.148.000	2.066.000
80	3.000	210.000	165.000	660.000	1.470.000	2.637.000

Tab. 3: Parameter moderner Absorberkolonnen mit HighspeedTray-Elementen

Im weiteren werden neue Entwicklungen vorgestellt, die Möglichkeiten eröffnen, Kohlendioxid aus Rauchgasen (und anderen CO<sub>2</sub>-haltigen Gasen) kostengünstig abzutrennen und einen Beitrag zur Reduzierung der Erdatmosphäre mit CO<sub>2</sub> bereits jetzt leisten.

### Absorptive Abtrennung des Kohlendioxids

Bei der Absorption handelt es sich um ein thermisches Trennverfahren. Dabei werden ein oder mehrere gas- bzw. dampfförmige Stoffe von einer Flüssigkeit aufgenommen. Die Flüssigkeit, welche die abzutrennende Komponente aufnimmt, wird Lösungs- oder Waschmittel bzw. auch Absorbens genannt. Man unterscheidet zwei Arten der Absorption, die physikalische und die chemische Absorption.

Die jeweiligen Einsatzgebiete der beiden Absorptionsverfahren richten sich danach, wie hoch die Konzentration (d.h. der Partialdruck) des CO<sub>2</sub> im Rohgas ist (Abbildung 3).

Das Rohgas (Abbildung 4), wird dem Absorber zugeführt und dort mit dem Waschmittel in Kontakt gebracht. Die Löslichkeit eines Gases im Waschmittel wird stark von dem vorherrschenden Druck und der Temperatur bestimmt. So wirkt sich auf den Lösungsprozess niedrige Temperatur sowie ein erhöhter Druck begünstigend aus. Die Absorption sollte deshalb vorzugsweise unter erhöhtem Druck (30 bar und mehr) durchgeführt werden. Rauchgase aus konventionellen DKW liegen jedoch meist bei Umgebungsdruck vor. Geht man aber davon aus, dass das aus den Rauchgasen abgetrennte

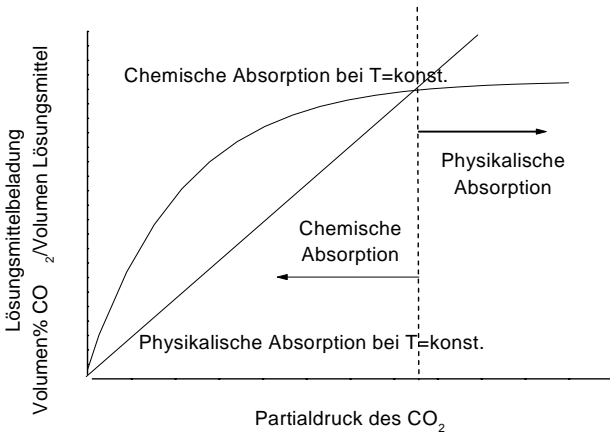


Abb. 3: Einsatzgebiete für die chemische und physikalische Absorption in Abhängigkeit vom Partialdruck

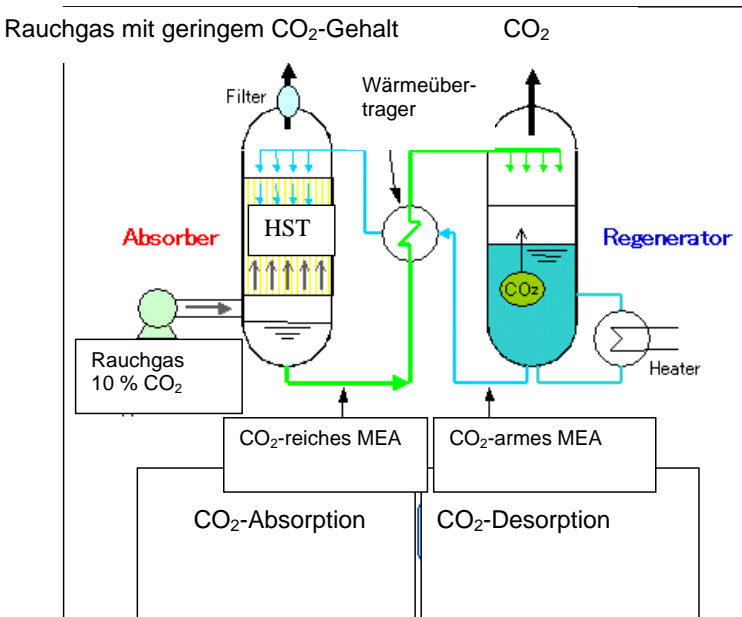


Abb. 4: Absorptionsanlage zur selektiven Entfernung von CO<sub>2</sub> aus Rauch-Gasen (HST-High-speedTray)



Kohlendioxid für den Transport und die Einlagerung in Lagerstätten auf mindestens 100 bar verdichtet werden muss, so kann die Verdichtung des Rauchgases zur Optimierung der Absorption bereits vor der absorptiven Abtrennung erfolgen, bei den modernen IGCC-Anlagen liegen die Synthesegase schon bei höheren Drücken vor, die eine Absorption begünstigen.

Über den Kopf (dem oberen Teil der Kolonne) des Absorbers wird das gereinigte Gas, Reingas, abgeführt und vom Sumpf (dem unteren Teil der Kolonne) kommt das beladene Waschmittel in den Desorber.

In der Desorptionskolonne wird das Waschmittel regeneriert und nach einer anschließenden Abkühlung wieder im Kreislauf dem Absorber zugeführt. Lösungsmittelverluste müssen dabei durch frisches Lösungsmittel ausgeglichen werden. Für die Regenerierung des CO<sub>2</sub>-beladenen Lösungsmittels (in dem Bild MEA – Monoethanolamin) wird im Regenerator (Desorber) Wärme zugeführt. Die dabei aufzubringende Energie beträgt 4 bis 5 MJ/kg CO<sub>2</sub> und ist eine der wesentlichsten Aufwendungen – neben den Investitionskosten – für die CO<sub>2</sub>-Entfernung aus Rauchgasen.

Anders als die Absorption erfolgt die Desorption unter hoher Temperatur und niedrigem Druck. Ob und wie gut ein Lösungsmittel regenerierbar ist, entscheidet über die wirtschaftliche Durchführbarkeit eines Absorptionsprozesses.

Bei der physikalischen Absorption (Lösungsmittel z.B. N-Methyl-2-Pyrrolidon) findet die Desorption durch Druckwechsel (Entspannung) oder Temperaturwechsel statt.

Bei beiden Verfahren treten Lösungsmittelverluste auf, beim Einsatz von MEA ungefähr 1,5 kg MEA /t CO<sub>2</sub>.

Das desorbierte CO<sub>2</sub> kann einer weiteren Nutzung oder einer langfristigen Einlagerung zugeführt werden. Es werden aber nur ungefähr 5 % des aus den Rauchgasen abgetrennten Kohlendioxids für eine stoffliche Nutzung benötigt, der Rest muss auf jeden Fall gelagert (sequestriert) werden, z.B. in den Ozeanen oder in unterirdischen Lagerstätten.

Auf Grund der riesigen Rauchgasmengen (Millionen von Nm<sup>3</sup>/d) müssten konventionelle Absorptionskolonnen sehr große Abmessungen (Durchmesser von mehreren Metern und Höhen von 20 Metern und mehr) besitzen und sind damit mit sehr hohen Investitionskosten verbunden.

Betriebskosten und Investitionskosten halten sich bei der Absorption ungefähr die Waage. Eine entscheidende Reduzierung der Investitions- und Betriebskosten kann durch den Einsatz neuartiger Kolonnenböden erreicht werden. So sind die hier vorgestellten Hochgeschwindigkeitsböden (HG-Bö-

den) speziell für die Absorption großer Gasmengen (bis zu mehreren Mio Nm<sup>3</sup>/d in einem Apparat) entwickelt worden und zeichnen sich durch sehr hohe Effektivität und Intensität aus. Sie besitzen selbst bei extrem hohen Gasdurchsätzen geringe Abmessungen (Reduzierung des Durchmessers bis auf die Hälfte einer konventionellen Kolonne und der Masse auf 20 bis 30 % gegenüber den bisher verwendeten Kolonnenkonstruktionen).

### **Beispiele für kommerzielle Verfahren zur absorptiven Entfernung von CO<sub>2</sub>**

#### ***Physikalische Absorption – Der Selexol-Prozess und der Purisol-Prozess***

Die physikalische Absorption wird vorrangig dort eingesetzt, wo hohe CO<sub>2</sub>-Partialdrücke im zu reinigenden Gas anliegen, z.B. im IGCC-Kraftwerkstyp.

Das beim Selexol-Prozess verwendete Lösungsmittel beinhaltet Polyethylenglykoldimethylether. Dieser Stoff ist sowohl chemisch stabil als auch ungiftig und biologisch abbaubar. Er hat einen sehr niedrigen Dampfdruck und eine große Aufnahmekapazität für unterschiedliche Verunreinigungen, einschließlich H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, COS und Mercaptane.

Die relative Löslichkeit von H<sub>2</sub>S in diesem Lösungsmittel ist fast 9-mal so hoch wie die von CO<sub>2</sub>. Dieses hohe Verhältnis erleichtert die Verwendung von Selexol für das selektive Entfernen von H<sub>2</sub>S aus Gasströmen, die auch CO<sub>2</sub> enthalten. Allerdings sind auch die Kohlenwasserstoffe gut löslich, deren Löslichkeit mit wachsender Molmasse steigt.

Der Absorptionsprozess enthält eine Absorptionsstufe. Die Regeneration erfolgt durch eine Verminderung des Druckes in mehreren hintereinander geschalteten Stufen. Wenn ausschließlich CO<sub>2</sub> aus einem Gasstrom entfernt werden soll, ist für die Waschmittelaufbereitung nur ein Entspanner erforderlich. Eine umfassendere Regeneration kann durch Vakuumentspannung, Waschen des Lösungsmittels mit Luft oder Inertgas und eine Änderung der Wärmezufuhr erreicht werden.

Beim Purisol-Prozess handelt es sich beim Lösungsmittel um N-Methyl-2-Pyrolidon (NMP), eine schwer siedende Flüssigkeit, die eine hohe Löslichkeit für H<sub>2</sub>S besitzt.

Genau wie bei anderen physikalischen Lösungsmitteln hängt die optimale Regenerationsmethode von der gewünschten Reinheit der Produktgase ab. Mögliche Regenerationsmethoden sind die Entspannung auf atmosphärischen Druck, Vakuumentspannung, Austreiben mittels Inertgas sowie die Regeneration durch Erhitzen.

Der Purisol-Prozess ist besonders gut für die Reinigung von Hochdruckgas und CO<sub>2</sub>-Synthesegas geeignet, da er eine gute Selektivität gegenüber

H<sub>2</sub>S aufweist. Mit abnehmender Temperatur steigt die Löslichkeit stark an. Aus diesem Grund wird die Absorption bei niedrigen Temperaturen durchgeführt. Die Regeneration wiederum läuft bei höheren Temperaturen ab.

### ***Chemische Absorption***

Chemisch reagierende Prozesse entfernen durch eine chemische Reaktion Schwefelwasserstoff und Kohlenstoffdioxid aus Gasströmen mit Hilfe der in der Waschlösung enthaltenen Substanzen. Diese Reaktion kann reversibel, aber auch irreversibel sein. Bei reversiblen Reaktionen wird CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S im Absorber bei hohen Arbeitsdrücken und niedrigen Temperaturen aus dem Gas entfernt. In einer Strippkolonnen (Desorber) wird die Reaktion bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken rückgängig gemacht, das Waschmittel wird regeneriert. Ist die Reaktion irreversibel ist eine Regeneration zur Abscheidung der sauren Gase aus der Waschlösung nicht möglich, d.h. es muss kontinuierlich frisches Waschmittel zugeführt werden.

### ***Alkanolaminwäschen***

Aminwäschen werden seit mehr als 80 Jahren für Gaswäschen eingesetzt. Seit 1930 sind Alkanolamine die am häufigsten genutzten Lösungsmittel zur Entfernung saurer Gase aus Erdgasen. Es liegen viele Jahrzehnte Erfahrungen vor. Dieses Verfahren ist auch favorisiert bei der Entfernung von CO<sub>2</sub> aus Rauchgasen (siehe auch Tabelle 1 und 2). Monoethanolamin ist das bevorzugte Lösungsmittel für Gasströme mit relativ niedrigen Konzentrationen von H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub>. Es werden aber auch andere Alkanoamine eingesetzt, wie Diethanolamin (DEA) und Methyldiethanolamin (MDEA). In den letzten Jahren werden zunehmend auch Aminmischungen verwendet.

Das Grundfließschema der Alkanolaminwäsche ist in Abbildung 4 und das dazu gehörige Simulationsschema in Abbildung 7 dargestellt.

Die Vorteile von Monoethanolamin, wie zum Beispiel die relativ niedrige Molmasse, seine hohe Alkalität und die relative Leichtigkeit, mit der beladene Lösungen regeneriert werden können, gleichen in vielen Fällen die Nachteile von MEA aus. Monoethanolaminlösungen verursachen beträchtlich mehr Korrosion in den Anlagen als andere Aminmischungen. Dieser Effekt tritt besonders dann auf, wenn der MEA Anteil im Gemisch 20 % übersteigt und das Waschmittel stark mit sauren Gasen beladen ist. Jedoch verringern einige Systeme, welche wirksame Korrosionshemmstoffe (Inhibitoren) verwenden, diese Nachteile. Ein anderer Nachteil von MEA ist seine hohe Wärmeentwicklung bei der Reaktion mit CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S (etwa 30 % höher als DEA für beide sauren Gase). Der relativ hohe Dampfdruck von Mo-

noethanolamin verursacht Verdampfungsverluste besonders im Niederdruck-Betrieb.

### **Durchführung der Absorption – der Absorber und der Absorptionsprozess**

Wie gezeigt wurde, spielt die absorptive Abtrennung des CO<sub>2</sub> eine zentrale Rolle bei fast allen Wegen der Kohlendioxidreduzierung. Deshalb steht diese Option mit ihrer Hauptausrüstung, dem Absorber, hier im Mittelpunkt.

Für die Entfernung von Kohlenstoffdioxid (und Schwefelwasserstoff) strömt der Rohgasstrom in einen Absorber, in dem es mit der Aminlösung in Kontakt gebracht wird. Um einen optimalen Kontakt zwischen den Phasen zu gewährleisten, wird der Absorber mit Einbauten wie Packungen und Böden ausgestattet.

Für die Absorption können neben den herkömmlichen Bodenkolonnen auch Packungskolonnen genutzt werden. In diesen werden hauptsächlich strukturierte Packungen aus Draht, Blech oder Gewebe eingesetzt. In den Packungskolonnen bleiben die Gas- und die Flüssigphase beim Kontakt zusammenhängend. Die vom Kopf zum Sumpf abfließende Flüssigkeit bildet auf der Packungsoberfläche einen Flüssigkeitsfilm, während das in der Kolonne aufsteigende Gas diesen überstreicht. Der Vorteil von Packungskolonnen gegenüber den herkömmlich verwendeten Bodenkolonnen liegt im niedrigeren Druckverlust über die Kolonnenhöhe, kleinerem Flüssigkeitsinhalt, die Nachteile in den begrenzten Durchsätzen und dem aufwändigen Flüssigkeitsverteilungssystem.

### **HighspeedTray – ein neuartiger Hochleistungsboden**

Bei dem neu entwickelten HighspeedTray [2,3] handelt es sich um einen Hochgeschwindigkeitsboden zur Trennung von Gas- und Flüssigkeitsgemischen. Diese patentierte Neuentwicklung ermöglicht sehr große Kapazitätssteigerungen. Der Boden gestattet die Schaffung von hochkompakten Anlagen und somit eine Kosten- und Massensenkung bei der Errichtung von Kolonnen mit extrem hohen Durchsätzen. Die bevorzugten Einsatzgebiete dieses Bodens liegen in der Aufbereitung von Erdgasen und Rauchgasen sowie dort, wo kleine Massen und hohe spezifische Leistungen wichtig sind.

#### ***Funktionsweise des neuen Bodens [4]***

Der HighspeedTray, in Abbildung 5 dargestellt, besteht aus Kontakt- und Trennelementen (KTE). Bei diesen KTE handelt es sich um offene vertikale Stützen, die am Austritt mit einem Fliehkraftabscheider ausgerüstet sind.

Im unteren Bereich befindet sich ein Axialwirbler, welcher die Flüssigkeit in feine Tröpfchen zerteilt. Die Stutzen sind fest mit dem Boden verbunden. Über Umfangsbohrungen im unteren Bereich erfolgt die Flüssigkeitszufuhr. Auf den Boden gelangt die Flüssigkeit über einen Zulaufschacht. Über einen Ablaufschacht wird sie auf den darunter liegenden Boden geführt. Der Füllstand wird über die Verwendung von Wehren gewährleistet. Die Kontakt- und Trennelemente werden vom Gas axial von unten nach oben durchströmt. Aufgrund des auftretenden hydrostatischen Druckes wird die Flüssigkeit in das KTE eingesaugt und durch den im Stutzen befindlichen Wirbler in feine Tröpfchen zerteilt. Das entstehende Gas-Flüssigkeits-Gemisch erhält, durch die am Wirbler befindlichen Schaufeln, einen Drallimpuls. Aufgrund der auftretenden Zentrifugalkräfte bewegen sich die Flüssigkeitströpfchen in Richtung Rohrwand und bilden dort einen Flüssigkeitsfilm, der sich durch die Reibungskräfte des Gasstromes nach oben bewegt. In der Abscheidezone des KTE findet eine Trennung der Flüssigkeit vom Gasstrom statt. Die Flüssigkeit verlässt das KTE über einen Ringspalt am oberen Ende und fließt auf den Boden zurück und das Gas wird über einen Ablenkring abgeführt.

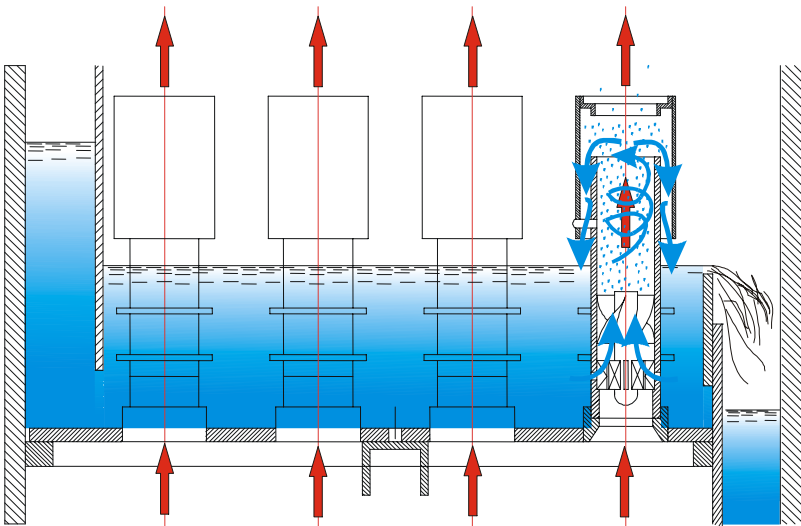


Abb. 5: Schema des Hochleistungsbodens HighspeedTray

Da der HighspeedTray mit sehr hohen Gas/Dampfgeschwindigkeiten in den KTE arbeitet und den Durchlassquerschnitt besser als Glocken- bzw. Ventil-

böden nutzt, ergibt sich eine höhere Gesamtgeschwindigkeit in der Kolonne damit ein hoher Durchsatz bei kleinen Kolonnenabmessungen.

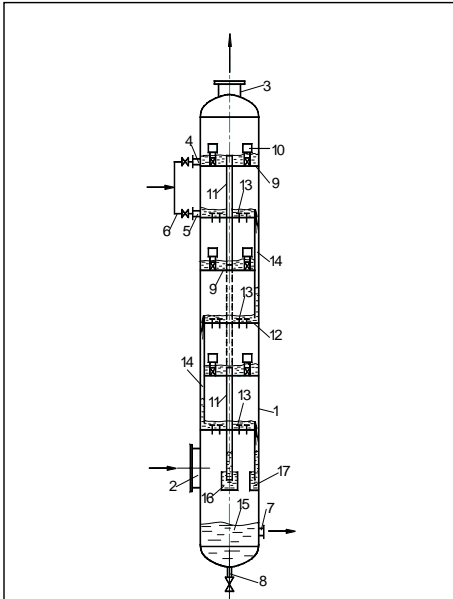


Abb. 6: Absorptionskolonne mit HighspeedTray-Böden (Variante HighFlexiTray) (10-HighspeedTray, 13-Ventil- oder andere Böden)

In Abbildung 6 ist eine solche Kolonne (Variante HighFlexiTray) für einen großen Belastungsbereich schematisch dargestellt.

Die Tabelle 3 gibt einen Überblick über die Durchsätze durch Absorptionskolonnen mit Highspeedtray in Abhängigkeit vom Druck und dem Kolonnendurchmesser.

Tabelle 4 gibt geschätzte Kolonnenpreise für den Betrieb unter 85 bar an. Diese neuen Hochgeschwindigkeitsböden, welche durch spezielle Kontakt- und Abscheidelemente den Stoffaustausch verbessern und den Gasdurchsatz um ein Mehrfaches vergrößern, tragen zu einer wesentlichen Verringerung der Ausmaße der Absorptionskolonne bei. Dadurch können die Kolonnen kostengünstiger

erstellt werden als herkömmliche Boden- oder Packungskolonnen bei vergleichbaren Durchsätzen.

Gasdurchsatz Nm <sup>3</sup> /h	Durchmesser mm	Masse der Kolonne, kg	Schätzpreis, EURO
170 000	1 000	8 000	85 000
250 000	1 200	13 600	130 000
420 000	1 600	27 000	250 000
530 000	1 800	33 000	300 000

Tab. 4: Ungefähre Kolonnenpreise für HighspeedTray-Kolonnen (85 bar)

Damit können kompakte Absorber für sehr hohe Durchsätze gebaut werden, wobei die Investitionskosten gegenüber Kolonnen mit strukturierten Packungen auf die Hälfte reduziert werden können (Abbildung 8 und 9).

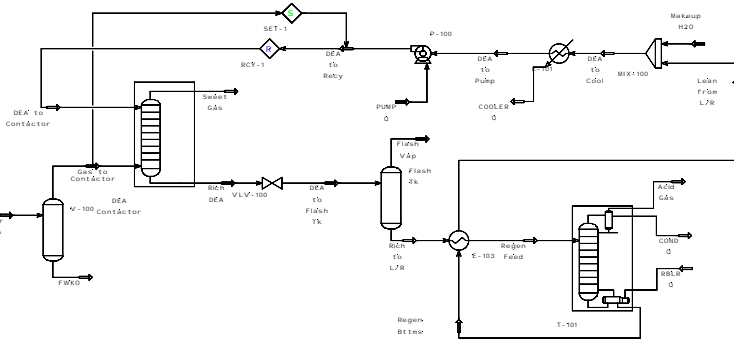


Abb. 7: Grundschemata einer Aminwäsche mit Regeneration für die Simulationsrechnungen

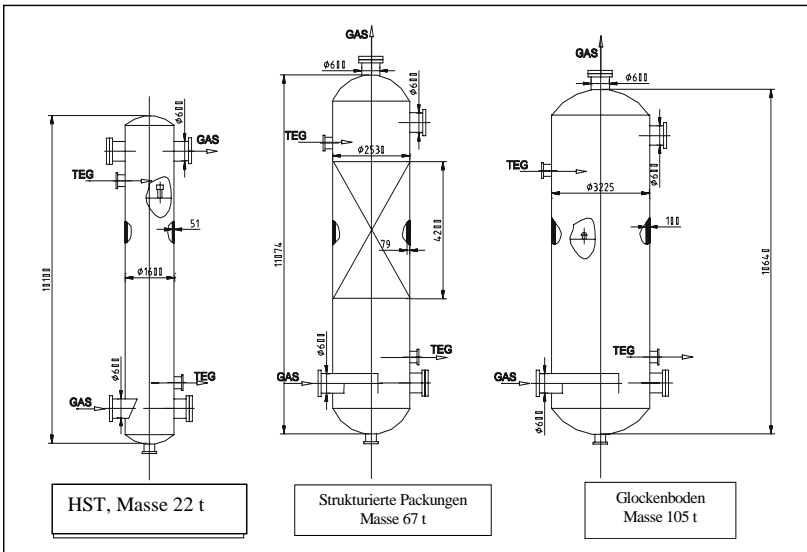


Abb. 8: Vergleich wichtiger Absorber-Kolonnenparameter für einen Durchsatz von 500 000 Nm<sup>3</sup>/h



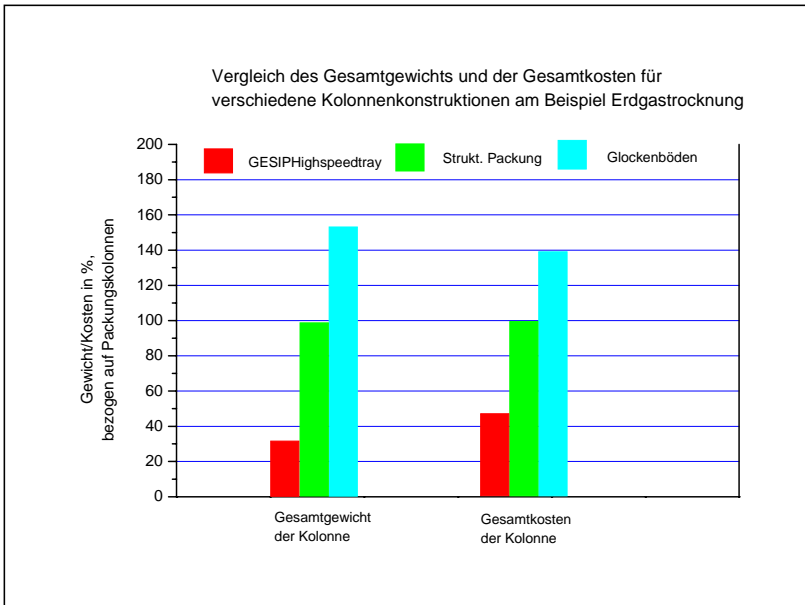


Abb. 9: Vergleich des Gewichts (Masse) und Kosten für Absorber nach Abb. 8

Nachfolgend werden einige Ergebnisse der Anwendung dieses Bodens für die Aufbereitung von Erdgasen (Entschwefelung und Dekarbonisierung), die mit dem Fließbildsimulationssystem HYSIS durchgeführt wurden, vorgestellt. Diese Ergebnisse können auf die Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus Rauchgasen übertragen werden.

Diese neuen Hochgeschwindigkeitsböden, welche durch spezielle Kontakt- und Abscheideelemente den Stoffaustausch verbessern und den Gasdurchsatz um ein Mehrfaches vergrößern, tragen zu einer wesentlichen Verringerung der Ausmaße der Absorptionskolonne bei. Dadurch können die Kolonnen kostengünstiger erstellt werden als herkömmliche Boden- oder Packungskolonnen bei vergleichbaren Durchsätzen.

Die folgenden Betriebs- und Konstruktionsgrößen der Aminwäsche wurden variiert:

- Waschmittelmenge
- Typ des Waschmittels
- Unterschiedliche Konzentrationen der Waschmittel
- Temperatur

- Druck
- Geometrieparameter – Kolonnendurchmesser

Die Simulationen erfolgten in einem Grundmodell (Simulationsmodell im Simulator HYSIS), welches in Abbildung 7 dargestellt ist.

Das Ziel der Berechnungen war die Verringerung des Anteils der sauren Komponenten Kohlenstoffdioxid von 4,13 % und Schwefelwasserstoff von 1,72 % auf die vorgegebenen Grenzwerte für CO<sub>2</sub> 2,00 Mol% und für H<sub>2</sub>S 0,0004 Mol% für ein Mustergas mit 87 % Methan.

Es sollten optimale Prozessparameter für die Reduzierung dieser Gase gefunden werden.

Die Zulaufströme des Absorbers waren der mit CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S kontaminierte (Erd)-Gasstrom (30 °C und 68,95 bar) und der „DEA to Contactor“-Strom, welcher das Waschmittel beinhaltet. Die Zusammensetzung des Erdgasstromes blieb in allen Berechnungen konstant.

Der zweite Zulaufstrom, das Absorbens, setzt sich aus dem sekundären Amin DEA (Diethanolamin) mit 28 Ma% und 72 Ma% Wasser als Hauptbestandteile zusammen. Der Waschmittelstrom beinhaltet einen geringen Anteil CO<sub>2</sub>, welches in der Regeneration nicht vollständig entfernt werden konnte. Der Strom betrug 43,15 m<sup>3</sup>/h.

Als „DEA Contactor“ (siehe Abbildung 7) kommt o.g. Absorberkolonne zum Einsatz. Zur Spezifikation wurde die Anzahl der Böden vorgegeben. Des Weiteren wurde der Druck am Kopf und am Sumpf der Kolonne definiert. Nachfolgend werden die Optimierungsmöglichkeiten näher erläutert.

In Tabelle 5 sind alle notwendigen Parameter der Absorptionskolonne zusammengestellt:

Spezifikation	Bodenzahl		1 bis 20	
	Druckprofil	Kopf		68,60 bar
		Sumpf		68,95 bar
	Temperatur-Vorgaben	Kopf		37,8 °C
Sumpf			71,1 °C	

Tab. 5: Spezifikation der Absorptionskolonne

Am Kopf des Absorbers wird das gereinigte (Erd)Gas, „Sweet Gas“, abgezogen und einer weiteren Verwendung zugeführt. Die mit H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> angereicherte Aminlösung, „Rich DEA“-Strom, welche als Sumpfprodukt entstand, wird in die Regeneration weiter geleitet. Der „Rich DEA“-Strom hat nach dem Austritt aus der Absorptionskolonne einen Druck von ca. 70 bar.

Im Gegensatz zur Absorption wird bei der Regeneration mit niedrigem Druck und hohen Temperaturen gearbeitet. Zur Minderung des Druckes des „Rich DEA“ Stroms wird der Strom in einem Ventil entspannt. Beim Regenerator handelte es sich um eine Destillationskolonne mit 18 theoretischen Böden.

Der Arbeitsdruck der Regenerationskolonne liegt bei ca. 6–7 bar. Die Temperatur im Sumpf entspricht ca. 125 °C und im Kopf ca. 85 °C.

Die Rückführung der gereinigten und mit Wasser angereicherten Aminlösung erfolgt über einen Kühler und eine Pumpe. Mit Hilfe des Kühlers soll der Aminstrom weiter abgekühlt werden, um eine Einlauftemperatur in den Absorber von annähernd 37 °C zu erreichen. Über die Pumpe stellt man den Druck der Flüssigkeit wieder auf ca. 68 bar ein.

### **Ergebnisse der Simulationsrechnungen**

Durch die Variation wichtiger Prozessgrößen kann das (Erd-)Gas so behandelt werden, dass die Reinheit des Gases den gewünschten Qualitätsansprüchen genügt. Zu diesen Prozessgrößen zählen zum Beispiel die Absorberbodenzahl, die Art und Zirkulationsmenge des gewählten Waschmittels, die Temperatur im Absorber und der Betriebsdruck.

### **Variation der Waschmittelmenge**

Die Veränderung der Waschmittelmenge wirkt sich stark auf den Absorptionserfolg aus. Von großer Bedeutung für den Absorptionsprozess ist das verwendete Waschmittel. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf die Amine DEA und MDEA. Beide finden in der Industrie der Erdgasaufbereitung eine breite Anwendung. Währenddem für die Absorption des CO<sub>2</sub> aus Rauchgasen MEA günstiger ist.

Die untersuchten Volumenströme bewegten sich in einem Bereich von 43 m<sup>3</sup>/h bis 90 m<sup>3</sup>/h. Absorbtemperatur (25 °C) und -druck (70 bar) und Waschmittelkonzentration (30 Ma%) waren konstante Größen. Beim zugeführten Erdgas handelte es sich um das gegebene Mustergas mit vorgegebener Zusammensetzung und einem Volumenstrom von 50.000 Nm<sup>3</sup>/h.

Es wurden Berechnungen für Waschmittelmengen von 43 m<sup>3</sup>/h, 50, 60, 70, und 90 m<sup>3</sup>/h durchgeführt im Bereich von einer bis 20 Trennstufen.

Die CO<sub>2</sub>-Absorption, deren Verlauf in Abbildung 10 dargestellt ist, erreicht den geforderten Grenzwert für CO<sub>2</sub> mit geringer Waschmittelmenge (43 m<sup>3</sup>/h) und 6 Trennstufen.

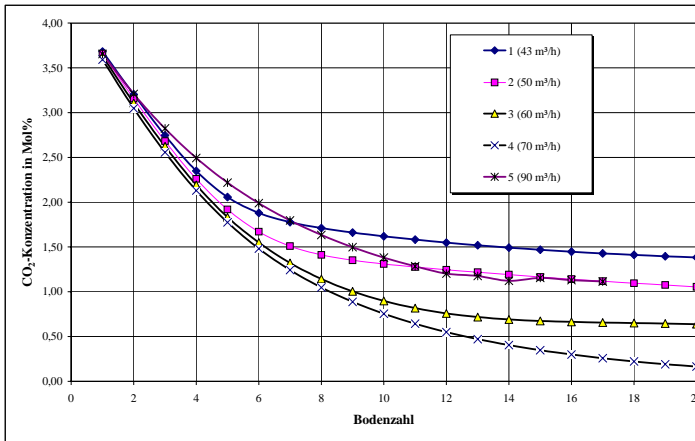


Abb. 10: CO<sub>2</sub>-Konzentration in Abhängigkeit von der Bodenzahl und Waschmittelmenge (30 Ma% DEA bei 25 °C)

### Variation der DEA-Konzentration und Aminmischungen

Untersucht wurde ein Waschmittelstrom von 200 m<sup>3</sup>/h. Der Anteil von Diethanolamin variierte von 25 Ma% bis 45 Ma%. Am Absorber herrschte ein Druck von 70 bar und eine Temperatur von 25 °C. Der Durchmesser der Absorptionskolonne betrug 1,30 m. Das zu reinigende Erdgas lag mit einem Volumenstrom von 150.000 m<sup>3</sup>/h in der bereits erwähnten Zusammensetzung vor.

In Abbildung 11 ist die Abhängigkeit der Kohlenstoffdioxidkonzentration vom Massenanteil des Amins und der Bodenzahl dargestellt:

Mit steigender DEA-Konzentration im Waschmittel verbessert sich das Absorptionsergebnis. Diethanolamin weist die erwartete gute Entfernung von CO<sub>2</sub> nach. Mit 30 Ma% DEA und 4 Böden wird der geforderte Wert für CO<sub>2</sub> erreicht.

Außerdem war zu untersuchen, wie sich der DEA-Anteil auf die Absorption von CO<sub>2</sub> bei Beibehaltung der H<sub>2</sub>S-Absorptionsrate auswirkt. Bei einer Verbesserung der CO<sub>2</sub>-Entfernung könnte eine Mischung aus DEA und MDEA bei der Verringerung des Lösungsmittelstromes Vorteile erbringen.

Die Abbildung 12 untermauert, dass der Einsatz von DEA im Lösungsmittel zu einer vermehrten Absorption von CO<sub>2</sub> beiträgt. Mit steigendem Diethanolaminanteil sinkt der Kohlenstoffdioxidanteil im gereinigten Gas.

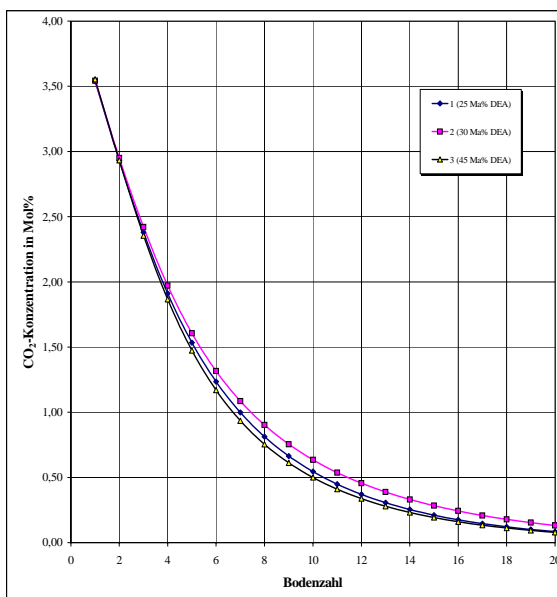


Abb. 11: CO<sub>2</sub>-Konzentration in Abhängigkeit von der Bodenzahl und Waschmittelkonzentration (200 m<sup>3</sup>/h DEA bei 25 °C)

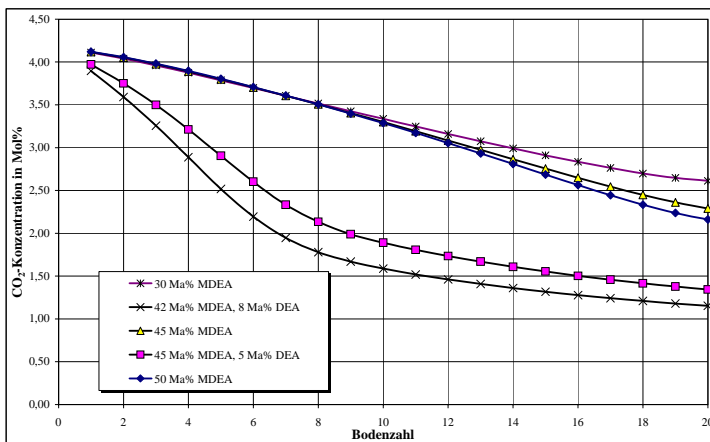


Abb. 12: CO<sub>2</sub>-Konzentration in Abhängigkeit von der Bodenzahl bei einer Kombination von DEA und MDEA

## Geometrieparameter – Kolonnendurchmesser

Für die technologische Auslegung von Absorptionskolonnen waren auch konstruktive Parameter wie der Kolonnendurchmesser von Bedeutung. Der Durchmesser beeinflusst in großem Maße die Herstellungskosten der Kolonne. Ein geringer Umfang bedeutet geringere Investitionskosten.

Die konstanten Betriebsparameter waren der Absorberdruck (70 bar), die Absorbentemperatur (25 °C), der Erdgasvolumenstrom (150.000 m<sup>3</sup>/h) und der Waschmittelstrom (200 m<sup>3</sup>/h) mit einem DEA-Anteil von 30 Ma%.

In den Simulationen wurde der zu untersuchende Durchmesser der Absorptionskolonne eingestellt. Dieser variierte von 1,30 m bis 1,90 m. Durch die Vergrößerung des Absorberdurchmessers wurde die Verweilzeit erhöht und dadurch das Absorptionsergebnis positiv beeinflusst. Die in Abbildung 13 zusammengestellten Kurven stellen die ermittelten Konzentrationswerte von CO<sub>2</sub> im gereinigten Gas über der Bodenzahl dar:

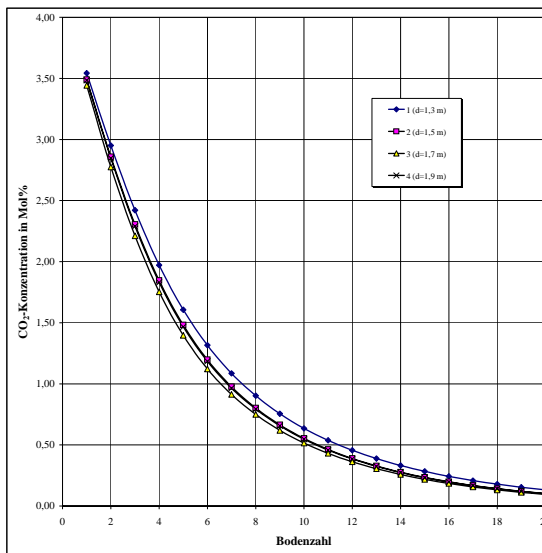


Abb. 13: CO<sub>2</sub>-Konzentration in Abhängigkeit von der Bodenzahl und Absorberdurchmesser (200 m<sup>3</sup>/h DEA bei 25 °C)

In Abbildung 13 ist zu erkennen, dass die Vergrößerung des Absorberdurchmessers die Absorption nicht wesentlich beeinflusst. Der Grenzwert für Kohlenstoffdioxid wird mit einem Durchmesser von d=1,30 m und 4 Böden erreicht.

Für den Betrieb des HighspeedTray gelten Flüssigkeitsbelastungen von 2–105 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h. In Tabelle 6 sind dazu einige Angaben gemacht, die zeigen, dass mit steigendem Gasdurchsatz (und größeren Kolonnendurchmessern) diese Belastungsgrenzen eingehalten werden.

Volumenstrom $\dot{V}_{\text{Gas}}$ [Nm <sup>3</sup> /h]	Kolonnendurchmesser [m]	Anzahl der Elemente	Flüssigkeits- belastung pro Element [m <sup>3</sup> /h]	Flüssigkeits- belastung des Bodens [m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h]
100.000	0,80	27	1,6	85,5
150.000	0,90	40	1,0	67,6
200.000	1,10	53	0,8	45,2

Tab. 6: Übersicht über Gasvolumenstrom und Kolonnendurchmesser (für obige Simulationsrechnungen)

### Abhängigkeit von der Temperatur

Neben konstruktiven Maßnahmen beeinflusst die Absorbtemperatur die Absorption. Die Aminwäsche wird bei Temperaturen zwischen 20 °C und 40 °C durchgeführt.

Das dargestellte Grundmodell der Aminwäsche war Ausgangspunkt der Simulationen. Zu den voreingestellten und konstanten Parametern zählen der Absorberdruck (70 bar), der Kolonnendurchmesser (0,80 m), der Erdgasstrom (50.000 m<sup>3</sup>/h) mit gleich bleibender Zusammensetzung und der Waschmittelstrom (70 m<sup>3</sup>/h) mit 30 Ma% Diethanolamin.

Abbildung 14 zeigt, dass Kohlenstoffdioxid bei höheren Temperaturen, z.B. bei 45 °C, am besten entfernt wird. Bei dieser Absorbtemperatur wird bei 4 Trennstufen der Grenzwert erreicht.

Eine kostenaufwendige Energiezufuhr zur Erhaltung der Arbeitstemperatur ist nicht notwendig, da auch bei Temperaturen von 15 °C und 25 °C die sauren Komponenten gut vom Waschmittel absorbiert werden. Die Aminwäsche kann daher bei Umgebungstemperatur durchgeführt werden.

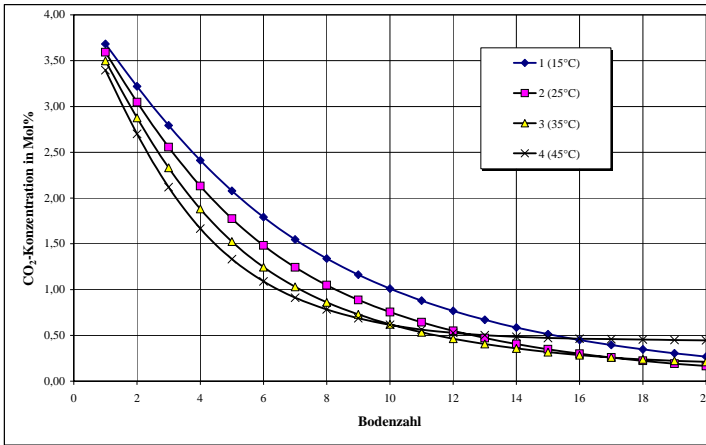


Abb. 14: CO<sub>2</sub>-Konzentration in Abhängigkeit von der Bodenzahl und Absorbtemperatur (70 m<sup>3</sup>/h DEA)

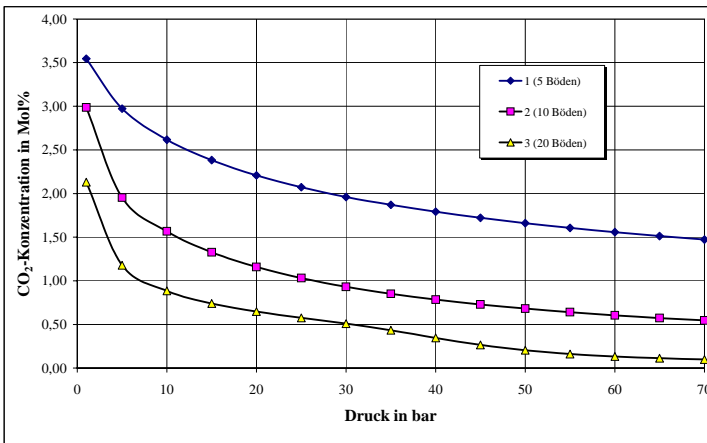


Abb. 15: CO<sub>2</sub>-Konzentration in Abhängigkeit von der Bodenzahl und Druck (200 m<sup>3</sup>/h DEA)

### Abhängigkeit vom Druck

Die Aminwäsche wird i.d.R. bei Drücken über 10 bar durchgeführt. Für die Simulation wurden Drücke von 5 bar bis 70 bar untersucht. Ausgangspunkt war das Grundmodell der Aminwäsche. Der Absorberradius war 1,50



m, der Gasvolumenstrom 150.000 m<sup>3</sup>/h und der Waschmittelstrom war 200 m<sup>3</sup>/h mit 30 Ma% Diethanolamin.

Die Abbildung 15 stellt die Abhängigkeit der Absorption vom Druck und der Bodenzahl dar.

Aus den Ergebnissen werden die alternativen Möglichkeiten für die Erreichung der geforderten Reinigungsgrade erkennbar. Es kann einerseits der Betriebsdruck erhöht werden, was die Betriebskosten belastet und andererseits kann die Bodenanzahl im Absorber größer gewählt werden, was die Investitionskosten erhöht. Es muss deshalb ein optimaler Kompromiss standortspezifisch gefunden werden.

Die Simulationsrechnungen für die CO<sub>2</sub>-Entfernung gelten vorrangig für die Erdgas- und Synthesegasaufbereitung, also Absorptionen unter Druck. Sie sind in der Tendenz aber auch auf Rauchgase anwendbar.

Durch die großen Einsparungen an Investitionskosten für die Ausrüstungen und die Reduzierung des Waschmittelbedarfs bieten Absorptionskolonnen mit Hochgeschwindigkeitseinbauten bereits jetzt und in naher Zukunft eine viel versprechende Option für die Reduzierung von CO<sub>2</sub>-Emissionen aus Rauchgasen.

## **Literatur**

- [1] CO<sub>2</sub> Capture & Storage, IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEAGHG) [www.ieagreen.org.uk](http://www.ieagreen.org.uk), (2002)
- [2] Vollendete Verwirblung – Hochgeschwindigkeit in Stoffaustauschböden, Process, Nr.9, 306–10, (2000)
- [3] K. Hartmann, Hightech und Highspeed – Miniaturisierung von Stoffaustauschapparaten mit neuen Hochgeschwindigkeitsböden, Verfahrenstechnik 35, Nr. 4, 22–24 (2001)
- [4] Hochgeschwindigkeitsstoffaustauschboden, Deutsches Patent 198 28 884, (1998), High Speed Mass Transfer Tray, USA.Patent 6,227,524, (1999)