

Jens Dickmeis

**Maximierung der CO<sub>2</sub>-Abtrennung  
beim kohlebefeueren Oxyfuel-Prozess  
mit kryogener Luftzerlegungsanlage**



**Cuvillier Verlag Göttingen**  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



# Maximierung der CO<sub>2</sub>-Abtrennung beim kohlebefeuerten Oxyfuel-Prozess mit kryogener Luftzerlegungsanlage





# **Maximierung der CO<sub>2</sub>-Abtrennung beim kohlebefeueren Oxyfuel- Prozess mit kryogener Luftzerlegungsanlage**

Dem Promotionsausschuss der  
Technischen Universität Hamburg-Harburg  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegte Dissertation

von

Jens Dickmeis

aus

Buchholz (Dithmarschen)

2015

Betreuer: Prof. Dr.-Ing. Alfons Kather



### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

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

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2015

Zugl.: (TU) Hamburg-Harburg, Univ., Diss., 2015

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2015

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2015

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9053-1

eISBN 978-3-7369-8053



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Energietechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg.

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. A. Kather für die Möglichkeit zur Promotion und die unvergleichliche Zeit an seinem Institut bedanken. Ohne seine hervorragende fachliche Betreuung und die persönliche Unterstützung wäre die Umsetzung dieser Arbeit in dem kurzen Zeitraum nicht möglich gewesen. Ich danke Herrn Prof. Dr.-Ing G. Fieg für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Schmitz für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Den Kolleginnen und Kollegen, die ich während meiner Zeit am Institut kennenlernen durfte, danke ich für den freundschaftlichen Umgang untereinander und die unzähligen fruchtbaren fachlichen Diskussionen. Es sind in dieser Zeit viele Freundschaften entstanden, von denen ich mir auch nach meinem Ausscheiden vom Institut eine lange Beständigkeit erhoffe, so dass man auch in Zukunft noch viel gemeinsam erleben kann.

Meinen Studenten, die Ihre Bachelor-, Projekt- bzw. Diplomarbeit bei mir geschrieben haben sowie insbesondere meinen studentischen Hilfskräften Hendrik Tödter und Jan Scheffler möchte ich ebenfalls an dieser Stelle für die Unterstützung meiner Arbeit danken.

Meinen Freunden danke ich für die uneingeschränkte Unterstützung auf die ich mich immer verlassen kann, das Verständnis und die notwendige zwischenzeitliche Ablenkung. Meiner Familie danke ich für den bedingungslosen Rückhalt, der



mir immer erlaubt hat meinen Weg zu gehen. Nicht zuletzt danke ich Christopher für die emotionale Unterstützung und die gemeinsame Zeit abseits der Arbeit.

Hamburg, im Juli 2015

Jens Dickmeis



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>IX</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>XV</b>
<b>Abkürzungs- und Symbolverzeichnis</b> .....	<b>XVII</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Motivation und Abgrenzung der Arbeit.....	3
1.2 Vorgehensweise .....	6
<b>2 Der Oxyfuel-Prozess mit kryogener LZA</b> .....	<b>7</b>
2.1 Dampfkraftwerk mit Steinkohle als Brennstoff.....	7
2.2 Umstellung des Kraftwerks auf Oxyfuel-Betrieb .....	8
2.3 Schadstoffe.....	11
2.4 Kryogene LZA .....	14
2.4.1 Wärme-und Stoffübergang in der LZA.....	18
2.5 Partielle Kondensation zur CO <sub>2</sub> -Abtrennung.....	20
2.5.1 Phasengleichgewicht bei der partiellen Kondensation in der CO <sub>2</sub> - Abtrennungsanlage.....	22
<b>3 Der Oxyfuel-Prozess mit erhöhter CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate (CCR)</b> .....	<b>24</b>
3.1 Polymermembranen.....	25
3.2 Druckwechseladsorption (DWA).....	28
<b>4 Modellbildung</b> .....	<b>32</b>
4.1 Basiskraftwerk.....	32
4.2 Rauchgasreinigungsanlagen .....	35
4.3 Doppelsäulen-Prozess zur Gewinnung von gasförmigem Sauerstoff.....	38
4.4 Dreisäulen-Prozess zur Gewinnung von gasförmigem Sauerstoff .....	43
4.5 Zweistufige partielle Kondensation mit externer Kühlung.....	47
4.6 Polymermembran.....	55





## Inhaltsverzeichnis

4.7	Druckwechseladsorption (DWA).....	61
4.8	Integration in die GPU.....	68
<b>5</b>	<b>Ergebnisse der GPU mit zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Abtrennung.....</b>	<b>71</b>
5.1	Baugröße und treibendes Druckgefälle .....	71
5.1.1	Zusätzliche CO <sub>2</sub> -Abtrennungsanlage im ND-Betrieb .....	71
5.1.2	Zusätzliche CO <sub>2</sub> -Abtrennungsanlage im HD-Betrieb .....	79
5.2	Einfluss von Falschluff und Kondensationstemperatur .....	86
5.3	Auswirkungen auf den Gesamtprozess.....	90
<b>6</b>	<b>Rezirkulation des Restgases zur LZA.....</b>	<b>101</b>
6.1	Verluste bei der Rückgewinnung des Rest-O <sub>2</sub> aus dem Retentat .....	104
6.1.1	Verluste in den LZA-Prozessen .....	105
6.1.2	Verluste am Molsieb.....	117
6.1.3	Verluste an der GPU-Expandergruppe.....	119
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>122</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>125</b>
	<b>Anhang .....</b>	<b>141</b>



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Oxyfuel-Prozess für eine Kohlenstaubfeuerung mit kryogener LZA partiellen Kondensation zur Abtrennung des CO <sub>2</sub> .....	3
Abbildung 2: Oxyfuel-Prozess mit kryogener LZA und erhöhter CO <sub>2</sub> -Abtrennungsrate.....	4
Abbildung 3: Vereinfachtes Prozessschema eines konventionellen Dampfkraftwerks .....	7
Abbildung 4: Definition der Sauerstoffzahl für ein Oxyfuel-Kraftwerk für die globale und die lokale Sauerstoffzahl.....	9
Abbildung 5: Änderung der Schadstoffmenge im Rauchgas in Abhängigkeit von der Konversionsrate bezogen auf den Luftfall [83] .....	11
Abbildung 6: Schwefelsäuretaupunkttemperatur für Rauchgase .....	13
Abbildung 7: Siedelinse des Zweistoffgemisches Sauerstoff/Stickstoff bei einem Druck von 1 bar.....	15
Abbildung 8: Dampfdruckkurven von Stickstoff, Sauerstoff und Argon in Abhängigkeit von der Temperatur; mit [96] berechnet .....	17
Abbildung 9: Modell einer theoretischen Trennstufe für eine „Rate-based“-Trennstufe im Gegenstrommodell [96].....	19
Abbildung 10: CO <sub>2</sub> -Konzentration $\psi$ und Abtrennungsrate CCR bei einer einstufigen Kondensation.....	21



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 11: Vereinfachte Darstellung eines Membranmoduls zur Trennung eines Zweistoff-Gemisches im Gleichstrom [55] .....	25
Abbildung 12: Grenzen verfügbarer Membranen bezüglich Selektivität und Permeabilität nach Robeson [109] .....	27
Abbildung 13: Links: Schema für trägervermittelten Transport und Diffusionstransport; rechts: Molarer Fluss über eine Membran .....	28
Abbildung 14: Adsorption von Gasen auf Feststoffen [112] .....	29
Abbildung 15: Adsorptionsisothermen für CO <sub>2</sub> und N <sub>2</sub> der Adsorbentien Aktivkohle D47/3 (AK) und Zeolith 5A .....	30
Abbildung 16: Darstellung eines Adsorptionsbettes im Adsorptions- (links) und im Evakuierungsbetrieb (rechts) .....	30
Abbildung 17: Prozessschema der Oxyfuel-Anpassung des Basiskraftwerks .....	34
Abbildung 18: Säuretaupunkt der primären Rezirkulation .....	36
Abbildung 19: Doppelsäulenprozess mit doppeltem Verdampfer/Kondensator und LOX-Boiler .....	39
Abbildung 20: Dreisäulen-Prozess zur Gewinnung von gasförmigem Sauerstoff ...	44
Abbildung 21: Verdichterstrang eines Dreisäulen-Prozesses zur Gewinnung gasförmigen Sauerstoffs .....	46
Abbildung 22: Rauchgasverdichtung mit sechs Stufen, Zwischenkühlern mit Kondensatabscheidung und Resttrocknung im Molsieb .....	48
Abbildung 23: CO <sub>2</sub> -Abtrennungsanlage mit zweistufiger partieller Kondensation und externer Kühlung .....	49
Abbildung 24: CO <sub>2</sub> -Konzentration $\psi$ und Abtrennrate CCR des extern gekühlten CO <sub>2</sub> -Abtrennungsprozesses in Abhängigkeit des Falschlufteintrags .....	50



Abbildung 25: CO <sub>2</sub> -Konzentration $\psi$ und Abtrennungsrate CCR des extern gekühlten CO <sub>2</sub> -Abtrennungsprozesses in Abhängigkeit von der Temperatur im zweiten Abtrenner .....	52
Abbildung 26: Spezifischer Energiebedarf der CO <sub>2</sub> -Abtrennungsanlage und CO <sub>2</sub> -Konzentration $\psi$ in Abhängigkeit von der CO <sub>2</sub> -Abtrennungsrate CCR und vom Falschlufteintrag .....	53
Abbildung 27: Nettowirkungsgrad $\eta_N$ des Oxyfuel-Kraftwerks in Abhängigkeit von der CO <sub>2</sub> -Abtrennungsrate CCR für verschiedene Falschlufftanteile und Temperaturen im zweiten Abtrenner .....	54
Abbildung 28: Vereinfachte Darstellung der modellierten Membran mit M Abschnitten [141] .....	56
Abbildung 29: Zusätzliche Abtrennungsrate CCR <sub>Zus</sub> der modellierten Membran in Abhängigkeit vom Druckverhältnis $\Pi_{Zus}$ und der Membranfläche A .....	59
Abbildung 30: CO <sub>2</sub> -Konzentration im Permeat $\phi$ in Abhängigkeit von der CO <sub>2</sub> -Abtrennungsrate CCR <sub>Zus</sub> und vom Druckverhältnis $\Pi_{Zus}$ ; Permeatdruck = 1 bar .....	60
Abbildung 31: Vereinfachte Darstellung der sechs Prozessschritte der Druckwechseladsorption .....	63
Abbildung 32: Modellierte DWA; links Adsorptionsbetrieb; rechts Evakuierungsbetrieb mit frei abfließendem Produktgas .....	64
Abbildung 33: Zusätzliche CO <sub>2</sub> -Abtrennungsrate CCR <sub>Zus</sub> in Abhängigkeit vom gesamten Bettvolumen V aller sechs Betten .....	66
Abbildung 34: CO <sub>2</sub> -Konzentration $\phi$ in Abhängigkeit von der zusätzlichen CO <sub>2</sub> -Abtrennungsrate CCR <sub>Zus</sub> für eine DWA; $p_S = 1$ bar .....	67
Abbildung 35: Extern gekühlte GPU mit verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten der zusätzlichen Abtrennungsanlage im Ventgaspfad .....	69



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 36: CO <sub>2</sub> -Konzentrationen der Produktströme der GPU in Abhängigkeit vom Rauchgasverdichteraustrittsdruck.....	72
Abbildung 37: Massenströme am Rauchgasverdichteraustritt in Abhängigkeit vom Rauchgasverdichteraustrittsdruck.....	73
Abbildung 38: CO <sub>2</sub> -Konzentration $\phi$ in Abhängigkeit von der Gesamtabtrennungsrate CCR und der Membranfläche A bzw. DWA-Volumen V .....	74
Abbildung 39: CO <sub>2</sub> -Konzentration $\phi$ in Abhängigkeit von der Abtrennungsrate CCR und dem Druckverhältnis $\Pi_{Zus}$ .....	76
Abbildung 40: Spezifischer Energiebedarf der GPU in Abhängigkeit von der Abtrennungsrate CCR und Baugröße des zusätzlichen Abtrennungsprozesses.....	77
Abbildung 41: Spezifischer Energiebedarf der GPU in Abhängigkeit von der Abtrennungsrate CCR und vom Druckverhältnis $\Pi_{Zus}$ .....	79
Abbildung 42: CO <sub>2</sub> -Konzentration $\phi$ in Abhängigkeit von der Abtrennungsrate CCR und der Baugröße der zusätzlichen Abtrennanlage.....	81
Abbildung 43: CO <sub>2</sub> -Konzentration $\phi$ in Abhängigkeit von der Abtrennungsrate CCR und dem Austrittsdruck $p_{Aus}$ .....	83
Abbildung 44: Spezifischer Energiebedarf der GPU in Abhängigkeit von der Abtrennungsrate CCR und der Baugröße des zusätzlichen Abtrennungsprozesses	84
Abbildung 45: Spezifischer Energiebedarf der GPU in Abhängigkeit von der Abtrennungsrate CCR und dem Austrittsdruck $p_{Aus}$ .....	85
Abbildung 46: Spezifischer Energiebedarf der GPU mit Membran im HD-Betrieb in Abhängigkeit von der Abtrennungsrate CCR und des Falschlufteintrags in den Prozess.....	87
Abbildung 47: Spezifischer Energiebedarf der GPU mit Membran im HD-Betrieb in Abhängigkeit von der Abtrennungsrate CCR und der Temperatur im zweiten Abtrenner .....	89



Abbildung 48: Nettowirkungsgrad des Oxyfuel-Kraftwerks in Abhängigkeit von der CO <sub>2</sub> -Abtrennungsrate CCR für verschiedene $\Pi_{ZUS}$ und $p_{AUS}$ .....	90
Abbildung 49: Nettowirkungsgrad des Oxyfuel-Kraftwerks in Abhängigkeit von der CO <sub>2</sub> -Abtrennungsrate CCR für verschiedene Membranflächen A und DWA-Bettvolumen V .....	92
Abbildung 50: Nettowirkungsgrad des Oxyfuel-Kraftwerks in Abhängigkeit von der CO <sub>2</sub> -Abtrennungsrate CCR für verschiedene Falschlufteinbrüche in den Kraftwerksprozess.....	93
Abbildung 51: Nettowirkungsgrad des Oxyfuel-Kraftwerks in Abhängigkeit von der CO <sub>2</sub> -Abtrennungsrate CCR für verschiedene Temperaturen im zweiten Abtrenner der GPU .....	95
Abbildung 52: Spezifischer Leistungsverlust $e_{CO_2}$ in Abhängigkeit von der CO <sub>2</sub> -Abtrennungsrate CCR für verschiedene Prozesse mit zusätzlicher Abtrennung .....	97
Abbildung 53: Spezifischer Leistungsverlust $e_r$ in Abhängigkeit von der CO <sub>2</sub> -Abtrennungsrate CCR für verschiedene Prozesse mit zusätzlicher Abtrennung .....	99
Abbildung 54: Oxyfuel-Kraftwerk mit zusätzlicher CO <sub>2</sub> -Abtrennung und Rezirkulation des Retentats zur LZA .....	103
Abbildung 55: Doppelsäulenprozess mit integrierter Retentatrezirkulation; Retentat wird in der ND-Kolonnen zugeführt .....	107
Abbildung 56: Dreisäulenprozess mit integrierter Retentatrezirkulation; Retentat wird in der HD-Kolonnen zugeführt .....	111
Abbildung 57: Zusammensetzung der Gasphase in der ND-Kolonnen für den Dreisäulenprozess in Basisausführung und mit Retentatrezirkulation; O <sub>2</sub> -Konzentration in der Flüssigphase im Sumpf konstant bei 95 Vol.-% .....	113
Abbildung 58: L/G-Verhältnis der ND-Kolonnen des Dreisäulenprozesses für den Basisprozess und den Prozess mit einer Rezirkulation des Retentats .....	115



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 59: SO <sub>2</sub> -Abtrennungsrage in Abhängigkeit vom L/G-Verhältnis in der REA [123] .....	145
---	-----



## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Elementaranalyse des Referenzbrennstoffs (Südafrikanische Steinkohle).....	32
Tabelle 2: Berechnete Kennwerte für das Basiskraftwerk auf Grundlage von [74] für eine Feuerung mit Luft als Oxidant.....	33
Tabelle 3: Kenndaten des Oxyfuel-Prozesses auf Basis des Referenzkraftwerks.....	35
Tabelle 4: Randbedingungen und berechnete Kennwerte für einen Doppelsäulenprozess mit einem adiabaten Luftverdichter; Umgebungsbedingungen nach [114].....	40
Tabelle 5: Randbedingungen und berechnete Werte für eine Dreisäulen-LZA mit adiabater Verdichtung nach [138]; Umgebungsbedingungen nach [114] .....	47
Tabelle 6: Kennwerte der Polymermembran <i>Polyactive</i> <sup>®</sup> bei einer Temperatur von 25°C [63].....	58
Tabelle 7: Parameter zur Berechnung der Adsorptionsisothermen für Aktivkohle [111] .....	62
Tabelle 8: Maximales Wirkungsgradpotential durch die Rezirkulation des Retentat-O <sub>2</sub> zum Dampferzeuger für verschiedene LZA und Falschlufteinbrüche; $\psi = 96$ Vol.-%.....	104
Tabelle 9: Gaszusammensetzungen der Retentate für unterschiedliche Falschlufteinbrüche in den Gesamtprozess und der Verwendung eines Doppelsäulenprozesses.....	106





## Tabellenverzeichnis

Tabelle 10: Rezirkulation des Retentats in den Doppelsäulenprozess für die untersuchten Gase .....	109
Tabelle 11: Gaszusammensetzungen der Retentate für unterschiedliche Falschlufteinbrüche in den Gesamtprozess und die Verwendung eines Dreisäulenprozesses .....	110
Tabelle 12: Rezirkulation des Retentats in den Dreisäulenprozess für die untersuchten Gase .....	112
Tabelle 13: Nettowirkungsgrade bei Rezirkulation des Retentats zur LZA für unterschiedliche Falschlufteinbrüche in den Gesamtprozess bei Verwendung eines Dreisäulenprozesses; nur die in der Coldbox entstehenden Verluste sind berücksichtigt .....	117
Tabelle 14: Einfluss des höheren Austrittsdrucks auf die Expanderleistung der GPU für verschiedene Falschlufteinträge in den Prozess .....	119
Tabelle 15: Nettowirkungsgradänderung durch Retentatrezirkulation mit einer Dreisäulen-LZA unter Berücksichtigung aller Verluste .....	121
Tabelle 16: Randbedingungen des Basiskraftwerks ohne Rauchgasreinigungsanlagen.....	141
Tabelle 17: Randbedingungen der Rauchgasreinigungsanlagen im Basisprozess.	144
Tabelle 18: Randbedingungen der Oxyfuel-Anpassung; nur geänderte Parameter aufgeführt.....	146
Tabelle 19: Randbedingungen der Rauchgasreinigungsanlagen im Oxyfuel-Betrieb; nur geänderte Parameter aufgeführt; Randbedingungen für 2 % Falschlufft und Doppelsäulen-LZA .....	150



# Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

## Abkürzungen

AK	Aktivkohle
BP	Betriebspunkt
CCR	Carbon Capture Rate (CO <sub>2</sub> -Abtrennungsrate des gesamten Prozesses)
CCR <sub>ZUS</sub>	CO <sub>2</sub> -Abtrennungsrate des zusätzlichen Abtrennungsprozesses
CCS	Carbon Capture and Storage
DE	Dampferzeuger
DeNO <sub>x</sub>	Sekundäre Entstickungsanlage
DWA	Druckwechseladsorption
DKW	Dampfkraftwerk
EOR	Enhanced Oil Recovery
FL	Falschluff
FS	Flugstaub
G	Generator
GPU	Gas Processing Unit (CO <sub>2</sub> -Abtrennungsanlage)
HD	Hochdruck-
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
L/G	Flüssigkeit/Gas Verhältnis
LOX-Boiler	Verdampfer des flüssigen Sauerstoffprodukts der LZA
LuVo	Luftvorwärmer



## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

LZA	Luftzerlegungsanlage
MD	Mitteldruck-
ND	Niederdruck-
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
SP	Siedepunkt
TP	Taupunkt
UN	United Nations

### Chemische Symbole

Ar	Argon
C	Kohlenstoff
H	Wasserstoff
N	Stickstoff
O	Sauerstoff
S	Schwefel

### Griechische Symbole

$\alpha_{i,j}$	Selektivität der Membran zwischen den Komponenten i und j
$\beta_i$	Zustandsgleichungsparameter der Komponente i
$\gamma_i(T)$	Parameter der Boston-Mathias Anpassung
$\delta_M$	Membrandicke in m
$\eta$	Wirkungsgrad in %
$\lambda$	Sauerstoffzahl
$\rho$	Dichte in kg/m <sup>3</sup>
$\psi$	CO <sub>2</sub> -Konzentration im zur Pipeline geführten Gasstrom
$\omega_i$	azentrischer Faktor der Komponente i
$\Theta_i$	Permeanz der Komponente i in m <sup>3</sup> (i.N.)/(m <sup>2</sup> h bar)



## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

$\Pi$	Druckverhältnis zwischen Feed und Permeat bzw. Produktgas
$\phi$	CO <sub>2</sub> -Konzentration des in der zusätzlichen Abtrennungsanlage abgetrennten Gasstroms
$\Omega_i$	Permeabilität der Komponente i in m <sup>3</sup> (i.N.)/(m h bar)

### Lateinische Symbole

$a_{i,j}$	Attraktionsparameter
$b_i$	Covolumen
$e$	spezifischer Leistungsaufwand der CO <sub>2</sub> -Abtrennung in kJ/kg <sub>CO2</sub>
$f_{\omega,i}$	Zustandsgleichungsparameter
$k_{ij}$	Mischungsparameter der Komponenten i und j, Peng-Robinson-Zustandsgleichung
$l$	Teilabschnitt im Membran- bzw. Adsorptionsbettmodell
$m$	Masse in kg
$n$	Stoffmenge in mol
$p$	Druck in bar
$p_i$	Partialdruck der Komponente i in bar
$q_j^{V,L,L}$	über den Film auf der Stufe j übertragener Wärmestrom in J/s
$t$	Parameter zur Berechnung der Beladung des Adsorbens
$u$	Adsorbierte Menge Gas pro Adsorbens in mol/kg
$v_m$	spezifisches molares Volumen in m <sup>3</sup> /mol
$x_{i,j}$	Stoffmengengehalt der Komponente i oder j in der Flüssigphase in mol/mol
$y_{i,j}$	Stoffmengengehalt der Komponente i oder j in der Gasphase in mol/mol
$z$	Parameter zur Berechnung der Adsorbensbeladung in 1/Pa
$A$	Fläche in m <sup>2</sup>



## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

$D_i$	Diffusionskoeffizient der Komponente $i$ in $\text{m}^2/\text{bar}$
$F_j^V$	zugeführter Gasstrom auf der Trennstufe $j$ in $\text{mol/s}$
$H$	Heizwert
$J_i$	molarer Fluss der Komponente $i$ durch die Membran in $\text{mol/s}$
$L_{\text{avg},j}$	Flüssigkeitsstrom der Stufe $j$ in $\text{mol/s}$
$M$	Zahl der Abschnitte der Membran bzw. des Absorptionsbettes
$M_i$	molare Masse der Komponente $i$ in $\text{g/mol}$
$N_j^{V,L}$	über den Film übertragener Stoffstrom auf der Stufe $j$ in $\text{mol/s}$
$P$	elektrische Leistung in $W$
$Q_j^{V,L}$	zugeführter Wärmestrom in die Flüssig- oder Gasphase auf der Stufe $j$ in $J/s$
$R$	molare Gaskonstante in $J/(\text{mol K})$
$S_i$	Löslichkeit der Komponente $i$ in $\text{mol}/(\text{m}^3\text{bar})$
$T$	Temperatur in $K$
$V$	Volumen in $\text{m}^3$
$V_{\text{avg},j}$	Gasförmiger Strom der Stufe $j$ in $\text{mol/s}$

### Indizes

A	Adsorbens
B	Brutto
DP	Taupunkt
Exp	Expander
F	Feed
M	Membran
MS	Molsieb
N	Netto



## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Norm	Größe im Normzustand (1,01325 bar, 0°C)
O	Sauerstoff
P	Permeat
R	Retentat bei der Membran bzw. Restgas bei der Adsorption
S	Evakuierungsbetrieb
U	Unterer
Vent	Ventgas
Verlust	Verlust-
Zus	zusätzliche Abtrennung
aus	Austritts-
avg	gemittelt
c	kritische Größe
el	elektrisch
i	Laufparameter
j	Laufparameter
k	Laufparameter
min	Mindest-
mol	molare Größe
r	gegenüber dem Luftfall vermiedenes CO <sub>2</sub>

### **Exponenten**

.	Größe pro Zeit in Einheit/s
I	Film
L	Flüssig
V	Gasförmig





# 1 Einleitung

Seit Mitte des 20. Jahrhunderts wird ein Klimawandel in Form einer steigenden globalen Mitteltemperatur festgestellt [1]. Dieser Klimawandel wird in verschiedenen Forschungsarbeiten und Berichten auf den Menschen zurückgeführt [1] [2]. Die Treibhausgasemissionen in Form von CO<sub>2</sub>, Methan und anderen Gasen werden für den Klimawandel verantwortlich gemacht. Seit den 1990er Jahren werden Anstrengungen seitens der UN unternommen, um diesem anthropogenen Klimawandel entgegenzuwirken. Im Kyoto-Protokoll wurde von den meisten Ländern eine Begrenzung des Temperaturanstiegs auf 2°C festgelegt [3]. Um dieses Ziel zu erreichen, ist nach Meinung des IPCC [1] eine Senkung der globalen CO<sub>2</sub>-Emissionen notwendig. Ein Großteil der CO<sub>2</sub>-Emissionen entfällt auf die Stromerzeugung aus Kohle. In Deutschland sind dies 250 Mt [4] und somit 31 % der gesamten deutschen CO<sub>2</sub>-Emissionen.

Die Senkung der CO<sub>2</sub>-Emissionen aus Kohlekraftwerken ist somit ein wesentlicher Punkt, um die Ziele zur CO<sub>2</sub>-Minderung zu erreichen. Da der Brennstoff weltweit in großen Mengen verfügbar ist und im Vergleich zu Erdgas auch kostengünstig ist, kann in naher Zukunft nicht auf die Verbrennung von Kohle in Kraftwerken verzichtet werden, um eine sichere und kostengünstige Stromversorgung zu gewährleisten. International ist der Verbrauch an Kohle in den letzten Jahrzehnten stetig gewachsen [5]. Im Wesentlichen stehen drei Möglichkeiten zur Senkung der spezifischen CO<sub>2</sub>-Emissionen zur Verfügung:

- Brennstoffsubstitution durch kohlenstoffarme Brennstoffe (z.B. Erdgas),
- Wirkungsgradsteigerung der Stromerzeugung mit Kohlekraftwerken,
- Abtrennung des CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas und unterirdische Speicherung (CCS-Technologien).





## Einleitung

Die Substitution der Kohle durch Erdgas ist aufgrund der hohen Kosten und der wenigen möglichen Lieferanten nicht unbegrenzt möglich. Die Steigerung des Wirkungsgrades hat ebenfalls nur ein begrenztes Potential, da er sich nicht beliebig erhöhen lässt und sich in Industrieländern bereits auf hohem Niveau befindet [6]. Die Abtrennung des CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas von Kohlekraftwerken ist daher die einzige Möglichkeit, den Ausstoß von CO<sub>2</sub> durch Kohlekraftwerke deutlich zu mindern. Das abgetrennte CO<sub>2</sub> kann dann unterirdisch gespeichert werden [7] [8] [9] oder zur Förderung von Erdöl (Enhanced Oil Recovery (EOR)) aus erschöpften Erdölfeldern eingesetzt werden [10] [11] [12] [13]. Bei der CO<sub>2</sub>-Abtrennung werden in der aktuellen Forschung drei Technologiepfade verfolgt, die sich grundlegend in der Art der Abtrennung des CO<sub>2</sub> unterscheiden:

- Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung,
- Oxyfuel,
- Pre-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung.

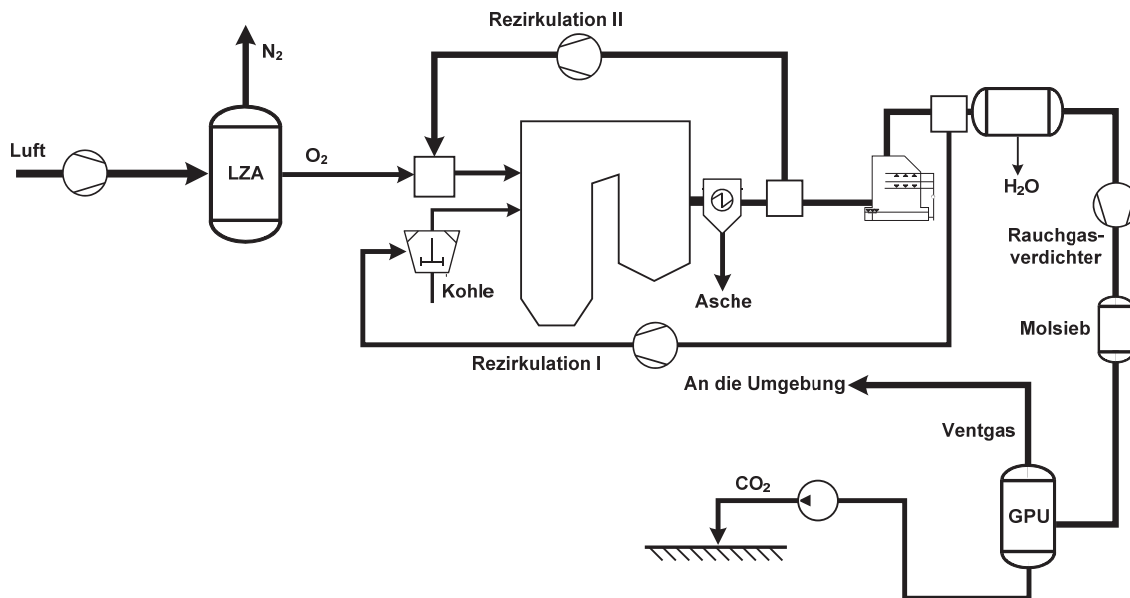
Bei den Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennungsverfahren wird das CO<sub>2</sub> mit einem chemischen Lösungsmittel aus dem Rauchgas abgetrennt. Der Kraftwerksprozess bleibt dabei gegenüber dem Luftfall nahezu unverändert. Die Kolonne zur Abtrennung wird stromabwärts der Rauchgasentschwefelungsanlage eingesetzt [14].

Der Oxyfuel-Prozess sieht eine Verbrennung der Kohle mit nahezu reinem Sauerstoff vor, um den CO<sub>2</sub>-Anteil im Rauchgas zu steigern und das CO<sub>2</sub> dann durch Kondensation aus dem Rauchgas abzutrennen [15] [16] [17] [18] [19] [20] [21] [22]. Auch dieser Prozess basiert auf dem normalen Dampfkraftprozess.

Der Pre-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennungsprozess basiert auf der Kohlevergasung zur Verbrennung des Synthesegases in einer Gasturbine. Das CO<sub>2</sub> wird nach der Vergasung und einem CO-Shift-Reaktor mit Hilfe einer physikalischen Wäsche aus dem Prozessgas abgetrennt [23].

In dieser Arbeit wird der Oxyfuel-Prozess betrachtet. Es wurde in mehreren Pilotanlagen bereits gezeigt, dass der Prozess großtechnisch umsetzbar ist [24] [25] [26] [27] [28]. Aktuell sind Demonstrationsanlagen mit Leistungsklassen von 150-450 MW<sub>el</sub> geplant, um die Technik weiter voranzubringen [29] [30]. Beim Oxyfuel-Prozess wird die Kohle mit Sauerstoff verbrannt, um die Verdünnung des CO<sub>2</sub> im

Rauchgas durch den Luftstickstoff zu verhindern. Dadurch lässt sich der  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Rauchgases je nach Kohle und Prozess auf maximal 90 Vol.-% (trocken) steigern [18]. Die Zerlegung der Luft zur Bereitstellung des Sauerstoffs erfolgt in einer kryogenen Luftzerlegungsanlage (LZA).



**Abbildung 1: Vereinfachtes Schema des Oxyfuel-Prozesses für eine Kohlenstaubfeuerung mit kryogener LZA zur Sauerstoffbereitstellung und einer partiellen Kondensation zur Abtrennung des  $\text{CO}_2$  aus dem Rauchgas**

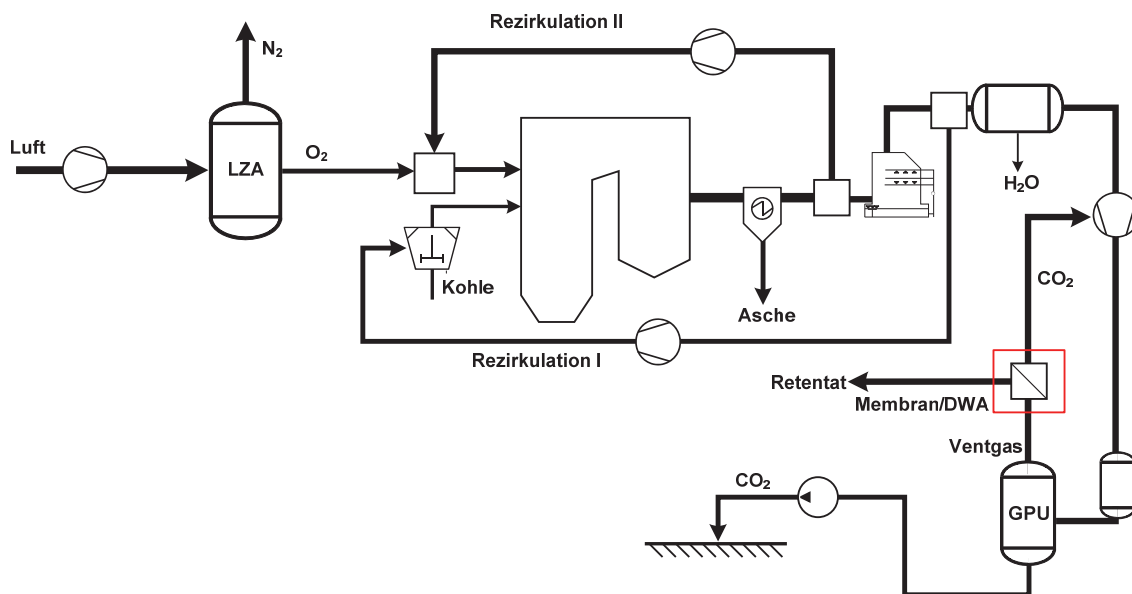
Durch den fehlenden Luftstickstoff würde die adiabate Flammentemperatur von  $2000^\circ\text{C}$  auf über  $5100^\circ\text{C}$  ansteigen [18]. Um eine Gestaltung des Dampferzeugers mit den gleichen Werkstoffen wie bei einem konventionellen Kraftwerk umsetzen zu können, ist eine Rezirkulation von ca. 67 % des Rauchgases notwendig (siehe **Abbildung 1**). Der verbliebene Teil des Rauchgases wird zur  $\text{CO}_2$ -Abtrennung geführt (Gas Processing Unit (GPU) in **Abbildung 1**), in der durch partielle Kondensation ein  $\text{CO}_2$ -reicher Strom vom Rauchgas abgetrennt wird. Dieser  $\text{CO}_2$ -Strom kann gespeichert werden oder einer weiteren Nutzung zugeführt werden.

## 1.1 Motivation und Abgrenzung der Arbeit

Unabhängig vom jeweiligen CCS-Verfahren, wird in den aktuellen Forschungsarbeiten meist eine  $\text{CO}_2$ -Abtrennungsrate (CCR) aus dem Rauchgas von ca. 90 % vorge-

## Einleitung

sehen [15] [14] [31] [23]. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der spezifische Energiebedarf zur  $\text{CO}_2$ -Abtrennung mit zunehmendem CCR bei allen Abtrennungsverfahren überproportional zunimmt oder die  $\text{CO}_2$ -Konzentration im abgetrennten  $\text{CO}_2$  ( $\psi$ ) abnimmt [15] [14] [31] [23] [32]. Das verbleibende Restgas enthält somit bei allen CCS-Verfahren eine Restmenge an  $\text{CO}_2$ , die weiterhin an die Umgebung abgeführt wird. Beim Oxyfuel-Prozess ist dieses Ventgas mit einer niedrigen Temperatur und auf einem hohen Druck verfügbar [33]. Die im Ventgas enthaltene Energie kann zur Kälteerzeugung und Leistungsgewinnung eingesetzt werden, was bei den meisten Prozessvarianten der Fall ist [15] [34] [35] [36].



**Abbildung 2: Oxyfuel-Prozess mit kryogener LZA und erhöhter  $\text{CO}_2$ -Abtrennungsrate**

Es ist jedoch auch möglich, das im Ventgas enthaltene  $\text{CO}_2$  mit einem Membranprozess oder einer Druckwechseladsorption (DWA) zurückzugewinnen [35] [37] [38] [36] [39] [40] (siehe **Abbildung 2**). Dadurch lässt sich die  $\text{CO}_2$ -Abtrennungsrate CCR des Gesamtprozesses auf Werte deutlich über 90 % steigern. Durch diese Maßnahme können die  $\text{CO}_2$ -Emissionen des Kraftwerks weiter minimiert und beispielsweise  $\text{CO}_2$ -Zertifikate gegenüber einem Prozess mit 90 % CCR eingespart werden. Dies ist mit den bisherigen Prozessen nur bedingt möglich. Bei einem CCR deutlich über 90 % fällt die  $\text{CO}_2$ -Konzentration im GPU-Produktstrom  $\psi$



unter 96 Vol.-%. Dies ist jedoch nicht zulässig, falls eine Speicherung des CO<sub>2</sub> oder EOR vorgesehen werden sollen. Mit Membranprozessen oder einer DWA im Ventgas-pfad lässt sich  $\psi$  nahezu konstant halten und gleichzeitig CCR deutlich steigern [33]. Das verbleibende Restgas kann dann weiterhin zur Kälteerzeugung genutzt werden oder der noch enthaltene Restsauerstoff kann zurückgewonnen werden, um den Sauerstoffbedarf aus der LZA und somit den Energiebedarf für die Sauerstoffbereitstellung zu verringern [41]. Für eine konventionelle Doppelsäulen-LZA ergibt sich dadurch kein Nutzen für den Gesamtprozess. Ob sich dadurch bei Nutzung einer Dreisäulen-LZA ein Nutzen für den Gesamtprozess ergibt, ist nicht untersucht.

In der aktuellen Literatur werden erhöhte CCR und die Nutzung des im Ventgas enthaltenen Sauerstoffs in verschiedenen Arbeiten behandelt und dargestellt [35] [37] [38] [36] [39]. Dabei werden verschiedene Ansätze zur zusätzlichen CO<sub>2</sub>-Abtrennung betrachtet. Die Auswirkungen dieser zusätzlichen Anlage auf den Prozess der CO<sub>2</sub>-Abtrennung und den Gesamtprozess werden dabei allerdings nicht betrachtet. Weiterhin sind die Betrachtungen auf ein spezifisches CCR beschränkt, sodass eine Optimierung hinsichtlich des Gesamtprozesses nicht durchgeführt wird. Auch die Anforderungen an die Gestaltung des Prozesses sind nicht ausreichend untersucht. Für die zusätzlichen Abtrennungsprozesse Membran und DWA sind viele Forschungsberichte verfügbar, die sich auf die Details des Abtrennungsverfahrens wie Stoffübergänge und Materialeigenschaften konzentrieren [42] [43] [44] [45] [46] [47] [48] [49] [50] [51] [52] [53] [54] [55] [56] [57] [58] [59] [60] [61] [62]. In dieser Arbeit steht die Betrachtung des Gesamtprozesses im Vordergrund, um eine Bewertung für eine erhöhte Abtrennungsrate CCR zu ermöglichen. Die veröffentlichten Arbeiten lassen sich im Wesentlichen in drei Kategorien einteilen:

- Betrachtung der CO<sub>2</sub>-Abtrennung mit erhöhtem CCR ohne Bewertung des Energiebedarfs und des Gesamtprozesses [35] [37] [38] [36] [39] [40],
- Untersuchung von Membranprozessen und DWA zur generellen CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Gasen [54] [63] [64] [65] [42] [66] [67] [43] [52] [55] [56] [68] [69] [44] [70] [60] [61] [67],
- Gesamtprozessuntersuchungen ohne Betrachtung des erhöhten CCR [18] [15] [71] [72] [28] [29].



## Einleitung

Für die Rückgewinnung des Sauerstoffs aus dem Ventgas des Oxyfuel-Prozesses gibt es noch keine detaillierte Betrachtung oder Verfahrensbeschreibung. In der Literatur werden ausschließlich generelle Verfahren vorgeschlagen, allerdings nicht detailliert untersucht [35] [73] [40]. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Auswirkungen eines erhöhten CCR auf den Gesamtprozess untersucht und eine Bewertung der Sauerstoffrückgewinnung aus dem Ventgas vorgenommen.

## 1.2 Vorgehensweise

Die Bewertung des Oxyfuel-Prozesses erfolgt durch Modellierung und Berechnung mit kommerziell verfügbaren Simulationsprogrammen (EBSILON®Professional, AspenPlus®, AspenCustomModeler®). Die einzelnen Teilprozesse und Bauteile werden modelliert und zu einem Gesamtmodell zusammengefügt, mit dem die Betrachtungen durchgeführt werden können.

Zunächst wird ein Basismodell für ein mit Luft betriebenes Kraftwerk erstellt, welches dann für den Oxyfuel-Betrieb angepasst wird. Das Oxyfuel-Basismodell wird ausgewertet und die entscheidenden Prozessgrößen werden bestimmt. Zur Untersuchung der erhöhten CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrates CCR werden die zusätzlichen CO<sub>2</sub>-Abtrennungsanlagen modelliert und in die Basismodelle integriert. Mit den erstellten Modellen werden die Auswirkungen des erhöhten CCR auf den Gesamtprozess sowie die Einzelanlagen bestimmt.

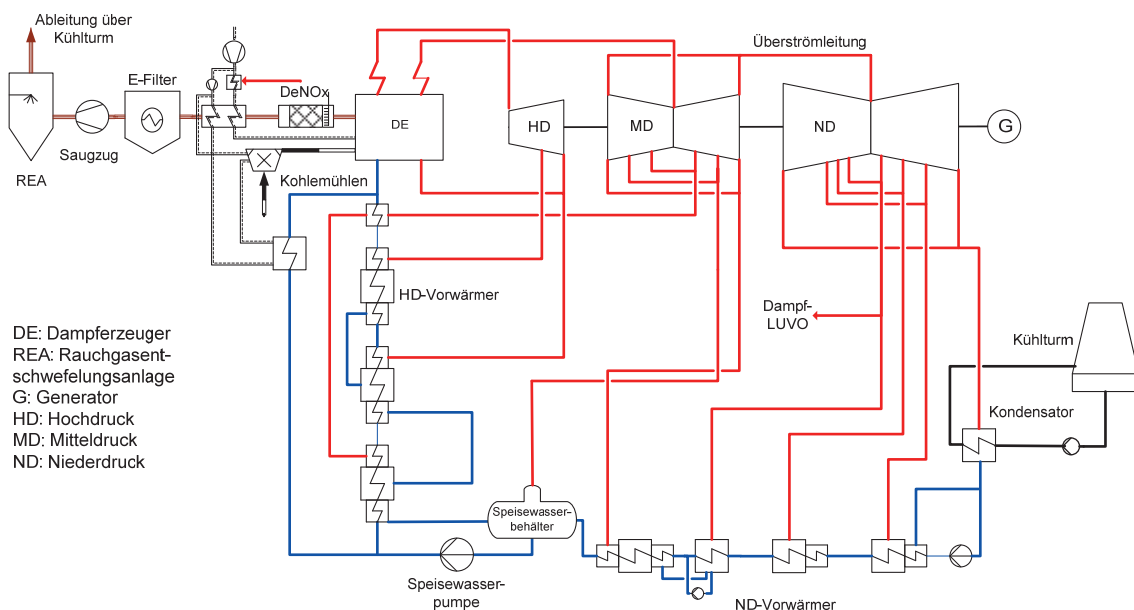
Abschließend wird betrachtet, wie der im Restgas enthaltene Sauerstoff genutzt werden kann, um die Sauerstoffausnutzung im Oxyfuel-Prozess zu steigern und einen möglichen Nutzen für den Gesamtprozess zu generieren. Dazu wird eine Rezirkulation des Retentats stromabwärts des zusätzlichen Abtrennungsprozesses zur LZA modelliert. Dort wird dann eine optimierte Einbindung des Gases in den LZA-Prozess angestrebt.

## 2 Der Oxyfuel-Prozess mit kryogener LZA

Der Oxyfuel-Prozess mit kryogener LZA basiert auf dem konventionellen kohlebefeuerten Dampfkraftwerk mit Luft als Oxidanten (siehe **Abbildung 3**).

### 2.1 Dampfkraftwerk mit Steinkohle als Brennstoff

Das konventionelle Dampfkraftwerk sieht eine Verbrennung der Kohle mit Luft im Dampferzeuger vor. Die entstehende Wärme wird über die Membranwand und die Berührungsheizflächen auf den Wasser-/Dampfkreislauf übertragen.



**Abbildung 3: Vereinfachtes Prozessschema eines konventionellen Dampfkraftwerks auf Basis von [74] mit Steinkohle als Brennstoff und Luft als Oxidant**



## Der Oxyfuel-Prozess mit kryogener LZA

Der produzierte Dampf wird über eine Dampfturbine entspannt, die ihrerseits einen Generator antreibt und so Strom produziert. Das austretende Rauchgas wird zunächst entstickt und über den Luftvorwärmer abgekühlt sowie im Anschluss entstaubt und entschwefelt, bevor es mit Hilfe des Saugzugs an die Umgebung abgeführt wird. Das Rauchgas besteht zu 13 Vol.-% (trocken) aus CO<sub>2</sub> und zu 75 Vol.-% (trocken) aus Stickstoff.

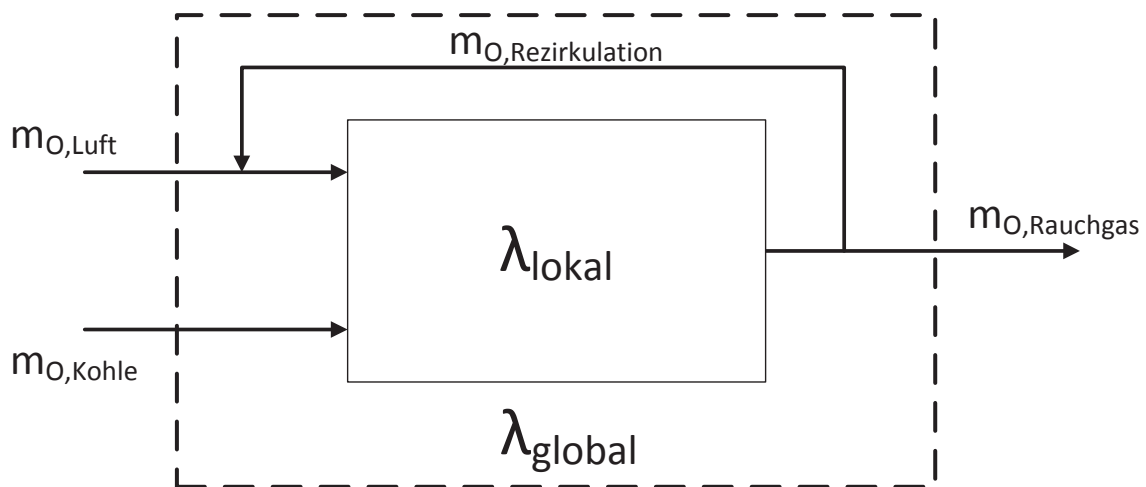
## 2.2 Umstellung des Kraftwerks auf Oxyfuel-Betrieb

Ein Anheben der Konzentration des CO<sub>2</sub> im Rauchgas erleichtert die Abtrennung des CO<sub>2</sub> am Ende des Prozesses. Eine Umstellung des Prozesses auf Oxyfuel ist in **Abbildung 1** dargestellt. Durch die Abtrennung des Stickstoffs vor der Verbrennung wird die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Rauchgas gesteigert. Im Oxyfuel-Betrieb lässt sich die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Rauchgas in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen auf über 90 Vol.-% (trocken) steigern [17]. Die Abtrennung des Stickstoffs erfolgt in einer kryogenen LZA, die als Doppel- oder Dreisäule ausgeführt werden kann [75] [76] [77] [73]. Die kryogene Luftzerlegung ist bereits großtechnisch einsetzbar, sodass der Oxyfuel-Prozess mit kryogener LZA heute in Großanlagen umsetzbar ist. Durch die Verbrennung mit reinem Sauerstoff würde die adiabate Flammentemperatur von 2000°C auf 5000°C ansteigen [17]. Um im Dampferzeuger weiterhin die gleichen Werkstoffe wie im Luftfall verwenden zu können, muss zur Senkung der Temperatur Rauchgas rezirkuliert werden. Um am Eintritt in die konvektiven Heizflächen eine Rauchgastemperatur von 1250°C und am Verdampferaustritt eine Dampftemperatur von 470 °C einzuhalten, ist eine Rezirkulationsrate von ca. 2/3 des gesamten Rauchgasmassenstroms notwendig [18]. So wird die Temperatur des Ascheerweichungspunktes nicht überschritten und die konvektiven Heizflächen sind vor Verschlackung geschützt. Weiterhin bleibt die Temperatur in der Membranwand in einem werkstoffverträglichen Bereich.

Die Rezirkulation setzt sich aus zwei verschiedenen Teilströmen zusammen. Die primäre Rezirkulation, welche die Kohle in der Mühle trocknet und den aufgemahlene Kohlenstaub zu den Brennern führt, ersetzt die Primärluft aus dem Luftfall. Die sekundäre Rezirkulation wird so bemessen, dass die Temperatur von

1250°C am Feuerraumaustritt eingehalten wird. Der für die Verbrennung notwendige Sauerstoff kann entweder der sekundären Rezirkulation zugemischt werden oder separat zugeführt werden [19]. Durch die Rezirkulation ergibt sich eine Änderung in der Bestimmung der Sauerstoffzahl bei der Verbrennung gegenüber dem Luftfall [17], sodass für die lokale Sauerstoffzahl  $\lambda_{\text{lokal}}$  gilt (siehe **Abbildung 4**):

$$\lambda_{\text{lokal}} = \frac{m_{\text{O,Luft}} + m_{\text{O,Kohle}} + m_{\text{O,Rezirkulation}}}{m_{\text{O,min}}} \quad (2-1)$$



**Abbildung 4: Definition der Sauerstoffzahl für ein Oxyfuel-Kraftwerk für die globale und die lokale Sauerstoffzahl**

Zur Vermeidung von Korrosion im Dampferzeuger und zur Gewährleistung einer nahezu vollständigen Verbrennung der Kohle sollte im Dampferzeuger ein  $\lambda_{\text{lokal}}$  von 1,15 nicht unterschritten werden [17]. Im Luftfall wäre  $\lambda_{\text{lokal}} = \lambda_{\text{global}}$ , sodass die über den Luftstrom zuzuführende Sauerstoffmenge direkt bestimmt werden kann. Im Oxyfuel-Betrieb muss die Rezirkulation berücksichtigt werden, da bei einem konstanten  $\lambda_{\text{lokal}}$  ein kleineres  $\lambda_{\text{global}}$  vorliegt als im Luftfall, bei einem gleichzeitig erhöhten Restsauerstoffgehalt im trockenen Rauchgas [78]. Eine reine Betrachtung des Restsauerstoffgehaltes im Rauchgas zur Bewertung der Verbrennung im Dampferzeuger, wie im Luftfall führt aufgrund der veränderten Gaszusammensetzung im Oxyfuel-Prozess zu einem lokalen Sauerstoffüberschuss von deutlich unter 1,15. Für eine detaillierte Darstellung der Sauerstoffzahlen im Oxyfuel-Betrieb siehe [17] [18] [79] [21]. Der verbleibende Rauchgasstrom stromabwärts der



## Der Oxyfuel-Prozess mit kryogener LZA

Rauchgasrezirkulationen wird im Rauchgaskondensator weitestgehend vom enthaltenen Wasser befreit (siehe **Abbildung 1**). Im Anschluss wird das Rauchgas verdichtet und in einem Molsieb vollständig getrocknet, bevor es der GPU zugeführt wird. Die GPU kann auf verschiedene Weisen ausgeführt werden. Für eine CO<sub>2</sub>-Konzentration im GPU-Produktstrom  $\psi$  von 95-97 Vol.-% (trocken) reicht eine partielle Kondensation aus, um eine CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR von 90 % zu erreichen. CCR ist definiert als der in der GPU abgetrennte CO<sub>2</sub>-Massenstrom bezogen auf den der GPU zugeführten CO<sub>2</sub>-Massenstrom:

$$CCR = \frac{\dot{m}_{CO_2, Pipeline}}{\dot{m}_{CO_2, Rauchgas}} \quad (2-2)$$

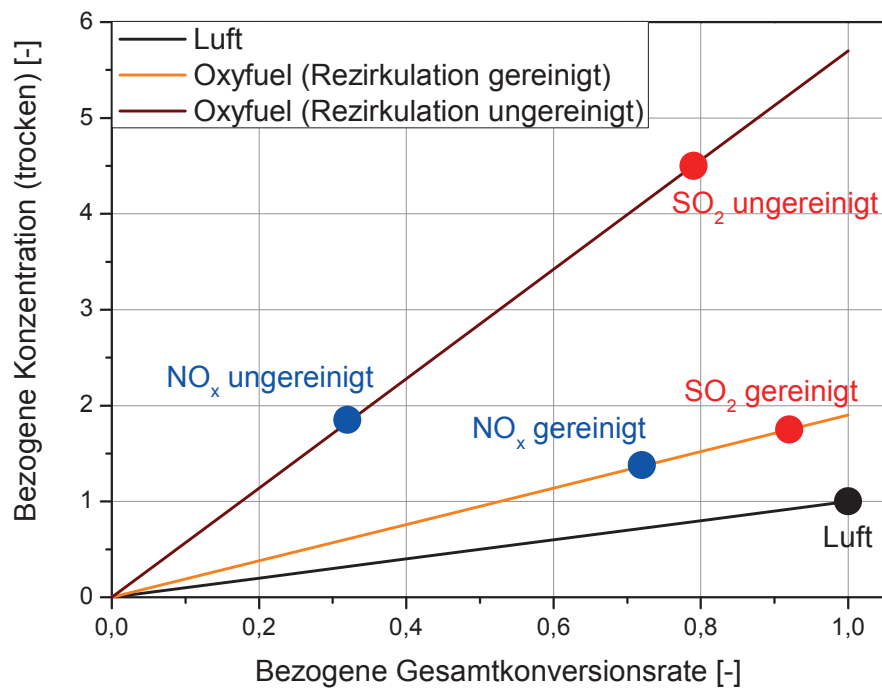
Soll eine höhere CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  erreicht werden ist eine Rektifikation notwendig [80] [81]. Zusätzlich ist eine Unterscheidung der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsprozesse im Bereich der Kältebereitstellung zur Kondensation notwendig. Interne Kältebereitstellung ermöglicht einen geringeren Energieverbrauch gegenüber einer externen Kältebereitstellung. Der Vorteil einer externen Kältebereitstellung ist die Möglichkeit auf Aluminiumwärmeübertrager (Plate-Fin Heat exchanger) zu verzichten, die anfällig für Quecksilberkorrosion sind [82]. Weiterhin können extern gekühlte Anlagen Vorteile bei häufigen Lastwechseln und dem Anfahren der Anlage aufweisen. Das in der GPU abgetrennte CO<sub>2</sub> kann dann gespeichert oder für andere Zwecke genutzt werden. Die Bilanzgrenze dieser Arbeit endet an der Einspeisung des CO<sub>2</sub> in die Pipeline. Die Verdichtung auf einen Pipelinedruck von 110 bar wird berücksichtigt. Das verbleibende Ventgas wird an die Umgebung abgegeben.

Diese Umgestaltung des konventionellen DKW-Prozesses hat weitreichende Auswirkungen auf den Gesamtprozess. Die großen hinzugekommenen Verbraucher LZA und GPU führen zu deutlichen Nettowirkungsgradverlusten gegenüber dem konventionellen Basiskraftwerk. Je nach Prozessführung betragen die Nettowirkungsgradverluste gegenüber dem konventionellen Basiskraftwerk zwischen 7 %-Pkt. und 11 %-Pkt. [32] [15] [36]. Der Nettowirkungsgrad  $\eta_N$  ist definiert als die Nettoleistung des Kraftwerks bezogen auf die zugeführte Brennstoffenergie:

$$\eta_N = \frac{P_N}{\dot{m}_{Brennstoff} H_U} \quad (2-3)$$

## 2.3 Schadstoffe

Die Schadstoffe Flugstaub (FS), Schwefeloxide ( $\text{SO}_x$ ) und Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) bedürfen im Oxyfuel-Betrieb einer besonderen Betrachtung. Durch den fehlenden Luftstickstoff steigt nicht nur die  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Rauchgas, sondern es steigen auch die Konzentrationen der anderen Rauchgasbestandteile, also auch der Schadstoffe. Die Schadstoffkonzentrationen hängen dabei von der Konversionsrate im Dampferzeuger und der Prozessschaltung ab [83] [16]. In **Abbildung 5** ist die Schadstoffmenge und Konversionsrate bezogen auf den Luftfall dargestellt.



**Abbildung 5: Änderung der Schadstoffmenge im Rauchgas in Abhängigkeit von der Konversionsrate bezogen auf den Luftfall [83]**

Die untere Linie stellt den Luftfall dar. Die mittlere Linie zeigt die auf den Luftfall bezogene Änderung der Schadstoffkonzentrationen einer vollständig gereinigten Rezirkulation in Abhängigkeit von der Konversionsrate. Die obere Linie zeigt die Änderung der Schadstoffkonzentrationen gegenüber dem Luftfall für eine



## Der Oxyfuel-Prozess mit kryogener LZA

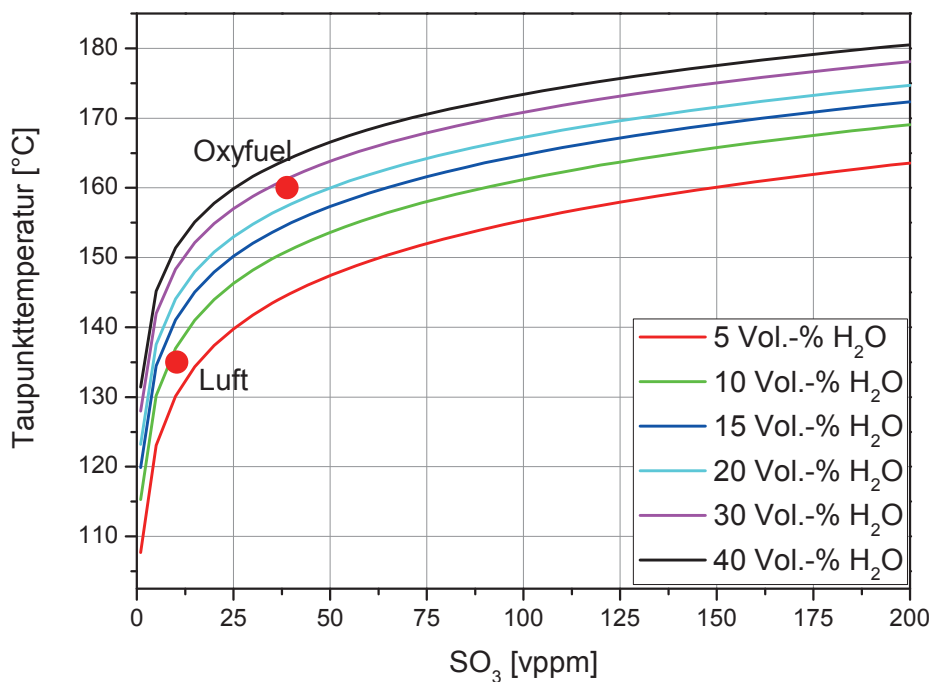
ungereinigte Rauchgasrezirkulation. Bei einer bezogenen Konversionsrate von 1 ist im Oxyfuel-Prozess neben der Steigerung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration um den Faktor 5,7 auch eine Steigerung der Schadstoffkonzentrationen um den gleichen Faktor von 5,7 zu erwarten (Linie ungereinigte Rezirkulation). Durch den Einsatz von Rauchgasreinigungsanlagen für  $\text{SO}_x$  und  $\text{NO}_x$  kann dieser Wert bei einer Konversionsrate von 1 für diese beiden Schadstoffe auf 1,9 abgesenkt werden (Linie gereinigte Rezirkulation). Je nach Abtrennungsraten in den Rauchgasreinigungsanlagen ergeben sich lineare Verläufe die zwischen der oberen und mittleren Linie liegen [84]. **Abbildung 5** ist zu entnehmen, dass sich für  $\text{NO}_x$  bei ungereinigter Rezirkulation eine so geringe bezogene Konversionsrate ergibt, dass die bezogene  $\text{NO}_x$ -Konzentration nur geringfügig oberhalb der Konversionsrate einer vollständig von  $\text{NO}_x$  befreiten Rezirkulation liegt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass über die Rezirkulation eingetragenes  $\text{NO}_x$  im Feuerraum wieder reduziert wird [83] [20] [18] [85]. Der Einsatz einer  $\text{DeNO}_x$  stromaufwärts der Rauchgasrezirkulation ist somit nicht sinnvoll, weil der Aufwand kaum Auswirkungen auf die  $\text{NO}_x$ -Konzentration im Rauchgas hat. Eine Tail-End-Variante der Entstickung ist sinnvoller, um den Einsatz von kostenintensivem Ammoniak auf ein Minimum zu begrenzen (siehe **Abbildung 17**). Die Steigerung der  $\text{SO}_x$ -Konzentrationen liegt für beide Linien unter der erwarteten Steigerung um 5,7 (ungereinigt) bzw. 1,9 (vollständig gereinigt). Dies ist auf die Rückhaltung von  $\text{SO}_x$  im Flugstaub zurückzuführen. Da auch die Flugstaubfracht des Rauchgases erhöht ist, sinkt die Konversionsrate bei einer ungereinigten Rezirkulation deutlicher ab als bei einer gereinigten Rezirkulation.

Die Konzentrationen von  $\text{SO}_x$  lassen sich durch die Position der Rauchgasreinigungsanlagen im Prozess deutlich beeinflussen. In **Abbildung 1** ist die primäre Rezirkulation des Prozesses entstaubt und entschwefelt und die sekundäre Rezirkulation des Prozesses nur entstaubt. Daraus würde sich für das  $\text{SO}_x$  eine Konzentrationssteigerung gegenüber dem Luftfall zwischen den beiden oberen Linien in **Abbildung 5** ergeben. Eine genaue Betrachtung dieser verschiedenen Varianten ist in [84] zusammengestellt. Die Zusammensetzung des Brennstoffs begrenzt die Möglichkeiten, die Anordnung der Rauchgasreinigungsanlagen im Prozess zu variieren. Ein schwefelreicher Brennstoff führt zu einer hohen  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Rauchgas. Da die Konversionsrate von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  beim Oxyfuel-

Prozess ebenso wie im Luftfall bei 2 % liegt [86], steigt auch die  $\text{SO}_3$ -Konzentration in gleichem Maße an. Zusammen mit den höheren Wasserkonzentrationen stellt sich eine erhöhte Taupunkttemperatur des Rauchgases ein. Die in **Abbildung 6** dargestellten Verläufe der Taupunkttemperatur sind nach der Formel von Verhoff und Banhero berechnet [87]:

$$\frac{1000}{T_{\text{DP}}} = 2,276 - 0,0294 \ln(p_{\text{H}_2\text{O}}) - 0,0858 \ln(p_{\text{H}_2\text{SO}_4}) + 0,0062 \ln(p_{\text{H}_2\text{SO}_4}) \ln(p_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (2-4)$$

Dabei sind  $T_{\text{DP}}$  die Taupunkttemperatur der Schwefelsäure im Rauchgas in K und  $p_i$  sind die Partialdrücke von Wasser und Schwefelsäure im Rauchgas in mmHg.



**Abbildung 6: Schwefelsäuretaupunkttemperatur für Rauchgase in Abhängigkeit von den  $\text{SO}_3$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen im Rauchgas nach [87]; Punkte: Ergebnisse südafrikanische Steinkohle**



## Der Oxyfuel-Prozess mit kryogener LZA

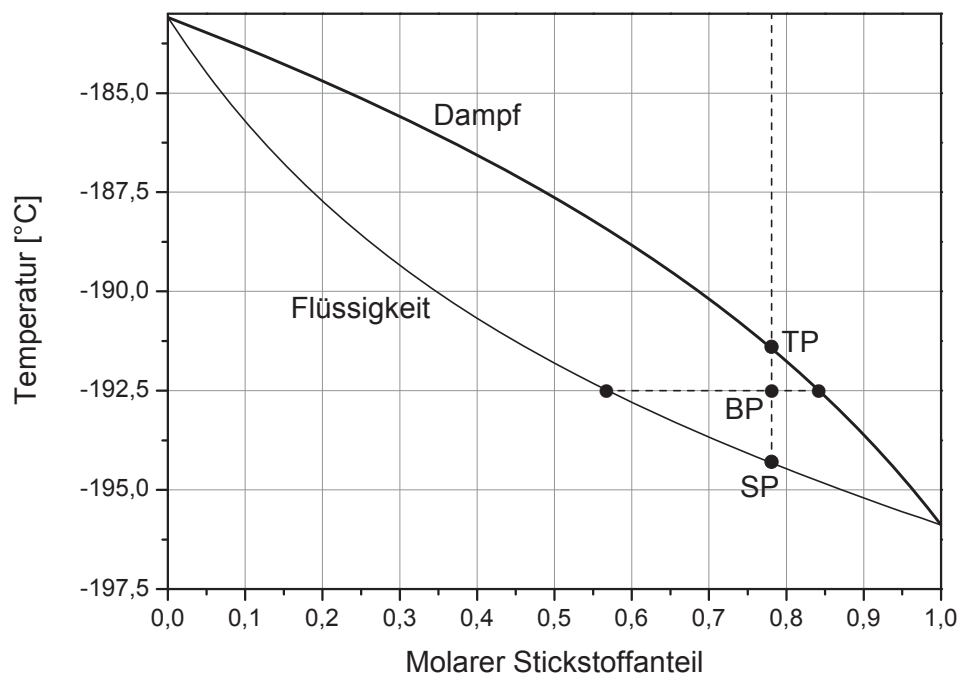
Unter der Annahme, dass unter den gegebenen Randbedingungen eine vollständige Umsetzung des  $\text{SO}_3$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stattfindet, ergeben sich die in **Abbildung 6** dargestellten Verläufe. Die Taupunkttemperatur steigt im Oxyfuel-Prozess verglichen mit dem Luftfall an. Dabei können, je nach Brennstoffzusammensetzung und Prozessanordnung, Werte von über  $180\text{ }^\circ\text{C}$  erreicht werden. Bei der Prozessauslegung ist also darauf zu achten, dass beispielsweise in den Rauchgaskanälen und der Mühle die Taupunkttemperatur des Rauchgases nicht unterschritten wird, um Niedertemperaturkorrosion zu vermeiden. Zusätzlich ist zu beachten, dass es ab  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen von  $4000\text{ vppm}$  im Dampferzeuger zu Hochtemperaturkorrosion kommen kann [88]. Die Gestaltung des Prozesses und der Rauchgasentschwefelung muss diese Korrosionsgefahren berücksichtigen.

Wie für die  $\text{SO}_x$ - und die  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen kann auch für die FS-Konzentrationen eine entsprechende Steigerungsrate im Oxyfuel-Betrieb gegenüber dem Luftfall erwartet werden. Die Konzentration an FS ist durch die Gebläse im Prozess begrenzt. Das sind in diesem Fall der Saugzug, das primäre Rezirkulationsgebläse und das sekundäre Rezirkulationsgebläse. Ab Staubkonzentrationen von über  $500\text{ mg/m}^3$  (i.N.) und Temperaturen von  $190^\circ\text{C}$  können keine Axialgebläse mehr eingesetzt werden. Radialgebläse sind bis zu Staubkonzentrationen von  $50000\text{ mg/m}^3$  (i.N.) und Temperaturen von  $400^\circ\text{C}$  einsetzbar [89]. Die gewünschte Art der Gebläse muss also bei der Auslegung des Elektrofilters und der Prozessanordnung berücksichtigt werden.

## 2.4 Kryogene LZA

Die Bereitstellung des Sauerstoffs aus der Luft kann durch verschiedene Prozesse erfolgen. Möglichkeiten sind die kryogene Luftzerlegung [90], Adsorptions- [91] [92] und Membranprozesse [93] [71] [72]. Adsorptions- und Membranprozesse befinden sich zur Trennung von Luft noch im Labormaßstab. Diese Prozesse sind also in der zur Versorgung eines Kohlekraftwerks notwendigen Größe in naher Zukunft nicht kommerziell verfügbar. Die kryogene Luftzerlegung ist seit Jahrzehnten Stand der Technik und auch für die Bereitstellung der benötigten großen Mengen an Sauerstoff geeignet. Der Prozess basiert darauf, Luft zu verflüssigen und mit Hilfe thermischer Trennverfahren das Stoffgemisch aus Stickstoff, Sauerstoff, Argon

und weiteren Gasen zu trennen. Zur Verflüssigung von Luft muss diese auf unterkritische Temperaturen abgekühlt werden. Bei Stoffgemischen wie Luft existieren zwei kritische Punkte [90]. Der Faltenpunkt ist der entscheidende und liegt bei  $-140,73\text{ °C}$  und  $37,74\text{ bar}$ . Unterhalb dieses Drucks und der dazu gehörigen Temperaturen ist es möglich, Luft zu verflüssigen, sodass mit thermischen Trennverfahren, wie der Rektifikation, die einzelnen Bestandteile abgetrennt werden können. Das Prinzip der Rektifikation nutzt, dass die einzelnen Bestandteile eines Stoffgemisches unterschiedliche Siede- und Taupunkte aufweisen. Befindet sich das Gemisch in teilverflüssigtem also zweiphasigem Zustand und im Gleichgewicht, weisen die Dampf- und die Flüssigkeitsphase unterschiedliche Zusammensetzungen auf [94] [95]. Für das Zweistoffgemisch Sauerstoff/Stickstoff ist dieses Verhalten bei einem Druck von 1 bar in **Abbildung 7** in Form einer Siedelinse dargestellt.



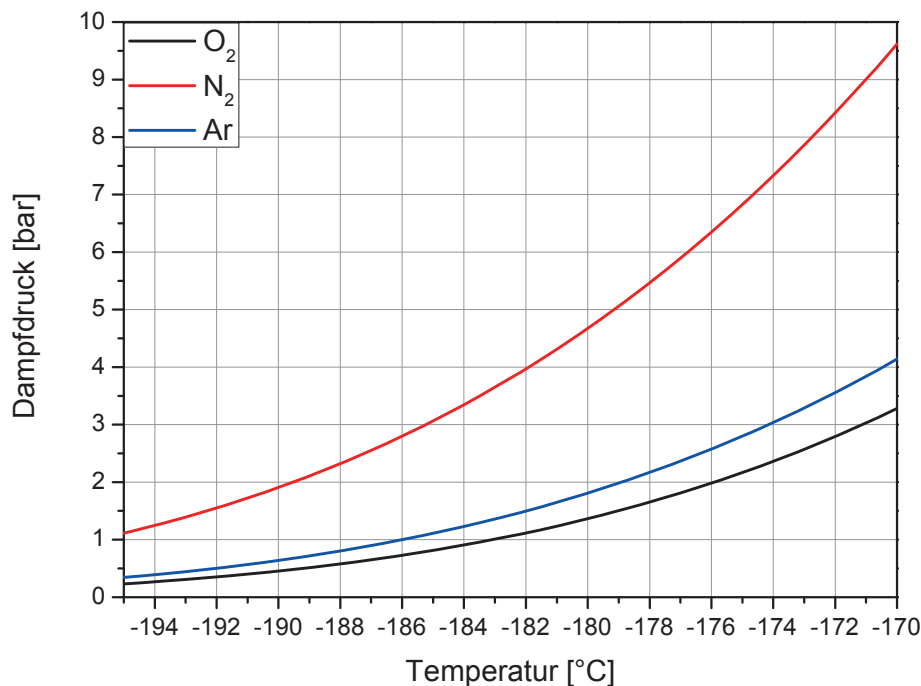
**Abbildung 7:** Siedelinse des Zweistoffgemisches Sauerstoff/Stickstoff bei einem Druck von 1 bar [96]; TP bezeichnet den Taupunkt und SP den Siedepunkt des Gemisches; BP bezeichnet den Betriebspunkt der Trennstufe



## Der Oxyfuel-Prozess mit kryogener LZA

Die Dampflinie gibt die Zusammensetzung der Dampfphase im Gleichgewichtszustand an und die Flüssigkeitslinie gibt die Zusammensetzung der Flüssigkeit im Gleichgewichtszustand an. Die schwerer siedende Komponente, in diesem Fall der Sauerstoff, reichert sich in der Flüssigphase an. Die leichter siedende Komponente, hier der Stickstoff, reichert sich in der Dampfphase an. Den Bereich innerhalb einer Kolonne, in dem dieser Vorgang abläuft, bezeichnet man als theoretische Trennstufe [94]. Der Dampf kann nun am oberen Ende der Trennstufe abgeführt werden und die Flüssigkeit kann nach unten abgeführt werden. In der Abbildung lässt sich erkennen, dass sich für die Temperatur von  $-192,5\text{ °C}$  im Punkt BP die Luft bei Vorliegen eines Phasengleichgewichts in eine Flüssigphase mit einer Stickstoffkonzentration von 0,57 und eine Dampfphase mit einer Stickstoffkonzentration von 0,83 aufteilt. Eine Rektifikation reiht mehrere solcher Trennstufen hintereinander, sodass sich bei Mehrkomponenten-Gemischen die schwer siedenden Gasbestandteile zum Sumpf der Trennkolonne und die leicht siedenden zum Kopf der Trennkolonne hin anreichern. Den Flüssigkeitsstrom, der in einer Kolonne nach unten strömt, bezeichnet man als Rücklaufstrom. Die Temperatur steigt in der Kolonne also nach unten hin an. Für detaillierte Ausführungen zur Rektifikation wird auf die Fachliteratur verwiesen [94] [95] [90]. Ziel bei der Zerlegung von Luft ist es, eine notwendige Reinheit des Produktstroms (für den Oxyfuel-Prozess ist der Sauerstoff das Zielprodukt) zu gewährleisten und gleichzeitig eine hohe Ausbeute sowie einen geringen Energiebedarf zu erreichen. Die erforderliche Reinheit des gewonnenen Sauerstoffs ergibt sich aus dem jeweiligen Prozess, für den der Sauerstoff benötigt wird. Die LZA stellt den größten Eigenverbraucher eines Oxyfuel-Kraftwerks dar. Aus diesem Grund wird angestrebt deren Bedarf möglichst weit zu verringern. Verschiedene Untersuchungen haben ergeben, dass es für den kombinierten Energiebedarf von GPU und LZA Vorteile hat, die Sauerstoffreinheit von 99,5 Vol.-% (trocken) auf niedrigere Werte abzusenken [92] [97] [17] [75]. Dies liegt darin begründet, dass ab einer  $\text{O}_2$ -Konzentration von 97 Vol.-% (trocken) die Abtrennung des Stickstoffs aus dem Sauerstoffprodukt nahezu abgeschlossen ist. Eine weitere Steigerung der  $\text{O}_2$ -Konzentration kann nur noch durch die Abtrennung von Argon erreicht werden [92]. Die Dampfdruckkurve von Argon liegt zwischen der von Stickstoff und Sauerstoff (siehe **Abbildung 8**). Deshalb wandert das Argon normalerweise in der Trennkolonne zwischen Sumpf und Kopf hin und her und reichert sich eher im Sauerstoffprodukt an [90]. Da die Dampfdruckkurve von

Argon deutlich näher an der des Sauerstoffs liegt ist es aufwendiger Argon aus dem Sauerstoffprodukt zu entfernen als Stickstoff. Bei einer Steigerung der O<sub>2</sub>-Konzentration auf über 95 Vol.-% (trocken) ergibt sich eine fallende O<sub>2</sub>-Abtrennungsrate, da bei der Trennung des Argons aus dem Sauerstoffprodukt Sauerstoff mit verdampft und so mit dem gasförmigen Stickstoff den Prozess verlässt [90].



**Abbildung 8: Dampfdruckkurven von Stickstoff, Sauerstoff und Argon in Abhängigkeit von der Temperatur; mit [96] berechnet**

Weiterhin ist ein höherer Prozessdruck notwendig. Daraus ergibt sich bei höheren O<sub>2</sub>-Konzentrationen im O<sub>2</sub>-Produktstrom ein überproportional zunehmender spezifischer Energiebedarf für den Zerlegungsprozess [92]. Aus diesem Grund wird für den Oxyfuel-Prozess eine O<sub>2</sub>-Konzentration von 95 Vol.-% (trocken) angestrebt. Stand der Technik sind Doppelsäulen-Prozesse, die aus einer Hoch-(HD) und einer Niederdrucksäule (ND) bestehen. Für die angestrebten O<sub>2</sub>-Konzentrationen können aber auch Dreisäulen-Prozesse eingesetzt werden [92] [75] [98] [77], die ei-



## Der Oxyfuel-Prozess mit kryogener LZA

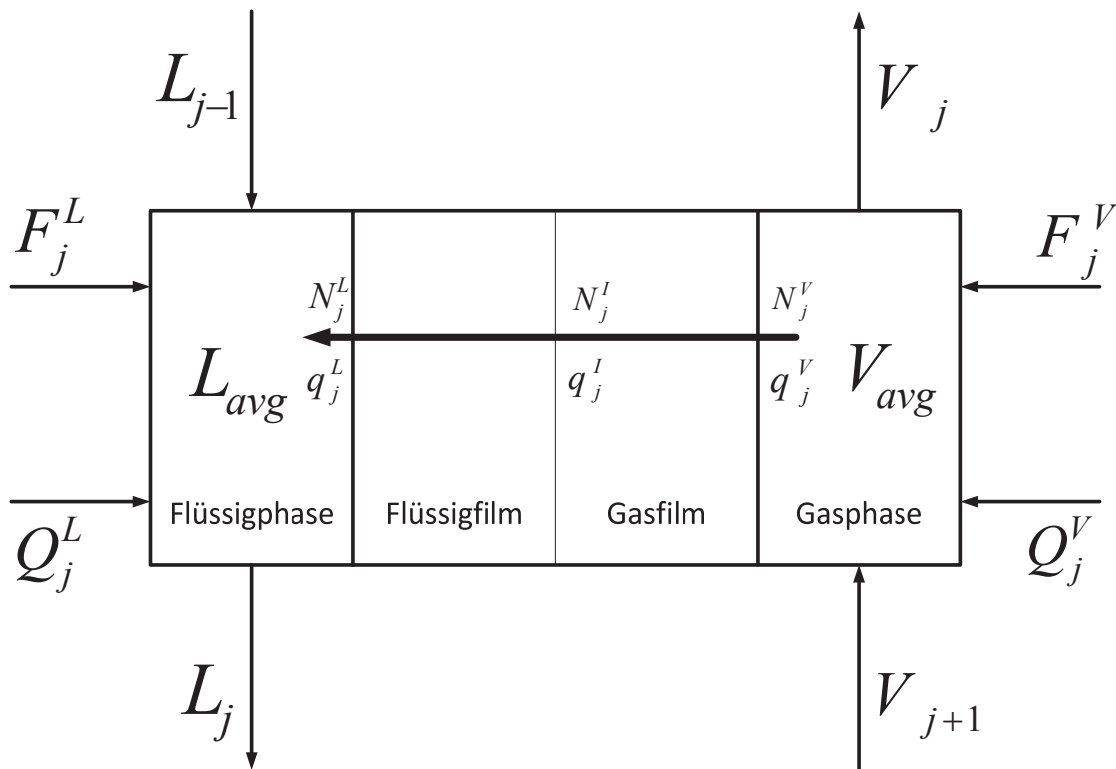
nen geringeren spezifischen Energiebedarf als der Doppelsäulen-Prozess aufweisen, allerdings noch nicht großtechnisch umgesetzt sind.

### 2.4.1 Wärme-und Stoffübergang in der LZA

Die Destillationskolonnen der LZA können entweder als Gleichgewichtsstufen oder als „Rate-based“-Trennstufen berechnet werden. Trennstufen beziehen sich bei einer Bodenkolonne auf einen physikalischen Boden in der Kolonne. Bei einer Packungskolonne bezieht sich eine Trennstufe auf einen bestimmten Höhenabschnitt der Packung [94] [95].

Beim Gleichgewichtsmodell wird angenommen, dass sich die, eine Trennstufe verlassende, Gas- und Flüssigphase im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Beide Phasen weisen den gleichen Druck, die gleiche Temperatur und das gleiche chemische Potential auf. Die Vorgänge in einer Trennstufe werden dabei nicht detailliert betrachtet. Um die Gleichgewichtsstufen realen Stufen anzupassen, können Faktoren zur Anpassung des Stufenwirkungsgrades genutzt werden [99].

Das „Rate-based“-Modell betrachtet auch die Vorgänge innerhalb einer Trennstufe der Kolonne. Hier wird angenommen, dass sich das Gleichgewicht nicht zwischen den beiden austretenden Fluidströmen einstellt, sondern an der Gas-/Flüssig-Grenzfläche. Zur Bestimmung der Austrittsströme müssen Wärme- und Stofftransport an der Grenzfläche berechnet werden. Dafür wird häufig der Ansatz („Four-flow approach“) von Taylor und Krishna [99] genutzt, der auch in dieser Arbeit verwendet wird. Der Ansatz unterscheidet die beiden Hauptphasen gasförmig und flüssig sowie eine Grenzschicht, die aus einem flüssigen und einem gasförmigen Film besteht (siehe **Abbildung 9**). In der Abbildung sind die flüssige und gasförmige Phase dargestellt, welche die Stufe im Gegenstrom durchströmen. Die Gasphase steigt in der Kolonne auf und die Flüssigphase rieselt in der Kolonne nach unten. Die Eigenschaften der Phasen werden im Modell zwischen den Ein- und Austrittskonzentrationen gemittelt, was genauere Ergebnisse liefert als das Gleichgewichtsmodell. An den Kontaktstellen der beiden Phasen bildet sich eine Grenzfläche aus, die im Modell in einen flüssigen und einen gasförmigen Film unterschieden wird. Der Wärmetransport ( $q_j$ ) und der Stofftransport ( $N_j$ ) zwischen den beiden Phasen findet ausschließlich über diese Grenzschicht statt.



**Abbildung 9: Modell einer theoretischen Trennstufe für eine „Rate-based“-Trennstufe im Gegenstrommodell [96]**

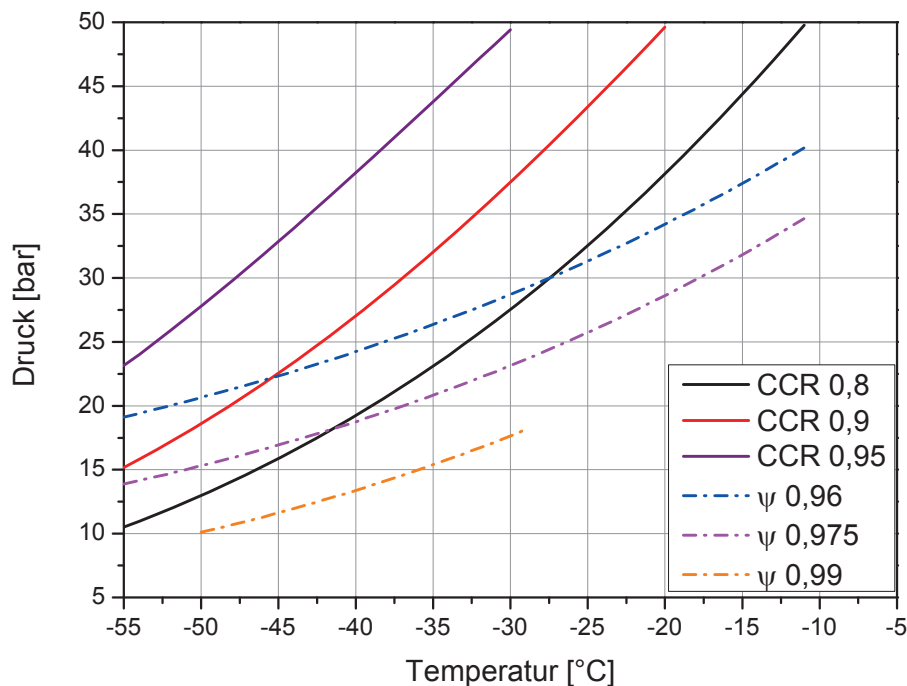
Zur Berechnung dieser Transporte ist die Bestimmung von Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten sowie der Fläche der Grenzschicht notwendig. Dazu sind verschiedene Methoden und Korrelationen verfügbar. Zur Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten und der Grenzschichtfläche wird in dieser Arbeit in *AspenPlus*<sup>®</sup> die Korrelation von Bravo et al. [100] genutzt, die sich für die Berechnung der hier verwendeten strukturierten Packungen eignet. Der Stoffübergang wird dann mit diesen Stoffübergangskoeffizienten nach Krishna und Standard [99] bestimmt. Zur Bestimmung der Wärmeübergangskoeffizienten wird in dieser Arbeit die Methode von Chilton und Colburn [99] genutzt. Die benötigten Gleichgewichtszustandsdaten werden über die Peng-Robinson-Zustandsgleichung [101] mit Boston-Mathias Extrapolation [102] bestimmt (siehe Kapitel 2.5.1).



## 2.5 Partielle Kondensation zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung

Das Rauchgas des Oxyfuel-Prozesses weist in Abhängigkeit von der Reinheit des Sauerstoffstroms aus der LZA, vom Sauerstoffüberschuss im Dampferzeuger und von der Falschlufتمenge im Prozess eine CO<sub>2</sub>-Konzentration von 70-90 Vol.-% (trocken) auf [17]. Der Falschlufteintrag wird angegeben in % des Rauchgasmassestroms am Austritt des Dampferzeugers. Als CO<sub>2</sub>-Konzentration im GPU-Produkt  $\psi$  werden Werte von 70-90 Vol.-% (trocken) nicht ausreichen, um das Rauchgas direkt in Speicher einlagern zu können. In der Literatur finden sich meistens geforderte  $\psi$  von mindestens 96 Vol.-% (trocken) [13] [9] [7]. Problematisch sind vor allem die H<sub>2</sub>O-Konzentration, die O<sub>2</sub>-Konzentration sowie verbliebene Restkonzentrationen an SO<sub>x</sub> und NO<sub>x</sub>. In der Pipeline können diese bei Vorliegen von flüssigem Wasser zu Korrosion führen [103]. Im Speichergestein könnte es ebenfalls zu Oxidation oder Säurebildung kommen, wobei hier das enthaltene Rest-O<sub>2</sub> besonderer Beachtung bedarf [13] [9] [7]. Um das CO<sub>2</sub> aufzubereiten und eine entsprechende Qualität zu erreichen, kann eine partielle Kondensation des Rauchgases genutzt werden. Dazu wird das Rauchgas nach dem Rauchgaskondensator (siehe **Abbildung 1**) verdichtet und abschließend in einem Molsieb entfeuchtet. Im Anschluss folgt der eigentliche Trennprozess, bei dem das Gemisch zunächst teilverflüssigt wird und durch Phasentrennung eine Anhebung der CO<sub>2</sub>-Konzentration im flüssigen Produkt erreicht wird. Für eine einstufige partielle Kondensation ist das Kondensationsverhalten des CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas in **Abbildung 10** dargestellt [80]. Es ist zu erkennen, dass die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  und die CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR voneinander abhängen. Ein hohes CCR wird bei hohen Drücken und niedrigen Temperaturen erzielt. Durch Absenken der Temperatur und Anheben des Drucks gehen mehr der im Rauchgas enthaltenen Verunreinigungen in die Flüssigphase über, was zu einem Absinken von  $\psi$  führt. Ein steigendes CCR bedeutet also gleichzeitig ein sinkendes  $\psi$ . Hinzu kommt die Abhängigkeit dieser beiden Größen von der CO<sub>2</sub>-Konzentration im eintretenden Rauchgasstrom. Eine höhere CO<sub>2</sub>-Konzentration im eintretenden Rauchgas ermöglicht ein höheres CCR und ein höheres  $\psi$  [80] [104]. Es sind also ein möglichst geringer Falschlufteintrag in den Oxyfuel-Prozess und eine geringe Sauerstoffzahl bei der Verbrennung anzustreben. Wie bereits in Kapitel 2.4 beschrieben, begünstigt auch eine hohe O<sub>2</sub>-Konzentration im Sauerstoffstrom aus der LZA ein hohes  $\psi$  und ein hohes CCR in

der GPU, allerdings wiegt der Gewinn in der GPU den dann erforderlichen Mehraufwand in der LZA nicht auf [17]. Um eine Kondensation des CO<sub>2</sub> mit einem CCR von über 80 % und einem  $\psi$  von über 96 Vol.-% zu erreichen, ist eine Abkühlung auf Temperaturen zwischen -25 °C und -54 °C notwendig. Bei höheren Temperaturen werden nur geringe Mengen kondensiert und niedrigere Temperaturen sind nicht zulässig, da es bei -56 °C zur Bildung von Trockeneis kommt [80]. In **Abbildung 10** lässt sich erkennen, dass bei einem Mindest- $\psi$  von 96 Vol.-% (trocken) ein CCR von 90 % schwer zu erreichen ist und dass ein CCR von 95 % nicht zu erreichen ist.



**Abbildung 10:** CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  und Abtrennungsrate CCR bei einer einstufigen Kondensation als Funktion von Druck und Temperatur für ein Oxyfuel-Rauchgas nach [80]; Sauerstoffreinheit der LZA 95 Vol.-% (trocken); Falschlufteintrag 2 %

Die in **Abbildung 10** dargestellte einstufige Kondensation ist die einfachste Lösung zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung. In der Literatur und in den Pilotanlagen hat sich die zweistufige partielle Kondensation zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung durchgesetzt [19] [38] [81] [105].



## Der Oxyfuel-Prozess mit kryogener LZA

Diese weist gegenüber der einstufigen Variante Vorteile im Energiebedarf auf [35]. Der Prozess der Abtrennung kann sehr unterschiedlich gestaltet werden. Der wesentliche Unterschied ist die Art der Kältebereitstellung für die Prozesse. Es kann eine externe Kühlung [32] oder eine interne Kühlung [38] [81] [105] vorgesehen werden. Bei diesen Prozessen wird ein CCR von 90 % angestrebt [38] [81] [105]. Die Berechnung der Zusammensetzungen der flüssigen und der gasförmigen Phase während der partiellen Kondensation erfolgt über das Phasengleichgewicht.

### 2.5.1 Phasengleichgewicht bei der partiellen Kondensation in der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsanlage

Zur Bestimmung des Phasengleichgewichts gasförmig-flüssig eines Stoffgemisches bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen stehen verschiedene kubische Zustandsgleichungen zur Verfügung. Mit Hilfe dieser Gleichungen kann bei Vorliegen von zwei Phasen (gasförmig-flüssig) im Gleichgewicht die Zusammensetzung der Phasen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur bestimmt werden. Die Gleichungen basieren auf der van-der-Waals-Gleichung [94] [95], die eine Erweiterung des idealen Gasgesetzes darstellt und den kondensierten Zustand berücksichtigt:

$$p = \frac{RT}{v_m - b} - \frac{a}{v_m^2} \quad (2-5)$$

Ausgehend von dieser Gleichung wurden verschiedene kubische Zustandsgleichungen entwickelt. Die Redlich-Kwong-Soave-Gleichung [106] und die Peng-Robinson-Gleichung [101] mit Boston-Mathias Extrapolation [102] (zur zuverlässigen Bestimmung von  $\gamma_i(T)$  auch für leichte Gase nahe dem kritischen Punkt (siehe Gleichung (2-11)) gehören hier zu den am häufigsten verwendeten Gleichungen. Die Peng-Robinson-Gleichung wurde für die Beschreibung der Kondensation von Rauchgasen in Oxyfuel-Prozessen erfolgreich eingesetzt [80]:

$$p = \frac{RT}{v_m - b} - \frac{a(T)}{v_m^2 + 2bv_m - b^2} \quad (2-6)$$

$$a(T) = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K x_i x_j a_{ij} \quad (2-7)$$



$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \text{ mit } k_{ij} = k_{ji} \quad (2-8)$$

$$a_i = a_{c,i} \gamma_i(T) \quad (2-9)$$

$$a_{c,i} = 0,45724 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{p_{c,i}} \quad (2-10)$$

$$\gamma_i(T) = \left[ \exp \left[ 1 - \frac{1}{1 + \frac{f_{\omega,i}}{2}} \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}} \right) \right] \right]^2 \quad (2-11)$$

$$f_{\omega,i} = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2 \quad (2-12)$$

$$b = \sum_{i=1}^K x_i b_i \quad (2-13)$$

$$b_i = 0,0778 \frac{R T_{c,i}}{p_{c,i}} \quad (2-14)$$

Der Attraktionsparameter  $a$  und das Covolumen  $b$  ergeben sich für Reinstoffe aus den kritischen Daten und dem azentrischen Faktor  $\omega_i$ . Für Gemische müssen die entsprechenden Werte  $a_{ij}$  und  $b_i$  über Mischungsregeln bestimmt werden. Hier wird, wie in [80], die van-der-Waals-Mischungsregel genutzt. Mit experimentellen Daten in Form der binären Interaktionsparameter  $k_{ij}$  können so die Parameter  $a_{ij}$  und  $b_i$  bestimmt werden [80].

Bei Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts bei der Stofftrennung sind die Temperatur, der Druck und die Fugazität für die einzelnen Bestandteile in Gas- und Flüssigphase gleich. Auf diese Weise können mit der kubischen Zustandsgleichung das Phasengleichgewicht und die Zusammensetzung der beiden Phasen bestimmt werden. Die binären Interaktionsparameter  $k_{ij}$  werden für die Stoffkombinationen  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2/\text{Ar}$ ,  $\text{CO}_2/\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2/\text{CO}$  und  $\text{CO}_2/\text{SO}_2$  aus [80] entnommen. Alle weiteren Interaktionsparameter sind den Datenbanken von *AspenPlus*<sup>®</sup> entnommen.



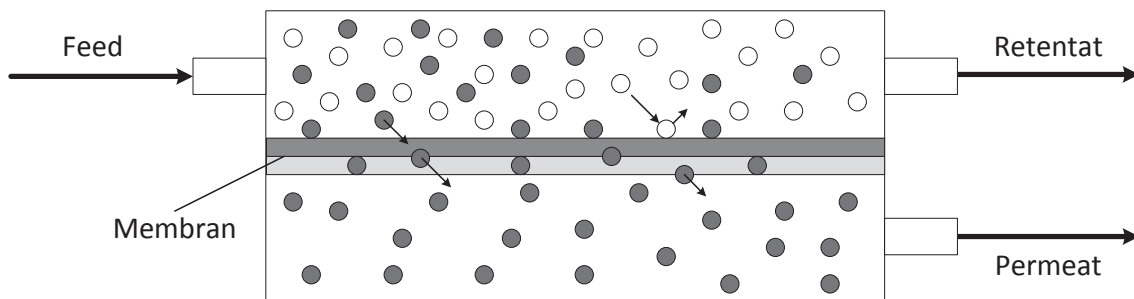
### 3 Der Oxyfuel-Prozess mit erhöhter CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate (CCR)

Bei dem in Kapitel 2 beschriebenen Oxyfuel-Prozess mit kryogener LZA wird die CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR auf ca. 90 % begrenzt, da darüber hinaus der Eigenbedarf der GPU überproportional mit CCR ansteigt und zusätzlich die CO<sub>2</sub>-Konzentration im GPU-Produktstrom  $\psi$  unter 96 Vol.-% absinken kann (siehe **Abbildung 2**). Mit den bisher betrachteten Prozessen kann CCR nicht weit über 90 % erhöht werden, da kein ausreichendes  $\psi$  mehr gewährleistet werden kann. Eine solche Steigerung lässt sich realisieren, indem der GPU-Prozess um einen weiteren Abtrennungsprozess ergänzt wird. Dieser Prozess erhöht CCR durch Behandlung des Ventgases, sodass der GPU-Prozess dadurch weiterhin in seinem optimierten Betriebspunkt betrieben werden kann. Das Ventgas enthält in Abhängigkeit von den Randbedingungen in der GPU noch ca. 10 % des mit dem Rauchgas der GPU zugeführten CO<sub>2</sub>-Stroms. Zur Abtrennung dieser Restmengen an CO<sub>2</sub> kommen aufgrund der Eigenschaften des Ventgases und der Prozessführung verschiedene Verfahren in Frage. Das Ventgas ist aufgrund der Prozessführung nach dem zweiten Abtrenner (siehe Kapitel 2.5) bei niedriger Temperatur und hohem Druck verfügbar. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration liegt je nach Gestaltung des Gesamtprozesses und der GPU bei 20-46 Vol.-% (trocken). Dabei ergeben sich niedrige Konzentrationen bei hohem CCR und hohe Konzentrationen bei niedrigen CCR (vgl. Kapitel 4.5). Dies sind gute Randbedingungen, um einen Membranprozess oder einen Adsorptionsprozess zur Abtrennung zu nutzen [33]. Das verfügbare Druckniveau kann dabei soweit notwendig als Triebkraft für die Gastrennung genutzt werden. So lässt sich ein möglichst geringer Eigenbedarf für die Erhöhung von CCR erreichen. In der Literatur gibt es für den Einsatz eines zusätzlichen Abtrennungsverfahrens im Ventgas verschiedene Vorgehensweisen und Prozesse [38] [35] [37]. In dieser Arbeit werden zur Steigerung von CCR ein Membran- und ein Adsorptionsprozess

betrachtet. Mit Hilfe der zusätzlichen CO<sub>2</sub>-Abtrennung kann das CCR des Oxyfuel-Prozesses auf bis zu 99 % gesteigert werden [33].

### 3.1 Polymermembranen

Membranen sind Trennkörper, die zur Gastrennung von Gemischen eingesetzt werden, da sie je nach Ausführung für einzelne Gase durchlässig sind [107]. Membranen können aus verschiedenen Materialien hergestellt werden, welche die Eigenschaften der Membran bestimmen. Für die Abtrennung von CO<sub>2</sub> bei Temperaturen zwischen 0-100°C zeichnen sich Polymermembranen durch gute Trenneigenschaften aus und sind Gegenstand vieler aktueller Forschungsvorhaben [108] [58] vor allem im Bereich der Post-Combustion-Abtrennung [54] [55]. Es gibt verschiedene Arten der Permeation [107]. Hier wird nur die Gaspermeation betrachtet, da keines der beteiligten Gase während der Gastrennung den Aggregatzustand ändert. Für die Gaspermeation werden hauptsächlich dichte Membranen verwendet [55]. In **Abbildung 11** ist ein Membranmodul dargestellt [55], das die Vorgänge bei der Stofftrennung verdeutlicht.



**Abbildung 11: Vereinfachte Darstellung eines Membranmoduls zur Trennung eines Zweistoff-Gemisches im Gleichstrom [55]**

Zunächst wird ein Mehrstoffgemisch (in diesem Fall ein Zweistoffgemisch) als Feed-Strom der Membran zugeführt. Als Triebkraft für die Permeation muss ein Partialdruckgefälle zwischen der Feed-Seite und der Permeatseite der Membran vorhanden sein. Die Trennleistung einer Membran wird durch den Membrandurchfluss und die Selektivität der Membran gegenüber den verschiedenen Bestandteilen des Gemisches charakterisiert. Die prozessbestimmenden





## Der Oxyfuel-Prozess mit erhöhter CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate (CCR)

Kennwerte einer Membran sind dabei die Permeabilität  $\Omega_i$ , die Membrandicke  $\delta_M$  und die Selektivität  $\alpha_{i,j}$ . Das Lösungs-Diffusions-Modell (LDM) beschreibt die Gaspermeation in Membranen [109]. Bei diesem Modell ist die Diffusion der Haupttransportmechanismus durch die Membran.

Nach dem LDM erfolgt die Permeation der Gasmoleküle durch die Membran in drei Stufen:

- Absorption der Moleküle auf der Feedseite bei hohem Partialdruck,
- Diffusion der Moleküle durch die Membran (Ficksches Gesetz),
- Desorption der Moleküle auf der Permeatseite bei niedrigem Partialdruck.

Die Permeabilität  $\Omega_i$  des Stoffs  $i$  ergibt bezogen auf die Dicke der Membran die Permeanz  $\Theta_i$ , welche gleich dem Produkt aus Diffusionskoeffizient  $D_i$  und Löslichkeitskoeffizient  $S_i$  ist [110]:

$$\Theta_i = \frac{\Omega_i}{\delta_M} = D_i S_i \quad (3-1)$$

Die ideale Selektivität  $\alpha_{i,j}$  einer Membran ist das Verhältnis der Permeabilität oder der Permeanz zweier Gase:

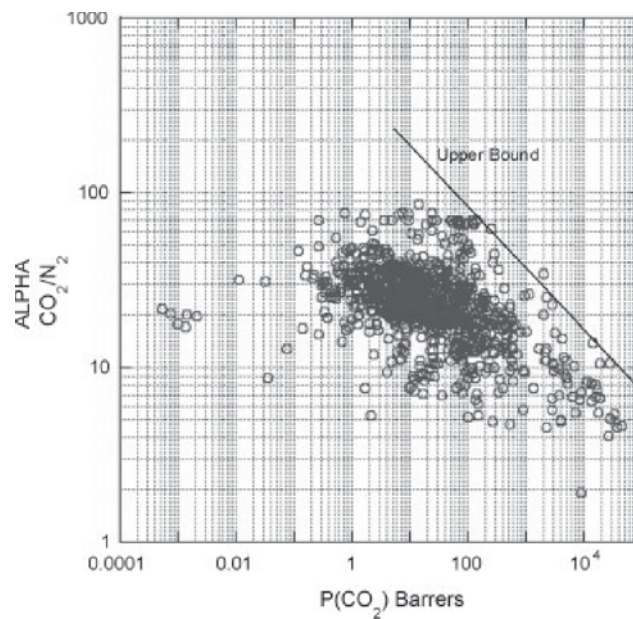
$$\alpha_{i,j} = \frac{\Omega_i}{\Omega_j} = \frac{\Theta_i}{\Theta_j} \quad (3-2)$$

Die Selektivität und die Permeanz beschreiben die wesentlichen Eigenschaften einer Membran und geben an, welche Trennleistung eine Membran erzielen kann. Durch sie ist festgelegt, welche CO<sub>2</sub>-Konzentration des Produktstroms ( $\phi$ ) und welche zusätzliche CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate (CCR<sub>Zus</sub>) erreichbar sind. Der molare Fluss  $J_i$  der Komponente  $i$  durch die Membran ergibt sich zu:

$$J_i = \frac{D S \Delta p_i}{\delta_M} \quad (3-3)$$

$\Delta p_i$  ist hier die Druckdifferenz der Partialdrücke der Komponente  $i$  über die Membran. Diese Grundzusammenhänge gelten für den diffusiven Transport von Molekülen durch die Membran. Es ist also eine hohe Permeanz bei hoher Selektivität an-

zustreben, was aufgrund der Abhängigkeit beider Größen voneinander bei diffusionsgetriebenem Transport nicht möglich ist. Dies ist in **Abbildung 12** dargestellt [109]. Auf der Ordinate ist die Selektivität von CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> und auf der Abszisse die Permeanz aufgetragen. Je höher die Permeanz ist, umso geringer wird die Selektivität. Die sich ergebende obere Grenze wird als „Upper Bound“ bezeichnet. Ausschließlich diffusionsgetriebene Transportmembranen liegen stets unterhalb des „Upper Bound“.

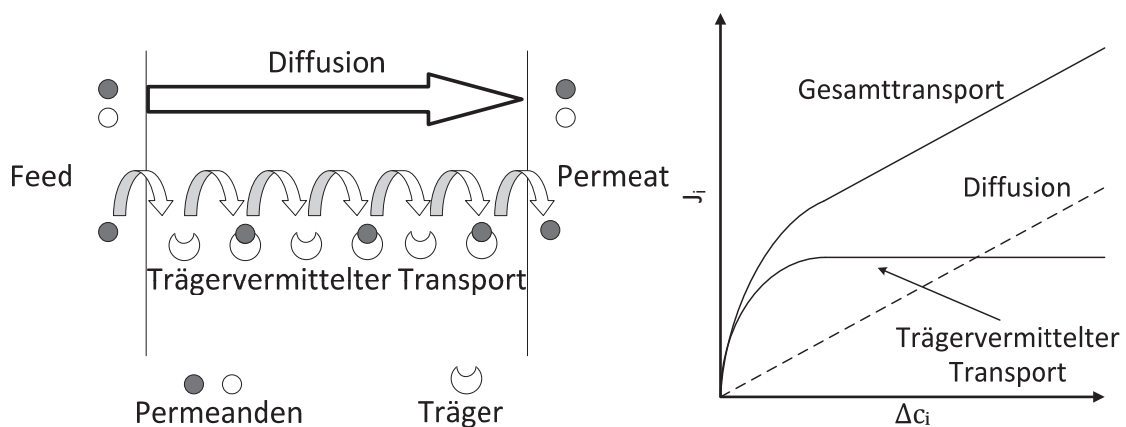


**Abbildung 12: Grenzen verfügbarer Membranen bezüglich Selektivität und Permeabilität nach Robeson [109]**

Bei Polymermembranen gibt es einen weiteren Transportmechanismus über fest in die Polymerstruktur integrierte Träger (Fixed Site Carrier) [55]. Dabei handelt es sich um chemische Verbindungen, die mit einem Zielgas selektiv und reversibel reagieren [107]. In **Abbildung 13** links ist schematisch der Unterschied zwischen trägervermitteltem Transport und Diffusionstransport durch die Membran dargestellt. Die Träger transportieren durch die reversible Reaktion mit einem Permeanden diesen durch die Membran. Zusätzlich findet weiterhin ein Transport durch Diffusion statt. Da die Träger selektiv sind, kann die Permeanz der Membran durch homogene Verteilung der Träger in der Membran für einzelne Gase gesteigert werden. Dies ist in **Abbildung 13** rechts dargestellt. Der trägervermittelte

## Der Oxyfuel-Prozess mit erhöhter CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate (CCR)

Transport  $J_i$  steigt sehr schnell über der Triebkraft  $c_i$  bis zu einem Sättigungszustand an. Zusätzlich steigt die Diffusion nach Gleichung (3-3) mit der Triebkraft linear an. Das bedeutet, dass der trägervermittelte Transport unterhalb des Sättigungsniveaus der Träger dominiert. Dadurch lassen sich hohe Permeanzen für einzelne Gasbestandteile ermöglichen, sodass die Selektivität selbst bei hohen Permeanzen auf hohem Niveau gehalten werden kann [107]. Aus diesem Grund weisen Trägermembranen mit CO<sub>2</sub>-selektiven Trägern bessere Trenneigenschaften als rein diffusionsgetriebene Membranen auf, um CO<sub>2</sub> aus dem Ventgas abzutrennen.

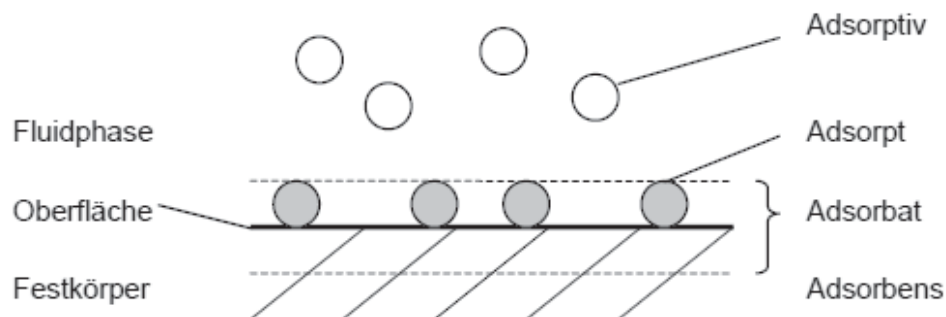


**Abbildung 13:** Links: Schema für trägervermittelten Transport und Diffusions-transport durch eine Membran [49]; rechts: Molarer Fluss über eine Membran in Abhängigkeit von der Triebkraft für trägervermittelten Transport und Diffusionstransport [49]

## 3.2 Druckwechseladsorption (DWA)

Die DWA ist ein Verfahren zur Trennung von Gasgemischen. Bei erhöhten Drücken wird Gas an einen Feststoff adsorbiert und bei geringen Drücken wieder desorbiert. Bei einer geeigneten Auswahl des Adsorbens werden einzelne Gase eines Gemisches in größeren Mengen adsorbiert als die übrigen Bestandteile. Dadurch wird die Konzentration der adsorbierten Komponente in dem den Feststoff überströmenden Gasgemisch verringert. In **Abbildung 14** ist das Grundprinzip der Adsorption schematisch dargestellt. Der Feststoff wird als Adsorbens bezeichnet und die adsorbierte Gasmenge als Adsorpt. Das noch in der Gasphase enthaltene

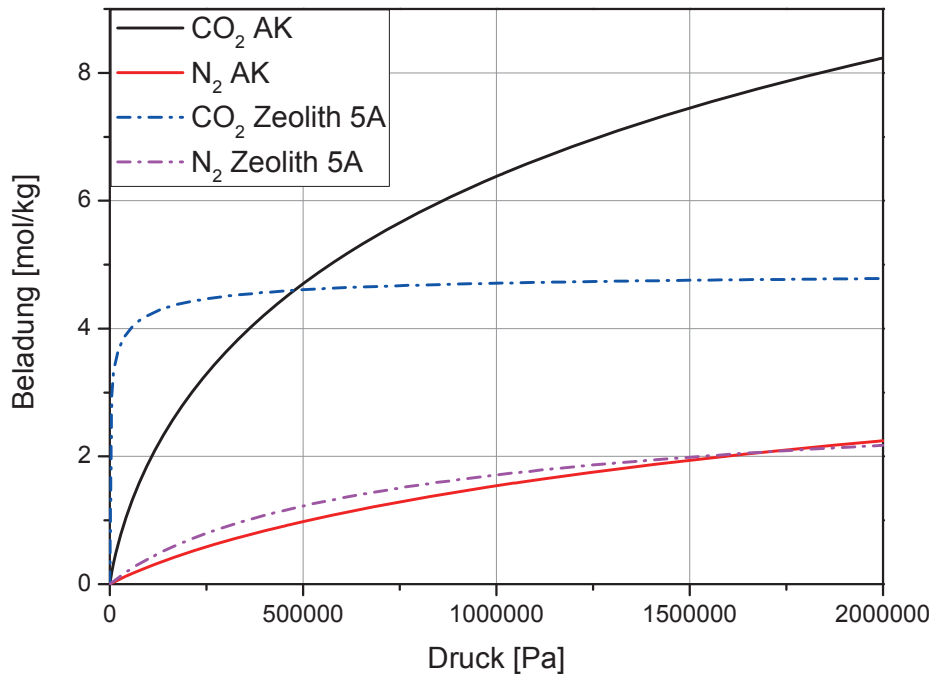
Zielgas ist als Adsorptiv definiert. Zur Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus Gasmischen mit Luftgasen haben sich Aktivkohle und Zeolithe durchgesetzt [111] (siehe **Abbildung 15**).



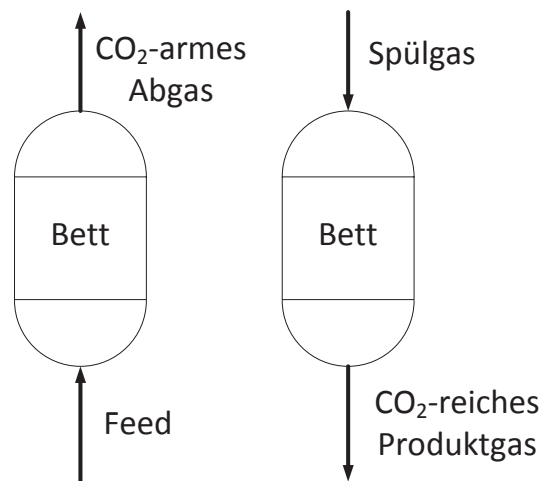
**Abbildung 14: Adsorption von Gasen auf Feststoffen [112]**

Die Adsorptionsisothermen für Aktivkohle D 47/3 und Zeolith 5A sind für CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> in **Abbildung 15** aufgetragen [111]. Der betrachtete Druckbereich liegt zwischen 0 und 20 bar. Es ist zu erkennen, dass beide Adsorbentien eine deutlich höhere Adsorption von CO<sub>2</sub> im Vergleich zu N<sub>2</sub> aufweisen. Weiterhin ist der Anstieg der Beladung des Zeolithes bei geringen Drücken sehr stark und erreicht dann Sättigungsniveau. Aktivkohle weist einen geringeren Anstieg der Beladung bei geringen Drücken auf, erreicht allerdings erst bei Drücken oberhalb des betrachteten Bereiches Sättigungsniveau. Der Prozess der DWA nutzt diese Verläufe der Beladung, um CO<sub>2</sub> bei hohen Drücken zu adsorbieren und bei geringen Drücken zu desorbieren. Dazu wird das zu trennende Gasmisch bei hohem Druck über ein Adsorptionsbett geführt (siehe **Abbildung 16**). Dargestellt ist links ein Bett im Adsorptionsbetrieb und rechts im Evakuierungsbetrieb. Im Adsorptionsbetrieb lagern sich das CO<sub>2</sub> und Teile der anderen Gase an das Adsorbens an. Das Bett wird bis zur Sättigungsgrenze beladen. Dies kann durch Messung der CO<sub>2</sub>-Konzentration im Abgasstrom überwacht werden. Nahe der Sättigung steigt die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Abgas an. Das Bett wird dann durch Ventile vom Feedstrom getrennt und auf einen geringeren Druck entspannt. In **Abbildung 15** ist zu erkennen, dass das Adsorbens dann bei gleicher Betttemperatur eine geringere Beladung aufweist.

Der Oxyfuel-Prozess mit erhöhter CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate (CCR)



**Abbildung 15: Adsorptionsisothermen für CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> der Adsorbentien Aktivkohle D47/3 (AK) und Zeolith 5A in Abhängigkeit vom Partialdruck der Gase CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> bei einer Temperatur von 25°C [111]**



**Abbildung 16: Darstellung eines Adsorptionsbettes im Adsorptions- (links) und im Evakuierungsbetrieb (rechts)**



## Der Oxyfuel-Prozess mit erhöhter CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate (CCR)

Die Differenz zwischen der Beladung bei Adsorptionsdruck und der Beladung bei Desorptionsdruck wird desorbiert und das CO<sub>2</sub>-reiche Produktgas wird aus dem Behälter abgeführt. Dabei kann gegebenenfalls ein Spülgas genutzt werden, das im Gegenstrom zur Adsorptionsströmungsrichtung zugeführt wird, um den Evakuierungsvorgang zu beschleunigen und die Desorption zu verbessern [111]. Für die Auswahl eines geeigneten Adsorbens ist also nicht die maximale Beladung ausschlaggebend, sondern die Beladungsdifferenz zwischen Adsorptions- und Desorptionsdruck. Je größer diese Beladungsdifferenz zwischen den Druckniveaus ist, umso weniger Adsorbens wird zur Behandlung der gleichen Gasmenge benötigt. Aus **Abbildung 15** lässt sich ableiten, dass das Zeolith eher zur Anwendung im Vakuumbereich geeignet ist, da sich nur bei sehr niedrigen Drücken die Beladung deutlich ändert. Für Anwendungen im Überdruckbereich ist Aktivkohle besser geeignet. Zur Gewährleistung eines kontinuierlichen Betriebs ist eine Mehrzahl von Adsorptionsbetten notwendig, damit durchgehend ein Bett zur Adsorption genutzt werden kann [67] [111] [113] [42].



## 4 Modellbildung

### 4.1 Basiskraftwerk

Das luftbetriebene Basiskraftwerk wurde anhand der Studie Referenzkraftwerk Nordrhein-Westfalen modelliert [74] (siehe **Abbildung 3**). In Tabelle 1 ist die Elementaranalyse des verwendeten Referenzbrennstoffs dargestellt. Die Kohle weist für Steinkohlen in den verschiedenen Bestandteilen durchschnittliche Werte auf. Der für die Prozessgestaltung des Oxyfuel-Prozesses wichtige Schwefelgehalt liegt mit 0,6 Gew.-% (feucht) auf einem niedrigen Niveau. Der Aschegehalt ist mit 13,5 Gew.-% (feucht) hoch. Aus diesem Grund sollten beide Rezirkulationen entstaubt werden. Dadurch können Schäden an den Gebläsen vermieden werden (vgl. Kapitel 2.3).

**Tabelle 1: Elementaranalyse des Referenzbrennstoffs (Südafrikanische Steinkohle)**

Bestandteil	Anteil in Gew.-% (feucht)
C	66,1
Asche	13,5
H <sub>2</sub> O	7,8
H	3,83
N	1,6
S	0,6
O	6,6

Die Studie stellt den Stand der Technik eines Steinkohlekraftwerks mit einer Bruttoleistung von 600 MW<sub>el</sub> dar. Die wesentlichen berechneten Kennwerte des Kraftwerks im Luftbetrieb sind in **Tabelle 2** zusammengestellt. Die Frischdampf­temperatur beträgt 600°C und der Frischdampfdruck liegt bei 285 bar. Der Kondensator weist einen Druck von 45 mbar auf, was der Verwendung eines Nasskühlturms zur Wärmeabfuhr bei einem Umgebungszustand von 15°C, 1,01325 bar und 60 % relativer Feuchte [114] entspricht. Für das mit Luft betriebene Basiskraftwerk ergibt sich ein Nettowirkungsgrad  $\eta_N$  von 45,6 % bei einem spezifischen CO<sub>2</sub>-Ausstoß von 757 g/kWh. Für eine detaillierte Darstellung des konventionellen Prozesses und der grundlegenden Komponenten wird auf die Standardliteratur verwiesen [115] [116] [117] [118] [119] [120] [121]. Eine Zusammenstellung der wesentlichen Randbedingungen des luftbetriebenen Basiskraftwerks ist dem Anhang A.1 zu entnehmen.

**Tabelle 2: Berechnete Kennwerte für das Basiskraftwerk auf Grundlage von [74] für eine Feuerung mit Luft als Oxidant**

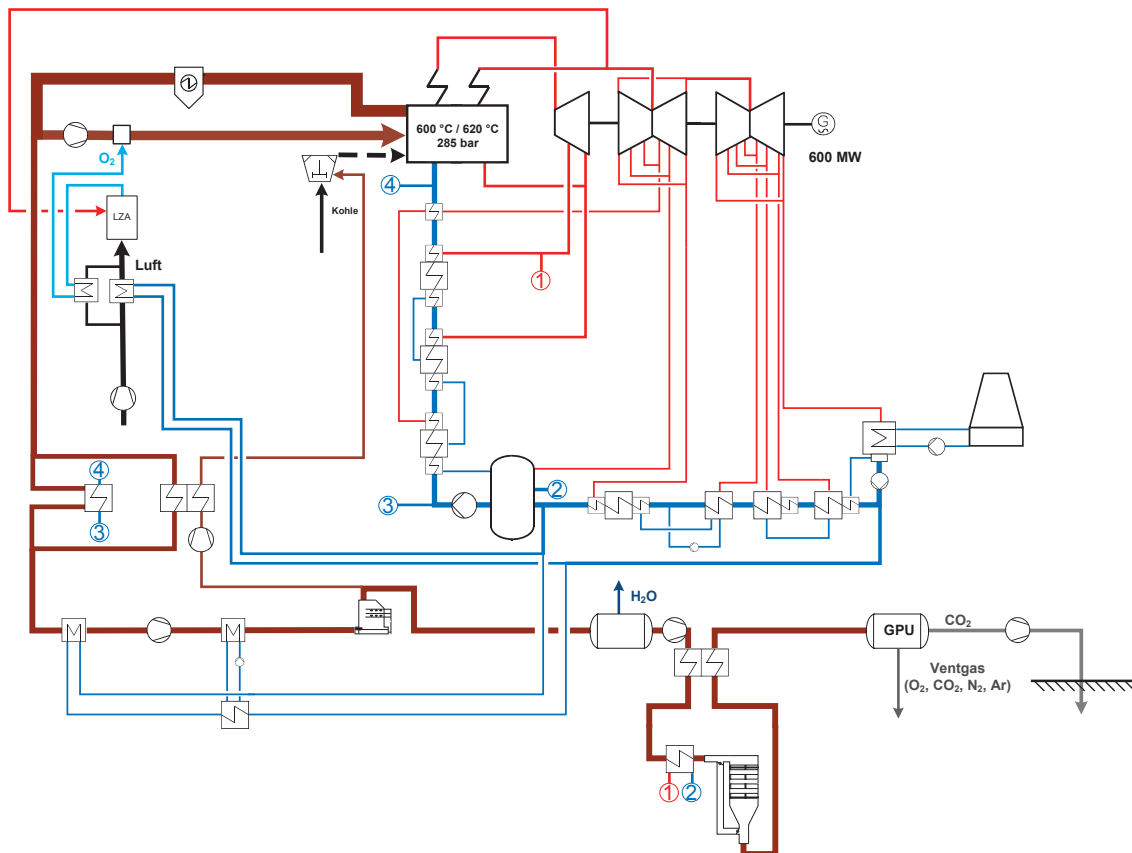
Größe	Wert	Bemerkung
Elektrische Bruttoleistung	600 MW	
Elektrische Nettoleistung	556,4 MW	
Frischdampf­temperatur	600 °C	am Turbineneintritt
Frischdampfdruck	285 bar	am Turbineneintritt
Kondensatordruck	45 mbar	Nasskühlturm
Bruttowirkungsgrad $\eta_B$	49,4 %	
Nettowirkungsgrad $\eta_N$	45,6 %	
Spez. CO <sub>2</sub> -Emissionen	757 g/kWh	bezogen auf el. Nettoleistung

Zur Abtrennung des CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas wird eine Oxyfuel-Anpassung des Basiskraftwerks vorgenommen (siehe **Abbildung 17**). Dabei ergeben sich vor allem auf der Rauchgasseite des Prozesses Änderungen (vgl. **Abbildung 3** und **Abbildung**



## Modellbildung

17). Zur Vergleichbarkeit des Oxyfuel-Prozesses mit dem Luftfall wird der Prozess auf eine konstante Bruttoleistung von 600 MW<sub>el</sub> festgelegt. Die beiden Hauptverbraucher des Oxyfuel-Prozesses sind die LZA und die GPU. Die Oxyfuel-Anpassung wird im Rahmen dieser Arbeit mit einer Doppelsäule für die LZA und einer zwei-stufigen partiellen Kondensation für die GPU modelliert. Das Oxyfuel-Kraftwerk hat eine heiße sekundäre Rezirkulation, die in einem E-Filter entstaubt wird. Die primäre Rezirkulation zur Fluidisierung der Mühle wird stromabwärts der Rauchgasentschwefelungsanlage abgezweigt.



**Abbildung 17: Prozessschema der Oxyfuel-Anpassung des Basiskraftwerks mit im heißen E-Filter entstaubter sekundärer Rezirkulation und entschwefelter primärer Rezirkulation**

Auf der Wasser-/Dampfseite ergeben sich Änderungen im Bereich der Speisewasservorwärmung. Im Gegensatz zum Luftbetrieb (siehe **Abbildung 3**) wird ein ND-Bypass vorgesehen, mit dem Wärme zum einen aus dem Luftverdichter der

LZA und zum anderen aus dem Rauchgaspfad genutzt wird. Der HD-Bypass nutzt Rauchgaswärme zur Vorwärmung. Zusätzlich ist eine Dampfentnahme an der Überströmleitung und einer der Anzapfungen notwendig, um die im Prozess verwendeten Molsiebe zu regenerieren. Für eine Prozessgestaltung wie in **Abbildung 17** dargestellt, ergeben sich die in **Tabelle 3** zusammengestellten Kennwerte. Durch die Zusatzverbraucher sinkt der Nettowirkungsgrad von 45,6 % im Luftfall um 9 %-Pkt. auf 36,6 % ab. Die spezifischen CO<sub>2</sub>-Emissionen sinken durch den Abtrennungsprozess auf 77 g/kWh. Die wesentlichen Randbedingungen der Oxyfuel-Anpassung befinden sich im Anhang A.3.

**Tabelle 3: Kenndaten des Oxyfuel-Prozesses auf Basis des Referenzkraftwerks**

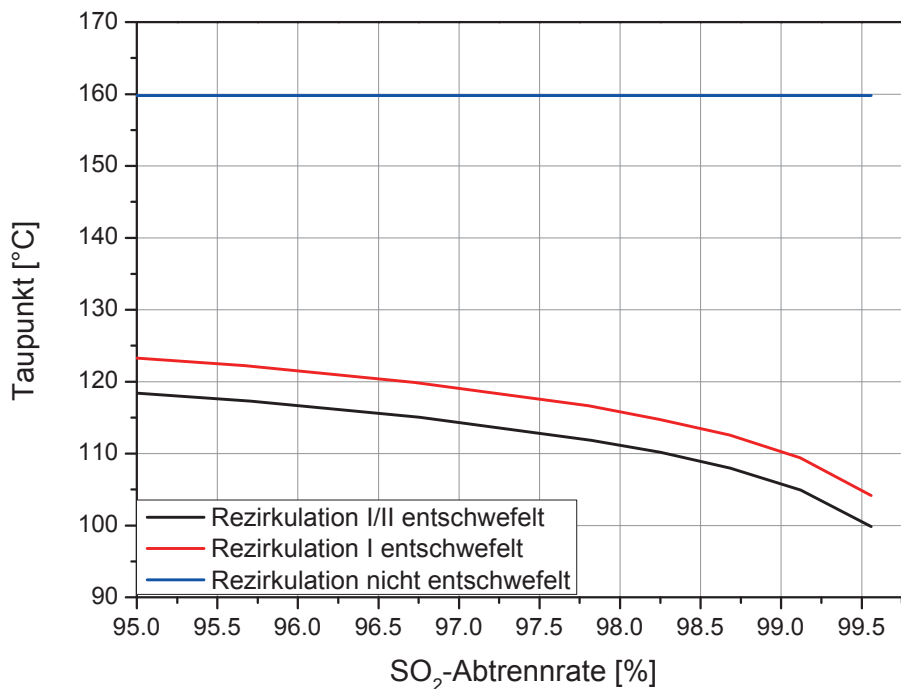
Größe	Wert	Bemerkung
Elektrische Bruttoleistung	600 MW	
Elektrische Nettoleistung	432,5 MW	
$\eta_B$	51,2 %	
$\eta_N$	36,61 %	
CCR	91,9 %	aus dem Rauchgasstrom zur GPU
$\psi$	96 Vol.-% (trocken)	
Spez. CO <sub>2</sub> -Emissionen	77 g/kWh	bezogen auf el. Nettoleistung

## 4.2 Rauchgasreinigungsanlagen

Die verwendete Auslegungskohle führt im Oxyfuel-Betrieb aufgrund ihres moderaten Schwefelgehaltes nicht zu unzulässig hohen Schwefelkonzentrationen im Kessel [41]. Bei der verwendeten Prozessschaltung (siehe **Abbildung 17**) liegen die Konzentrationen an SO<sub>2</sub> im Kessel mit 1300 ppm deutlich unter dem in Kapitel 2.3 angegebenen Grenzwert von 4000 ppm. Eine Entschwefelung der sekundären Rezirkulation ist daher nicht erforderlich [41]. Der Säuretaupunkt der primären Rezirkulation ist neben der Rauchgaszusammensetzung auch von der SO<sub>x</sub>-

## Modellbildung

Abtrennungsrate in der Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) abhängig. Die Taupunkttemperatur der Schwefelsäure in der primären Rezirkulation bestimmt die Auslegung der Kohlemühlen, da hier durch die Trocknung der Kohle eine deutliche Absenkung der Gastemperatur erfolgt. Die bei Steinkohle meist verwendeten Schüsselmühlen werden im Luftfall mit Sichtertemperaturen von 100°C betrieben. Diese Temperatur kann gesteigert werden, um im Oxyfuel-Prozess eine Unterschreitung der Säuretaupunkttemperatur zu vermeiden. Bis 120 °C ist eine Steigerung der Temperatur ohne Anpassung der Kohlemühle möglich [17]. Bei höheren Temperaturen wäre ein neues Schmierstoffsystem notwendig. Um die Mühle also unverändert einsetzen zu können, muss die Taupunkttemperatur auf unter 120 °C abgesenkt werden. Als REA wird eine Nasskalksteinwäsche eingesetzt. Diese ist mit einem externen Oxidationsluftbehälter zur Oxidation des Gipses ausgelegt, um den Eintrag von Falschluff in den Prozess zu minimieren [122] [123]. Die SO<sub>3</sub>-Abtrennungsrate beträgt 50 % [123] [25].



**Abbildung 18: Säuretaupunkt primäre Rezirkulation in Abhängigkeit von der Position und SO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate der Rauchgasentschwefelungsanlage**

In **Abbildung 18** ist der Säuretaupunkt der primären Rezirkulation für die Auslegungskohle in Abhängigkeit von der Position der Rauchgasentschwefelungsanlage im Prozess und von der SO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate in der REA dargestellt. Der Säuretaupunkt der primären Rezirkulation ist für eine REA stromabwärts der Rezirkulationen unabhängig von deren SO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate und liegt bei 160 °C. Für eine Entschwefelung der primären Rezirkulation mit einer SO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate von 95 % liegt die Taupunkttemperatur bei 123 °C. Bei einer Steigerung der SO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate auf 99 % sinkt die Säuretaupunkttemperatur für diesen Fall auf 110 °C. Eine zusätzliche Entschwefelung der sekundären Rezirkulation ermöglicht eine Absenkung der Taupunkttemperatur auf 105 °C bei einer SO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate von 99 %. Eine Sichtertemperatur von 120 °C lässt sich also für die Auslegungskohle mit einer entschwefelten primären Rezirkulation und einer nicht entschwefelten sekundären Rezirkulation erreichen, ohne den Säuretaupunkt zu unterschreiten. Das modellierte Kraftwerk kann also mit einer Sichtertemperatur von 120 °C betrieben werden (siehe **Abbildung 17**). Bei höheren Schwefelgehalten in der Kohle ist diese Randbedingung zu prüfen [84].

Eine Entstaubung des Rauchgases kann, wie bei der Entschwefelung, stromaufwärts und stromabwärts der Rauchgasrezirkulationen erfolgen. Um Axialgebläse für beide Rezirkulationen einsetzen zu können, wird in dem untersuchten Kraftwerk ein E-Filter direkt hinter dem Kesselaustritt eingesetzt (siehe **Abbildung 17**). Die Betriebstemperatur liegt mit 380 °C deutlich höher als im Luftfall, bei dem das E-Filter bei einer Temperatur von 115 °C nach LuVo-Austritt angeordnet ist. Durch die höhere Temperatur des E-Filters muss die sekundäre Rezirkulation nicht abgekühlt werden. Durch diese Vermeidung von Wärmeverlusten ergibt sich gegenüber der Verwendung eines kalten E-Filters ein Netto-Wirkungsgradvorteil von 0,7 %-Pkt. [41]. Bei der Auslegung des E-Filters ist verstärkt auf die Vermeidung von Undichtigkeiten zu achten, um Falschlufteinbrüche in den Prozess zu vermeiden [84], was nach [124] [125] [126] [127] möglich ist. In Pilotanlagen wurde festgestellt, dass sich die hohen SO<sub>3</sub>-Konzentrationen im Oxyfuel-Prozess positiv auf die Abscheideleistung des E-Filters auswirken [127] [126] [25].

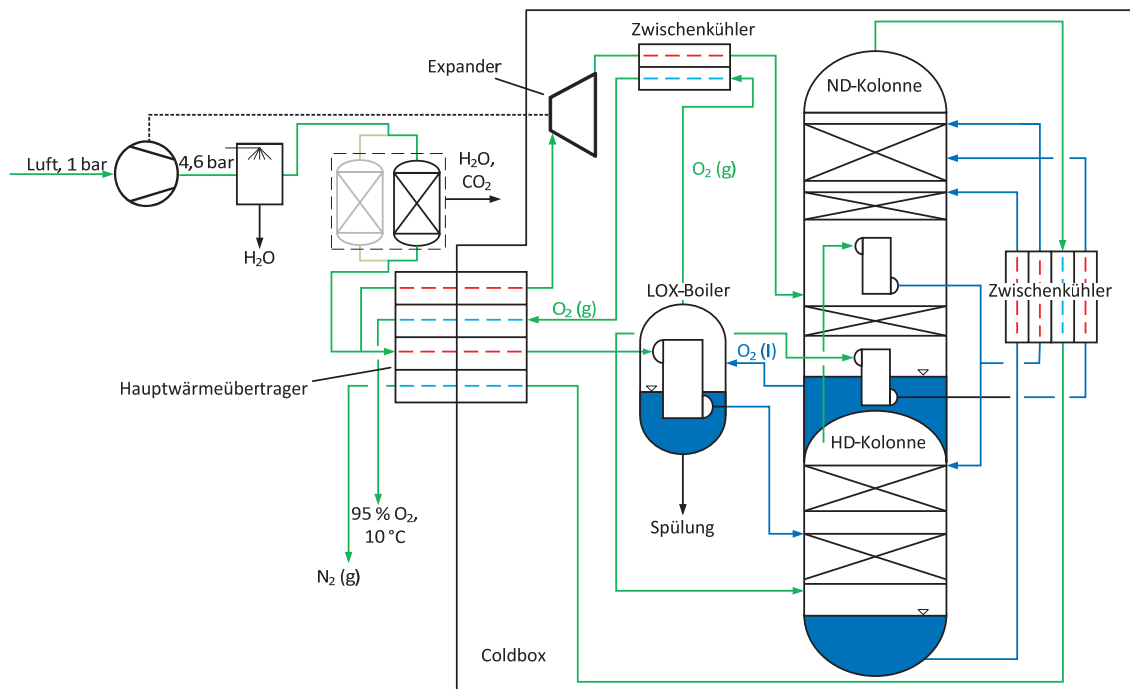
Die Entstickung sollte wie in Kapitel 2.3 dargestellt stromabwärts der Rauchgasrezirkulationen vorgesehen werden. Bei Verwendung einer konventionel-

len SCR-Anlage muss das Rauchgas zunächst wieder aufgeheizt werden (siehe **Abbildung 17**) [41]. Bei modernen Katalysatoren reicht hier eine Temperatur von 300°C aus, um eine hohe Konversionsrate und eine niedrige Deaktivierung des Katalysators zu erreichen [128] [129] [130] [131] [132]. Der Großteil der notwendigen Wärme wird durch einen Gas-Gas-Wärmeübertrager bereitgestellt, der dem Rauchgas nach der DeNO<sub>x</sub> die Wärme wieder entzieht. Das abgekühlte Rauchgas wird dann zur GPU geleitet. Da der Wärmeübertrager eine Grädigkeit aufweist, muss eine Zusatzheizung vorgesehen werden, um die angestrebte Temperatur am Einlass in die DeNO<sub>x</sub>-Anlage zu erreichen. Diese Zusatzaufheizung erfolgt hier durch eine Kondensation von Dampf aus der HD-Turbinen-Anzapfung (siehe **Abbildung 17**). Der sich durch die Wiederaufheizung ergebende Wirkungsgradverlust liegt bei 0,2 %-Pkt. [41]. Der Druckverlust, der sich durch die DeNO<sub>x</sub> ergibt, muss durch den Saugzug oder ein Zusatzgebläse kompensiert werden. Ein Zusatzgebläse stromabwärts des Rauchgaskondensators (siehe **Abbildung 17**) bietet unter Wirkungsgradgesichtspunkten Vorteile, weil dort die Temperatur niedriger ist als am Saugzug [131]. Eventuell entstehende Ammoniumsulfate fallen am Gas-Gas-Wärmeübertrager als Feststoff aus. Dadurch kann Korrosion an den stromabwärts liegenden Bauteilen vermieden werden. Der Gas-Gas-Wärmeübertrager kann zum Schutz vor Korrosion beschichtet werden [121]. Weitere Möglichkeiten zur Entstickung des Rauchgases im Oxyfuel-Prozess sehen eine Entstickung während der Rauchgasverdichtung in der GPU vor. Dort kann bei erhöhtem Druck eine Ammoniakwäsche eingesetzt werden [133] [134] oder die Entstickung über Säurebildung während der Verdichtung erfolgen [34] [84]. In dieser Arbeit wird von einer Abtrennung mit Tail-End-DeNO<sub>x</sub>, wie sie in **Abbildung 17** dargestellt ist, ausgegangen. Die wesentlichen Randbedingungen für die Rauchgasreinigungsanlagen im Luftfall befinden sich im Anhang A.2. Für den Oxyfuel-Betrieb der Rauchgasreinigungsanlagen befinden sich die Randbedingungen im Anhang A.4.

### 4.3 Doppelsäulen-Prozess zur Gewinnung von gasförmigem Sauerstoff

Zur Bereitstellung des Sauerstoffs werden in dieser Arbeit zwei verschiedene kryogene LZA-Prozesse betrachtet – ein Doppelsäulen- und ein Dreisäulen-Prozess. Diese werden mehrsträngig betrieben, um eine hohe Auslastung und Lastände-

rungsgeschwindigkeit der gesamten Sauerstoffbereitstellung für die Verbrennung zu ermöglichen [77]. Der Produktstrom der modellierten LZA weist eine reduzierte  $O_2$ -Konzentration von 95 Vol.-% auf, da, wie in Kapitel 2.4 dargestellt, eine sehr hohe  $O_2$ -Konzentration zu einem deutlich höheren Wirkungsgradverlust führt. Ein für die niedrigere  $O_2$ -Konzentration von 95 Vol.-% angepasster Doppelsäulen-Prozess ist in **Abbildung 19** dargestellt.



**Abbildung 19: Doppelsäulenprozess mit doppeltem Verdampfer/Kondensator und LOX-Boiler**

Im Gegensatz zu einer LZA für hohe Sauerstoffreinheiten verfügt diese Variante des Doppelsäulenprozesses über zwei Verdampfer/Kondensatoren in der ND-Kolonne und einen Sauerstoffverdampfer (LOX-Boiler). Die Gastrennung findet innerhalb der Coldbox statt (schwarze Umrandung in **Abbildung 19**). In diesem Teil des Prozesses liegen die Temperaturen im kryogenen Bereich. Die Coldbox ist gegen die Umgebung isoliert, um Kälteverluste zu minimieren. Die verbleibenden Kälteverluste der Kolonnen und die Grädigkeit des Hauptwärmeübertragers werden durch Entspannung eines kleinen Teilstroms der verdichteten Luft im Expander innerhalb der Coldbox kompensiert [90]. Die Kälteverluste der Kolonnen können je nach Baugröße ermittelt werden [90]. Je größer die Anlage ist, umso geringer sind die



## Modellbildung

relativen Kälteverluste pro behandelter Luftmenge. Bei der hier modellierten Baugröße ergibt sich ein Verlust von 37,5 kJ/kmol<sub>Luft</sub>. Die Grädigkeiten der Wärmeübertrager können **Tabelle 4** entnommen werden.

**Tabelle 4: Randbedingungen und berechnete Kennwerte für einen Doppelsäulenprozess mit einem adiabaten Luftverdichter; Umgebungsbedingungen nach [114]**

Größe	Wert
Polytroper Wirkungsgrad Verdichter	89 % [135]
O <sub>2</sub> -/N <sub>2</sub> -/Ar-Konzentration im Produktstrom in Vol.-%	95/ 3,4/ 1,6
O <sub>2</sub> -Abtrennungsrate	97,2 %
Anzahl der Teilstränge	3
Kälteverluste Coldbox pro Strang	37,5 kJ/kmol <sub>Luft</sub> [90]
Obere Grädigkeit Hauptwärmeübertrager	2,5 K
Obere Grädigkeit Verdampfer/Kondensator	1,5 K
Spezifischer elektrischer Energiebedarf	233 kWh/t <sub>O<sub>2</sub></sub>

Mit diesen ergibt sich ein notwendiger Teilstrom zur Kältegewinnung im Expander von 11 % des Gesamtluftmassenstroms. Dieser wird im Hauptwärmeübertrager heruntergekühlt. Die Überhitzung der Luft am Eintritt in den Expander muss ausreichend sein, um Flüssigkeitsschläge am Austritt des Expanders zu vermeiden. Den Übergang zwischen der Coldbox und dem Luftaufbereitungsteil bildet der Hauptwärmeübertrager, der als Plate-Fin-Wärmeübertrager ausgeführt wird [90], um möglichst geringe Grädigkeiten zu erreichen. Modelliert wird eine obere Grädigkeit von 2,5 K. Die verdichtete Luft wird im Gegenstrom zu den Produktströmen



des Prozesses geführt und bis auf die Taulinie abgekühlt. Die Luft wird anschließend in drei Teilströme aufgeteilt. Ein Strom wird zum LOX-Boiler geführt, ein Strom wird zum Verdampfer/Kondensator im Sumpf der ND-Kolonne geführt und ein Strom wird auf der untersten Stufe der HD-Kolonne zugegeben. Die ersten beiden Ströme werden vollständig kondensiert und als Rücklauf in der HD- und der ND-Kolonne genutzt (siehe **Abbildung 19**). Der nicht kondensierte Teil der verdichteten Luft wird auf der untersten Stufe der HD-Kolonne zugeführt. Der Sauerstoff und das Argon reichern sich zum Sumpf der Kolonnen hin in der Flüssigphase an, und der Stickstoff reichert sich in der Dampfphase zum Kopf der Kolonnen hin an. Um Verluste an Sauerstoff zu vermeiden, wird am Kopf eine möglichst hohe  $N_2$ -Konzentration angestrebt. Der obere Verdampfer/Kondensator kondensiert den Stickstoffstrom aus der HD-Kolonne vollständig. Die Taupunkttemperatur des Stickstoffs liegt durch den Druckunterschied zwischen den Kolonnen höher als die Siedepunkttemperatur des angereicherten Sauerstoffs in der ND-Kolonne auf dieser Höhe der Kolonne. Von der so kondensierten Menge an Stickstoff wird ein Teil als Rücklauf in die HD-Kolonne zurückgeführt. Dieser Rücklauf wird so lange gesteigert, bis sich am Kopf der HD-Kolonne die gewünschte  $N_2$ -Konzentration in der Gasphase (ca. 98,5 Vol.-%) einstellt. Der verbleibende Teil wird als Rücklauf in der ND-Kolonne genutzt. Am Sumpf der HD-Kolonne wird der  $O_2$ -angereicherte Flüssigkeitsstrom mit einer  $O_2$ -Konzentration von ca. 35-40 Vol.-% entnommen. Die im LOX-Boiler verflüssigte Luft wird auf der Stufe in die HD-Kolonne geführt, auf der die  $O_2$ -Konzentration in der Flüssigphase der  $O_2$ -Konzentration der flüssigen Luft entspricht [90]. Die  $O_2$ -Konzentration im HD-Sumpfprodukt sinkt durch diese Rücklaufzugabe gegenüber einem Prozess ohne LOX-Boiler leicht ab. Durch den Einsatz des LOX-Boilers kann der Sauerstoff flüssig aus der ND-Kolonne entnommen werden. Dies hat den Vorteil, dass die höhere  $O_2$ -Konzentration in der Flüssigphase (siehe **Abbildung 7**) und nicht die  $O_2$ -ärmere Dampfphase genutzt wird. Es muss also im Sumpf der ND-Kolonne weniger aufkonzentriert werden als ohne LOX-Boiler, was eine höhere Temperatur und damit einen niedrigeren Druck auf der HD-Seite des Prozesses ermöglicht. Der LOX-Boiler führt also zu einer Absenkung des Verdichteraustrittsdrucks und damit zu einer Energieeinsparung gegenüber einem Prozess ohne LOX-Boiler. In die ND-Kolonne treten die Produkte aus der HD-Kolonne und der im unteren Verdampfer/Kondensator verflüssigte Luftstrom auf den Stufen ein, auf denen die  $O_2$ -Konzentration der Flüssigphase der





## Modellbildung

O<sub>2</sub>-Konzentration der eintretenden Flüssigkeiten entspricht [90]. Das bedeutet, dass das Kopfprodukt der HD-Kolonnen am Kopf der ND-Kolonnen, die verflüssigte Luft im oberen Drittel der ND-Kolonnen und das Sumpfprodukt der HD-Kolonnen im unteren Teil der ND-Kolonnen zugeführt werden. Zusätzlich tritt noch der Gasmassenstrom vom Expander in die ND-Kolonnen ein. Die verflüssigte Luftmenge, die durch den Verdampfer geleitet wird, ist so eingestellt, dass der Wärmestrom ausreicht, um die gewünschte O<sub>2</sub>-Konzentration von 95 Vol.-% in der Flüssigphase im Sumpf der ND-Kolonnen zu erreichen. Am Kopf der ND-Kolonnen wird das Stickstoffprodukt gasförmig abgezogen. Da das Stickstoffprodukt die niedrigste Temperatur im Prozess aufweist, kann es noch zur Unterkühlung der flüssigen Ströme im Zwischenkühler genutzt werden und im Anschluss dem Hauptwärmeübertrager zugeführt werden. Der flüssige Sauerstoff, der am Boden der ND-Kolonnen abgezogen wird, wird im LOX-Boiler verdampft und dann ebenfalls dem Hauptwärmeübertrager zugeführt.

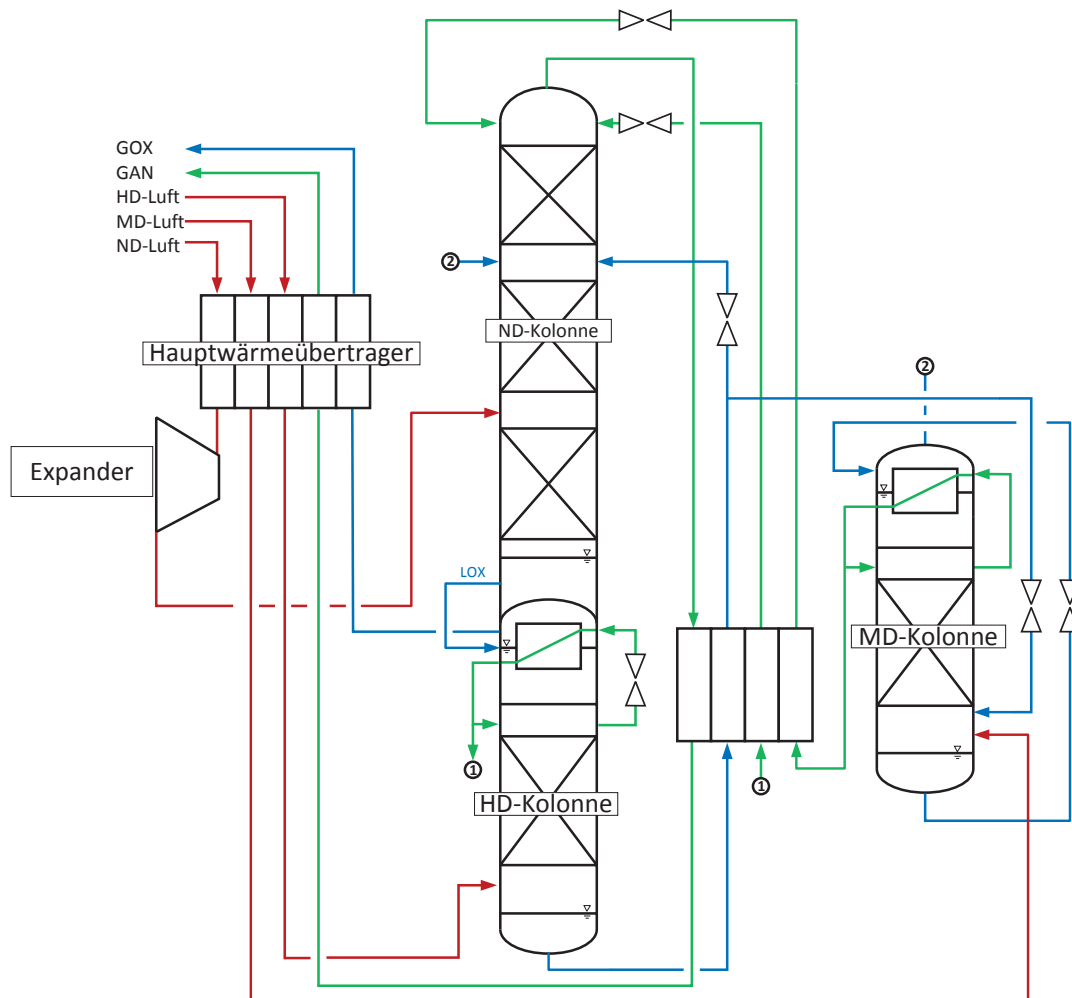
Die Aufbereitung der Luft erfolgt außerhalb der Coldbox (siehe **Abbildung 19**). Zunächst wird der Luftstrom verdichtet. Die Bauart des Verdichters richtet sich nach der Art der Prozessgestaltung. Falls eine Nutzung der Verdichterabwärme im Kraftwerksprozess möglich ist, bietet sich eine adiabate Verdichtung der Luft auf Prozessdruck in einem Axialverdichter an [76] [75] [136] [92]. So können polytrope Verdichtereffizienzen von bis zu 89 % erreicht werden [135]. Ist eine Nutzung der Abwärme nicht möglich, so ist die Nutzung eines zwischengekühlten Getriebeturboverdichters trotz des geringeren polytropen Verdichtereffizienzgrades von 85 % [137] empfehlenswert, um den Energiebedarf der LZA zu minimieren. Unabhängig von der Art des Verdichtungs Vorgangs wird die Luft nach der Verdichtung möglichst weit heruntergekühlt. Dazu wird ein Direktkontaktkühler eingesetzt. Die verbleibenden Mengen an H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> müssen noch vor dem Hauptwärmeübertrager aus der verdichteten Luft entfernt werden, da sonst ein Ausfrieren dieser Bestandteile im Hauptwärmeübertrager zu erwarten ist. Stand der Technik ist der Einsatz von Molsieben, die das H<sub>2</sub>O und das CO<sub>2</sub> aus der Luft adsorbieren [90]. Ist das Adsorbens gesättigt, muss es thermisch regeneriert werden. Dazu kann beim Kraftwerk Dampf aus dem Wasser-/Dampfkreislauf genutzt werden. Aufgrund der Regeneration müssen mehrere Molsiebe parallel geschaltet werden, um einen durchgehenden Betrieb der LZA zu ermöglichen (siehe **Abbil-**

**ung 19).** In **Tabelle 4** sind die wesentlichen Randbedingungen und berechneten Kennwerte für einen Doppelsäulenprozess mit einem adiabaten Luftverdichter zusammengestellt. Die Kälteverluste jeder der drei Coldboxen werden nach [90] für die benötigte Baugröße zu 186 kW pro Strang bestimmt. Die obere Grädigkeit in den Verdampfer/Kondensatoren wird auf 1,5 K festgelegt. Mit diesen Randbedingungen ergibt sich ein spezifischer Energiebedarf für die Sauerstoffbereitstellung von 233 kWh/t<sub>O<sub>2</sub></sub>. Dieser Bedarf bezieht sich auf die elektrische Klemmleistung, die ein Elektromotor mit einem Wirkungsgrad von 97 % zum Antrieb des Verdichterstranges benötigt. Eine ausführliche Auflistung der Randbedingungen befindet sich im Anhang A.3.

#### 4.4 Dreisäulen-Prozess zur Gewinnung von gasförmigem Sauerstoff

Um den Energiebedarf der LZA abzusenken, wird neben dem Doppelsäulen-Prozess der Dreisäulen-Prozess in Erwägung gezogen [105] [77] [92] [136] [75] [98]. Dieser ist noch nicht in entsprechendem Maßstab wie der Doppelsäulen-Prozess umgesetzt, wird aber von den Herstellern als in naher Zukunft umsetzbar angesehen [105] [77] [92] [136] [75] [98]. Der Vorteil dieses Prozesses gegenüber dem Doppelsäulen-Prozess liegt darin begründet, dass nicht der gesamte Luftstrom auf den höchsten Druck im Prozess verdichtet werden muss. Es gibt verschiedene Ausführungen des Dreisäulen-Prozesses. Die meisten Prozesse sehen eine Verdichtung des Luftstroms auf das Druckniveau der MD-Kolonne vor und eine Nachverdichtung eines Teilstroms auf das Druckniveau der HD-Kolonne [105] [77] [92] [136] [75] [98]. In dieser Arbeit wird der Dreisäulen-Prozess nach [138] betrachtet (siehe **Abbildung 20**). Diese Variante sieht eine auf drei Druckniveaus aufgeteilte Verdichtung der Luft vor (siehe **Abbildung 21**). Der Prozessablauf ist in vielen Teilen vergleichbar mit dem des Doppelsäulen-Prozesses. Die Luftströme werden im Hauptwärmeübertrager auf Sättigungstemperatur abgekühlt. Der ND-Luftstrom wird in einem Expander zur Kompensation der Kälteverluste der Coldbox entspannt. Der HD-Massenstrom wird der HD-Kolonne direkt über dem Sumpf zugeführt. Der Rücklauf am Kopf der HD-Kolonne wird durch den LOX-Boiler erzeugt. Dieser ist gleichzeitig auch Verdampfer der ND-Kolonne.

## Modellbildung



**Abbildung 20: Dreisäulen-Prozess zur Gewinnung von gasförmigem Sauerstoff mit drei verschiedenen Druckniveaus bei der Verdichtung nach [138]**

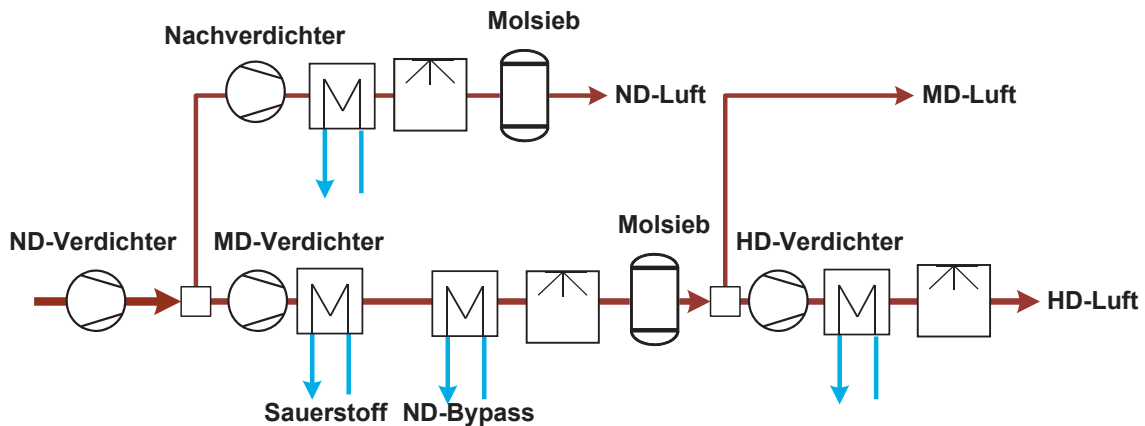
Der angereicherte Sauerstoff aus dem Sumpf der HD-Kolonne weist eine höhere  $O_2$ -Konzentration als im Doppelsäulenprozess auf, da hier kein zusätzlicher Rücklauf zugeführt wird. Allerdings ist dadurch der Rücklauf, der durch den Kopfcondensator erzeugt werden muss, größer als beim Doppelsäulenprozess, um weiterhin eine hohe  $N_2$ -Konzentration am Kolonnenkopf zu gewährleisten. Der MD-Luftstrom wird der MD-Kolonne über dem Sumpf zugeführt. Der Kopf der MD-Kolonne wird durch Verdampfen des entspannten Sumpfproduktes der MD-Kolonne gekühlt. Das gasförmige Kopfprodukt wird dabei vollständig kondensiert. Ein Teilstrom wird als Rücklauf wieder in die MD-Kolonne zurückgeführt und der Rest zur ND-Kolonne geleitet. Der Massenstrom des rückgeführten Teilstroms rich-

tet sich nach der geforderten  $N_2$ -Konzentration in der Gasphase am MD-Kolonnenkopf. Um ausreichend zu verdampfendes Sumpfprodukt zur Kühlung des MD-Kolonnenkopfes zu erhalten, ist es notwendig, im unteren Drittel der MD-Kolonne einen Teil des HD-Sumpfproduktes als Rücklauf zuzuführen. Das Sumpfprodukt weist dadurch eine leicht höhere  $O_2$ -Konzentration als das der HD-Kolonne auf, da das zugeführte HD-Sumpfprodukt bereits eine erhöhte Sauerstoffkonzentration hat. Die nicht als Rücklauf zurückgeführten Teilströme der verflüssigten Stickstoffprodukte der HD- und der MD-Kolonne werden als Rücklauf am Kopf der ND-Kolonne zugeführt. Als weiterer Rücklauf wird der nicht zur MD-Kolonne geführte Teil des HD-Sumpfproduktes im oberen Drittel der ND-Kolonne zugegeben. Der ND-Luftstrom des Expanders und das gasförmige Sumpfprodukt der MD-Kolonne werden gasförmig in die ND-Kolonne geleitet. Das gasförmige Sumpfprodukt der MD-Kolonne wird im unteren Bereich der ND-Kolonne auf der Stufe zugegeben, welche die entsprechende  $O_2$ -Konzentration in der Dampfphase aufweist. Nach dem gleichen Kriterium wird im oberen Drittel der Kolonne der ND-Luftstrom zugeführt. Durch den Kondensator der HD-Kolonne wird die erforderliche Wärmemenge bereitgestellt, um im flüssigen Sauerstoffprodukt der ND-Kolonne eine  $O_2$ -Konzentration von 95 Vol.-% zu erreichen. Weiterhin wird im LOX-Boiler das Sauerstoffprodukt verdampft. Das gasförmige Stickstoffprodukt am Kopf der ND-Kolonne wird – wie in der Doppelsäule – noch zur Unterkühlung der flüssigen Produkte der beiden anderen Kolonnen im Zwischenkühler genutzt. Anschließend werden der gasförmige Sauerstoff und der gasförmige Stickstoff dem Hauptwärmeübertrager zugeführt.

Die Gestaltung des Verdichterstranges ist beim Dreisäulen-Prozess komplizierter als beim Doppelsäulen-Prozess, da drei verschiedene Druckniveaus erforderlich sind. In **Abbildung 21** ist eine Möglichkeit, die Verdichtung adiabat zu gestalten, dargestellt. Der gesamte Luftstrom erfährt zunächst im ND-Verdichter eine Druckerhöhung. Die Luft wird danach in zwei Teilströme aufgeteilt. Der ND-Teilstrom wird mit der Leistung des Expanders in der Coldbox der LZA (siehe **Abbildung 20**) nachverdichtet und nach zwei Kühlern (einem mit Kühlwasser gekühlten Zwischenkühler und einem Direktkontaktkühler) über ein Molsieb dem Hauptwärmeübertrager zugeführt. Der verbleibende Teilstrom wird zum MD-Verdichter geführt, dort weiter verdichtet und zur Vorwärmung des Sauerstoffs

## Modellbildung

(vor dessen Zuführung zum Dampferzeuger) und des ND-Bypasses (siehe **Abbildung 17**) genutzt. Nach Durchströmen eines Direktkontaktkühlers und eines Molsiebs wird der MD-Strom zum Hauptwärmeübertrager geführt.



**Abbildung 21:** Verdichterstrang eines Dreisäulen-Prozesses zur Gewinnung gasförmigen Sauerstoffs mit Übertragung der Verdichtungswärme auf den Wasser-/Dampfkreislauf

Der letzte Teilstrom wird zum HD-Verdichter geleitet und dort auf HD-Druck verdichtet. Auch der HD-Teilstrom wird – nach Wärmeabgabe an das Kühlwasser und nach Durchströmen eines Direktkontaktkühlers – zum Hauptwärmeübertrager geführt. Der Verdichter sollte aufgrund der vielen Kühler und der Aufteilungen des Massenstroms als Getriebeturboverdichter ausgeführt werden. Der ND- Verdichter kann dabei wie bei der Doppelsäule sehr hohe polytrope Wirkungsgrade erreichen. Die weiteren Stufen werden mit einem leicht geringeren polytropen Wirkungsgrad von 85 % modelliert. Der Nachverdichter des ND-Teilstroms wird in der Regel auf einer Welle mit dem Expander angeordnet, sodass sich der Nachverdichter direkt an der Coldbox befindet [90]. In **Tabelle 5** sind die Randbedingungen und die Ergebnisse für eine Dreisäulen-LZA mit adiabater Verdichterstrecke dargestellt. Die Grädigkeiten der Wärmeübertrager entsprechen denen des Doppelsäulen-Prozesses mit 2,5 K für den Hauptwärmeübertrager und 1,5 K für die Verdampfer/Kondensatoren und den LOX-Boiler. Da die behandelte Luftmenge nahezu gleich der des Doppelsäulenprozesses ist, ergeben sich auch die gleichen spezifischen Kälteverluste für die Coldbox. Für den Dreisäulen-Prozess ergibt sich mit den getroffenen Annahmen ein spezifischer elektrischer Energiebedarf von

192 kWh/t<sub>02</sub>. Der elektrische Wirkungsgrad des Antriebsmotors für den Verdichter wird mit 97 % angesetzt. Detaillierte Angaben zu den Randbedingungen befinden sich im Anhang A.3.

**Tabelle 5: Randbedingungen und berechnete Werte für eine Dreisäulen-LZA mit adiabater Verdichtung nach [138]; Umgebungsbedingungen nach [114]**

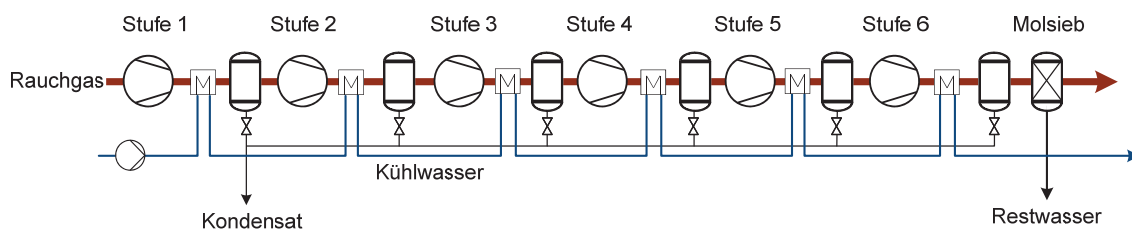
Größe	Wert
Polytroper Wirkungsgrad Verdichter	Stufe 1: 89 %/Stufe 2/3: 85 % [135] [137]
O <sub>2</sub> -/N <sub>2</sub> -/Ar-Konzentration im Produktstrom in Vol.-%	95/ 2,2/ 2,8
O <sub>2</sub> -Abtrennungsrate	97,2 %
Anzahl der Teilstränge	3
Kälteverluste Coldbox pro Strang	186 kW [90]
Obere Grädigkeit Hauptwärmeübertrager	2,5 K
Obere Grädigkeit Verdampfer/Kondensator und LOX-Boiler	1,5 K
Spezifischer elektrischer Energiebedarf	192 kWh/t <sub>02</sub>

## 4.5 Zweistufige partielle Kondensation mit externer Kühlung

Zur Abtrennung des CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas muss dieses zunächst verdichtet werden. Die Verdichtung des Rauchgasstroms erfolgt in einem sechsstufigen Verdichterstrang, der mit Zwischenkühlern versehen wird. Die in den Zwischenkühlern anfallende Wärme kann entweder an die Umgebung abgeführt werden oder im Kraftwerksprozess zur Speisewasservorwärmung genutzt werden [139].

## Modellbildung

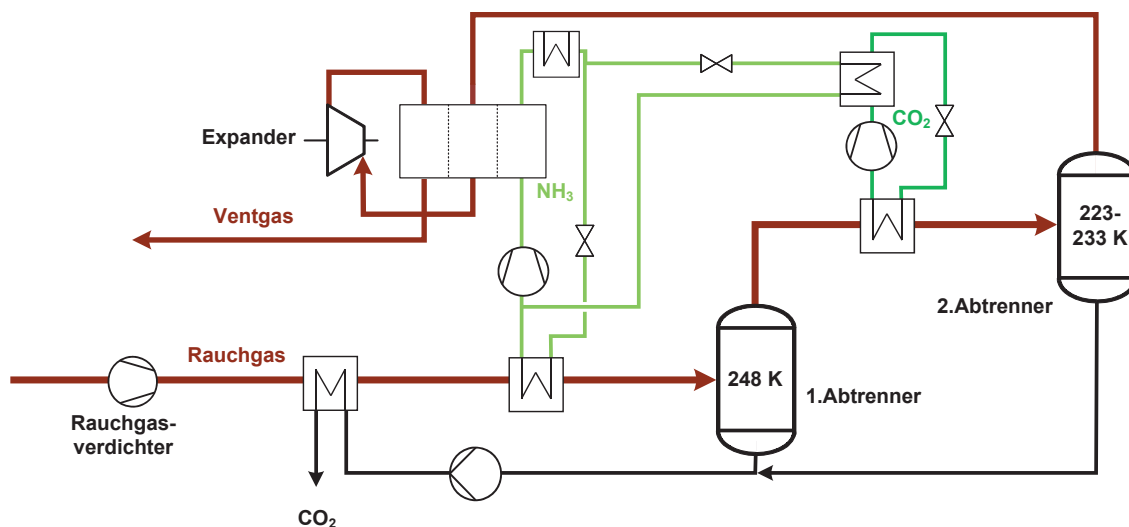
Dabei konkurriert diese Wärmemenge mit der ausgekoppelten Wärme aus der adiabaten Verdichtung der LZA (siehe Kapitel 2.4). Da der Austrittsdruck bei der Verdichtung des Rauchgases bei mindestens 20 bar liegt (siehe **Abbildung 10**), muss die Zwischenkühlung im Gegensatz zur LZA unabhängig von der weiteren Wärmenutzung mehrstufig erfolgen, um die Eintrittstemperaturen für die hinteren Stufen nicht zu weit ansteigen zu lassen. Dies macht die Verwendung eines Getriebeturboverdichters mit Stufenwirkungsgraden von 85 % erforderlich [137]. Aus den genannten Gründen wird in dieser Arbeit nur eine isotherme Rauchgasverdichtung betrachtet. Die Kühlung erfolgt mit Kühlwasser aus dem Kraftwerksprozess. Die Anordnung des Rauchgasverdichterstranges ist in **Abbildung 22** dargestellt. Nach jedem Zwischenkühler wird ein Kondensatabscheider vorgesehen, um das ausfallende Kondensat abzuführen. Diese Kondensate sind hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer pH-Werte zu überwachen, da es hier zur Entstehung von starken Säuren kommen kann [38] [140] [84].



**Abbildung 22: Rauchgasverdichtung mit sechs Stufen, Zwischenkühlern mit Kondensatabscheidung und Restrocknung im Molsieb**

Nach der Rauchgasverdichtung wird das verbleibende Wasser in einem Molsieb adsorbiert. Dabei werden zum Teil auch größere Mengen an  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$  adsorbiert, was bei der Regeneration berücksichtigt werden muss [25]. Eine Regeneration kann mit aufgeheiztem Ventgas oder mit Stickstoff aus der LZA erfolgen, da diese Ströme sehr trocken sind. Zur Aufheizung des Regenerationsgasstroms wird hier Dampf aus dem Wasser-/Dampfkreislauf verwendet. Die Konzentrationen an  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$  im Regenerationsgas können dabei sehr hohe Werte erreichen [25]. Die hier vorgesehene externe Kühlung ermöglicht im Gegensatz zur internen Kühlung eine Steuerung der Temperaturen in der GPU unabhängig von den Vorgängen auf der Rauchgasseite. Allerdings weist die extern gekühlte GPU einen leicht erhöhten Energiebedarf gegenüber der intern gekühlten Variante auf. Weiterhin ist es mög-

lich bei externer Kühlung auf Aluminiumwärmeübertrager zu verzichten, die anfällig für Korrosion durch Quecksilber sind [82] [20]. Zunächst wird der  $\text{CO}_2$ -Produktstrom genutzt, um das verdichtete Rauchgas herunter zu kühlen (siehe **Abbildung 23**). Im ersten  $\text{CO}_2$ -Abtrenner wird eine Temperatur von 248 K angestrebt. Die zusätzliche Kühlung nach der Vorkühlung wird durch einen  $\text{NH}_3$ -Kreislauf bereitgestellt. Im ersten Abtrenner wird die  $\text{CO}_2$ -reiche flüssige Phase von der Dampfphase getrennt und abgeführt.



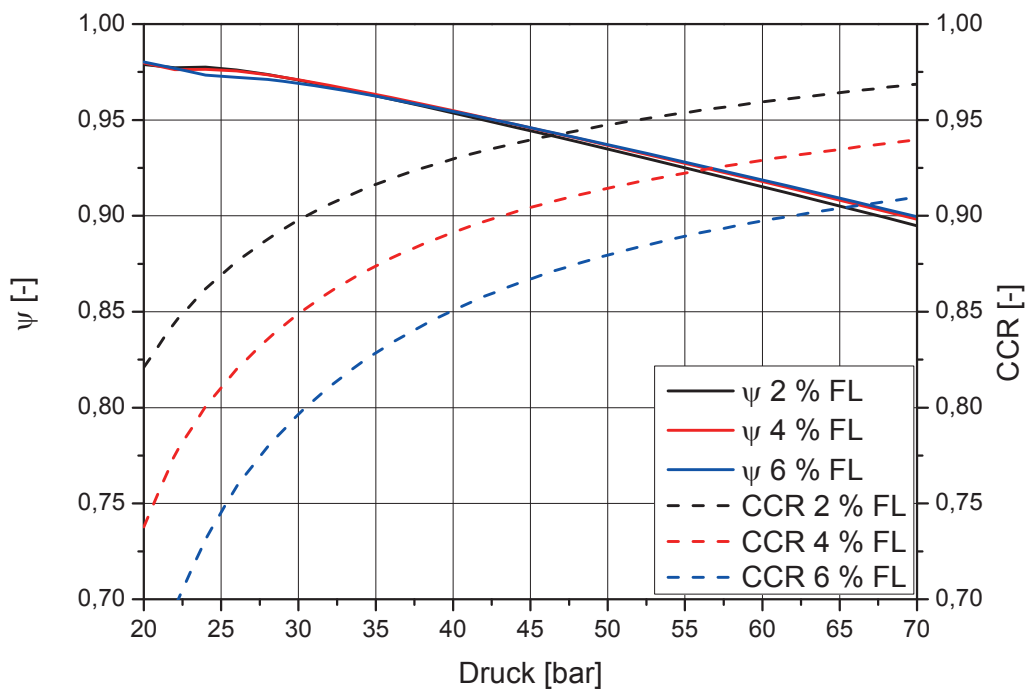
**Abbildung 23:  $\text{CO}_2$ -Abtrennungsanlage mit zweistufiger partieller Kondensation und externer Kühlung mit  $\text{NH}_3$ - und  $\text{CO}_2$ -Kältekreislauf [32]**

Die Dampfphase des ersten Abtrenners wird durch einen zweiten Kühlkreislauf, der mit  $\text{CO}_2$  betrieben wird, bis auf 223-233 K abgekühlt. Im zweiten Abtrenner wird der verflüssigte  $\text{CO}_2$ -reiche Teilstrom abgetrennt und mit der Flüssigkeit aus dem ersten Abtrenner gemischt. Im Anschluss kann das flüssige  $\text{CO}_2$ -Produkt bis auf überkritischen Pipelinedruck von 110 bar gepumpt werden. Der  $\text{CO}_2$ -Kältekreislauf wird mit Hilfe des  $\text{NH}_3$ -Kältekreislaufs kondensiert. Der  $\text{NH}_3$ -Kältekreislauf führt die anfallende Wärme aus dem  $\text{CO}_2$ -Kältekreislauf und der Rauchgaskondensation zunächst teilweise an das Ventgas ab. Die Ventgas-Menge reicht zur Kondensation des  $\text{NH}_3$  nicht aus, sodass dessen vollständige Kondensation über Kühlwasser erfolgt. Das Ventgas wird nach der Expansion und der Wärmeaufnahme an die Umgebung abgeführt. Eine Zusammenstellung der Randbedingungen des extern gekühlten GPU-Prozesses befindet sich im Anhang A.3.



## Modellbildung

In **Abbildung 24** sind die  $\text{CO}_2$ -Konzentration  $\psi$  und die  $\text{CO}_2$ -Abtrennungsrate CCR, welche sich für diesen Abtrennungsprozess ergeben, in Abhängigkeit vom Druck nach der Rauchgasverdichtung und vom Falschlufteintrag in den Kraftwerksprozess dargestellt. Ein Falschlufteintrag von 2 % ist realisierbar und sollte auch angestrebt werden. In dieser Arbeit werden auch höhere Falschluffteigehalte von bis zu 6 % betrachtet, da bei einem Retrofit alter Anlagen der Falschlufteintrag höher liegen kann. Weiterhin soll die Untersuchung der zusätzlichen  $\text{CO}_2$ -Abtrennung auch bezüglich unterschiedlicher Rauchgasqualitäten und deren Auswirkung auf GPU, zusätzliche Abtrennungsanlage und Gesamtprozess erfolgen. Die Temperatur des zweiten Abtrenners liegt bei 227 K.



**Abbildung 24:  $\text{CO}_2$ -Konzentration  $\psi$  und Abtrennungsrate CCR des extern gekühlten  $\text{CO}_2$ -Abtrennungsprozesses mit zweistufiger partieller Kondensation in Abhängigkeit vom Rauchgasverdichteraustrittsdruck und vom Falschlufteintrag; Temperatur des zweiten Abtrenners beträgt 227 K**

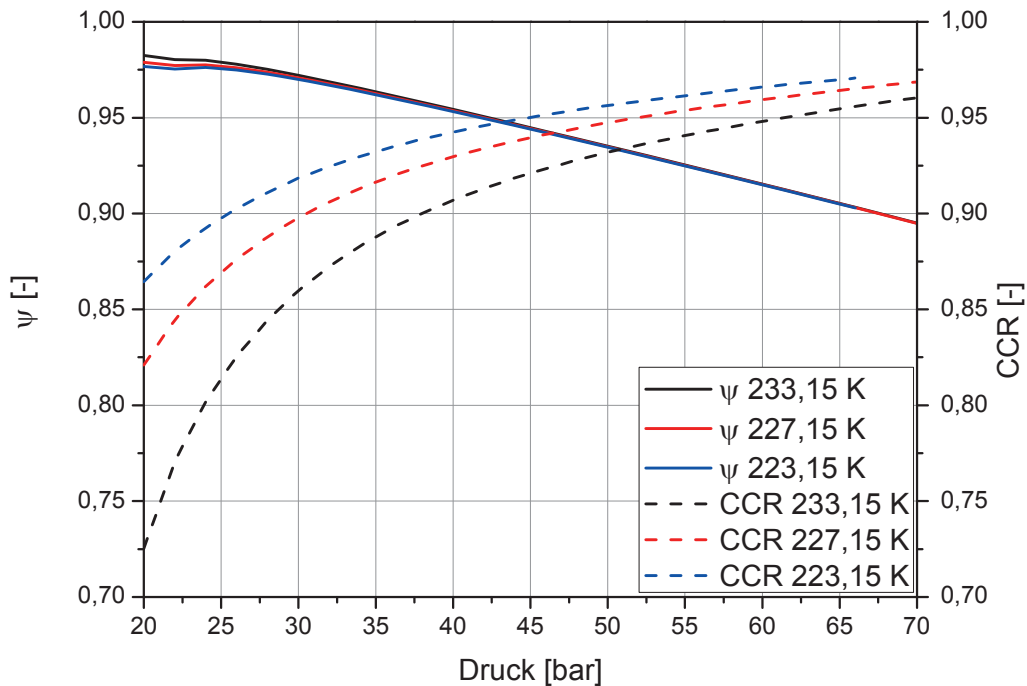
Der Druck wurde zwischen 20-70 bar variiert. Unterhalb von 20 bar findet keine Verflüssigung im ersten Abscheider statt und oberhalb von 73,8 bar ist  $\text{CO}_2$  über-



kritisch, sodass keine partielle Kondensation mehr erfolgen kann. Die Temperatur gewährleistet einen ausreichenden Abstand zur minimalen Temperatur von 217 K, ab der Hydratbildung zu Problemen führen kann.  $\psi$  sinkt mit steigendem Druck in den Abtrennern der GPU ab, da sich durch den höheren Druck mehr Verunreinigungen bei konstanten Temperaturen in der Flüssigphase lösen. Die  $\text{CO}_2$ -Abtrennungsrate CCR steigt mit steigendem Druck an. Die Steigung nimmt zu hohen Drücken hin ab. Bei zunehmendem Falschluffanteil im Rauchgas sinkt CCR ab. So kann bei einem Druck von 30 bar und einem Falschluffgehalt von 2 % ein CCR von 90 % erreicht werden. Steigt der Falschluffanteil auf 6 % an vermindert dies CCR auf 80 %. Ein hohes CCR durch Steigerung des Rauchgasverdichteraustrittsdrucks wird also mit einer geringeren  $\text{CO}_2$ -Konzentration  $\psi$  erkauft. Für eine der beiden Größen sollte also eine Mindestanforderung festgelegt werden. In den Auslegungen der bestehenden oder geplanten Pilot- und Demoplanen wird ein  $\psi$  von mindestens 96 Vol.-% angestrebt, um Probleme beim Transport und der Speicherung zu vermeiden [9] [7]. Für CCR ergeben sich bei diesem  $\psi$  je nach Falschluffeintrag in den Kraftwerksprozess und in Abhängigkeit von der Temperatur im zweiten Abtrenner Werte zwischen 83,3 – 91,9 %. Mehr als ein CCR von 91,9 % lässt sich also unter den gewählten Randbedingungen mit diesem Prozess nicht realisieren.  $\psi$  ist nahezu unabhängig von der  $\text{CO}_2$ -Konzentration im eintretenden Rauchgas. Bei geringen und hohen Drücken ergeben sich leichte Unterschiede. Bei geringen Drücken ist dies auf die Prozessgestaltung zurückzuführen, da dann im ersten Abtrenner kaum Kondensat anfällt. Bei hohen Drücken ergeben sich leichte Unterschiede, da hier die Einlösung von Verunreinigungen in den  $\text{CO}_2$ -Strom zunimmt. Da die Berechnung in dieser Arbeit unter Annahme des Vorliegens eines Gleichgewichts erfolgt (siehe Kapitel 2.5.1), würden die Daten in einer realen Anlage leicht über den berechneten Werten liegen. Die Ergebnisse können trotzdem als realitätsnah angenommen werden [81], da bei der Auslegung einer partiellen Konzentration angestrebt wird, in den Behältern möglichst Gleichgewicht herzustellen [81]. Der Einfluss der Temperatur des zweiten Abtrenners auf  $\psi$  und CCR ist in **Abbildung 25** dargestellt. Der Falschluffeintrag in den Kraftwerksprozess wird konstant bei 2 % gehalten.  $\psi$  sinkt mit steigendem Druck ab und ist bei Drücken ab 35 bar nahezu unabhängig von der Temperatur im zweiten Abtrenner. CCR steigt mit steigendem Druck und sinkender Temperatur im zweiten Abtrenner. Der Vorteil

## Modellbildung

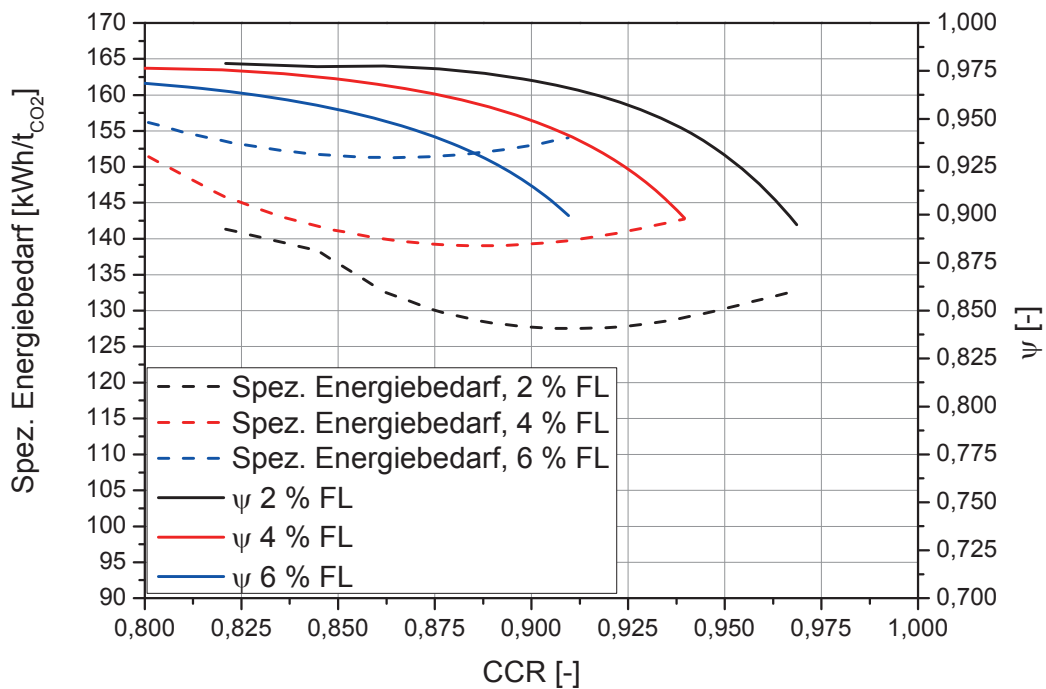
einer niedrigen Temperatur nimmt zu hohen Drücken hin ab. Bei dem festgelegten Mindest- $\psi$  von 96 Vol.-% liegt CCR zwischen 89-93,5 %.



**Abbildung 25:**  $\text{CO}_2$ -Konzentration  $\psi$  und  $\text{CO}_2$ -Abtrennungsrate CCR des extern gekühlten  $\text{CO}_2$ -Abtrennungsprozesses mit zweistufiger partieller Kondensation in Abhängigkeit vom Rauchgasverdichterausstrittsdruck und von der Temperatur des zweiten Abtrenners; Falschlufteintrag 2 %

Der Einfluss der Temperatur auf die Abtrennungsrate ist bei niedrigen Drücken also ähnlich groß wie jener der Rauchgasqualität am Eintritt in die GPU. Zu hohen Drücken hin nimmt der Einfluss allerdings deutlich ab. Neben CCR und  $\psi$  stellt der spezifische Energiebedarf der GPU (bezogen auf den abgetrennten  $\text{CO}_2$ -Massenstrom) die dritte wichtige Kenngröße zur Beurteilung der Abtrennung dar:

$$\text{Spezifischer Energiebedarf} = \frac{P_{\text{GPU}}}{\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{Pipeline}}} \quad (4-1)$$



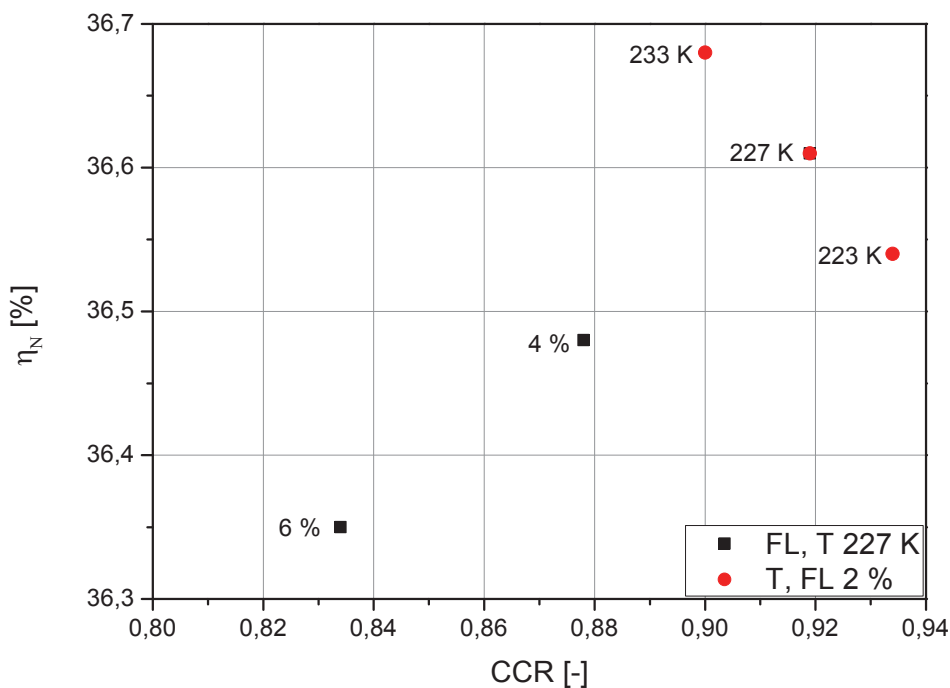
**Abbildung 26: Spezifischer Energiebedarf der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsanlage und CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR und vom Falschlufteintrag**

In **Abbildung 26** ist der spezifische Energiebedarf in Abhängigkeit von CCR dargestellt. Die Temperatur im zweiten Abtrenner beträgt 227 K. Der Falschluftegehalt des in die GPU eintretenden Rauchgases wird zwischen 2 % und 6 % variiert. Der spezifische Energiebedarf weist in allen Verläufen ein Minimum auf. Mit steigendem Falschlufteintrag nimmt der spezifische Energiebedarf bei konstantem CCR zu. Zusätzlich ist die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  über der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR dargestellt. Bei hohen CCR sinkt  $\psi$  überproportional ab. Eine niedrige Rauchgasqualität, also ein erhöhter Falschlufteanteil im Rauchgas am GPU-Eintritt, führt bei konstantem CCR zu einem verminderten  $\psi$ . Das Minimum des spezifischen Energiebedarfs bildet sich aus, weil mit steigendem Druck im Rauchgasverdichter mehr Leistung aufgebracht werden muss. Infolgedessen nimmt auch der absolute Energiebedarf der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsanlage zu. Da die Steigung von CCR zu hohen Drücken hin flacher verläuft (vgl. **Abbildung 24** und **Abbildung 25**), muss bei hohem CCR immer

## Modellbildung

mehr Energie aufgewendet werden, um CCR zu steigern. Bei geringen Drücken fällt CCR deutlich ab, wodurch sich der spezifische Energiebedarf ebenfalls steigert. Bezogen auf die abgetrennte Menge CO<sub>2</sub> bildet sich also ein Minimum des spezifischen Energiebedarfs aus (siehe **Abbildung 26**). Das Minimum verschiebt sich bei steigenden Falschlufteinträgen zu geringeren CCR. Bei 2 % Falschluff bildet es sich bei einem CCR von 91,3 % aus, wohingegen bei 6% Falschluff das Optimum bei einem CCR von 86,4 % liegt. Das minimale  $\psi$  von 96 Vol.-% wird bei 2 % Falschluff bei einem CCR von 91,9 % unterschritten. Für 6 % Falschluff wird dieses  $\psi$  bei einem CCR von 83,3 % unterschritten.

Die Auswirkungen des Falschluffanteils und der Temperatur im zweiten Abtrenner auf den Nettowirkungsgrad  $\eta_N$  sind in **Abbildung 27** in Abhängigkeit von CCR aufgetragen.



**Abbildung 27: Nettowirkungsgrad  $\eta_N$  des Oxyfuel-Kraftwerks in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR für verschiedene Falschluffanteile und Temperaturen im zweiten Abtrenner**

Die Punkte gelten für ein konstantes  $\psi$  von 96 Vol.-%. Der Basisprozess wurde auf einen Falschlufteingehalt von 2 % und ein Mindest- $\psi$  von 96 % ausgelegt (vgl. **Tabelle 3**). Mit steigendem Falschlufteintrag sinken sowohl  $\eta_N$  als auch CCR ab. Wenn bei einem Falschlufteingehalt von 6 % und einer Temperatur von 227 K ein  $\psi$  von mindestens 96 Vol.-% gefordert wird, kann lediglich ein maximales CCR von 83,3 % erreicht werden.  $\eta_N$  liegt bei dieser Prozesskonfiguration bei 36,35 %. Kann der Falschlufteintrag auf 4 % gemindert werden, steigt CCR auf maximal 87,8 % und  $\eta_N$  auf 36,48 %. Beim Basisprozess mit 2 % Falschlufteingehalt steigt CCR auf 91,9 % und  $\eta_N$  auf 36,61 %. Mit sinkender Temperatur des zweiten Abtrenners steigt CCR an und  $\eta_N$  nimmt ab. Dies ist mit dem höheren Kältebedarf der GPU und dem größeren abgetrennten  $\text{CO}_2$ -Massenstrom zu erklären. Eine Minderung des Falschlufteintrags besitzt somit ausschließlich positive Auswirkungen auf CCR und  $\eta_N$ . Da eine Minderung der Temperatur im zweiten Abtrenner der GPU zwar eine Steigerung von CCR aber eine Verringerung von  $\eta_N$  bewirkt, muss bei einer geplanten Anlage abgewogen werden, welches CCR notwendig ist.

## 4.6 Polymermembran

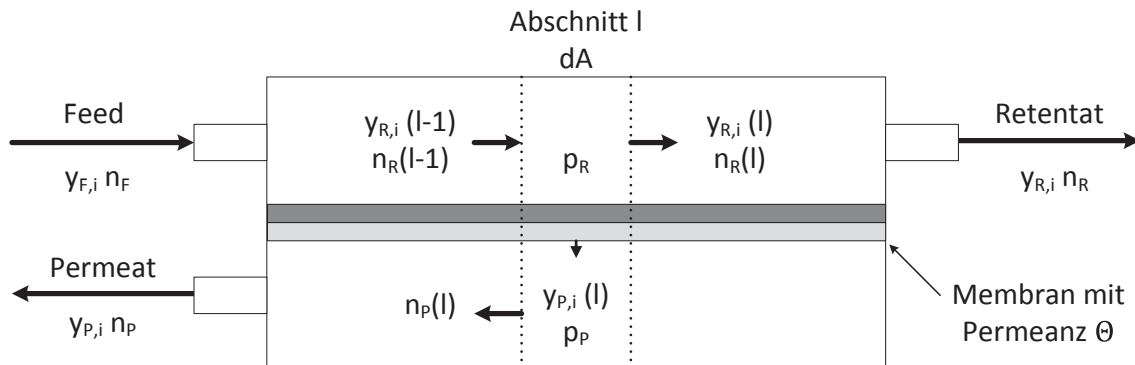
Membranen können nach unterschiedlichen Ansätzen modelliert werden [107]. In dieser Arbeit wird das Lösungs-Diffusions-Modell verwendet [141]. Für das Modell gelten folgende Annahmen:

- keine Vermischung der Permeatflüsse unterschiedlicher Zusammensetzung in der porösen Stützschiicht,
- Permeanz ist unabhängig von Druck und Zusammensetzung des behandelten Gases,
- ideales Gasverhalten,
- Druckverlust über die Membran auf der Retentatseite ist vernachlässigbar,
- freier Abfluss des Permeats.

Die betrachtete Membran wird in  $M$  Abschnitte (in dieser Arbeit wird  $M = 100$  festgelegt) unterteilt (siehe **Abbildung 28**). Die Permeatströme der einzelnen Teilabschnitte werden am Ende der Berechnung aller Teilabschnitte addiert und gehen deshalb nicht in die Berechnung der anderen Teilabschnitte ein. Für jeden Abschnitt  $l$  wird ein eigenes Gleichungssystem aufgestellt, wobei das Retentat des

## Modellbildung

vorangehenden Abschnitts l-1 der Feed des folgenden Abschnitts l ist. So kann die Änderung der Konzentrationen der Komponenten entlang der Membran berücksichtigt werden. In jedem Abschnitt l wird ein Gleichungssystem aufgestellt. Das Modell wird im *Aspen Custom Modeler*® erstellt. Da das Programm gleichungsbasiert arbeitet, ist ein Umstellen der Gleichungen nicht erforderlich.



**Abbildung 28: Vereinfachte Darstellung der modellierten Membran mit M Abschnitten [141]**

Es müssen nur entsprechend der Freiheitsgrade ausreichend Gleichungen vorhanden sein. Zunächst wird die Permeanz  $\Theta_i$  der Membran für jeden Stoff i in die molare Permeanz  $\Theta_{\text{mol},i}$  umgerechnet:

$$\Theta_{\text{mol},i} = \frac{\Theta_{\text{CO}_2}}{\alpha_{i,j}} \cdot \frac{p_{\text{Norm}}}{RT_{\text{Norm}}} \quad (4-2)$$

Die Membranfläche  $dA$  jedes Abschnitts l wird aus der Gesamtmembranfläche  $A_{\text{Membran}}$  und der Zahl der Abschnitte M bestimmt:

$$dA = \frac{A_M}{M} \quad (4-3)$$

Der aus dem Abschnitt l-1 in den Abschnitt l eintretende Molenstrom entspricht der Summe der aus dem Abschnitt l austretenden Molenströme:

$$\dot{n}_R(l-1) = \dot{n}_P(l) + \dot{n}_R(l) \quad (4-4)$$



Im ersten Abschnitt entspricht der eintretende Strom dem Feedstrom der Gesamtmembran und im letzten Abschnitt entspricht der austretende Retentatstrom dem Retentat der Gesamtmembran. Der Permeatstrom jedes Abschnitts  $l$  bestimmt sich aus den Teilströmen der einzelnen Gaskomponenten  $i$ :

$$\dot{n}_P(l) = \sum_i \dot{n}_{P,i}(l) \quad (4-5)$$

Der Permeatstrom jeder Gaskomponente  $i$  im Abschnitt  $l$  wird mit der molaren Permeanz  $\Theta_{\text{mol},i}$  und der Partialdruckdifferenz bestimmt:

$$\dot{n}_{P,i}(l) = dA \cdot \Theta_{\text{mol},i} (p_R \cdot y_{R,i}(l-1) - p_P \cdot y_{P,i}(l)) \quad (4-6)$$

Die folgenden Gleichungen bestimmen die molaren Anteile der einzelnen Komponenten an den austretenden Gasströmen des Membranabschnitts  $l$ :

$$y_{P,i}(l) = \frac{\dot{n}_{P,i}(l)}{\dot{n}_P(l)} \quad (4-7)$$

$$y_{R,i}(l) = \frac{\dot{n}_R(l-1) \cdot y_{R,i}(l-1) - \dot{n}_{P,i}(l)}{\dot{n}_R(l)} \quad (4-8)$$

Die Summe aller Permeatströme der  $M$  Abschnitte ergibt den Permeatstrom der Gesamtmembran:

$$\sum_{l=1}^M \dot{n}_P(l) = \dot{n}_P \quad (4-9)$$

Die Konzentration der Gaskomponenten  $i$  im Permeat der Gesamtmembran ergeben sich zu:

$$\frac{\sum_{l=1}^M \dot{n}_{P,i}(l)}{\dot{n}_P} = y_{P,i} \quad (4-10)$$





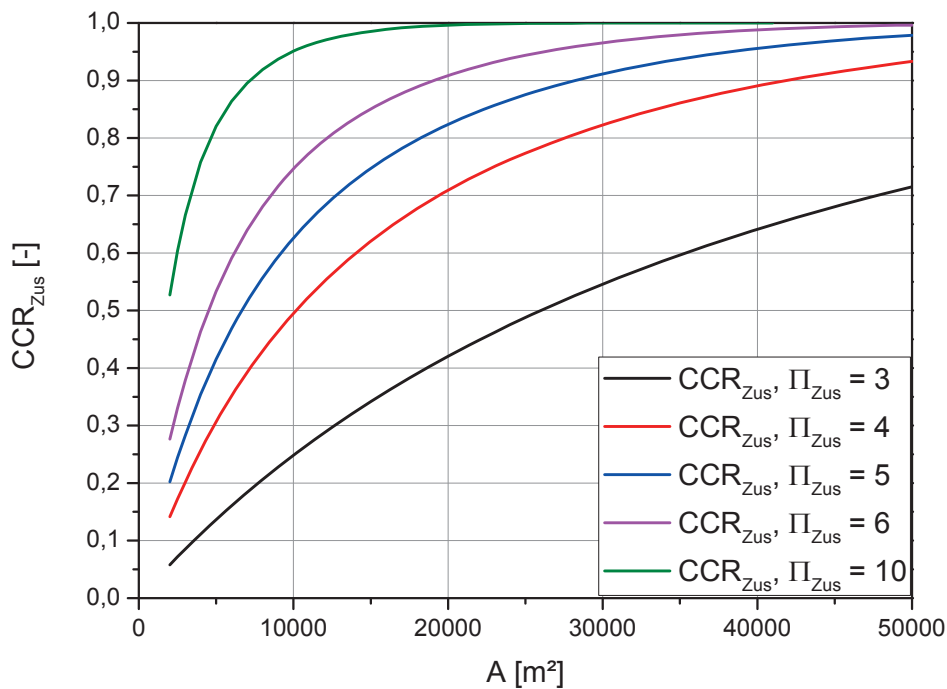
## Modellbildung

Wie in Kapitel 3.1 bereits dargestellt, ist es anzustreben, eine Membran mit möglichst hohem  $\Theta$  und hohem  $\alpha_{i,j}$  einzusetzen. Polymermembranen eignen sich unter den gegebenen Randbedingungen am besten für die Abtrennung des  $\text{CO}_2$  aus dem Ventgas [58]. Die Kenndaten der in dieser Arbeit verwendeten und kommerziell verfügbaren *Polyactive*<sup>®</sup>-Membran [63] sind in **Tabelle 6** aufgelistet.

**Tabelle 6: Kennwerte der Polymermembran *Polyactive*<sup>®</sup> bei einer Temperatur von 25°C [63]**

Größe	Wert
$\Theta_{\text{CO}_2}$	$3 \text{ m}^3(\text{i.N.})/(\text{m}^2\text{hbar})$
$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	50
$\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$	2,8
$\alpha_{\text{Ar}/\text{N}_2}$	2,8

In **Abbildung 29** ist die  $\text{CO}_2$ -Abtrennungsrate der Membran ( $\text{CCR}_{\text{Zus}}$ ) in Abhängigkeit vom Druckverhältnis über die Membran ( $\Pi_{\text{Zus}}$ ) und von der Membranfläche ( $A$ ) dargestellt. Die Zusammensetzung des Feeds entspricht der Zusammensetzung des Ventgases im Basisprozess des Oxyfuel-Kraftwerks. Die  $\text{CO}_2$ -Konzentration des Ventgases liegt bei ca. 30 Vol.-% (trocken), der Permeatdruck bei 1 bar und der Gasstrom bei 0,8 kmol/s.  $\text{CCR}_{\text{Zus}}$  steigt mit zunehmendem  $\Pi_{\text{Zus}}$  und mit zunehmendem  $A$ .

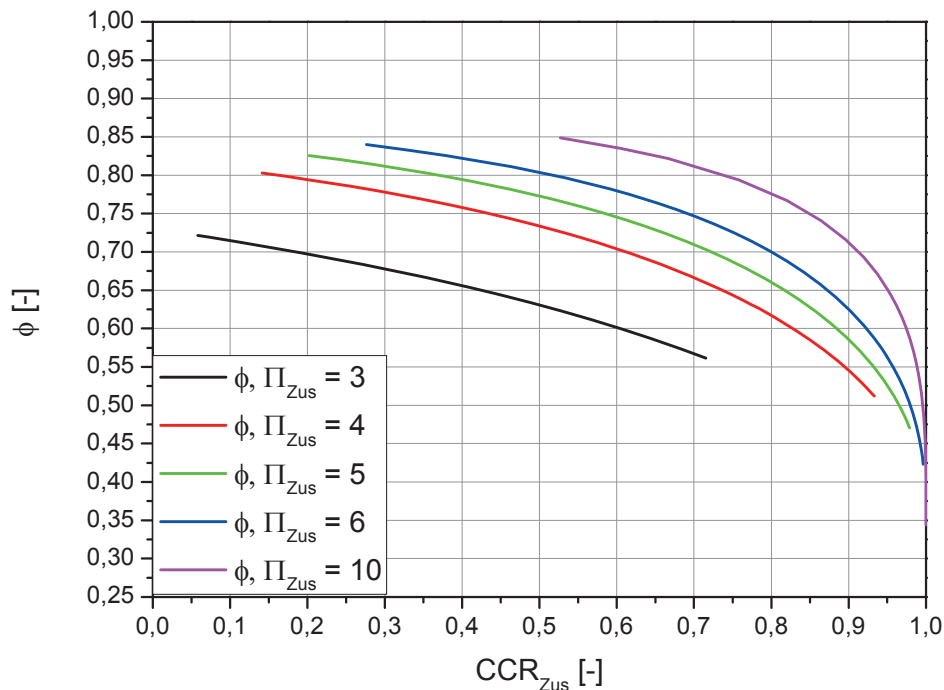


**Abbildung 29: Zusätzliche CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR<sub>Zus</sub> der modellierten Membran in Abhängigkeit vom Druckverhältnis  $\Pi_{Zus}$  und der Membranfläche A; Permeatdruck = 1 bar**

Der Anstieg ist bei kleinem A sehr deutlich und erreicht bei höheren Werten einen flacheren Verlauf. Der flachere Verlauf wird umso früher erreicht je größer  $\Pi_{Zus}$  ist. Diese Abflachung ist darauf zurückzuführen, dass bei hohem CCR<sub>Zus</sub> die CO<sub>2</sub>-Konzentration auf der Feedseite entlang der Membraneinheit immer weiter absinkt. Dadurch steigen entlang der Membraneinheit die Konzentrationen der Unreinheiten im Gas auf der Feedseite. Die treibende Partialdruckdifferenz zwischen Feed und Permeat entlang der Membran sinkt für das CO<sub>2</sub> und erhöht sich für die Unreinheiten. Mit zunehmendem CCR<sub>Zus</sub> erhöht sich aus diesem Grund die Menge an Unreinheiten, die durch die Membran strömen. Dieser Zusammenhang kann **Abbildung 30** entnommen werden. Dort ist die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Permeat ( $\phi$ ) in Abhängigkeit von CCR<sub>Zus</sub> und  $\Pi_{Zus}$  aufgetragen. A wurde hier konstant gehalten. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$  fällt mit steigendem CCR<sub>Zus</sub> ab. Bei hohem

## Modellbildung

$CCR_{Zus}$  wird dieses Absinken sehr deutlich und nähert sich bei einem  $CCR_{Zus}$  von 1 der  $CO_2$ -Konzentration im Feed von 30 Vol.-% an.



**Abbildung 30:  $CO_2$ -Konzentration im Permeat  $\phi$  in Abhängigkeit von der  $CO_2$ -Abtrennungsrate  $CCR_{Zus}$  und vom Druckverhältnis  $\Pi_{Zus}$ ; Permeatdruck = 1 bar**

Ein hohes  $\Pi_{Zus}$  ergibt bei konstanter  $CO_2$ -Abtrennungsrate  $CCR_{Zus}$  ein höheres  $\phi$ , da das treibende Partialdruckgefälle größer ist und somit das erzielbare  $\phi$  ebenfalls höher ist (siehe Gleichung (4-6)). Um ein hohes  $\phi$  und gleichzeitig ein hohes  $CCR_{Zus}$  zu erzielen, ist also ein hohes  $\Pi_{Zus}$  notwendig. Gleichzeitig bedeutet ein hohes Druckverhältnis  $\Pi_{Zus}$  einen hohen Energieaufwand, da dieser Druck stromabwärts auf der Permeatseite der Membran nicht mehr genutzt werden kann. Eine große Membranfläche  $A$  erhöht die  $CO_2$ -Abtrennungsrate  $CCR_{Zus}$ , führt bei hohen  $CCR_{Zus}$  allerdings zu niedrigen  $CO_2$ -Konzentrationen  $\phi$ . Die Membranfläche  $A$  und das Druckverhältnis  $\Pi_{Zus}$  müssen auf die jeweilige Anwendung abgestimmt werden, da sich kein von den Einflussgrößen unabhängiges Optimum ausbildet. Für den Aus-

legungsfall liegt die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$  ab einem  $\Pi_{Zus}$  von 4 in einem ähnlichen Bereich wie die CO<sub>2</sub>-Konzentration des Rauchgases des Kraftwerksprozesses. Dieser Wert ist anzustreben, da ein geringeres  $\phi$  zu einer Absenkung der CO<sub>2</sub>-Konzentration im Rauchgas am Eintritt der GPU führt. Dies hätte den gleichen Effekt wie eine Anhebung des Falschluffgehaltes des in die GPU eintretenden Rauchgases. Es würde sich eine Verminderung von CCR des Grundprozesses (Abtrennungsprozess I in **Abbildung 35**) durch die verminderte Rauchgasqualität (vgl. **Abbildung 24**) ergeben.

## 4.7 Druckwechseladsorption (DWA)

Die DWA wird mit Aktivkohle D47/3 [111] als Adsorbens abgebildet (siehe Kapitel 3.2). Zur Abbildung werden die Adsorptionsisothermen der jeweiligen Stoffe herangezogen. Diese können durch verschiedene Modelle abgebildet werden. Die Wahl des Modells richtet sich nach dem abzubildenden Adsorbens und den adsorbierten Gasen [111]. Für die Aktivkohle eignet sich die Toth-Gleichung [111]:

$$u = u_K \frac{zp}{[1 + (zp)^t]^{\frac{1}{t}}} \quad (4-11)$$

$$z = z_\infty \exp [z_T/T] \quad (4-12)$$

$u$  ist die adsorbierte Gasmenge in mol pro kg Adsorbens.  $p$  ist der anliegende Partialdruck des zu adsorbierenden Gases im Feedstrom.  $u_K$ ,  $z_T$ ,  $z_\infty$  und  $t$  sind Konstanten (siehe **Tabelle 7**). Die Temperatur des Adsorbens  $T$  wird mit 298 K festgelegt. Für CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> ergeben sich damit die in **Abbildung 15** dargestellten Isothermen für Aktivkohle. Es wird davon ausgegangen, dass die Druckwechseladsorption in sechs Prozessschritten abläuft [67] [40] [35]. Weitere Annahmen sind:

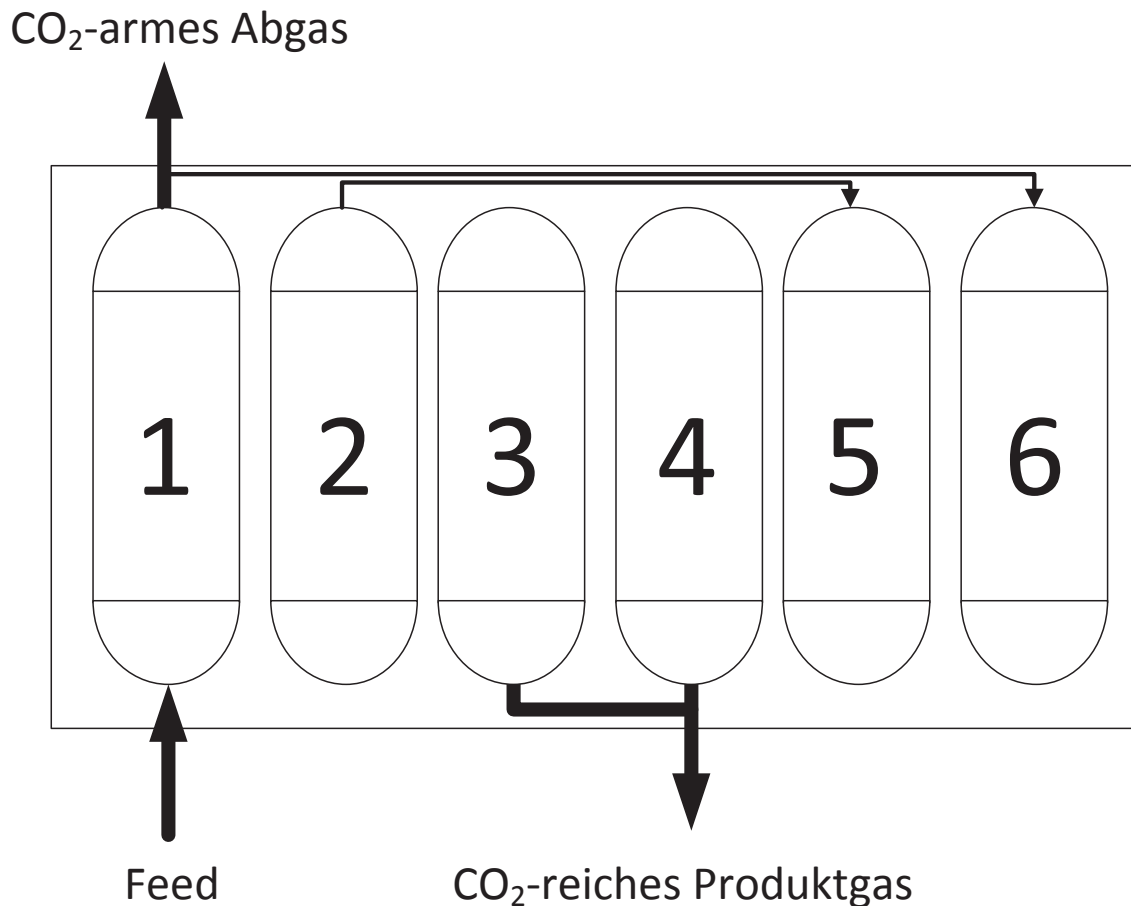
- ideales Gasverhalten,
- desorbiertes Gas kann beim Evakuierungsvorgang ungehindert abfließen,
- kein Hystereseverhalten des Adsorbens,
- Druckverlust über das Adsorptionsbett vernachlässigbar,
- isothermer Adsorber.



**Tabelle 7: Parameter zur Berechnung der Adsorptionsisothermen für Aktivkohle [111]**

Gas	$u_K$ in mol/kg	$z_T$ in K	$z_\infty$ in 1/Pa	T
CO <sub>2</sub>	20,9105	$3,34484e^{-10}$	2644,04	0,435011
N <sub>2</sub>	6,36332	$2,04453e^{-9}$	1658,02	0,646035
O <sub>2</sub> /Ar	8,91184	$1,47042e^{-9}$	1620,58	0,648911

Die sechs Teilschritte sind in **Abbildung 31** als vereinfachtes Prozessschema dargestellt. Jedes der sechs modellierten Betten befindet sich also in einem der sechs Prozessschritte. Die Betten durchlaufen nacheinander die Prozessschritte, sodass sich ein kontinuierlicher Abtrennungsprozess ergibt. Schritt 1 ist der Adsorptionsprozess. Das Bett wird vom Feedgas durchströmt. Dabei werden Bestandteile des Gases adsorbiert. Dadurch sinkt die Konzentration dieser Bestandteile im Abgasstrom. Sobald das Bett mit CO<sub>2</sub> gesättigt ist, wird es vom Feed- und Abgasstrom getrennt. Zunächst wird der Druck in Schritt 2 durch eine Verbindung mit dem Bett in Prozessschritt 5 abgesenkt. In Schritt 3 und Schritt 4 erfolgen die finale Druckabsenkung und der Abzug des CO<sub>2</sub>-reichen Produktgases, das durch die Absenkung des Drucks desorbiert wurde. Es kann ein Gasstrom eingesetzt werden, um diesen Prozess zu beschleunigen, allerdings verunreinigt dieser das Produktgas, weshalb in dieser Arbeit darauf verzichtet wird. In Schritt 5 und 6 wird durch Verbindung mit den Betten in den Schritten 1 und 2 der Prozessdruck wieder aufgebaut. Die durch diesen Druckaufbau entstehenden Verluste werden in dieser Arbeit nicht betrachtet. Das Modell betrachtet die DWA vereinfachend als kontinuierlichen Gesamtprozess, sodass sich jeweils ein kontinuierlicher Abgas- und Produktgasstrom ergibt. Für jeden der sechs Teilprozesse wird eine Zeit von 120 s angenommen [142]. Für eine genauere Darstellung der Teilprozesse sei auf die Fachliteratur verwiesen [142] [111] [110]. Die Berechnung des DWA-Prozesses erfolgt durch ein ähnliches Vorgehen wie bei der Membran und ebenfalls mit dem *Aspen Custom Modeler*®.



**Abbildung 31: Vereinfachte Darstellung der sechs Prozessschritte der Druckwechseladsorption**

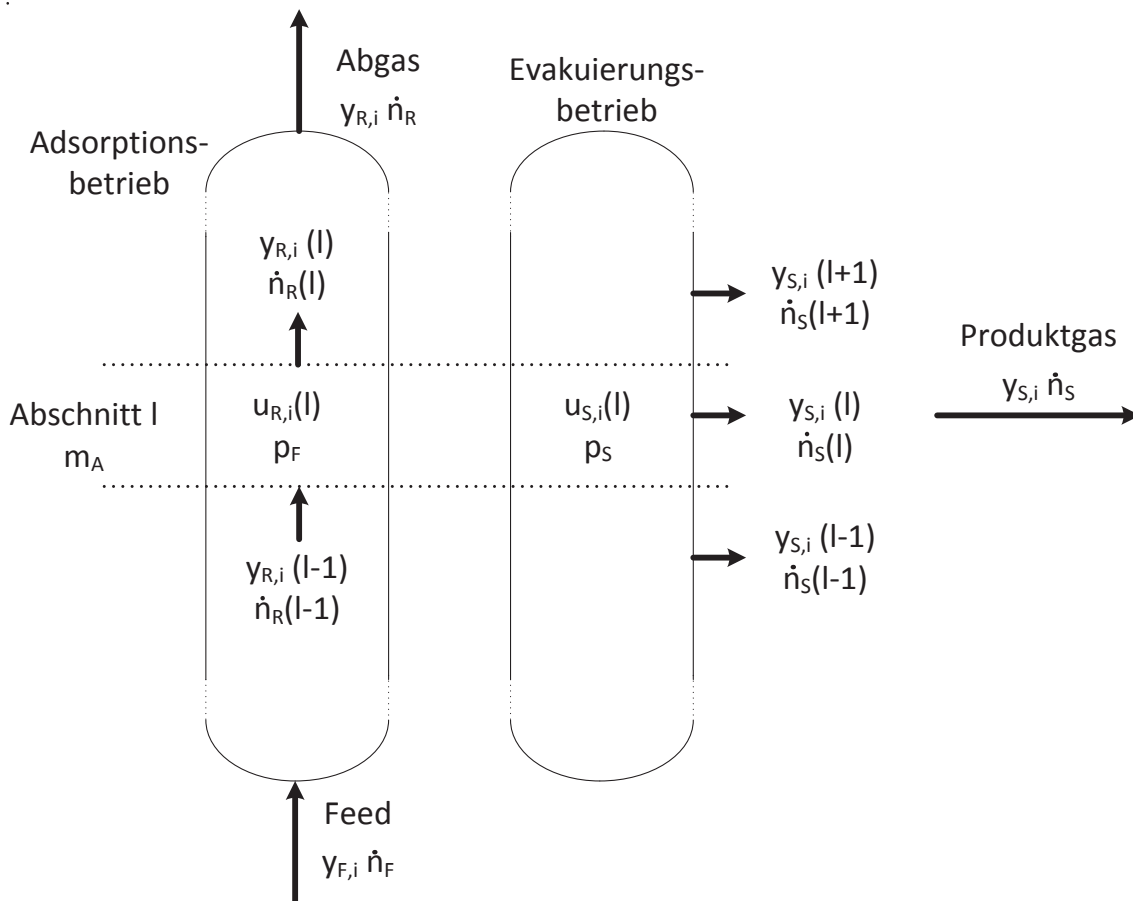
Das Adsorptionsbett, das sich im Prozessschritt 1 befindet, wird entlang der Gasströmung durch das Bett in  $M$  Abschnitte (in dieser Arbeit mit 100 festgelegt) aufgeteilt, um die Konzentrationsänderungen der einzelnen Gasbestandteile entlang des Adsorptionsbettes berücksichtigen zu können (siehe **Abbildung 32**). Die Betrachtung beschränkt sich auf den idealisierten Prozess mit den Adsorptionsisothermen. Zunächst muss mit der Schüttdichte des Adsorbens  $\rho_A$  (für Aktivkohle  $544 \text{ kg/m}^3$  [111]) die Gesamtmasse an Adsorbens  $m_{A,\text{ges}}$  in allen 6 Betten bestimmt werden, die im gesamten Behältervolumen der DWA ( $V$ ) vorhanden ist:

$$m_{A,\text{ges}} = \rho_A \cdot V \quad (4-13)$$

## Modellbildung

Durch die unterschiedlichen Teilprozesse steht durchgehend eines der sechs Adsorptionsbetten zur Adsorption zur Verfügung. Die Adsorbensmasse  $m_A$  pro Bettabschnitt  $l$  des adsorbierenden Bettes beträgt demnach:

$$m_A = \frac{m_{A,ges}}{6 \cdot M} \quad (4-14)$$



**Abbildung 32: Modellierter DWA; links Adsorptionsbetrieb; rechts Evakuierungsbetrieb mit frei abfließendem Produktgas**

Für jeden der  $M$  Bettabschnitte wird, wie bei der modellierten Membran, ein eigenes Gleichungssystem aufgestellt. Zur Berechnung der adsorbierten Gasmenge werden die Beladung  $u_R$  bei dem Feeddruck  $p_F$  und die Beladung  $u_S$  bei dem Evakuierungsdruck  $p_S$  mit Gleichung (4-11) bestimmt. Das  $\text{CO}_2$ -arme Retentat  $\dot{n}_R(l-1)$  ist der zugeführte Strom für den  $l$ -ten Abschnitt, in dem dieser Strom in  $\dot{n}_S(l)$  und  $\dot{n}_R(l)$  aufgeteilt wird:



$$\dot{n}_R(l-1) = \dot{n}_S(l) + \dot{n}_R(l) \quad (4-15)$$

Für den ersten Bettabschnitt entspricht der zugeführte Strom dem Feedstrom  $\dot{n}_F$  des DWA-Prozesses. Das Retentat  $\dot{n}_R$  der M-ten Stufe entspricht dem Retentatstrom des gesamten DWA-Prozess. Der desorbierte Gasmolenstrom  $\dot{n}_S$  der Komponente  $i$ , der aus den Betten in den Prozessschritten 3 und 4 austritt, ergibt sich zu:

$$\dot{n}_{S,i}(l) = \left( u_{R,i}(l) - u_{S,i}(l) \right) * \frac{m_A}{120 \text{ s}} \quad (4-16)$$

Der Produktgasstrom  $\dot{n}_S$  der Stufe  $l$  ergibt sich aus der Summe der Teilproduktströme der verschiedenen Gaskomponenten:

$$\dot{n}_S(l) = \sum_i \dot{n}_{S,i}(l) \quad (4-17)$$

Die Konzentrationen der einzelnen Gaskomponenten im Produktgasstrom der  $l$ -ten Stufe ergeben sich zu:

$$y_{S,i}(l) = \frac{\dot{n}_{S,i}(l)}{\dot{n}_S(l)} \quad (4-18)$$

Die Konzentrationen der verschiedenen Gase im Retentatstrom der  $l$ -ten Stufe ergeben sich zu:

$$y_{R,i}(l) = \frac{\dot{n}_R(l-1) \cdot y_{R,i}(l-1) - \dot{n}_{S,i}(l)}{\dot{n}_R(l)} \quad (4-19)$$

Der gesamte Produktgasstrom ist die Summe aller Teilproduktgasströme der  $M$  Einzelabschnitte:

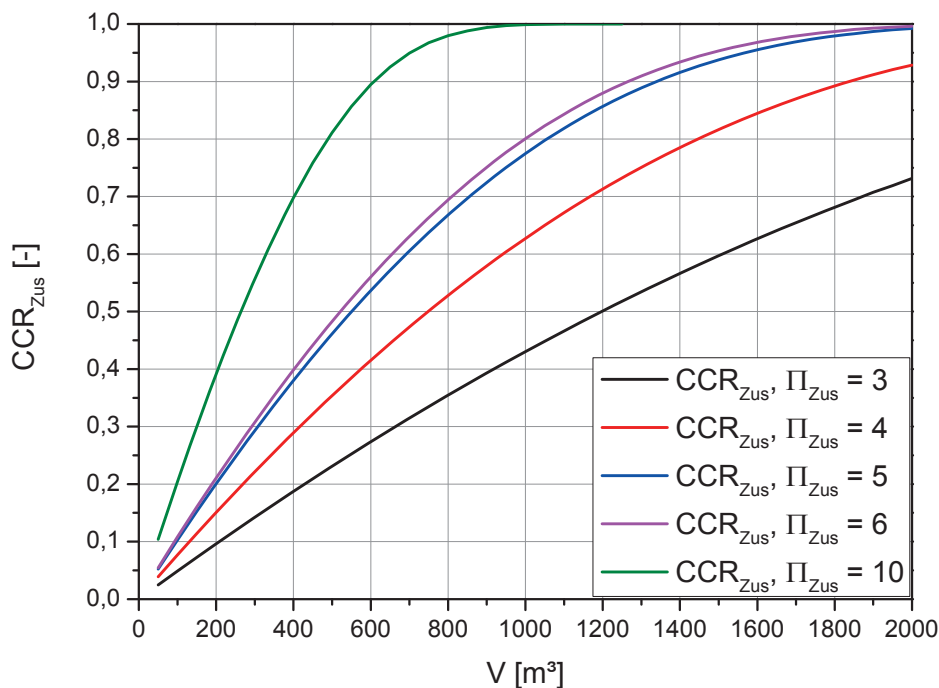
$$\dot{n}_S = \sum_{l=1}^M \dot{n}_S(l) \quad (4-20)$$

Die Konzentrationen der einzelnen Gase im gesamten Produktgasstrom werden bestimmt durch:



$$y_{S,i} = \frac{\sum_{l=1}^M \dot{n}_{S,i}(l)}{\dot{n}_S} \quad (4-21)$$

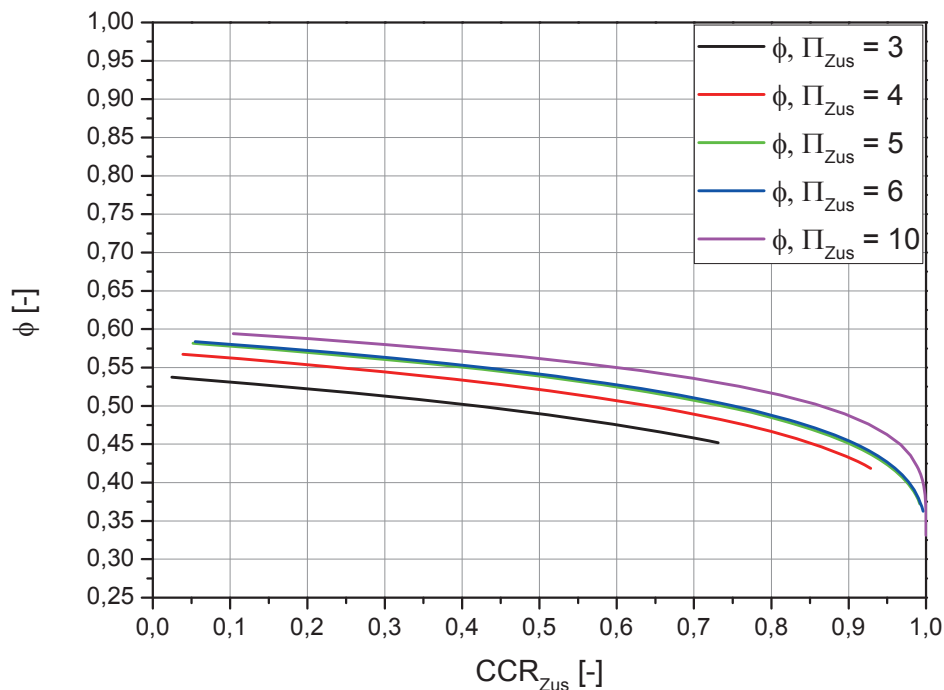
Das so erstellte DWA-Modell wird dazu herangezogen, die CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus dem in Kapitel 4.6 untersuchten Ventgasstrom zu bestimmen. Bei der Simulation wurde ein Bettvolumen gewählt, mit dem vergleichbare Werte für die zusätzliche CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR<sub>Zus</sub> wie bei der Polymermembran erzielt werden (vgl. **Abbildung 29**).



**Abbildung 33: Zusätzliche CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR<sub>Zus</sub> in Abhängigkeit vom gesamten Bettvolumen V aller sechs Betten**

In **Abbildung 33** ist CCR<sub>Zus</sub> bei Verwendung von Aktivkohle in Abhängigkeit vom Gesamtvolumen V aller Adsorptionsbetten dargestellt. Als weiterer Einflussfaktor wird das Druckverhältnis zwischen Feed- und Produktseite  $\Pi_{Zus}$  betrachtet. Der Evakuierungsdruck  $p_S$  beträgt 1 bar. Bezüglich CCR<sub>Zus</sub> ergibt sich ein ähnliches Verhalten wie bei der Polymermembran. Mit steigendem Volumen der DWA V steigt

$CCR_{Zus}$ . Der Anstieg flacht bei hohem  $V$  jedoch ab. Je höher das Druckverhältnis  $\Pi_{Zus}$  ist, umso früher ist die Sättigung erreicht. Bei steigendem  $\Pi_{Zus}$  steigt  $CCR_{Zus}$  ebenfalls an. Bereits bei einem Druckverhältnis  $\Pi_{Zus}$  von 4 sind Werte bei der zusätzlichen  $CO_2$ -Abtrennungsrate  $CCR_{Zus}$  von über 90 % möglich, falls das Volumen  $V$  ausreichend groß ist. In **Abbildung 34** ist die  $CO_2$ -Konzentration im Produktgas der DWA  $\phi$  in Abhängigkeit von der zusätzlichen  $CO_2$ -Abtrennungsrate  $CCR_{Zus}$  für verschiedene Druckverhältnisse  $\Pi_{Zus}$  dargestellt. Der Evakuierungsdruck  $p_s$  liegt bei 1 bar. Mit steigender  $CO_2$ -Abtrennungsrate  $CCR_{Zus}$  fällt  $\phi$  ab.



**Abbildung 34:  $CO_2$ -Konzentration  $\phi$  in Abhängigkeit von der zusätzlichen  $CO_2$ -Abtrennungsrate  $CCR_{Zus}$  für eine DWA;  $p_s = 1$  bar**

Ein steigendes Druckverhältnis  $\Pi_{Zus}$  führt, wie bei der Membran, bei gleicher  $CO_2$ -Abtrennungsrate  $CCR_{Zus}$  zu höheren  $CO_2$ -Konzentrationen  $\phi$ .  $\phi$  unterscheidet sich deutlich von den mit der Polymermembran erzielten  $CO_2$ -Konzentrationen  $\phi$ . Es liegt auch bei niedrigem  $CCR_{Zus}$  und hohem Druckverhältnis  $\Pi_{Zus}$  unter 60 Vol.-% und damit auch bei hohen Falschlufteinträgen deutlich unterhalb der  $CO_2$ -

## Modellbildung

Konzentration des in die GPU eintretenden Rauchgases. Eine DWA führt somit zu einer Verdünnung der CO<sub>2</sub>-Konzentration im Rauchgas vor Eintritt in die GPU. Durch diese Minderung der Rauchgasqualität wird die CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR des ursprünglichen GPU-Prozesses (Abtrennungsprozess I in **Abbildung 35**) gemindert (vgl. **Abbildung 24**). Bezüglich der erzielbaren CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$  weist die DWA damit Nachteile gegenüber der Membran auf, deren Auswirkungen einer genaueren Betrachtung im GPU-Prozess bedürfen.

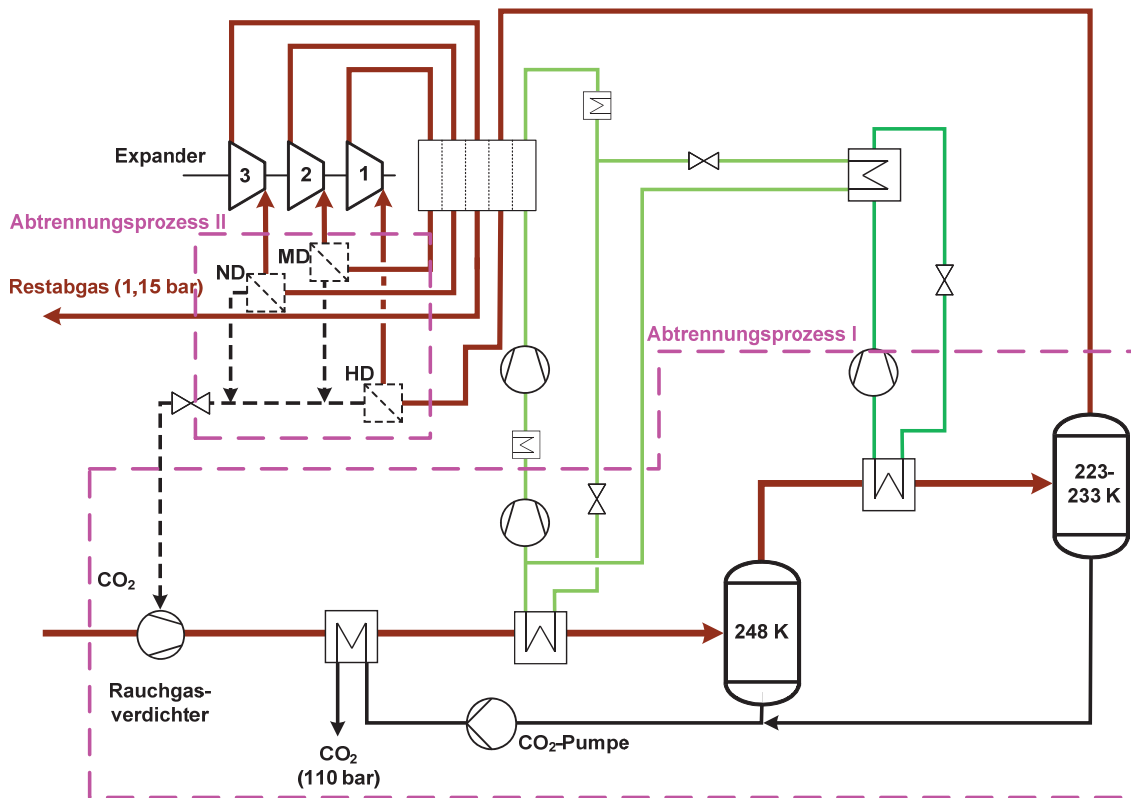
### 4.8 Integration in die GPU

Die zusätzlichen Abtrennungsanlagen DWA und Membran müssen in den GPU-Prozess integriert werden. Dazu sind verschiedene Ansätze denkbar (siehe **Abbildung 35**):

- auf hohem Druck vor Expander 1,
- auf mittlerem Druck vor Expander 2,
- auf niedrigem Druck vor Expander 3.

Für alle Varianten gibt es Vor- und Nachteile bezüglich der Randbedingungen des modellierten GPU-Prozesses. Gravierende Änderungen für den GPU-Prozess sollten durch die Integration der zusätzlichen CO<sub>2</sub>-Abtrennung vermieden werden, sodass ein Betrieb mit und ohne zusätzliche Abtrennungsanlage möglich ist. Gleichzeitig ist es notwendig die zusätzliche Abtrennung vor schädlichen Einflüssen des GPU-Prozesses zu schützen. Diese Einflüsse können zum Beispiel Druckstöße aus dem Rauchgasverdichter oder ungewollte Rückströmeffekte auf die Permeatseite bzw. in die im Evakuierungsbetrieb befindlichen Behälter der DWA sein. Die Integration bei hohem Prozessdruck (HD in **Abbildung 35**) hätte den Vorteil, dass die Baugröße der Membran bzw. der DWA aufgrund der größeren Triebkraft abnimmt (siehe Gleichung (4-6) und Gleichung (4-11)). Gleichzeitig sind bei hohem Druck allerdings HD-Behälter notwendig, die deutlich mehr Kosten verursachen als die eigentliche Membranfläche oder das Adsorptionsbett [143]. Das gesamte Druckverhältnis zwischen Ventgas und Umgebung zu nutzen, ist nicht zu empfehlen, da selbst bei hohen Druckverhältnissen keine CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$  von über 96 Vol.-% erreicht wird (vgl. **Abbildung 30** und **Abbildung 34**) und die Ansprüche an die Festigkeit der Membran steigen. Dadurch würde auch weniger Gas über die Expander

strömen und somit die Leistung der Expander gemindert. Wenn die  $\text{CO}_2$ -Konzentration des in die GPU eintretenden Rauchgasstroms nicht durch die geringere  $\text{CO}_2$ -Konzentration  $\phi$  im Produktstrom der zusätzlichen Abtrennungsanlage gemindert werden soll, ist eine Rezirkulation des zusätzlich abgetrennten  $\text{CO}_2$  zum Rauchgasverdichter notwendig.



**Abbildung 35: Extern gekühlte GPU mit verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten der zusätzlichen Abtrennungsanlage im Ventgaspfad**

Bei der Einbindung der zusätzlichen Abtrennungsanlage vor Expander 1 (siehe **Abbildung 35**) ist das Druckverhältnis  $\Pi_{\text{Zus}}$  über den zusätzlichen Abtrennungsprozess direkt abhängig vom Druck im zweiten Abtrenner. Um das Druckverhältnis  $\Pi_{\text{Zus}}$  beeinflussen zu können, wäre somit entweder eine Drosselung vor der zusätzlichen Abtrennungsanlage oder im Permeat bzw. Produktgas notwendig. Dies gilt auch für eine Anordnung der zusätzlichen Abtrennungsanlage auf mittlerem Druckniveau (MD in **Abbildung 35**). Bei einer Anordnung der zusätzlichen Abtrennungsanlage auf hohem oder mittlerem Druckniveau wäre eine Rezirkulation des



## Modellbildung

Produktstroms der zusätzlichen Abtrennungsanlage zwischen den einzelnen Verdichterstufen des Rauchgasverdichters notwendig. Der Permeat- bzw. Evakuierungsdruck wird durch die Verdichterstufe, die das Permeat ansaugt, vorgegeben. Um Druckstöße oder Ausschleiben des Rauchgasverdichters in Richtung der zusätzlichen Abtrennungsanlage zu vermeiden sollte durch eine Drossel auf der Permeat- bzw. Produktgasseite der Abtrennungsanlage stets ein Mindestdruck gewährleistet sein, um auch bei hohen Rauchgasverdichterdrücken ein Rückströmen ausschließen zu können (siehe **Abbildung 35**).

Die Einbindung auf niedrigem Druckniveau (ND in **Abbildung 35**) vor dem letzten Expander hat den Vorteil, dass der Permeat- bzw. Evakuierungsdruck durch den Ansaugdruck der ersten Verdichterstufe nahezu konstant gehalten werden kann. Dieser wird durch den Kraftwerksprozess vorgegeben. Der Anlagenteil zur zusätzlichen Abtrennung wäre so bei Drucksteigerungen im Rauchgasverdichter vor Druckstößen geschützt. Im Folgenden werden die HD- und die ND-Variante des zusätzlichen Abtrennungsprozesses untersucht, um die Grenzen des Prozesses aufzuzeigen. Die Temperatur am Eintritt in die zusätzliche Abtrennungsanlage wird durch den Wärmeübertrager der Ventgasentspannung bei 25°C gehalten, um die in **Tabelle 6** und **Tabelle 7** angegebenen Kenndaten nutzen zu können, da diese auf Messdaten basieren und nur für diese Temperatur gelten.



## 5 Ergebnisse der GPU mit zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Abtrennung

Die Ergebnisse der Einbindung einer zusätzlichen CO<sub>2</sub>-Abtrennungsanlage sind sowohl für extern als auch intern gekühlte GPU-Prozesse hinsichtlich der CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  und der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrates CCR vergleichbar. In dieser Arbeit wird nur der extern gekühlte GPU-Prozess betrachtet. Untersucht wird der Einfluss der Rauchgasqualität am Eintritt in die GPU in Form einer Änderung des Falschlufteintrags in den vorangehenden Kraftwerksprozess, der Temperatur am zweiten Abtrenner der GPU, des Druckverhältnisses  $\Pi_{\text{Zus}}$  über die zusätzliche Abtrennungsanlage und der Membranfläche  $A$  bzw. des Adsorptionsvolumens  $V$  auf den GPU-Prozess. Die Prozessrandbedingungen der GPU sind, falls nicht anders angegeben, ein Falschlufteintrag von 2 % und eine Temperatur im zweiten Abtrenner der GPU von 227 K.

### 5.1 Baugröße und treibendes Druckgefälle

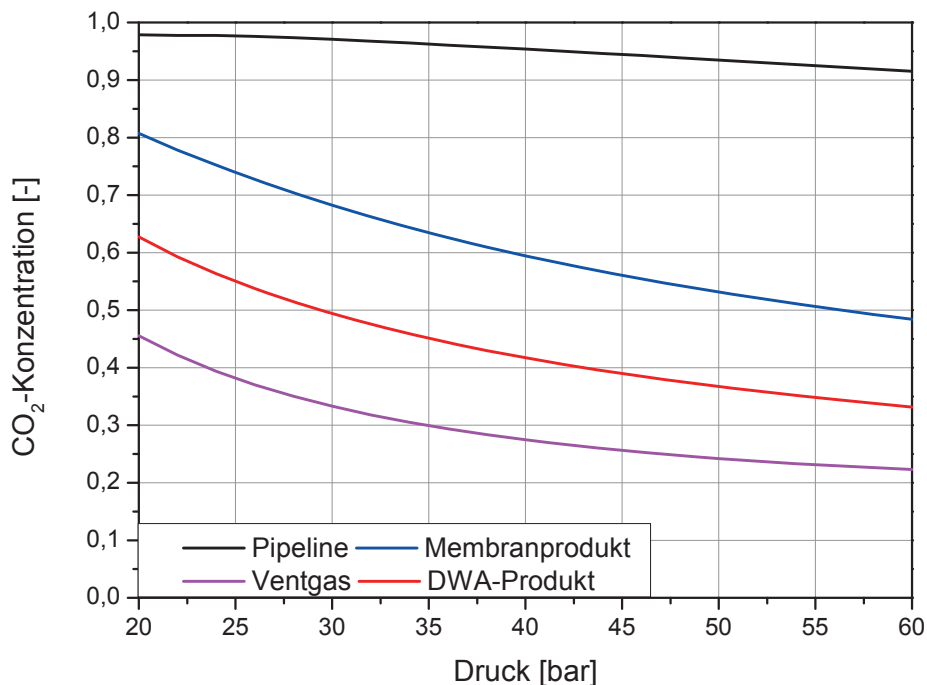
Nachfolgend werden mit Hilfe einer Parametervariation die Auswirkungen der Baugröße der zusätzlichen Abtrennungsanlagen und des treibenden Druckgefälles auf den GPU-Prozess untersucht. Da das Druckniveau einen Einfluss auf das Verhalten der zusätzlichen Abtrennung besitzt, wird jeweils eine Variation für den HD- und den ND-Betrieb der zusätzlichen Abtrennungsanlage durchgeführt.

#### 5.1.1 Zusätzliche CO<sub>2</sub>-Abtrennungsanlage im ND-Betrieb

Die Einbindung der zusätzlichen Abtrennungsanlage vor der dritten Expanderstufe der GPU erfordert eine Rezirkulation des zusätzlich abgetrennten CO<sub>2</sub> vor die erste Stufe des Rauchgasverdichters. Durch die Rezirkulation des Produktes der zusätzlichen Abtrennungsanlage zum Eintritt des Rauchgasverdichters hat der zusätzliche

## Ergebnisse der GPU mit zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Abtrennung

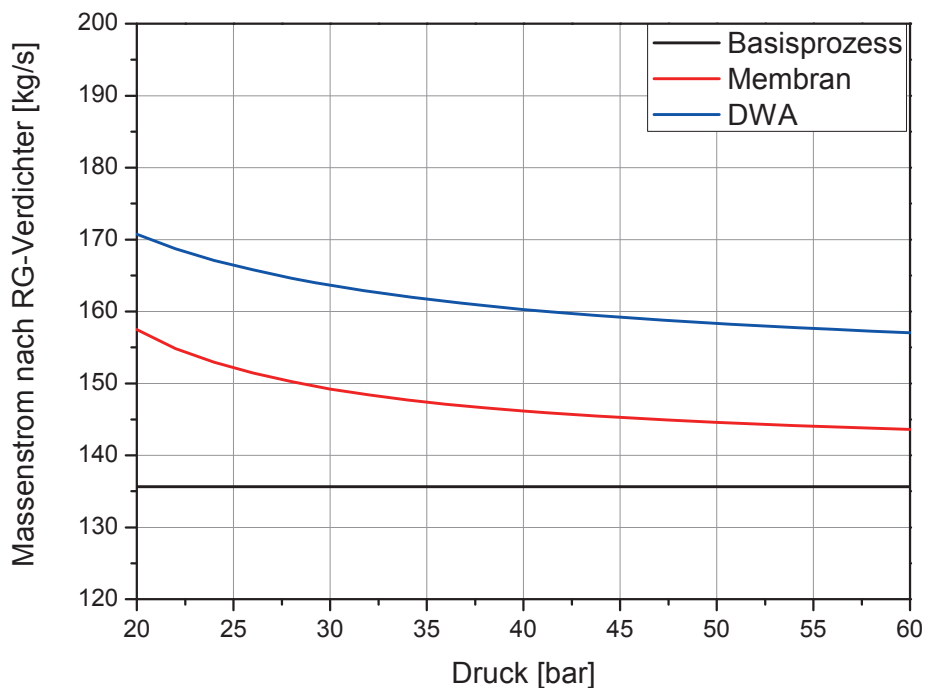
Abtrennungsprozess einen direkten Einfluss auf den Abtrennungsprozess I des GPU-Prozesses (siehe **Abbildung 35**). In **Abbildung 36** sind die CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Pipelinestrom der GPU, im Ventgas sowie in den Produktströmen der Membran und der DWA dargestellt. Der Pipelinestrom der GPU gilt sowohl für den Basisprozess als auch für eine GPU mit zusätzlicher Abtrennungsanlage. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Ventgas nimmt mit steigendem Rauchgasverdichteraustrittsdruck ab, da mit steigendem Prozessdruck mehr CO<sub>2</sub> in der GPU abgetrennt wird (siehe **Abbildung 24** und **Abbildung 25**).



**Abbildung 36:** CO<sub>2</sub>-Konzentrationen der Produktströme der GPU in Abhängigkeit vom Rauchgasverdichteraustrittsdruck;  $\Pi_{\text{Zus}} = 4$ ,  $A = 25000 \text{ m}^2$ ;  $V = 2500 \text{ m}^3$

Die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Ventgas ist der Ausgangswert für die zusätzliche Abtrennung durch Membran oder DWA. Dementsprechend fallen die CO<sub>2</sub>-Konzentrationen  $\phi$  beider Abtrennungsprozesse mit der CO<sub>2</sub>-Konzentration im Ventgas bei steigendem Rauchgasverdichteraustrittsdruck. Die Membran erzielt

dabei deutlich höhere CO<sub>2</sub>-Konzentrationen  $\phi$  im rezirkulierten Produktstrom als die DWA. Das Permeat der Membran erreicht je nach CO<sub>2</sub>-Konzentration im Ventgas ein  $\phi$  von 48-81 Vol.-%, die DWA liegt mit einem  $\phi$  von 33 – 63 Vol.-% deutlich darunter. Dies deckt sich mit den Ergebnissen für die Einzelprozesse in **Abbildung 30** und **Abbildung 34**. Zum Erreichen der gleichen CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR<sub>Zus</sub> muss daher bei der DWA ein größerer Massenstrom rezirkuliert werden als bei der Membran.



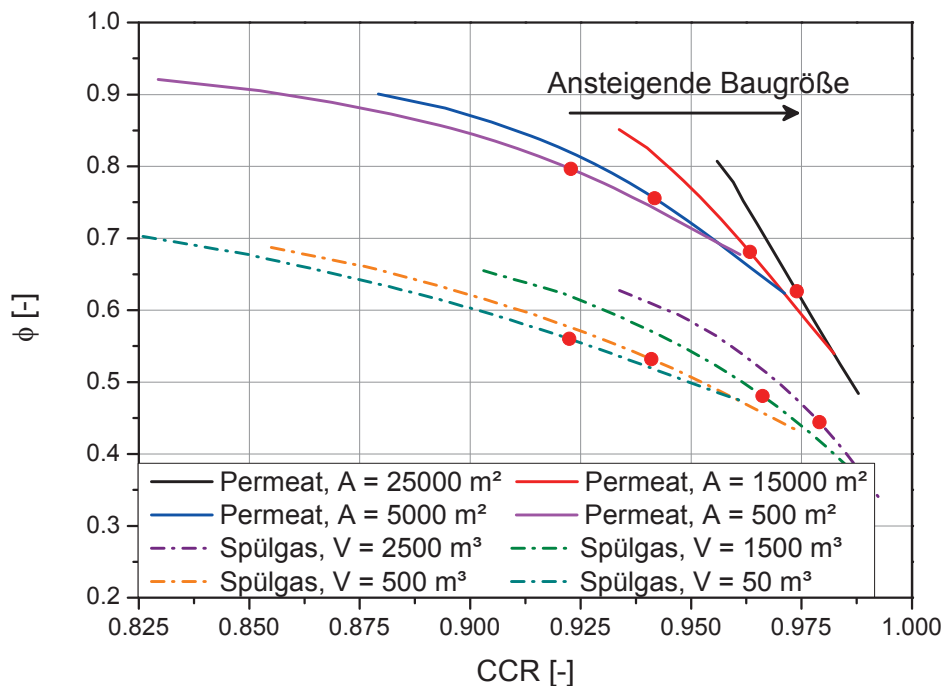
**Abbildung 37: Massenströme am Rauchgasverdichteraustritt in Abhängigkeit vom Rauchgasverdichteraustrittsdruck;  $\Pi_{Zus} = 4$ ,  $A = 25000 \text{ m}^2$ ;  $V = 2500 \text{ m}^3$**

Die Massenströme am Austritt des Rauchgasverdichters sind in **Abbildung 37** in Abhängigkeit vom Rauchgasverdichteraustrittsdruck dargestellt. Durch die Rezirkulation des abgetrennten CO<sub>2</sub> bei Nutzung einer zusätzlichen Abtrennungsanlage steigt der Massenstrom im Rauchgasverdichter an. Dieser Anstieg nimmt mit abnehmendem Rauchgasverdichteraustrittsdruck zu. Der Massenstrom, der



## Ergebnisse der GPU mit zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Abtrennung

rezirkuliert wird, ist für die DWA deutlich größer als für die Membran. Bei der Membran vergrößert sich der Massenstrom von 136 kg/s auf 144-157 kg/s. Bei Nutzung einer DWA steigt der Massenstrom auf 157-171 kg/s an. Auf die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  in der Pipeline hat dies bei konstantem Rauchgasverdichteraustrittsdruck kaum Auswirkungen (siehe **Abbildung 24**). Die CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR des Abtrennungsprozesses I (vgl. **Abbildung 35**) wird jedoch durch die abnehmende CO<sub>2</sub>-Konzentration des Rauchgases am Rauchgasverdichteraustritt absinken, da diese durch den rezirkulierten Gasstrom von den zusätzlichen Abtrennungsanlagen gemindert wird. Als Folge muss mehr CO<sub>2</sub> aus dem Ventgas durch die zusätzliche Abtrennungsanlage (Abtrennungsprozess II in **Abbildung 35**) abgetrennt werden, um die Gesamtabtrennungsrate CCR auf einem hohen Niveau zu halten.



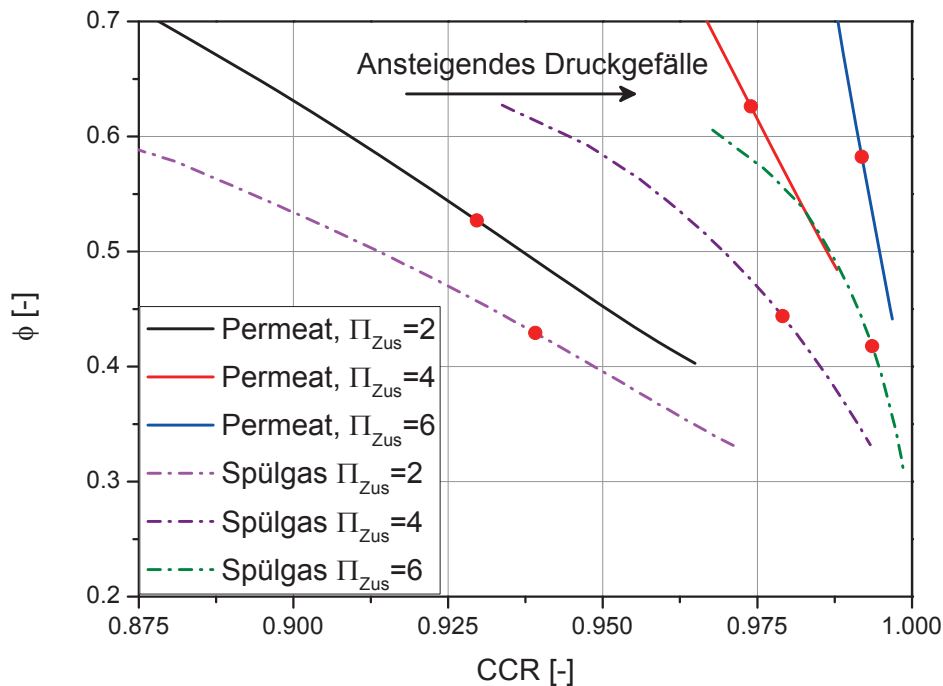
**Abbildung 38:** CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$  in Abhängigkeit von der Gesamtabtrennungsrate CCR und der Membranfläche A bzw. dem DWA-Volumen V;  $\Pi_{\text{Zus}} = 4$ ; Punkte: Gesamtabtrennungsrate CCR, ab der eine Konzentration von  $\psi = 96$  Vol.-% unterschritten wird

Die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  und die CO<sub>2</sub>-Konzentration des Ventgases sind unabhängig von der CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$ .  $\phi$  und die CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate  $CCR_{Zus}$  hängen allerdings von der Größe der zusätzlichen Abtrennungsanlagen und dem Druckverhältnis  $\Pi_{Zus}$  ab. Eine Einzelbetrachtung von  $\phi$  und  $CCR_{Zus}$  ist aus diesem Grund nicht zielführend. In **Abbildung 38** ist die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$  in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate  $CCR$  des Gesamtprozesses dargestellt. Als zusätzliche Parameter wurden die Membranfläche  $A$  bzw. das Bettvolumen  $V$  variiert. Das Druckverhältnis  $\Pi_{Zus}$  liegt bei 4. Die Anlagenbaugröße nimmt im Diagramm von links nach rechts zu. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$  sinkt bei steigender CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate  $CCR$  ab. Der Verlauf ist bei zunehmender Anlagenbaugröße steiler. Die Membran erzielt bei gleichem  $CCR$  stets ein höheres  $\phi$  als die DWA. Der Vorteil der Membran gegenüber der DWA bezüglich der CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$  nimmt zu hohen CO<sub>2</sub>-Abtrennungsraten  $CCR$  hin ab. Der rezirkulierte Massenstrom steigt bei beiden zusätzlichen Abtrennungsprozessen mit steigendem  $CCR$  und steigender Anlagengröße an. Die eingetragenen Punkte kennzeichnen die  $CCR$ -Werte, ab denen die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  unter 96 Vol.-% sinkt. Höhere CO<sub>2</sub>-Abtrennungsraten  $CCR$  führen also zu einem Unterschreiten der Mindestreinheit im CO<sub>2</sub>-Produktstrom des Gesamtprozesses. Diese Kennzeichnung wird in den folgenden Abbildungen beibehalten. Unter den gewählten Randbedingungen für das Druckverhältnis  $\Pi_{Zus}$  und die Anlagenbaugröße  $A$  bzw.  $V$  lässt sich das maximale  $CCR$  in Bezug auf den Basisprozess also um 6 %-Pkt. auf 98 % steigern (vgl. **Tabelle 3**). Neben der Baugröße der zusätzlichen Abtrennungsanlage hat auch das Druckverhältnis  $\Pi_{Zus}$  einen Einfluss auf die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$  und die CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate  $CCR$ .

**Abbildung 39** zeigt den Zusammenhang zwischen der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate  $CCR$  und der CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$  in Abhängigkeit von  $\Pi_{Zus}$ . Die Membranfläche  $A$  beträgt 25000 m<sup>2</sup> und das Bettvolumen  $V$  beträgt 2500 m<sup>3</sup>. Für alle Varianten fällt  $\phi$  mit steigendem  $CCR$  ab. Für beide Abtrennungsanlagen nimmt  $\phi$  mit steigendem  $CCR$  ab. Die Membran erzielt bei jeweils gleichem  $\Pi_{Zus}$  höhere CO<sub>2</sub>-Konzentrationen  $\phi$  als die DWA. Bei steigendem Druckverhältnis  $\Pi_{Zus}$  fällt  $\phi$  mit zunehmendem  $CCR$  steiler ab. Beide Prozesse erzielen bei einem  $\Pi_{Zus}$  von 2 unter Gewährleistung einer CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  von über 96 Vol.-% nur ein  $CCR$  von maximal 93-94 %. Dies ist nur eine geringe Steigerung gegenüber dem Basisprozess, obwohl die Baugröße

## Ergebnisse der GPU mit zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Abtrennung

der zusätzlichen Abtrennungsanlagen relativ groß gewählt ist. Eine Steigerung von  $\Pi_{Zus}$  auf 4 steigert CCR auf über 97 %. Eine weitere Anhebung von  $\Pi_{Zus}$  auf 6 bewirkt eine Steigerung von CCR auf über 99 %. Die Steigerung von CCR ist somit bei einem Anheben von  $\Pi_{Zus}$  von 4 auf 6 geringer als bei einem Anheben von 2 auf 4.

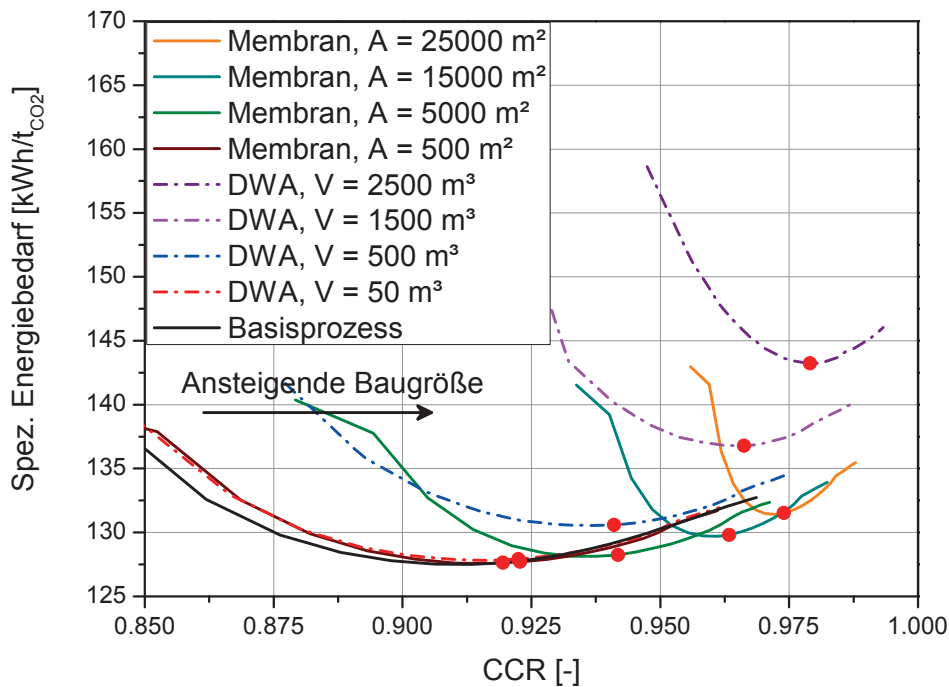


**Abbildung 39:** CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$  in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR und dem Druckverhältnis  $\Pi_{Zus}$ ;  $A = 25000 \text{ m}^2$  bzw.  $V = 2500 \text{ m}^3$ ; Punkte: CCR, ab dem  $\psi = 96 \text{ Vol.-%}$  unterschritten wird

Eine weitere Steigerung von CCR ist möglich, führt allerdings zu sinkenden CO<sub>2</sub>-Konzentrationen  $\phi$ , da bei sehr hohem CCR der Anteil der Unreinheiten, die mit dem CO<sub>2</sub> rezirkuliert werden, zunimmt (siehe **Abbildung 30** und **Abbildung 34**).

**Abbildung 38** und **Abbildung 39** zeigen, dass es wichtig ist, den zusätzlichen Abtrennungsprozess sowohl hinsichtlich des treibenden Druckgefälles als auch hinsichtlich der Baugröße passend auszulegen, da beide Größen einen großen Einfluss auf den GPU-Prozess haben. Die CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR lässt sich mit Hilfe der beiden zusätzlichen Abtrennungsprozesse auf deutlich höhere Werte steigern als

im Basisprozess. Dabei kann die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  auf über 96 Vol.-% gehalten werden, und gleichzeitig können höchste CCR-Werte von über 99 % erzielt werden. Neben CCR und  $\psi$  ist auch der energetische Aufwand der GPU zu betrachten. In **Abbildung 37** wurde gezeigt, dass der Massenstrom durch die zusätzliche Abtrennung ansteigt.



**Abbildung 40:** Spezifischer Energiebedarf der GPU in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR und der Baugröße des zusätzlichen Abtrennungsprozesses;  $\Pi_{Zus} = 4$ ; Punkte: CCR, ab dem  $\psi = 96$  Vol.-% unterschritten wird

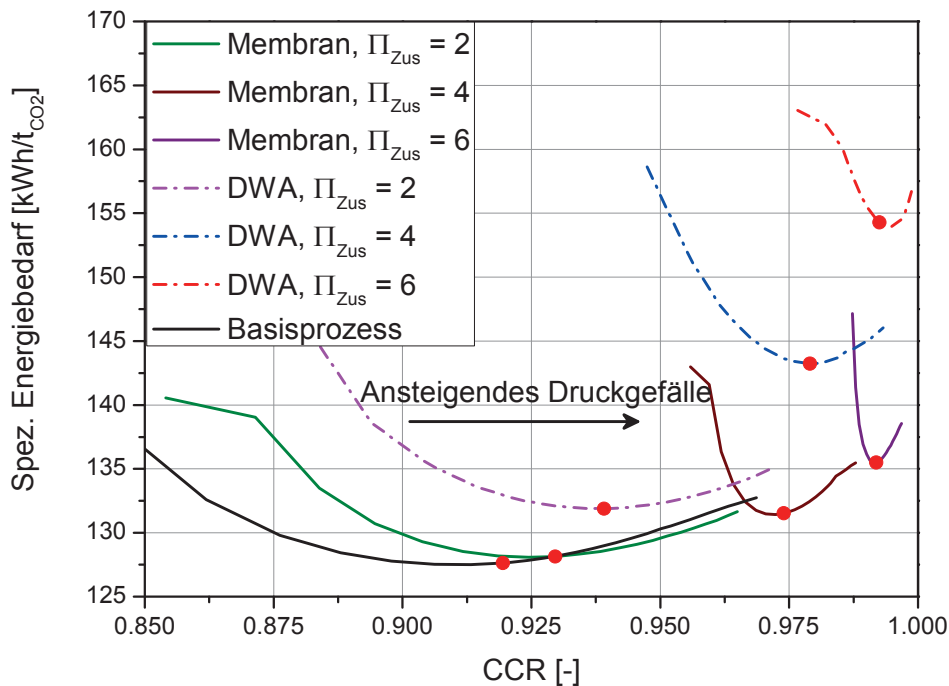
Da bei der Rezirkulation zum Eintritt des Rauchgasverdichters das gesamte rezirkulierte Gas neu verdichtet werden muss, steigt auch der spezifische Energiebedarf an. In **Abbildung 40** ist der spezifische Energiebedarf der GPU in Abhängigkeit von CCR sowie der Größe der zusätzlichen Abtrennungsanlagen aufgetragen. Das Druckverhältnis  $\Pi_{Zus}$  beträgt 4. Als Vergleich ist der spezifische Energiebedarf des Basisprozesses in der Abbildung mit dargestellt. Die Verläufe zeigen ein ähnliches Verhalten wie der Verlauf des Basisprozesses. Bei allen bildet sich ein Mini-

## Ergebnisse der GPU mit zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Abtrennung

mum aus. Die abgedeckten Bereiche der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate werden mit steigender Baugröße der zusätzlichen Abtrennungsanlage kleiner. Der spezifische Energiebedarf weist deutliche Unterschiede zwischen DWA und Membran auf. Mit steigendem CCR steigt der spezifische Energiebedarf der DWA deutlicher an als jener der Membran. Bei höchsten CO<sub>2</sub>-Abtrennungsraten von über 98 % steigt er auf über 140 kWh/t<sub>CO2</sub>. Das entspricht einem Anstieg um 12 % gegenüber dem Basisprozess bei einer CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  von 96 Vol.-% (rote Punkte). Bei Verwendung einer Membran beträgt der Anstieg des spezifischen Energiebedarfs bei einer Anhebung von CCR auf 97,3 % lediglich 4 %. Bei kleinen Baugrößen der zusätzlichen Abtrennungsanlagen ist der Unterschied zwischen DWA und Membran nicht groß. Die Punkte und Verläufe sind nahezu deckungsgleich. Bei einer Steigerung der Anlagenbaugröße wird der Unterschied zwischen dem spezifischen Energiebedarf der Membran und der DWA bei konstantem CCR und  $\psi$  größer.

Zum Vergleich ist in **Abbildung 41** der spezifische Energiebedarf in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR und dem Druckverhältnis  $\Pi_{\text{Zus}}$  dargestellt. Die Baugröße der zusätzlichen Abtrennungsanlage ist mit einer Membranfläche  $A$  von 25000 m<sup>2</sup> bzw. einem Bettvolumen  $V$  von 2500 m<sup>3</sup> festgelegt. Die Verläufe zeigen ein Minimum, ähnlich dem Basisprozess. Der abgedeckte Bereich der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate wird kleiner, wenn  $\Pi_{\text{Zus}}$  angehoben wird. Bei steigendem  $\Pi_{\text{Zus}}$  steigen für beide zusätzlichen Abtrennungsprozesse das CCR und der spezifische Energiebedarf an. Der spezifische Energiebedarf der DWA liegt bei hohen CCR deutlich über dem spezifischen Energiebedarf der Membran. Bei einem CCR von 99 % und einer CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  von 96 Vol.-% steigt der spezifische Energiebedarf bei der DWA auf 155 kWh/t<sub>CO2</sub> und bei der Membran auf 136 kWh/t<sub>CO2</sub>. Dies entspricht einem Anstieg gegenüber dem Basisprozess um 21 % bei der DWA bzw. um 6,5 % bei der Membran. Der Vorteil der Membran gegenüber der DWA ist mit dem deutlich niedrigeren  $\phi$  der DWA zu begründen, wodurch der rezirkulierte Massenstrom bei der DWA größer ist als bei der Membran und somit auch mehr Gas im Rauchgasverdichter erneut verdichtet werden muss (siehe **Abbildung 37**). Die Einbindung der zusätzlichen Abtrennungsanlage auf niedrigem Prozessdruck erreicht sowohl für die Verwendung einer DWA als auch einer Membran hohe CO<sub>2</sub>-Abtrennungsraten CCR bei gleichzeitig hohen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen  $\psi$ . Die Membran weist jedoch aufgrund der im Vergleich zur DWA höheren CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$

einen geringeren zusätzlichen Energiebedarf als die DWA auf. Aus energetischer Sicht ist im ND-Betrieb die Verwendung einer Membran also der einer DWA vorzuziehen, da die Prozessbedingungen besser mit den Membraneigenschaften vereinbar sind als mit den Eigenschaften der DWA.



**Abbildung 41:** Spezifischer Energiebedarf der GPU in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR und vom Druckverhältnis Π<sub>Zus</sub>; A = 25000 m<sup>2</sup> bzw. V = 2500 m<sup>3</sup>; Punkte: CCR, ab dem ψ = 96 Vol.-% unterschritten wird

### 5.1.2 Zusätzliche CO<sub>2</sub>-Abtrennungsanlage im HD-Betrieb

Wird die zusätzliche Abtrennungsanlage im HD-Betrieb vor der ersten Expanderstufe der GPU vorgesehen, ergeben sich verschiedene Möglichkeiten zur Rezirkulation des abgetrennten Gasstroms. Je nach Druckverhältnis Π<sub>Zus</sub> hat das abgetrennte Gas ein Druckniveau, auf dem es vor eine der Stufen des sechsstufigen Rauchgasverdichters (siehe **Abbildung 22**) rezirkuliert werden kann. Wie in Kapitel

## Ergebnisse der GPU mit zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Abtrennung

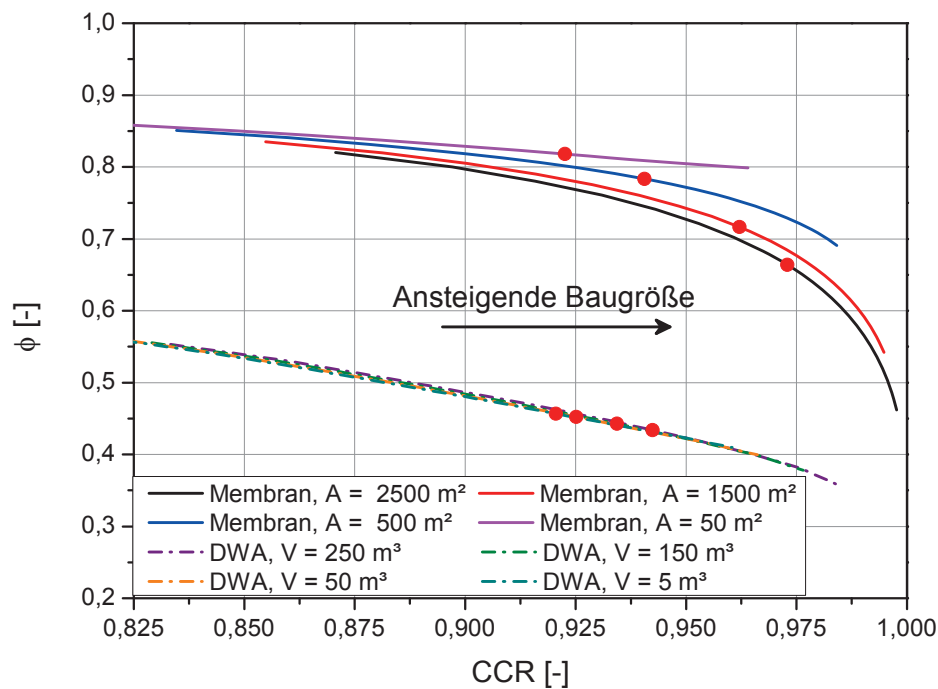
4.8 beschrieben, ist im HD-Betrieb der Eintrittsdruck in die zusätzliche Abtrennungsanlage direkt abhängig vom Austrittsdruck des Rauchgasverdichters. Gleichzeitig hängt der Austrittsdruck aus der zusätzlichen Abtrennungsanlage direkt vom Eintrittsdruck der Rauchgasverdichterstufe, vor die der abgetrennte Gasstrom rezirkuliert wird, ab. Um Rückströmeffekte und Druckstöße vom Rauchgasverdichter auf die zusätzliche Abtrennungsanlage zu vermeiden, sollte der abgetrennte Gasstrom mit einer Drosselung versehen werden (siehe **Abbildung 35**). Dies führt zu geringen Verlusten, wenn der Druck vor der entsprechenden Verdichterstufe niedriger ist als der durch das Ventil einzuhaltenen Austrittsdruck der zusätzlichen Abtrennungsanlage. Der Betrieb wird dadurch stabiler und unabhängiger von Änderungen im Abtrennungsprozess I der GPU (vgl. **Abbildung 35**). Die untersuchten Baugrößen der zusätzlichen Abtrennungsanlagen sind kleiner als in Kapitel 5.1.1, da bei hohem Druck der Volumenstrom bei gleichem Massenstrom abnimmt und die gewünschte CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate  $CCR_{Zus}$  schon bei kleineren Baugrößen erreicht werden kann. Gleichzeitig ist für die Membran die die sich aus der Druckdifferenz ergebende Triebkraft höher (siehe Gleichung (4-6)).

Im Gegensatz zu Kapitel 5.1.1 macht die Definition eines konstanten Druckverhältnisses  $\Pi_{Zus}$  hier keinen Sinn, da es vom Rauchgasverdichteraustrittsdruck abhängig ist. Es werden deshalb verschiedene Austrittsdrücke  $p_{Aus}$  der zusätzlichen Abtrennungsanlage untersucht, die über eine Drosselung des abgetrennten Gasstroms eingehalten werden. Diese entsprechen jeweils der Rezirkulation vor eine der Stufen des Rauchgasverdichters:

- Die erste Stufe entspricht einem  $p_{Aus}$  von 1,15 bar, da dieser Druck durch das Kraftwerk vorgegeben wird,
- die dritte Stufe entspricht einem  $p_{Aus}$  von 4 bar, da der Eintrittsdruck dieser Stufe im betrachteten Druckbereich unter 4 bar liegt,
- die vierte Stufe entspricht einem  $p_{Aus}$  von 8 bar, da der Eintrittsdruck dieser Stufe im betrachteten Druckbereich unter 8 bar liegt.

In **Abbildung 42** ist die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$  in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR und der Baugröße der zusätzlichen Abtrennungsanlage dargestellt. Der Austrittsdruck des abgetrennten CO<sub>2</sub> aus der zusätzlichen Abtrennungsanlage  $p_{Aus}$  liegt bei 8 bar. Mit steigender Baugröße steigt CCR bei konstanter

CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  von 96 Vol.-% an (vgl. rote Markierungen in **Abbildung 42**), während  $\phi$  abfällt. Die Membran zeigt hier eine größere Abhängigkeit des  $\phi$  von der Baugröße als die DWA. Bei der DWA ist  $\phi$  bei gleichem CCR nahezu unabhängig von der Baugröße. Das ist darin begründet, dass die Selektivität der Adsorption druckabhängig ist (siehe **Abbildung 15**).



**Abbildung 42:** CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$  in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR und der Baugröße der zusätzlichen Abtrennungsanlage;  $p_{\text{Aus}} = 8$  bar; Punkte: CCR, ab dem  $\psi = 96$  Vol.-% unterschritten wird

Wenn der Evakuierungsdruck, wie in dieser Betrachtung, mit 8 bar konstant ist und der Adsorptionsdruck steigt (entspricht steigendem CCR), sinkt die Selektivität zwischen CO<sub>2</sub> und den anderen Unreinheiten ab. Infolgedessen sinkt die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$  des DWA-Produktstromes gegenüber der ND-Variante ab. Der Einfluss der Baugröße auf das erzielbare CCR lässt sich durch die Markierungen in **Abbildung 42** erkennen. Die CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR bei konstanter CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  steigt mit steigender Baugröße an. Durch die gesunkene Selektivität



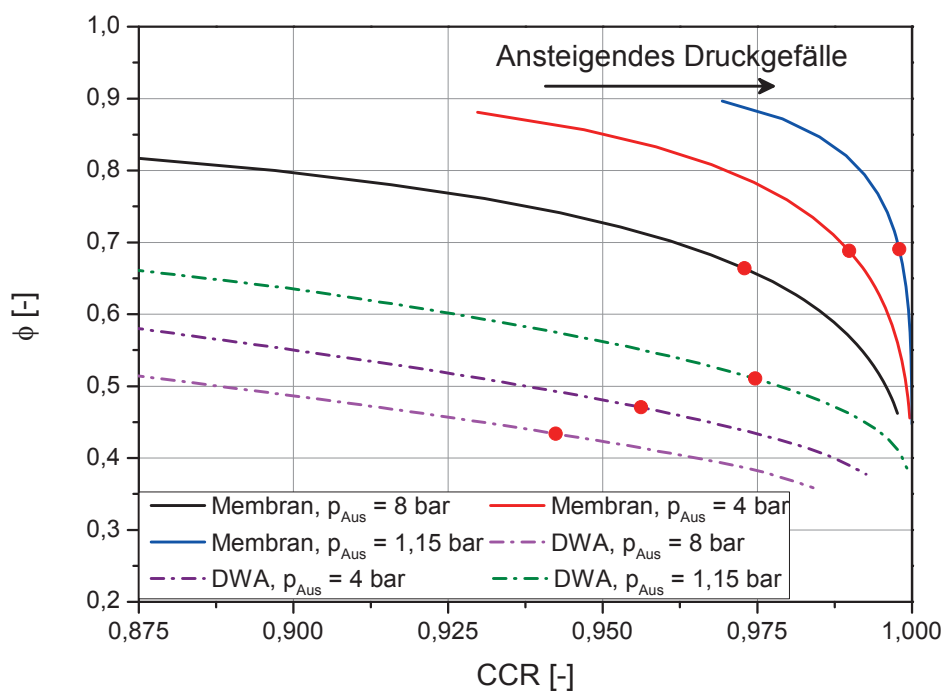
## Ergebnisse der GPU mit zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Abtrennung

tät der DWA wäre allerdings im Verhältnis zur ND-Variante eine größere Steigerung des Bauvolumens  $V$  notwendig, um die gleiche Erhöhung von CCR wie bei Nutzung einer Membran zu erreichen. Die Membran zeigt ein umgekehrtes Verhalten der CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$  gegenüber CCR als im ND-Betrieb, da  $\phi$  bei konstantem CCR mit zunehmender Membranfläche  $A$  abnimmt (vgl. **Abbildung 38**). Dies ist auf die Randbedingung eines konstanten  $p_{\text{Aus}}$  anstelle eines konstanten Druckverhältnisses  $\Pi_{\text{Zus}}$  zurückzuführen. Bei der ND-Variante mit einem konstanten  $\Pi_{\text{Zus}}$  bedeutet eine Anhebung der Membranfläche  $A$  bei konstantem CCR, dass der Austrittsdruck des Rauchgasverdichters und damit des Ventgases geringer sein muss. Dadurch erhöht sich die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Ventgas und damit auch die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$  des Permeats. Bei der HD-Variante mit einem konstanten  $p_{\text{Aus}}$  hingegen bedeutet eine Steigerung der Membranfläche bei konstantem CCR eine Senkung des Feeddrucks der Membran, da der Rauchgasverdichteraustrittsdruck sinkt. Die beiden Effekte wirken gegenläufig, wobei der Effekt des sinkenden Eintrittsdrucks überwiegt. Dadurch sinkt bei der gewählten HD-Einbindung der Membran die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$  mit steigender Membranfläche  $A$  bei konstantem CCR ab. Die CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR bei minimalem  $\psi$  von 96 Vol.-% steigt bei Vergrößerung von  $A$  an (ähnlich wie bei der ND-Variante), da die Selektivität unabhängig vom Druck angenommen wird [63].

Der Einfluss von  $p_{\text{Aus}}$  auf die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$  ist in Abhängigkeit von CCR in **Abbildung 43** dargestellt. Die Membranfläche  $A$  beträgt 2500 m<sup>2</sup> und das DWA-Bettvolumen  $V$  beträgt 250 m<sup>3</sup>, sodass CCR auf ähnlichem Niveau wie im ND-Betrieb liegt. Bei höherem CCR sinkt die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  unter diese Grenze. Die Verläufe zeigen alle ein fallendes  $\phi$  mit steigendem CCR. Je kleiner  $p_{\text{Aus}}$  ist, umso höher ist die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$  bei konstantem CCR. Dies gilt sowohl für die DWA und als auch für die Membran. Für beide zusätzlichen Abtrennungsprozesse steigt das maximale CCR und das zugehörige  $\phi$  mit sinkendem Austrittsdruck  $p_{\text{Aus}}$ . Die Membran weist deutlich höhere  $\phi$ -Werte bei konstanter CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR und konstantem Austrittsdruck  $p_{\text{Aus}}$  auf als die DWA. Der Unterschied ist im HD-Betrieb noch deutlicher als im ND-Betrieb (vgl. **Abbildung 39**). Dies ist wieder mit der Abhängigkeit der Selektivität des Adsorbens vom absoluten Druckniveau zu begründen (siehe **Abbildung 15**). Trotz der gleichen relativen Änderungen der Baugröße zeigt die Membran im HD-Betrieb ein deutlich besseres Trennverhalten.

## Ergebnisse der GPU mit zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Abtrennung

Bei HD-Betrieb ermöglicht die Membran höhere CO<sub>2</sub>-Konzentrationen  $\phi$  bei höherem CCR als die DWA. Das geringe  $\phi$  führt bei konstantem CCR, wie schon bei der ND-Variante, zu einem größeren rezirkulierten Massenstrom der DWA. In der HD-Variante muss dieser Gasstrom zwar nur teilweise neu verdichtet werden, dennoch führt dies zu Verlusten. Zusätzlich können die mit dem CO<sub>2</sub> abgetrennten Unreinheiten nicht mehr in der Ventgasentspannung stromabwärts der zusätzlichen Abtrennung zur Energierückgewinnung genutzt werden (vgl. **Abbildung 35**).

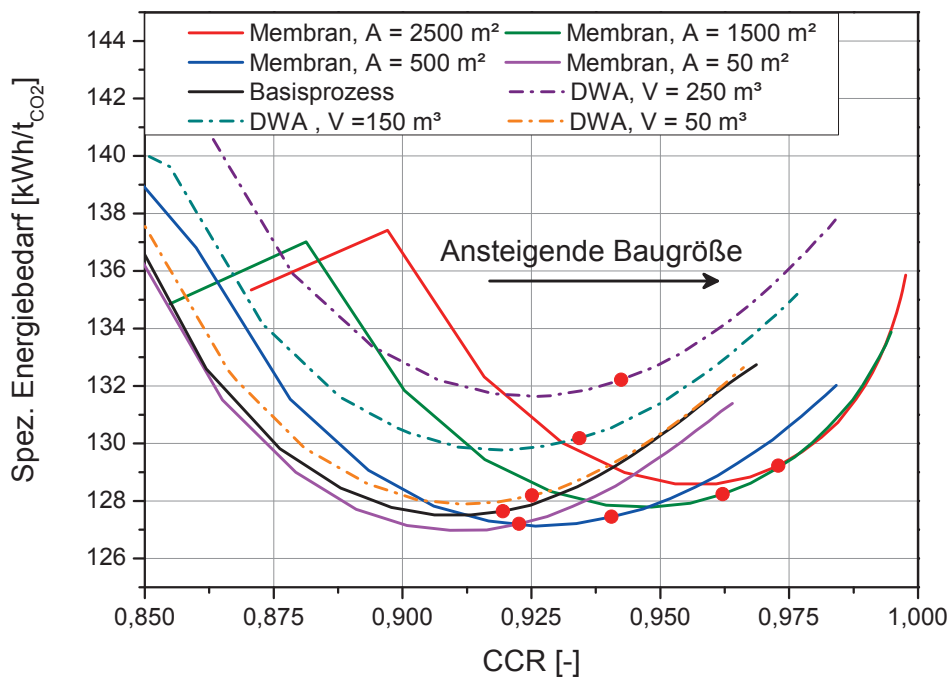


**Abbildung 43:** CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$  in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR und dem Austrittsdruck  $p_{Aus}$ ;  $A = 2500 \text{ m}^2$ ;  $V = 250 \text{ m}^3$ ; Punkte: CCR, ab dem  $\psi = 96 \text{ Vol.-%}$  unterschritten wird

Dadurch nehmen der absolute und der spezifische Energiebedarf der GPU zu. Die Trenneigenschaften der Membran sind also auch im HD-Betrieb denen der DWA überlegen. Der spezifische Energiebedarf der GPU mit zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Abtrennungsanlage als HD-Variante ist in **Abbildung 44** in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR und der Membranfläche  $A$  bzw. des DWA-Bettvolumens

## Ergebnisse der GPU mit zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Abtrennung

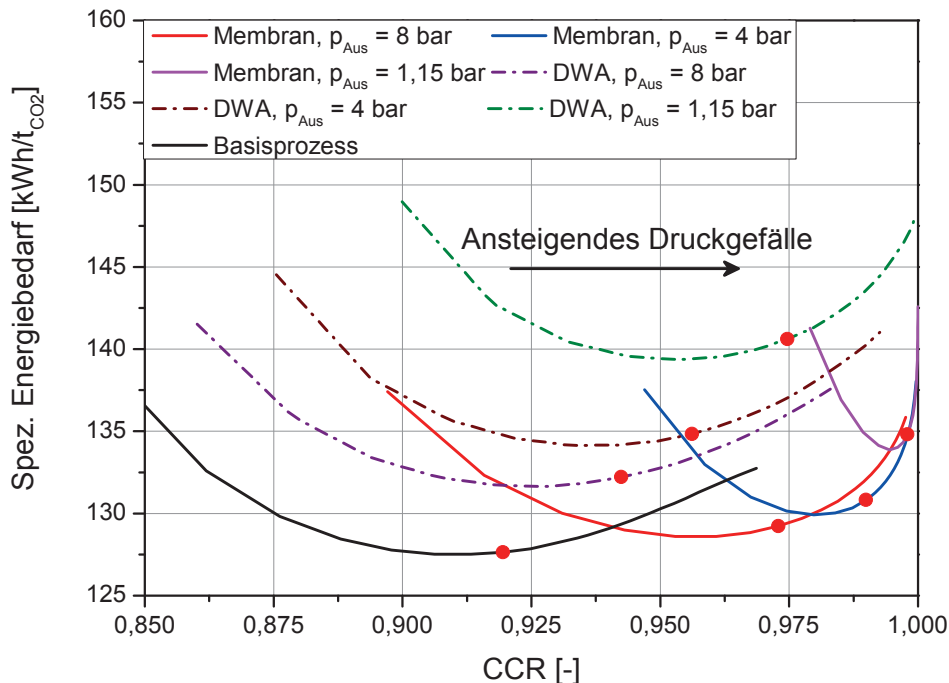
V dargestellt. Der Austrittsdruck  $p_{\text{Aus}}$  beträgt 8 bar. Die Verläufe bilden wie beim spezifischen Energiebedarf des Basisprozesses ein Minimum aus. Die Verwendung einer Membran ergibt bei konstantem CCR einen geringeren spezifischen Energiebedarf als die Verwendung einer DWA. Der Unterschied zwischen den beiden Abtrennungsarten nimmt mit steigendem CCR zu.



**Abbildung 44: Spezifischer Energiebedarf der GPU in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR und der Baugröße des zusätzlichen Abtrennungsprozesses;  $p_{\text{Aus}} = 8$  bar; Punkte: CCR, ab dem  $\psi = 96$  Vol.-% unterschritten wird**

Die Punkte für das Mindest- $\psi$  von 96 Vol.-% zeigen, dass die GPU mit Membran bei konstantem  $\psi$  einen geringeren spezifischen Energiebedarf hat als die GPU mit DWA und der Basisprozess. Die Punkte zeigen weiterhin, dass bei Verwendung einer DWA und einem konstanten  $\psi$  die CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR nur geringfügig ansteigt. Bei Verwendung der Membran ergibt sich eine deutlich größere Steigerung von CCR. Der spezifische Energiebedarf der DWA liegt bei einem konstanten  $\psi$  von 96 Vol.-% und einer Behältergröße von  $V = 250$  m<sup>3</sup> um 3,6 % über dem spezifi-

schen Energiebedarf des Basisprozesses. Das CCR steigt dabei von 91,9 % auf 94,2 % an. Die GPU mit Membran hingegen erreicht bei einem  $\psi$  von 96 Vol.-% eine Verbesserung des spezifischen Energiebedarfs gegenüber dem Basisprozess. Erst ab einer Membrangröße von 1500 m<sup>2</sup> liegt der spezifische Energiebedarf über dem des Basisprozesses. CCR steigt bei einer Membranfläche von A = 2500 m<sup>2</sup> von 91,9 % im Basisprozess auf 97,3 %. Der Unterschied zwischen DWA und Membran deckt sich mit den Ergebnissen aus **Abbildung 41** und **Abbildung 42**. Die Membran weist deutlich bessere Trenneigenschaften im HD-Betrieb auf als die DWA.



**Abbildung 45:** Spezifischer Energiebedarf der GPU in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR und dem Austrittsdruck  $p_{Aus}$ ; A = 2500 m<sup>2</sup>; V = 250 m<sup>3</sup>; Punkte: CCR, ab dem  $\psi = 96$  Vol.-% unterschritten wird

Der spezifische Energiebedarf der GPU mit HD-Einbindung der zusätzlichen Abtrennungsanlage unter Variation des Austrittsdrucks aus der zusätzlichen Abtrennungsanlage  $p_{Aus}$  ist in **Abbildung 45** aufgetragen. Die Baugröße liegt konstant bei A = 2500 m<sup>2</sup> bzw. V = 250 m<sup>3</sup>. Die Verläufe bilden alle Minima aus. Bei einem kon-

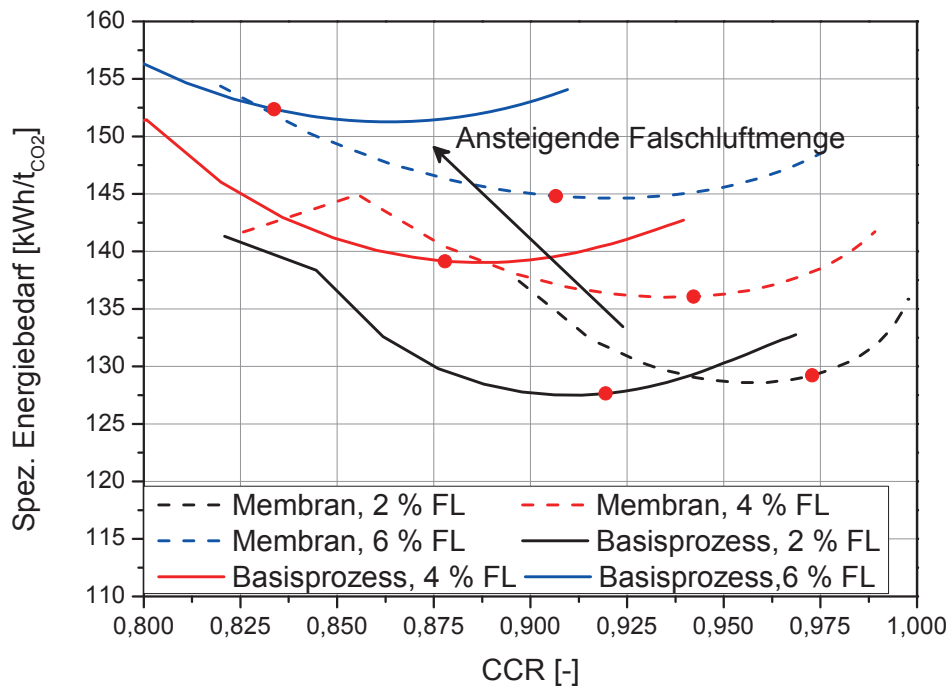
## Ergebnisse der GPU mit zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Abtrennung

stanten  $\psi$  von 96 Vol.-% und einem abnehmenden  $p_{\text{Aus}}$  steigt der spezifische Energiebedarf für alle Graphen an. Wie in **Abbildung 44** ergeben sich erneut Vorteile für die Membran gegenüber der DWA. Der Anstieg des spezifischen Energiebedarfs mit fallendem  $p_{\text{Aus}}$  bei Verwendung einer DWA ist vergleichbar mit dem Anstieg, der sich bei einer Vergrößerung des DWA-Bettvolumens  $V$  ergibt (siehe **Abbildung 44**). Gegenüber dem Basisprozess steigt der spezifische Energiebedarf bei Nutzung einer DWA – bei einer Steigerung von CCR um 5,5 %-Pkt. – um 10,5 % an. Bei der Membran ergeben sich geringere Änderungen des spezifischen Energiebedarfs bei größeren Steigerungen von CCR. Nur bei höchsten CO<sub>2</sub>-Abtrennungsraten CCR steigt der spezifische Energiebedarf stärker an. Das ist sowohl mit einem erhöhten rezirkulierten Massenstrom (siehe Kapitel 5.1.1) bei hohem CCR als auch mit einer größeren Entspannung des Gases über die Membran zu erklären. Als Folge kann in den Expandern der GPU stromabwärts der Membran weniger Leistung zurückgewonnen werden, und es muss mehr Verdichtungsleistung nach der Rezirkulation aufgebracht werden. Bei einer Steigerung von CCR auf 99 % ( $p_{\text{Aus}} = 4$  bar) nimmt der spezifische Energiebedarf bei Verwendung einer Membran gegenüber dem Basisprozess nur um 2,5 % zu. Mit der Membran ergeben sich somit nicht nur bessere Trenneigenschaften im Hinblick auf das CCR und die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$  als bei der DWA, sondern auch ein geringerer spezifischer Energiebedarf. Der Vorteil der Membran gegenüber der DWA für den hier untersuchten Trennprozess ist damit deutlicher als im ND-Betrieb.

## 5.2 Einfluss von Falschluff und der Temperatur

Neben der Größe der zusätzlichen Abtrennungsanlage  $V$  bzw.  $A$  und dem Druckverhältnis  $\Pi_{\text{Zus}}$  haben auch die Temperatur im zweiten Abtrenner und die Qualität des Rauchgases am Eintritt in die GPU einen Einfluss auf die GPU mit zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Abtrennungsanlage. Da in Kapitel 5.1 deutlich wurde, dass die Membran deutlich bessere Trenneigenschaften besitzt als die DWA, wird in diesem Kapitel nur die Membran betrachtet. Eine niedrige Temperatur im zweiten Abtrenner (siehe **Abbildung 25**) und eine hohe Qualität des Rauchgases, also ein niedriger Falschluffeintrag (siehe **Abbildung 24**), ermöglichen hohe CO<sub>2</sub>-Abtrennungsraten CCR bei konstanter CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  von 96 Vol.-%. Für eine GPU mit Membran als zusätzlicher Abtrennungsanlage im HD-Betrieb ist der spezifische Energiebedarf in

Abhängigkeit von CCR und vom Falschlufteintrag in **Abbildung 46** dargestellt. Zum Vergleich ist der spezifische Energiebedarf des Basisprozesses dargestellt. An dieser Stelle wird nur die Membran im HD-Betrieb betrachtet, die Ergebnisse jedoch sind qualitativ auch für eine Membran im ND-Betrieb gültig.



**Abbildung 46: Spezifischer Energiebedarf der GPU mit Membran im HD-Betrieb in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR und des Falschlufteintrags in den Prozess; A = 2500 m<sup>2</sup>; p<sub>Aus</sub> = 8 bar; Punkte: CCR, ab dem  $\psi = 96$  Vol.-% unterschritten wird**

Die Membranfläche A liegt bei 2500 m<sup>2</sup> und der Austrittsdruck p<sub>Aus</sub> bei 8 bar. Der Falschlufteintrag wurde zwischen 2 und 6 % variiert. Mit steigendem Falschlufteintrag steigt der spezifische Energiebedarf bei gleichem CCR an. Alle Varianten bilden ein Minimum aus. Bei konstantem  $\psi$  (z. B. 96 Vol.-%) steigt CCR bei zusätzlicher Abtrennung mit der Membran gegenüber dem Basisprozess an. Der spezifische Energiebedarf verändert sich gegenüber dem Basisprozess ebenfalls. Bei 2 % Falschlufteintrag steigt er bei einem  $\psi$  von 96 Vol.-% leicht im Vergleich zum Basisprozess an. Bei einem Falschlufteintrag von 4 % und 6 % liegt er unter dem spe-

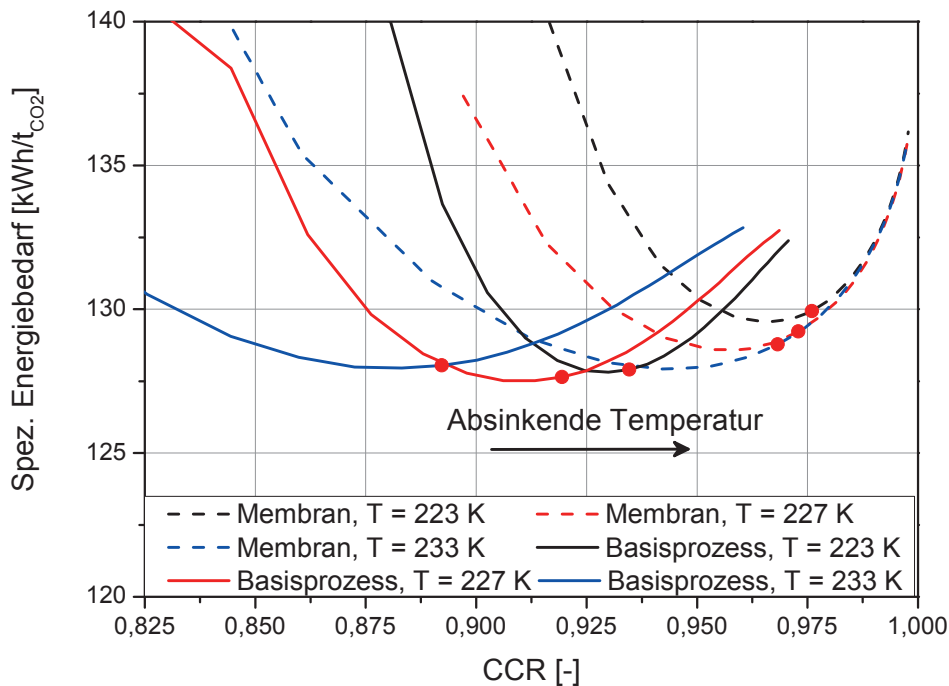


## Ergebnisse der GPU mit zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Abtrennung

zifischen Energiebedarf des Basisprozesses mit gleichem Falschlufteintrag. Dies ist mit dem stark abfallenden CCR im Basisprozess zu begründen. Bei hohen Falschlufthemengen im Rauchgas bleibt bei gleichem Prozessdruck ein größerer Anteil an CO<sub>2</sub> im Ventgas, da CCR mit steigendem Falschlufteanteil abnimmt (siehe **Abbildung 24**). Diese erhöhte CO<sub>2</sub>-Konzentration im Ventgas wirkt sich positiv auf den zusätzlichen Abtrennungsprozess aus und steigert die zusätzliche CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrates CCR<sub>Zus</sub>. Dadurch kann der spezifische Energiebedarf der GPU gegenüber dem Basisprozess gesenkt werden. Bei 6 % Falschlufteintrag kann das CCR, welches im Basisprozess bei einem  $\psi$  von 96 Vol.-% bei 83,3 % liegt, durch die Nutzung einer Membran auf 90,6 % gesteigert werden. Das CCR kann also bei konstantem  $\psi$  und ohne Nachteile für den spezifischen Energiebedarf durch den Einsatz einer Membran deutlich gesteigert werden. Bei hohen Falschlufthemengen im Rauchgas ergibt sich sogar ein Vorteil für den spezifischen Energiebedarf durch die Verwendung der Membran.

Der Einfluss der Temperatur im zweiten Abtrenner auf die GPU mit Membran im HD-Betrieb ist in **Abbildung 47** dargestellt. Die Abbildung zeigt den spezifischen Energiebedarf in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrates CCR und von der Temperatur im zweiten Abtrenner. Die Fläche A der Membran beträgt 2500 m<sup>2</sup> und der Austrittsdruck des abgetrennten Gases aus der Membran  $p_{Aus}$  beträgt 8 bar. Zum Vergleich ist für alle Temperaturen der spezifische Energiebedarf des Basisprozesses dargestellt. Der Basisprozess zeigt eine deutliche Steigerung von CCR bei sinkender Temperatur im zweiten Abtrenner. Der spezifische Energiebedarf bleibt dabei nahezu konstant. Bei Verwendung einer Membran im HD-Betrieb steigt CCR gegenüber dem Basisprozess für alle betrachteten Temperaturen deutlich an. Der spezifische Energiebedarf erhöht sich gegenüber dem Basisprozess geringfügig. Der Anstieg ist bei 233 K geringer als bei 223 K. Im Gegensatz zum Basisprozess ist die Steigerung von CCR, die durch eine Absenkung der Temperatur erreicht werden kann, bei einer GPU mit Membran geringer. Die Temperatur im zweiten Abtrenner ist bei Nutzung einer Membran somit für CCR und den spezifischen Energiebedarf weniger entscheidend als der Falschlufteintrag. Ein geringes, durch eine höhere Temperatur im zweiten Abtrenner verursachtes CCR im Grundprozess kann durch den Einsatz einer Membran ausgeglichen werden. Das liegt an der höheren CO<sub>2</sub>-Konzentration im Ventgas bei steigenden Temperaturen im zweiten Abtrenner. Bei

einer Anhebung der Temperatur von 223 K auf 233 K steigt die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Ventgas bei sonst gleichen Prozessbedingungen von 25,5 Vol.-% auf 35,7 % Vol.-% an.



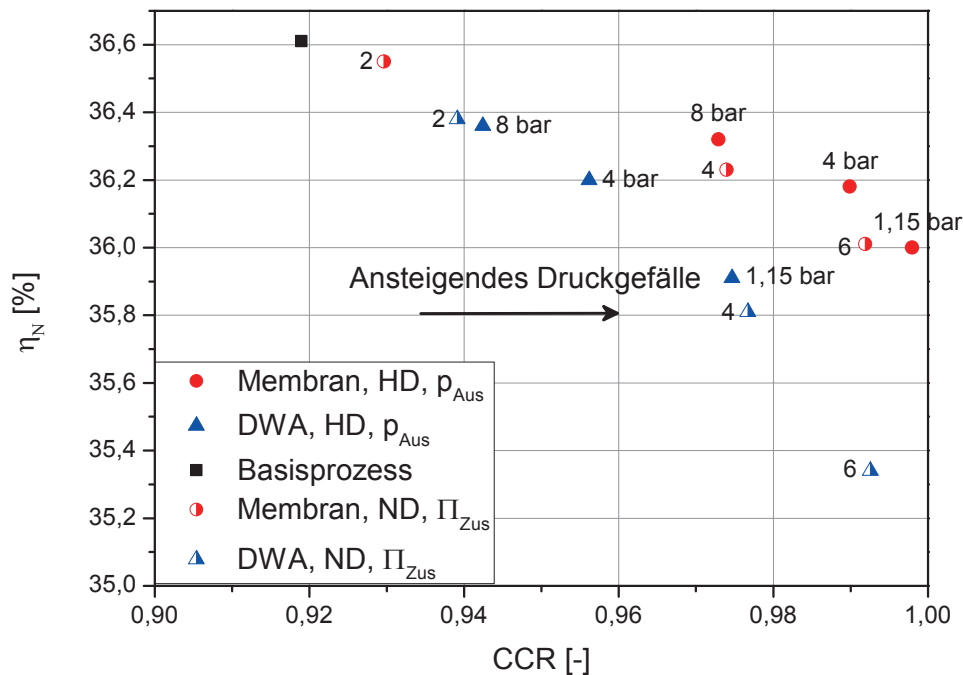
**Abbildung 47: Spezifischer Energiebedarf der GPU mit Membran im HD-Betrieb in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR und der Temperatur im zweiten Abtrenner; A = 2500 m<sup>2</sup>; p<sub>Aus</sub> = 8 bar; FL = 2 %; Punkte: CCR, ab dem  $\psi = 96$  Vol.-% unterschritten wird**

Dadurch ergibt sich ein höheres treibendes Partialdruckgefälle über die Membran und damit eine bessere CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate und eine höhere CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$  (siehe **Abbildung 29** und **Abbildung 30**). Die Temperatur sollte nicht zu weit angehoben werden, um mit dem GPU-Prozess auch ohne Membran ein akzeptables CCR zu erreichen.



### 5.3 Auswirkungen auf den Gesamtprozess

Die Rückwirkungen einer Änderung in der am Ende des Gesamtprozesses angeordneten GPU auf den Bruttowirkungsgrad des Gesamtprozesses beschränken sich auf den Regenerationsbedarf des Molsiebs. Der elektrische Eigenbedarf der GPU und der zusätzliche Bedarf der Kühlwasserpumpen haben ausschließlich Auswirkungen auf den Nettowirkungsgrad. Die Auswirkungen einer zusätzlichen CO<sub>2</sub>-Abtrennungsanlage auf den Nettowirkungsgrad des Oxyfuel-Kraftwerks  $\eta_N$  sind in **Abbildung 48** in Abhängigkeit von CCR für eine zusätzliche CO<sub>2</sub>-Abtrennung mit DWA bzw. mit Membran im HD- und ND-Betrieb dargestellt.



**Abbildung 48: Nettowirkungsgrad des Oxyfuel-Kraftwerks in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR für verschiedene  $\Pi_{Zus}$  und  $p_{Aus}$**

Variiert wurde bei den HD-Varianten  $p_{Aus}$  und bei den ND-Varianten  $\Pi_{Zus}$ . Zum Vergleich wurde der Basisprozess mit einem  $\eta_N$  von 36,61 % eingetragen. Für alle Werte wurde der Falschluffgehalt des eintretenden Rauchgases auf 2 %, die Tem-



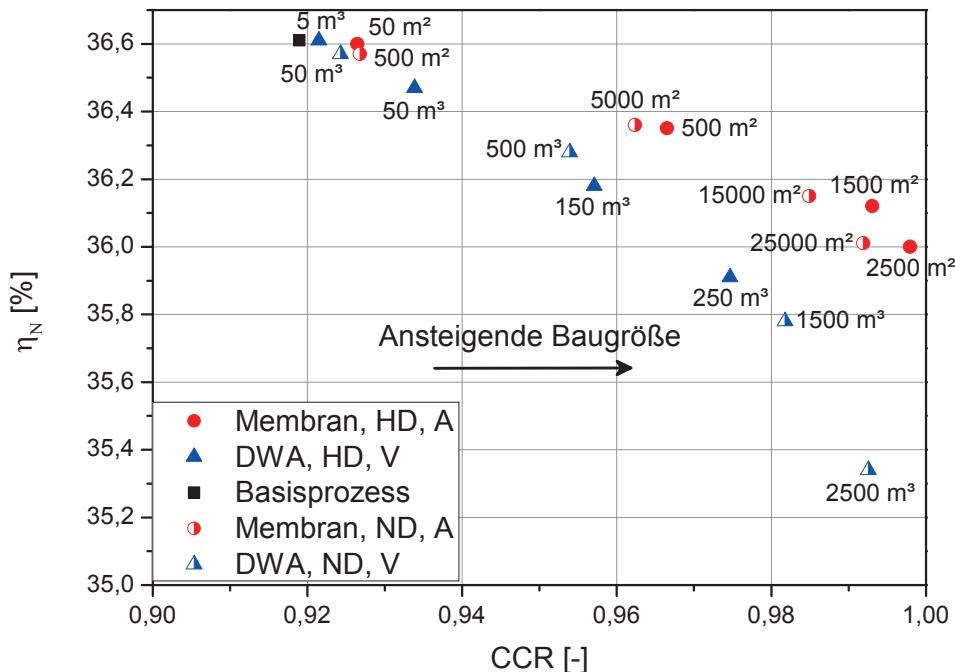
## Ergebnisse der GPU mit zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Abtrennung

peratur im zweiten Abtrenner der GPU auf 227 K und die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Pipelinestrom  $\psi$  auf 96 Vol.-% festgelegt. Die Membranfläche  $A$  liegt bei 25000 m<sup>2</sup> für die ND-Membran und bei 2500 m<sup>2</sup> für die HD-Membran. Das DWA-Bettvolumen  $V$  liegt bei 2500 m<sup>3</sup> für die ND-Variante und bei 250 m<sup>3</sup> die HD-Variante. Mit größerem treibenden Partialdruckgefälle für die zusätzliche Abtrennung steigt für alle Varianten CCR an und  $\eta_N$  sinkt im Vergleich zum Basisprozess ab. Die verschiedenen  $\eta_N$  zeigen wie bereits in Kapitel 5.1.1 und Kapitel 5.1.2 Vorteile für die zusätzliche Verwendung einer Membran gegenüber der zusätzlichen Verwendung einer DWA. Bei einer zusätzlichen Abtrennung im HD-Betrieb und  $p_{Aus}$  von 8 bar erreichen sowohl die Membran als auch die DWA ein ähnliches  $\eta_N$  von 36,3 %. Die CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR mit Membran liegt allerdings bei 97,3 % wohingegen jene mit DWA nur 94,2 % erreicht. Bei einem Druckverhältnis  $\Pi_{Zus}$  im ND-Betrieb von 6 erreichen beide Abtrennungsarten ein ähnliches CCR von 99,2 %. Der Nettowirkungsgrad  $\eta_N$  liegt bei Verwendung der Membran allerdings um 0,7 %-Pkt. höher als bei Verwendung der DWA. Die in den vorangegangenen Kapiteln dargestellten Zusammenhänge zeigen hier nochmal deutlich, dass die Membran unter den angegebenen Randbedingungen besser geeignet ist, um die CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR des Oxyfuel-Kraftwerks zu steigern. Die zusätzlichen Verluste bei  $\eta_N$  gegenüber dem Basisprozess bei einer Steigerung von CCR auf 99,2 % sind mit maximal 0,6 %-Pkt. bei der Membran deutlich geringer als bei der DWA mit maximal 1,3 %-Pkt. Die HD-Variante der Membran hat gegenüber der ND-Variante Vorteile.

Der Einfluss der Baugröße der zusätzlichen Abtrennungsanlage auf den Nettowirkungsgrad  $\eta_N$  ist in Abhängigkeit von CCR in **Abbildung 49** dargestellt. Die zusätzliche Abtrennungsanlage wurde im HD- und ND-Betrieb für verschiedene Baugrößen untersucht. Die Baugrößen wurden im ND-Fall mit einer Membranfläche  $A$  zwischen 500 m<sup>2</sup> und 25000 m<sup>2</sup> bzw. mit einem DWA-Bettvolumen  $V$  zwischen 50 m<sup>3</sup> und 2500 m<sup>3</sup> variiert. Im HD-Fall wird  $A$  zwischen 50 m<sup>2</sup> und 2500 m<sup>2</sup> und  $V$  zwischen 5 m<sup>3</sup> und 250 m<sup>3</sup> verändert. Das Druckverhältnis  $\Pi_{Zus}$  beträgt im ND-Fall konstant 6 und der Austrittsdruck aus der zusätzlichen Abtrennungsanlage  $p_{Aus}$  im HD-Fall konstant 1,15 bar. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  liegt konstant bei 96 Vol.-%. Mit steigender Baugröße nimmt CCR zu und  $\eta_N$  ab. Die Verwendung der DWA zeigt, wie auch bei der Variation des treibenden Druckgefälles, höhere zusätzliche Verluste bei  $\eta_N$  als die Verwendung der Membran. Dies ist auf den größeren rezirkulierten

## Ergebnisse der GPU mit zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Abtrennung

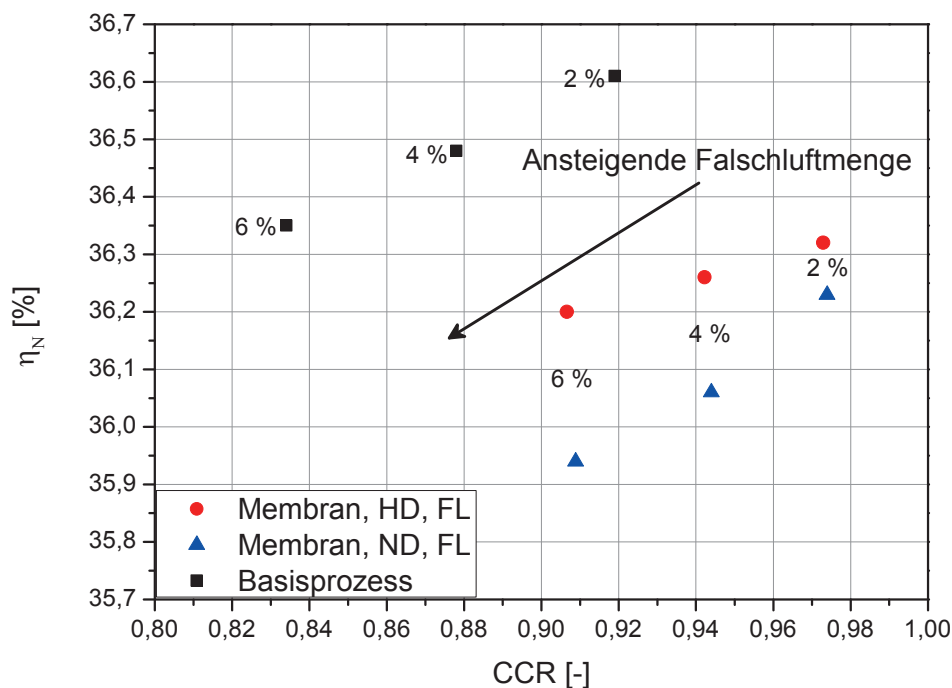
Massenstrom bei gleichem CCR zurückzuführen (siehe **Abbildung 37**), der im Rauchgasverdichter erneut verdichtet werden muss. Der zusätzliche Wirkungsgradverlust gegenüber dem Basisprozess steigt bei der DWA auf 1,3 %-Pkt. bei dem höchsten CCR-Wert von 99,3 %. Die Membran hat deutlich geringere zusätzliche Wirkungsgradverluste gegenüber dem Basisprozess. Für die ND-Variante beträgt der zusätzliche Wirkungsgradverlust 0,6 %-Pkt. bei einem CCR von 99,2 %. Bei der HD-Variante liegt der zusätzliche Verlust ebenfalls bei 0,6 %-Pkt. bei einem CCR von 99,8 %. Die Ergebnisse aus **Abbildung 48** und **Abbildung 49** zeigen, dass mit beiden zusätzlichen Abtrennungsanlagen höchste CCR von bis zu 99,8 % erreicht werden können.



**Abbildung 49: Nettowirkungsgrad des Oxyfuel-Kraftwerks in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR für verschiedene Membranflächen A und DWA-Bettvolumen V**

Die Membran hat aufgrund der höheren CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi$  energetische Vorteile gegenüber der DWA. Der Unterschied des Nettowirkungsgrades kann bei konstan-

tem CCR bis zu 0,7 %-Pkt. betragen. Aus energetischer Sicht ist bei Verwendung einer Membran der HD-Betrieb gegenüber dem ND-Betrieb vorzuziehen. Die Unterschiede sind allerdings mit maximal 0,1 %-Pkt. nicht besonders hoch. Hier können betriebstechnische Gründe wie Belastung der Membran, Verschleiß und Investitionskosten ausschlaggebend für die Entscheidung sein. Bei hohen Drücken kann zwar die Membranfläche deutlich verkleinert werden, allerdings können die Kosten für die notwendigen Druckbehälter ansteigen. Neben der Baugröße und dem treibenden Partialdruckgefälle über die Membran führen auch eine Änderung der Temperatur im zweiten Abtrenner oder eine Änderung des Falschlufteintrags in den Prozess zu einer Beeinflussung von CCR und  $\eta_N$ . Für eine Variation des Falschlufteintrags in den Prozess sind die Ergebnisse in **Abbildung 50** dargestellt. Aufgrund der deutlich besseren Trenneigenschaften der Membran wird die DWA hier nicht weiter betrachtet.



**Abbildung 50: Nettowirkungsgrad des Oxyfuel-Kraftwerks in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR für verschiedene Falschlufteinbrüche in den Kraftwerksprozess**

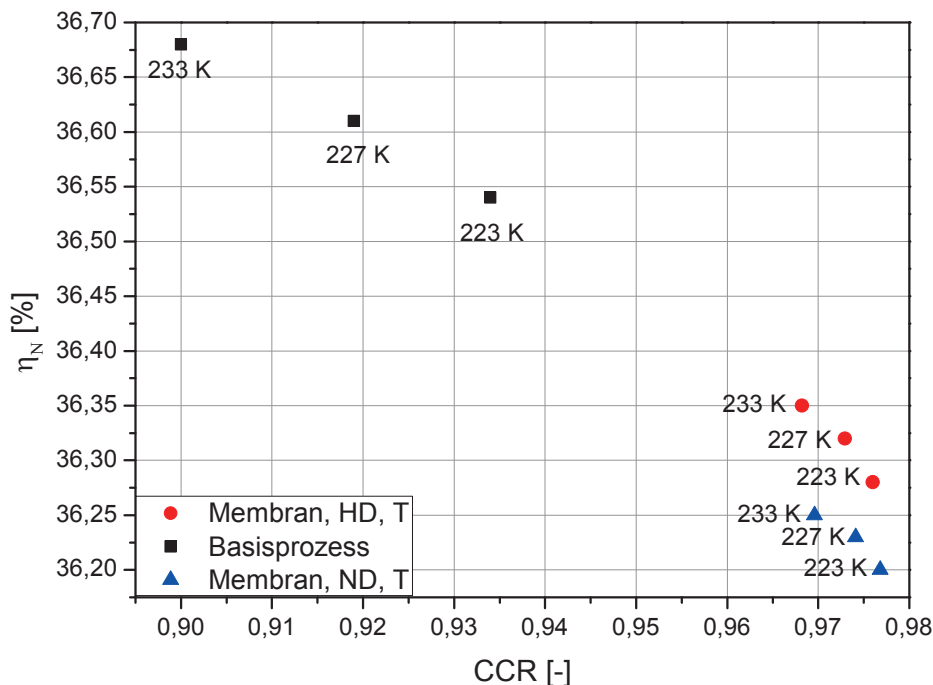


## Ergebnisse der GPU mit zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Abtrennung

Die Membran wurde für ND- und HD-Betrieb untersucht. Für die ND-Variante liegt die Membranfläche  $A$  bei 25000 m<sup>2</sup> und das Druckverhältnis  $\Pi_{\text{ZUS}}$  bei 4. Für die HD-Variante liegt  $A$  bei 2500 m<sup>2</sup> und der Austrittsdruck  $p_{\text{AUS}}$  bei 8 bar. Für alle Punkte liegt die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  bei 96 Vol.-%. Gegenüber dem Basisprozess führen alle Varianten zu einem Anstieg der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR und zu einer Reduzierung des Nettowirkungsgrades  $\eta_N$ . Die HD-Variante erzielt bei ähnlichem CCR höhere  $\eta_N$  als die ND-Variante. Dabei fällt auf, dass mit steigendem Falschluffgehalt der Wirkungsgradvorteil der HD-Variante gegenüber der ND-Variante zunimmt. Während bei einem Falschluffanteil im Rauchgas von 2 % der Unterschied zwischen den beiden Varianten nur 0,1 %-Pkt. beträgt, steigt er bei 6 % Falschluff im Rauchgas auf 0,25 %-Pkt. an. Je höher der Falschluffeinbruch ist, umso größer ist die Steigerung von CCR gegenüber dem Basisprozess. Bei 2 % Falschluff liegt die Steigerung von CCR für die betrachtete Variante bei 5,5 %-Pkt., wohingegen bei 6 % Falschluff das CCR um 7,3-7,5 %-Pkt. gegenüber dem Basisprozess steigt. Die zusätzliche Membran eignet sich also, um die senkende Wirkung niedriger CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Rauchgas am GPU-Eintritt auf die CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR auszugleichen. Der Einfluss der Rauchgasqualität auf den Gesamtprozess ist auch bei Verwendung einer Membran weiterhin groß. Bei der HD-Variante sinkt der Nettowirkungsgrad  $\eta_N$  um 0,15-0,3 %-Pkt. gegenüber dem Basisprozess ab. Bei der ND-Variante sinkt  $\eta_N$  um 0,37-0,43 %-Pkt. ab.

Der Einfluss der Temperatur im zweiten Abtrenner der GPU auf  $\eta_N$  und CCR geht aus **Abbildung 51** hervor. Die Temperatur wurde zwischen 223 K und 233 K variiert. Dargestellt sind der Basisprozess, ein HD-Betriebspunkt mit Membran und ein ND-Betriebspunkt mit Membran für den untersuchten Temperaturbereich. Für alle Punkte liegt die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  bei 96 Vol.-%. Die Membranfläche des HD-Falles beträgt 2500 m<sup>2</sup> und  $p_{\text{AUS}}$  8 bar. Im ND-Fall beträgt  $A$  25000 m<sup>2</sup> und  $\Pi_{\text{ZUS}}$  4. Mit steigender Temperatur sinkt für alle Prozessvarianten das CCR ab und der Nettowirkungsgrad  $\eta_N$  steigt. Bei Verwendung eines Prozesses mit Membran ist die Verringerung von CCR durch ein Anheben der Temperatur im zweiten Abtrenner kleiner als im Basisprozess. Dies gilt sowohl für die ND- als auch die HD-Variante der zusätzlichen Abtrennung. Im Basisprozess ist diese Minderung von CCR größer, da eine Steigerung der Temperatur im zweiten Abtrenner dort zu einer geringeren Verflüssigungsmenge führt und das nicht verflüssigte CO<sub>2</sub> somit über das Ventgas

entweicht. Bei Verwendung einer Membran im Ventgaspfad entweicht weniger CO<sub>2</sub> an die Umgebung, da bei einer höheren Temperatur im zweiten Abtrenner die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Ventgas ansteigt und das treibende Partialdruckgefälle in der Membran angehoben wird, was den Abtrennungsprozess in der Membran verbessert. Eine Verschlechterung des Basisprozesses wird also durch eine Verbesserung im zusätzlichen Abtrennungsprozess abgefedert. Durch Verwendung einer Membran kann CCR angehoben werden und der negative Einfluss der Temperatur im zweiten Abtrenner auf das CCR des Gesamtprozesses verringert werden.



**Abbildung 51: Nettowirkungsgrad des Oxyfuel-Kraftwerks in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR für verschiedene Temperaturen im zweiten Abtrenner der GPU**

Die durchgeführten Sensitivitätsanalysen und Betrachtungen zeigen den Einfluss einer Membran bzw. DWA auf den Gesamtprozess. Mit beiden lassen sich höchste CO<sub>2</sub>-Abtrennungsraten CCR von 99,8 % bei einer CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  von über 96 Vol.-% erreichen. Die Membran weist gegenüber der DWA Vorteile auf, da mit

## Ergebnisse der GPU mit zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Abtrennung

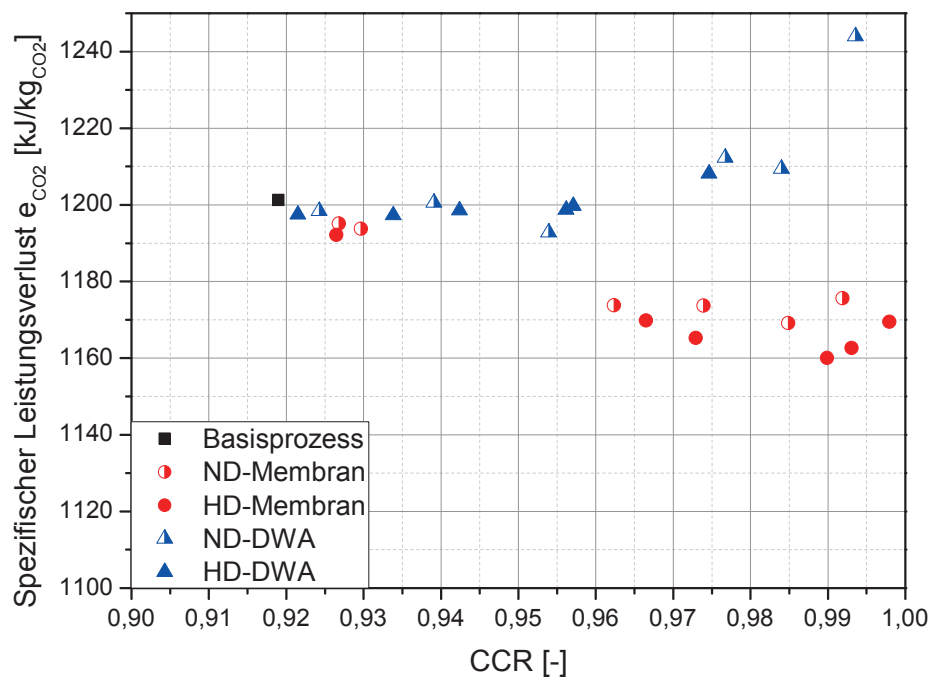
der Membran höhere CO<sub>2</sub>-Konzentrationen  $\phi$  erzielt werden können und der Nettowirkungsgradverlust geringer ist. Der zusätzliche Wirkungsgradverlust gegenüber dem Basisprozess steigt mit CCR an und liegt für die zusätzliche Membran bei höchstem CCR bei 0,6 %-Pkt. Bei der DWA steigt der zusätzliche Wirkungsgradverlust auf bis zu 1,3 %-Pkt. bei höchstem CCR an. Unabhängig vom Druckniveau der zusätzlichen CO<sub>2</sub>-Abtrennungsanlage ist die zusätzliche Verwendung einer Membran jener einer DWA vorzuziehen. Zwischen HD- und ND-Betrieb einer Membran kann aus energetischer Betrachtung ein Vorteil für die HD-Variante festgestellt werden. Die ND-Variante ist allerdings bau- und regelungstechnisch leichter umsetzbar. Bei Planung einer GPU mit zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Abtrennung durch eine Membran ist daher im Einzelfall zu entscheiden, welche Variante genutzt wird.

Zum Vergleich der in Kapitel 5 untersuchten Prozesse wird der spezifische Aufwand zur Abtrennung des CO<sub>2</sub> bestimmt. Dazu wird die aufgewendete Nettoleistung zur Abtrennung des CO<sub>2</sub> auf den abgetrennten CO<sub>2</sub>-Massenstrom  $\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{Pipeline}}$  bezogen. Dadurch wird sowohl der Nettowirkungsgrad als auch die CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR beim Vergleich der Varianten berücksichtigt. Der spezifische Leistungsaufwand  $e_{\text{CO}_2}$  bezieht sich auf die abgetrennte und der Pipeline zugeführte CO<sub>2</sub>-Menge.

$$e_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{N,Luft}} - P_{\text{N,Oxy}}}{\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{Pipeline}}} \quad (5-1)$$

Auf diese Weise können verschiedene CCS-Prozesse miteinander verglichen werden. Der auf die abgetrennte CO<sub>2</sub>-Menge bezogene Wert  $e_{\text{CO}_2}$  zeigt, wie hoch der Aufwand zur Abtrennung des Pipelinestromes ist. Es ist also ein möglichst niedriger Wert anzustreben. In **Abbildung 52** ist  $e_{\text{CO}_2}$  in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR dargestellt. Die Punkte stehen für die in Kapitel 5 untersuchten Prozesse. Die Unterscheidung erfolgt nach Basisprozess und DWA bzw. Membran im HD- bzw. ND-Betrieb. Der Basisprozess ergibt ein  $e_{\text{CO}_2}$  von 1201 kJ/kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>. Durch zusätzliche Verwendung einer Membran zur Steigerung der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate sinkt  $e_{\text{CO}_2}$  gegenüber dem Basisprozess ab. Es muss also spezifisch weniger Leistung aufgewendet werden, um eine höhere Menge an CO<sub>2</sub> abzutrennen. Bei Verwendung einer DWA zur zusätzlichen CO<sub>2</sub>-Abtrennung bleibt der spezifische Leistungsverlust bis zu einer CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR von 96 % auf dem gleichen Niveau wie beim Basisprozess. Bei einem weiteren Anheben von CCR

steigt der spezifische Leistungsaufwand  $e_{CO_2}$  bei Verwendung einer DWA an. Die HD-Membran hat den geringsten spezifischen Leistungsverlust. Die ND-Membran liegt leicht darüber. Die ND- und die HD-DWA steigern das CCR bis zu 96 % ohne  $e_{CO_2}$  zu steigern. Bei höherem CCR steigt  $e_{CO_2}$  bei Verwendung einer DWA gegenüber dem Basisprozess an. Bei Verwendung einer Membran für die zusätzliche CO<sub>2</sub>-Abtrennung ergibt sich eine Verminderung des spezifischen Leistungsverlustes gegenüber dem Basisprozess und bei Verwendung einer DWA zumindest keine Verschlechterung des spezifischen Leistungsverlustes bis zu einer CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR von 96 %.



**Abbildung 52: Spezifischer Leistungsverlust  $e_{CO_2}$  in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR für verschiedene Prozesse mit zusätzlicher Abtrennung**

Das  $e_{CO_2}$  des zusätzlichen Abtrennungsprozesses ist dabei im Fall der Verwendung einer Membran zum Teil deutlich geringer als im Basisprozess. Beispielsweise liegt  $e_{CO_2}$  für den kombinierten Prozess mit HD-Membran bei einem CCR von 99 % bei





## Ergebnisse der GPU mit zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Abtrennung

1160 kJ/kg<sub>CO2</sub>. Wenn das e<sub>CO2</sub> des Basisprozesses für die ersten 91,9 %-Pkt. von CCR weiterhin 1201 kJ/kg<sub>CO2</sub> beträgt, bedeutet dies, dass die zusätzlichen 7,1 %-Pkt. CCR, die durch die Membran gewonnen werden, ein e<sub>CO2</sub> von nur 793 kJ/kg<sub>CO2</sub> aufweisen. Der Membranprozess ist aufgrund der gegebenen Prozesskonfiguration also um bis zu 34 % besser als der Basisprozess und mindert den spezifischen Leistungsaufwand des kombinierten Prozesses dadurch um 3,4 %. Bei einer Prozesskonfiguration, wie der hier untersuchten GPU, ist die Verwendung einer Membran zur zusätzlichen CO<sub>2</sub>-Abtrennung sinnvoll. Zu beachten ist allerdings, dass sich dieser Vorteil bei Verwendung der zusätzlichen Membran nur ergibt, weil die Bedingungen des Basisprozesses durch die Membran genutzt werden.

Neben dem spezifischen Leistungsverlust e<sub>CO2</sub>, der sich auf den abgetrennten CO<sub>2</sub>-Massenstrom beschränkt, kann auch der auf die gegenüber dem Luftfall eingesparten CO<sub>2</sub>-Emissionen bezogene Leistungsverlust e<sub>r</sub> bestimmt werden. Dazu wird zunächst festgelegt, dass sowohl das mit Luft betriebene Kraftwerk als auch das nun gegenüber der bisherigen Betrachtung heranzuziehende Oxyfuel-Kraftwerk\*, gekennzeichnet durch den Index Oxy\*, die gleiche Nettoleistung produzieren:

$$P_{N,Oxy*} = P_{N,Luft} = 556,4 \text{ MW} \quad (5-2)$$

Um mit dem Oxyfuel-Kraftwerk\* diese Leistung zu produzieren, muss aufgrund des geringeren Wirkungsgrades  $\eta_{N,Oxy}$  von einer größeren Ausgangsleistung im Luftfall\* ausgegangen werden als vorher:

$$P_{N,Luft*} = \left( 1 + \frac{\eta_{N,Luft} - \eta_{N,Oxy}}{\eta_{N,Oxy}} \right) P_{N,Luft} = \mu P_{N,Luft} \quad (5-3)$$

Der Faktor  $\mu$  gibt somit an, welche Leistung  $P_{N,Luft*}$  im Luft betriebenen Kraftwerk mit der gleichen aufzubringenden Energiemenge produziert würde, die benötigt wird um die geforderte Nettoleistung  $P_{N,Oxy*}$  mit dem Oxyfuel-Kraftwerk zu erzeugen. Der absolute Leistungsverlust berechnet sich nun zu:

$$\Delta P_{N*} = \mu (P_{N,Luft} - P_{N,Oxy}) \quad (5-4)$$

Die gegenüber dem ursprünglichen Luftfall vermiedene CO<sub>2</sub>-Menge  $\dot{m}_r$ , die nicht an die Umgebung abgeführt wird, ergibt sich zu:

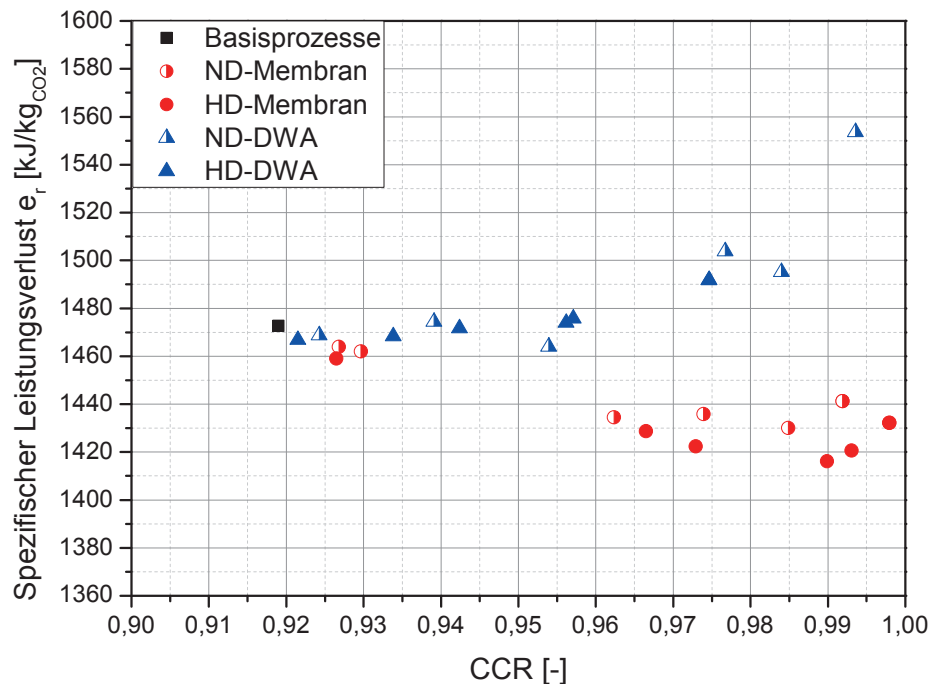
## Ergebnisse der GPU mit zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Abtrennung

$$\dot{m}_r = \dot{m}_{\text{CO}_2, \text{Luft}} - \mu \dot{m}_{\text{CO}_2, \text{Vent}} \quad (5-5)$$

Der Massenstrom  $\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{Vent}}$  muss dabei mit  $\mu$  multipliziert werden, um die CO<sub>2</sub>-Menge zu bestimmen, die im Oxyfuel-Kraftwerk\* bei Erzeugung von  $P_{\text{N}, \text{Oxy}}$  emittiert wird. Für die Basisprozesse (vgl. **Tabelle 2** und **Tabelle 3**) beträgt  $\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{Luft}}$  117 kg/s und  $\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{Vent}}$  9,2 kg/s. Mit einem  $\mu$  von 1,245 ergibt sich  $\dot{m}_r$  zu 105,5 kg/s. Der auf das vermiedene CO<sub>2</sub> bezogene spezifische Leistungsverlust  $e_r$  ergibt sich zu:

$$e_r = \frac{\Delta P_{\text{N}^*}}{\dot{m}_r} = \frac{\mu (P_{\text{N}, \text{Luft}} - P_{\text{N}, \text{Oxy}})}{\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{Luft}} - \mu \dot{m}_{\text{CO}_2, \text{Vent}}} \quad (5-6)$$

Der spezifische Leistungsverlust für vermiedenes CO<sub>2</sub> beträgt für den Basisprozess 1473 kJ/kgCO<sub>2</sub>.



**Abbildung 53: Spezifischer Leistungsverlust  $e_r$  in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR für verschiedene Prozesse mit zusätzlicher Abtrennung**



## Ergebnisse der GPU mit zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Abtrennung

Für die in Kapitel 5 untersuchten Prozesse mit zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Abtrennung ist der auf das gegenüber dem Luftfall eingesparte CO<sub>2</sub> bezogene Leistungsverlust  $e_r$  in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR in **Abbildung 53** dargestellt. Die relative Lage der Punkte ist sehr ähnlich wie in **Abbildung 52**. Auch hier zeigt die Anwendung einer zusätzlichen CO<sub>2</sub>-Abtrennung mit Membran eine Verbesserung des spezifischen Leistungsaufwands sowie die Anwendung einer zusätzlichen CO<sub>2</sub>-Abtrennung mit DWA eine konstante Entwicklung des spezifischen Leistungsverlustes bis zu einem CCR von 96 %.  $e_{CO_2}$  und  $e_r$  sind allerdings nicht linear voneinander abhängig, sodass sich nicht beide Größen in einer Abbildung darstellen lassen. Für den Punkt der HD-Membran mit einer CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate von 99 % ergibt sich ein  $e_r$  von 1416 kJ/kg<sub>CO2</sub> für den kombinierten Prozess aus GPU und Membran. Für den nachgeschalteten Einzelprozess der Membran ergibt sich ein  $e_r$  von 878 kJ/kg<sub>CO2</sub>. Es ergibt sich also ein Vorteil des Membranprozesses gegenüber dem Basisprozess von 40 %.  $e_r$  ist deutlich größer als  $e_{CO_2}$  und gibt an, welcher Aufwand sich zur Vermeidung von CO<sub>2</sub> ergibt, wenn die gleiche Nettoleistung wie im Luftbetrieb bereitgestellt werden soll.  $e_{CO_2}$  hingegen gibt an, welcher energetische Aufwand aus rein prozesstechnischer Betrachtung zur Abtrennung des CO<sub>2</sub> notwendig ist. Aus beiden Werten lässt sich ablesen, dass der Einsatz einer zusätzlichen CO<sub>2</sub>-Abtrennung aufgrund der günstigen Vorbedingungen vorteilhaft für den Gesamtprozess ist.



## 6 Rezirkulation des Restgases zur LZA

In Kapitel 5 wurde gezeigt, dass sich eine Steigerung der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR bei gleichbleibender CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  realisieren lässt. Dabei zeigt die Membran insgesamt die besseren Eigenschaften und erzielt den geringeren spezifischen Leistungsverlust. Aufgrund der Vorteile der Membran gegenüber der DWA wird in diesem Abschnitt nur noch die Membran betrachtet. Das Retentat der Membran weist gegenüber dem Ventgas eine geminderte CO<sub>2</sub>-Konzentration auf. Diese ist direkt abhängig von CCR. Weiterhin enthält das Retentat N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und Ar. Je nach Falschluffanteil im Kraftwerksprozess, Temperatur im zweiten Abtrenner, Rauchgasverdichteraustrittsdruck, Größe der Membranfläche  $A$  und treibendem Partialdruckgefälle über die Membran sind die Konzentrationen der jeweiligen Stoffe im Retentat sehr unterschiedlich. Falls der im Retentat enthaltene Sauerstoff zurückgewonnen und zur Verbrennung genutzt werden kann, könnte der Energiebedarf der LZA abgesenkt und der Wirkungsgrad des Gesamtprozesses gesteigert werden [37] [38] [40] [39] [144]. Durch diese Maßnahme könnte der Wirkungsgradverlust, der sich durch Nutzung einer Membran ergibt, gemindert werden.

Zur Rückgewinnung des Sauerstoffs aus dem Retentat müssen verschiedene Einflüsse berücksichtigt werden. Das Ziel ist es, den Sauerstoff zum Dampferzeuger zu rezirkulieren und für die Verbrennung zu nutzen. Die im Retentat enthaltenen Inertgase müssen abgetrennt werden. Ansonsten gäbe es im Prozess keine Senke für diese inerten Gase. Das Argon ist dabei problematisch, da es in den Stoffeigenschaften wie Kondensation, Adsorption und Permeation dem Sauerstoff sehr ähnlich ist (vgl. Kapitel 2.4, Kapitel 4.6 und Kapitel 4.7) und die O<sub>2</sub>-Abtrennung aus dem Retentat dadurch deutlich erschwert. Da die Selektivität der beiden Gase gegeneinander 1 beträgt (vgl. **Tabelle 6**), ist es nicht möglich das Argon durch einen weiteren Adsorptions- oder Membranprozess vom Sauerstoff abzutrennen (siehe

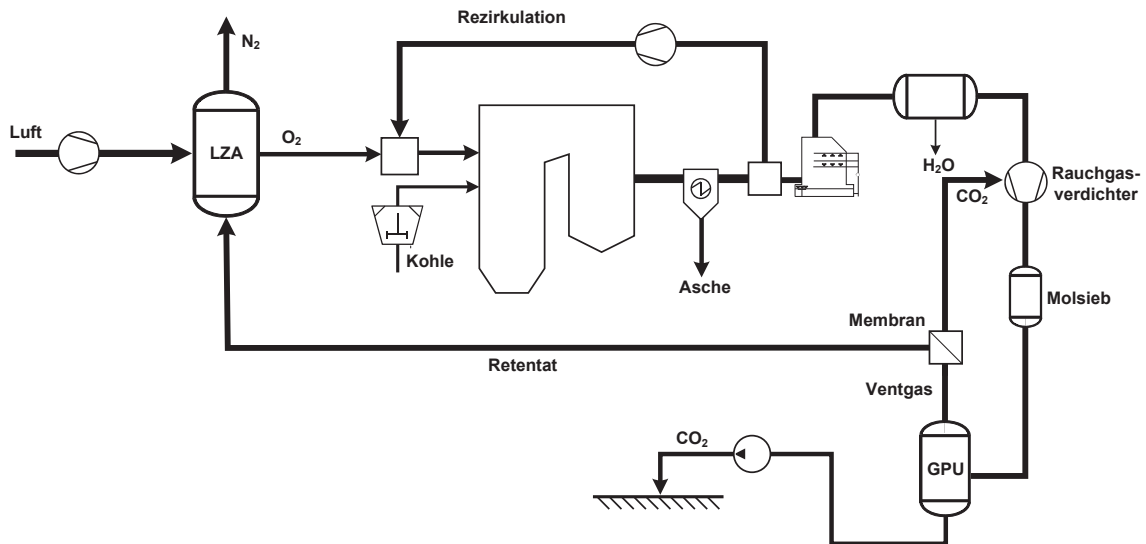
## Rezirkulation des Restgases zur LZA

Kapitel 4.6 und Kapitel 4.7). Eine geeignetere Möglichkeit zur Abtrennung des CO<sub>2</sub> und der anderen Inertgase ist die LZA.

Die O<sub>2</sub>-Konzentration im Retentat ohne das noch enthaltene CO<sub>2</sub> hängt hauptsächlich vom Falschlufteintrag und dem Rauchgasverdichteraustrittsdruck ab. Die anderen Einflussfaktoren wie Druckgefälle, Druckniveau, Membranfläche und Temperatur am zweiten Abtrenner haben nur einen geringen Einfluss. Bei einem Falschlufteintrag in den Gesamtprozess von 2 % schwankt die O<sub>2</sub>-Konzentration im CO<sub>2</sub>-freien Retentat zwischen 22,5 Vol.-% und 24,3 Vol.-%. Mit steigendem Rauchgasverdichteraustrittsdruck fällt die O<sub>2</sub>-Konzentration im CO<sub>2</sub>-freien Retentat, da mehr Sauerstoff in das Produkt des Abtrennungsprozesses I der GPU (siehe **Abbildung 35**) eingelöst wird. Bei einem Falschluffgehalt von 6 % schwankt die O<sub>2</sub>-Konzentration im CO<sub>2</sub>-freien Retentat nur noch zwischen 13,3 Vol.-% und 14 Vol.-%. Das ist damit zu begründen, dass durch den gestiegenen Falschlufteintrag in den Gesamtprozess der N<sub>2</sub>-Anteil im Retentat deutlich ansteigt. Der Vorteil des Retentats gegenüber der Luft besteht darin, dass das Retentat bereits auf erhöhtem Druck verfügbar ist, falls es in den Ventgasexpandern nicht vollständig entspannt wird (vgl. **Abbildung 23** und **Abbildung 35**).

Die sich ergebende Prozessschaltung ist in **Abbildung 54** dargestellt. Das Retentat wird nach dem Abtrennungsprozess in der Membran zur LZA rezirkuliert. Das CO<sub>2</sub>, das noch im Retentat enthalten ist, wird im Molsieb der LZA abgetrennt. Die Inertgase werden danach in den Kolonnen innerhalb der Coldbox der LZA abgetrennt. Auf diese Weise wird das Stickstoffprodukt der LZA zum Abgas des Oxyfuel-Kraftwerks. Das maximale Einsparpotential der Sauerstoffrückgewinnung kann abgeschätzt werden, indem der gesamte im Retentat enthaltene Sauerstoff ohne Trennarbeit abgetrennt und dem Sauerstoff der LZA zugemischt wird. Dadurch verringert sich die Luftmenge, die in der LZA behandelt und verdichtet werden muss. Infolgedessen vermindert sich der Energiebedarf der LZA. Diese Betrachtung soll zunächst nur zur Abschätzung des maximalen Potentials einer Sauerstoffrückgewinnung aus dem Retentat dienen. Eine genauere Betrachtung der Rückgewinnung unter Einbeziehung der wichtigsten Verluste erfolgt im Anschluss. In **Tabelle 8** ist das maximale Wirkungsgradpotential einer solchen Rezirkulation des Sauerstoffs zur LZA dargestellt. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  liegt konstant bei 96 Vol.-%

und die Temperatur im zweiten Abtrenner der GPU bei 227 K. Die Wirkungsgradpotentiale sind abhängig vom verwendeten LZA-Prozess und vom Falschlufteinbruch in den Prozess.



**Abbildung 54: Oxyfuel-Kraftwerk mit zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Abtrennung und Rezirkulation des Retentats zur LZA**

Der O<sub>2</sub>-Strom der Doppelsäulen-LZA ist geringer als der der Dreisäulen-LZA, da der Bruttowirkungsgrad der Doppelsäulen-LZA höher ist. Das ist mit der Wärmemenge, die bei der Luftverdichtung ausgekoppelt werden kann, zu begründen. Die Wärmemenge ist bei der Doppelsäulen-LZA größer als bei der Dreisäulen-LZA, da der gesamte Luftstrom den Luftverdichter durchläuft, wohingegen bei der Dreisäulen-LZA unterschiedliche Austrittsdrücke für die einzelnen Teilströme vorhanden sind (vgl. Kapitel 4.3, Kapitel 4.4 und **Abbildung 21**). Dadurch muss für die gleiche Bruttoleistung des Kraftwerks (vgl. Kapitel 4.1) bei Verwendung einer Dreisäulen-LZA mehr Kohle verbrannt werden, wodurch sich bei konstantem  $\lambda_{\text{lokal}}$  im Dampferzeuger ein größerer O<sub>2</sub>-Massenstrom der LZA ergibt. Je höher die Falschluftrate ist, umso geringer ist der von der LZA benötigte O<sub>2</sub>-Massenstrom, da die eingetragene Falschluftrate durch die Rezirkulation zum Teil an der Verbrennung teilnimmt (siehe Kapitel 2.5). Der elektrische Eigenbedarf liegt bei der Dreisäulen-LZA, wie erwartet, unter dem der Doppelsäulen-LZA, da der spezifische Energiebedarf der Dreisäulen-LZA geringer ist (vgl. **Tabelle 4** und **Tabelle 5**). Das sich ergebende maxima-



## Rezirkulation des Restgases zur LZA

le Wirkungsgradpotential durch eine Rezirkulation des Sauerstoffs zur LZA liegt für alle Falschlufteanteile zwischen 0,2 %-Pkt. und 0,23 %-Pkt.

**Tabelle 8: Maximales Wirkungsgradpotential durch die Rezirkulation des Retentat-O<sub>2</sub> zum Dampferzeuger für verschiedene LZA und Falschlufteinbrüche;  $\psi = 96$  Vol.-%**

Größe	Doppelsäule; 2 % Falschlufte	Dreisäule; 2 % Falschlufte	Doppelsäule; 6 % Falschlufte	Dreisäule; 6 % Falschlufte
Gesamter O <sub>2</sub> - Massenstrom zum Kraftwerk in kg/s	96,1	97,3	92,4	93,5
Elektrischer Leis- tungsbedarf der drei LZA-Stränge in MW	80,5	67,4	77,4	64,8
O <sub>2</sub> -Strom im Retentat in kg/s	3,54	3,6	4,4	4,5
O <sub>2</sub> -Konzentration im CO <sub>2</sub> -freien Retentat in Vol.-%	22,9	23,1	13,7	13,6
Relativer Anteil am O <sub>2</sub> - Strom der LZA in %	3,7	3,6	4,8	4,8
Maximales Wirkungs- gradpotential in %-Pkt.	0,20	0,22	0,22	0,23

## 6.1 Verluste bei der Rückgewinnung des Rest-O<sub>2</sub> aus dem Retentat

In der Abschätzung des maximalen Wirkungsgradpotentials sind die entstehenden Verluste bei der Rückgewinnung des O<sub>2</sub> noch nicht berücksichtigt. Die Verluste bestehen aus drei Teilverlusten:



- Verluste innerhalb der LZA, da nicht 100 % des Sauerstoffs aus dem Retentat zurückgewonnen werden kann,
- Verluste durch Regenerationsaufwand ( $\Delta Q_{MS}$ ) des Molsiebs der LZA, der sich durch die Abtrennung des Rest- $CO_2$  aus dem Retentat ergibt,
- Geringere GPU-Expanderleistung ( $\Delta P_{Exp}$ ), da das Retentat mindestens auf Luftverdichteraustrittsdruck rezirkuliert werden muss.

Die Verluste sind von verschiedenen Einflussfaktoren abhängig.  $\Delta P_{Exp}$  ist abhängig vom benötigten Druckniveau in der LZA und dem Retentatmassenstrom. Das Druckniveau in der LZA ist vom gewählten LZA-Prozess abhängig. Beim Doppelsäulenprozess beträgt der benötigte Prozessdruck am Eintritt in den Hauptwärmeübertrager 4,6 bar und beim Dreisäulenprozess beträgt der Druck des HD-Stromes 4,8 bar. Der Retentatmassenstrom hängt vom Falschlufteintrag, der Temperatur im zweiten Abtrenner der GPU, der Membranfläche  $A$ , dem Druckgefälle über die Membran und der  $CO_2$ -Konzentration  $\psi$  ab.  $\Delta Q_{MS}$  im Molsieb der LZA ist ausschließlich von CCR abhängig, da CCR den  $CO_2$ -Massenstrom im Retentat bestimmt. Zur Regeneration wird Anzapfdampf aus dem Wasser-/Dampfkreislauf benötigt. Die Verluste innerhalb der LZA hängen von der Zusammensetzung des  $CO_2$ -freien Retentats und vom LZA-Prozess ab. Der Dreisäulenprozess erzeugt weniger Verluste durch die Abtrennung des Sauerstoffs aus dem Retentat als der Doppelsäulenprozess [41] [145].

### 6.1.1 Verluste in den LZA-Prozessen

Die Verluste in der LZA ergeben sich durch die  $O_2$ -Abtrennungsrate von weniger als 100 %. Je höher die  $O_2$ -Abtrennungsrate ist, umso höher ist auch das Wirkungsgradpotential der Rezirkulation des Retentats. Im Basisprozess der Doppelsäulen-LZA (siehe Kapitel 4.3) wird unter den gegebenen Randbedingungen eine  $O_2$ -Abtrennungsrate von 97,2 % erzielt. Durch die Rezirkulation des Retentats verändert sich die Gaszusammensetzung in den Kolonnen. Es werden zwei verschiedene Gaszusammensetzungen und deren Auswirkungen auf den Doppelsäulenprozess untersucht. Die untersuchten Gase sind in **Tabelle 9** gezeigt. Gas 1 ist das Ergebnis eines Falschlufteintrags in den Gesamtprozess von 2 % und Gas 2 das Ergebnis eines Falschlufteintrags in den Gesamtprozess von 6 %. Für beide Gase wurde die Temperatur im zweiten Abtrenner der GPU bei 227 K gehalten, die Membran wird





## Rezirkulation des Restgases zur LZA

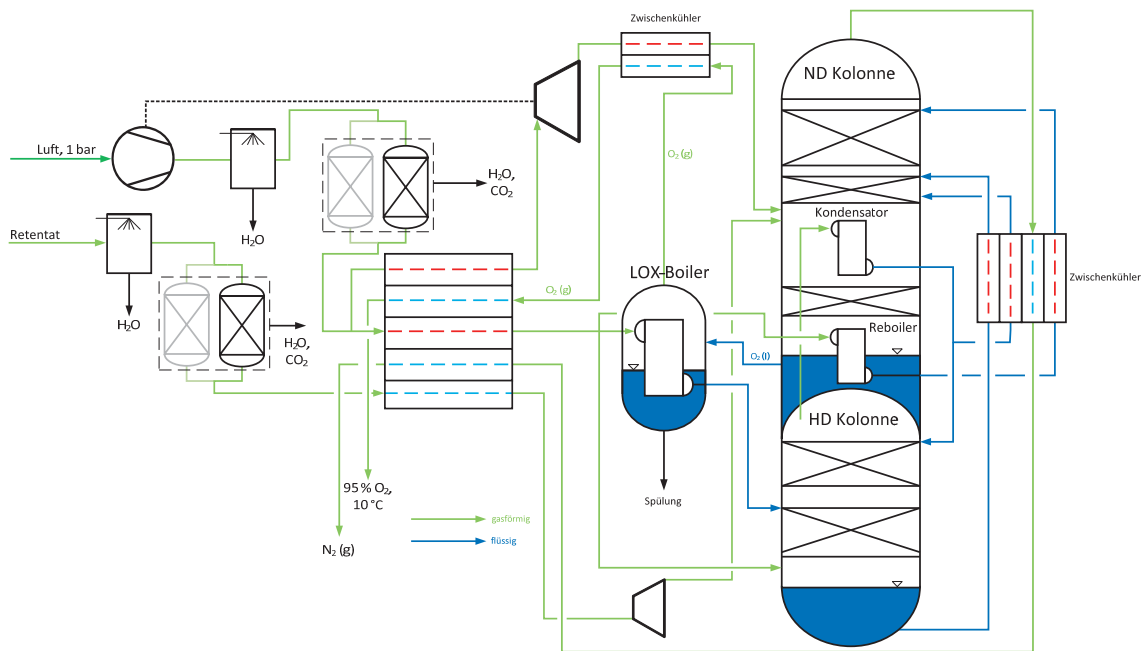
im ND-Betrieb eingefügt und die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  auf 96 Vol.-% festgelegt. Die Membranfläche A beträgt 25000 m<sup>2</sup> und das Druckverhältnis  $\Pi_{\text{Zus}}$  beträgt 6. Der Einfluss des Falschluffgehaltes zeigt sich bei der Zusammensetzung der Retentate, dem Retentatmassenstrom und der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR.

**Tabelle 9: Gaszusammensetzungen der Retentate für unterschiedliche Falschluffeinbrüche in den Gesamtprozess und der Verwendung eines Doppelsäulenprozesses**

Größe	Gas 1: 2 % Falschluff	Gas 2: 6 % Falschluff
CCR in %	99,2	95,7
$\dot{m}_R$ in kg/s	16	35,5
CO <sub>2</sub> -Konzentration in Vol.-%	4	9,8
O <sub>2</sub> -Konzentration in Vol.-%	22	12,4
N <sub>2</sub> -Konzentration in Vol.-%	55	68,1
Ar-Konzentration in Vol.-%	19	9,9

Gas 1 führt mit dem gewählten zusätzlichen Abtrennungsprozess zu einer CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR von 99,2 %. Das CCR bei Gas 2 liegt bei 95,7 %. Der Retentatmassenstrom ist bei Gas 2 deutlich größer als bei Gas 1, da durch den höheren Falschluffeintrag mehr Stickstoff enthalten ist und CCR niedriger ist. Dies zeigt sich auch in den Gaszusammensetzungen. Der hohe Stickstoffanteil in Gas 2 sorgt dafür, dass das Argon in einer geringeren Konzentration vorliegt als in Gas 1, wo das Argon nahezu die gleiche Konzentration aufweist wie der Sauerstoff. Die Ar-Konzentration und die absolute Menge an Argon im Retentat haben einen gro-

ßen Einfluss auf die Verluste, die im LZA-Prozess bei der Rezirkulation des Retentats entstehen. Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, ist die Abtrennung von Argon aus dem Sauerstoffprodukt in der LZA schwieriger als die Abtrennung von Stickstoff, da die Dampfdruckkurven von Argon und Sauerstoff enger zusammenliegen (siehe **Abbildung 8**). Die  $O_2$ -Produktströme von Doppelsäulen- und dem Dreisäulenprozess unterscheiden sich hinsichtlich der bei 95 Vol.-%  $O_2$ -Konzentration im Produktgas enthaltenen Unreinheiten. Der Doppelsäulenprozess produziert ein Produktgas mit einer Ar-Konzentration von 3,4 Vol.-% und der Dreisäulenprozess ein Produktgas mit einer Ar-Konzentration von 2,8 Vol.-% (vgl. **Tabelle 4** und **Tabelle 5**). Aus diesem Grund erzielt der Dreisäulenprozess höhere  $O_2$ -Abtrennungsraten und geringere Verluste bei der Rückgewinnung des Sauerstoffs aus dem Retentat [145].



**Abbildung 55: Doppelsäulenprozess mit integrierter Retentatzirkulation; Retentat wird in der ND-Kolonne zugeführt**

In **Abbildung 55** ist der Doppelsäulenprozess mit integrierter Retentatzirkulation dargestellt. Das Retentat wird auf Luftverdichteraustrittsdruck rezirkuliert, gekühlt und von  $CO_2$  befreit bevor es der Coldbox zugeführt wird. In der Coldbox wird es in einem Expander entspannt, wodurch der Expanderluftstrom gegenüber dem Ba-



## Rezirkulation des Restgases zur LZA

sisprozess verringert wird. Danach wird es der ND-Kolonnen zugeführt. Die hier dargestellte Variante der Rezirkulation zeigt die besten Ergebnisse beim Doppelsäulenprozess. Weitere Varianten der Eingliederung wurden in [41] untersucht und werden hier nicht dargestellt. Die Zuführungsstufen der Stoffströme in die Kolonnen wurden optimiert, um eine möglichst hohe  $O_2$ -Abtrennungsrates und einen möglichst niedrigen spezifischen Energiebedarf zu realisieren. Für den Doppelsäulenprozess ergeben sich durch die Rezirkulation des Retentats gegenüber dem Basisprozess deutliche Veränderungen bei der  $O_2$ -Abtrennungsrates, dem spezifischen Energiebedarf und der Zusammensetzung des  $O_2$ -Produktstroms (siehe **Tabelle 10**). Für Gas 1 sinkt die  $O_2$ -Abtrennungsrates durch die Rezirkulation des Retentats trotz der durchgeführten Prozessoptimierung auf 94,4 % ab. Das entspricht einem Verlust von 2,8 %-Pkt. gegenüber dem Basisprozess. Es wird also zur Bereitstellung der gleichen Sauerstoffmenge für den Gesamtprozess sogar mehr Luft als im Basisprozess benötigt. Dadurch steigt der spezifische Energiebedarf von 233 kWh/ $t_{O_2}$  auf 237 kWh/ $t_{O_2}$  an. In [145] wurde die LZA noch mit Gleichgewichtsstufen berechnet, was einen leicht geringeren spezifischen Energiebedarf als beim Basisprozess ergibt. Die „Rate-based“-Berechnung dagegen weist einen höheren spezifischen Energiebedarf als beim Basisprozess auf, obwohl der Retentatstrom nicht verdichtet werden muss. Die gesunkene  $O_2$ -Abtrennungsrates ist auf die beschriebenen Eigenschaften von Argon und Sauerstoff zurückzuführen. Durch die Rezirkulation des Retentats erhöht sich der Ar-Massenstrom pro LZA-Strang von 1,84 kg/s auf 3,1 kg/s. Da sich das Argon mit dem Sauerstoff in den Sumpfprodukten anreichert, muss die Temperatur im Sumpf der ND-Kolonnen erhöht werden, um weiterhin eine  $O_2$ -Konzentration von 95 Vol.-% im Produktstrom erreichen zu können. Durch diese Anhebung der Temperatur wird die geforderte  $O_2$ -Konzentration erreicht, allerdings wird neben dem Argon auch mehr Sauerstoff verdampft. Zusätzlich muss der Austrittsdruck des Luftverdichters angehoben werden, um die geforderten Temperaturanhebungen im Prozess zu erreichen. Die  $O_2$ -Abtrennungsrates sinkt somit ab. Die beschriebene Anreicherung des zusätzlichen Argons im  $O_2$ -Produktstrom zeigt sich auch an der Ar-Konzentration im Produktstrom. Diese steigt von 3,4 Vol.-% im Basisprozess auf 4,4 Vol.-% bei Retentatrezirkulation an. Durch die Rezirkulation des Retentats kann der zuzuführende Luftstrom zwar verringert werden, allerdings ist diese Verringerung nicht ausreichend, um die entstehenden Verluste zu kompensieren.



**Tabelle 10: Rezirkulation des Retentats in den Doppelsäulenprozess für die untersuchten Gase**

Größe	Basisprozess: 2 %/ 6% Falschluff	Gas 1: 2 % Falschluff	Gas 2: 6 % Falschluff
O <sub>2</sub> -/N <sub>2</sub> -/Ar-Konzentration im Produktstrom in Vol.-%	95/ 1,6/ 3,4	95/ 0,6/ 4,4	95/ 0,3/ 4,7
O <sub>2</sub> -Abtrennungsrate in %	97,2	94,4	94,8
Spez. Energiebedarf in kWh/t <sub>o2</sub>	233	237	234,3
Argon pro LZA-Strang in kg/s	1,77/1,84	3,1	3,4
Luftverdichteraustrittsdruck in bar	4,6	4,8	4,8
Verdichteter Luftstrom pro LZA-Strang in kg/s	136,8/142,3	141,75	139,3
Argonaufteilung O <sub>2</sub> -/N <sub>2</sub> -Produkt in %	78/ 22	59/ 41	59/ 41

Bei einem Retentat mit der Qualität von Gas 2 ergibt sich trotz der geänderten Zusammensetzung ein ähnliches Bild. Die O<sub>2</sub>-Abtrennungsrate liegt leicht über der für Gas 1 erzielten O<sub>2</sub>-Abtrennungsrate. Die Ar-Konzentration im Produktstrom steigt noch weiter an und der spezifische Energiebedarf ist gegenüber Gas 1 leicht verbessert, aber dennoch schlechter als beim Basisprozess. Die behandelte Argonmenge pro LZA-Strang steigt durch den höheren Falschluffgehalt nochmals leicht an. Der Luftstrom, der verdichtet werden muss, sinkt gegenüber dem zugehörigen Basisprozess ab. Der Austrittsdruck des Luftverdichters liegt auf gleichem Niveau wie bei Gas 1. Für Gas 1 und Gas 2 lässt sich bei Verwendung eines Doppelsäulenprozesses keine Energieeinsparung durch die Retentatrezirkulation feststel-

## Rezirkulation des Restgases zur LZA

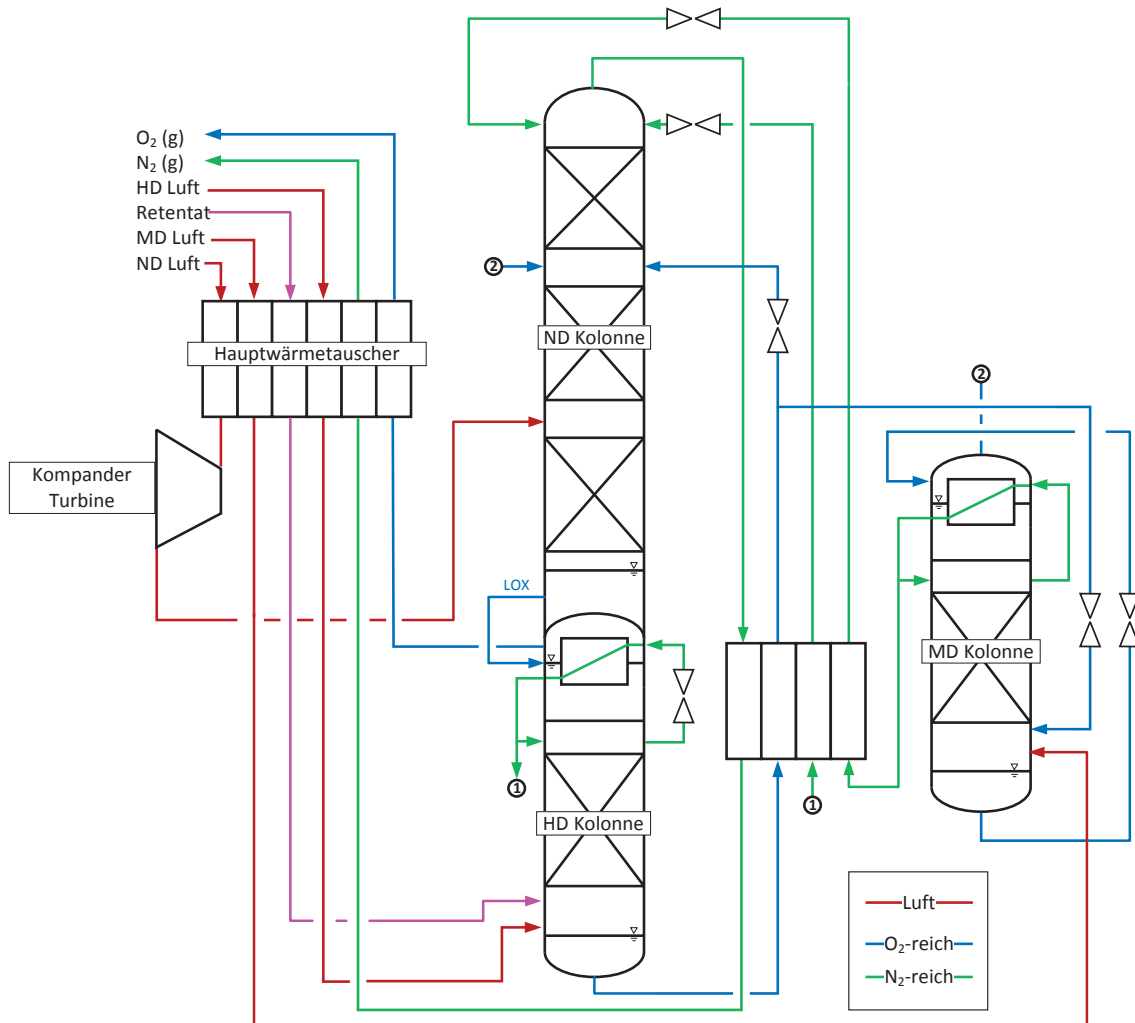
len. Die Rezirkulation führt sogar zu einem Anstieg des spezifischen Energiebedarfs, da der Austrittsdruck des Verdichters angehoben werden muss und die zusätzliche behandelte Argonmenge die O<sub>2</sub>-Abtrennungsrate mindert.

**Tabelle 11: Gaszusammensetzungen der Retentate für unterschiedliche Falschlufteinbrüche in den Gesamtprozess und die Verwendung eines Dreisäulenprozesses**

Größe	Gas 3: 2 % Falschluf	Gas 4: 6 % Falschluf
CCR in %	99,2	95,7
$\dot{m}_R$ in kg/s	16	35,4
CO <sub>2</sub> -Konzentration in Vol.-%	4,3	9,9
O <sub>2</sub> -Konzentration in Vol.-%	22	12,4
N <sub>2</sub> -Konzentration in Vol.-%	59,2	70,2
Ar-Konzentration in Vol.-%	14,4	7,5

Bei der Verwendung eines Dreisäulenprozesses ändern sich die Massenströme und die Zusammensetzung des Retentats geringfügig gegenüber dem Doppelsäulenprozess (siehe **Tabelle 11**). Das liegt am veränderten Gesamtprozess (siehe Kapitel 4.4) und der veränderten O<sub>2</sub>-Produktzusammensetzung (siehe **Tabelle 5**). Durch die geringere Ar-Konzentration im O<sub>2</sub>-Produkt der LZA bei Verwendung des Dreisäulenprozesses ergibt sich auch im Retentat bei sonst gleichem Prozess mit gleichem Falschlufgehalt eine geringere Ar-Konzentration im Retentat als bei Verwendung eines Doppelsäulenprozesses. Da sich die hohe Ar-Konzentration im Retentat beim Doppelsäulenprozess als ungünstig dargestellt hat, ergibt sich für

den Dreisäulenprozess ein Vorteil. Die  $\text{CO}_2$ -Abtrennungsrate CCR und die Retentatmassenströme verändern sich gegenüber dem Doppelsäulenprozess nicht. Wie beim Doppelsäulenprozess steigen die  $\text{CO}_2$ - und die  $\text{N}_2$ -Konzentrationen von Gas 3 zu Gas 4 an, da der Falschluffgehalt von 2 % auf 6 % angehoben wird und das CCR abnimmt.



**Abbildung 56: Dreisäulenprozess mit integrierter Retentatrezirkulation; Retentat wird in der HD-Kolonne zugeführt**

Die Einbindung des Retentats in den Dreisäulenprozess ist in **Abbildung 56** dargestellt. Im Gegensatz zum Doppelsäulenprozess ist es hier möglich, das Retentat in die HD-Kolonne zu leiten, da die Einbindung des LOX-Boilers sich von der Einbindung des LOX-Boilers im Doppelsäulenprozess unterscheidet. Das Retentat kann



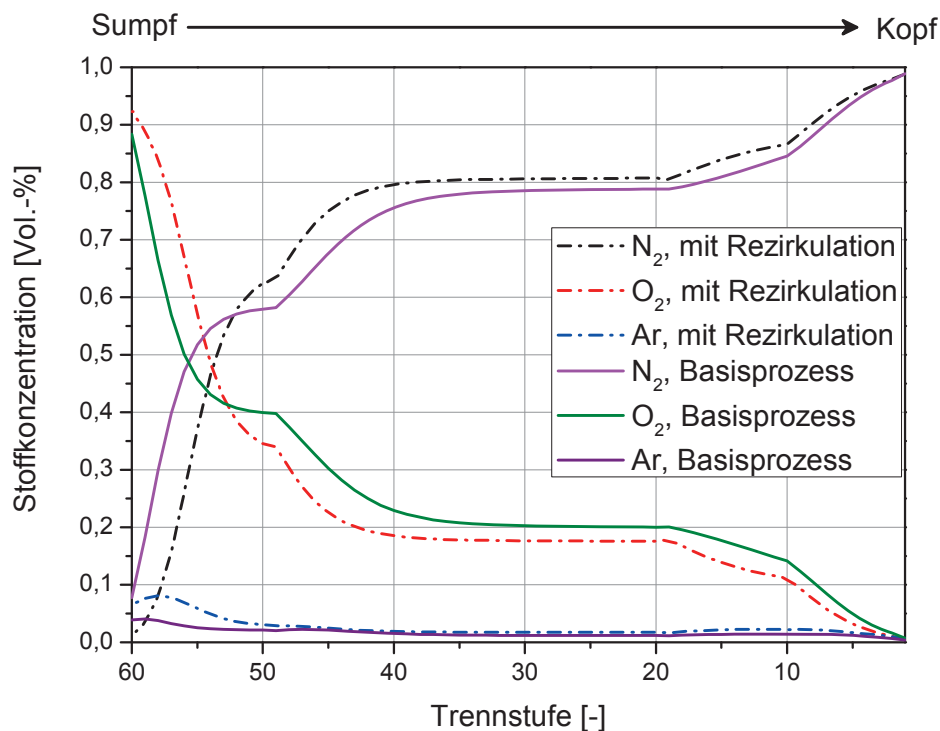
## Rezirkulation des Restgases zur LZA

also entweder bereits mit der HD-Luft gemischt oder separat zugeführt werden und dann auf der gleichen Stufe wie die HD-Luft in der HD-Kolonne zugegeben werden. Da das Retentat der HD-Kolonne zugeführt wird, wird es nicht über einen Expander geführt. Der ND-Massenstrom, der über den Expander geführt wird, um die Kälteverluste der Coldbox zu kompensieren, verändert sich deshalb nicht. Wie bereits im Doppelsäulenprozess, wird der Prozess hinsichtlich des spezifischen Energiebedarfs durch Anpassung der Zuführungsstufen für die einzelnen Ströme in die Kolonnen optimiert. Zusätzlich wurde beim Dreisäulenprozess gegenüber dem Basisprozess die Rücklaufmenge in der HD- und der MD-Kolonne optimiert.

**Tabelle 12: Rezirkulation des Retentats in den Dreisäulenprozess für die untersuchten Gase**

<b>Größe</b>	<b>Basisprozess: 2 %/ 6 % Falschluff</b>	<b>Gas 3: 2 % Falschluff</b>	<b>Gas 4: 6 % Falschluff</b>
O <sub>2</sub> -/N <sub>2</sub> -/Ar-Konzentration im Produktstrom in Vol.-%	95/ 2,2/ 2,8	95/ 1,2/ 3,8	95/ 0,3/ 4,7
O <sub>2</sub> -Abtrennungsrage in %	97,2	97,2	98,2
Spez. Energiebedarf in kWh/t <sub>O<sub>2</sub></sub>	192	184	179
Argon pro LZA-Strang in kg/s	1,2/ 1,15	2,8	2,95
Luftverdichteraustrittsdrücke (HD/MD/ND) in bar	4,7/ 3,6/ 2,2	4,8/ 3,7/ 2,2	4,8/ 3,7/ 2,2
Verdichteter Luftstrom in kg/s	144,75/ 139,1	139,5	130,7
Argonaufteilung O <sub>2</sub> -/N <sub>2</sub> -Produkt in %	65/ 35	58/ 42	65/ 35

Die in **Tabelle 12** aufgelisteten Ergebnisse zeigen sowohl für einen Falschlufthalt von 2 % als auch von 6 % eine Verbesserung gegenüber dem Basisprozess. Bei Verwendung von Gas 3 steigt die Ar-Konzentration im O<sub>2</sub>-Produktstrom auf 3,8 Vol.-% an. Die O<sub>2</sub>-Abtrennungsrate sinkt gegenüber dem Basisprozess nicht ab. Sie bleibt konstant bei 97,2 %. Dadurch sinkt der spezifische Energiebedarf gegenüber dem Basisprozess um 4,2 % ab, weil weniger Luft verdichtet werden muss, um die gleiche Sauerstoffmenge für den Gesamtprozess bereitzustellen. Diese Energiemenge kann somit durch die Rezirkulation des Retentats eingespart werden. Die benötigten Austrittsdrücke der Luftverdichter ändern sich im Vergleich zum Basisprozess geringfügig, da sich auch die Temperaturen in den Kolonnen durch die geänderten Gaszusammensetzungen verschieben. Das Argon, das zusätzlich in der LZA behandelt werden muss, ist beim Dreisäulenprozess geringer als beim Doppelsäulenprozess.



**Abbildung 57: Zusammensetzung der Gasphase in der ND-Kolonne für den Dreisäulenprozess in Basisausführung und mit Retentatrezirkulation; O<sub>2</sub>-Konzentration in der Flüssigphase im Sumpf konstant bei 95 Vol.-%**

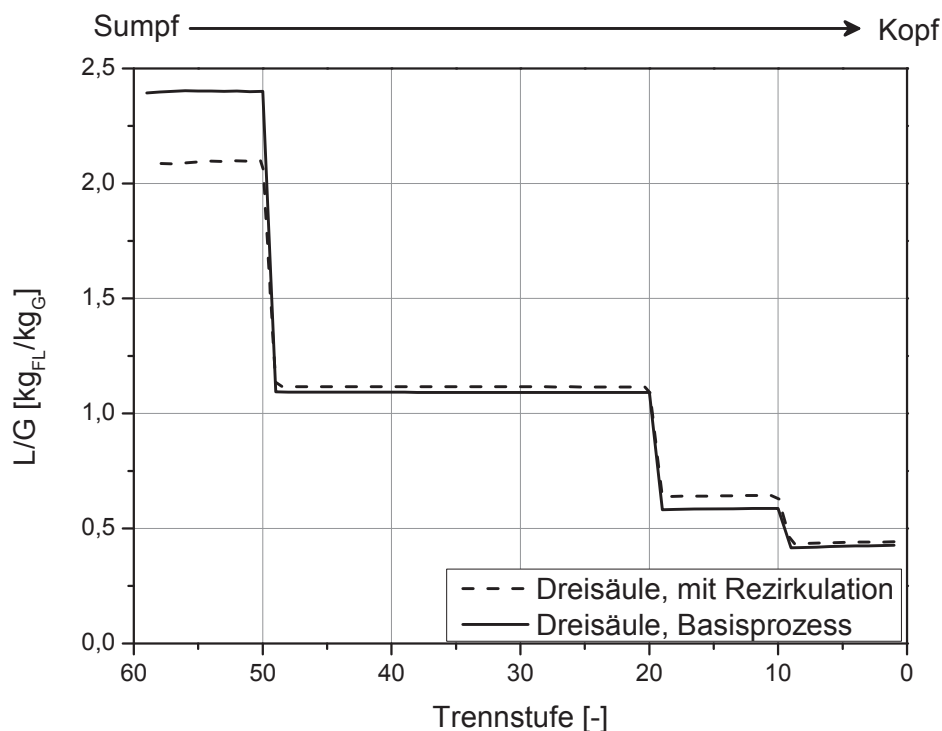


## Rezirkulation des Restgases zur LZA

Dadurch wird die O<sub>2</sub>-Abtrennungsrates gegenüber dem Basisprozess nicht gesenkt. Zusätzlich ist die Kolonnenkonfiguration beim Dreisäulenprozess günstiger für die Behandlung von großen Argonmassenströmen. Das Retentat durchläuft alle drei Kolonnen, was hier im Gegensatz zum Doppelsäulenprozess möglich ist. Bei der Eingliederung des Retentats in die HD-Kolonne des Doppelsäulenprozesses wird die Stofftrennung soweit verschlechtert, dass eine Rezirkulation in die ND-Kolonne des Doppelsäulenprozesses bessere Ergebnisse zeigt [145]. Die Zusammensetzung der Gasphase der ND-Kolonne für den Basisprozess und den Prozess mit Retentatrezirkulation (hier bei 6 % Falschluff) bei einer Dreisäulen-LZA ist in **Abbildung 57** über die theoretischen Trennstufen der Kolonne aufgetragen. Trennstufe 1 stellt den Kopf der Kolonne und Trennstufe 60 den Sumpf der Kolonne dar. Die Verläufe zeigen die Änderungen der Konzentrationen der behandelten Gase in der Gasphase der ND-Kolonne für den Basisprozess (durchgezogene Linien) und die Variante mit Retentatrezirkulation (gestrichelte Linien). Die ND-Kolonne wurde hier zur Veranschaulichung der Änderungen im Prozess infolge der Rezirkulation des Retentats gewählt, da der gesamte Luftmassenstrom, der in die Coldbox eintritt, im Verlauf des Prozesses die ND-Kolonne durchläuft. Es ist deutlich zu erkennen, wie sich der Stickstoff in der Gasphase in Richtung der Kopfstufe 1 anreichert und der Sauerstoff sich in der Gasphase abreichert. Die Zuführungsstufen der einzelnen zu behandelnden Ströme sind an den Steigungsänderungen der Verläufe zu erkennen.

Zur Verdeutlichung der Einflüsse der zugeführten Ströme ist in **Abbildung 58** das L/G-Verhältnis (Flüssigkeit-/Gas-Verhältnis auf der jeweiligen Trennstufe) in der ND-Kolonne für den Basisprozess (durchgezogene Linie) und den Prozess mit einer Rezirkulation des Retentats (gestrichelte Linie) aufgetragen. Die Gasphase steigt über dem beheizten Sumpf (Trennstufe 60) auf. Das L/G-Verhältnis und die Temperatur sind hier am höchsten. Aus dem aufsteigenden Gas kondensieren Argon und Sauerstoff aus, wodurch das aufsteigende Gas sich zunehmend mit Stickstoff anreichert (siehe **Abbildung 57**). Als erstes wird das gasförmige Sumpfprodukt der MD-Kolonne auf Stufe 50 zugeführt. Dadurch steigt die aufsteigende Gasmenge an und das L/G-Verhältnis nimmt ab. Infolgedessen steigt die N<sub>2</sub>-Konzentration in den Stufen 20-50 weniger an und bleibt ab Stufe 35 sogar nahezu konstant. Auf Stufe 20 wird die gasförmige ND-Luft zugegeben. Das L/G-Verhältnis

nimmt ab und die Anreicherung des Stickstoffs setzt sich fort. Auf Stufe 10 wird das flüssige Sumpfprodukt der HD-Kolonne zugeführt. Dadurch vermindert sich oberhalb dieser Stufe das L/G-Verhältnis nochmals. Die  $N_2$ -Konzentration nimmt auf den Stufen 1-10 zu. Der Rücklauf an dieser Stelle besteht aus den flüssigen Kopfprodukten der HD- und MD-Kolonne, die beide auf Stufe 1 zugeführt werden. Durch die Zugabe des Retentats in die HD-Kolonne (vgl. **Abbildung 56**) ändern sich sowohl die Stoffkonzentrationen als auch das L/G-Verhältnis in der Kolonne. Durch Rezirkulation des Retentats sinkt auf den Stufen 50-60 das L/G-Verhältnis ab.



**Abbildung 58: L/G-Verhältnis der ND-Kolonne des Dreisäulenprozesses für den Basisprozess und den Prozess mit einer Rezirkulation des Retentats**

Dies ist auf die gestiegene Ar-Konzentration zurückzuführen, weil dadurch eine größere Energiemenge im Sumpf notwendig ist, um die  $O_2$ -Konzentration von 95 Vol.-% zu erreichen. Dieser Zusammenhang zeigt sich auch bei den Konzentrationsverläufen, da zur Erreichung der geforderten  $O_2$ -Konzentration im Sumpfprodukt bei Retentatrezirkulation eine höhere  $O_2$ -Konzentration in der zugehörigen



## Rezirkulation des Restgases zur LZA

Gasphase als im Basisprozess erforderlich ist. Das Maximum der Ar-Konzentration in der Gasphase nimmt auch deutlich von 3,4 Vol.-% auf 8,1 Vol.-% zu. Bei Zuführung des Sumpfproduktes der MD-Kolonnen fällt das L/G-Verhältnis bei Retentatrezirkulation weniger deutlich ab als im Basisprozess (Stufe 50 in **Abbildung 58**), sodass sich infolge des geringeren L/G-Verhältnisses bei Retentatrezirkulation in den Stufen 50 bis 60 ein nahezu gleiches L/G-Verhältnis bei beiden Prozessvarianten in den Stufen 20 bis 50 einstellt. Die Konzentrationsverläufe der Gasphase unterscheiden sich zwischen den beiden Prozessen deutlich. Zwischen den Kolonnenstufen 53-60 liegt die O<sub>2</sub>-Konzentration im Prozess mit Rezirkulation des Retentats über jener des Basisprozesses. Von Stufe 1-52 kehrt sich dieses Bild um und die O<sub>2</sub>-Konzentration im Basisprozess liegt in der Gasphase höher als bei Rezirkulation des Retentats. Die erhöhte Argonmenge verschiebt das L/G-Verhältnis. Die behandelte Gasmenge im Prozess wird um 8 % erhöht und die Energiemenge am Verdampfer der ND-Kolonnen wird um 11 % erhöht. Beim Dreisäulenprozess ergibt sich durch diese Änderungen ein günstigerer Verlauf der Stoffkonzentrationen und dadurch eine Verbesserung gegenüber dem Basisprozess. Eine Rezirkulation des Retentats zur LZA lohnt sich somit nur bei Verwendung eines Dreisäulenprozesses zur Sauerstoffbereitstellung des Oxyfuel-Kraftwerks.

Zur Bestimmung der Auswirkung der Rezirkulation des Retentats aus der Membran in die LZA auf den Gesamtprozess kann der Nettowirkungsgradgewinn herangezogen werden. Hier werden nur die Ergebnisse für den Dreisäulenprozess betrachtet, da der Doppelsäulenprozess keinen Nutzen aus der Rezirkulation generiert. Die Randbedingungen der Membran sind die gleichen wie bei den Gasen 3 und 4. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 13** dargestellt. Für eine Dreisäulen-LZA ergibt sich im Basisprozess mit 2 % Falschluff ein  $\eta_N$  von 37,06 %. Bei einer Erhöhung von CCR durch die Membran mit einer Konfiguration wie bei Gas 3 ergibt sich ein Nettowirkungsgrad von 36,46 %. Durch die Rezirkulation des Retentats kann  $\eta_N$  auf 36,68 % angehoben werden. Der Dreisäulenprozess kann also für den Fall mit 2 % Falschluff das Potential nahezu vollständig nutzen (vgl. **Tabelle 8**). Bei einem Falschluffeinbruch von 6 % sinkt  $\eta_N$  im Basisprozess auf 36,81 %. Durch Steigerung der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrates CCR mithilfe der Membran sinkt  $\eta_N$  auf 36,03 %. Durch die Rezirkulation des Retentats zur LZA kann  $\eta_N$  auf 36,39 % angehoben



werden. Bei Verwendung eines Dreisäulenprozesses kann somit das maximale Potential der Retentatrezirkulation für  $\eta_N$  ausgeschöpft oder sogar gesteigert werden (vgl. **Tabelle 8**), da die  $O_2$ -Abtrennungsrate nicht vermindert wird, sondern bei hohen Falschluffgehalten sogar gesteigert werden kann und die Prozessdrücke sich kaum verändern.

**Tabelle 13: Nettowirkungsgrade bei Rezirkulation des Retentats zur LZA für unterschiedliche Falschluffeinbrüche in den Gesamtprozess bei Verwendung eines Dreisäulenprozesses; nur die in der Coldbox entstehenden Verluste sind berücksichtigt**

Größe	2 % Falschluff	6 % Falschluff
CCR ohne Membran in %	91,9	83,3
CCR mit Membran in %	99,2	95,7
$\eta_N$ ohne Membran in %	37,06	36,81
$\eta_N$ mit Membran in %	36,46	36,03
$\eta_N$ mit Membran und Retentatrezirkulation in %	36,68	36,39

### 6.1.2 Verluste am Molsieb

Um einen energetischen Nutzen aus der Rezirkulation des Retentats zur LZA zu ziehen, ist neben einer hohen  $O_2$ -Abtrennungsrate in der LZA eine ausreichend hohe  $CO_2$ -Abtrennungsrate CCR notwendig. Von CCR hängt der zusätzliche Energiebedarf des Molsiebs der LZA ab. Hier wird nur eine Untersuchung des Dreisäulenprozesses durchgeführt, da Kapitel 6.1.1 bereits ergeben hat, dass eine Rezirkulation des Retentats nur bei dieser Konfiguration sinnvoll sein kann. Wenn



## Rezirkulation des Restgases zur LZA

CCR nicht ausreichend hoch ist, ist der Energiebedarf zur Regeneration des Molsiebs höher als der maximale Energiegewinn durch die Rezirkulation des Retentats. Zur Bestimmung des minimalen CCR muss zunächst eine genauere Betrachtung des Regenerationsvorgangs des Molsiebs durchgeführt werden. Das Molsieb wird im modellierten Oxyfuel-Kraftwerk mit Prozessdampf aus der Überströmleitung (5,6 bar) versorgt (siehe **Abbildung 17**). Dieser Prozessdampf gibt seine Kondensationsenergie an das Regenerationsgas (z.B. N<sub>2</sub>-Produktgas der LZA) ab und heizt dieses auf. Die spezifische Enthalpieänderung bei der Kondensation des Dampfes beträgt auf der Dampfseite 2369 kJ/kg<sub>Dampf</sub>. Zur Bestimmung des Aufwands zur Austreibung des Wassers aus dem Molsieb wird die dreifache Verdampfungsenthalpie von Wasser unter Normbedingungen angenommen [7]. Dadurch ergibt sich ein Energiebedarf von 7500 kJ/kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub>. Für den Basisfall ergibt sich dadurch ein Dampfbedarf von 5,7 kg/s. Dies entspricht einem Wirkungsgradverlust im Gesamtprozess von 0,25 %-Pkt. Da der Wirkungsgradverlust linear mit dem Dampfmassenstrom zusammenhängt, beträgt der spezifische sich ergebende Wirkungsgradverlust 0,044 %-Pkt./kg<sub>Dampf</sub>, solange der Dampf an der gleichen Stelle im Prozess entnommen wird. Zur Desorption von CO<sub>2</sub> von verschiedenen Adsorbentien findet sich in der Literatur der spezifische Energiebedarf 43 kJ/mol<sub>CO<sub>2</sub></sub> [146] [147] [148] [149]. Daraus ergibt sich ein spezifischer Energiebedarf von 1892 kJ/kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>. Mit den angegebenen Werten kann nun bestimmt werden, wie sich der Wirkungsgrad pro abzutrennendem kg<sub>CO<sub>2</sub></sub> im Molsieb verändert. Die angegebene Formel gilt nur für den hier untersuchten Dampfkraftprozess. Bei anderen Prozessen muss der spezifische Ausgangswirkungsgradverlust (hier -0,044 %-Pkt./kg<sub>Dampf</sub>) neu bestimmt werden. Für den spezifischen Wirkungsgradverlust des Molsiebes durch die zusätzlich abzutrennende CO<sub>2</sub>-Menge ergibt sich:

$$\Delta\eta_{MS,spez} = -0,044 \frac{\% - \text{Pkt.}}{\text{kg}_{\text{Dampf}}} \cdot \frac{1892 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}_{\text{CO}_2}}}{2369 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}}} = -0,035 \frac{\% - \text{Pkt.}}{\text{kg}_{\text{CO}_2}} \quad (6-1)$$

Wenn der CO<sub>2</sub>-Massenstrom, der im Retentat enthalten ist, bekannt ist, kann  $\Delta\eta_{MS,spez}$  bestimmt werden. Der CO<sub>2</sub>-Massenstrom im Retentat ergibt sich aus der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR und dem CO<sub>2</sub>-Massenstrom im Rauchgas am GPU-Eintritt.

### 6.1.3 Verluste an der GPU-Expandergruppe

Die Verluste in der GPU-Expandergruppe ergeben sich, weil das Retentat mindestens auf dem Niveau des Austrittsdrucks des HD-Verdichters der LZA rezirkuliert werden muss. Das entspricht hier einem Druck von 5 bar, wobei Leitungsverluste bei der Rezirkulation zur LZA berücksichtigt werden. Ohne Rezirkulation des Retentats würde dieses bis auf 1,15 bar in der Expandergruppe der GPU entspannt werden (vgl. **Abbildung 35**). Die in den Expandern zurückgewonnene Leistung  $P_{\text{Vent}}$  wird durch die Rezirkulation des Retentats also entsprechend vermindert. Die Verluste in der GPU-Expandergruppe sind also abhängig vom Massenstrom des Retentats. Es werden verschiedene Retentate untersucht, die den Gasen 3 und 4 aus Kapitel 6.1.1 entsprechen. Die Einflussgrößen auf den Retentatmassenstrom sind der Falschlufteintrag in den Prozess, der Rauchgasverdichteraustrittsdruck, die Temperatur im zweiten Abtrenner der GPU, die Fläche der Membran und das treibende Druckgefälle der Membran.

**Tabelle 14: Einfluss des höheren Austrittsdrucks auf die Expanderleistung der GPU für verschiedene Falschlufteinträge in den Prozess**

Größe	2 % Falschlufte	6 % Falschlufte
CCR in %	99,2	95,7
$\dot{m}_R$ in kg/s	16	35,4
$P_{\text{Vent}}$ ohne Rezirkulation in MW	4,9	8,4
$P_{\text{Vent}}$ mit Rezirkulation in MW	3,7	5,8
$\Delta\eta_{\text{Exp}}$ in %-Pkt.	0,1	0,22



## Rezirkulation des Restgases zur LZA

Der maximal zulässige Verlust, der durch die verminderte Ventgasentspannung entstehen darf, ist durch das erzielbare Wirkungsgradpotential für die LZA (Kapitel 6.1.1) unter Berücksichtigung der Verluste des Molsiebs durch das noch zu entfernende  $\text{CO}_2$  (Kapitel 6.1.2) vorgegeben. Das bedeutet, dass sich bei einem Falschlufftgehalt von 2 % die Molsiebverluste und die Verluste bei der Ventgasentspannung nicht auf über 0,22 %-Pkt. (2,6  $\text{MW}_{\text{el}}$ ) summieren dürfen. Bei 6 % Falschlufft dürfen beide Verluste zusammen 0,36 %-Pkt. (4,7  $\text{MW}_{\text{el}}$ ) nicht übersteigen. Wenn die Verluste über diese Grenze steigen ist der Verlust größer als der maximale Gewinn. Als Beispiel sind in **Tabelle 14** für die bereits in Kapitel 6.1.1 bei der Dreisäule untersuchten Gase 3 und 4 die Auswirkungen auf die Ventgasentspannung dargestellt. Dabei beträgt der Rezirkulationsdruck 5 bar und die Temperatur im zweiten Abtrenner der GPU 227 K. Die  $\text{CO}_2$ -Konzentration  $\psi$  liegt bei 96 Vol.-%, die Membranfläche  $A$  bei 25000  $\text{m}^2$  und das Druckverhältnis  $\Pi_{\text{Zus}}$  bei 6. Der Retentatmassenstrom  $\dot{m}_{\text{R}}$  ist bei einem Falschluffteintrag von 6 % mehr als doppelt so groß wie bei einem Falschluffteintrag von 2 %. Dadurch sinkt das Potential für  $\eta_{\text{N}}$  um  $\Delta\eta_{\text{Exp}}$  von 0,1 %-Pkt. ab und es verbleiben noch 0,12 %-Pkt. als Wirkungsgradpotential der Retentatrezirkulation. Bei 6 % Falschlufft verbleiben von 0,36 %-Pkt. durch die Minderung um  $\Delta\eta_{\text{Exp}}$  von 0,22 %-Pkt. nur noch 0,14 %-Pkt. als Wirkungsgradpotential. Die Verluste, die in den GPU-Expandern entstehen, sind also erheblich, da CCR für die jeweiligen Falschlufftmengen bereits hoch ist. Bei niedrigerem CCR nehmen die Verluste weiter zu. Für beide Varianten müssen noch die Molsiebverluste ergänzt werden. In **Tabelle 15** sind alle Verluste, die bei der Rezirkulation entstehen, aufgeführt und berücksichtigt. Ausgehend vom Basisprozess mit Dreisäulen-LZA, einem Falschlufftgehalt von 2 % und einem Wirkungsgrad von 37,06 % sinkt dieser um 0,6 %-Pkt. durch Steigerung der  $\text{CO}_2$ -Abtrennungsrates CCR auf 99,2 % mit Hilfe einer Membran. Durch die verminderte Entspannung in den Expandern der GPU sinkt der Wirkungsgrad um weitere 0,1 %-Pkt. Die Entfernung des Rest- $\text{CO}_2$  im Molsieb kostet 0,03 %-Pkt. In der LZA selber können durch die Rezirkulation des Retentats 0,22 %-Pkt. Wirkungsgrad gewonnen werden. Unter Berücksichtigung aller Verluste ergibt sich ein Wirkungsgradgewinn durch die Rezirkulation des Retentats von 0,09 %-Pkt. Bei einem Falschlufftgehalt des Rauchgases von 6 % ergibt sich ein leichter Verlust für den Gesamtprozess, da die Molsiebverluste und die Verluste in den Expandern der GPU deutlich erhöht sind.

**Tabelle 15: Nettowirkungsgradänderung durch Retentatrezirkulation mit einer Dreisäulen-LZA unter Berücksichtigung aller Verluste**

Größe	2 % Falschluf	6 % Falschluf
CCR in %	99,2	95,7
$\eta_N$ Basisprozess in %	37,06	36,81
$\eta_N$ mit Membran in %	36,46	36,03
$\Delta\eta_{MS}$ in %-Pkt.	-0,03	-0,17
$\Delta\eta_{Exp}$ in %-Pkt.	-0,1	-0,22
$\Delta\eta_N$ in LZA in %-Pkt.	0,22	0,36
$\Delta\eta_N$ aller Verluste in %-Pkt.	0,09	-0,03
$\eta_N$ mit Membran und Retentatrezirkulation in %	36,55	36,00

Bei einer Dreisäulen-LZA lassen sich somit selbst unter optimalen Bedingungen nur geringfügige Wirkungsgradgewinne erreichen, allerdings sind diese mit einem hohen anlagentechnischen Aufwand verbunden. Aus diesem Grund ist der Nutzen einer Rückgewinnung des im Retentat noch enthaltenen Sauerstoffs auch bei Nutzung eines Dreisäulenprozesses nicht gegeben.





## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Der Oxyfuel-Prozess wird in vielen internationalen Forschungsvorhaben betrachtet und ist eine der am weitesten entwickelten CCS-Techniken. Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, dass der Oxyfuel-Prozess wegen seiner Prozessgestaltung gute Randbedingungen bietet, um eine CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate (CCR) von deutlich über 90 % zu erreichen. Aufgrund des hohen Drucks und der niedrigen Temperatur des Ventgases können zur zusätzlichen Abtrennung von CO<sub>2</sub> im Ventgaspfad ein Membranprozess oder eine DWA implementiert werden. Mit beiden Techniken können CO<sub>2</sub>-Abtrennungsraten CCR von über 99 % erreicht werden. Dabei ist es möglich, die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $\psi$  über dem geforderten Minimum von 96 Vol.-% zu halten. Das entspricht einer deutlichen Verbesserung gegenüber dem Basisprozess, bei dem CCR von deutlich über 90 % nur mit optimalen Rauchgasqualitäten und abgesenktem  $\psi$  möglich sind. Für die zusätzliche CO<sub>2</sub>-Abtrennung zeigt die Membran gegenüber der DWA sowohl beim Energiebedarf als auch bei CCR deutliche Vorteile. Als Einflussgrößen wurden sowohl Größen des Basisprozesses als auch Größen des zusätzlichen Abtrennungsprozesses betrachtet. Die Einflussgrößen des Basisprozesses sind der Falschluffgehalt des Rauchgases, das aus dem Kraftwerk zugeführt wird, und das Druck- und Temperaturniveau in der GPU. Die Einflussgrößen der zusätzlichen Abtrennungsanlage sind die Art des Abtrennungsprozesses und dessen Stoffwerte, die Baugröße der Abtrennungsanlage, die Betriebstemperatur der Anlage und das treibende Druckgefälle über die zusätzliche Abtrennungsanlage. Die entscheidende Einflussgröße für den Gesamtprozess ist der Falschluffanteil, da dieser bereits die Qualität des Rauchgases vorgibt und damit einen großen Einfluss auf alle Ergebnisse der GPU und der zusätzlichen Abtrennungsanlage besitzt.

Für den Gesamtprozess ergeben sich je nach Prozess und CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate CCR durch die Nutzung einer zusätzlichen Abtrennungsanlage unterschiedliche



zusätzliche Wirkungsgradverluste. Bei geeigneter Auswahl des zusätzlichen Abtrennungsprozesses und der Prozessrandbedingungen können diese allerdings auch für höchste CCR deutlich unter 1 %-Pkt. gehalten werden. Für die Membran ergibt sich selbst bei einem CCR von über 99 % ein Wirkungsgradverlust von nur 0,6 %-Pkt. gegenüber dem Basisprozess mit einem CCR von 91,9 %. Die sich ergebenden spezifischen Leistungsverluste, bezogen auf abgetrenntes oder vermiedenes  $\text{CO}_2$ ,  $e_{\text{CO}_2}$  bzw.  $e_r$  zeigen, dass sich durch Einsatz der Membran der Gesamtprozess spezifisch verbessern lässt. Bei der Einbindung einer DWA zur zusätzlichen  $\text{CO}_2$ -Abtrennung ergeben sich bis zu einem CCR von 96 % die gleichen spezifischen Leistungsverluste  $e_{\text{CO}_2}$  und  $e_r$  wie im Basisprozess. Die Einbindung einer Membran oder DWA steigert die  $\text{CO}_2$ -Abtrennungsrate CCR bei konstantem oder sogar vermindertem spezifischem Leistungsverlust zur  $\text{CO}_2$ -Abtrennung. Die Einbindung einer zusätzlichen Abtrennungsanlage ist für den Oxyfuel-Prozess somit vorteilhaft.

Die Abtrennung des Restsauerstoffs aus dem Retentat der Membran führt unter prozesstechnischen Gesichtspunkten nur unter optimalen Randbedingungen zu einer geringfügigen Steigerung des Wirkungsgrades und damit zu einem Nutzen für den Gesamtprozess. Diese Aussage gilt bei Betrachtung der im Rahmen der aktuellen Forschung meist untersuchten Prozesse mit Doppelsäulen- und Dreisäulen-LZA. Für die Doppelsäule lässt sich kein Vorteil durch die Retentatnutzung feststellen. Bei der Dreisäulen-LZA sind die entstehenden Verluste, die sich durch eine Abtrennung des Sauerstoffs ergeben, so hoch, dass der Nutzen nur minimal ist oder die Abtrennung sogar zu einem Wirkungsgradverlust gegenüber einer Nichtnutzung des Retentats führt. Die dabei entstehenden Verluste treten hauptsächlich bei der Aufbereitung des Retentats und nicht im LZA-Prozess auf. Aus der Retentatzirkulation lässt sich somit kein Nutzen für den Gesamtprozess erzielen.

Die in dieser Arbeit entwickelten Modelle bilden erstmals alle Einflüsse von der zusätzlichen  $\text{CO}_2$ -Abtrennung bis hin zum Gesamtprozesswirkungsgrad ab. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Betrachtung des Gesamtprozesses entscheidend ist, um einen ganzheitlichen Nutzen einer Technik bewerten zu können. Dies wird am Beispiel der Retentatzirkulation deutlich, die bei Verwendung einer Dreisäulen-LZA Vorteile verspricht. Erst durch die Betrachtung des gesamten Oxyfuel-Prozesses



## Zusammenfassung und Ausblick

wird deutlich, dass die Wirkungsgradgewinne nicht ausreichen, um einen Vorteil für den Gesamtprozess zu erzielen.



## Literaturverzeichnis

- [1] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC) (Hrsg.): *Climate Change 2013 – The Physical Science Basis*. Cambridge University Press, 2014 <http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>
- [2] WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION: *Causes of Climate Change*. [http://www.wmo.int/pages/themes/climate/causes\\_of\\_climate\\_change.php](http://www.wmo.int/pages/themes/climate/causes_of_climate_change.php)
- [3] UNITED NATIONS: *Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change*. [http://unfccc.int/essential\\_background/kyoto\\_protocol/items/1678.php](http://unfccc.int/essential_background/kyoto_protocol/items/1678.php)
- [4] STROGIES, M. ; GNIFFKE, P.: *Berichterstattung unter der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen und dem Kyoto-Protokoll 2012 / Umweltbundesamt. 2012. – Forschungsbericht*
- [5] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY: *Key World Energy Statistics*. Version:2011. [http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key\\_world\\_energy\\_stats-1.pdf](http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key_world_energy_stats-1.pdf). 2011. – Forschungsbericht
- [6] WORLD ENERGY COUNCIL: *Efficiency of coal-fired power plants*. <http://www.wec-indicators.enerdata.eu/coal-fired-power-plants-efficiency.html>. Version: März 2013
- [7] KATHER, A. ; PASCHKE, B. ; KOWNATZKI, S.: *COORAL CO<sub>2</sub>-Reinheit für Abscheidung und Lagerung / Technische Universität Hamburg-Harburg. 2013. – Abschlussbericht*



## Literaturverzeichnis

- [8] HOUSE, K. ; SCHRAG, D. ; HARVEY, C. ; LACKNER, K.: Permanent carbon dioxide storage in deep-sea sediments. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 103 (2006), Nr. 33, S. 12291–12295
- [9] IEA GREENHOUSE GAS R&D PROGRAMME: Putting Carbon back into the Ground. 2001. – Forschungsbericht
- [10] MIDDLETON, R. ; BIELICKI, J. ; KEATING, G. ; PAWAR, R.: Jumpstarting CCS using refinery CO<sub>2</sub> for enhance oil recovery. In: *Energy Procedia* 4 (2011), S. 2185–2191
- [11] SASKPOWER CARBON CAPTURE & STORAGE (Hrsg.): *The Boundary Dam Carbon Capture Project*. SaskPower Carbon Capture & Storage, 2014. <http://www.saskpowerccs.com/ccs-projects/boundary-dam-carbon-capture-project/7913%20CSS%20Factsheet-Boundary%20Dam-newtense.pdf>
- [12] HORN, F. ; STEINBERG, M.: Control of carbon dioxide emissions from a power plant (and use in enhanced oil recovery). In: *FUEL* 61 (1982), S. 415–422
- [13] U. S. DEPARTMENT OF ENERGY: *Enhanced Oil Recovery*. <http://energy.gov/fe/science-innovation/oil-gas-research/enhanced-oil-recovery>
- [14] ROCHELLE, G.: Amine Scrubbing for CO<sub>2</sub> Capture. In: *Science* 325 (2009), S. 1652–1654
- [15] DILLON, D. J. ; WHITE, V. ; ALLAM, R. J. ; WALL, R. A. ; GIBBINS, J.: Oxy-combustion Processes for CO<sub>2</sub> Capture from Power Plant / IEA and Mitsui Babcock. 2005 (2005/9). – IEA Report
- [16] SCHEFFKNECHT, G. ; AL-MAKHADMEH, L. ; SCHNELL, U. ; MAIER, J.: Oxy-fuel coal combustion—A review of the current state-of-the-art. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 55 (2011), S. 16–35
- [17] KATHER, A. ; EGGERS, R. ; HERMSDORE, C. ; KLOSTERMANN, M. ; KÖPKE, D. ; MIESKE, K.: Oxyfuel-Prozess für Steinkohle mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung / Technische Universität Hamburg-Harburg. 2009. – Abschlussbericht



- [18] KATHER, A. ; SCHEFFKNECHT, G.: The oxyfuel process with cryogenic oxygen supply. In: *Naturwissenschaften* 96 (2009), Nr. 9, S. 993–1010
- [19] BURCHARDT, U.: Erfahrungen aus dem Testbetrieb der Oxyfuel-Forschungsanlage von Vattenfall und Ausblick zur Oxyfuel-Technologie. In: *43. Kraftwerkstechnisches Kolloquium*. Dresden, Deutschland, Oktober 2011
- [20] WALL, T. ; STANGER, R. ; SANTOS, S.: Demonstrations of coal-fired oxy-fuel technology for carbon capture and storage and issues with commercial deployment. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (2011), S. 5–15
- [21] WILD, T. ; KLUGER, F. ; LYSK, S. ; BISCHOFF, Helmut: Feuerung in Oxyfuel-Dampferzeugern – Besonderheiten und Auswirkungen auf Auslegung und Betrieb. In: *VGB PowerTech* 10 (2010), November, S. 32–39
- [22] SIMONSSON, N. ; ANHEDEN, M. ; DUBETTIER, R. ; JOLY, L. ; LOCKWOOD, F. ; TRANIER, J.-P.: State of the Art in Large Scale Lignite Oxyfuel Plant Development. In: *2<sup>nd</sup> IEA GHG Oxyfuel Combustion Conference*. Yeppoon, Australia, September 2011
- [23] DAMEN, K. ; GNUTEK, R. ; KAPTEIN, J. ; NANNAN, N. ; OYARZUN, B. ; TRAPP, C. ; COLONNA, P. ; VAN DIJK, E. ; GROSS, J. ; BARDOW, A.: Developments in the pre-combustion CO<sub>2</sub> capture pilot plant at the Buggenum IGCC. In: *Energy Procedia* 4 (2011), S. 1214–1221
- [24] LUPION, M.: CIUDEN's CCS large scale R&D Activities. In: *The 3<sup>rd</sup> APP OFWG Oxy-fuel Capacity Building Course*. Yeppoon, Australia, September 2011
- [25] BURCHHARDT, U. ; GRIEBE, S. ; ZIMMER, P. ; FABER, R. ; GIERING, R. ; GERHARDT, A.: Erkenntnisse aus dem Testbetrieb und Ausblick zur weiteren Nutzung der Oxyfuel-Forschungsanlage von Vattenfall. In: *44. Kraftwerkstechnisches Kolloquium*. Dresden, Oktober 2012
- [26] SPERO, C.: Callide Oxyfuel Project – Status & Development. In: *1<sup>st</sup> International Oxyfuel Combustion Conference*. Cottbus, Deutschland, 2009



## Literaturverzeichnis

- [27] YAMADA, T.: Development of Oxyfuel Boiler & Update of Callide Oxyfuel Project (COP). In: *The 3<sup>rd</sup> APP OFWG Oxy-fuel Capacity Building Course. Yeppoon, Australia, September 2011*
- [28] KLUGER, F. ; MÖNCKERT, P. ; BÄCK, A. ; WANG, W. ; GRUBBSTRÖM, J. ; LEVASSEUR, A. ; STRAND, M. ; ECKE, H. ; YAN, J. ; BURCHARDT, U.: Oxy-Combustion Testing In 30MW<sub>th</sub> Pilot Plant Schwarze Pumpe. In: *2<sup>nd</sup> Oxyfuel Combustion Conference (2011), September*
- [29] McDONALD, D.: Lecture 7: Oxycombustion Considerations for Futuregen 2.0 Design. In: *The 3<sup>rd</sup> APP OFWG Oxy-fuel Capacity Building Course. Yeppoon, Australia, September 2011*
- [30] ELLISON, R.: White Rose Carbon Capture and Storage (CCS) – Summary Preliminary Environmental Information Report (PEIR) / Capture Power Limited. 2014. – Forschungsbericht
- [31] OEXMANN, J.: *Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture: Energetic Evaluation of Chemical Absorption Processes in Coal-Fired Steam Power Plants*, Technische Universität Hamburg-Harburg, Dissertation, 2011
- [32] KLOSTERMANN, M. ; KÖPKE, D. ; KATHER, A. ; EGGERS, R.: Energetische Betrachtungen zur Verflüssigung und Aufkonzentration des CO<sub>2</sub> aus Rauchgasen eines steinkohlegefeuerten Oxyfuel-Prozesses. In: *40. Kraftwerkstechnisches Kolloquium. Dresden, Oktober 2008*
- [33] DICKMEIS, J. ; KATHER, A.: Offgas Treatment downstream the Gas Processing Unit of a Pulverised Coal-Fired Oxyfuel Power Plant with Polymeric Membranes and Pressure Swing Adsorption. In: *Energy Procedia 37 (2013), S. 1301–1311*
- [34] WHITE, V. ; TORRENTE-MURCIANO, L. ; STURGEON, D. ; CHADWICK, D.: Purification of oxyfuel-derived CO<sub>2</sub>. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control 4 (2010), S. 137–142*



- [35] RITTER, R. ; KUTZSCHBACH, A. ; STOFFREGEN, T.: Energetic Evaluation of a CO<sub>2</sub> purification and compression plant for the Oxyfuel process. In: *1<sup>st</sup> Oxyfuel conference*. Cottbus, Deutschland, 2009
- [36] TRANIER, J.-P. ; DUBETTIER, R. ; DARDE, A. ; PERRIN, N.: Air Separation, flue gas compression and purification units for oxy-coal combustion systems. In: *Energy Procedia* 4 (2011), S. 966–971
- [37] ROMANO, M.: Ultra-high CO<sub>2</sub> capture efficiency in CFB oxyfuel power plants by calcium looping process for CO<sub>2</sub> recovery from purification units vent gas. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 18 (2013), S. 57–67
- [38] WHITE, V.: Purification of Oxyfuel-Derived CO<sub>2</sub> for Sequestration or EOR. In: *2<sup>nd</sup> Workshop International Oxy-Combustion Research Network*. Windsor, USA, Januar 2007
- [39] SELTZER, A. ; FAN, Z. ; HACK, H.: Zero Emission Oxyfuel Power Generation for CO<sub>2</sub> Capture. In: *Power-Gen International*. Orlando, FL, USA, Dezember 2010
- [40] SHAH, M.; DEGENSTEIN, N. ; ZANFIR, M. ; SOLUNKE, R. ; KUMAR, R. ; BUGAYONG, J. ; BURGERS, K.: Purification of oxy-combustion flue gas for SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> removal and high CO<sub>2</sub> recovery. In: *2<sup>nd</sup> Oxyfuel Combustion Conference, 2011*
- [41] DICKMEIS, J. ; KATHER, A.: Integration of Oxygen-containing Exhaust Gas into the Air Separation Unit of an Oxyfuel Power Plant with Maximised CO<sub>2</sub> Capture Rate. In: *Energy Procedia* 51 (2014), S. 99–108
- [42] CHUE, K. ; KIM, N. ; YOO, Y. ; CHO, S. ; YANG, R.: Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO<sub>2</sub> Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34 (1995), Nr. 2, S. 591–598
- [43] KIKKINIDES, E. ; YANG, R. ; CHO, S.: Concentration and Recovery of CO<sub>2</sub> from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32 (1993), S. 2714–2720





## Literaturverzeichnis

- [44] SIRIWARDANE, R. ; SHEN, M. ; FISHER, E. ; POSTON, J. ; SHAMSI, A.: Adsorption and Desorption of CO<sub>2</sub> on Solid Sorbents. In: *Journal of Energy & Environmental Research* 1 (2001), S. 19–31
- [45] SIRIWARDANE, R. ; SHEN, M. ; FISHER, E.: Adsorption of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on Natural Zeolites. In: *Energy & Fuels* 17 (2003), S. 571–576
- [46] ZHAO, L. ; RIENSCH, E. ; MENZER, R. ; BLUM, L. ; STOLTEN, D.: A parametric study of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation membrane processes for post-combustion capture. In: *Journal of Membrane Science* 325 (2008), S. 284–294
- [47] ZHAO, L. ; RIENSCH, E. ; BLUM, L. ; STOLTEN, D.: Multi-stage gas separation membrane processes used in post-combustion capture: Energetic and economic analyses. In: *Journal of Membrane Science* 359 (2010), S. 160–172
- [48] BAI, R. ; HUANG, M. ; JIANG, Y.: Selective permeabilities of chitosan-acetic acid complex membrane and chitosan-polymer complex membranes for Oxygen and Carbon dioxide. In: *Polymer Bulletin* 20 (1988), S. 83–88
- [49] BUSCHATZ, H. ; DAGEFÖRDE, B. ; JAKOBY, K. ; PEINEMANN, K.: Hochselektive Stofftrennungen mit Carriermembranen – Stand der Entwicklung und Erwartungen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 73 (2001), S. 297–303
- [50] CAGLAYAN, B. ; AKSOYLU, A.: CO<sub>2</sub> adsorption on chemically modified activated carbon. In: *Journal of Hazardous Materials* 252-253 (2013), S. 19–28
- [51] DUAN, S. ; TANIGUCHI, I. ; KAI, T. ; KAZAMA, S.: Poly(amidoamine) dendrimer/poly(vinyl alcohol) hybrid membranes for CO<sub>2</sub> capture. In: *Journal of Membrane Science* 423-424 (2012), S. 107–112
- [52] KUMBHARKAR, S.C. ; LI, K.: Structurally modified polybenzimidazole hollow fibre membranes with enhanced gas permeation properties. In: *Journal of Membrane Science* 415-416 (2012), S. 793–800



- [53] LEE, S. ; KIM, J. ; EOM, W. ; RYI, S. ; PARK, J. ; BAEK, I.: Development of pilot WGS/multi-layer membrane for CO<sub>2</sub> capture. In: *Chemical Engineering Journal* 207-208 (2012), S. 521–525
- [54] LI, T. ; PAN, Y. ; PEINEMANN, K. ; LAI, Z.: Carbon dioxide selective mixed matrix composite membrane containing ZIF-7 nano-fillers. In: *Journal of Membrane Science* 425-426 (2013), S. 235–242
- [55] MERKEL, T. ; LIN, H. ; WEI, X. ; BAKER, R.: Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes. In: *Journal of Membrane Science* 359 (2010), S. 126–139
- [56] HE, X. ; LIE, J. ; SHERIDAN, E. ; HÄGG, M.: CO<sub>2</sub> Capture by Hollow Fibre Carbon Membranes: Experiments and Process Simulations. In: *Energy Procedia* 1 (2009), S. 261–268
- [57] PATEL, N. ; MILLER, A. ; J., S.: Highly CO<sub>2</sub>-Permeable and -Selective Membranes Derived from Crosslinked Poly(ethylene glycol) and Its Nanocomposites. In: *Advanced Functional Materials* 14 (2004), Juli, Nr. 7, S. 699–707
- [58] PEINEMANN, K.: Overview Polymeric Gas Separation Membranes. In: *9. Jülicher Werkstoffsymposium, Gas Separation Membranes for Zero-emission Fossil Power Plants, 2007*
- [59] RAHMAN, M. ; FILIZ, V. ; SHISHATSKY, S. ; ABETZ, C. ; NEUMANN, S. ; BOLMER, S. ; KHAN, M. ; ABETZ, V.: PEBAX® with PEG functionalized POSS as nanocomposite membranes for CO<sub>2</sub> separation. In: *Journal of Membrane Science* 437 (2013), S. 286–297
- [60] YONG, W. ; LI, F. ; XIAO, Y. ; CHUNG, T. ; TONG, Y.: High performance PIM-1/Matrimid hollow fiber membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. In: *Journal of Membrane Science* 443 (2013), S. 156–169
- [61] YOSHIKAWA, M. ; EZAKI, T. ; SANUI, K. ; OGATA, N.: Selective Permeation of Carbon Dioxide through Synthetic Polymer Membranes Having Pyridine Moiety as a Fixed Carrier. In: *Journal of Applied Polymer Science* 35 (1988), S. 145–154



## Literaturverzeichnis

- [62] ZOU, J.: *Carbon dioxide-selective membranes and their application in hydrogen processing*, The Ohio State University, Dissertation, 2007
- [63] BRINKMANN, T. ; POHLMANN, J. ; WITHALM, U. ; WIND, J. ; WOLFF, T.: Theoretical and Experimental Investigations of Flat Sheet Membrane Module Types for High Capacity Gas Separation Applications. In: *Chemie Ingenieur Technik* 85 (2013), Nr. 8, S. 1210–1220
- [64] BELAISSAOUI, B. ; WILLSON, D. ; FAVRE, E.: Membrane gas separations and post-combustion carbon dioxide capture: Parametric sensitivity and process integration strategies. In: *Chemical Engineering Journal* 211-212 (2012), S. 122–132
- [65] CHOI, W. ; KWON, T. ; YEO, Y. ; LEE, H. ; SONG, H. ; NA, B.: Optimal Operation of the Pressure Swing Adsorption (PSA) Process for CO<sub>2</sub> Recovery. In: *Korean Journal of Chemical Engineering* 20 (2003), S. 617–623
- [66] RUIZ, E. ; SÁNCHEZ, J. ; MARONO, M. ; OTERO, J.: CO<sub>2</sub> capture from PCC power plants using solid sorbents: Bench scale study on synthetic gas. In: *Fuel* 114 (2013), S. 143–152
- [67] ZHANG, J. ; WEBLEY, P.: Cycle Development and Design for CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gas by Vacuum Swing Adsorption. In: *Environmental Science & Technology* 42 (2008), Nr. 2, S. 563–569
- [68] REYNOLDS, S. ; EBNER, A. ; RITTER, J.: New Pressure Swing Adsorption Cycles for Carbon Dioxide Sequestration. In: *Adsorption* 11 (2005), S. 531–536
- [69] SHAO, P. ; DAL-CIN, M. ; GUIVER, M. ; KUMAR, A.: Simulation of membrane-based CO<sub>2</sub> capture in a coal-fired power plant. In: *Journal of Membrane Science* 427 (2013), S. 451–459
- [70] XIAO, P. ; ZHANG, J. ; WEBLEY, P. ; LI, G. ; SINGH, R. ; TODD, R.: Capture of CO<sub>2</sub> from flue gas streams with zeolite 13X by vacuum-pressure swing adsorption. In: *Adsorption* 14 (2008), S. 575–582



- [71] NAZARKO, J. ; RIENSCH, E. ; BLUM, L. ; SOLTEN, D.: Optimierung der Oxyfuel-Kraftwerkskonzepte mit der Sauerstoffbereitstellung durch Hochtemperaturmembranen. In: *42. Kraftwerkstechnisches Kolloquium*. Dresden, Oktober 2010
- [72] LEHRSTUHL FÜR WÄRME- UND STOFFÜBERTRAGUNG RWTH AACHEN: *Konzept des OXYCOAL-AC-Prozesses*.<http://www.oxycoal.de/index.php?id=1099&L=1%20%2F%2F%3Fpage%3Dhttp%3A%2F%2Fwww.scd-lunjina.org%2F%2Fpoll%2Fidsnk.txt%3F%3F%3F>
- [73] WHITE, V.: ASU and CO<sub>2</sub> Processing Units for Oxyfuel CO<sub>2</sub> Capture Plants. In: *Workshop on operating flexibility of Power Plants with CCS*. London, U.K., November 2009
- [74] VGB POWERTECH E.V.: Konzeptstudie Referenzkraftwerk Nordrhein-Westfalen (RWK NRW). 2004. – Forschungsbericht
- [75] BEYSEL, G.: Enhanced Cryogenic Air Separation A proven Process applied to Oxyfuel – Future Prospects. In: *1<sup>st</sup> Oxyfuel Combustion Conference*. Cottbus, Deutschland, September 2009
- [76] GOLOUBEV, D.: Oxygen Production for Oxyfuel Power Plants – Status of Development. In: *Workshop on Oxyfuel-FBC Technology, 2012*
- [77] PERRIN, N. ; DUBETTIER, R. ; LOCKWOOD, F. ; TRANIER, J.-P. ; BOURHY-WEBER, C. ; TERRIEN, P.: Oxycombustion for coal power plants: Advantages, solutions and projects. In: *Applied Thermal Engineering* (2014)
- [78] KATHER, A. ; KOWNATZKI, S.: Assessment of the different parameters affecting the CO<sub>2</sub> purity from coal fired oxyfuel process. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (2011), S. 204–209
- [79] GÜNTHER, C. ; WENG, M. ; KATHER, A.: Restrictions and Limitations for the Design of a Steam Generator for a Coal-fired Oxyfuel Power Plant with Circulation Fluidised Bed Combustion. In: *11<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas Technologies (GHGT), 2013*



## Literaturverzeichnis

- [80] KÖPKE, D.: *Verfahrenstechnik der CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus CO<sub>2</sub>-reichen Oxyfuel-Rauchgasen*, Technische Universität Hamburg-Harburg, Dissertation, 2010
- [81] RITTER, R. ; STOFFREGEN, T.: Gestaltung der CO<sub>2</sub>-Anlage eines Oxyfuel-Demonstrationskraftwerkes. In: *43. Kraftwerkstechnisches Kolloquium*. Dresden, Oktober 2011
- [82] SANTOS, S.: *Mercury (Hg) in Oxy-Coal Fired Power Plant with CO<sub>2</sub> Capture – What is the Real Score???* Cheltenham, UK
- [83] MIESKE, K.: *Schadstoffbildung bei der Verbrennung im Oxyfuel-Prozess*, Hamburg University of Technology, Dissertation, 2010
- [84] KATHER, A. ; DICKMEIS, J. ; SYRIGOS, S.: ADECOS-Komponenten – Oxyfuel-Komponentenentwicklung und -Prozessoptimierung / Technische Universität Hamburg-Harburg, Institut für Energietechnik. 2015. – Abschlussbericht
- [85] NORMANN, F. ; ANDERSSON, K. ; JOHNSON, F. ; LECKNER, B.: NO<sub>x</sub> reburning in oxy-fuel combustion: A comparison between solid and gaseous fuels. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (2011), S. 120–126
- [86] SPÖRL, R. ; BELO, L. ; SHAH, K. ; STANGER, R. ; MAIER, J. ; WALL, T.: Experiments in a once-through furnace simulating different extents of recycle gas cleaning in coal-fired Oxy-Fuel Combustion: Conversion of SO<sub>2</sub> to SO<sub>3</sub>. In: *Clearwater Clean Coal Conference – Proceedings*, 2013
- [87] VERHOFF, F. H. ; BANCHERO, J. T.: Predicting Dew Points of Flue Gas. In: *Chemical Engineering Progress* 70 (1974), Nr. 8, S. 71–72
- [88] BABCOCK & WILCOX: *Persönliche Korrespondenz*
- [89] TLT-TURBO GMBH: *Persönliche Korrespondenz*
- [90] HAUSEN, H. (Hrsg.) ; LINDE, H. (Hrsg.): *Tieftemperaturtechnik – Erzeugung sehr tiefer Temperaturen, Gasverflüssigung und Zerlegung von Gasgemischen*. 2. Auflage. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo : Springer-Verlag, 1985



- [91] JEE, J. ; JUNG, J. ; LEE, J. ; SUH, S. ; LEE, Chang, H.: Comparison of Vacuum Swing Adsorption Process for Air Separation using Zeolite 10X and 13X. In: *Revue Roumaine de Chimie* 51 (2006), Nr. 11, S. 1095–1108
- [92] WHITE, V.: ASU and CO<sub>2</sub> Processing Units for Oxyfuel CO<sub>2</sub> Capture Plants. In: *The 5<sup>th</sup> Oxyfuel Capacity Building Course*. Ponferrada, Spanien, September 2013
- [93] PFAFF, I. ; KATHER, A. ; SIECK, J.: Thermodynamischer Vergleich von Oxyfuel-Kraftwerksprozessen mit Sauerstoffbereitstellung durch kryogene Luftzerlegungsanlagen und durch Hochtemperaturmembranen. In: *40. Kraftwerkstechnisches Kolloquium*. Dresden, Oktober 2008
- [94] SATTLER, K. (Hrsg.) ; FEINDT, H. (Hrsg.): *Thermal Separation Processes: principles and design*. 1. Auflage. Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo : VCH, 1995
- [95] WEIß, S. (Hrsg.) ; MILITZER, K.-E. (Hrsg.) ; GRAMLICH, K. (Hrsg.): *Thermische Verfahrenstechnik: mit 54 Tabellen*. Leipzig; Stuttgart : Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1993
- [96] ASPEN TECHNOLOGY INC.: *Aspen Plus V7.3 (25.0.4987)*. 1981-2011
- [97] HIGGINBOTHAM, P. ; WHITE, V. ; FOGASH, K. ; GUVELIOGLU, G.: Oxygen supply for oxyfuel CO<sub>2</sub> capture. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (2011), S. 194–203
- [98] GOLOUBEV, D. ; ALEKSEEV, A.: Integration of ASU in process of power generation. In: *3<sup>rd</sup> Oxyfuel Combustion Conference*. Ponferrada, September 2013
- [99] TAYLOR, R. (Hrsg.) ; KRISHNA, R. (Hrsg.): *Multicomponent Mass Transfer*. New York : Wiley-Interscience, 1993
- [100] BRAVO, J.L. ; FAIR, J.R.: Generalized correlation for mass transfer in packed distillation columns. In: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 21 (1982), S. 162



## Literaturverzeichnis

- [101] PENG, D.-Y. ; ROBINSON, D. B.: A New Two-Constant Equation-of-state. In: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976), S. 59–64
- [102] MATHIAS, P.M. ; KLOTZ, H.C. ; PRAUSNITZ, J.M.: Equation of state mixing rules for multicomponent mixtures: the problem of invariance. In: *Fluid Phase Equilibria* 67 (1991), S. 31–44
- [103] PASCHKE, B.: *Korrosiver Einfluss von Begleitstoffen in abgetrennten CO<sub>2</sub> aus Kraftwerksprozessen auf Pipeline- und Verdichterwerkstoffe*, Technische Universität Hamburg-Harburg, Dissertation, 2013
- [104] KÜSTER, T. ; EGGERS, R.: Liquefaction of oxyfuel flue gases – Experimental results and modeling of heat transfer coefficients for pure CO<sub>2</sub>. In: *7<sup>th</sup> Trondheim CCS Conference*. Trondheim, Norwegen, 2013
- [105] TRANIER, J. P. ; PERRIN, J.-P. ; DARDE, A.: Update on Advanced Developments for ASU and CO<sub>2</sub> Purification Units for Oxy-Combustion. In: *3<sup>rd</sup> Meeting of the Oxy-Fuel Combustion Network*. Yokohama, Japan, März 2008
- [106] HOLDERBAUM, T. ; GMEHLING, J.: PSRK: A Group Contribution Equation-of-state based on UNIFAC. In: *Fluid Phase Equilib.* 70 (1991), S. 251–265
- [107] MELIN, T. (Hrsg.) ; RAUTENBACH, Robert (Hrsg.): *Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. 3. Auflage. Berlin und Heidelberg : Springer-Verlag, 2007
- [108] SHEKHAWAT, D. ; LUEBKE, D. ; PENNLIN, H.: A Review of Carbon Dioxide Selective Membranes / National Energy Technology Laboratory. 2003. – Topical Report
- [109] ROBESON, L.M.: Correlation of Separation Factor Versus Permeability for Polymeric Membranes. In: *Journal of Membrane Science* 62 (1991), S. 165–185
- [110] WALTER, M.: *Druckwechseladsorption als Wasserstoffreinigungsverfahren für Brennstoffzellen-Systeme im kleinen Leistungsbereich*, Universität Duisburg-Essen, Dissertation, 2003



- [111]STEGMAIER, M.: *Modular Simulation of Pressure Swing Adsorption for Hydrogen Purification in Compact Units*, Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Dissertation, Juli 2008
- [112]FOLLMANN, P. M. ; BAYER, C. ; WESSLING, M. ; MELIN, T.: *Membrane Gas Separation Processes for CO<sub>2</sub> Capture from Coal fired Power Plants*
- [113]FEHSE, K.: *Zur Sorption von Zink-Ionen an natürliche und technische Sorbentien unter Berücksichtigung des Feststoff:Lösung-Verhältnisses*. Halle/Saale, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Dissertation, 2004
- [114]VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE: *VDI-Richtlinie 4670 Blatt 1: Thermodynamische Stoffwerte von feuchter Luft und Verbrennungsgasen*. Beuth Verlag, 2003
- [115]STRAUß, K. (Hrsg.): *Kraftwerkstechnik – zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen*. 5. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006
- [116]LAUX: *STEINMÜLLER Auslegungshandbuch für Steinkohlenstaubfeuerungen*. Version 2.0. 1997
- [117]MILLER, B. (Hrsg.) ; DORF, R. (Hrsg.): *Coal Energy Systems*. Elsevier Amsterdam, Boston, 2005
- [118]GROTE, K. (Hrsg.) ; FELDHUSEN, J. (Hrsg.): *Dubbel – Taschenbuch für den Maschinenbau*. 22. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007
- [119]SPLIETHOFF, H. (Hrsg.): *Power Generation from Solid Fuels*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010
- [120]BLACK & VEATCH ; DRBAL, L. (Hrsg.): *Power plant engineering*. New York : Chapman & Hall, 1996
- [121]KITTO, J. ; STULTZ, S. C.: *Steam, its generation and use*. Barberton, Ohio : Babcock Wilcox Barberton, 2005





## Literaturverzeichnis

- [122] HEINZE, G. ; WELP, H.: Tray Absorber Technology for New FGD Plants and Retrofits. In: *VGB PowerTech* 88 (2008), Nr. 3, S. 78–84
- [123] FABER, R. ; YAN, J. ; STARK, F. ; PRIESNITZ, S.: Flue gas desulphurization for hot recycle Oxyfuel combustion: Experiences from the 30 MW<sub>th</sub> Oxyfuel pilot plant in Schwarze Pumpe. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (2011), S. 210–223
- [124] FISIA BABCOCK ENVIRONMENT GMBH: *Persönliche Korrespondenz*
- [125] ALSTOM: *Persönliche Korrespondenz*
- [126] BÄCK, A. ; GRUBBSTRÖM, J. ; ECKE, H. ; STRAND, M. ; PETTERSSON, J.: Operation of an Electrostatic Precipitator at a 30 MW<sub>th</sub> Oxyfuel Plant. In: *12<sup>th</sup> International Conference of Electrostatic Precipitation*. Nürnberg, Deutschland, Mai 2011
- [127] PORLE, K. ; BÄCK, A. ; GRUBBSTRÖM, J. ; FRANCIS, S. ; YAN, J. ; RYDBERG, S.: Assessment of Hot ESPs as Particulate Collector for Oxy-coal Combustion and CO<sub>2</sub> Capture. In: *11<sup>th</sup> International Conference of Electrostatic Precipitation*. Hangzhou, China, 2008
- [128] RADOJEVIC, M.: Reduction of nitrogen oxides in flue gases. In: *Environmental Pollution* 102 (1998), S. 685–689
- [129] KOEBEL, M. ; ELSENER, M.: Selective catalytic reduction of NO over commercial DeNO<sub>x</sub>-catalysts: experimental determination of kinetic and thermodynamic parameters. In: *Chemical Engineering Science* 53 (1998), S. 657–669
- [130] ITO, E. ; HULTERMANS, R. ; LUGT, P. ; BURGERS, M. ; VAN BEKKUM, H. ; VAN DEN BLEEK, C.: Selective reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia over cerium exchanged zeolite catalysts: towards a solution for an ammonia slip problem. In: *Studies in Surface Science and Catalysis* 96 (1995), S. 661–673
- [131] BUSCA, G. ; LIETTI, L. ; RAMIS, G. ; BERTI, F.: Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia over oxide catalysts: A review. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 18 (1998), S. 1–36



- [132]PAN, S. ; LUO, H. ; LI, L. ; WEI, Z. ; HUANG, B.: H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> deactivation mechanism of MnO<sub>x</sub>/MWCNTs for low-temperature SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 377 (2013), S. 154–161
- [133]RITTER, R. ; STOFFREGEN, T.: Eine neue DeNO<sub>x</sub> Technologie für ein Oxyfuel-Kraftwerk. In: *42. Kraftwerkstechnisches Kolloquium*. Dresden, Oktober 2010
- [134]WINKLER, F. ; SCHOEDEL, N. ; ZANDER, H. ; RITTER, R.: Cold DeNO<sub>x</sub> development for oxyfuel power plants. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (2011), Juli, Nr. 1, S. 231–237
- [135]SIEMENS: *Persönliche Korrespondenz*
- [136]HIGGINBOTHAM, P. ; WHITE, V. ; FOGASH, K. ; GUVELIOGLU, G.: Oxygen supply for oxyfuel CO<sub>2</sub> capture. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (2011), S. 194–203
- [137]*Kapitel Der Getriebeturboverdichter*. In: ALEVIZOS, E. ; SIDIROPOULUS, G.: *Fortschritt-Berichte VDI 160*. Düsseldorf : VDI-Verlag, 2009
- [138]VOIT, J.: *US Patent 5730004: Triple column for the low-temperature separation of air*. 1998
- [139]HAGI, H. ; NEMER, M. ; LE MOULLEC, Y. ; BOUALLOU, C.: Pathway for advanced architectures of oxy-pulverized coal power plants: minimization of the global system exergy losses. In: *Energy Procedia* 37 (2013), S. 1331–1340
- [140]TORRENTE-MURCIANO, L. ; WHITE, V. ; PETROCELLI, F. ; CHADWICK, D.: Study of individual reactions of the sour compression process for the purification of oxyfuel-derived CO<sub>2</sub>. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (2011), S. 224–230
- [141]DAVIS, R.: Simple Gas Permeation and Pervaporation Membrane Unit Operation Models for Process Simulators. In: *Chemical Engineering & Technology* 25 (2002), Nr. 7, S. 717–722



## Literaturverzeichnis

- [142]MALEK, A. ; FAROOQ, S.: Study of a Six-Bed Pressure Swing Adsorption Process. In: *American Institute of Chemical Engineers Journal* 43 (1997), Oktober, Nr. 10, S. 2509–2523
- [143]INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHUNG, HELMHOLTZ-ZENTRUM GEESTHACHT: *Persönliche Korrespondenz*
- [144]LEITGEB, P. ; LEITMAYR, W. ; RITTER, R. ; STOFFREGEN, T.: *Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung eines kohlendioxidhaltigen Gasstroms aus einer Großfeuerungsanlage*. Dezember 2008
- [145]DICKMEIS, J. ; KATHER, A.: Integration of Oxygen-containing Exhaust Gas into the Air Separation Unit of an Oxyfuel Power Plant with Maximised CO<sub>2</sub> Capture Rate. In: *3<sup>rd</sup> Oxyfuel Combustion Conference*, 2013
- [146]GANTENBEIN, P. ; FREI, U.: Zeolithspeicher – Zeolithspeicher in der thermische Solartechnik: Machbarkeit und Potential / Institut für Solartechnik SPF Hochschule Rapperswil. 2000. – Schlussbericht
- [147]UOP (Hrsg.): *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. Des Plaines: UOP, Juli 2002
- [148]RUTHVEN, D.: *CO<sub>2</sub> Capture by Adsorption: General Principles*. Mai 2011
- [149]SILVA, J. ; SCHUMANN, K. ; RODRIGUES, A.: Sorption and kinetics of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in binderless beads of 13X zeolite. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 158 (2012), August, S. 219–228
- [150]MATTS, S. ; ÖHNFELDT, P.O.: Efficient gas cleaning with SF Electrostatic Precipitators. In: *Flaekten* 1-12 (1963), S. 93–110



# Anhang

## A.1 Basiskraftwerk

**Tabelle 16: Randbedingungen des Basiskraftwerks ohne Rauchgasreinigungsanlagen**

Größe	Wert	Bemerkung
Elektrische Bruttoleistung	600 MW	
<b>Wasser-/Dampfkreislauf</b>		
Frischdampf Temperatur	600°C	am Turbineneintritt
Frischdampfdruck	285 bar	am Turbineneintritt
ZÜ-Dampf Temperatur	620 °C	am Turbineneintritt
Speisewasserendtemperatur	303°C	nach letztem Vorwärmer
Kondensatordruck	45 mbar	
ZÜ-Einspritzmassenstrom	1 %	des FD-Massenstroms zur Temperaturregelung
FD-Einspritzmassenstrom	6 %	des FD-Massenstroms zur Temperaturregelung
Druckverlust FD-Leitung	10 bar	vom Dampferzeuger bis Turbineneintritt
Druckverlust heiße ZÜ-Leitung	1 bar	vom Dampferzeuger bis Turbineneintritt
Druckverlust kalte ZÜ-Leitung	1 bar	Austritt HD-Turbine bis Dampferzeuger
Druckverlust ZÜ-Heizflächen	2 bar	Dampferzeugereintritt bis -austritt
Druckverlust Dampferzeuger, HD-Seite	25 bar	Speisewassereintritt bis FD-Austritt
Druckverlust Überströmleitung MD/ND	560 mbar	von MD-Austritt bis ND-Eintritt
Druckverlust Anzapfleitungen	3 %	des Drucks an der jeweiligen Anzapfung
Isentroper Wirkungsgrad HD-Turbine 1	91,3 %	HD-Eintritt bis Anzapfung 8
Isentroper Wirkungsgrad HD-Turbine 2	92,9 %	Anzapfung 8 bis HD-Austritt
Isentroper Wirkungsgrad MD-Turbine 1	93,2 %	MD-Eintritt bis Anzapfung 6
Isentroper Wirkungsgrad MD-Turbine 2	93,9 %	Anzapfung 6 bis Anzapfung 5



## Anhang

Isentroper Wirkungsgrad MD-Turbine 3	94,3 %	Anzapfung 5 bis MD-Austritt
Isentroper Wirkungsgrad ND-Turbine 1	94,6 %	ND-Eintritt bis Anzapfung 3
Isentroper Wirkungsgrad ND-Turbine 2	94,5 %	Anzapfung 3 bis Anzapfung 2
Isentroper Wirkungsgrad ND-Turbine 3	91,7 %	Anzapfung 2 bis Anzapfung 1
Isentroper Wirkungsgrad ND-Turbine 4	86,2 %	Anzapfung 1 bis ND-Austritt
Austrittsverlust ND-Turbine	30 kJ/kg	kinetischer Strömungsanteil an der letzten ND-Stufe
Mech. Wirkungsgrad Dampfturbinenwellenleistung	99,8 %	
Mech. Wirkungsgrad Pumpen	99,8 %	
Mech. Wirkungsgrad Gebläse	99 %	
Mech. Wirkungsgrad elektrische Antriebe	99,8 %	
Elek. Wirkungsgrad elektrische Antriebe	97 %	
Elek. Wirkungsgrad Generator	98,8 %	
Trafo-Verlust	0,35 %	der Generatorklemmleistung
Sonstiger elek. Eigenbedarf	0,6 %	der Generatorklemmleistung
Elek. Eigenbedarf Bekohlung	0,35 %	der Generatorklemmleistung
Isentroper Wirkungsgrad Kühlwasser- und Kondensatpumpen	80 %	
Isentroper Wirkungsgrad Kesselspeisewasserpumpe	83 %	
Grädigkeit des Turbinenkondensators	3 K	
Grädigkeit regenerative Speisewasser- und Kondensatvorwärmer	2,5 K	
Untere Grädigkeit Unterkühlerzone	5 K	
Überhitzung nach Enthitzer	25 K	
Untere Grädigkeit Enthitzer 1.MD Anzapfung	30 K	vorgelagerter Enthitzer, Temperatur zwischen Speisewasser und Dampf
Druckverlust Speisewasser- und Kondensatvorwärmer (Wasserseite)	250 mbar	je Vorwärmer
Druckverlust Speisewasserbehälter	250 mbar	bedingt durch Wasserstand
Speisewassererwärmung im Economiser	30 K	
Kühlwassertemperatur	18 °C	



## Anhang

<b>Rauchgasseite</b>		
Druckverlust Kühlwasser	3 bar	Rohrleitungen, Kondensator, geod. Höhe Kühlturm
Druckverlust Luftansaugsystem	5 mbar	
Druckverlust Dampf-LuVo	5 mbar	
Druckverlust LuVo	10 mbar	Sekundärluft
Druckverlust LuVo	15 mbar	Primärluft und Rauchgas
Druckverlust Mühlenluftkühler	5 mbar	Nutzung als Speisewasserbypass mit Vorwärmung auf 310 °C
Druckverlust Mühle	90 mbar	
Druckverlust Brenner Primär- und Sekundärluft	30 mbar	
Rauchgasseitiger Druckverlust Dampferzeuger	5 mbar	
Überdruck des Rauchgas zur Abgabe an die Umgebung	5 mbar	
Ecoaustrittstemperatur	380°C	
LuVo-Austrittstemperatur Rauchgas	115 °C	
Isentroper Wirkungsgrad Gebläse	85 %	
Falschlufmenge	4 %	des Rauchgasmassenstroms im Dampferzeuger
LuVo-Leckage auf die Rauchgasseite	5 %	des Luftmassenstroms am kalten Ende des LuVo
Dampferzeugerwirkungsgrad	95 %	auf Wasser-/Dampfkreislauf übertragene Wärme bezogen auf mit Kohle zugeführte Wärme
$\lambda$	1,15	Verbrennungsluftverhältnis
Feuerraumaustrittstemperatur Durchstrahlung	1250 °C	am Eintritt in die konvektiven Heizflächen der Feuerungswärmeleistung
Unverbrannter Anteil in der Asche	3 %	als festes C angenommen
Anteil der Trichterasche an Gesamtasche	10 %	
Temperatur der Trichterasche	500 °C	
Elek. Eigenbedarf Mühle	9,5 kWh/t	bezogen auf die Rohkohle
Mühlenaustrittstemperatur	100 °C	am Sichter
Wassergehalt am Mühlenaus-tritt	1 %	Massenanteil
Luft zu Kohleverhältnis	2 m <sup>3</sup> /kg	Luft pro kg Kohlenstaub am Sichter
Sperrluftmassenstrom	4,2 kg/s	
SO <sub>2</sub> -Konversionsrate zu SO <sub>3</sub>	2 %	bezogen auf die SO <sub>2</sub> -Menge im Dampferzeuger

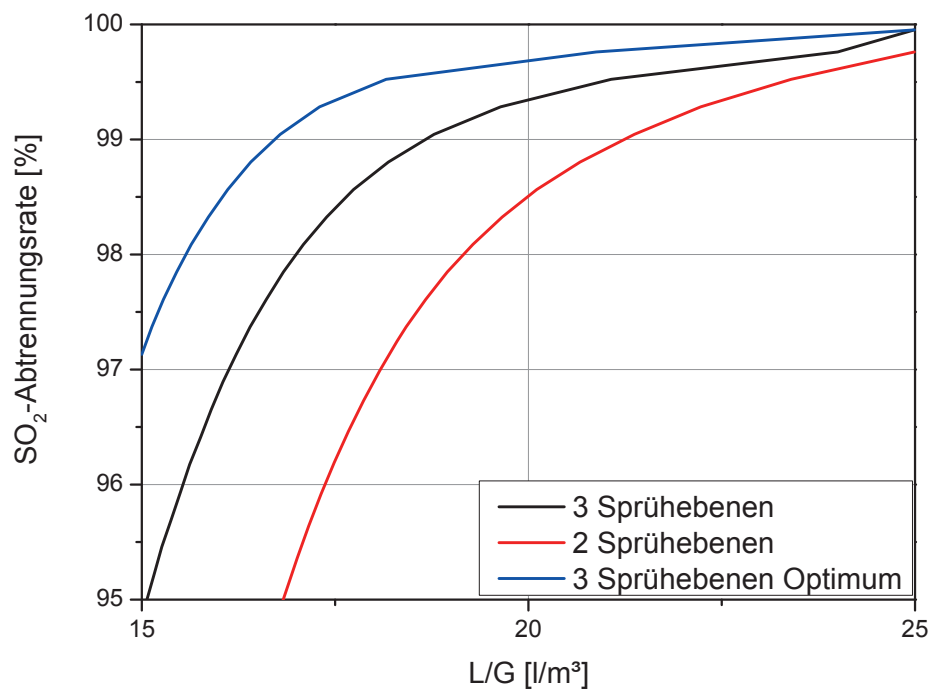
## A.2 Rauchgasreinigungsanlagen (Luftfall)

**Tabelle 17: Randbedingungen der Rauchgasreinigungsanlagen im Basisprozess.**

Größe	Wert	Bemerkung
<b>DeNOx</b>		
Druckverlust Umlenkungen	1,5 mbar	pro Umlenkung
Druckverlust Katalysator	2,5 mbar	pro Katalysatorebene
Katalysatorebenen	3	
Druckverlust NH <sub>3</sub> -Eindüsung	1,5 mbar	rauchgasseitig
Temperatur DeNOx	380 °C	
NH <sub>3</sub> -Schlupf	2 mg/m <sup>3</sup> i.N.	
<b>E-Filter</b>		
Temperatur E-Filter	115 °C	
Wanderungsgeschwindigkeit	0,25 m/s	für die Matts-Öhnfeld-Gleichung [150] bei Nutzung der südafrikanischen Steinkohle
Rauchgasgeschwindigkeit	1 m/s	im E-Filter
Druckverlust E-Filter	10 mbar	
Spez. Leistungsbedarf E-Filter	7 W/m <sup>2</sup>	elektrische Leistung pro Abtrennfläche
<b>REA</b>		
Temperatur REA-Eintritt	125 °C	
Rauchgasgeschwindigkeit	4 m/s	
Isentroper Wirkungsgrad Absorptionsmittelpumpe	85 %	
Isentroper Wirkungsgrad Oxidationsluftgebläse	85 %	
Oxidationsluftverhältnis	2	zur Oxidation des Calciumsulfits
Druckverlust pro Sprühebene	5 mbar	
Druckverlustanstieg durch L/G	1-10 mbar	bei steigendem L/G steigt auch der Druckverlust im Absorber an
Anzahl Sprühebene	3	
Zahl der Trays	1	Einlegeböden zur besseren Abtrennung
Verweilzeit des Absorptionsmittels im Sumpf	240 s	
Spez. elek. Eigenbedarf Rührwerke	70 W/m <sup>3</sup>	bezogen auf das Sumpfvolumen
Spez. elek. Eigenbedarf Kalksteinmühle	25 kWh/t	bezogen auf den Kalksteinverbrauch
Dichte des Absorptionsmittels	1287 kg/m <sup>3</sup>	ein Gipsanteil von 20 %
Höhe zwischen Sumpf und Rauchgaseinlass	2 m	
Kanalhöhe des Rauchgaseinlasses	5 m	

## Anhang

Höhe zwischen Rauchgaseinlass und erster Sprühebene	2 m	
Höhe pro Sprühebene	2 m	
Düsenvordruck	0,8 bar	Austrittsverlust des Absorptionsmittels durch Eindüsung im Absorber
Höhenverluste durch Rohrreibung in der REA	3 m	in den Rohrleitungen des Absorptionsmittels
SO <sub>3</sub> -Abtrennungsrate	50 %	



**Abbildung 59: SO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate in Abhängigkeit vom L/G-Verhältnis in der REA [123]**



### A.3 Anpassung Oxyfuel-Prozess

**Tabelle 18: Randbedingungen der Oxyfuel-Anpassung; nur geänderte Parameter aufgeführt**

Größe	Wert	Bemerkung
Elektrische Bruttoleistung	600 MW	
<b>Wasser-/Dampfkreislauf</b>		
HD-Bypass-Temperatur	303 °C	am Austritt aus dem HD-Bypassvorwärmer
Untere Grädigkeit	40 K	
ND-Bypass-Temperatur 1	154 °C	am Austritt aus dem ND-Bypassvorwärmer am Rauchgas
ND-Bypass-Grädigkeit 1	50 K	untere Grädigkeit gilt für beide Wärmeübertrager am Rauchgas
ND-Bypass-Temperatur 2 (Doppelsäulen-LZA)	172 °C	am Austritt aus dem ND-Bypassvorwärmer der LZA
ND-Bypass-Temperatur 2 (Dreisäulen-LZA)	10 °C	am Austritt aus dem ND-Bypassvorwärmer der LZA
ND-Bypass-Grädigkeit 2	15 K	untere Grädigkeit des Wärmeübertragers an der LZA
Rohrleitungsdruckverlust ND-Bypass	2 %	des anliegenden Kondensatdrucks
Rohrleitungsdruckverlust HD-Bypass	2 %	des anliegenden Kondensatdrucks
Druckverlust ND-Bypassvorwärmer	600 mbar	für beide Vorwärmer wasserseitig
Druckverlust HD-Bypassvorwärmer	100 mbar	wasserseitig
Regenerationswärmebedarf Molsiebstationen für H <sub>2</sub> O	7500 kJ/kg	bezogen auf den Massenstrom der desorbiert werden muss
Regenerationswärmebedarf Molsiebstationen für CO <sub>2</sub>	1892 kJ/kg	bezogen auf den Massenstrom der desorbiert werden muss; nur bei LZA Molsieb
Dampfdruck Molsiebensnahme LZA	5,6 bar	Überströmleitung MD-/ND-Turbine
Dampfdruck Molsiebensnahme LZA	14 bar	Entnahme 5
Unterkühlung des Kondensates der Molsiebregeneration	5 K	
Temperatur am Verdampferaustritt	470 °C	
<b>Rauchgasseite</b>		
Falschlufmenge	2 %	des Rauchgasmassenstroms im Dampferzeuger



## Anhang

Sekundäre Rezirkulationstemperatur	380 °C	Temperatur am E-Filteraustritt
Druckverlust GaVo	12 mbar	Primärluftvorwärmung für beide Seiten des Primärrezirkulationsmassenstroms
GaVo-Leckage	10 %	
Untere Grädigkeit GaVo	100 K	
Druckverlust HD-Bypassvorwärmer	12 mbar	rauchgasseitig
Druckverlust ND-Bypassvorwärmer 1	6 mbar	am Rauchgaspfad für beide Wärmeübertrager; Rauchgasseitiger Druckverlust
Temperatur REA-Eintritt	100 °C	weitere Abkühlung führt zu Problemen im REA-Betrieb
Rohrleitungsdruckverlust primäre Rezirkulation	10 mbar	
Rohrleitungsdruckverlust sekundäre Rezirkulation	20 mbar	
Druckverlust Mühle	90 mbar	
Temperatur Rauchgaskondensator	38 °C	am Austritt aus dem Rauchgaskondensator
Untere Grädigkeit Rauchgaskondensator	20 K	
<b>LZA (Doppelsäule)</b>		
Isentroper Wirkungsgrad Luftverdichter	89 %	adiabater Einwellenverdichter
Verdichteraustrittsdruck	4,6 bar	
Untere Grädigkeit O <sub>2</sub> -Vorwärmer	10 K	
Druckverlust O <sub>2</sub> -Vorwärmer	50 mbar	sauerstoff- und luftseitig
Untere Grädigkeit ND-Bypassvorwärmer	10 K	
Austrittstemperatur Direktkontaktkühler	12 °C	
Druckverlust Direktkontaktkühler	60 mbar	
Druckverlust Molsieb	130 mbar	
Druckverlust HWT Hauptluft	170 mbar	
Druckverlust HWT Expanderluft	50 mbar	
Druckverlust HWT O <sub>2</sub>	200 mbar	
Druckverlust HWT N <sub>2</sub>	100 mbar	
Obere Grädigkeit HWT	2,5 K	
Druckverlust HD-Kolonne	15 mbar	
Theoretische Trennstufen HD-Kolonne	30	
Druckverlust Unterkühler 1	50 mbar	heiße Seite alle Ströme
Druckverlust Unterkühler 2	60 mbar	kalte Seite
ND-Kolonne	40 mbar	



Theoretische Trennstufen ND-Kolonne	60	
Verwendete Packung	250.Y	Mellapak der Firma Sulzer, in allen Kolonnen
HETP	0,4 m	für alle Kolonnen
Grädigkeit Verdampfer/Kondensator 1	1,5 K	zwischen ND-Kolonnensumpf und Luftstrom sowie LOX-Boiler
Grädigkeit Verdampfer/Kondensator 2	1,5 K	zwischen ND-Kolonne Stufe 35 und HD-Kopfprodukt
Spülungsmassenstrom	1 %	des Sauerstoffprodukts
Isentroper Wirkungsgrad Expander	84 %	
Temperatur O <sub>2</sub>	183°C	nach dem O <sub>2</sub> -Vorwärmer
<b>LZA (Dreisäule)</b>		
Isentroper Wirkungsgrad Luftverdichter	85 %	Getriebeturboverdichter
ND-Austrittsdruck	2,2 bar	Druck am Austritt der ND-Stufe
Nachverdichteraustrittsdruck	2,1 bar	Druck am Austritt des Nachverdichters
MD-Austrittsdruck	3,6 bar	Druck am Austritt der MD-Stufe
HD-Austrittsdruck	4,7 bar	Druck am Austritt der HD-Stufe
Untere Grädigkeit O <sub>2</sub> -Vorwärmer	10 K	
Druckverlust O <sub>2</sub> -Vorwärmer	50 mbar	sauerstoff- und luftseitig
Untere Grädigkeit ND-Bypassvorwärmer	10 K	bei allen drei Stufen
Austrittstemperatur Direktkontaktkühler	12 °C	
Druckverlust Direktkontaktkühler	60 mbar	
Druckverlust Molsieb	130 mbar	
Druckverlust HWT Luftströme	170 mbar	
Druckverlust HWT O <sub>2</sub>	200 mbar	
Druckverlust HWT N <sub>2</sub>	100 mbar	
Obere Grädigkeit HWT	2,5 K	
Druckverlust HD-Kolonne	15 mbar	
Theoretische Trennstufen HD-Kolonne	30	
Druckverlust MD-Kolonne	15 mbar	
Theoretische Trennstufen MD-Kolonne	30	
Druckverlust ND-Kolonne	30 mbar	
Theoretische Trennstufen HD-Kolonne	60	
Druckverlust Unterkühler 1	50 mbar	heiße Seite alle Ströme
Druckverlust Unterkühler 2	50 mbar	kalte Seite
Grädigkeit LOX-Boiler+ND-Sumpf/HD-Kopf	1,5 K	zwischen ND-Sumpf und HD-Kopf sowie LOX-Boiler



## Anhang

Grädigkeit Verdampfer/Kondensator MD-Kolonne	1,5 K	zwischen MD-Sumpffprodukt und MD-Kopfprodukt
Spülmassstrom	1 %	des Sauerstoffprodukts
Isentroper Wirkungsgrad Expander	84 %	
Temperatur O <sub>2</sub>	153°C	nach dem O <sub>2</sub> -Vorwärmer
<b>GPU (Basisprozess)</b>		
Untere Grädigkeit Zwischenkühler des Rauchgasverdichter	10 K	
Druckverlust Zwischenkühler 1	50 mbar	Rauchgasseite
Druckverlust Zwischenkühler 2	150 mbar	Kühlwasserseite
Isentroper Wirkungsgrad Rauchgasverdichterstufen	88 %	Isothermer Getriebeturboverdichter
Druckverlust Molsieb	200 mbar	
Druckverlust CO <sub>2</sub> -Produkt WÜT	10 mbar	gilt für die Rauchgasseite und die CO <sub>2</sub> -Produktsseite
Mittlere logarithmische Temperaturdifferenz CO <sub>2</sub> -Produkt WÜT	25 K	
Druckverlust NH <sub>3</sub> -Rauchgaskühler	100 mbar	gilt für die Rauchgasseite und die Kältemittel-seite
Untere Grädigkeit NH <sub>3</sub> -Rauchgaskühler	5 K	
Druckverlust CO <sub>2</sub> -Rauchgaskühler	100 mbar	gilt für die Rauchgasseite und die Kältemittel-seite
Untere Grädigkeit CO <sub>2</sub> -Rauchgaskühler	5 K	
Isentroper Wirkungsgrad CO <sub>2</sub> -Pumpen	70 %	überkritische Pumpe
Mechanischer Wirkungsgrad CO <sub>2</sub> -Pumpe	90 %	
Druckverlust Ventgas-WÜT	100 mbar	gilt für alle Gasströme die den WÜT durchlaufen
Austrittsdruck Ventgas	1,15 bar	
Mittlere logarithmische Temperaturdifferenz Ventgas-WÜT	40 K	
Isentroper Wirkungsgrad Ventgasexpander	85 %	
Mechanischer Wirkungsgrad Ventgasexpander	98 %	
Untere Grädigkeit NH <sub>3</sub> -Kondensator	2 K	
Druckverlust NH <sub>3</sub> -Kondensator	100 mbar	gilt für die Kühlwasser- und die Kältemittel-seite

Isentroper Wirkungsgrad Kältemittelverdichter	82 %	gilt für NH <sub>3</sub> - und CO <sub>2</sub> -Kältekreislauf
Mechanischer Wirkungsgrad Kältemittelverdichter	98 %	gilt für NH <sub>3</sub> - und CO <sub>2</sub> -Kältekreislauf
Untere Grädigkeit CO <sub>2</sub> -Kondensator	2 K	
Druckverlust NH <sub>3</sub> -Kondensator	100 mbar	gilt für die Kühlmittel- und die Kältemittel-seite

## A.4 Rauchgasreinigungsanlagen (Oxyfuel)

**Tabelle 19: Randbedingungen der Rauchgasreinigungsanlagen im Oxyfuel-Betrieb; nur geänderte Parameter aufgeführt; Randbedingungen für 2 % Falschluf und Doppelsäulen-LZA**

Größe	Wert	Bemerkung
<b>DeNOx</b>		
Temperatur DeNOx	300 °C	
Untere Grädigkeit Gas-Gas WÜT	50 K	Wärmerückgewinner
Druckverlust Gas-Gas WÜT	12 mbar	für beide Gasseiten
Druckverlust Dampfvorwärmer	5 mbar	auf der Rauchgasseit
NOx im Rauchgas	60 vppm	am Rauchgasaustritt aus der DeNOx
<b>E-Filter</b>		
Temperatur E-Filter	380°C	
Asche im Rauchgas	3 mg/m <sup>3</sup>	am Rauchgasaustritt aus dem E-Filter bezogen auf Betriebsrauchgasvolumenstrom
Spez. Leistungsbedarf E-Filter	7 W/m <sup>2</sup>	elektrische Leistung pro Abtrennfläche
<b>REA</b>		
Temperatur REA-Eintritt	100 °C	



## Lebenslauf

**Name** Dickmeis  
**Vorname** Jens  
**Geburtsdatum** 31.01.1987  
**Geburtsort** Brunsbüttel, Deutschland

### Schule

**08.1993 – 06.1997** Grundschule Buchholz  
**08.1997 – 06.2006** Gymnasium Brunsbüttel

### Studium

**10.2006 – 09.2011** Studium des Maschinenbaus  
Technische Universität Hamburg-Harburg  
Abschluss: Diplom-Ingenieur

### Beruflicher Werdegang

**10.2011 – 07.2015** Wissenschaftlicher Mitarbeiter  
Technische Universität Hamburg-Harburg  
Institut für Energietechnik

