



# 1 EINLEITUNG

Es ist allgemeiner Konsens, dass die globale Erwärmung seit Mitte des 19. Jahrhunderts durch Treibhausgase anthropogenen Ursprungs hervorgerufen und beschleunigt wird. Die Anreicherung der Erdatmosphäre mit anthropogenem Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) trägt zu diesem Effekt bei. Dabei spielt die Nutzung von fossilen Energieträgern eine entscheidende Rolle [1]. Um die globale Erwärmung auf weniger als zwei Grad gegenüber dem Niveau vor Beginn der Industrialisierung zu begrenzen, wird eine Reduktion von mindestens 50 %, in Industrieländern von 80 – 95 %, der weltweiten Treibhausgasemissionen empfohlen [2].

Zur Reduktion der anthropogenen CO<sub>2</sub>-Emissionen aus dem Energiesektor sind drei wesentliche Methoden möglich:

- Steigerung des Wirkungsgrades und eine effizientere Erzeugung von Strom und Wärme;
- Substitution CO<sub>2</sub>-reicher durch CO<sub>2</sub>-ärmere Primärenergieträger, wie z. B. regenerative Energieträger oder CO<sub>2</sub>-ärmere fossile Brennstoffe;
- Abtrennung und Speicherung von CO<sub>2</sub> aus den Rauchgasen fossilbefuerter Kraftwerke (*Carbon Capture and Storage* – CCS).

Die Nutzung von Kohle als fossilen Brennstoff ist sowohl international als auch in Deutschland ein wesentlicher Bestandteil bei der Stromerzeugung. Dadurch ist ein Großteil der CO<sub>2</sub>-Emissionen auf die Kohle zurückzuführen. So wurden 2011 in Deutschland 45,1 % der Strommenge durch die Verstromung von Kohle bereitgestellt, die 44,3 % der energiebedingten CO<sub>2</sub>-Emissionen ausmachen [3]. Global wurden im gleichen Zeitraum 41,2 % des Stroms aus Kohle erzeugt [4]. Strom aus regenerativer Erzeugung kann auch in Zukunft nur einen Teil decken. Fossile Energieträger werden auch weiterhin einen Großteil der Energieversorgung übernehmen [5].

Aufgrund des steigenden Anteils fluktuierender regenerativer Stromerzeugung müssen bestehende und zukünftige fossilbefeuerte Kraftwerke vermehrt in transientem Bereich und Teillast betrieben werden, um die Residuallast zu decken [6].

Da das Einsparpotential durch eine weitere Steigerung des Wirkungsgrades beschränkt und die komplette Substitution der Kohle bei der Stromerzeugung problematisch ist, bleibt als Variante zur signifikanten Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen



aus kohlebefeuelten Kraftwerken nur die Abtrennung und Speicherung von CO<sub>2</sub>. Im Bereich der CO<sub>2</sub>-Abtrennung bestehen im Wesentlichen drei Technologiepfade, die parallel in Betracht gezogen werden. Neben dem Oxyfuel-Prozess und der Pre-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung ist der Einsatz der Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung möglich.

### **1.1 Motivation**

Unter den CO<sub>2</sub>-Abtrennungsverfahren ist die Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung das am weitesten entwickelte Verfahren. Dabei wird besonders der Prozess mit nass-chemischer Absorption als Option für eine kurz- bis mittelfristige Variante zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung betrachtet. Dieser bietet zudem die Möglichkeit der Nachrüstung bestehender Kraftwerke und ist Gegenstand der aktuellen Forschung [7].

In Deutschland ist der Anteil fluktuierender regenerativer Stromerzeugung durch Wind und Sonne auf einem hohen Niveau. In Zukunft ist mit einem weiteren Anstieg und den damit einhergehenden Fluktuationen zu rechnen. Der Leistungsbedarf im Netz muss zu jedem Zeitpunkt gedeckt werden. Die Residuallast wird durch konventionelle Kraftwerke bereitgestellt. Diese müssen somit mehr bei Teillast betrieben und häufiger an- und abgefahren werden [6].

Die geforderte Flexibilität der Stromerzeugung für konventionelle Kraftwerke muss somit auch für die Stromerzeugung aus kohlebefeuelten Kraftwerken mit Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung erfüllt werden. In diesem Marktumfeld müssen solche Kraftwerke daher möglichst effizient im gesamten Lastbereich betrieben werden. Zudem kann es sinnvoll sein, kurzfristig zusätzliche Leistung durch Reduktion der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate, dem Verhältnis von abgetrenntem CO<sub>2</sub> zum CO<sub>2</sub> im Rauchgas des Kraftwerks, zu generieren. Der Betrieb bei Teillast und die Flexibilität bei der Stromerzeugung müssen dabei berücksichtigt werden.

### **1.2 Ziel und Abgrenzung der Arbeit**

Neben der Entwicklung von Lösungsmitteln und der Optimierung des Prozesses der CO<sub>2</sub>-Rauchgaswäsche ist die Integration der Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung in den Kraftwerksprozess ein wichtiger Punkt. Die dabei in der Literatur angestellten Betrachtungen zielen allerdings überwiegend auf den Betrieb im Nennpunkt bzw. bei Volllast ab.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Verhaltens der Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung für steinkohlebefeuerte Dampfkraftwerke, die Auswirkungen unterschiedlicher Randbedingungen, die Erzeugung zusätzlicher Leistung durch zeitlich befristetes Reduzieren der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate und die Bewertung des Prozesses über den gesamten Lastbereich.

Um kohlebefeuerte Kraftwerke mit Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung in ihrem Einsatz bewerten zu können, wird eine Untersuchung über den gesamten Lastbereich benötigt. Auf diese Weise können Betriebslücken aufgedeckt werden und entsprechende Maßnahmen für deren Beherrschung getroffen werden. Dies gilt sowohl für den Gesamtprozess als auch für die drei Teilprozesse Kraftwerk, CO<sub>2</sub>-Rauchgaswäsche und CO<sub>2</sub>-Verdichtung.

Weitere Aussagen beschreiben den Einfluss wesentlicher Randbedingungen auf das Verhalten des Prozesses bei Teillast. Des Weiteren werden die Grenzen des Prozesses näher betrachtet und untersucht.

### **1.3 Stand von Wissenschaft und Forschung**

Im Bereich der Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung ist die Entwicklung und Optimierung der CO<sub>2</sub>-Rauchgaswäsche das wesentliche Forschungsziel [8]. Dabei beschäftigen sich z. B. die Forschergruppen von G. ROCHELLE (University of Texas, Department of Chemical Engineering) und H. SVENDSON (Norwegian University of Science and Technology, Institute for Chemical Process Technology) mit der Verbesserung von Lösungsmitteln und der Optimierung des Wäscheprozesses mit Hilfe von Modifikationen.

Die Auswirkungen auf den Gesamtprozess, bestehend aus Kraftwerk, CO<sub>2</sub>-Rauchgaswäsche und CO<sub>2</sub>-Verdichter, wird ebenfalls untersucht. Allerdings liegt der Schwerpunkt bei diesen Untersuchungen jeweils auf einem der drei Teilprozesse ohne hohen Detaillierungsgrad bei den beiden anderen Teilprozessen.

OEXMANN bildet in [9] den Kraftwerksprozess detailliert ab und untersucht den Einfluss verschiedener Randbedingungen und Lösungsmittel. LIEBENTHAL entwickelt auf der Basis eines detaillierten Kraftwerksmodells in [10] Korrelationen zur Untersuchung des Einflusses der CO<sub>2</sub>-Rauchgaswäsche auf den Gesamtprozess.

Im Bereich der Untersuchung der Flexibilität gibt es eine Vielzahl an dynamischen Untersuchungen im Bereich der CO<sub>2</sub>-Rauchgaswäsche. BUI gibt in [11] einen Überblick über die dynamische Modellierung der Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung.

ZIAH zeigt in [12] die Ergebnisse einer dynamischen Modellierung und geht dabei auch sehr knapp auf die stationäre Teillast ein. LUQUIAUD bildet in [13] den Gesamtprozess ab und untersucht ansatzweise die Teillast und die transiente Fahrweise. LINNENBERG stellte in [14] die Untersuchung der Teillastfahrweise an ausgewählten Punkten für ein Kraftwerk dar.

### 1.4 Vorgehensweise

Um belastbare Aussagen über das Verhalten der Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung zu machen, ist eine Abbildung aller drei Teilprozesse mit einem hohen Detaillierungsgrad unter realitätsnahen Randbedingungen notwendig.

Bei der Modellierung des Gesamtprozesses ist es notwendig, diesen durchgängig über den Lastbereich abzubilden. Dabei werden die wesentlichen Randbedingungen variiert. Eine dieser wesentlichen Randbedingungen ist der Auslegungsüberströmdruck zwischen Mitteldruck- (MD-) und Niederdruckturbine (ND-Turbine), bei dessen Variation der gesamte Wasserdampfkreislauf angepasst werden muss.

Für die Definition der Last wird die jeweilige Feuerungswärmeleistung auf die Feuerungswärmeleistung im Nennpunkt bezogen. Dies hat den Vorteil, dass trotz der sich unterscheidenden Brutto- und Nettoleistungen ein Vergleich zwischen dem Kraftwerk mit und ohne Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung möglich ist.

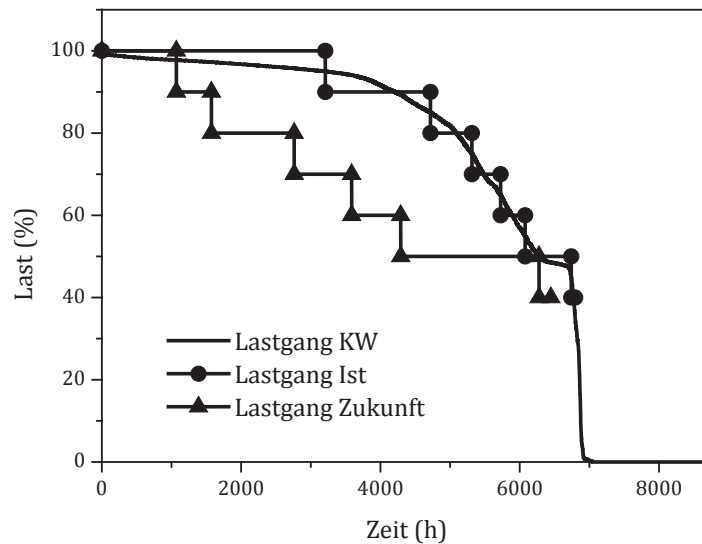
Als wesentliche Kennzahl zur Untersuchung der Prozesse wird der Nettowirkungsgrad nach VDI 3986 herangezogen. Zur Bewertung der Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung wird im Wesentlichen der Nettowirkungsgradverlust verwendet. Dieser beschreibt die Differenz des Nettowirkungsgrades ohne und mit Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung.

Zum einfachen Vergleich des Prozesses über den gefahrenen Lastbereich wird ein durchschnittlicher Wirkungsgrad verwendet. Dieser wird mit Hilfe der in Abbildung 1.1 dargestellten Lastkurve berechnet, die den aktuellen typischen Lastgang eines steinkohlebefeuerten Kraftwerks beschreibt [15]. Zur Vereinfachung wird der Lastgang in die dargestellten diskreten Bereiche unterteilt. Ein weiterer Lastgang beschreibt den zukünftigen Einsatz. Die Annahmen für das Szenario Zukunft bezogen auf das Szenario Ist sind:

- ein Drittel der Stunden bei Volllast;
- doppelt so viele Stunden im Mittellastbereich;

- dreimal so viele Stunden bei Niedriglast.

Mit diesen Annahmen ergibt sich für das Szenario Zukunft eine Volllaststundenzahl von 4530 h. Des Weiteren wird ein mittlerer Wirkungsgrad ermittelt, der den durchschnittlichen Wirkungsgrad über der Last als arithmetisches Mittel beschreibt.



**Abbildung 1.1: Lastgang eines steinkohlebefeuerten Kraftwerks**

Die Grundlagen der Teilprozesse werden in Kapitel 2 dargestellt. Darauf aufbauend wird in Kapitel 3 die Modellierung der Teilprozesse und die Bedeutung für die Teillast erläutert. Für ein vollständiges Verständnis des Prozesses wird das konventionelle Kraftwerk als Basisprozess der Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung in Kapitel 4 bezüglich seines Verhaltens bei Voll- und Teillast untersucht. Danach wird in Kapitel 5 die Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung im Betrieb bei Volllast betrachtet. Dabei wird auch auf die Auslegung der einzelnen Komponenten eingegangen. Der Betrieb der Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung bei Teillast wird in Kapitel 5.4 ausführlich untersucht. Weitere Untersuchungen dazu werden in Kapitel 6 durchgeführt. Der Einfluss des Auslegungsüberströmdrucks in der Leitung zwischen MD- und ND-Turbine ist dabei von besonderer Bedeutung für den Gesamtprozess. Seine Auswirkung auf den gesamten Lastbereich wird in Kapitel 6.1 analysiert. Dazu werden zuerst Kraftwerke mit einem niedrigeren und einem höheren Auslegungsüberströmdruck betrachtet und anschließend das Verhalten in Abhängigkeit vom Auslegungsüberströmdruck untersucht. Weitere Untersuchungen werden zum Retrofit der MD-Turbine (Kapitel 6.2) und für ein Neubaukraftwerk, das von vornherein für die Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung ausgelegt wird, durchgeführt (Kapitel 6.3).



Die Druckabsenkung im Desorber verspricht die Möglichkeit, den Betrieb der Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung bei Teillast zu optimieren. Diese Maßnahme wird in Kapitel 6.4 für den Referenzauslegungsüberströmdruck sowie einen niedrigeren und einen höheren Auslegungsüberströmdruck untersucht. Die Lean Vapour Recompression wird als vielversprechende Prozessmodifikation untersucht und das Verhalten bei Teillast in Kapitel 6.5 erläutert. Als Variante für das Lösungsmittel wird das Verhalten der Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung für Piperazine evaluiert.

Die Bereitstellung zusätzlicher Leistung durch Reduktion der CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate wird in Kapitel 7 untersucht. In Kapitel 8 folgt abschließend neben der Zusammenfassung der wesentlichen Erkenntnisse ein Ausblick auf weiterführende Untersuchungen.

## 2 GRUNDLAGEN

Der Gesamtprozess besteht im Wesentlichen aus den drei Teilprozessen Dampfkraftwerk (DKW), Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung (*Post-Combustion Capture* – PCC) und CO<sub>2</sub>-Verdichtung. Um eine Untersuchung und Bewertung zu ermöglichen, ist ein grundlegendes Verständnis dieser Teilprozesse notwendig.

### 2.1 Dampfkraftwerk

Beim steinkohlebefeueten Dampfkraftprozess handelt es sich um eine Verstromungstechnologie fossiler Brennstoffe. Eine ausführliche Beschreibung der Kraftwerkstechnik und der thermodynamischen Zusammenhänge ist in der Literatur zu finden [16, 17, 18]. Das betrachtete Kraftwerk ist an die aktuellen Kraftwerksneubauten in Deutschland angelehnt. Dazu wurde das Kraftwerk aus der Studie Referenzkraftwerk Nordrhein-Westfalen (RKW NRW) verwendet [19]. Es handelt sich dabei um ein steinkohlebefeuetes Dampfkraftwerk mit Staubfeuerung und hohen Dampfparametern. Als Rauchgasreinigung sind eine DeNO<sub>x</sub>-Anlage, ein E-Filter und eine Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) vorgesehen. Die Dampfparameter dieser Kraftwerke liegen für den Frischdampf bei 600 °C und ca. 280 bar und für den Zwischendampf bei 620 °C und ca. 60 bar. Durch die hohen Dampfparameter und die hohen Komponentenwirkungsgrade können Wirkungsgrade von 45 % bis 46,5 % realisiert werden [20, 19].

Konventionelle Dampfkraftwerke sind in der Lage, Erzeugungsfuktuationen im Netz, die durch die regenerative Stromerzeugung aus Wind und Sonne verursacht werden, durch Leistungsanpassung auszugleichen. Dabei senken die konventionellen Kraftwerke ihre Last i. d. R. bis auf etwa 40 %, allerdings wird vermehrt versucht, die Last weiter zu senken [16].

Neben der Erzeugung der Residuallast, die auch von Kraftwerken mit PCC erbracht werden muss, können konventionelle Kraftwerke Regelleistung anbieten. Dieses beinhaltet eine kurzfristige Leistungsanpassung regelfähiger Kraftwerke, um Netzschwankungen im Sekunden- und Minutenbereich auszugleichen und Frequenzschwankungen zu vermeiden [16].



## 2.2 Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung

Bei der PCC wird das CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas konventioneller fossilbefuerter Kraftwerke abgetrennt. Dabei gibt es unterschiedliche Verfahren wie die chemische Absorption, die physikalische Absorption, die Adsorption und alternative Ansätze wie z. B. die Membrane. Aufgrund des niedrigen CO<sub>2</sub>-Partialdrucks von ca. 0,14 bar im Rauchgas kann davon ausgegangen werden, dass die chemische Absorption ein effizientes Verfahren darstellt. Kurz- und mittelfristig ist es das am weitesten entwickelte und am besten geeignete Verfahren. Deswegen wird in dieser Arbeit die PCC mittels nasschemischer Absorption mit dem Lösungsmittel Monoethanolamin (MEA) in einer nachgeschalteten CO<sub>2</sub>-Rauchgaswäsche betrachtet [21].

Die chemische Absorption mit Aminen wurde bisher im Bereich der Erdgasaufbereitung eingesetzt [22]. Im Bereich der *enhanced oil recovery* (EOR) wurde das Verfahren bei gas- und ölbefeuerten Anlagen verwendet [23]. In Kanada wird im Kohlekraftwerk Boundary Dam eine CO<sub>2</sub>-Rauchgaswäsche nachgerüstet, die CO<sub>2</sub> für EOR bereitstellt. Das „Boundary Dam integrated CCS Projekt“ wird als erste Anlage für Rauchgas aus einem Kohlekraftwerk in kommerzieller Größe ausgeführt [24]. In einer Vielzahl von Pilotanlagen wird das Verhalten von Lösungsmitteln mit realen Kraftwerksrauchgasen untersucht. In der Aminwäschanlage Heilbronn wurden im Rahmen des Projektes DYNCAP Versuche mit Teillastbedingungen für die CO<sub>2</sub>-Rauchgaswäsche durchgeführt.

### 2.2.1 Beschreibung des Prozesses der PCC

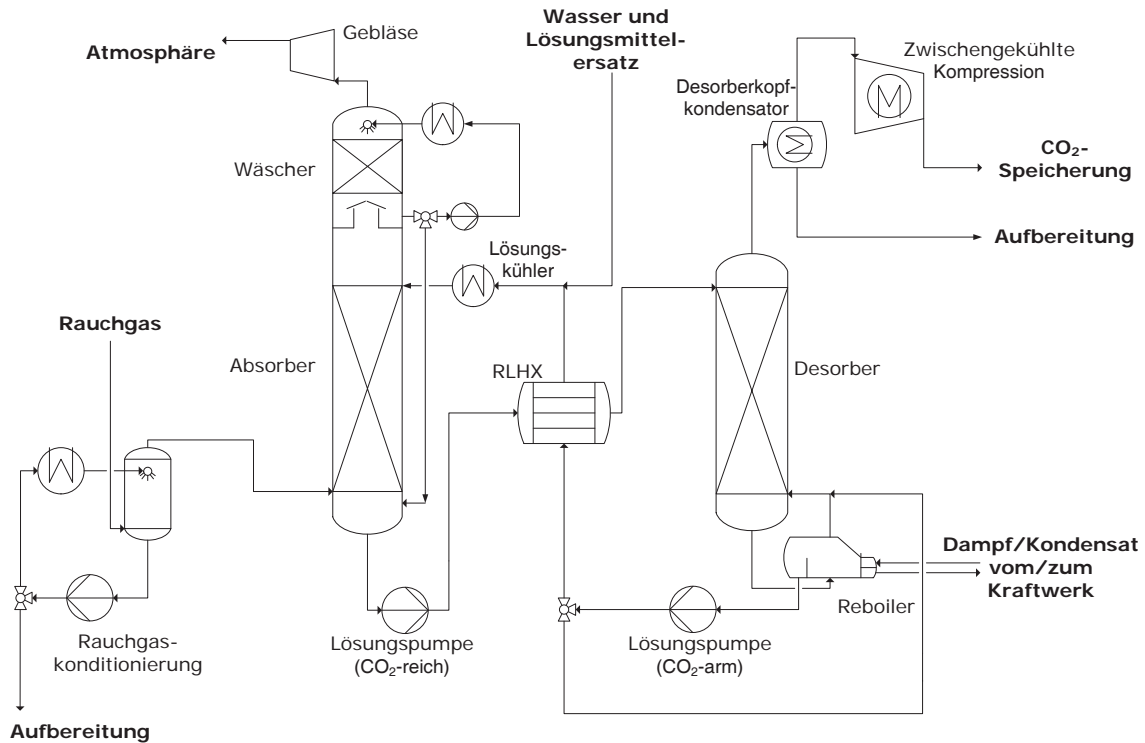
Das Schema einer CO<sub>2</sub>-Abtrennungsanlage ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Das Rauchgas wird aus dem Kraftwerk nach der REA zur CO<sub>2</sub>-Rauchgaswäsche geleitet.

Das Rauchgas wird hinsichtlich Temperatur, SO<sub>x</sub>-Gehalt und NO<sub>x</sub>-Gehalt in einem Direktkontaktkühler konditioniert und dem Absorber im unteren Bereich zugeführt. Eine Kühlung kann den Energiebedarf senken, da die physikalische Löslichkeit steigt und die Absorption verbessert wird. Im Rauchgas befindlicher Wasserdampf wird während der Kühlung kondensiert und entfernt. Die anfallende Wärme wird über einen Kühlwasserkreislauf abgeführt.

Das CO<sub>2</sub> wird von dem im Gegenstrom fließenden Lösungsmittel durch Absorption aufgenommen. Der Absorber kann als Packungs- oder Füllkörperkolonne ausgeführt werden, um eine möglichst hohe Oberfläche als Kontaktfläche zu ermöglichen. Aufgrund der auftretenden exothermen Reaktionen besitzt der Absorber ein



ausgeprägtes Temperaturprofil. Die beladene (CO<sub>2</sub>-reiche) Lösung wird am Sumpf des Absorbers gesammelt.



**Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer CO<sub>2</sub>-Rauchgaswäsche**

Am Kopf des Absorbers dient ein Wäscher dazu, Lösungsmittelverluste und Emissionen zu minimieren und eine neutrale Wasserbilanz zu erzielen. Dazu wird ein gekühlter Wasserstrom im Kreislauf eingesetzt und die Austrittstemperatur am Kopf des Absorbers so geregelt, dass kein Wasser ein- oder ausgespeichert wird.

Das stromabwärts des Absorbers angeordnete Gebläse überwindet die zusätzlichen Druckverluste und fördert das behandelte Rauchgas an die Umgebung. Dieses Gebläse kann auch vor dem Absorber oder der Rauchgaskonditionierung positioniert werden.

Die beladene Lösung wird mit einer Lösungspumpe zum Desorber gefördert und auf dem Weg dorthin in einem Wärmeübertrager (*Rich Lean Heat Exchanger* – RLHX) vorgewärmt. In diesem RLHX wird die CO<sub>2</sub>-reiche Lösung mit der aus dem Desorber kommenden CO<sub>2</sub>-armen Lösung vorgewärmt.

Im Desorber wird die am Kopf zugeführte Lösung regeneriert und das CO<sub>2</sub> desorbiert. Die dazu benötigte Wärme wird im Reboiler durch Dampf, der dem Dampfkraftprozess aus der Überströmleitung zwischen MD- und ND-Turbine entnommen

wird, bereitgestellt. Im Reboiler wird Strippdampf, hauptsächlich Wasserdampf und  $\text{CO}_2$ , erzeugt. Dieser steigt im Desorber auf und stellt Wärme für die herabfließende Lösung bereit. Zum einen wird die Wärme für die Absorptionswärme der endothermen Reaktion benötigt und zum anderen zur Temperaturerhöhung der Lösung. Des Weiteren senkt der Strippdampf den  $\text{CO}_2$ -Partialdruck in der gasförmigen Phase. Der  $\text{CO}_2$ -reiche Gasstrom fällt am Kopf des Desorbers an. In einem Kopfkondensator wird der Großteil des mitgeführten Wassers kondensiert.

Die  $\text{CO}_2$ -arme Lösung wird zum Kopf des Absorbers gepumpt. Im RLHX und in einem weiteren Lösungskühler wird die Lösung abgekühlt. Im Absorber wird die Lösung verteilt, wodurch der Prozesskreislauf geschlossen wird.

Das abgetrennte  $\text{CO}_2$  wird vom Desorberkopfkondensator abgezogen, in einem mehrsträngigen Getriebeturboverdichter auf den Enddruck verdichtet und zur Speicherstätte transportiert.

Ein Reclaimer kann eingesetzt werden, um eventuell anfallende wärmestabile Salze oder andere Lösungsmittelprodukte zu zersetzen und somit den Lösungsmittelverlust zu minimieren. Wärmestabile Salze bilden sich besonders unter dem Einfluss von sauren gasförmigen Verunreinigungen im Rauchgas. Andere Feststoffe können mit einem Filter aus dem Kreislauf entfernt werden.

### 2.2.2 Lösungsmittel

Bei der Weiterentwicklung der PCC ist die Forschung im Bereich der Lösungsmittel ein essentieller Bereich. Es wird eine Vielzahl von Lösungsmitteln zur Anwendung in der  $\text{CO}_2$ -Rauchgaswäsche diskutiert. Ein Überblick über die Lösungsmittel und deren jeweiligen Auswirkungen auf den Gesamtprozess ist in [9] nachzulesen.

Die wesentlichen Anforderungen sind ein geringer Wärmebedarf bei einer geringen Temperatur, um den Leistungsverlust durch die Dampfantnahme zu minimieren, eine hohe Reaktionsrate, um die Baugröße des Absorbers zu begrenzen, geringe Anfälligkeit zur Degradation und Korrosivität und keine toxische Wirkung der möglichen Produkte. Die Untersuchung eines generisch optimierten Lösungsmittels zeigt, dass die Weiterentwicklung ein großes Potential zur Effizienzsteigerung besitzt [25].

Am häufigsten werden Lösungsmittel aus der Gruppe der Amine verwendet. Mischungen daraus sollen Vor- und Nachteile einzelner Gruppen kombinieren.