

Abschlussbericht
Max-Buchner-Forschungstiftung, Kennziffer 2903

**Systematische Messung der auftretenden Enthalpieeffekte bei der
CO₂-Absorption in wässrigen Alkoholaminlösungen**

I. Schillgalies, J. Gmehling

Universität Oldenburg, Institut für Reine und Angewandte Chemie,
Technische Chemie, D-26111 Oldenburg

Zur Verringerung der CO₂-Emissionen in die Atmosphäre werden verschiedene Technologien diskutiert, bei denen CO₂ an sogenannten Punktquellen selektiv abgetrennt und anschließend dauerhaft eingelagert werden soll. Diese Technologien werden unter der Abkürzung CCS (Carbon Capture and Storage) zusammengefasst.

Da etwa 40 % des anthropogen emittierten CO₂ bei der Stromerzeugung in Kraftwerken, die durch fossile Brennstoffe befeuert werden, anfällt, wurden verschiedene Kraftwerkskonzepte entwickelt, die die Abtrennung von CO₂ erlauben.

Eine vielversprechende Methode ist die Rauchgaswäsche (post combustion capture), bei der CO₂ durch Absorption abgetrennt wird. Als Absorptionsmittel werden vorwiegend wässrige Lösungen von Alkoholaminen (Massenanteil 15 bis 50 %) verwendet. Häufig eingesetzt werden Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA) und *N*-Methyldiethanolamin (MDEA). Die Strukturformeln sind in Abb. 1 dargestellt.

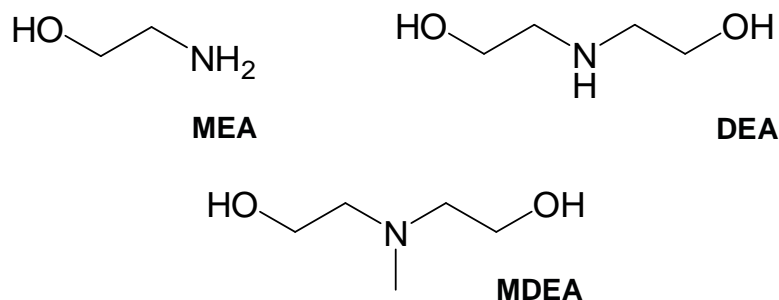


Abb. 1: Strukturformeln der untersuchten Alkoholamine

Die CO₂-Abtrennung durch Absorption ist ein kostenintensiver Prozess, der den Gesamtwirkungsgrad eines konventionellen Kraftwerkes um etwa zehn Prozentpunkte verringert. Der Energiebedarf setzt sich hauptsächlich aus drei Teilen zusammen:

- Aufheizen des Absorptionsmittels im Desorber
- Desorption von CO₂ (Absorptionsenthalpie)
- Wasserdampfsättigung des CO₂-Stromes am Desorberausgang (Verdampfungsenthalpie)

Von den genannten Punkten entfällt der größte Anteil des Gesamtenergiebedarfs auf die Absorptionsenthalpie. Zur Prozessauslegung ist die Kenntnis der auftretenden Wärmeeffekte entscheidend für die Berechnung von Temperaturprofilen und des Dampfbedarfs. Die Absorptionsenthalpie ist somit eine entscheidende Größe in der Betrachtung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Während Gaslöslichkeitsdaten für eine Vielzahl von Systemen experimentell bestimmt wurden, liegen äußerst wenig enthalpische Messdaten vor^[1]. Daher wurden die auftretenden Wärmeeffekte bei der CO₂-Absorption in wässrigen MEA-, DEA- und MDEA-Lösungen im Rahmen dieses Forschungsvorhabens systematisch gemessen. Als Methode wurde die isotherme Durchflusskalorimetrie gewählt. Da die genutzte Apparatur (Abb. 2) bislang nur zur Messung von kleineren Wärmeeffekten (Mischungsenthalpien) eingesetzt wurde, erfolgte zunächst ein Umbau, um den Anforderungen zur Messung von Reaktionsenthalpien gerecht zu werden. Daraufhin folgten ausgiebige Testläufe, um sicherstellen zu können, dass Messwerte zuverlässig und reproduzierbar aufgenommen werden können. Da CO₂ gasförmig gefördert wird, ergab sich das Problem, dass schon bei geringen Druckschwankungen Absorptionsmittel in die CO₂-Pumpe gefördert wurde, wodurch der Wärmeeffekt außerhalb der Messzelle auftrat und somit nicht erfasst werden konnte. Durch den Test verschiedener fließrichtungssteuernder Armaturen konnte ein Rückschlagventil ausgewählt werden, das das Problem unterbindet.

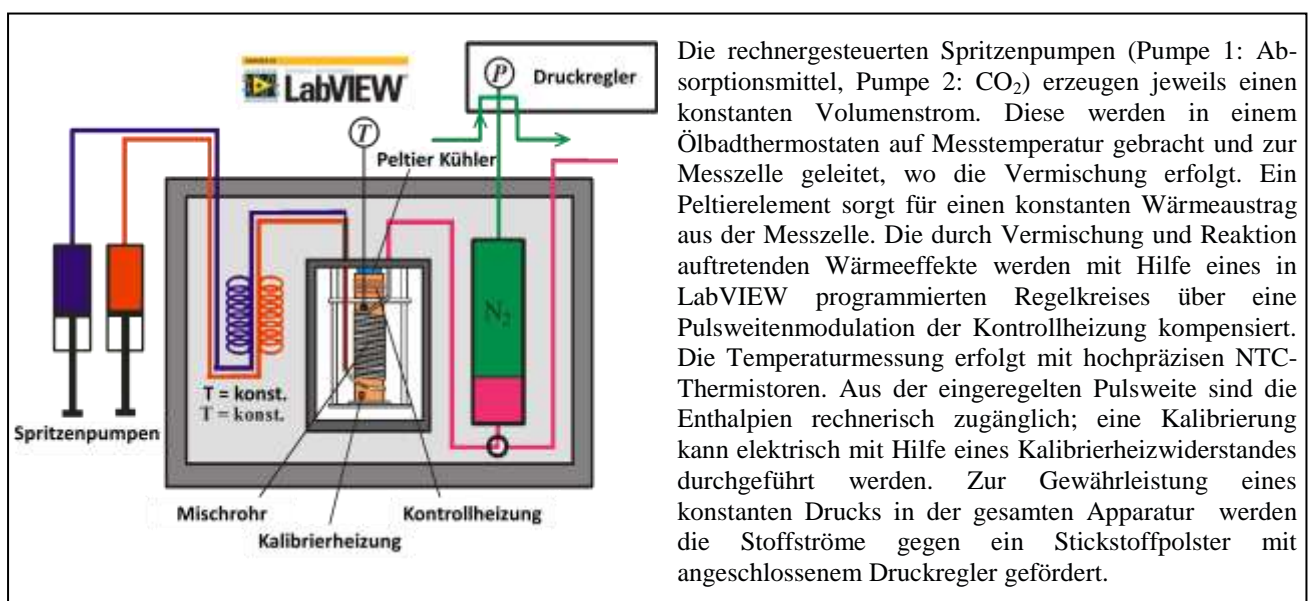


Abb. 2: Aufbau und Funktion des isothermen Durchflusskalorimeters

Zur systematischen Erfassung der Wärmeeffekte wurden die Messungen in Abhängigkeit von der Alkoholaminkonzentration (jeweils 15 Gew.-%, 30 Gew.-% und 50 Gew.-%), der Temperatur (jeweils 40 °C, 80 °C und 120 °C), dem Systemdruck (im Bereich von 10 bis 30 bar) und der CO₂-Beladung (0 bis 1.2) durchgeführt.

Im Rahmen des Projekts konnten über 50 isotherme Datensätze mit jeweils mindestens acht Datenpunkten gemessen werden, die in Kürze vollständig veröffentlicht werden. In Abb. 3 sind die gemessenen Wärmeeffekte einer 15 % MEA-Lösung in Abhängigkeit zur CO₂-Beladung bei 40 °C zusammen mit Vergleichswerten bei 50 °C aus der Literatur dargestellt.

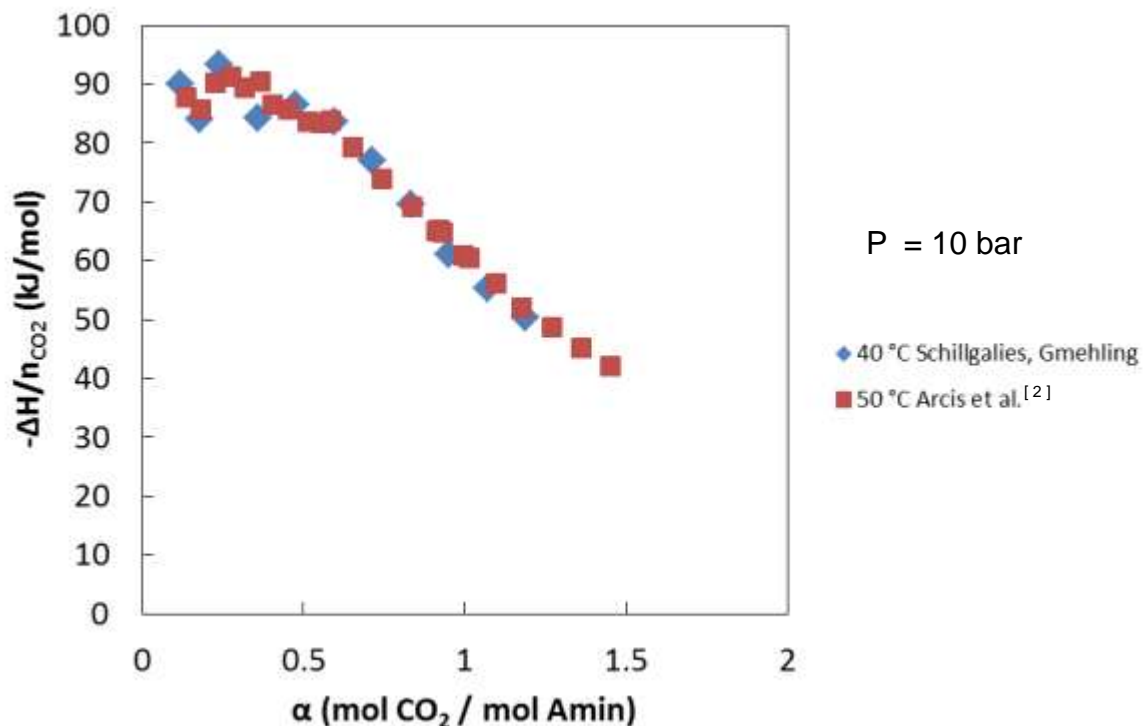


Abb. 3 Wärmeeffekte der CO₂-Absorption bei 40 °C und 10 bar in 15 Gew.-% MEA-Lösung

Der Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten und bestätigt, dass die eingesetzte Methode geeignet ist, um zuverlässige Messdaten zu ermitteln.

Insbesondere unter Desorptionsbedingungen (120 °C) gibt es bislang kaum Vergleichsdaten. Abb. 4 zeigt die gemessenen Wärmeeffekte in jeweils 30 Gew.-% MEA-, DEA und MDEA-Lösung bei 120 °C und einem Systemdruck von 20 bar.

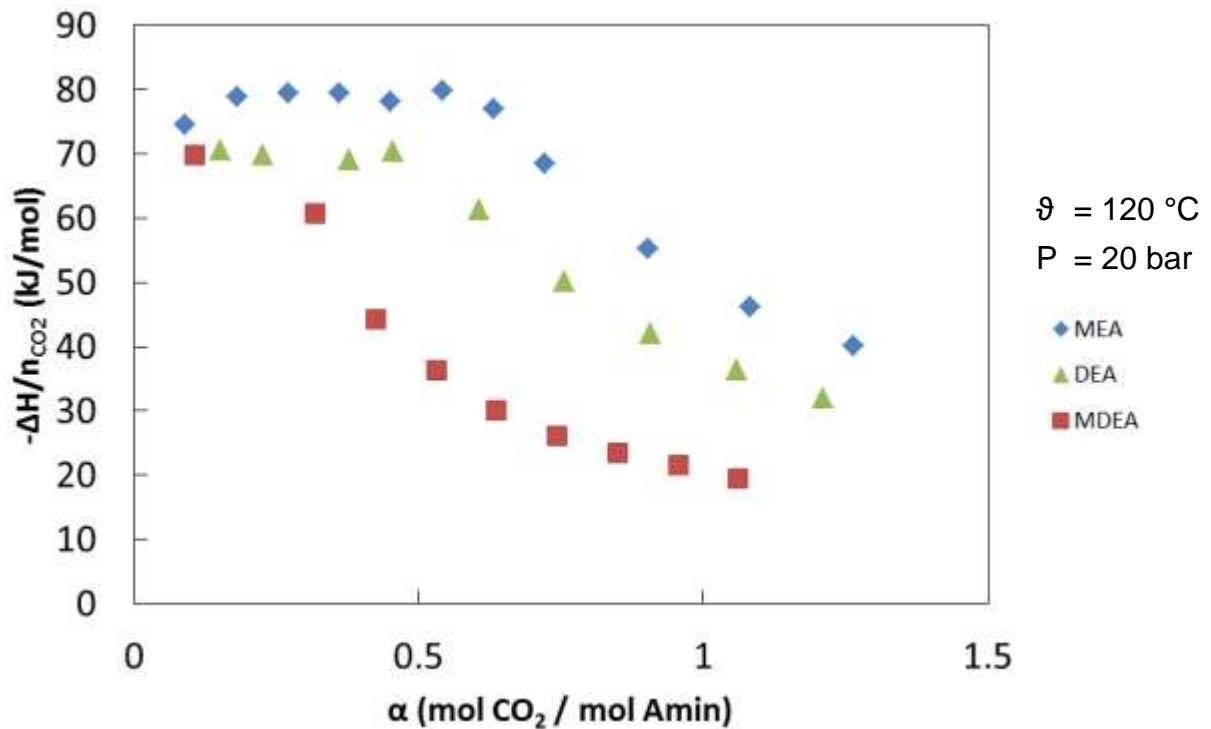


Abb. 4 Wärmeeffekte der CO₂-Absorption bei 120 °C und 20 bar in jeweils 30 Gew.-% MEA-, DEA- und MDEA-Lösung

Am Verlauf der Kurven erkennt man, dass bei der Absorption mit dem primären Amin MEA die größte Wärmemenge freigesetzt wird. Die sekundären (DEA) und tertiären (MDEA) Alkoholamine zeigen kleinere Wärmeeffekte. Zudem nimmt dieser mit zunehmender CO₂-Beladung deutlich schneller ab.

Die erhaltenen Daten können im nächsten Schritt zur Weiterentwicklung von thermodynamischen Modellen genutzt werden, die dann neben der Beschreibung der CO₂-Löslichkeit auch die genaue Vorhersage der Wärmeeffekte und somit eine zuverlässigere Prozesssimulation erlauben.

[1] Dortmund Data Bank, www.ddbst.com.

[2] H. Arcis, K. Ballerat-Busserolles, L. Rodier, J.-Y. Coxam; *J. Chem. Eng. Data* **2011**, 56 (8), 3351-3362, DOI: 10.1021/je2002946