

CO₂-Abtrennung aus Rauchgasen mit ionischen Flüssigkeiten

David Wappel

Montanuniversität Leoben, Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes,
8700 Leoben, Peter-Tunner-Straße 15
david.wappel@unileoben.ac.at

Kurzfassung

Die Eignung von ionischen Flüssigkeiten zur CO₂-Abtrennung soll in drei wesentlichen Schritten untersucht und beurteilt werden:

- *Screening* von ionischen Flüssigkeiten zur schnellen Bestimmung der CO₂-Aufnahmefähigkeit und der Reaktionsgeschwindigkeit mit kleinen Probenmengen.
- *Gas-Flüssig-Gleichgewichtsmessungen* zwischen CO₂ und einem Absorptionsmittel bei verschiedenen Temperaturen.
- *Berechnung des theoretischen Energieverbrauches* für die CO₂-Desorption aus den gemessenen Gleichgewichtskurven und Vergleich mit MEA.

Einleitung

Die Abtrennung von Kohlendioxid CO₂ aus fossil befeuerten Kraftwerken wird in Zukunft als eine der wichtigsten großtechnischen Maßnahmen zur Einsparung von Treibhausgasemissionen gesehen. Beim so genannten Post-Combustion-Capture (PCC) werden wie bisher Kohle oder andere fossile Energieträger verbrannt, das entstandene CO₂ wird jedoch abgetrennt (in den meisten Fällen absorbiert) und in reiner Form unterirdisch verpumpt. Post-Combustion zeichnet sich durch die gute Nachrüstbarkeit für bestehende Kraftwerke und die größte Marktreife gegenüber anderen Verfahren aus. Beim PCC wird CO₂ aus dem Rauchgas in einer Absorptionskolonne bei rund 40°C durch eine Waschflüssigkeit chemisch absorbiert und dadurch aus dem Rauchgas entfernt. Diese mit CO₂ beladene Flüssigkeit wird anschließend auf ca. 120°C erhitzt und in einem Stripper mit Wasserdampf wieder regeneriert, wobei das CO₂ desorbiert wird (siehe *Abbildung 1*). Durch Auskondensieren des Wasserdampfes erhält man nahezu reines CO₂, welches danach verdichtet und sequestriert werden kann. Das regenerierte Waschmittel wird in weiterer Folge gekühlt und wieder zum Absorber zurückgeführt (Kohl and Nielsen, 1).

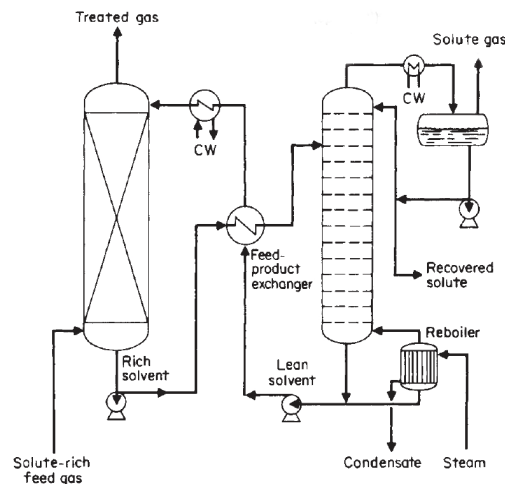


Abbildung 1: Absorptions-/Stripping Kreislauf für die CO₂-Abtrennung

Ein hohes Potential für die energetische Verbesserung der CO₂-Abtrennung besitzen ionische Flüssigkeiten (IL's). Es handelt sich dabei um flüssige Salze, die ausschließlich Ionen enthalten und einen Schmelzpunkt von unter 100°C besitzen (Wasserscheid and Welton, 2). Dies bedeutet, dass IL's in Reinform nicht mit anderen Lösungsmitteln verdünnt werden müssen. Wesentliche Vorteile gegenüber konventionellen Absorptionsmitteln sind der nicht messbare Dampfdruck und dass neben der Struktur von Kation und Anion auch deren Kombination beliebig verändert werden kann.

Experimentelle Durchführung

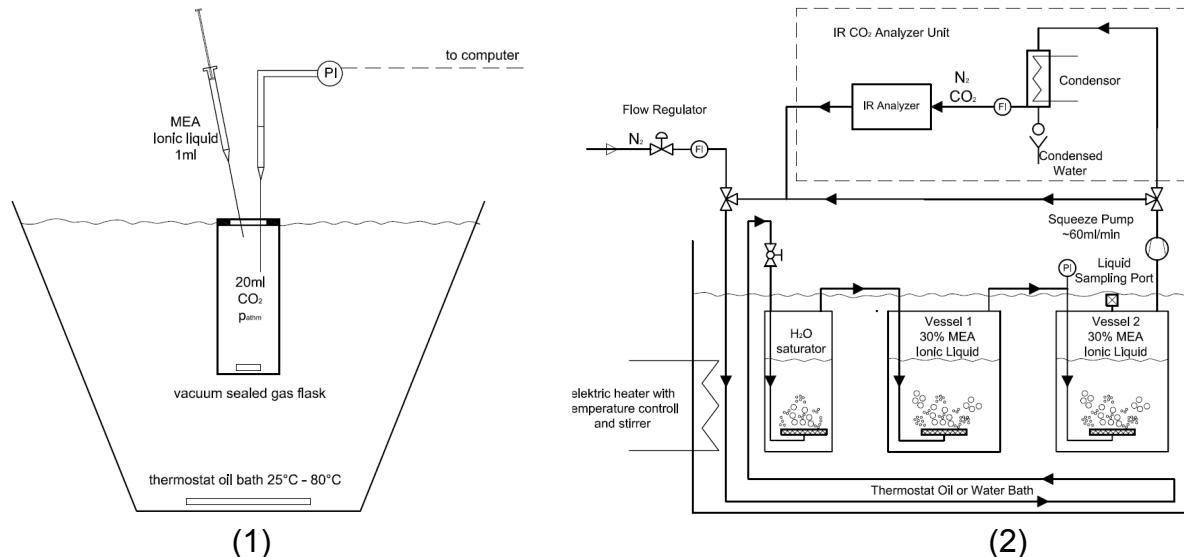


Abbildung 2: Apparaturen zum Screening und zur Gas-Flüssig-Gleichgewichtsmessung

Screeningapparatur:

Ein durch ein Septum gasdicht verschlossenes, mit reinem CO₂ gefülltes, 20ml Glasfläschchen wird in einem Ölbad bei 25°C oder 80°C temperiert. Über eine Nadel wird ein digitales Manometer zur Messung des Innendruckes inklusive Computeraufzeichnung angeschlossen. Nach der Injektion von 1ml ionischer Flüssigkeit oder den Referenzabsorptionsmitteln 30% Monoethanolamin(MEA)-Lösung bzw. 30% Kaliumkarbonat (K₂CO₃) - Lösung, erfolgt die Absorption von CO₂ in die Flüssigkeit. Dies bewirkt einen Druckabfall im Glasfläschchen. Der erreichte Endwert ist ein Maß für die absolute CO₂-Aufnahmefähigkeit, die Zeit bis der Endwert erreicht wird ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit. Der Unterschied in der CO₂ Aufnahme zwischen 25°C und 80°C gibt deren Änderung mit der Temperatur wieder und ist ebenfalls eine entscheidende Größe. Diese drei Parameter dienen der Charakterisierung der ionischen Flüssigkeit und sind Basis für deren Auswahl (Abbildung 2 (1)).

Gas-Flüssig-Gleichgewichtsmessung:

Die verwendete Apparatur (Abbildung 2 (2)) basiert auf der Veröffentlichung von Ma'mun et al. (3) und ist für die Messung unterhalb der Siedetemperatur geeignet. Ein thermostatisiertes Ölbad inklusive einer isolierten Abdeckung gewährleistet eine konstante Temperatur. Die zweite und die dritte Gaswaschflasche enthalten ein mit CO₂ vorbeladenes Absorptionsmittel (MEA für Referenzmessungen oder ionische Flüssigkeiten). In der ersten Waschflasche befindet sich Wasser zur Sättigung des Gasstromes und zur Kompensation der Wasserverluste. Am Beginn des Versuches wird das ganze System mit N₂ gespült, um eine inerte Atmosphäre zu gewährleisten. Das

Einschalten der Pumpe bewirkt ein Fördern des Gases durch die Waschflaschen. Aufgrund des Gas-Flüssig-Gleichgewichtes löst sich das vor dem Versuch in das Absorptionsmittel absorbierte CO_2 in die Gasphase. Eine Analyse des Gasstromes erfolgt mittels Infrarot CO_2 -Detektor. Stellt sich eine konstante Konzentration in der Gasphase ein, wird zusätzlich noch eine Flüssigprobe genommen und die Menge an absorbiertem CO_2 in der Flüssigkeit bestimmt. Zusammen mit der Temperatur und dem Gesamtdruck in der dritten Gaswaschflasche ergibt sich dann ein Punkt auf der Gas-Flüssig-Gleichgewichtskurve. Die Berechnung des CO_2 -Partialdruckes aus den Messergebnissen erfolgt nach Ma'mun et al. (3) und Jou et al. (4).

Auswertung

Bei den Screeningversuchen wurden rund 80 verschiedene ionische Flüssigkeiten und Mischungen von ionischen Flüssigkeiten untersucht. Bei allen ionischen Flüssigkeiten erfolgte dabei ein Vergleich mit den Standardabsorptionsmitteln MEA und K_2CO_3 . Als größtes Problem stellte sich die hohe Viskosität der ionischen Flüssigkeiten heraus, weshalb viele IL's in reiner Form nicht eingesetzt werden konnten. Basierend auf diesen Screening Tests erfolgte die Auswahl einer ionischen Flüssigkeit für die Aufnahme der Gas-Flüssig-Gleichgewichtskurven. Zur Verbesserung der Viskosität wurde 40% Wasser als Additiv zur ionischen Flüssigkeit beigemischt. *Abbildung 3* zeigt die Ergebnisse der Screeningversuche (1) im Vergleich zu MEA und K_2CO_3 . Die ionische Flüssigkeit besitzt ungefähr die gleiche Aufnahmekapazität wie MEA, mit einer etwas langsameren Reaktionsgeschwindigkeit. Im Vergleich zu K_2CO_3 ist die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch deutlich höher.

Zur Validierung der Gas-Flüssig-Gleichgewichtsapparatur wurde für eine 30%ige MEA-Lösung die Gleichgewichtskurve bei 60°C und 80°C aufgenommen und mit den Daten von Jou et al. (4) verglichen. Eine weitgehende Übereinstimmung der Daten ergab eine ausreichende Validierung der Apparatur. Die Gleichgewichtskurven der ionischen Flüssigkeit wurden zwischen 40°C und 110°C aufgenommen. Die gemessenen Werte und die entsprechenden Fits der Gleichgewichtskurven sind in *Abbildung 3* dargestellt.

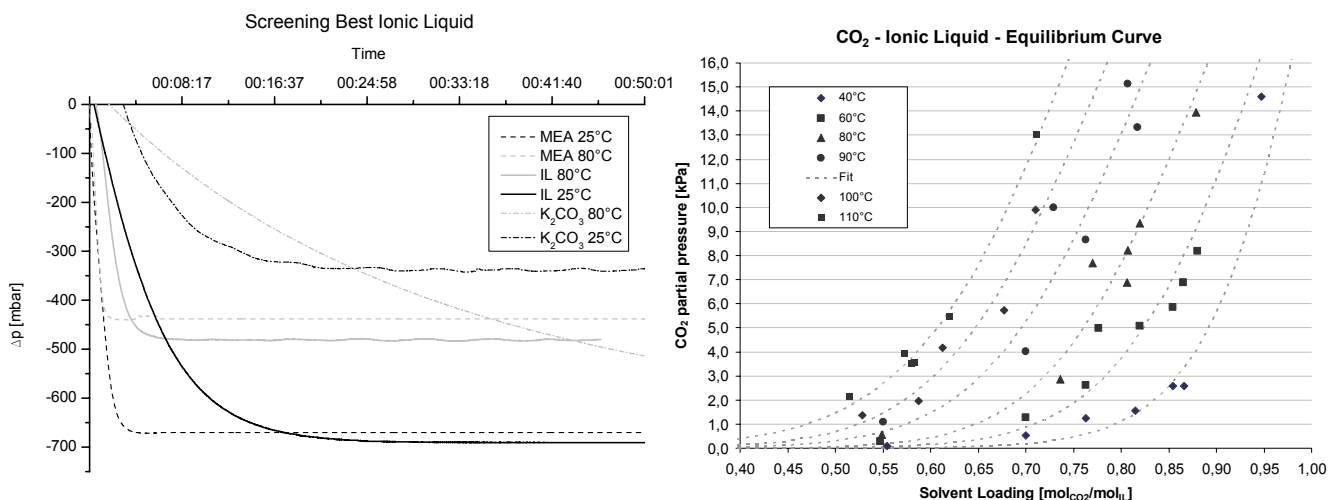


Abbildung 3: Screening Ergebnisse und Gas-Flüssig-Gleichgewichtskurve der ionischen Flüssigkeit

Basierend auf der Temperaturabhängigkeit der Gas-Flüssig-Gleichgewichtskurven ist es möglich die Reaktionsenthalpie ΔH_R für die Absorption von CO_2 in die ionische Flüssigkeit

nach der van't Hoff Gleichung zu berechnen (Anthony et al., 5, 6). Für die untersuchte ionische Flüssigkeit ergibt sich ein Wert von:

$$\Delta H_R = 41.1 \pm 3.2 \frac{kJ}{mol}$$

Im Vergleich zu MEA, dessen Reaktionsenthalpie bei rund 82 kJ/mol liegt (Carson et al., 7), liegt diese deutlich niedriger. Viele Experten sehen in der Verringerung der Reaktionsenthalpie eine potentielle Kostenreduktion für die CO₂-Abtrennung.

Durch diese ermittelten Werte ist es nun möglich, den theoretischen Energieverbrauch für die Desorption zu berechnen und diesen mit den Literaturdaten von MEA zu vergleichen. Das dafür verwendete Berechnungsprogramm basiert auf der Veröffentlichung von Draxler et al.(8) und wurde um das Aktivitätskoeffizientenmodell von Bromley erweitert. Eine Validierung des Berechnungsprogramms mit MEA erfolgte durch den Vergleich mit Abu-Zahra et al. (9). Die Veränderung mehrerer Prozessparameter und die Auswirkungen auf den Energieverbrauch ergeben dabei nur eine mittlere Abweichung von 1,3%. Ein Vergleich des Energieverbrauches von ionischen Flüssigkeiten mit MEA ist in *Tabelle 1* dargestellt. Für diese Berechnung wurden bestimmte Faktoren wie die Absorbtemperatur mit 40°C, die Desorptionstemperatur mit 110°C, die Anzahl der Stufen für Absorption mit 2, die der Desorption mit 4 bzw. 8, die Rauchgasmenge mit 1 Mio. Nm³/h und die Abscheideleistung mit 90% festgelegt.

		Ionic Liquid + 40% H ₂ O		MEA + 70% H ₂ O	
		Equilibrium data from experiment		Bromley activity coefficient	
Stages absorption	[]	2	2	2	2
Stages desorption	[]	4	8	4	8
Solvent loading inlet absorber	[mol _{CO2} /mol _{Solvent}]	0,65	0,68	0,242	0,242
Solvent loading outlet absorber	[mol _{CO2} /mol _{Solvent}]	0,93	0,93	0,56	0,56
Heat of absorption Δh _{abs} =	[kJ/mol _{CO2}]	41,1	41,1	82	82
Total solvent flow	[m ³ /h]	8481	9637	3353	3353
Cooling Abs / Heating Des	[MW]	61	61	-119	-119
Thermal heat requirement	[GJ/tonCO₂]	4,29	3,56	4,78	4,12

Tabelle 1: Energiebedarf MEA und ionische Flüssigkeiten

Es ist ersichtlich, dass ionische Flüssigkeiten einen etwas geringeren Energieverbrauch als MEA besitzen, der Volumenstrom an Absorptionsmedium jedoch größer ist. Eine Aussage welches Absorptionsmittel unter Berücksichtigung aller Parameter besser für die CO₂-Absorption geeignet ist, kann hiermit jedoch noch nicht abgegeben werden. Zur vollständigen Beurteilung sind noch andere Faktoren wie Degradation, Korrosionseigenschaften, Langzeitbeständigkeit etc. notwendig. Diese Parameter sollen mit Hilfe einer Versuchsanlage direkt an einem Kohlekraftwerk mit einem realen Rauchgasstrom untersucht werden. Vorrangig ist jedoch entscheidend, dass die ionische Flüssigkeit in Bezug auf den theoretischen Energieverbrauch konkurrenzfähig zu MEA ist.

Zusammenfassung

Ziel des Projekts war es zu untersuchen, ob ionische Flüssigkeiten für die CO₂-Abtrennung in Frage kommen und diese dann mit dem Standardabsorptionsmittel MEA zu vergleichen. Basierend auf den Screeningergebnissen wurde eine ionische Flüssigkeit ausgewählt und von dieser die Gas-Flüssig-Gleichgewichtskurve zwischen 40°C und 110°C experimentell ermittelt. Nach Bestimmung der Absorptionenthalpie konnte eine

Berechnung des theoretischen Energieverbrauches für die Regeneration durchgeführt werden. Die Kernaussage aus dieser Berechnung ist, dass ionische Flüssigkeiten konkurrenzfähig mit MEA sind. Weitere Tests dienen dazu, relevante Faktoren wie Korrosionseigenschaften, Degradation etc. ermitteln zu können. Diese Tests werden mit Hilfe einer Pilotanlage direkt am Kohlekraftwerk Dürnrohr durchgeführt. Dadurch sollte es möglich sein, einen direkten Vergleich unter realen Betriebsbedingungen zu bekommen und eine vollständige Bewertung der gesamten CO₂-Abtrennung durchführen zu können.

Literatur

- [1] A. Kohl and R. Nielsen, *Gas Purification*, Vol. 5. Houston: Gulf Publishing Company, 1997.
- [2] P. Wasserscheid and T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis Second, Completely Revised and Enlarged Edition*, Vol. 1: Wiley-VCH, 2007.
- [3] S. Ma'mun, R. Nilsen, H. F. Svendsen, and O. Juliussen, "Solubility of carbon dioxide in 30 mass % monoethanolamine and 50 mass % methyldiethanolamine solutions," *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 50, pp. 630-634, 2005.
- [4] F.-Y. Jou, A. E. Mather, and F. D. Otto, "Solubility of CO₂ in a 30 mass percent monoethanolamine solution," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 73, pp. 140-147, 1995.
- [5] J. L. Anthony, E. J. Maginn, and J. F. Brennecke, "Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate," *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 106, pp. 7315-7320, 2002.
- [6] J. L. Anthony, E. J. Maginn, and J. F. Brennecke, "Solution thermodynamics of imidazolium-based ionic liquids and water," *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 105, pp. 10942-10949, 2001.
- [7] J. K. Carson, K. N. Marsh, and A. E. Mather, "Enthalpy of solution of carbon dioxide in (water + monoethanolamine, or diethanolamine, or N-methyldiethanolamine) and (water + monoethanolamine + N-methyldiethanolamine) at T = 298.15 K," *Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 32, pp. 1285-1296, 2000.
- [8] J. Draxler, G. Stevens, and S. Kentish, "Criteria for the selection of reagents for CO₂ Absorption," *Greenhouse Gas Control Technologies*, Vol. 2, pp. 1879-1882, 2005.
- [9] M. R. M. Abu-Zahra, L. H. J. Schneiders, J. P. M. Niederer, P. H. M. Feron, and G. F. Versteeg, "CO₂ capture from power plants. Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 1, pp. 37-46, 2007.

Das Projekt wird im Rahmen des Programms "Energie der Zukunft" durchgeführt. Dieses Programm wird im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie und des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit durch die Forschungsförderungsgesellschaft abgewickelt.